

Fulléropyrrolidines chirales : nouvelles plateformes pour la conception de cristaux liquides optiquement actifs

Thèse présentée à la faculté des sciences par

Philippe BOURGUN

Chimiste diplômé de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg
pour l'obtention du titre de docteur ès sciences

Acceptée sur proposition du jury :

Prof. Robert Deschenaux, directeur de thèse
Dr. Daniel Guillon, rapporteur
Prof. Georg Süss-Fink, rapporteur

Soutenue le 25 septembre 2008

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Fullléropyrrolidines chirales :
nouvelles plateformes pour la conception
de cristaux liquides optiquement actifs

Philippe BOURGUN

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse),
G. Süss-Fink et D. Guillon (Strasbourg F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 13 octobre 2008

Le doyen :
F. Kessler

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
Felix Kessler

Je dédie ce travail à Félicie, Ruben et Samuel.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée dans le laboratoire de chimie macromoléculaire de l'institut de chimie de l'université de Neuchâtel sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre octobre 2004 et septembre 2008.

En premier lieu, je tiens à remercier le Prof. Robert Deschenaux de m'avoir accueilli dans son groupe et de m'avoir donné l'occasion d'effectuer une thèse. Je le remercie pour tous les moments de discussions que nous avons eus, pour son franc parlé et son appui.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon et le Prof. Georg Süss-Fink d'avoir accepté l'invitation à être dans mon jury de thèse.

Je remercie l'ensemble de mes collègues du groupe, en particulier Frédéric pour son aide dans l'avancement du projet, tous les apprentis qui ont travaillé avec moi au laboratoire, l'ensemble du personnel de l'institut, toutes les personnes avec qui j'ai passé des moments agréables autour d'un verre, d'un repas ou d'un café.

Je remercie mes frères de communauté et les amis qui ont gardé contact malgré l'éloignement.

Je remercie mes parents et mes beaux parents pour leur soutien.

Je remercie surtout ma femme pour sa patience, son dévouement et son amour.

Pour finir, je remercie Dieu de m'avoir guidé et aidé jusqu'à l'achèvement de cette thèse.

Liste des abréviations

4-ppy	4-pyrrolidinopyridine
18C6	éther couronne [18,6]
ΔH	Enthalpie de transition
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ_{\max}	Longueur d'onde au maximum d'absorption
Ac	Acétyle
ADN	Acide désoxyribonucléique
AE	Analyse élémentaire
APTS	Acide paratoluène sulfonique
Ar	Aromatique
Bn	Benzyle
BP	<i>blue phase</i> (phase bleue)
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
CD	<i>Circular Dichroism</i> (dichroïsme circulaire)
Cr	Solide cristallin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	N,N'-diméthylaminopyridine
DMF	N,N'-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPTS	N,N'-diméthylaminopyridinium paratoluène sulfonate
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimétrie à balayage différentiel)
EDC·HCl	Chlorhydrate de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide
Et	Ethyle
G	Solide vitreux
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
GPC	Chromatographie sur gel poreux
HIV	<i>Human immunodeficiency virus</i> (virus humain immunodéficient)
HOBT	1-hydroxybenzotriazole
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
I	Liquide isotrope
IR	Infrarouge
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> (écran à cristaux liquides)
M	Phase non identifiée
Me	Méthyle
MS	<i>Mass Spectrum</i> (spectre de masse)
N	Nématique
N*	Nématique chirale ou cholestérique
NOESY1D	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
POM	<i>Polarized Optical Microscopy</i> (microscopie à lumière polarisée)
P _s	Polarisation spontanée
Réf.	Référence
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SmA	Smectique A
SmA*	Smectique A chirale

SmB	Smectique B
SmC	Smectique C
SmC*	Smectique C chirale
SmF	Smectique F
SmI	Smectique I
SSFLC	<i>Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal</i> (cristal liquide ferroélectrique à surface stabilisée)
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TBDMSCl	Chlorure de tertibutyldiméthylsilane
TFA	Acide trifluoroacétique
TFT	<i>Thin Film Transistor</i> (transistor à film fin)
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TN	<i>Twisted Nematic</i> (nématique torsadé)
UV	Ultraviolet
RX	Rayons X

Mots clés :

Dendrimère; fulléropyrrolidine; diastéréoisomère; énantiomère; cristal liquide; mésomorphisme; chiral; optiquement actif.

Key words :

Dendrimer; fulleropyrrolidine; diastereomer; enantiomer; liquid crystal; mesomorphism; chiral; optically-active.

Résumé

Ce travail de thèse présente la synthèse et la caractérisation de fulléropyrrolidines liquides-cristallines optiquement actives qui utilisent la fulléropyrrolidine comme source de chiralité et un dendrimère comme source de mésomorphisme. La première partie de la thèse décrit la synthèse de trois dendrimères mésomorphes qui servent à rendre le fullerène liquide-cristallin. Le premier dendrimère, un poly(arylester) possédant des mésogènes terminaux branchés latéralement, est utilisé pour induire une phase nématique chirale (N*) sur des diastéréomères de la fulléropyrrolidine. Le deuxième dendrimère est un poly(arylester) aux terminaisons dodécyloxybiphényles synthétisé dans le but d'obtenir une phase smectique C (SmC). Le troisième dendrimère est synthétisé dans le but d'obtenir des transitions de phases plus larges et une meilleure solubilité que pour le deuxième dendrimère. Dans ce but, une chaîne dodécyloxy est ajoutée en position *ortho* de la chaîne déjà existante et une fonction ester est ajoutée au centre du système aromatique. La deuxième partie de la thèse décrit la synthèse de quatre diastéréoisomères de la fulléropyrrolidine ainsi que la synthèse de fulléropyrrolidines mésomorphes obtenues à partir des trois dendrimères présentés ci-dessus. Finalement, la synthèse d'énantiomères de la fulléropyrrolidine et de fulléropyrrolidines mésomorphes énantiopures est décrite. Ce travail montre l'aptitude de la fulléropyrrolidine en association avec des dendrons achiraux à générer des mésophases chirales. Dans ce travail, des phases N*, SmC* et SmA* ont été obtenues.

Table des matières

1. Introduction	13
1.1. Les cristaux liquides	14
1.1.1. Généralités sur les cristaux liquides	14
1.1.2. Applications	16
1.2. Composés mésomorphes chiraux du fullerène	19
2. But du travail	25
3. Synthèse des dendrimères précurseurs	27
3.1. Premier dendrimère	28
3.1.1. Introduction	28
3.1.2. Synthèse et caractérisation	29
3.1.3. Propriétés mésomorphes	33
3.1.4. Conclusion	34
3.2. Deuxième dendrimère	35
3.2.1. Introduction	35
3.2.2. Synthèse et caractérisation	35
3.2.3. Propriétés mésomorphes	43
3.2.4. Conclusion	50
3.3. Troisième dendrimère	51
3.3.1. Introduction	51
3.3.2. Synthèse et caractérisation	51
3.3.3. Propriétés mésomorphes	57
3.3.4. Conclusion	61
4. Fulléropyrrolidines chirales mésomorphes	62
4.1. Les diastéréoisomères	63
4.1.1. Introduction	63
4.1.2. Synthèse et caractérisation	63
4.1.3. Propriétés mésomorphes	75
4.1.4. Conclusion	85
4.2. Les énantiomères	87
4.2.1. Introduction	87
4.2.2. Synthèse et caractérisation	88
4.2.3. Propriétés mésomorphes	97
4.2.4. Conclusion	98
5. Conclusion	99
6. Perspectives	101
7. Partie expérimentale	104
8. Bibliographie	147
9. Annexes	150

1. Introduction

1.1. Les cristaux liquides

1.1.1. Généralités sur les cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des composés qui présentent un état de la matière situé entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope. Cet état intermédiaire peut être obtenu de deux manières : s'il est obtenu par élévation de la température, les cristaux liquides sont appelés thermotropes; s'il est obtenu par addition d'un solvant, les cristaux liquides sont appelés lyotropes. Le propre de la phase liquide-cristalline, ou mésophase, est qu'elle possède une partie des propriétés du liquide, la fluidité, tout en gardant une certaine organisation propre au solide.

Pour obtenir un cristal liquide, il faut une molécule anisotrope possédant deux parties aux propriétés structurales ou chimiques différentes. Ces molécules peuvent, par exemple, avoir une partie hydrophobe et une autre partie hydrophile, ou avoir une partie aromatique associée à une partie aliphatique. Comme chaque partie de la molécule ne se comporte pas de la même manière, une microségrégation structurale a lieu à l'échelle moléculaire.

Classées pour la première fois en 1922,¹ le nombre et le type de phases liquides-cristallines découvertes n'a cessé d'augmenter. La mésophase la moins ordonnée, et donc la plus proche du liquide, est appelée nématique (N). Dans cette phase, les molécules sont orientées parallèlement à une direction commune en restant libres de se déplacer dans l'espace. En utilisant une molécule liquide-cristalline chirale, ou une molécule dopante optiquement active, les molécules ne peuvent plus s'orienter selon un seul et même vecteur directeur. En effet, le vecteur directeur tourne le long d'un axe, et plusieurs couches de molécules avec une orientation propre sont formées. La structure macroscopique devient hélicoïdale (Figure 1.1). Cette mésophase est appelée nématique chirale (N*). Pour des raisons historiques,^{2,3} elle peut également être appelée cholestérique. Une information intéressante est que la chiralité à l'échelle moléculaire peut entraîner une chiralité au sein de la structure macroscopique.⁴

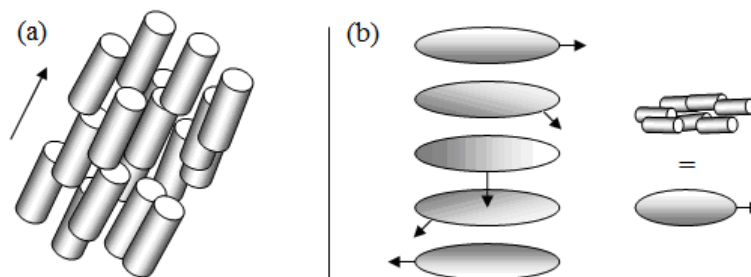


Figure 1.1 : Organisation des phases N (a) et N* (b).

Une deuxième catégorie de phases liquides-cristallines est appelée smectique. Dans ce type de mésophases, les molécules conservent leur orientation parallèle à un axe, mais elles sont également disposées en couches parallèles et équidistantes. La plus simple et la plus fluide de ces phases est la phase smectique A (SmA), où l'orientation des couches est perpendiculaire à l'axe d'orientation des molécules. Si les molécules sont inclinées au sein de la couche, la phase est appelée smectique C (SmC) (Figure 1.2).

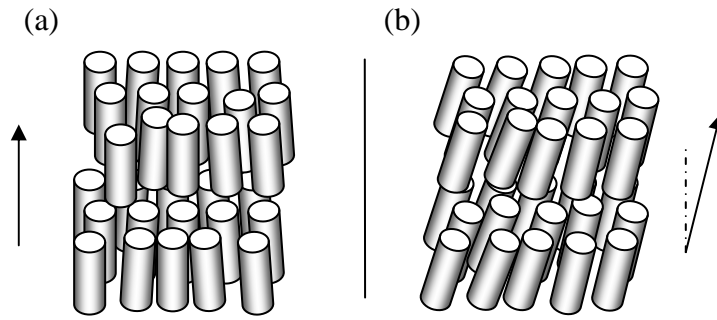


Figure 1.2 : Organisation des phases SmA (a) et SmC (b).

La phase SmC peut se retrouver sous une forme chirale (SmC*). Dans ce cas, le vecteur directeur des différentes couches est légèrement décalé pour former une structure macroscopique hélicoïdale (Figure 1.3).

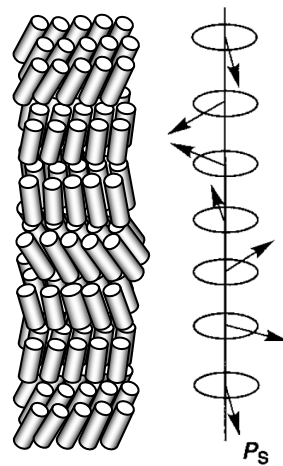


Figure 1.3 : Organisation dans la phase SmC*.
(P_S = polarisation spontanée)

Des phases smectiques plus ordonnées peuvent également être formées. En modifiant la phase SmA par introduction d'une symétrie hexagonale au sein des couches, une phase SmB est obtenue. En gardant cette symétrie hexagonale et en inclinant les molécules, des phases plus fluides sont obtenues : si l'inclinaison est orientée vers un sommet de l'hexagone, une phase smectique I (SmI) est obtenue; par contre, si l'inclinaison est orientée vers le bord de l'hexagone, une phase smectique F (SmF) est obtenue (Figure 1.4).

$$I \rightarrow N \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{SmC} \rightarrow \text{SmI} \rightarrow \text{SmF} \rightarrow \text{SmB}$$

Figure 1.4 : Séquence de fluidité des phases smectiques observées dans l'ordre de refroidissement depuis le liquide isotrope.

Il existe également des phases B, G et J qui sont des phases SmB, SmF et SmI avec des corrélations entre couches, ainsi que des phases E, H et K qui sont des phases B, G et J qui ont perdu leur liberté rotationnelle (Figure 1.5). Les six dernières phases citées sont des phases qui possèdent un ordre positionnel et se rapprochent donc beaucoup d'une phase cristalline.

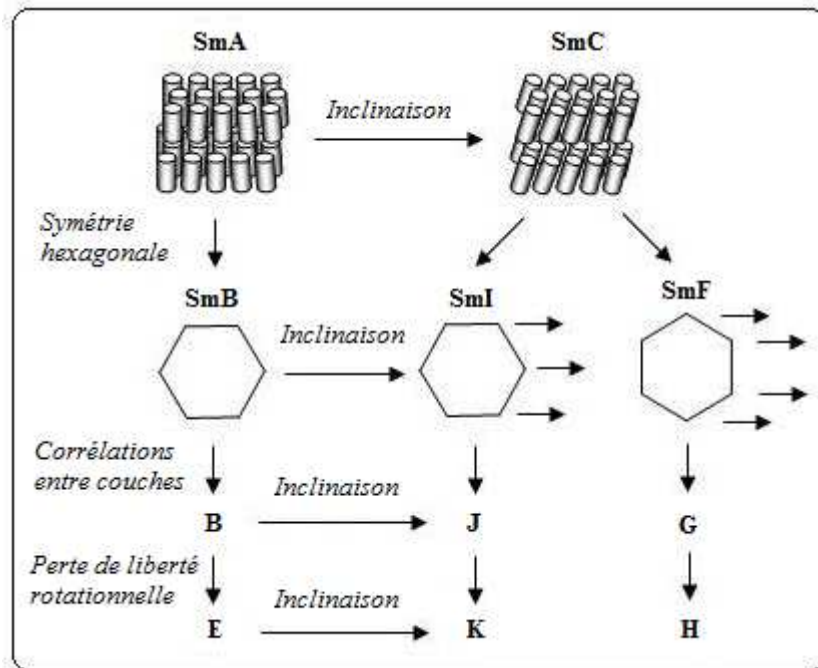


Figure 1.5 : Classification des phases smectiques

D'autres mésophases, comme, par exemple, les phases colonnaires,⁵ cubiques,⁶ ou bananes^{7, 8} ne seront pas discutées ici.

Tenant compte du fait que toute transition de phase est accompagnée d'un échange de chaleur spécifique, un premier outil qui va servir à la détection des mésophases est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Elle va permettre d'identifier les températures de transition de phase, ainsi que les variations d'enthalpies associées. Ces variables sont reliées à la notion d'entropie, qui est directement reliée à la notion de perte ou de gain d'ordre orientationnel et positionnel des mésogènes.

Une deuxième propriété des cristaux liquides qui va servir à l'identification des mésophases est la biréfringence, c'est-à-dire l'existence d'au moins deux indices de réfraction différents pour un même échantillon. A l'aide d'un microscope à lumière polarisée (POM), constitué de deux polariseurs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, il va être possible de rendre compte de la biréfringence de l'échantillon. L'image colorée observée pour un cristal liquide est appelée texture et permet dans certains cas d'identifier le type de mésophase.

Lorsque la texture ne suffit pas à l'identification de la phase liquide-cristalline, l'analyse par diffraction des rayons X (RX) est nécessaire; mais elle est surtout indispensable pour déterminer la structure de la mésophase.

1.1.2. Applications

La première application des cristaux liquides qui vient à l'esprit est celle des écrans plats.⁹ Pour preuve, la vente d'écrans à cristaux liquides (LCD) est passée de 279 millions d'écrans vendus en 2006 à 394 millions d'écrans vendus en 2007.¹⁰ C'est en 1968 que le premier dispositif d'affichage¹¹ a été mis au point à partir de cristaux liquides nématiques. L'effet de champ nématique torsadé¹² (TN = « twisted nematic ») découvert en 1970, qui est basé sur l'alignement contrôlé de molécules liquides-cristallines polaires sous l'effet d'un champ

électrique (Figure 1.6), est à l'origine des premiers écrans plats à cristaux liquides commercialisés. Les écrans basés sur l'effet TN n'ont pas besoin de champ électrique pour fonctionner et se contentent d'une tension faible. Ceci est dû au fait que les molécules se réorientent par des forces mécaniques sous forme d'hélice dont la formation a été conditionnée au départ par traitement des surfaces internes de la cellule et brossage de polymères. Les progrès sur les LCD ont permis d'obtenir plusieurs nuances de gris ou plusieurs teintes en fonction de la tension appliquée (Figure 1.7).

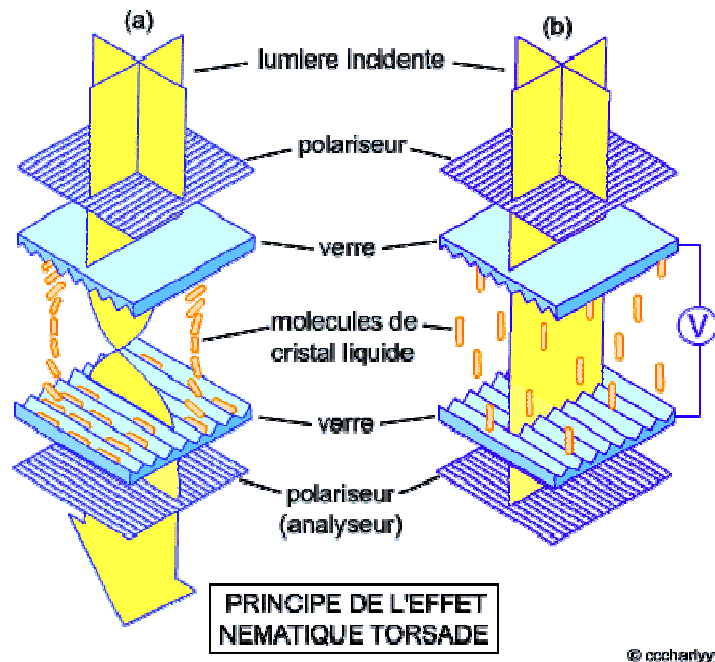


Figure 1.6 : Fonctionnement des LCD.

La ferroélectricité¹³ des phases SmC* a permis la création d'un nouveau type d'écrans.¹⁴ Cette technologie est basée sur le fait que lorsqu'on applique un champ électrique perpendiculaire aux molécules, une polarisation va se créer par déroulement de l'hélice formée dans la phase liquide-cristalline. Les écrans SSFLC (« Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal ») vont permettre d'obtenir de forts contrastes, des vitesses de commutation de l'ordre de la microseconde (dans le cas des cristaux liquides nématiques, elle est de l'ordre de la milliseconde), des angles de vue plus grands et un effet mémoire des molécules (créé artificiellement sur les LCD TFT (« Thin Film Transistors »)). La ferroélectricité permet également la réalisation d'obturateurs optiques qui peuvent servir dans la création de têtes d'impression.

Notons que dans le cas des cristaux liquides SmA*, le fait d'appliquer un champ électrique va entraîner l'inclinaison des molécules. Cet effet est appelé effet électroclinique. C'est l'effet électro-optique le plus rapide connu dans les cristaux liquides. Dans les télécommunications, ces cristaux liquides vont pouvoir être utilisés comme valves optiques.

Les cristaux liquides cholestériques sont très répandus dans la nature. On les retrouve dans les organisations de l'ADN, les os, la carapace de certains insectes, l'écaille des poissons, etc. Ils agissent comme des filtres de couleur, des pigments, des réflecteurs ou des polariseurs. Dans la phase N*, le pas de l'hélice est de l'ordre de la longueur d'onde. De ce fait, l'augmentation de la température va entraîner la variation du pas de l'hélice et donc un changement de

couleur. C'est sur ce principe qu'ont été créés des thermomètres frontaux ou des thermomètres à vin (Figure 1.7). De la même manière, le fait de modifier l'angle d'observation ou la pression peut modifier la couleur, ces propriétés seront respectivement utilisées dans la sécurisation des billets de banque et la création de capteurs de pression pour la dentition.

D'autres produits utilisant des cristaux liquides peuvent être cités : les vitrages SGG-Privalite® qui permettent de passer d'un vitrage opaque à un vitrage translucide en appliquant une tension (Figure 1.7), ou les cagoules pour soudure à l'arc auto-assombrissantes (Autodark®).

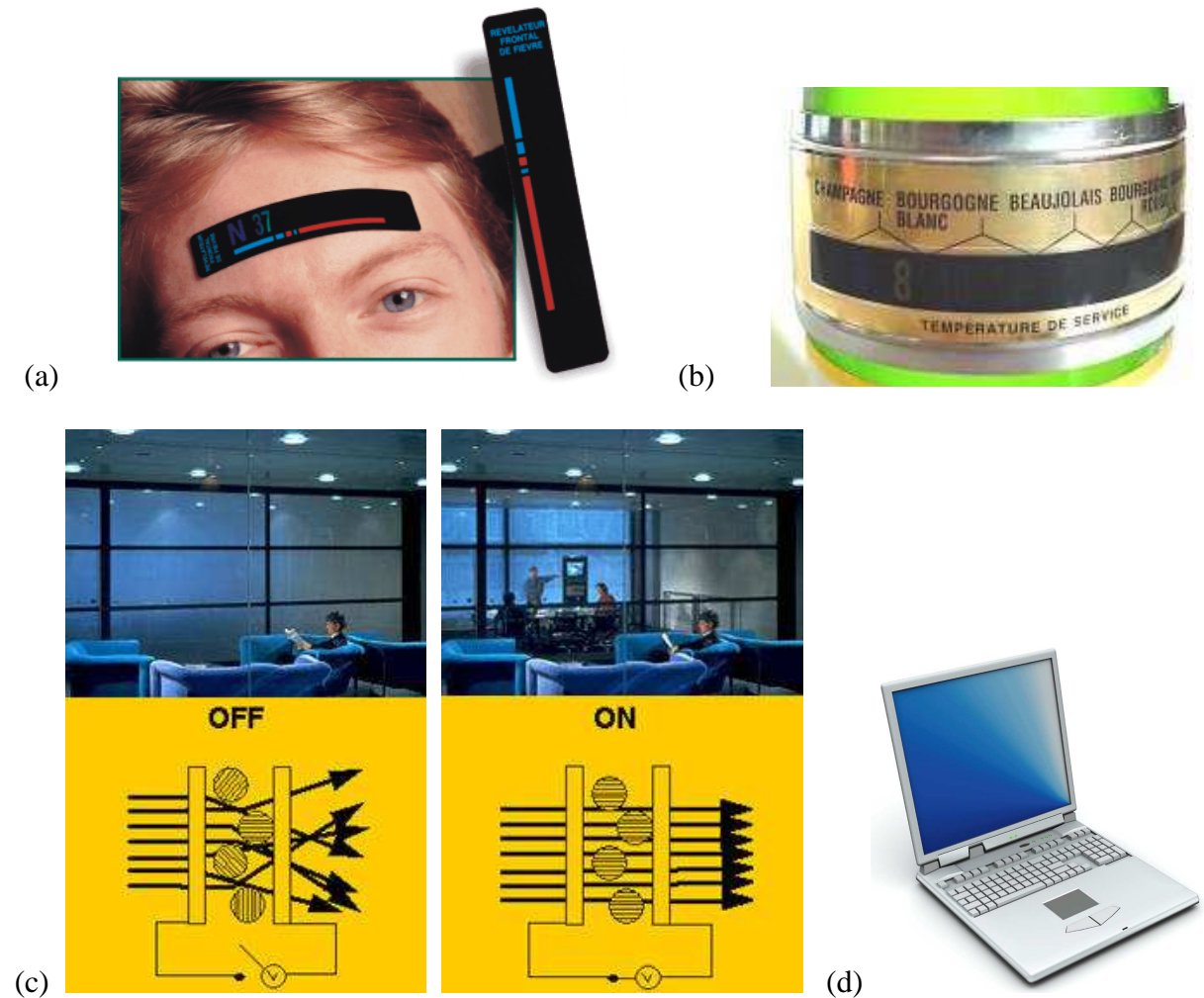


Figure 1.7 : Exemples d'applications des cristaux liquides :
 (a) thermomètre frontal, (b) thermomètre à vin, (c) vitrage SGG-Privalite®,
 (d) ordinateur portable avec écran LCD.

1.2. Composés mésomorphes chiraux du fullerène

Le [60]fullerène, ou buckminsterfullerène,¹⁵ que l'on appellera simplement fullerène (C_{60}), découvert en 1985, est une molécule composée uniquement de carbone et qui a la forme d'un ballon de football. Cette structure sphérique lui confère un caractère isotrope. Ses propriétés photophysiques et électrochimiques en font un matériau de choix pour la synthèse de nouveaux matériaux.¹⁶ Le fullerène est également intéressant en biologie.¹⁷ Il s'est révélé efficace dans des domaines comme la photothérapie, la neuroprotection ou l'inhibition de la HIV-1 protéase. Le principal inconvénient du fullerène est sa faible solubilité. Les solvants organiques aromatiques (benzène, toluène) vont permettre sa fonctionnalisation. Cette fonctionnalisation va augmenter la solubilité dans les solvants organiques polaires (CH_2Cl_2). De plus, tout en gardant les propriétés du fullerène, il va être possible d'attacher un large éventail de molécules aux propriétés diverses. Le fullerène étant un bon électrophile, un très grand nombre de réactions, dont fait partie les cycloadditions,¹⁸ est connu pour le fonctionnaliser. Deux réactions de cycloaddition ont principalement été utilisées pour greffer des mésogènes de manière covalente sur le fullerène. La première est la réaction de Bingel¹⁹ qui, par cyclopropanation, conduit à la formation d'un méthanofullerène (Figure 1.8).

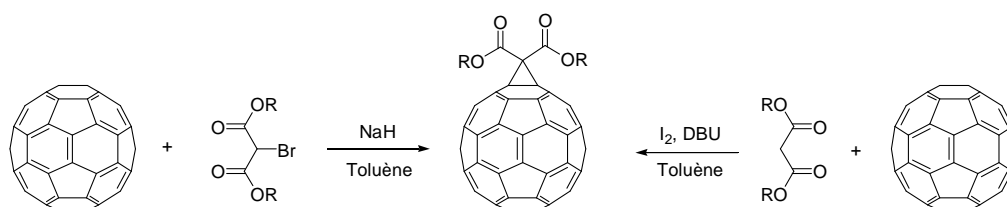


Figure 1.8 : Réaction de Bingel.

La deuxième est la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire²⁰ qui conduit à la formation d'une fulléropyrrolidine (Figure 1.9).

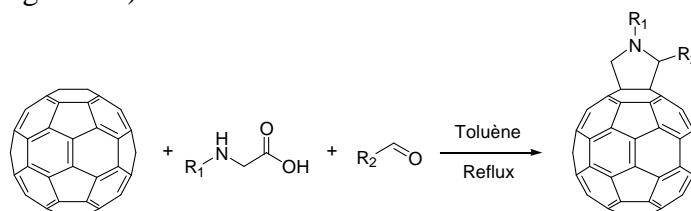
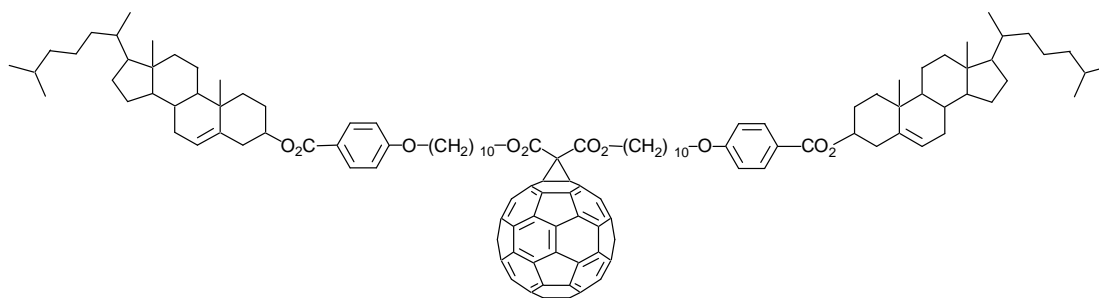


Figure 1.9 : Réaction de Prato.

Il a été clairement établi que la fonctionnalisation se fait toujours à la jonction entre deux cycles à six carbones,²¹ où se situe une liaison double. Ceci a lieu sans ouverture du fullerène.

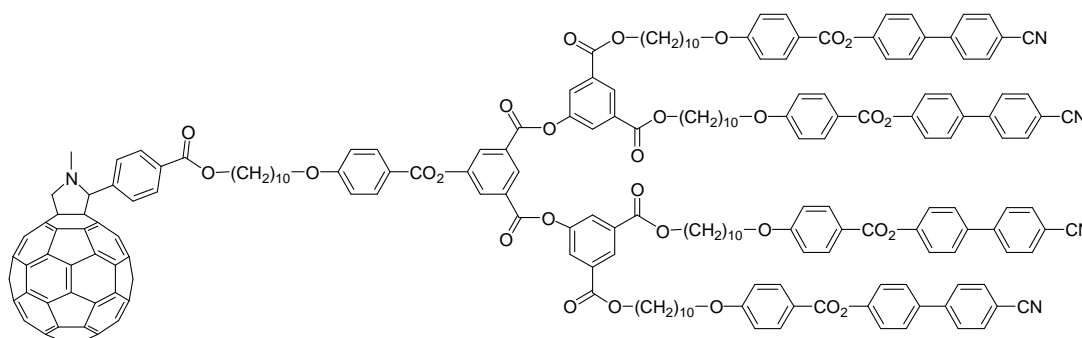
Le premier composé liquide-cristallin du fullerène^{22, 23} a été décrit par Deschenaux *et al.* en 1996. En utilisant la réaction de Bingel, un malonate contenant deux cholestérols a été greffé sur le fullerène et a permis l'obtention d'un composé mésomorphe présentant une phase monotrope SmA (Figure 1.10), alors que le malonate a présenté des phases énantiotropes SmA, N* et BP (« blue phase ») (Cr 112 °C SmA 214 °C N* 224 °C BP 225 °C I). Cet exemple montre l'effet de déstabilisation de la phase liquide-cristalline engendré par le fullerène.



I 190 °C SmA

Figure 1.10 : Premier composé liquide-cristallin du fullerène.

En 2001, Deschenaux *et al.* ont présenté la première fulléropyrrolidine mésomorphe.^{24, 25} La fulléropyrrolidine couplée à un dendrimère poly(arylester) aux terminaisons cyanobiphényles a présenté une phase SmA (Figure 1.11). Ce résultat concorde avec les travaux effectués auparavant.²⁶

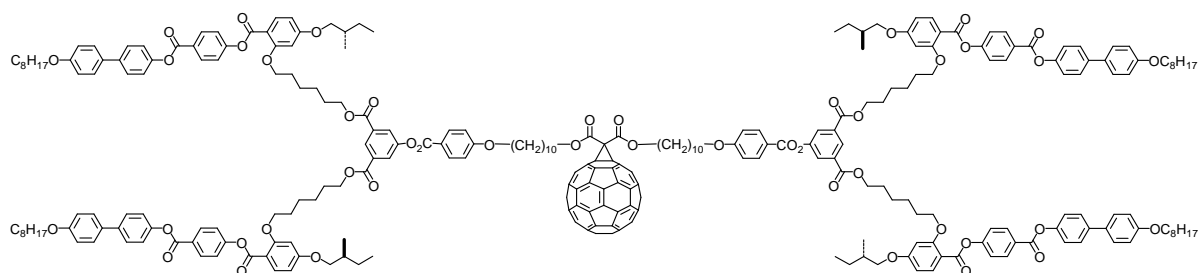


G 44 °C SmA 168 °C I

Figure 1.11 : Première fulléropyrrolidine mésomorphe.

Depuis, d'autres composés aux propriétés mésomorphes diverses ont été obtenus.²⁷ Ce type de matériaux, qui associent les propriétés du fullerène aux propriétés d'auto-organisation des cristaux liquides, pourrait ouvrir la voie vers des technologies telles que celle des cellules solaires²⁸ ou des commutateurs moléculaires photo-actifs.²⁹

L'intérêt s'est très vite tourné vers la synthèse de dendrimères mésomorphes chiraux.³⁰ Deschenaux *et al.* ont utilisé un mésogène chiral déjà connu³¹ pour la formation de composés liquides-cristallins du fullerène optiquement actifs (Figure 1.12). Une phase N* a été observée (Figure 1.13).



G 26 °C N* 69 °C I

Figure 1.12 : Exemple de composé mésomorphe chiral.

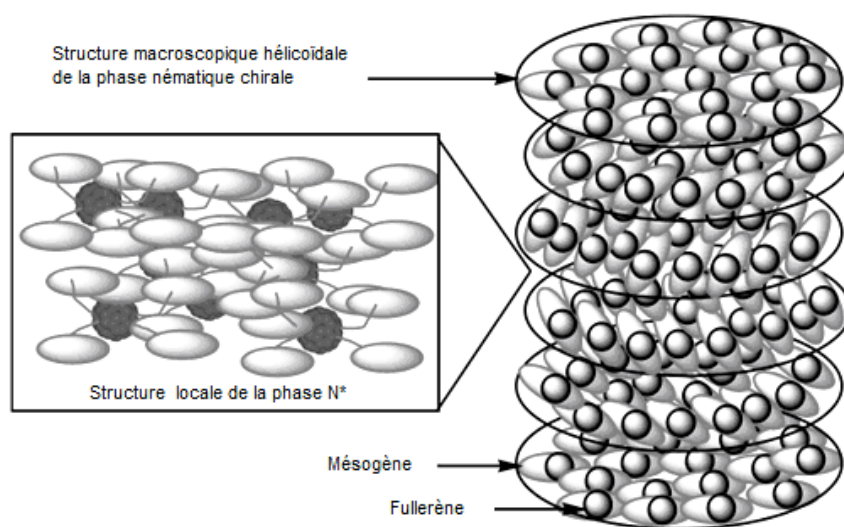
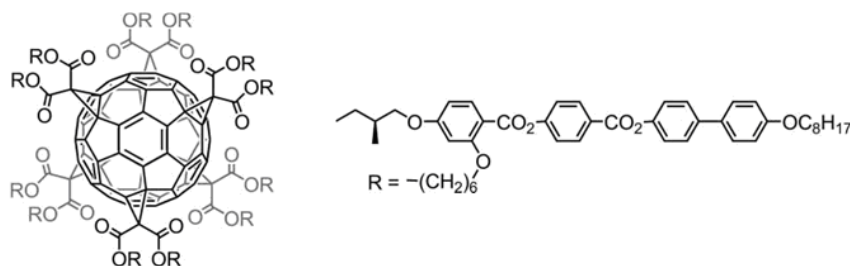


Figure 1.13 : Arrangement hélicoïdale dans la phase N*.

Des hexa-adduits du fullerène contenant des mésogènes optiquement actifs à la périphérie ont également été synthétisés³² et ont présenté des structures macroscopiques hélicoïdales comme pour les mono-adduits déjà synthétisés (Figure 1.14). Mais, dans ce cas, chaque fullerène étant entouré de mésogènes à l'intérieur de la mésophase (Figure 1.15), la formation éventuelle d'agrégats est évitée.



G 47 °C N* 103 °C I

Figure 1.14 : Hexa-adduit optiquement actif.

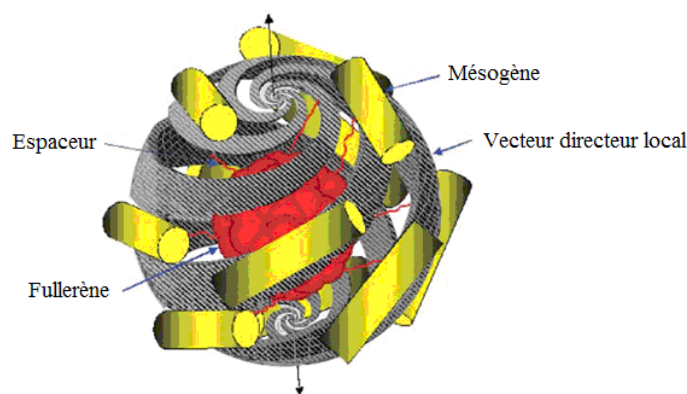


Figure 1.15 : Organisation de l'hexa-adduit dans la mésophase N*.

Plus récemment, en s'inspirant de travaux de Hult *et al.*,³³ des méthanofullerènes présentant des phases SmC* ont été synthétisés.³⁴ Il a fallu construire des dendrimères de troisième et de quatrième génération pour réussir à obtenir des phases SmC* (Figure 1.16). Le méthanofullerène de première génération, par exemple, montre, une nouvelle fois, le fort pouvoir déstabilisant du fullerène. En effet, le malonate de première génération présente des phases SmC* et SmA*, tandis que le méthanofullerène correspondant ne présente plus qu'une phase SmA*.

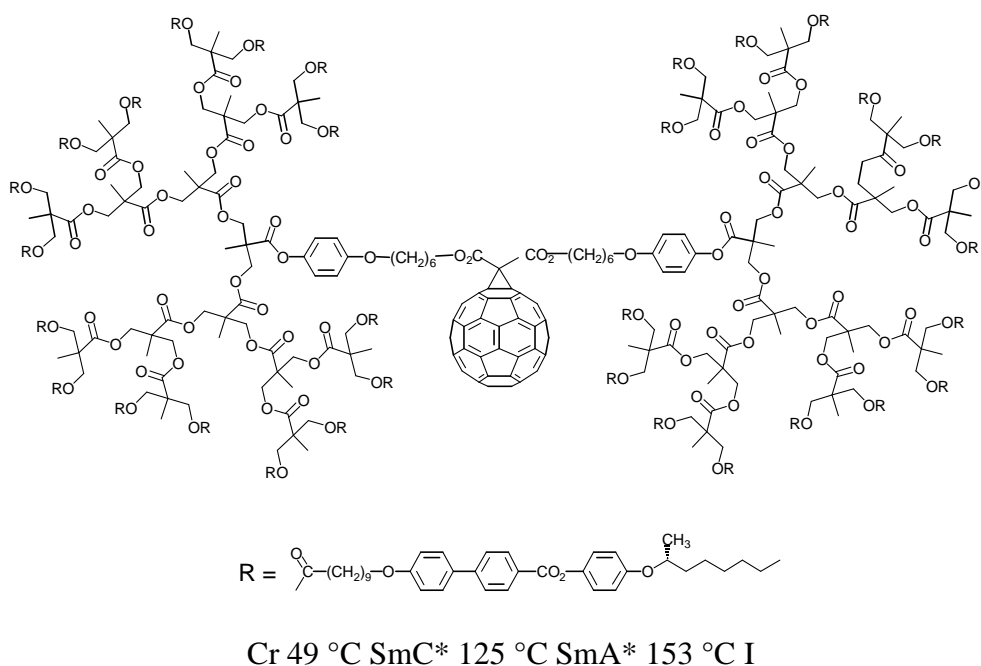


Figure 1.16 : Méthanofullerène avec un dendrimère de 4^{ème} génération.

La particularité de la fulléropyrrolidine, contrairement au méthanofullerène, est qu'elle possède un carbone asymétrique. Après une première synthèse d'un composé optiquement actif,³⁵ publiée en 1994, des énantiomères d'un dérivé de la fulléropyrrolidine ont été séparés par Prato *et al.*^{36,37} à l'aide d'une HPLC sur phase chirale (Figure 1.17). Les analyses de dichroïsme circulaire (CD) montrent pour ces composés un maximum intense à la longueur d'onde de 428 nm qui correspond au maximum d'absorption observé pour les mono-adduits du fullerène. L'un des énantiomères possède un maximum positif, alors que l'autre un

maximum négatif. Cet effet Cotton a été comparé avec des mesures de CD obtenues pour différents stéréoisomères de dérivés de la fulléropyrrolidine. Le même maximum avec le même effet Cotton a été observé dans chaque cas. Les différentes études de CD et des études théoriques de calcul du dichroïsme ont permis de dégager une règle commune à toutes les fulléropyrrolidines chirales. Le maximum situé à 428 nm permet de trouver la configuration absolue de l'atome de carbone de la pyrrolidine. Un effet Cotton positif à 428 nm est associé à une configuration R, alors qu'un effet Cotton négatif correspond à une configuration S.

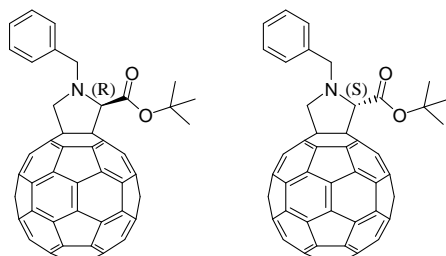


Figure 1.17 : Enantiomères séparés par HPLC.

Depuis les travaux de Prato *et al.*, peu d'exemples de sujets traitant de la chiralité de la fulléropyrrolidine ont été décrits. Nous pouvons cependant citer les synthèses hautement diastéréosélectives, proposées par Martín *et al.*, utilisant des cyclopropanes³⁸ et des cyclobutanes³⁹ optiquement actifs. Nous pouvons également citer, dans l'optique de la synthèse de nouveaux matériaux imitant la photosynthèse, la synthèse asymétrique à haute diastéréosélectivité d'un ensemble fulléropyrrolidine-ferrocényle proposée par Riant *et al.*⁴⁰ qui a conduit à la construction de macromolécules chirales.⁴¹

Deschenaux *et al.* ont exploité ces résultats et ont synthétisé des diastéréoisomères de la fulléropyrrolidine en utilisant la R-(+)- α -méthylbenzylamine comme source de chiralité.⁴² Un dendrimère mésomorphe achiral N inspiré par les travaux de Goodby *et al.*³¹ a été greffé aux deux diastéréoisomères de la fulléropyrrolidine obtenus et des phases N* ont été observées (Figure 1.18). La chiralité de la pyrrolidine suffit à engendrer une phase chirale.

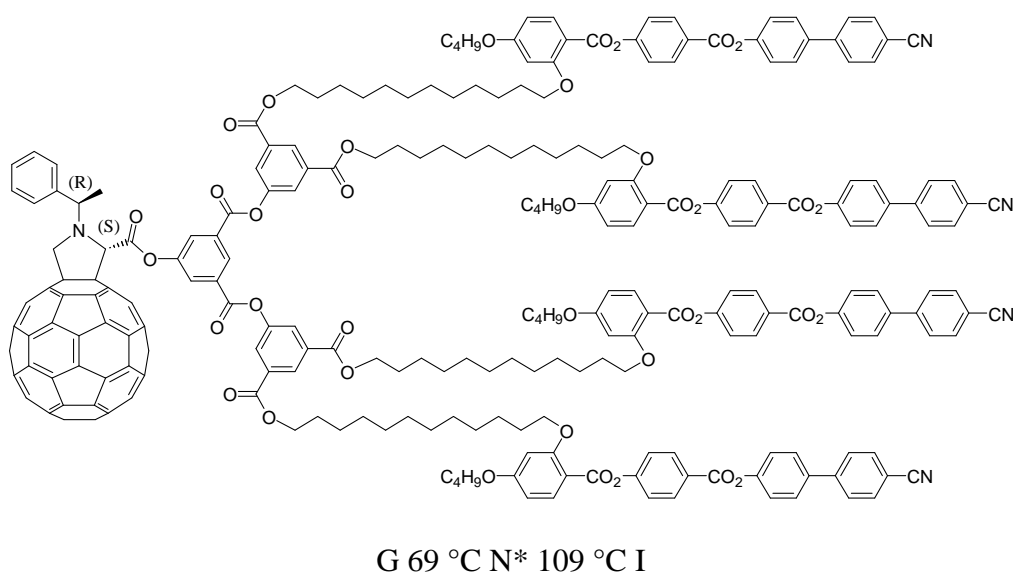


Figure 1.18 : L'un des deux diastéréoisomères obtenus par Deschenaux *et al.*

Cette nouvelle approche, pour l'obtention de composés mésomorphes du fullerène optiquement actifs, s'avère beaucoup moins coûteuse que l'addition d'un dendrimère à mésogènes chiraux. La synthèse est également plus facile.

Pour conclure, le grand nombre d'applications existantes ou possibles des cristaux liquides a dévoilé un intérêt certain pour ces matériaux et en particulier pour les cristaux liquides chiraux. Le fullerène, en plus de l'intérêt purement académique lié à sa taille et à son caractère isotrope, est devenu une molécule de choix à rendre mésomorphe en raison des nombreuses applications possibles liées à ses propriétés. La méthode la plus efficace pour obtenir des mésophases chirales avec du fullerène qui ressort des travaux précédents est celle qui utilise la chiralité de la fulléropyrrolidine.

2. But du travail

Après les travaux effectués par Deschenaux *et al.*,⁴² il est apparu que l'utilisation de la fulléropyrrolidine comme source de chiralité pouvant induire la chiralité d'une mésophase est devenu intéressant. Ce travail de thèse a donc pour but la synthèse de composés mésomorphes chiraux du fullerène en utilisant la fulléropyrrolidine comme précurseur de chiralité.

Le premier chapitre de ce travail décrit la synthèse des dendrimères à mésogènes achiraux qui permettront d'obtenir des mésophases chirales par greffage sur des fulléropyrrolidines chirales. Trois dendrimères différents, dont deux nouveaux, sont synthétisés et caractérisés (Figure 2.1). Le premier dendrimère (R_1) est le dendrimère qui a déjà permis la formation de phases N^* avec des fulléropyrrolidines chirales.⁴² Le deuxième dendrimère (R_2) est un dendrimère poly(arylester) inspiré du dendrimère aux terminaisons cyanobiphényles déjà largement utilisé²⁶ possédant une chaîne dodécyloxy à la place du groupement cyano dans le but de former une phase SmC. Le troisième et dernier dendrimère (R_3) est calqué sur le second dendrimère mais rendu plus souple dans le but d'avoir des transitions de phases plus larges. Quelques fulléropyrrolidines racémiques sont également synthétisées dans le but de vérifier l'aptitude des dendrimères à rendre le fullerène liquide-cristallin.

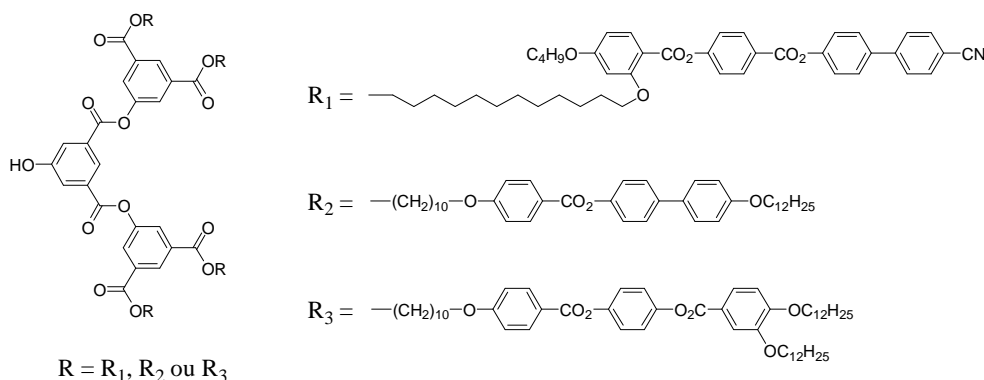


Figure 2.1 : Dendrimères achiraux de 2^{ème} génération.

Le second chapitre décrit la synthèse des quatre diastéréoisomères et des deux énantiomères de la fulléropyrrolidine qui servent de plateformes chirales (Figure 2.2) pour l'obtention de fulléropyrrolidines mésomorphes chirales, ainsi que la synthèse des fulléropyrrolidines obtenues à partir des trois dendrimères présentés ci-dessus.

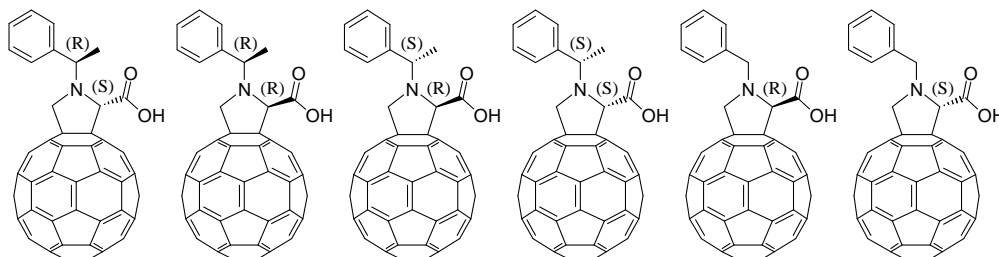


Figure 2.2 : Fulléropyrrolidines chirales.

3. Synthèse des dendrimères précurseurs

3.1. Premier dendrimère

3.1.1. Introduction

Dans cette partie est décrite la synthèse, par méthode convergente, d'un dendrimère poly(arylester) mésomorphe de deuxième génération possédant une phase N (Figure 3.1) qui a déjà été synthétisé pour l'obtention des premiers diastéréoisomères mésomorphes de la fulléropyrrolidine.⁴² Le mésogène utilisé a été inspiré d'un mésogène de Goodby *et al.*³¹

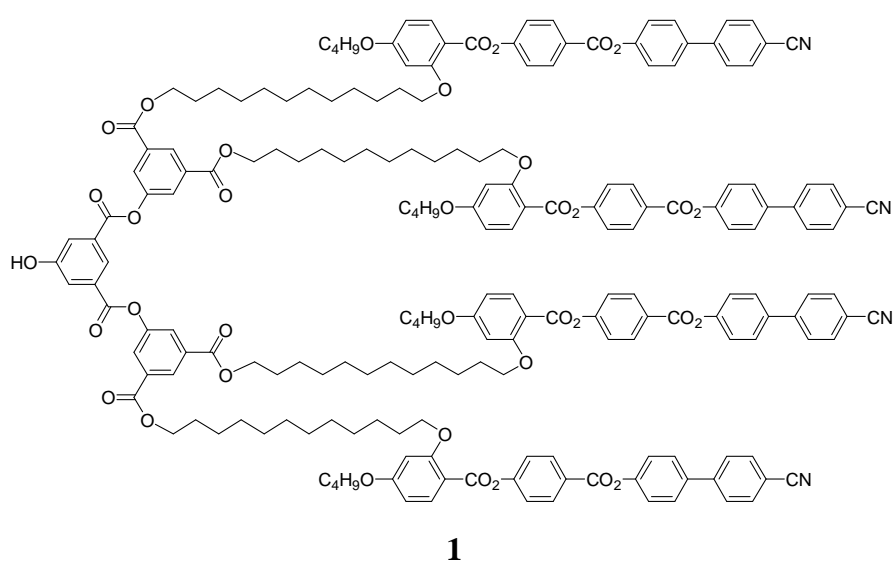


Figure 3.1 : Dendrimère nématique de 2^{ème} deuxième génération.

3.1.2. Synthèse et caractérisation

L'éthérisation de Williamson entre le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et le bromobutane en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3) et d'éther couronne 18C6 conduit au phénol **2**. Un meilleur rendement a été obtenu pour cette réaction, par rapport à celui obtenu précédemment,⁴² en augmentant le temps de réaction. La monobromation du dodécane-1,12-diol par de l'acide bromhydrique (HBr) donne le bromododécanol **3**. Le composé **4** est obtenu par étherification de Williamson entre le phénol **2** et le composé bromé **3** en présence de K_2CO_3 . L'hydrolyse de **4** en milieu fortement basique donne l'acide **5** (Schéma 3.1).

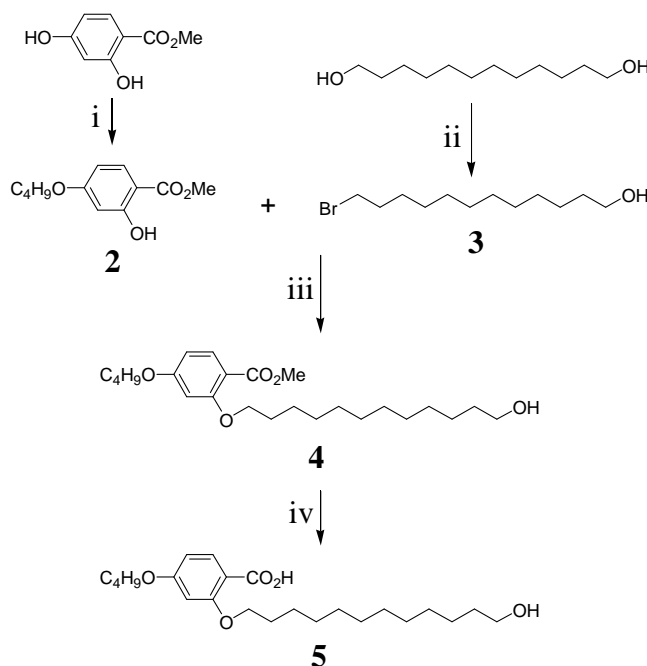


Schéma 3.1 : i) Bromobutane, K_2CO_3 , éther couronne 18C6, acétone, t.a., 48 h, 73%; ii) HBr (48%), ligroïne, 50 °C, 5 h, 66%; iii) K_2CO_3 , DMF, 120 °C, 15 h, 49%; iv) NaOH, MeOH, reflux, 1 h 30, 87%.

Le composé **6** est obtenu par silylation entre le chlorure de tertibutyldiméthylsilane (TBDMSCl) et l'acide 4-hydroxybenzoïque en présence de triéthylamine (Et_3N) suivie de la déprotection sélective de l'acide en présence d'acide acétique (AcOH) glacial. L'estérification entre l'acide **6** et le 4'-hydroxy-4-cyanobiphényle en présence de N,N' -dicyclohexylcarbodiimide (DCC), de N,N' -diméthylaminopyridinium para-toluène sulfonate⁴³ (DPTS) et de 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy) donne le composé **7**. Le phénol **8** est obtenu par déprotection du composé **7** à l'aide de bis(tétrafluoroborate) de zinc aqueux ($Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$) (Schéma 3.2).

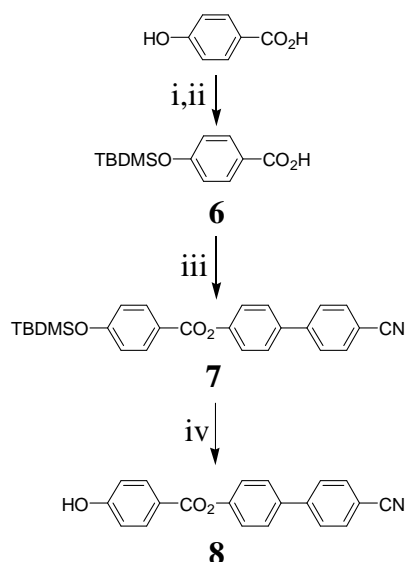


Schéma 3.2 : i) Et₃N, TBDMSCl, CH₂Cl₂, t.a., 48 h, quantitatif; ii) AcOH glacial, eau, THF, t.a., 4 h, 96%; iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 15 h, 77%; iv) Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O, eau, THF, 50 °C, 22 h, quantitatif.

L'estérification entre l'acide **5** et le phénol **8** en présence de DCC et de DPTS permet d'obtenir le mésogène **9** (Schéma 3.3).

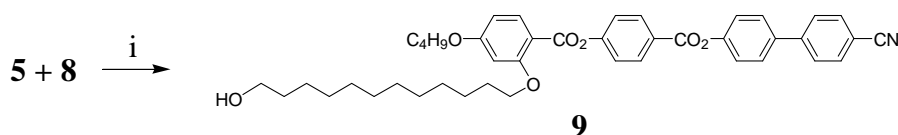


Schéma 3.3 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, 40 °C, 17 h, 83%.

Le composé **10** est obtenu par silylation entre le TBDMSCl et l'acide isophtalique en présence de N,N'-diméthylaminopyridine (DMAP) et de Et₃N. La déprotection sélective des fonctions acide en présence d'AcOH glacial donne le composé **11**.⁴⁴

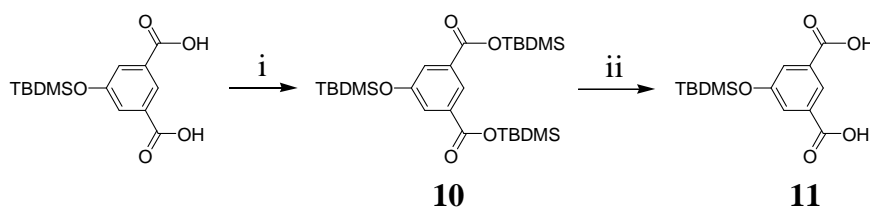


Schéma 3.4 : i) DMAP, Et₃N, TBDMSCl, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 99%;
ii) AcOH glacial, eau, THF, t.a., 3 h 30, 98%.

Le dendrimère de première génération **12** est obtenu par estérification entre l'alcool **9** et le diacide **11** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy. La déprotection à l'aide de Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O, ou à l'aide d'un mélange d'AcOH glacial et de fluorure de tétrabutylammonium⁴⁵ (TBAF) donne le phénol **13**. De la même manière, l'estérification entre le phénol **13** et le composé **11** donne le dendrimère de deuxième génération **14**. La déprotection du composé **14** donne le phénol **1** (Schéma 3.5).

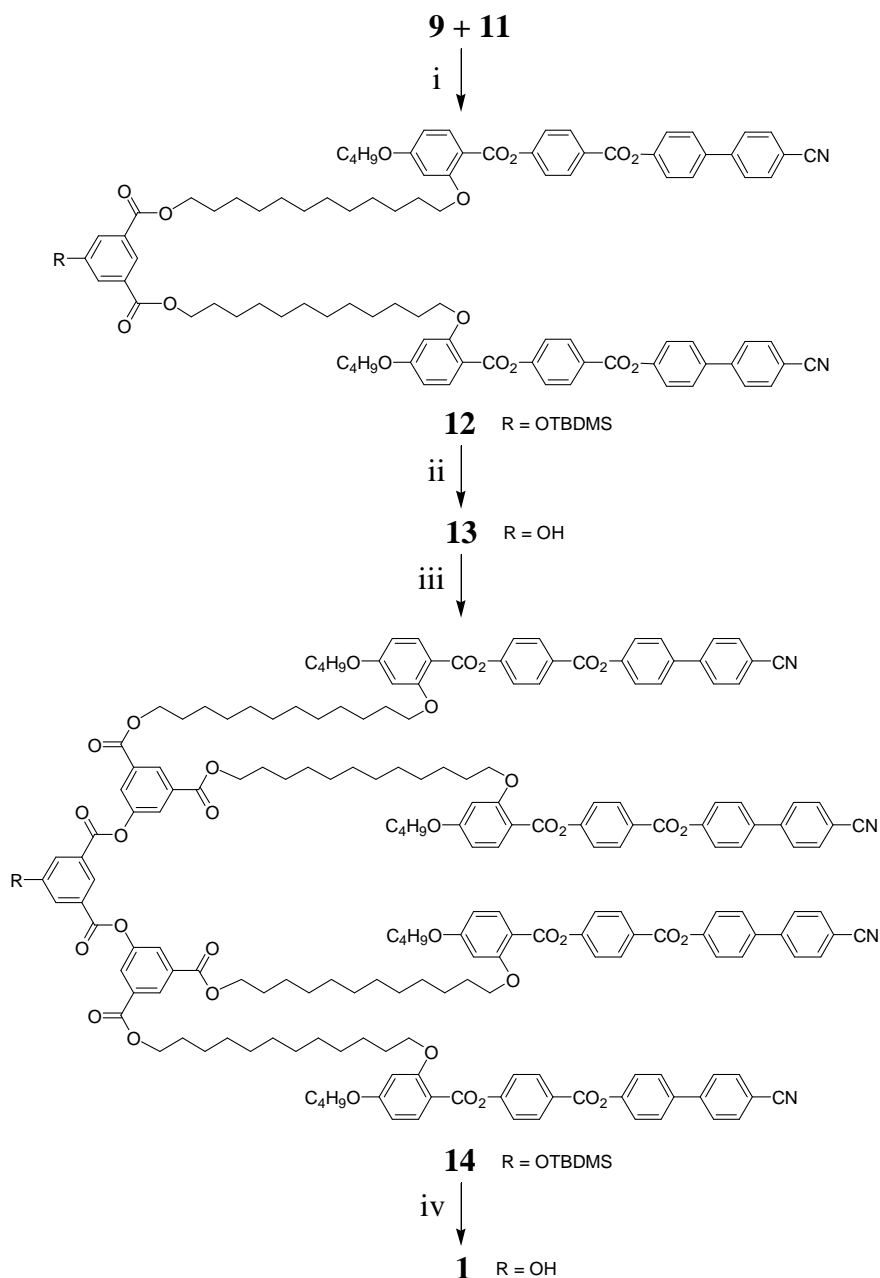


Schéma 3.5 : i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 72 h, 77%; ii) Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O, eau, THF, 55 °C, 24 h, 73%, *ou* AcOH, TBAF, THF, t.a., 35 min, 87%; iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 82%; iv) Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O, eau, THF, 55 °C, 24 h, 70%, *ou* AcOH, TBAF, THF, t.a., 30 min, 88%.

Notons que la déprotection par le TBAF en présence d'AcOH glacial s'est montrée plus rapide et plus efficace que la déprotection à l'aide de Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O. L'origine de l'utilisation de cette deuxième méthode en parallèle de la méthode plus douce couramment utilisée au sein du groupe est discutée par la suite (paragraphe 3.2.2).

La structure de tous les composés a été vérifiée par RMN-¹H. A titre d'exemple, regardons celle du composé **1** dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) (Figure 3.2).

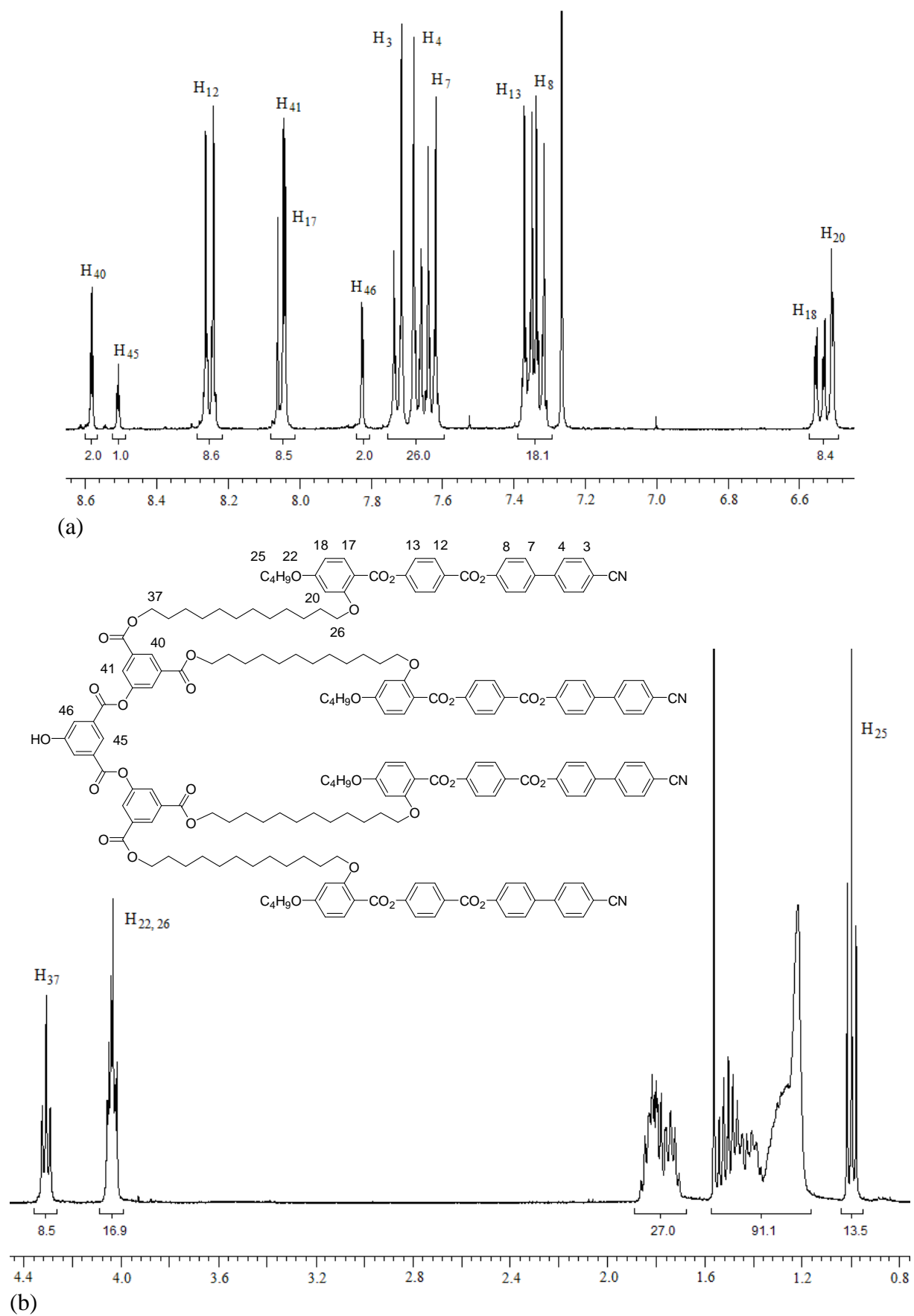


Figure 3.2 : Spectre RMN-¹H du dendrimère de deuxième génération **1**.
 (a) Partie aromatique. (b) Partie aliphatique.

Les signaux qui sont utiles en premier lieu sont ceux qui sont significatifs de l'obtention du dendrimère de deuxième génération, c'est-à-dire les triplets à 8,58 et 8,51 ppm qui intègrent respectivement pour 2 H et 1 H ainsi que les deux doublets à 8,04 et 7,83 ppm qui intègrent respectivement pour 4 H et 2 H. Ces signaux sont facilement repérables par leur constante de couplage de 1,5 Hz due à un couplage longue distance; ils correspondent aux protons de la partie dendritique H₄₀, H₄₅, H₄₁ et H₄₆. Un deuxième indice de l'obtention d'un dendrimère de deuxième génération est le triplet à 4,31 ppm qui intègre pour 8 H avec une constante de couplage de 6,6 Hz et qui correspond aux protons H₃₇. Trois signaux caractéristiques et facilement repérables du mésogène utilisé peuvent être cités. A 8,05 ppm, un doublet intégrant pour 4 H avec une constante de couplage de 8,8 Hz correspond aux protons H₁₇. A 6,54 ppm, se trouve un doublet dédoublé intégrant pour 4 H avec des constantes de couplage de 8,8 Hz et de 2,2 Hz, correspondant aux protons H₁₈. Pour finir, le doublet intégrant pour 4 H avec une constante de couplage de 2,2 Hz correspondant aux protons H₂₀ se situe à 6,51 ppm.

3.1.3. Propriétés mésomorphes

Le tableau 3.1 présente les températures et enthalpies de transitions de phases du dendrimère **1** et de ses intermédiaires. Les valeurs pour le mésogène **9** et les composés **12** à **14**, sont les valeurs déterminées par Deschenaux *et al.*⁴² Seules les mesures de DSC sur le composé **1** ont été refaites.

Tableau 3.1 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a du premier dendrimère et de ses intermédiaires.

Composé	Tg [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
9	1	N → I	166	0,8
12	12	N → I	116 ^b	0,8
13	32	N → I	185	1,8
14	47	N → I	135	2,2
1	46	N → I	159	1,8

^a I = liquide isotrope, N = phase nématique, Tg = température de transition vitreuse;
^b déterminé comme le maximum du pic au deuxième chauffage.

Le composé **1** a été observé au microscope à lumière polarisée (POM). La texture obtenue est une texture caractéristique de la phase N (Figure 3.3). Les fils décrits dans la littérature qui sont à l'origine de l'appellation nématique¹ (du grec, nematos) sont clairement visibles.

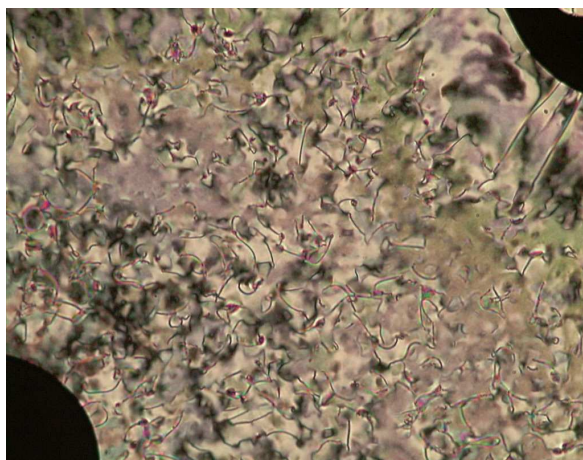


Figure 3.3 : Texture de la phase N à 153 °C.

3.1.4. Conclusion

La synthèse du dendrimère poly(arylester) de deuxième génération a été effectuée sans difficulté. Elle a été modifiée par rapport à la version originale en deux points. Premièrement, un rendement plus élevé a été obtenu pour l'étherification de Williamson qui conduit au produit **2** par augmentation du temps de réaction. Deuxièmement, une technique de déprotection beaucoup plus rapide et plus efficace des phénols utilisant un mélange AcOH glacial / TBAF a été employée. Les observations au POM et les mesures de DSC pour le composé **1** sont en accord avec les résultats trouvés précédemment. Une phase N est observée sur une large plage de températures.

3.2. Deuxième dendrimère

3.2.1. Introduction

La synthèse d'un nouveau dendrimère calqué sur l'architecture du dendrimère poly(arylester) aux terminaisons cyanobiphényles déjà connu²⁶ est décrite dans ce chapitre. Les terminaisons cyanobiphényles sont dans ce cas remplacées par des terminaisons dodécyloxybiphényles qui sont plus propices à la formation d'une phase SmC. La synthèse est effectuée par méthode convergente jusqu'à la deuxième génération (Figure 3.4). Le but étant d'obtenir une phase SmC en présence du fullerène, la synthèse de fulléropyrrolidines liées à ce nouveau dendrimère est également décrite.

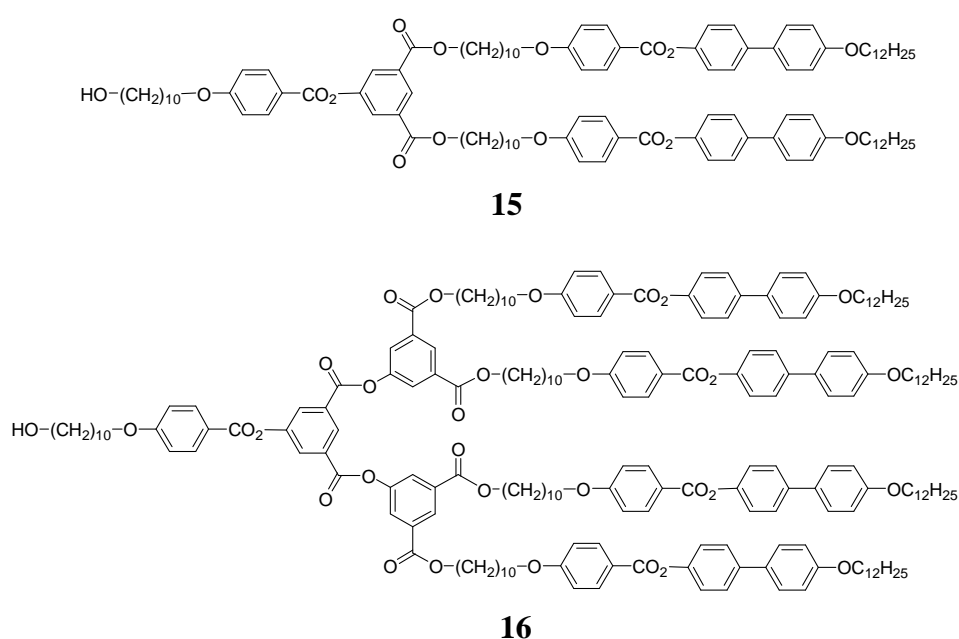


Figure 3.4 : Dendrimères de 1^{ère} et 2^{ème} génération.

3.2.2. Synthèse et caractérisation

La monobromation du décan-1,10-diol par de l'acide bromhydrique (HBr) donne le bromodécaneol **17**. Le composé **18** est obtenu par étherification entre l'acide parahydroxybenzoïque et le bromodécaneol **17** en présence de NaOH.²⁶ L'étherification entre le 4,4'-hydroxybiphényle et le bromododécane, inspirée par la synthèse de l'octyloxyhydroxybiphényle,⁴⁶ donne le phénol **19** qui est mis en présence de l'acide **18** pour donner le mésogène **20** par estérification en présence de DCC et de DMAP (Schéma 3.6). Le mésogène **20** peut être purifié par chromatographie sur colonne ou par précipitation dans l'acétone. En effet, la faible solubilité du mésogène permet encore la purification par chromatographie sur colonne, mais la purification est très longue. C'est ce problème de solubilité qui va, au contraire, être utile pour la purification par précipitation.

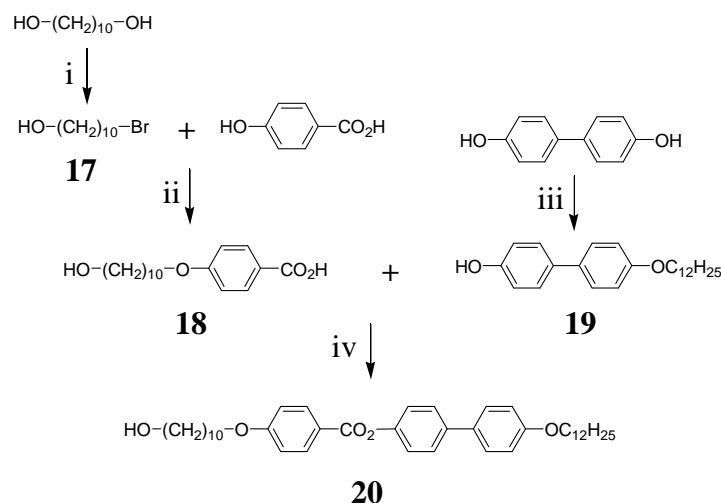


Schéma 3.6 : i) HBr (48%), ligroïne, 55 °C, 72 h, 70%; ii) NaOH, EtOH, reflux, 22 h, 63%; iii) Bromododécane, KOH, EtOH, reflux, 24 h, 46%; iv) DCC, DMAP, reflux, 24 h, 89%.

L'estérification entre le composé **11** et le mésogène **20** en présence de DCC et de DPTS conduit à la formation du composé **21**. La déprotection en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$ ou d'un mélange TBAF / AcOH glacial donne le phénol **22** qui est estérifié avec le composé **18** pour donner l'alcool **15** (Schéma 3.7).

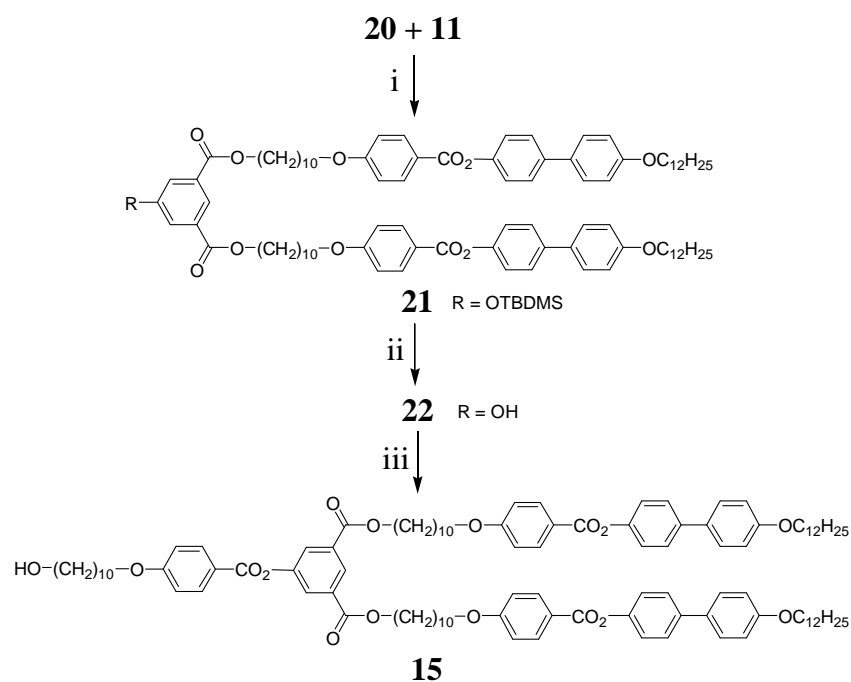


Schéma 3.7 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , reflux, 48 h, 78%; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$, eau, THF, 50 °C, 24 h, 98%, ou TBAF, AcOH glacial, THF, t.a., 30 min, 88%; iii) **18**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , reflux, 24 h, 73%.

L'estérification entre le composé **11** et le phénol **22** en présence de DCC et de DPTS donne le composé **23**. La déprotection en présence de $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$ ne fonctionne pas sur le dendrimère de deuxième génération **23**. Ceci est certainement dû à un manque de solubilité de l'intermédiaire réactionnel. L'idée est venue d'utiliser le TBAF pour déprotéger le phénol. Un premier test effectué avec du TBAF seul⁴⁷ a conduit à la coupure du dendrimère et à la récupération du produit **22**. L'ajout d'AcOH glacial au milieu réactionnel pour limiter l'effet basique du TBAF permet d'obtenir le produit **24**. L'estérification du phénol **24** avec le composé **18** donne l'alcool **16** (Schéma 3.8).

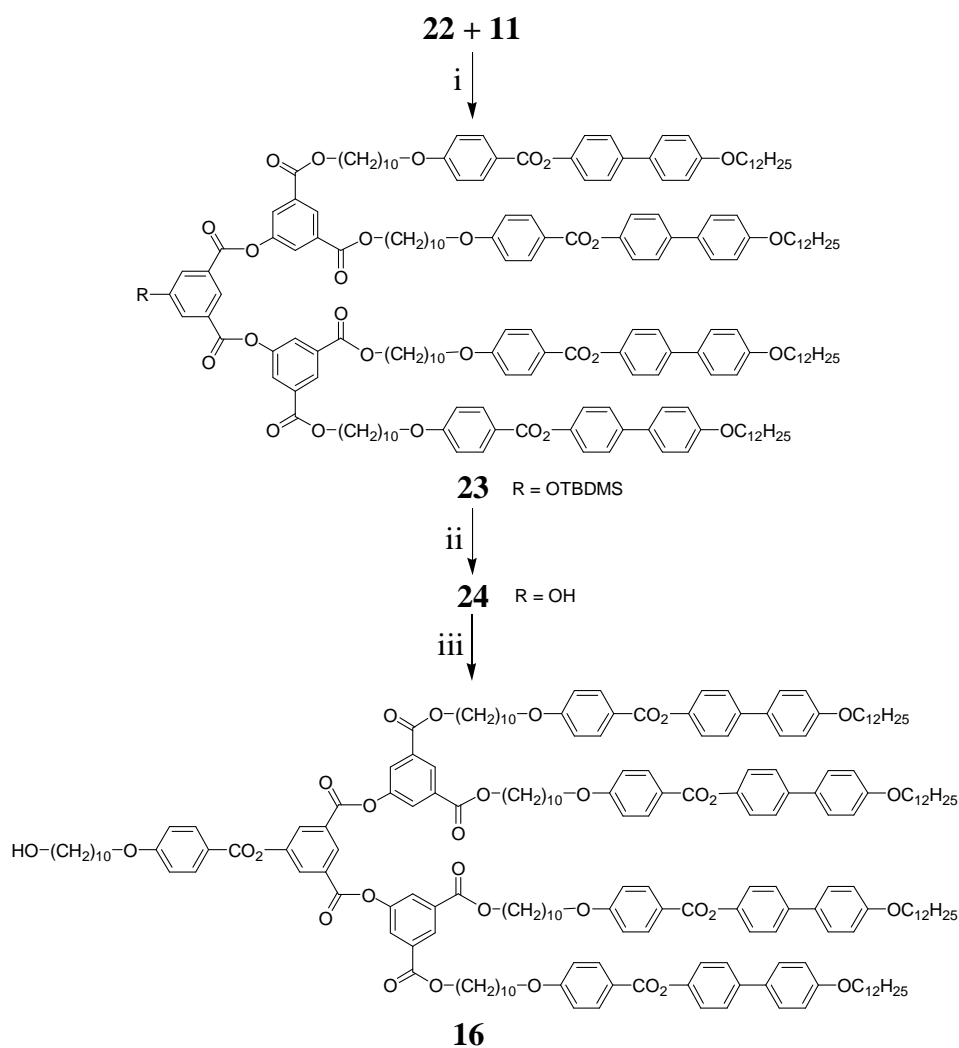


Schéma 3.8 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, reflux, 48 h, 90%; ii) TBAF, AcOH glacial, THF, t.a., 40 min, 85%; iii) **18**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, 40 °C, 16 h, 87%.

L'estérification entre le composé **15** et le 4-carboxybenzaldéhyde en présence de DCC et de DPTS donne le benzaldéhyde **25**. Une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le composé **25**, la sarcosine et le C₆₀ donne la fulléropyrrolidine **26** (Schéma 3.9).

De même, l'estérification du composé **16** avec le 4-carboxybenzaldéhyde en présence de DCC et de DPTS donne le benzaldéhyde **27**. Une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le composé **27**, la sarcosine et le C₆₀ donne la fulléropyrrolidine **28** (Schéma 3.10).

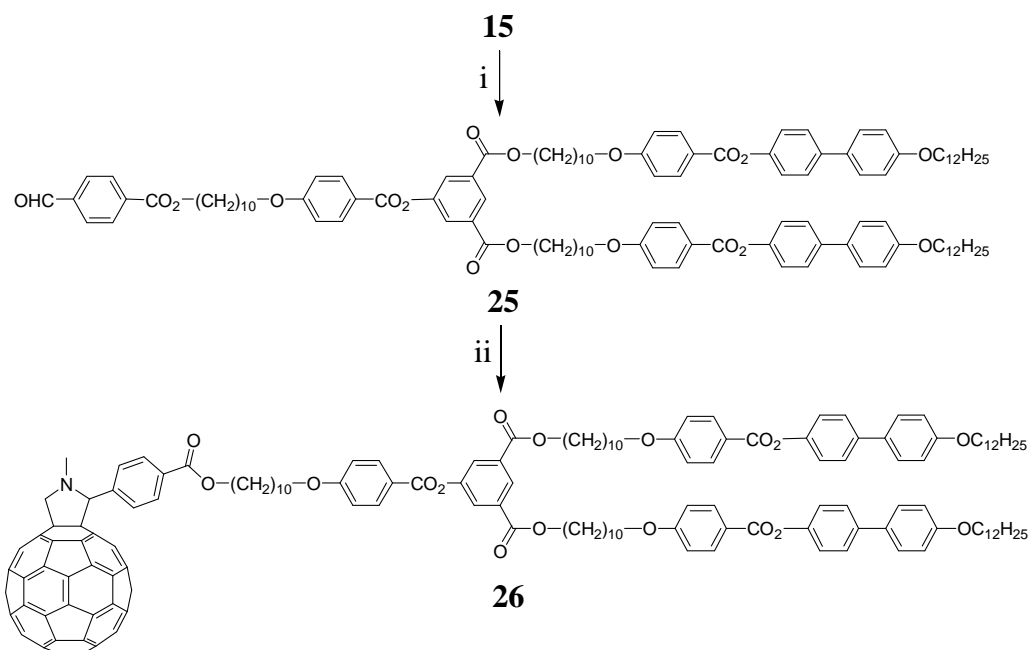


Schéma 3.9 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h, 81%; ii) 4-carboxybenzaldéhyde, C_{60} , sarcosine, toluène, reflux, 22 h, 11%.

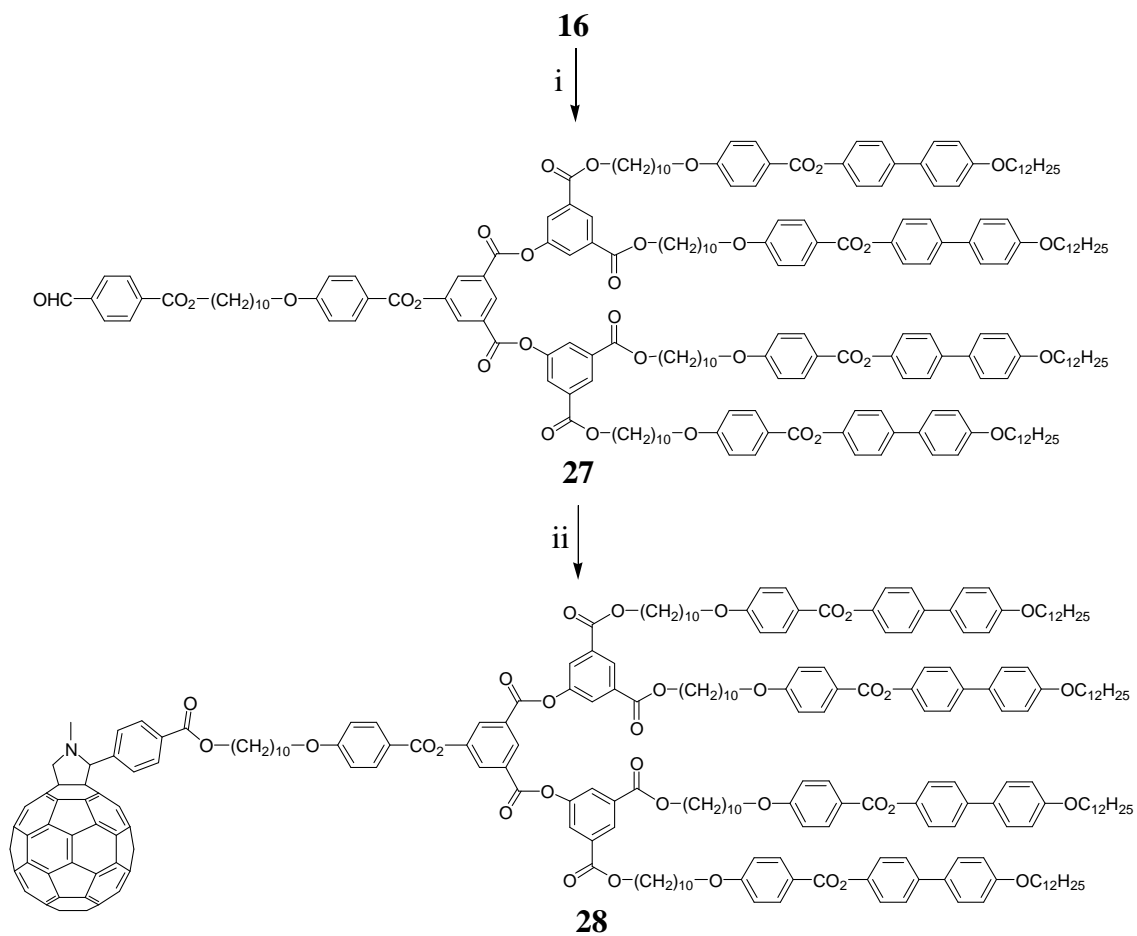


Schéma 3.10 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 36 h, 85%; ii) 4-carboxybenzaldéhyde, C_{60} , sarcosine, toluène, reflux, 16 h, 18%.

Pour vérifier que le fait d'avoir un benzyle ne modifie pas les propriétés liquides-cristallines, un analogue du composé **28** qui se rapproche plus de la structure des diastéréoisomères que nous voulons obtenir a été synthétisé. La réaction entre la benzylamine et le bromoacétate de tertibutyle en présence de Et₃N mène au composé **29**. Une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le composé **29**, le C₆₀ et le paraformaldéhyde ((H₂CO)_n) conduit à la formation de la fulléropyrrolidine **30** qui est déprotégée par l'acide trifluoroacétique (TFA) pour donner l'acide **31** (Schéma 3.11).

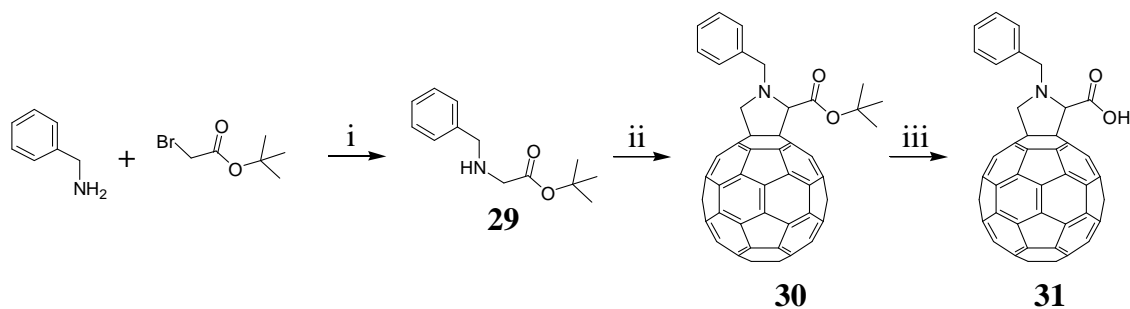


Schéma 3.11 : i) Et₃N, THF, t.a., 15 h, 92%; ii) C₆₀, (H₂CO)_n, toluène, reflux, 16 h, 56%; iii) TFA, CH₂Cl₂, r.t., 16 h, quantitatif.

Les signaux caractéristiques de la fulléropyrrolidine **30** (Figure 3.5) qui servent pour la suite sont : le singulet du proton H₁ situé à 4,96 ppm, les deux doublets à 4,95 et 4,30 ppm avec une constante de couplage géminale de 9,4 Hz qui correspondent aux protons H₂ et H₂', ainsi que les deux doublets à 4,67 et 4,19 ppm avec une constante de couplage géminale de 13,1 Hz qui correspondent aux protons H₃ et H₃'.

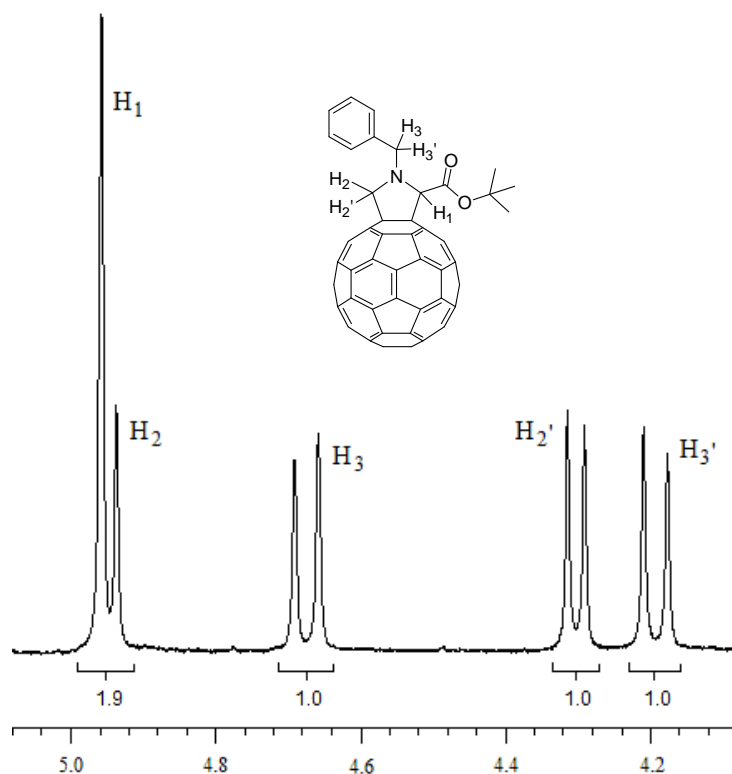


Figure 3.5 : Détail de la RMN-¹H du composé **30**.

La réaction d'estérification entre l'acide **31** et l'alcool **16** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy donne le composé **32** (Schéma 3.12).

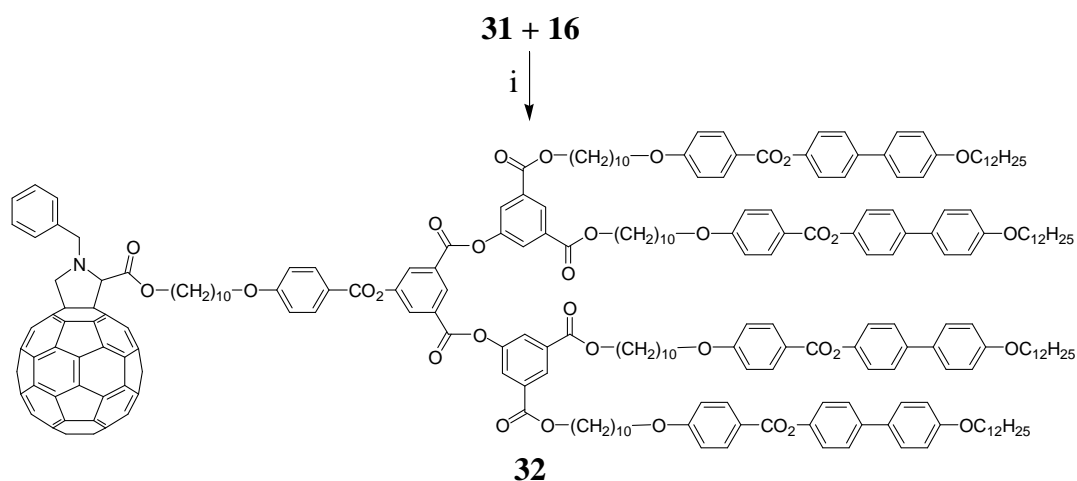


Schéma 3.12 : i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 12%.

Les dendrimères de première et de deuxième génération sans espaceur ont également été greffés sur la fulléropyrrolidine. L'estérification du phénol **22** avec l'acide **31** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy donne le composé **33** (Schéma 3.13).

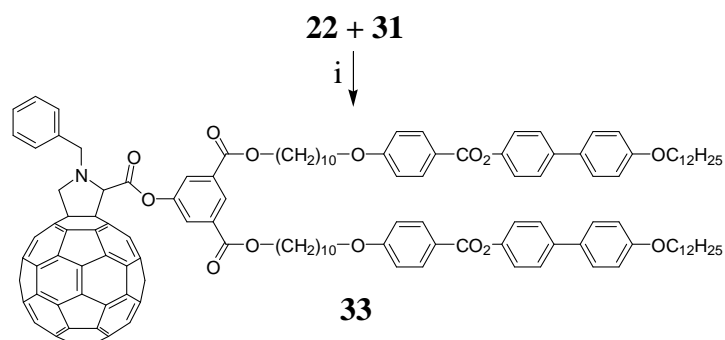


Schéma 3.13 : i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 65%.

En utilisant la même méthode de synthèse que pour le composé **33**, l'estérification entre le phénol **24** et l'acide **31** donne le composé **34** (Schéma 3.14).

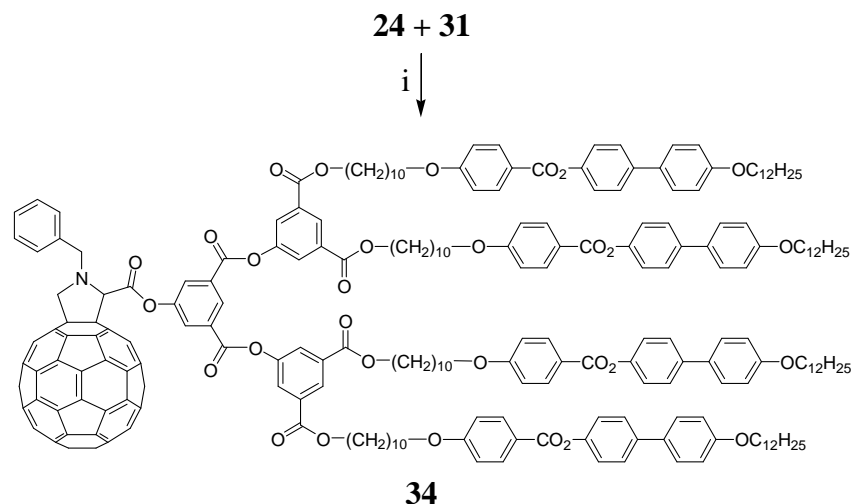
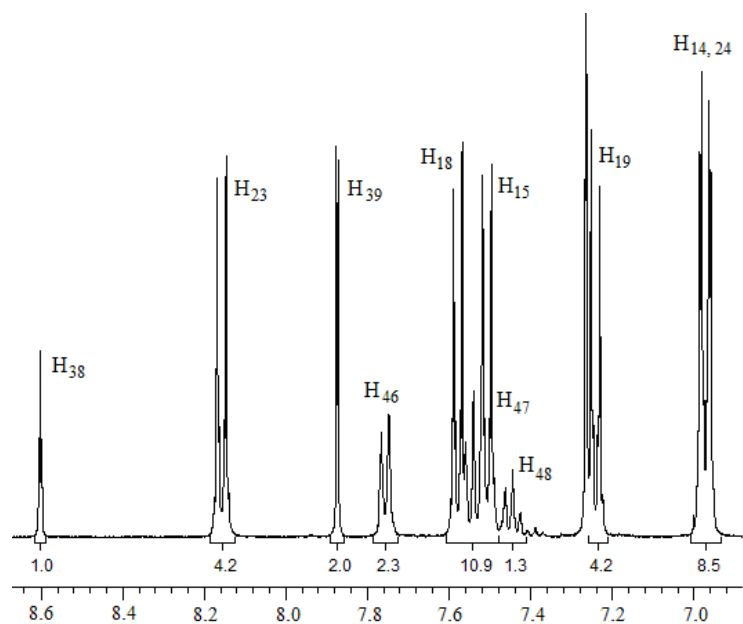
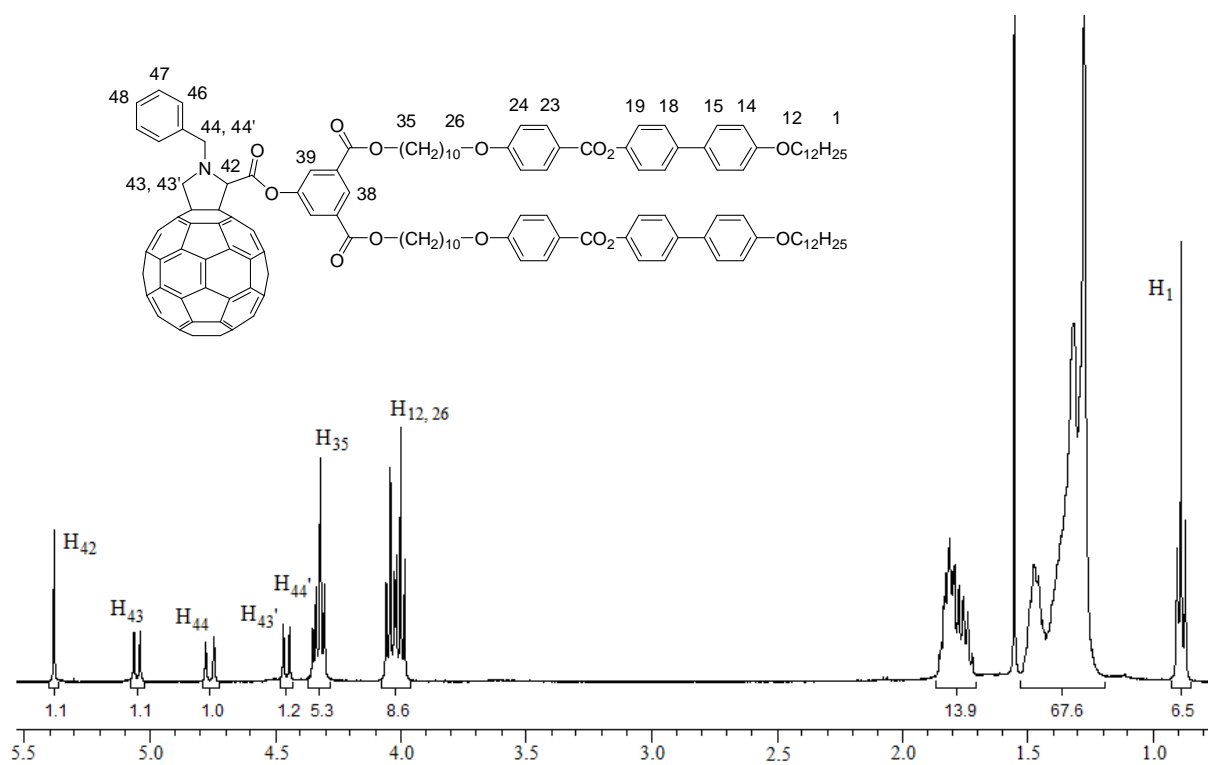


Schéma 3.14 : i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, 40 °C, 16 h, 34%.

A titre d'exemple, l'analyse RMN-¹H du composé **33** est donnée dans la figure 3.6. Quelques signaux importants peuvent être cités. Tout d'abord, le singulet correspondant au proton H₄₂, qui est déblindé par rapport au signal du composé **30**, apparaît à 5,38 ppm. Les signaux des protons de la pyrrolidine (H₄₃, 43') et du benzyle (H₄₄, 44') ont eux des déplacements chimiques proches de ceux du composé **30** (Figure 3.5). Le triplet à 8,60 ppm intégrant pour 1 H et le doublet à 7,87 ppm intégrant pour 2 H avec une constante de couplage de 1,5 Hz correspondants aux protons H₃₈ et H₃₉ indiquent la présence du dendrimère de première génération. Citons brièvement les autres signaux. L'ensemble des protons aromatiques du mésogène sont visibles sous la forme de 6 doublets entre 8,2 et 6,9 ppm. Les protons aromatiques du benzyle apparaissent entre 7,4 et 7,8 ppm. Deux triplets intégrant chacun pour 4 H et qui correspondent aux protons H₁₂ et H₂₆ sont repérables aux alentours de 4 ppm. Les protons H₃₅ apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,32 ppm. Un triplet correspondant aux protons H₁ intégrant pour 6 H est visible à 0,89 ppm. Les signaux des autres protons aliphatiques se situent entre 1 et 2 ppm.



(a)



(b)

Figure 3.6 : Spectre RMN- ^1H du composé **33**.
(a) Partie aromatique. (b) Partie aliphatique.

3.2.3. Propriétés mésomorphes

Dans le tableau 3.2 sont donnés les résultats tirés des observations au POM et des DSC pour le mésogène **20** et les différentes variantes du dendrimère.

Tableau 3.2 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a du deuxième dendrimère et de ses intermédiaires.

Composé	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
20	Cr \rightarrow SmC	124	64,5
	SmC \rightarrow N	141	0,7
	N \rightarrow I	162	3,7
21	Cr \rightarrow M	122	7,5
	M \rightarrow SmC	130	0,1
	SmC \rightarrow I	161	15,4
22	Cr \rightarrow SmC	150	35,6
	SmC \rightarrow I	178	20,3
15	Cr \rightarrow SmB	84	37,4
	SmB \rightarrow SmA	132	29,7
	SmA \rightarrow N	145	2,4
	N \rightarrow I	155	3,4
23	Cr \rightarrow SmC	130	6,5
	SmC \rightarrow I	176	16,1
24	Cr \rightarrow SmC	145	7,5
	SmC \rightarrow I	195	21,2
16	Cr \rightarrow SmC	125	6,7
	SmC \rightarrow I	168	15,6
27	Cr \rightarrow M	122	4,5
	M \rightarrow M'	126	0,1
	M' \rightarrow SmA	136	1,0
	SmA \rightarrow I	160	10,5

^a Cr = phase cristalline, I = liquide isotrope, M = phase non identifiée, N = phase nématique, SmA = phase smectique A, SmB = phase smectique B, SmC = phase smectique C.

Ci-après sont données les textures observées par POM des nouveaux composés synthétisés. La figure 3.6 montre respectivement une texture de la phase N et une texture en Schlieren de la phase SmC observées pour le mésogène **20**. La figure 3.7 montre d'abord une texture de la phase SmC avec des coniques focales et des zones en Schlieren pour le dendrimère de première génération **21**, ainsi que la texture non identifiée photographiée à 127 °C. Pour cette dernière nous pouvons noter que la texture de type Schlieren a changé par rapport à la texture observée pour la phase SmC, mais aussi que les stries sur les coniques focales ont changé d'orientation, comme pour la phase E. Nous avons certainement la texture d'une phase E inclinée, c'est-à-dire d'une phase H ou K. La texture Schlieren de la phase SmC observée pour le phénol **22** est donnée dans la figure 3.8.

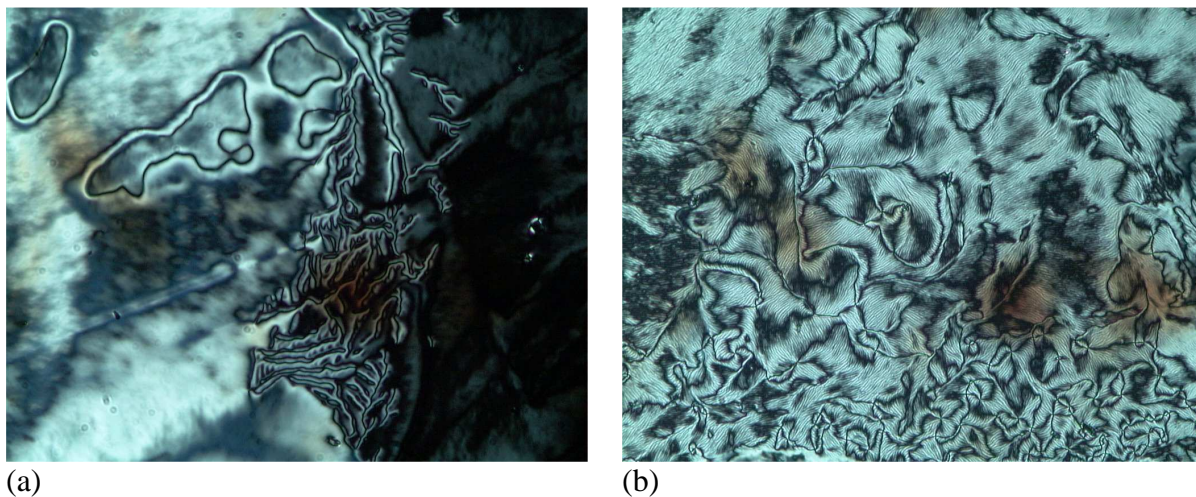


Figure 3.6 : Textures de la phase N à 144 °C (a) et de la phase SmC à 139 °C (b) du composé **20**.

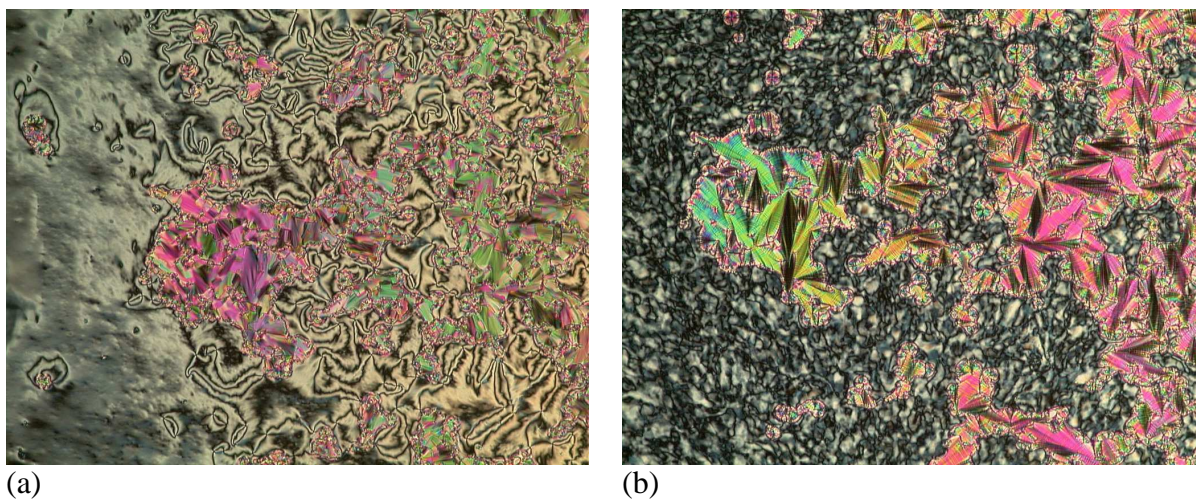


Figure 3.7 : Textures de la phase SmC à 158 °C (a) et de la phase non identifiée à 127 °C (b) du composé **21**.

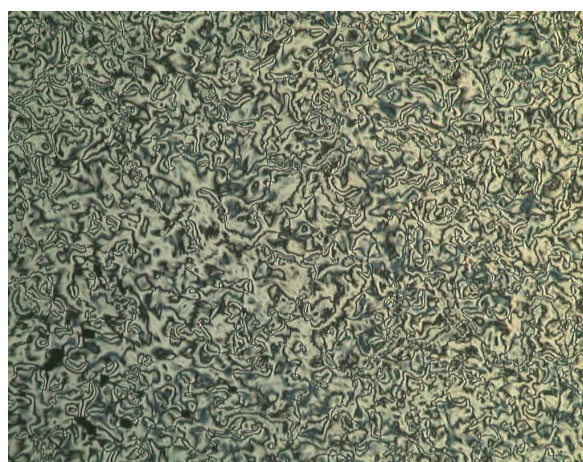


Figure 3.8 : Texture de la phase SmC à 175 °C du composé **22**.

La figure 3.9 montre une texture de la phase N ainsi que la texture de la phase SmB du composé **15**. Les textures montrant des coniques focales et des zones en Schlieren de la phase SmC pour les composés **23** et **24** sont données dans la figure 3.10. La figure 3.11 montre une texture un peu différente pour le composé **16**. La figure 3.12 nous montre dans un premier temps une texture caractéristique de la phase SmA avec des zones homéotropes et des filaments pour le composé **27** et, dans un deuxième temps, la texture d'une phase non-identifiée pour ce même composé.

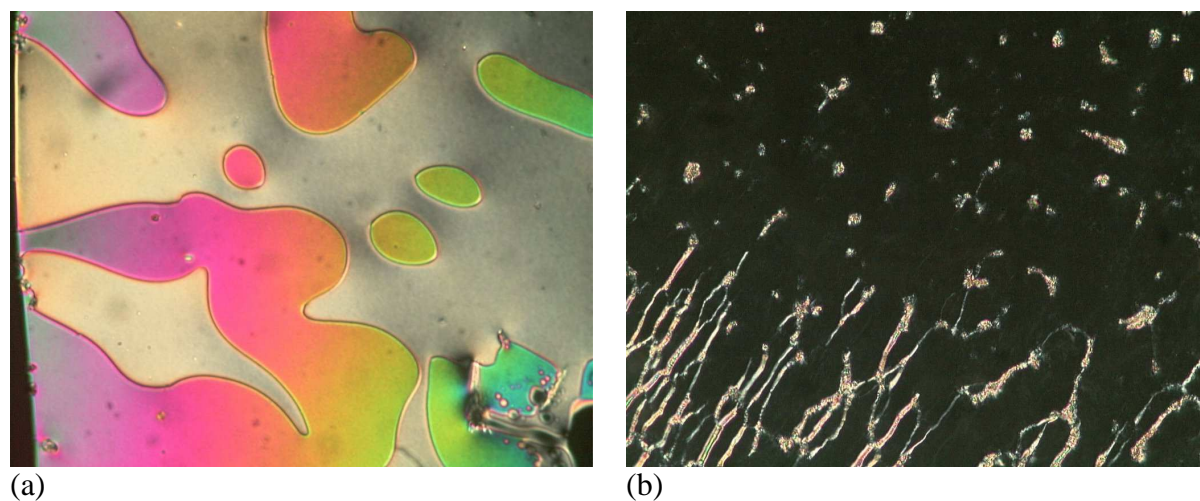


Figure 3.9 : Textures de la phase N du composé **15** à 152 °C (a) et de la phase SmB à 128 °C (b).

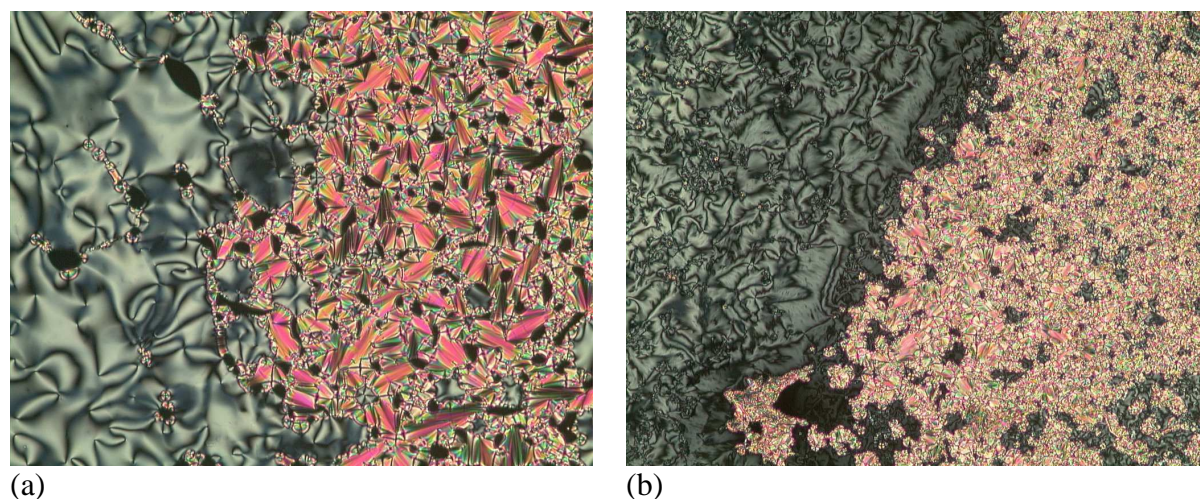


Figure 3.10 : Textures de la phase SmC du composé **23** à 174 °C (a) et du composé **24** à 185 °C (b).

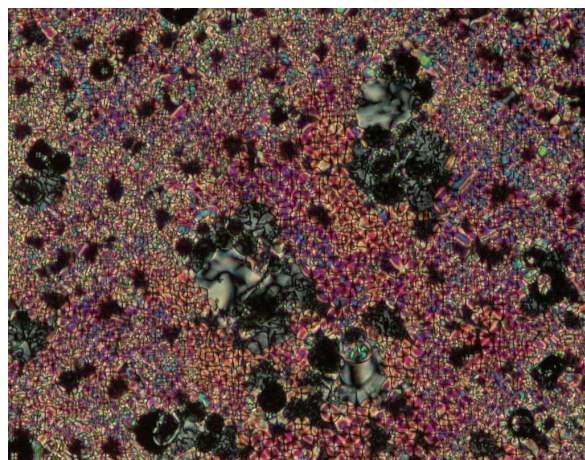


Figure 3.11 : Texture de la phase SmC du composé **16** à 146 °C.

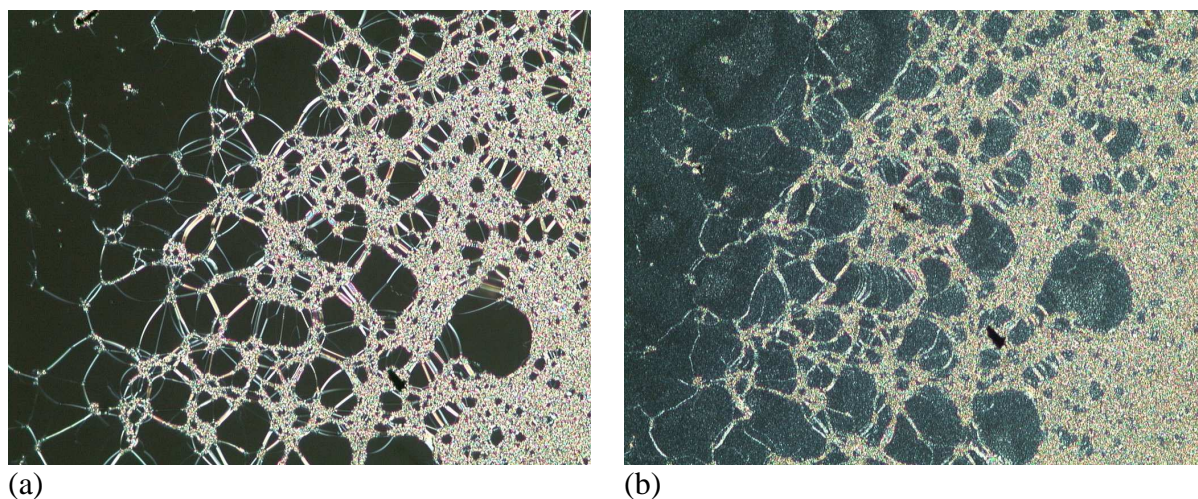


Figure 3.12 : Textures de la phase SmA à 151 °C (a) et de la phase SmB à 133 °C (b) du composé **27**.

En comparant les différentes variantes du dendrimère de première génération avec les mêmes variantes du dendrimère de deuxième génération (Figure 3.13), une augmentation de la plage de température des phases liquides-cristallines est observée avec l'augmentation de la génération. Le passage vers des phases moins fluides est observé lorsqu'on passe du mésogène à un dendrimère de première génération à cause de l'augmentation de la partie rigide de la molécule, c'est-à-dire la partie dendritique. Par contre, le fait d'ajouter une chaîne au dendrimère de première génération augmente la partie souple et entraîne à nouveau la formation de phases plus fluides.

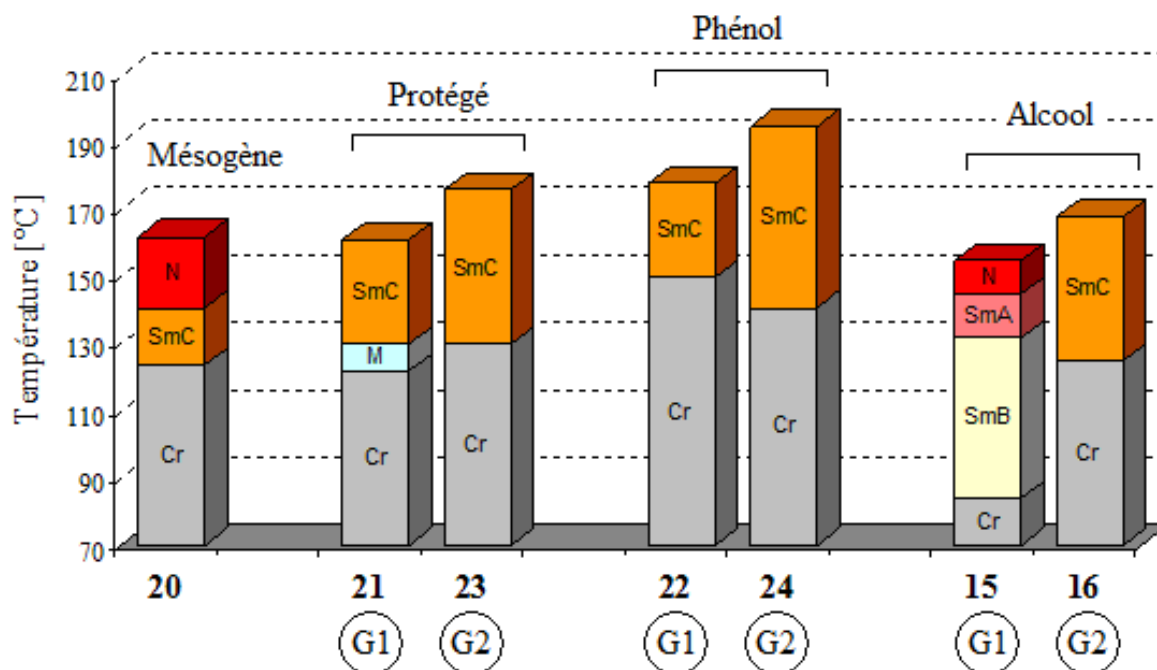


Figure 3.13 : Graphique de comparaison des propriétés mésomorphes du dendrimère de première génération avec celles du dendrimère de deuxième génération.

Dans le tableau 3.3, sont donnés les résultats des DSC et des observations au POM pour les fulléropyrrolidines.

Tableau 3.3 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a des fulléropyrrolidines.

Composé	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
33	G \rightarrow SmC	110	2,5
	SmC \rightarrow I	120	7,8
26	Cr \rightarrow M	160	14,4
	M \rightarrow I	165	1,5
34	G \rightarrow I	157	15,1
28	G \rightarrow SmC	131	4,3
	SmC \rightarrow I	159	13,4
32	G \rightarrow SmC	126	4,0
	SmC \rightarrow I	156	13,0

^a Cr = phase cristalline, G = verre, I = liquide isotrope, M = phase non identifiée, SmC = phase smectique C

Des textures de type Schlieren sont observées pour les trois composés de la fulléropyrrolidine **33**, **32** et **28** possédant une phase SmC (Figures 3.14 et 3.15). Pour le composé **26**, aucune texture ne se développe lors de l'observation du composé au POM.

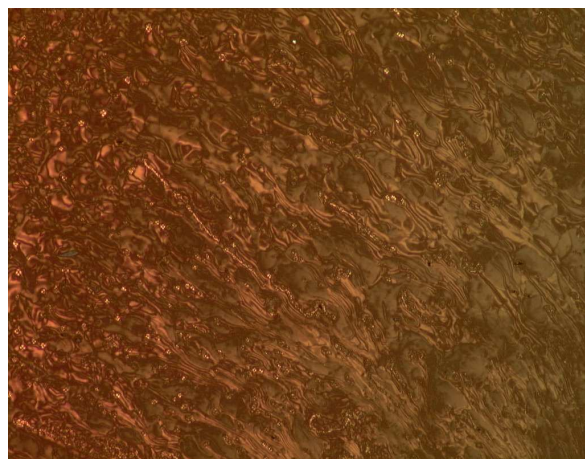


Figure 3.14 : Texture de la phase SmC du composé **33** à 121 °C.

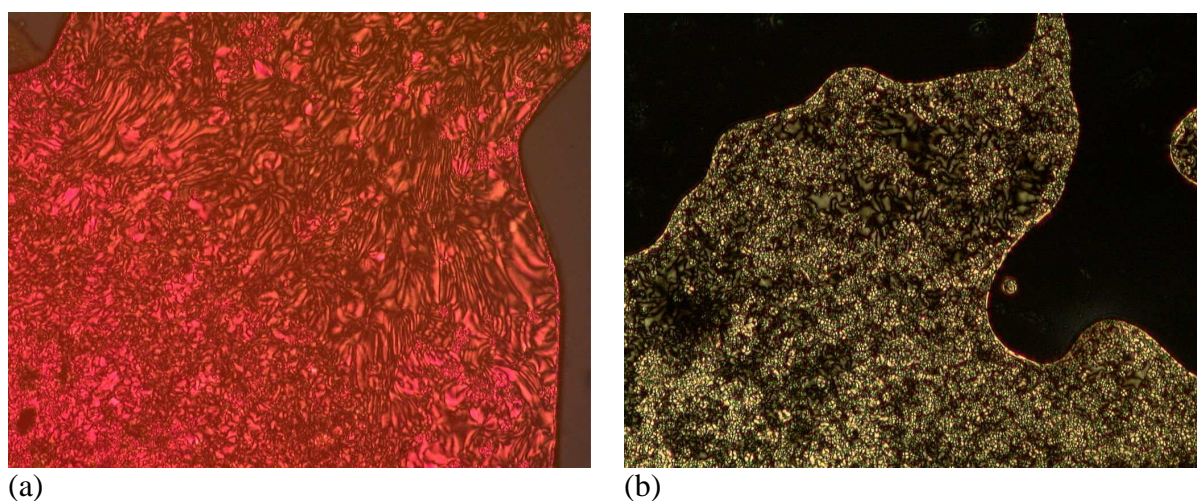


Figure 3.15 : Textures de la phase SmC du composé **32** à 156 °C (a) et du composé **28** à 157 °C (b).

En comparant les composés **28** et **32**, on observe que la suppression du phényle n'a pas beaucoup d'influence. Seule une baisse de quelques degrés de la température d'isotropisation et de fusion est observée lorsque le phényle n'est pas présent sur l'espaceur (composé **32**). Les résultats obtenus montrent que l'ajout du fullerène diminue la transition de phase et abaisse la température d'isotropisation (Figure 3.16), ceci est en accord avec les observations faites sur ce type de produits.^{25, 26} La déstabilisation est moins importante lorsque le dendrimère est de grande génération et éloigné du fullerène. La partie rigide qui correspond à l'ensemble fullerène et partie dendritique est trop volumineuse pour les composés **33** et **34** où le phénol est lié directement. Lorsque la chaîne intermédiaire est ajoutée, plus de souplesse est apportée à la molécule, la mésophase se forme alors plus facilement. Dans le cas du dendrimère de première génération avec une chaîne **26**, l'ensemble du dendrimère est trop souple ce qui entraîne une augmentation de la température d'isotropisation et une perte de mésophase.

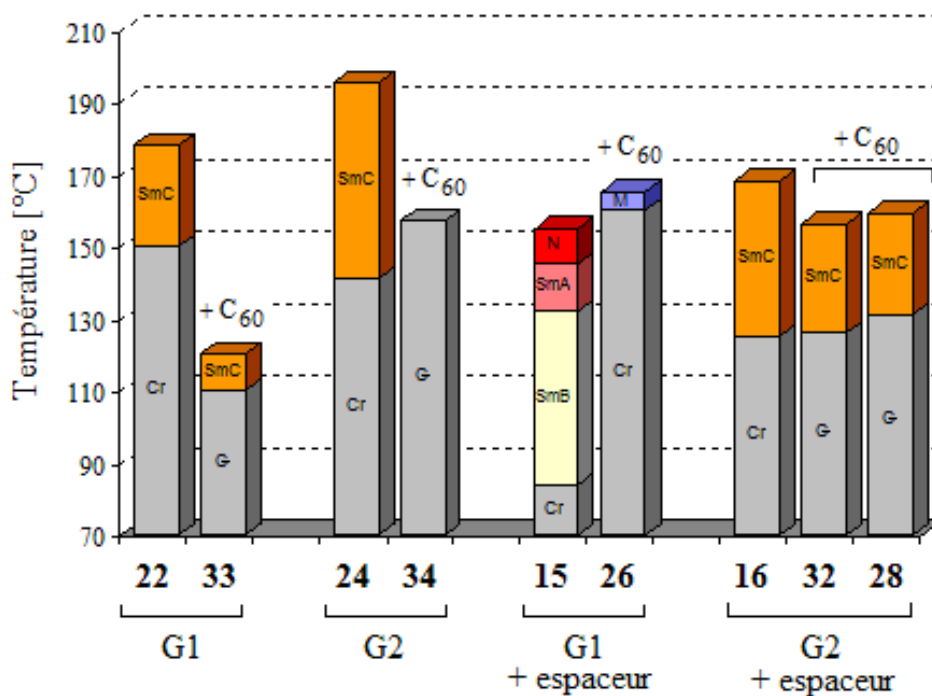


Figure 3.16 : Graphique comparant les propriétés mésomorphes du dendrimère avec celles de la fulléropyrrolidine mésomorphe correspondante.

En prenant comme comparaison les organisations des fulléropyrrolidines mésomorphes à mésogènes cyanobiphényles,¹⁷ et comme seuls des dendrimères de première et de deuxième génération ont été synthétisés, la première remarque à faire est que les mésogènes se placent certainement tous du même côté de la molécule au sein de la mésophase. Dans une phase SmC, les mésogènes sont inclinés. L'organisation doit ressembler à celle donnée dans la figure 3.17.

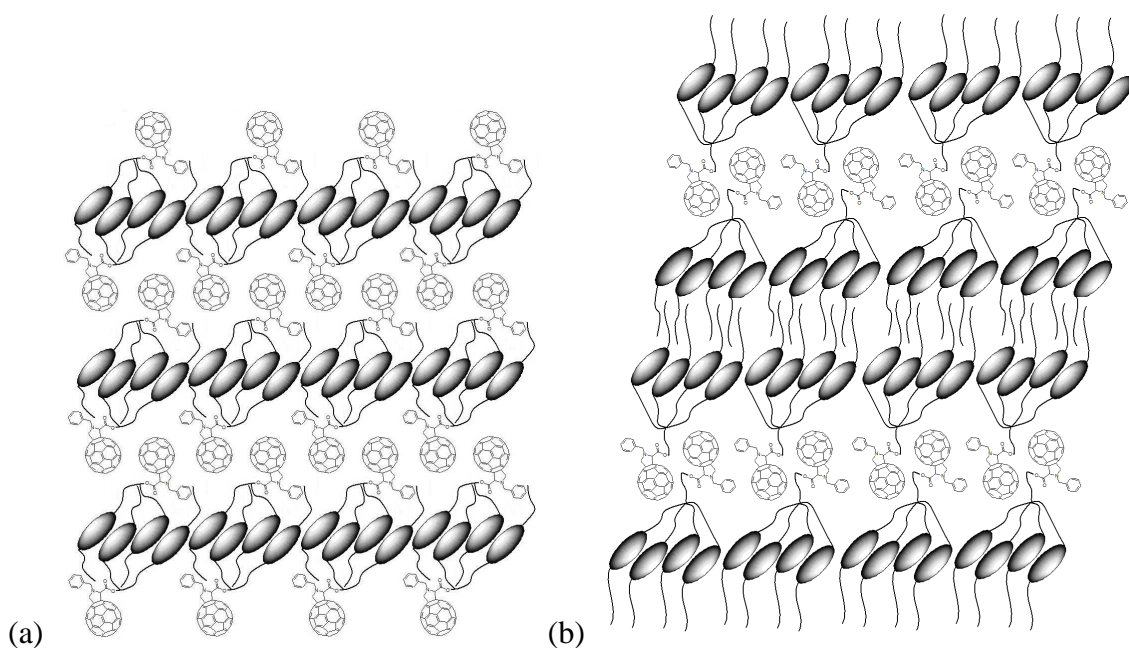


Figure 3.17 : Organisation de la phase SmC proposée pour 33 (a) et pour 28 et 32 (b).

3.2.4. Conclusion

Les principaux problèmes rencontrés lors de la synthèse de ce nouveau dendrimère sont dus aux faibles solubilités de certains intermédiaires (mésogène, phénols). Les études sur le mésomorphisme ont permis de dégager deux dendrimères qui peuvent donner des phases SmC avec le fullerène : le dendrimère de première génération **22** et le dendrimère de deuxième génération avec espaceur **16**. Les études du mésomorphisme ont aussi montré que l'augmentation de la génération du dendrimère permet d'augmenter la transition de phase et que l'ajout du fullerène a un fort effet de déstabilisation de la mésophase. Ces résultats sont cohérents avec les connaissances acquises sur ce type de produits.²⁵

3.3. Troisième dendrimère

3.3.1. Introduction

Dans le but d'obtenir des phases SmC sur de plus larges gammes de températures et d'augmenter la solubilité pour faciliter les synthèses, un nouveau dendrimère a été synthétisé. Ce dendrimère est identique au dendrimère décrit dans le paragraphe 3.2 à l'exception de deux points qui entraînent une plus grande flexibilité du mésogène. Tout d'abord, une fonction ester est ajoutée au milieu du biphenyle, puis une chaîne dodécyloxy est ajoutée en position ortho de la chaîne déjà présente (Figure 3.18).

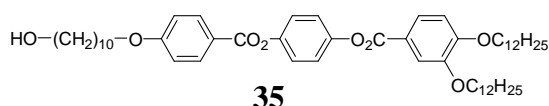


Figure 3.18 : Mésogène du troisième dendrimère.

Dans ce chapitre sont décrites la synthèse et la caractérisation du dendrimère jusqu'à la troisième génération (Figure 3.19), ainsi que celles de quelques fulléropyrrolidines.

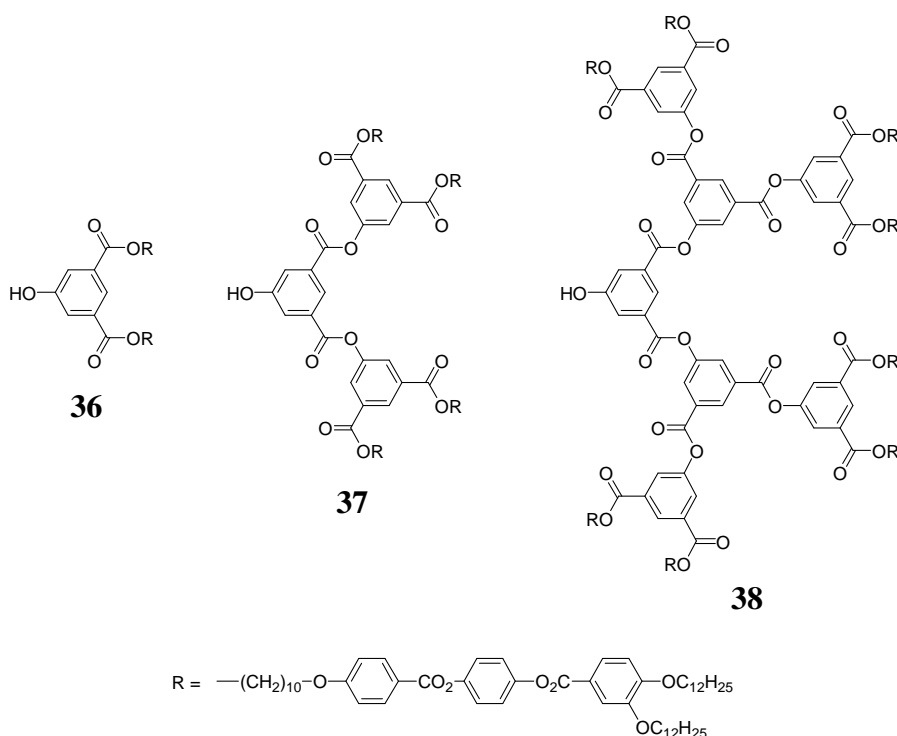


Figure 3.19 : Dendrimère de 1^{ère} (36), 2^{ème} (37) et 3^{ème} (38) génération.

3.3.2. Synthèse et caractérisation

Le composé 39 est obtenu par une double étherification de Williamson, en présence de K₂CO₃ et d'éther couronne 18C6, entre le 3,4-dihydroxybenzoate d'éthyle et le bromododécane. L'hydrolyse en milieu basique du composé 39 donne l'acide 40 (Schéma 3.15). Une seconde

méthode est également utilisée pour l'obtention du composé **40** à partir de l'acide 3,4-hydroxybenzoïque.⁴⁷ Elle consiste en la protection de la fonction acide par un méthyle, suivie de l'étherification des fonctions alcools et de la déprotection de la fonction acide qui donne le composé **40**.

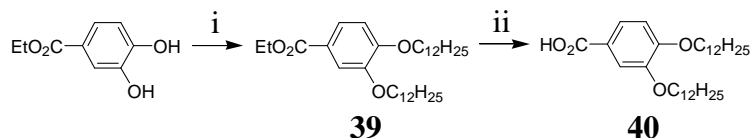


Schéma 3.15 : i) K_2CO_3 , 18C6, butan-2-one, reflux, 72 h, 84%;
ii) NaOH, EtOH, reflux, 16 h, 61%.

L'estérification entre l'acide **40** et le 4-benzyloxyphénol en présence de DCC et de DMAP, donne le composé **41**. La déprotection du composé **41** par hydrogénation catalytique avec du palladium sur charbon actif sous une pression de 4 bars d'hydrogène donne le phénol **42** (Schéma 3.16).⁴⁸

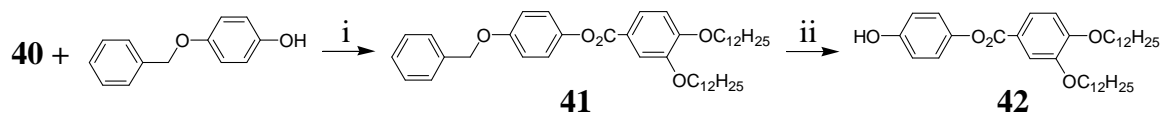


Schéma 3.16 : i) DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , t.a., 66 h, 98%;
ii) Pd/C, H_2 (4 bars), CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 89%.

L'estérification de l'acide **18** avec le phénol **42** en présence de DCC et de DMAP donne le mésogène **35** (Schéma 3.17).

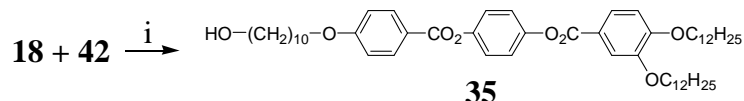
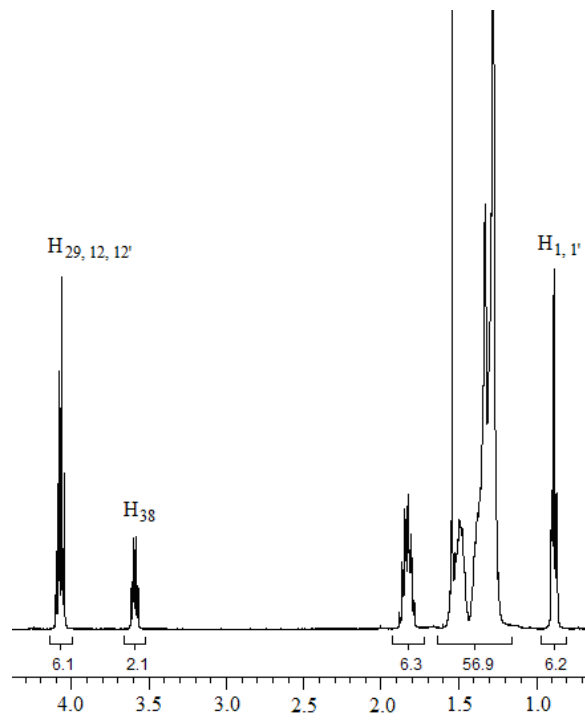
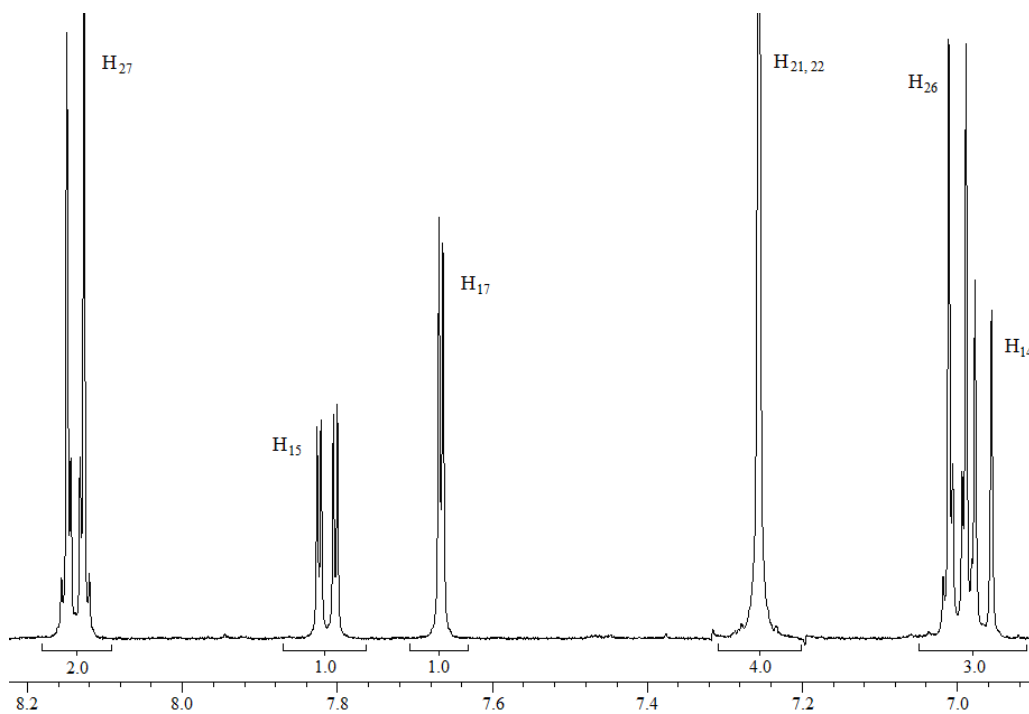
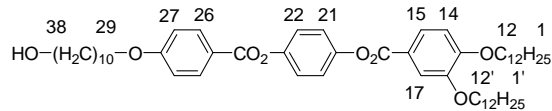


Schéma 3.17 : i) DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 86%.

Pour ce nouveau dendrimère, l'analyse RMN-¹H de la partie dendritique ne change pas. Seule l'analyse du nouveau mésogène est présentée ici. Le spectre RMN-¹H a été effectué dans le dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2) à cause d'un signal important situé à 7,26 ppm. Ce signal est un singulet qui intègre pour 4 H et qui correspond aux protons $H_{21,22}$ du cycle aromatique central. L'attribution des signaux est donnée dans la figure 3.20. Notons que les protons H_1 et $H_{1'}$ apparaissent chacun sous forme d'un triplet à 0,885 et 0,880 ppm. Notons également que le signal des protons H_{38} est visible à 3,59 ppm sous la forme d'un triplet dédoublé avec des constantes de couplages de 6,6 Hz pour le couplage avec les protons H_{37} et une constante de 5,4 Hz pour le couplage avec l'hydrogène de la fonction alcool.



(a)



(b)

Figure 3.20 : Spectre RMN-¹H du mésogène **35**.
 (a) Partie aliphatique. (b) Partie aromatique.

L'estérification entre le mésogène **35** et le diacide **11**, en présence de DCC et de DPTS, donne le dendrimère de première génération **43**, qui est déprotégé par le $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$, ou par le TBAF en présence d'AcOH glacial, pour donner le phénol **36** (Schéma 3.18).

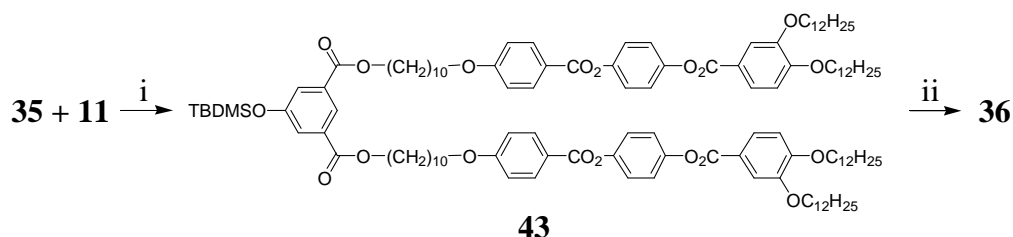


Schéma 3.18 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 90%; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$, eau, THF, 50°C , 24 h, 80%, ou AcOH glacial, TBAF, THF, t.a., 1 h, 94%.

De la même façon, le dendrimère de deuxième génération **44** est obtenu par estérification entre le phénol **36** et le diacide **11**. La déprotection du composé **44** donne le phénol **37** (Schéma 3.19).

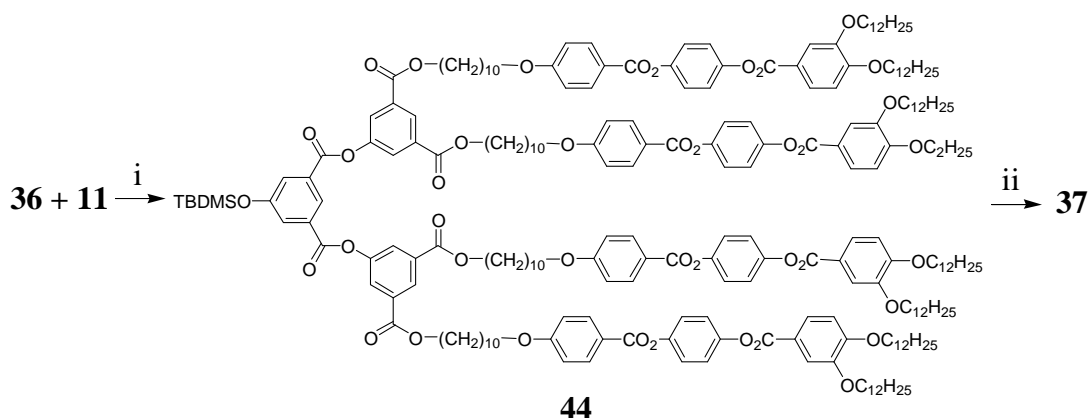


Schéma 3.19 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 77%; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$, eau, THF, 50°C , 24 h, 57%, ou AcOH glacial, TBAF, THF, t.a., 45 min, 75%.

L'estérification en présence de DCC et de DPTS du diacide **11** avec le phénol **37** donne le dendrimère de troisième génération **45** qui est déprotégé par le TBAF en présence d'AcOH glacial pour donner le phénol **38** (Schéma 3.20).

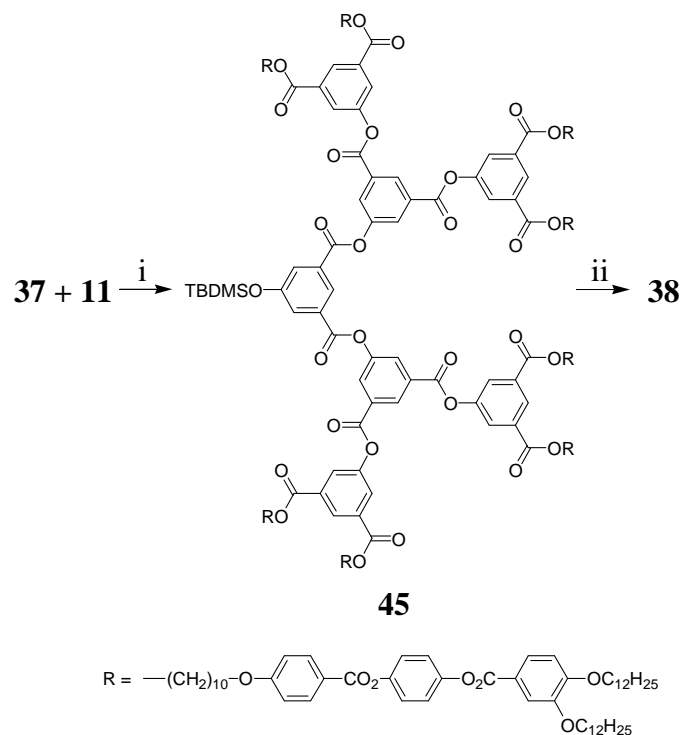


Schéma 3.20 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 66%;
ii) AcOH glacial, TBAF, THF, t.a., 45 min, 71%.

L'alcool **46** est obtenu par estérification entre l'acide **18** et le phénol **36** en présence de DCC et de DPTS. L'estérification entre l'alcool **46** et l'acide **31** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy donne la fulléropyrrolidine **47** (Schéma 3.21).

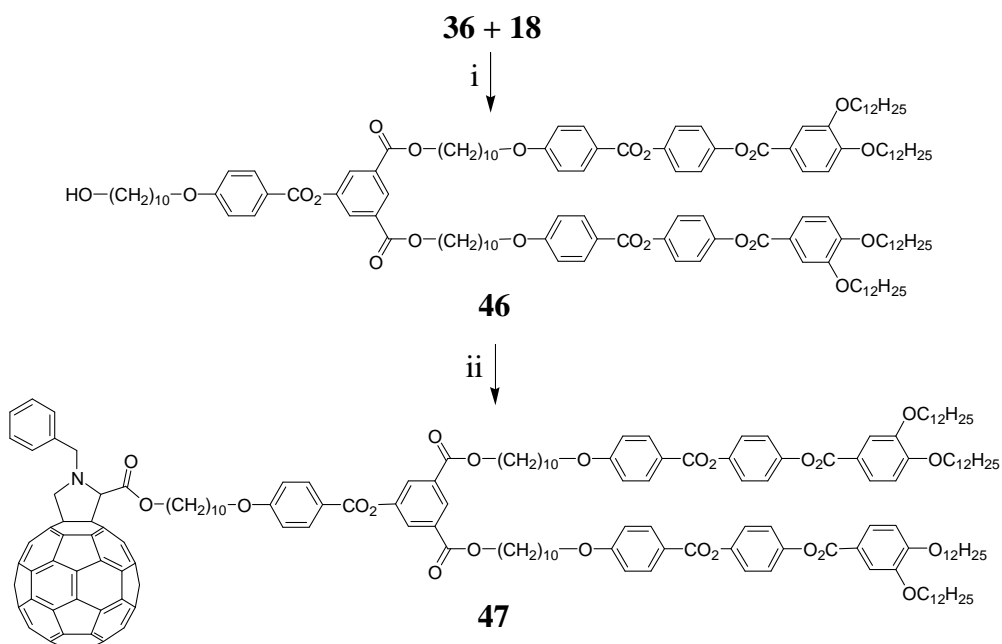


Schéma 3.21 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 55%;
ii) **31**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 64%.

L'oxydation de l'alcool **46** par le périodinane de Dess-Martin conduit à l'aldéhyde **48** qui est mis en présence de C₆₀ et de sarcosine pour donner, par une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire, la fulléropyrrolidine **49** (Schéma 3.22). L'oxydation douce de l'alcool en aldéhyde par le périodinane de Dess-Martin⁴⁹ a été préférée par rapport à la réaction d'estérification avec le 4-carboxybenzaldéhyde²⁵ pour l'obtention d'un aldéhyde car elle évite l'ajout d'un cycle aromatique et d'une fonction ester.

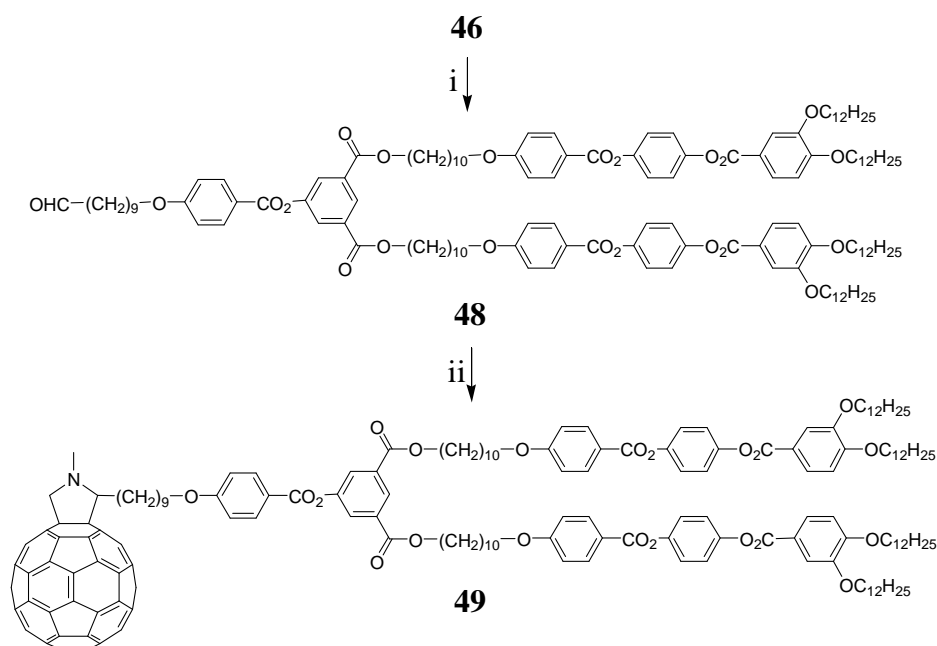


Schéma 3.22 : i) Périodinane de Dess-Martin, CH₂Cl₂, 30 °C, 5 h, 66%; ii) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, 22 h, 75%.

Le phénol **37** et l'acide **18** sont mis en présence de DCC et de DPTS pour donner l'alcool **50** par estérification. L'acide **31** est estérifié avec l'alcool **50** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy pour donner la fulléropyrrolidine **51** (Schéma 3.23).

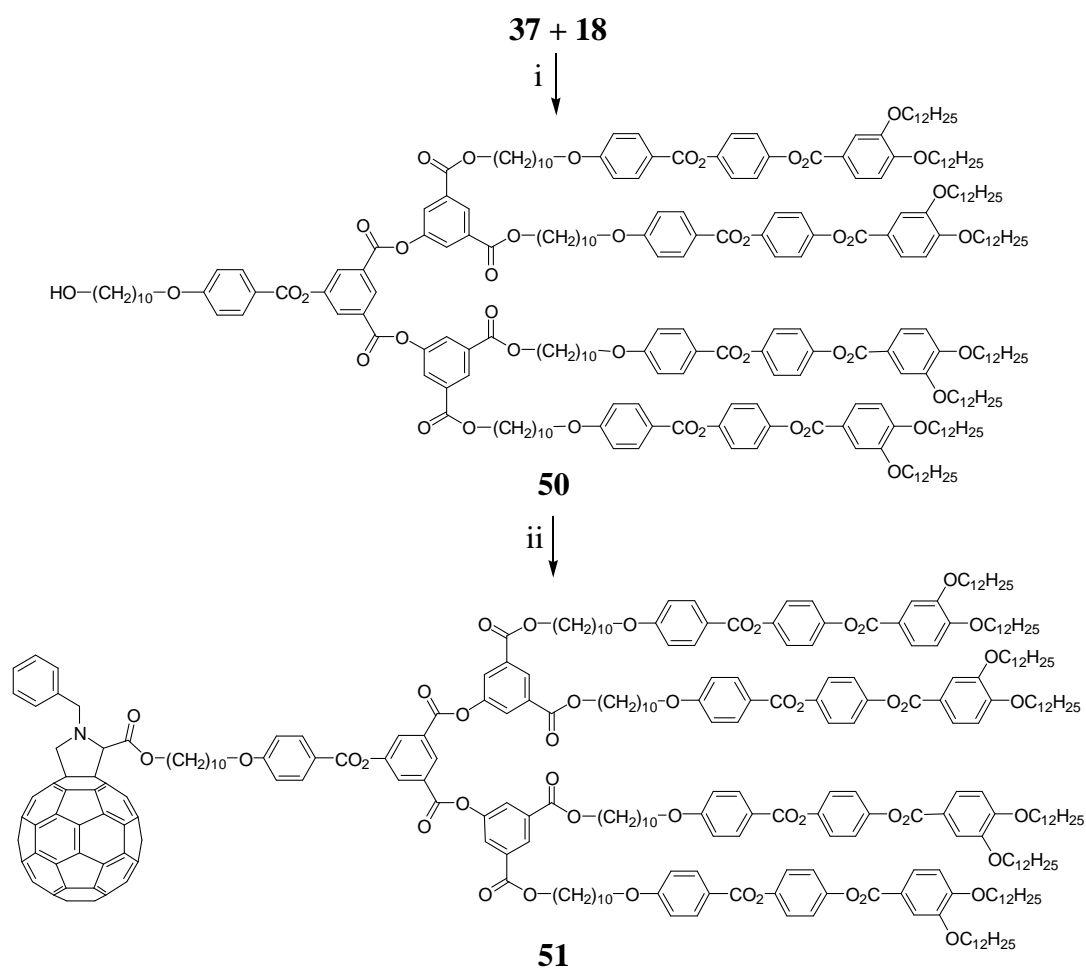


Schéma 3.23 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h, 83%; ii) **31**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 23 h, 64%.

3.3.3. Propriétés mésomorphes

Le tableau 3.4 regroupe les résultats des DSC et des observations au POM pour le mésogène **35** et les différentes variantes du dendrimère.

Tableau 3.4 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a du troisième dendrimère et de ses intermédiaires.

Composé	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
35	Cr \rightarrow I	109	93,5
43	Cr \rightarrow SmC	89	30,2
	SmC \rightarrow N	93	3,4
	N \rightarrow I	94	0,9
36	Cr \rightarrow I	131	84,3
46	^b Cr' \rightarrow Cr	79	13,5
	Cr \rightarrow I	120	60,6
48	Cr \rightarrow I	116	56,3
44	Cr \rightarrow M	91	2,6
	M \rightarrow I	115	15,8
37	G \rightarrow M	94	3,9
	M \rightarrow I	141	11,3
50	Cr \rightarrow M	85	7,7
	M \rightarrow M'	100	2,1
	M' \rightarrow SmA	107	0,8
	SmA \rightarrow I	121	7,0
45	G \rightarrow SmA	131	0,4
	SmA \rightarrow I	142	7,8
38	G \rightarrow M	154	3,8
	M \rightarrow I	158	8,1

^a Cr = phase cristalline, G = verre, I = liquide isotrope, SmA = phase smectique A, M, M' = phase non identifiée; ^b Cristallisation froide.

La première remarque à faire est que le mésogène choisi n'est pas mésomorphe. Des phases liquides-cristallines sont obtenues en formant la première génération du dendrimère. Le composé **43** présente en effet une phase N et une phase SmC dont les textures sont présentées dans la figure 3.21. Il faut ensuite attendre la deuxième génération pour obtenir à nouveau des mésophases. Les composés **44** et **37** présentent des phases liquides-cristallines non identifiées (Figure 3.22). La texture en coniques focales avec des zones homéotropes pour le composé **44** fait cependant penser à une phase colonnaire.

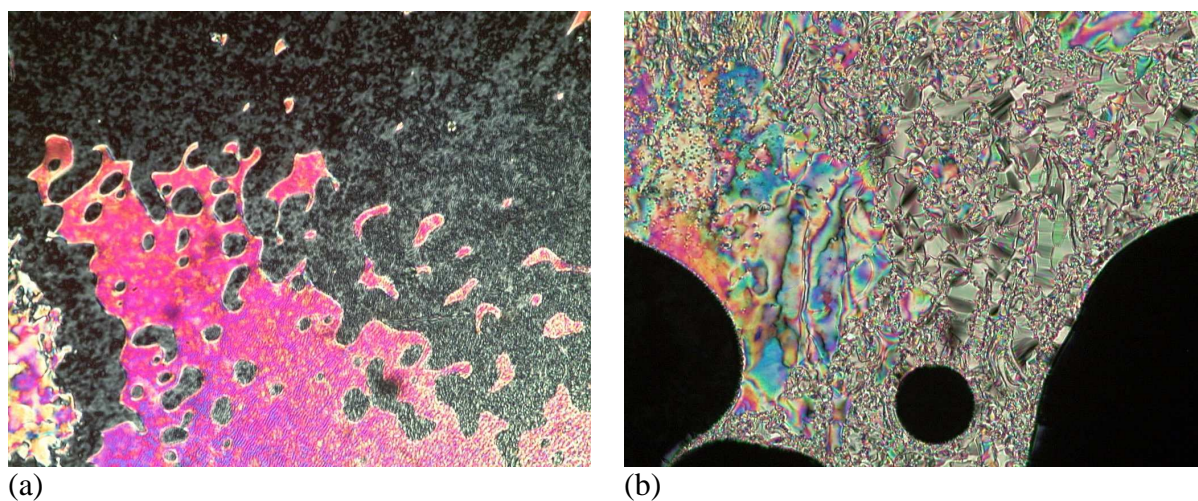


Figure 3.21 : Textures de la phase N (a) et de la phase SmC (b) du composé **43** à 92 °C.

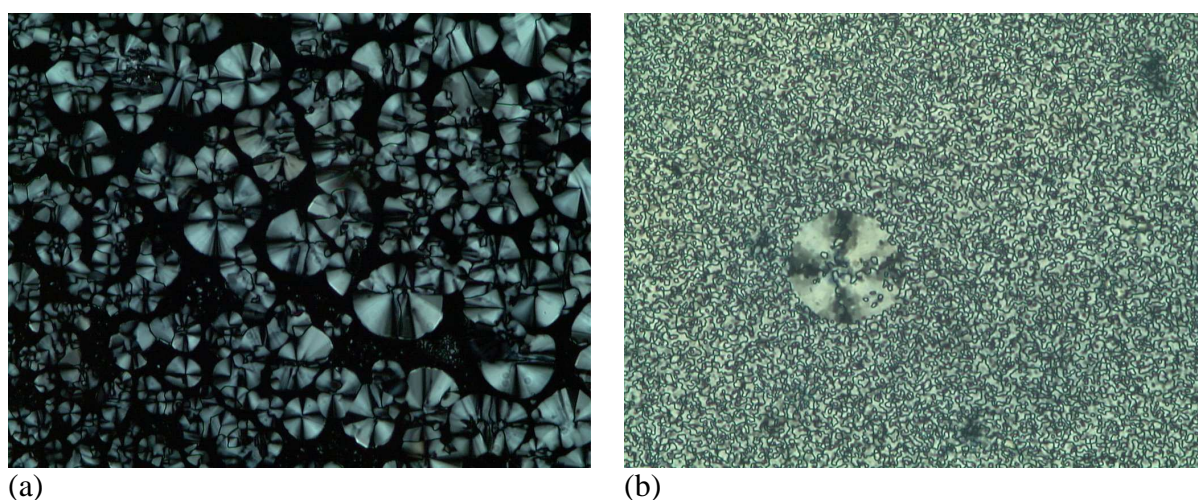


Figure 3.22 : Textures du composé **44** à 116 °C (a) et du composé **37** à 142 °C (b).

Le composé **50** possède une phase SmA dont une photographie de la texture en coniques focales est présentée dans la figure 3.23, ainsi que deux autres phases non-identifiées. Le passage à la troisième génération, avec le composé **45**, nous permet aussi d'observer une phase SmA dont la texture présentée dans la figure 3.23 montre des coniques focales et des zones homéotropes.

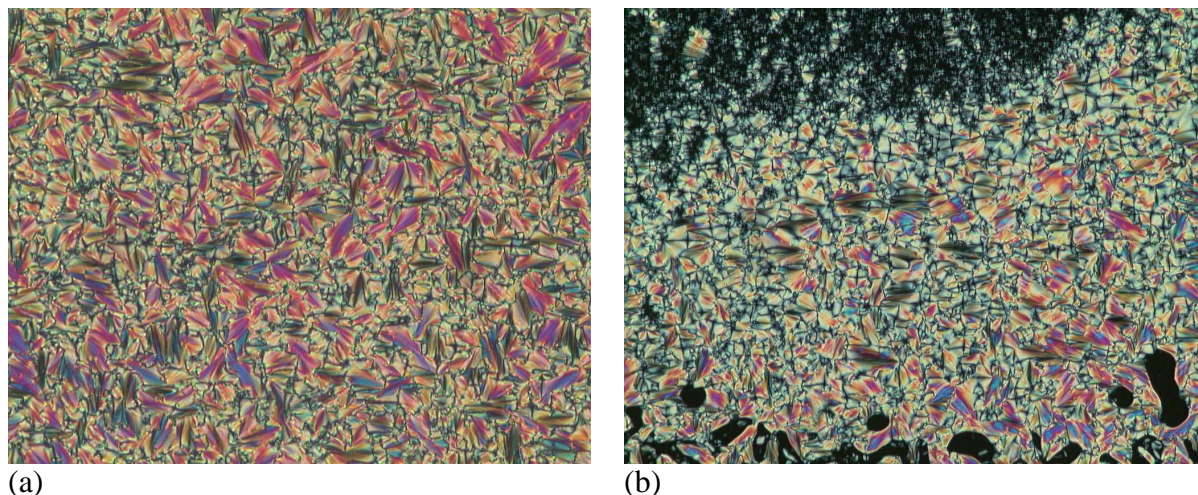


Figure 3.23 : Texture du composé **50** à 118 °C (a) et du composé **45** à 141 °C (b).

La texture de la phase non identifiée obtenue pour le dendrimère de troisième génération **38** est donnée dans la figure 3.24. Nous pouvons noter que les plages de températures des mésophases observées sont étroites dans la majorité des cas.

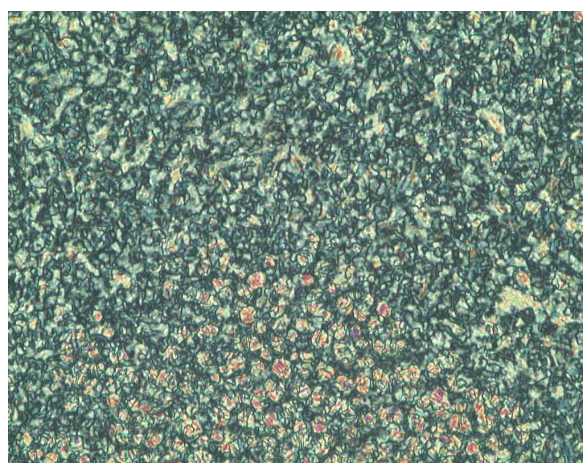


Figure 3.24 : Texture du composé **38** à 157 °C.

Il est intéressant de noter que le dendrimère de première génération protégé par le groupement tertibutyldiméthylsilyle présente des phases liquides-cristallines alors que le composé déprotégé n'a pas de mésophase. Le groupement protecteur augmente la partie rigide et diminue la polarité, ce qui aide à la formation de la mésophase. Les différences entre les composés protégés et déprotégés des dendrimères de deuxième et troisième génération sont également importantes. Les mésophases sont différentes et les plages de températures sont modifiées.

Le tableau 3.5 récapitule les résultats des observations au POM pour les fulléropyrrolidines.

Tableau 3.5 : Températures et enthalpies des transitions de phases^a des fulléropyrrolidines.

Composé	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
47	G \rightarrow I	104	16,5
49	G \rightarrow I	113	14,4
51	G \rightarrow SmA	100 ^b	/
	SmA \rightarrow I	128 ^b	/

^a G = verre, I = liquide isotrope, SmA = phase smectique A;
^b température déterminée au POM.

En ce qui concerne les composés du fullerène, seule la fulléropyrrolidine **51** a présenté une mésophase. La texture de la phase SmA observée présente des coniques focales et des zones homéotropes (Figure 3.25). Dans le cas des composés **47** et **49**, le dendrimère de première génération n'a pas suffit à rendre le fullerène liquide-cristallin.

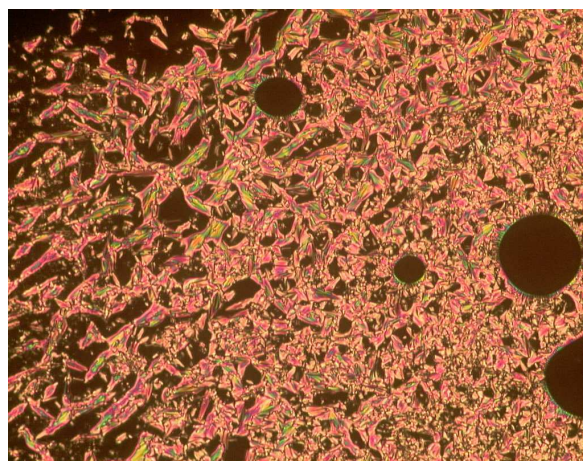


Figure 3.25 : Texture de la phase SmA du composé **51** à 118 °C.

L'organisation attendue des molécules au sein de la phase SmA pour le composé **51** doit être similaire à celle observée pour les fulléropyrrolidines avec le dendrimère cyanobiphényle de deuxième génération.²⁵ Dans ce cas, les mésogènes restent du même côté de la molécule et l'organisation est dépendante du fullerène. Deux organisations sont possibles : soit les mésogènes sont intercalés comme pour les dendrimères à terminaisons cyanobiphényles, soit uniquement les chaînes dodécyloxy. La mesure de la périodicité déterminée par RX permettrait de distinguer les deux organisations possibles.

3.3.4. Conclusion

La synthèse du troisième dendrimère n'a pas posé de problème. La solubilité a effectivement augmenté par rapport au dendrimère présenté dans le paragraphe 3.2. Cependant, ce dendrimère ne s'est pas avéré être un bon candidat pour l'obtention d'une phase SmC. Le mésogène conçu est beaucoup trop souple pour permettre la formation de cette mésophase. Les intermédiaires de ce nouveau dendrimère ont, par contre, présenté une grande diversité de phases liquides-cristallines.

4. Fulléropyrrolidines chirales mésomorphes

4.1. Les diastéréoisomères

4.1.1. Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse de quatre stéréoisomères de la fulléropyrrolidine qui servent de plateformes chirales (Figure 4.1), ainsi que la synthèse des fulléropyrrolidines mésomorphes chirales obtenues à partir de dendrimères achiraux décrits dans le chapitre précédent.

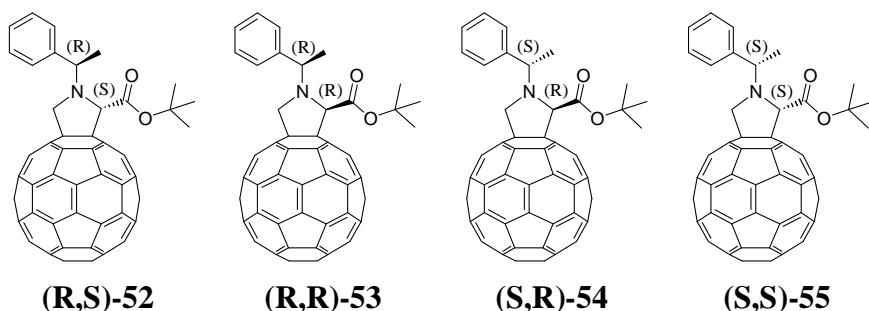


Figure 4.1 : Fulléropyrrolidines utilisées comme plateformes chirales.

Le premier dendrimère utilisé est le dendrimère mésomorphe N de deuxième génération **1** (paragraphe 3.1). Il permet de compléter la série de fulléropyrrolidines mésomorphes déjà existante.⁴²

Le composé **22** et le composé **16** sont utilisés pour générer des phases SmC* en raison des résultats obtenus sur les fulléropyrrolidines racémiques **28**, **32** et **33** (paragraphe 3.2).

Le dendrimère de deuxième génération **37** et le dendrimère de troisième génération **38** sont utilisés, même si les tests effectués avec des variantes de ce dendrimère avec une chaîne alcool (composés **46** et **50**) n'a pas permis d'obtenir de phase SmC avec des fulléropyrrolidines racémiques (paragraphe 3.3).

4.1.2. Synthèse et caractérisation

La première étape est la synthèse et la caractérisation des fulléropyrrolidines qui servent de plateformes chirales. La réaction d'alkylation entre la R-(+)- α -méthylbenzylamine, ou la S-(-)- α -méthylbenzylamine, et le bromoacétate de tertio-butyle donne respectivement les composés **56** et **57**. Une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le C₆₀, le paraformaldéhyde et le composé **56** donne les fulléropyrrolidines **(R,S)-52** et **(R,R)-53**. La réaction de cycloaddition avec le composé **57** donne les fulléropyrrolidines **(S,R)-54** et **(S,S)-55** (Schéma 4.1). Les composés obtenus pour chacune des réactions sont cités dans l'ordre d'éluion.

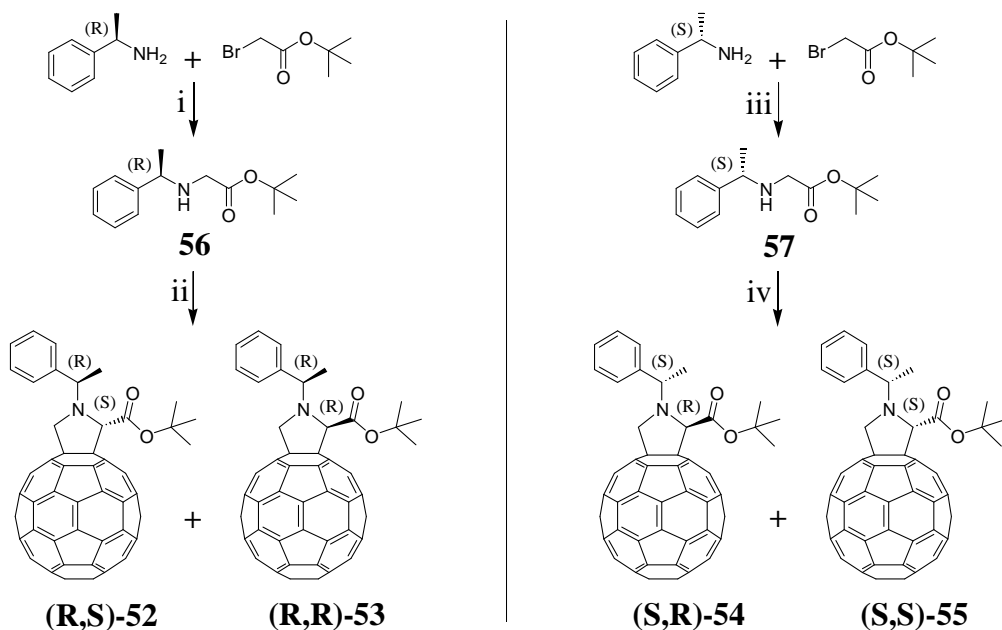


Schéma 4.1 : i) Et₃N, THF, t.a., 16 h, 66%; ii) C₆₀, (H₂CO)_n, toluène, reflux, 20 h, 27% pour (R,S)-52 et 22% pour (R,R)-53; iii) Et₃N, THF, t.a., 16 h, 63%; iv) C₆₀, (H₂CO)_n, toluène, reflux, 20 h, 25% pour (S,R)-54 et 22% pour (S,S)-55.

Les composés (R,S)-52 et (R,R)-53 ont déjà été synthétisés et caractérisés. L'analyse RMN-¹H suffit pour distinguer les deux diastéréoisomères; les spectres RMN-¹H des deux composés sont suffisamment différents. La configuration absolue du carbone asymétrique de la pyrrolidine a été résolue par Deschenaux *et al.*⁴² en utilisant les résultats de Prato *et al.*³⁶ et vérifiée par radiocristallographie du stéréoisomère (R,S)-52.

Un détail de l'analyse RMN-¹H des composés (S,R)-54 et (S,S)-55 est donné dans la figure 4.2 pour montrer la forte différence entre les spectres des deux diastéréoisomères. Le singulet correspondant au proton H₁ apparaît à 5,65 ppm pour (S,R)-54 alors qu'il apparaît à 4,87 ppm pour (S,S)-55. Dans le cas du composé (S,S)-55, le proton H₁ est plus proche du phényle que pour le composé (S,R)-54, ce qui entraîne un blindage du signal d'environ 1 ppm dû à l'effet de courant de cycle de l'aromatique. Les signaux des deux protons H₂ et H₂' apparaissent sous la forme d'un doublet chacun et sont déblindés pour (S,S)-55 par rapport à (S,R)-54. Le quadruplet observé pour le proton H₃ se retrouve quasiment à la même place pour les deux composés.

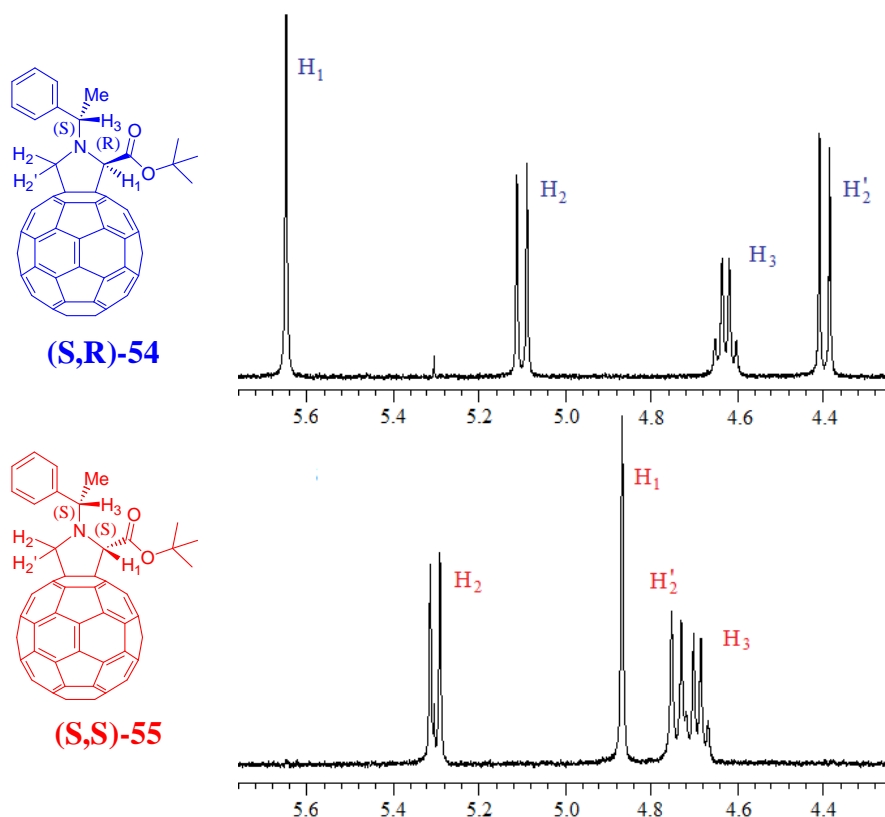


Figure 4.2 : Détail de la RMN-¹H des composés (S,R)-54 et (S,S)-55.

Pour visualiser la proximité du phényle par rapport au proton H₁ dans le cas du composé (S,R)-55, la conformation de chaque diastéréoisomère est déterminée par une méthode semi-empirique PM3 (Figure 4.3) à l'aide du logiciel Hyperchem en s'appuyant sur la radiocristallographie du composé (R,S)-52 et sur les NOESY1D des composés (S,R)-54 et (S,S)-55 effectuées par Julien Furrer. La distance calculée entre le proton H₁ et le phényle est de 5,52 Å pour (S,R)-54 et de 3,43 Å pour (S,S)-55.

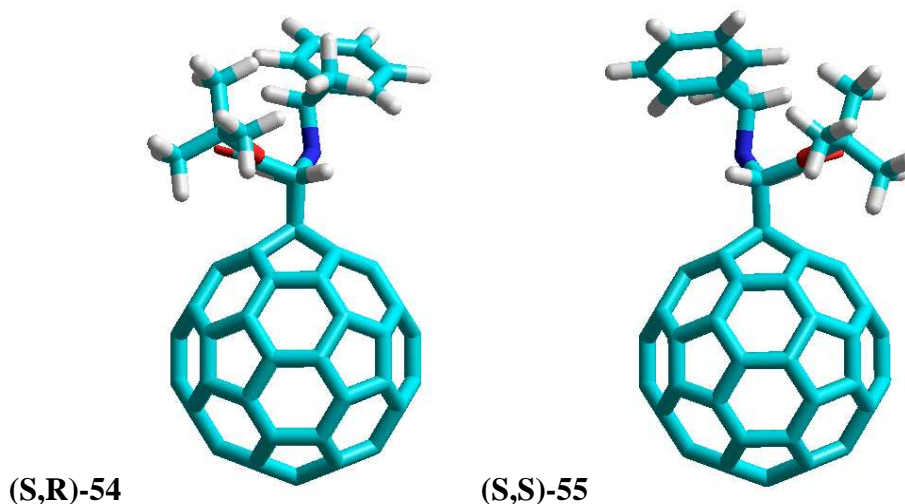


Figure 4.3 : Conformation la plus stable de (S,R)-54 et (S,S)-55.

La figure 4.4 montre le spectre de l'analyse UV-Visible des deux composés. Les maximums à 430 et 700 nm observés pour les deux composés sont des signaux caractéristiques de la fulléropyrrolidine.

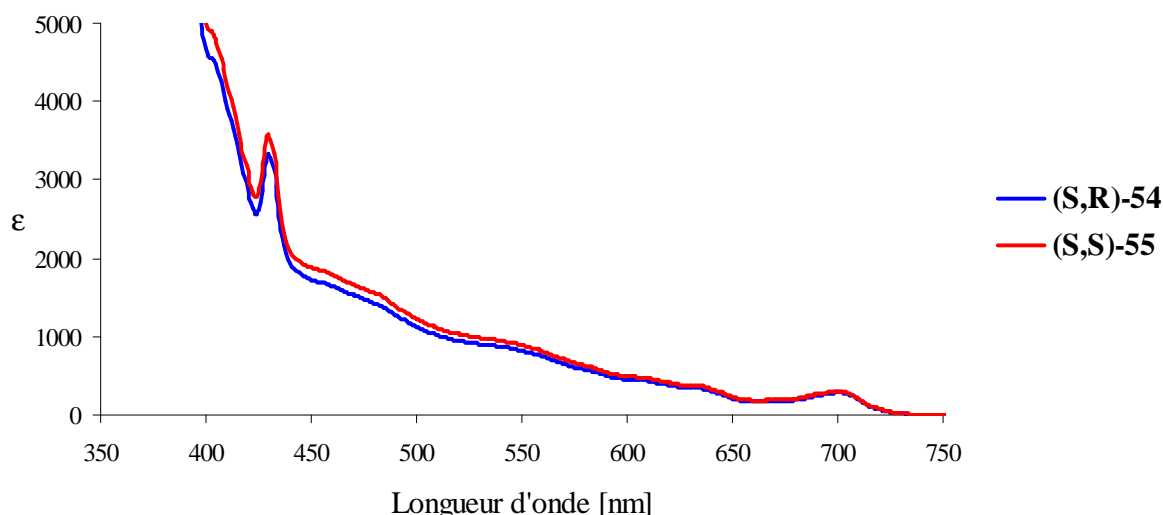


Figure 4.4 : Spectres UV-Visibles de **(S,R)-54** et **(S,S)-55**.

Les coefficients d'absorption molaire (ϵ) pour les longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : λ_{\max} et ϵ pour les fulléropyrrolidines **(S,R)-54** et **(S,S)-55**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
(S,R)-54	430	3330	701	291
(S,S)-55	430	3578	700	310

La figure 4.5 montre les spectres CD des composés **(S,R)-54** et **(S,S)-55**. Le maximum à 430 nm est le reflet de la configuration absolue du carbone asymétrique de la pyrrolidine.³⁶ Le maximum positif pour le composé **(S,R)-54** indique que le carbone asymétrique de la pyrrolidine a une configuration absolue R. Le maximum négatif observé pour le composé **(S,S)-55** confirme que la configuration absolue du carbone asymétrique de la pyrrolidine est S. Nous observons que les deux spectres obtenus sont quasiment images miroirs l'un par rapport à l'autre. Ce résultat signifie que le deuxième carbone asymétrique n'a que très peu d'influence sur les propriétés chiroptiques de la molécule.

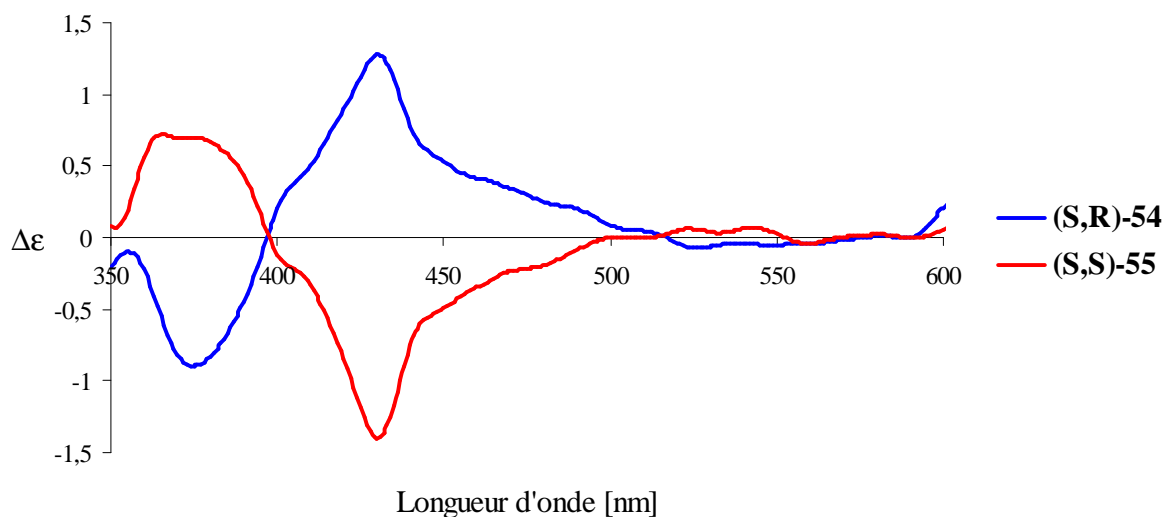


Figure 4.5 : Spectres CD de (S,R)-54 et (S,S)-55.

Une fois les quatre stéréoisomères obtenus et caractérisés, il est possible de greffer les dendrimères synthésés. Tout d'abord, le premier dendrimère est greffé sur les diastéréoisomères (S,R)-54 et (S,S)-55 pour compléter la série déjà existante.⁴² Le composé (S,R)-54 est déprotégé à l'aide d'acide trifluoroacétique (TFA). L'acide obtenu est estérifié avec le dendrimère de deuxième génération **1** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy pour donner la fulléropyrrolidine (S,R)-58 (Schéma 4.2).

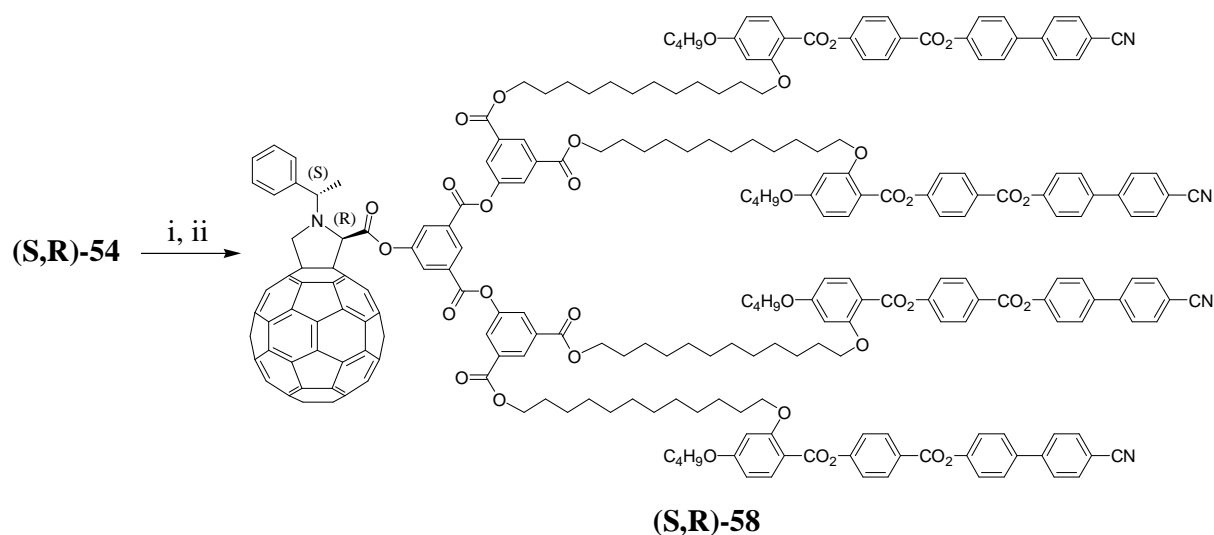


Schéma 4.2 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, quantitatif; ii) **1**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 47%.

La fulléropyrrolidine (S,S)-59 est obtenue de la même manière à partir de la fulléropyrrolidine (S,S)-55 (Schéma 4.3).

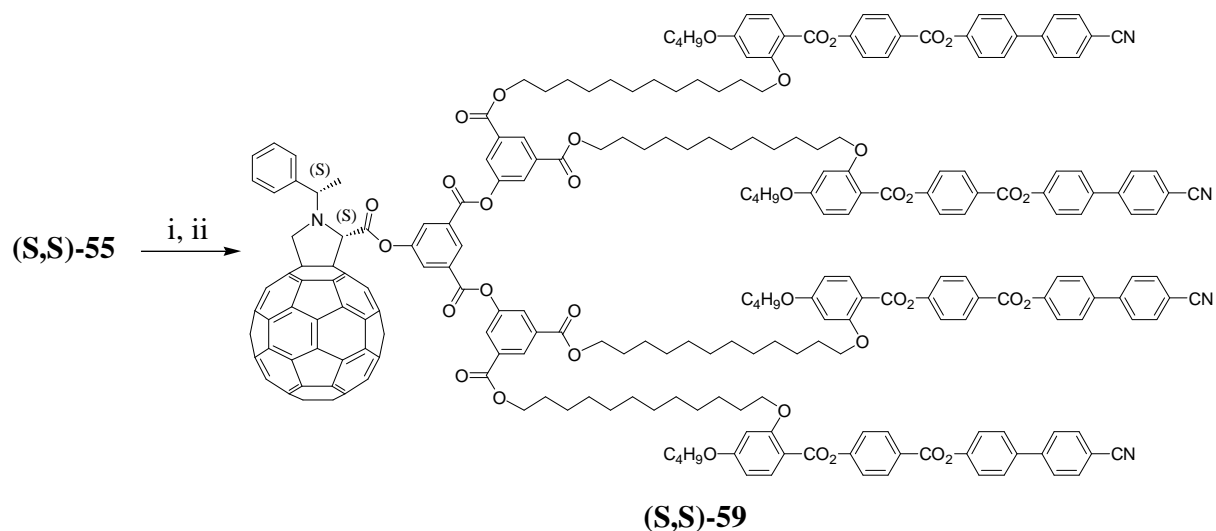


Schéma 4.3 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 16h, quantitatif; ii) **1**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 44%.

L'analyse des spectres UV-Visibles des composés **(S,R)-58** et **(S,S)-59** présentée dans le tableau 4.2 montre la présence de la fulléropyrrolidine. Les spectres CD présentés dans la figure 4.6 confirment que la stéréochimie est inchangée après la réaction d'estérification.

Tableau 4.2 : λ_{\max} et ϵ pour les fulléropyrrolidines **(S,R)-58** et **(S,S)-59**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
(S,R)-58	430	3330	697	316
(S,S)-59	430	3501	697	302

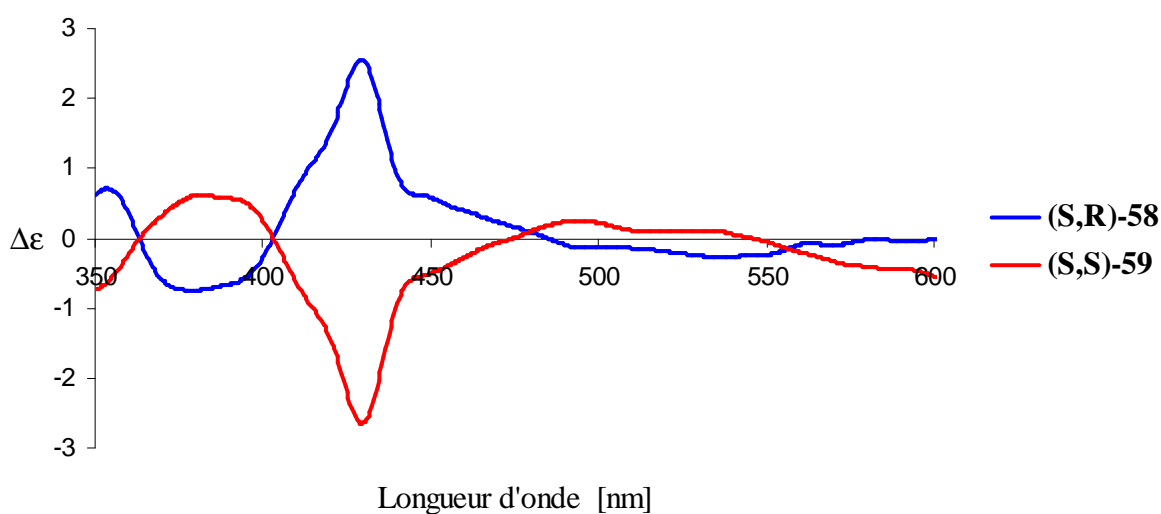


Figure 4.6 : Spectres CD de **(S,R)-58** et **(S,S)-59**.

Les quatre diastéréoisomères sont ensuite greffés sur le deuxième dendrimère. Ils sont tout d'abord greffés sur le dendrimère de première génération **22**, puis sur le dendrimère de deuxième génération **16** qui ont tous les deux présentés une phase SmC en présence de fullerène. Les composés **(R,S)-60**, **(R,R)-61**, **(S,R)-62** et **(S,S)-63** sont obtenus par estérification en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy du phénol **22** avec, respectivement, les fulléropyrrolidines **(R,S)-52**, **(R,R)-53**, **(S,R)-54** et **(S,S)-55** déprotégées à l'aide de TFA (Schéma 4.4).

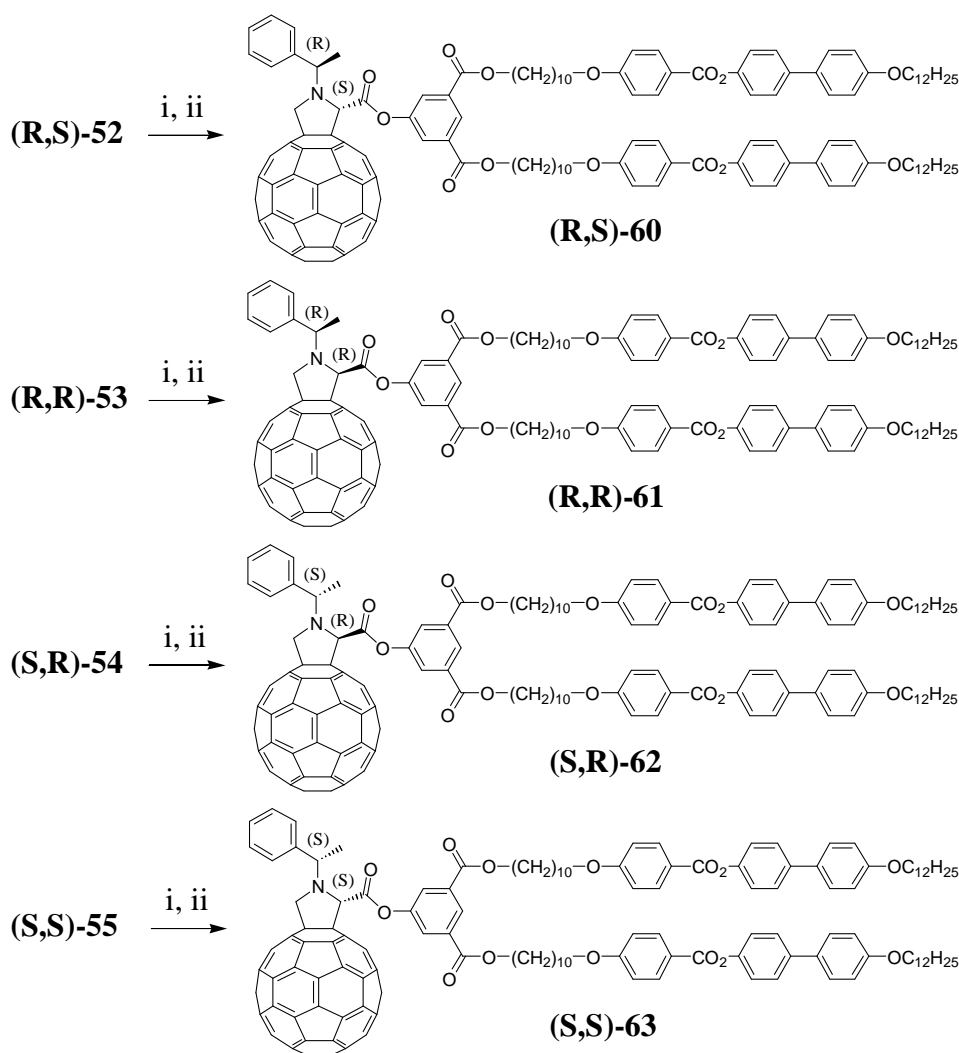


Schéma 4.4 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, quantitatif; ii) **22**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 22 h, 45% pour **(R,S)-60**, 46% pour **(R,R)-61**, 48% pour **(S,R)-62** et 51% pour **(S,S)-63**.

Les analyses des spectres UV-Visibles (Tableau 4.3) confirment la présence de la fulléropyrrolidine et les spectres CD (Figure 4.7) permettent de vérifier la configuration absolue du carbone asymétrique de la pyrrolidine. Pour vérifier la remarque faite à propos des spectres qui sont quasi-images miroirs l'un par rapport à l'autre, il suffit de comparer le spectre du composé **(R,S)-60** avec celui du composé **(S,S)-63**, et le spectre du composé **(R,R)-61** avec celui du composé **(S,R)-62**. Il en ressort que le spectre des composés **(R,S)-60** et **(S,S)-63** sont quasiment identiques. La même remarque est faite pour les composés **(R,R)-61** et **(S,R)-62**. Le carbone asymétrique de la fulléropyrrolidine est donc effectivement le centre de chiralité qui a le plus d'influence pour les propriétés chiroptiques de la molécule.

Tableau 4.3 : λ_{\max} et ϵ pour les composés **(R,S)-60**, **(R,R)-61**, **(S,R)-62** et **(S,S)-63**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
(R,S)-60	430	3756	698	341
(R,R)-61	430	3762	698	353
(S,R)-62	430	3756	698	338
(S,S)-63	430	3715	698	342

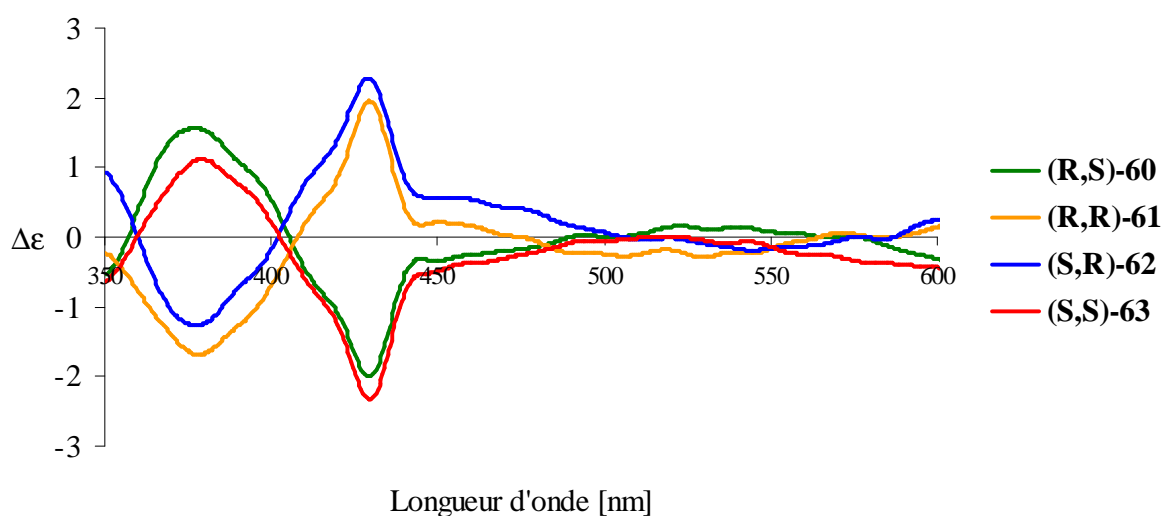


Figure 4.7 : Spectres CD de **(R,S)-60**, **(R,R)-61**, **(S,R)-62** et **(S,S)-63**.

Les composés **(R,S)-64**, **(R,R)-65**, **(S,R)-66** et **(S,S)-67** sont obtenus par estérification en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy de l'alcool **16** avec, respectivement, les fulléropyrrolidines **(R,S)-52**, **(R,R)-53**, **(S,R)-54** et **(S,S)-55** déprotégées à l'aide de TFA (Schéma 4.5). La purification des composés **(R,R)-65** et **(S,S)-67** est plus difficile que celle des composés **(R,S)-64** et **(S,R)-66**.

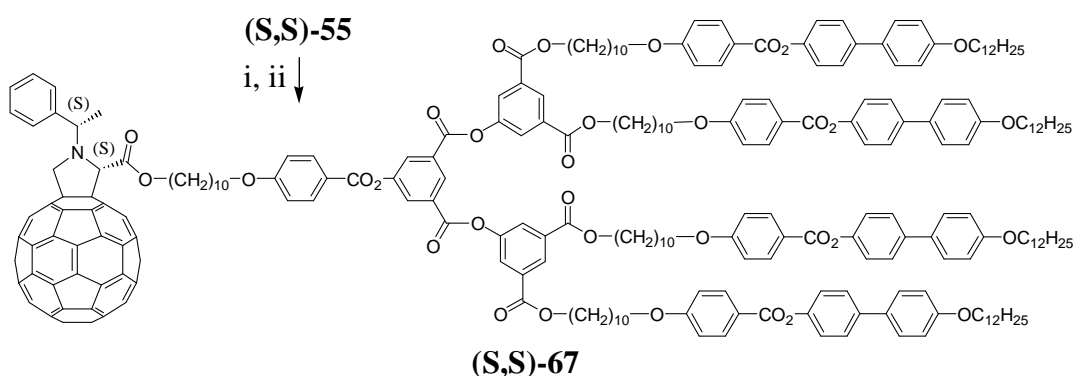
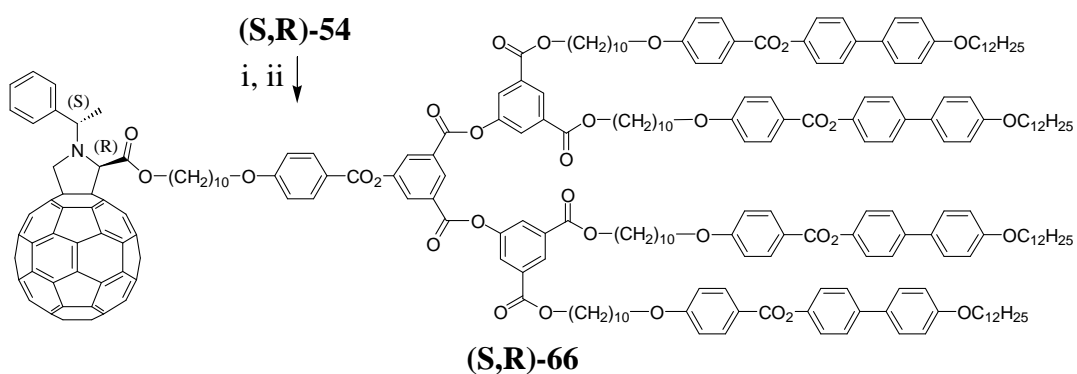
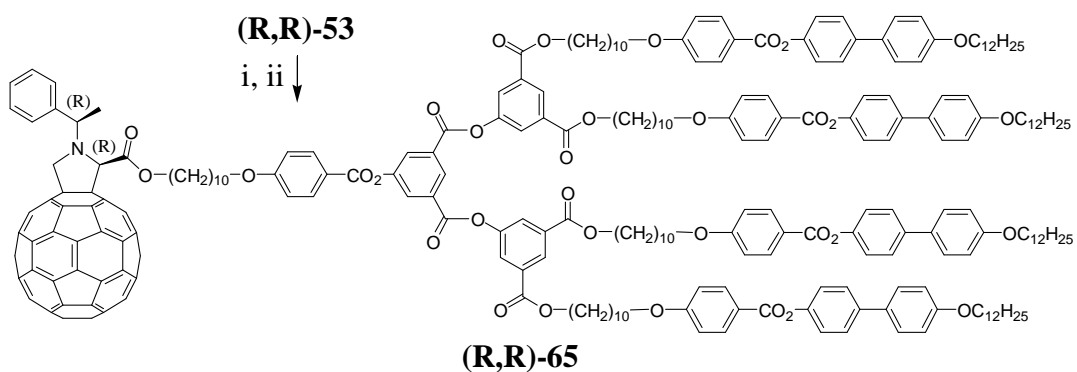
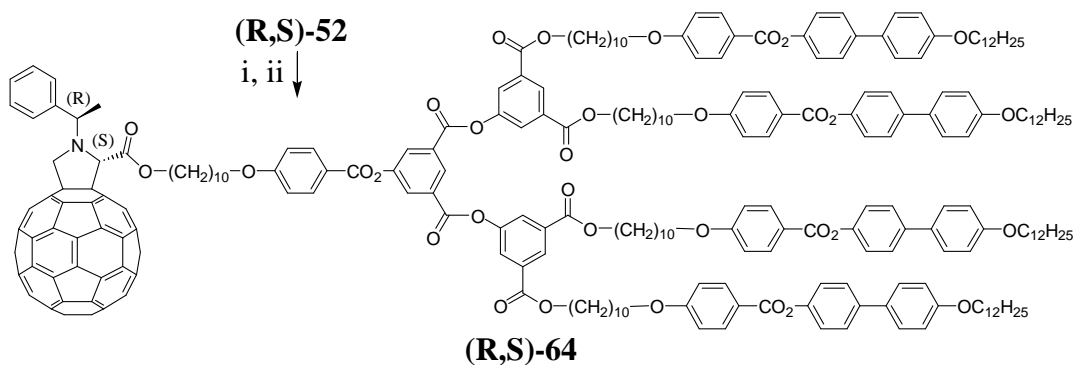


Schéma 4.5 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, quantitatif; ii) **16**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 71% pour **(R,S)-64**, 32% pour **(R,R)-65**, 65% pour **(S,R)-66** et 22% pour **(S,S)-67**.

Les analyses des spectres UV-Visibles (Tableau 4.4) montrent à nouveau les deux mêmes maximums sur ces quatre produits. Les spectres CD (Figure 4.8) confirment les observations faites pour les autres fulléropyrrolidines.

Tableau 4.4 : λ_{\max} et ϵ pour les composés **(R,S)-64**, **(R,R)-65**, **(S,R)-66** et **(S,S)-67**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
(R,S)-64	430	3537	701	100
(R,R)-65	430	3997	699	310
(S,R)-66	430	3907	700	579
(S,S)-67	430	4364	700	521

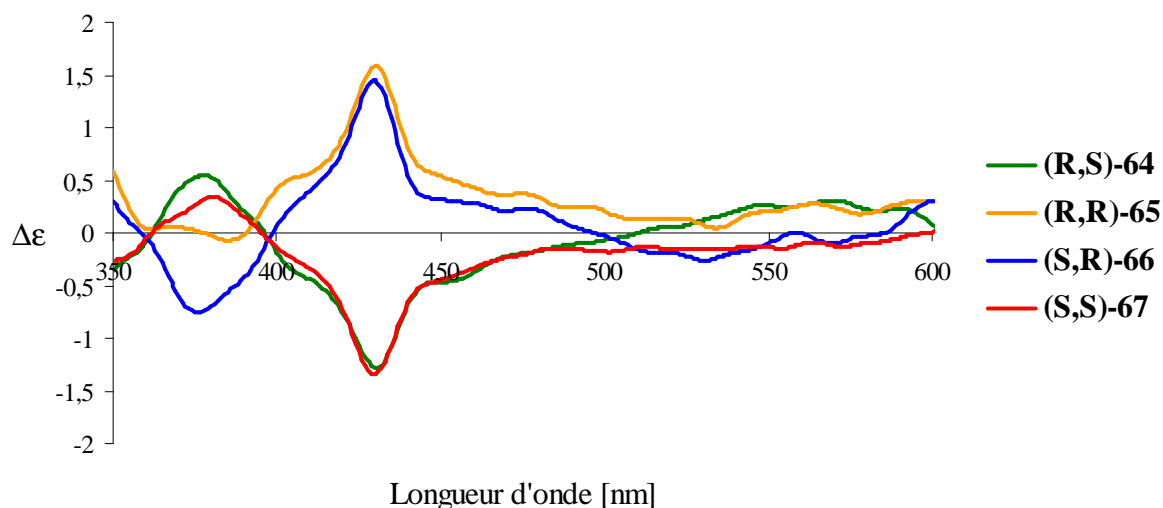


Figure 4.8 : Spectres CD de **(R,S)-64**, **(R,R)-65**, **(S,R)-66** et **(S,S)-67**.

La deuxième génération (composé **37**) et la troisième génération (composé **38**) du troisième dendrimère sont ensuite utilisées. Le dendrimère de deuxième génération **37** est estérifié en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy avec les diastéréoisomères **(R,S)-52** et **(R,R)-53** déprotégés par du TFA pour donner respectivement les fulléropyrrolidines **(R,S)-68** et **(R,R)-69** (Schéma 4.6). La purification de **(R,R)-69** est plus difficile que celle de **(R,S)-68** à l'image de la purification des composés **(R,R)-65** et **(S,S)-67**.

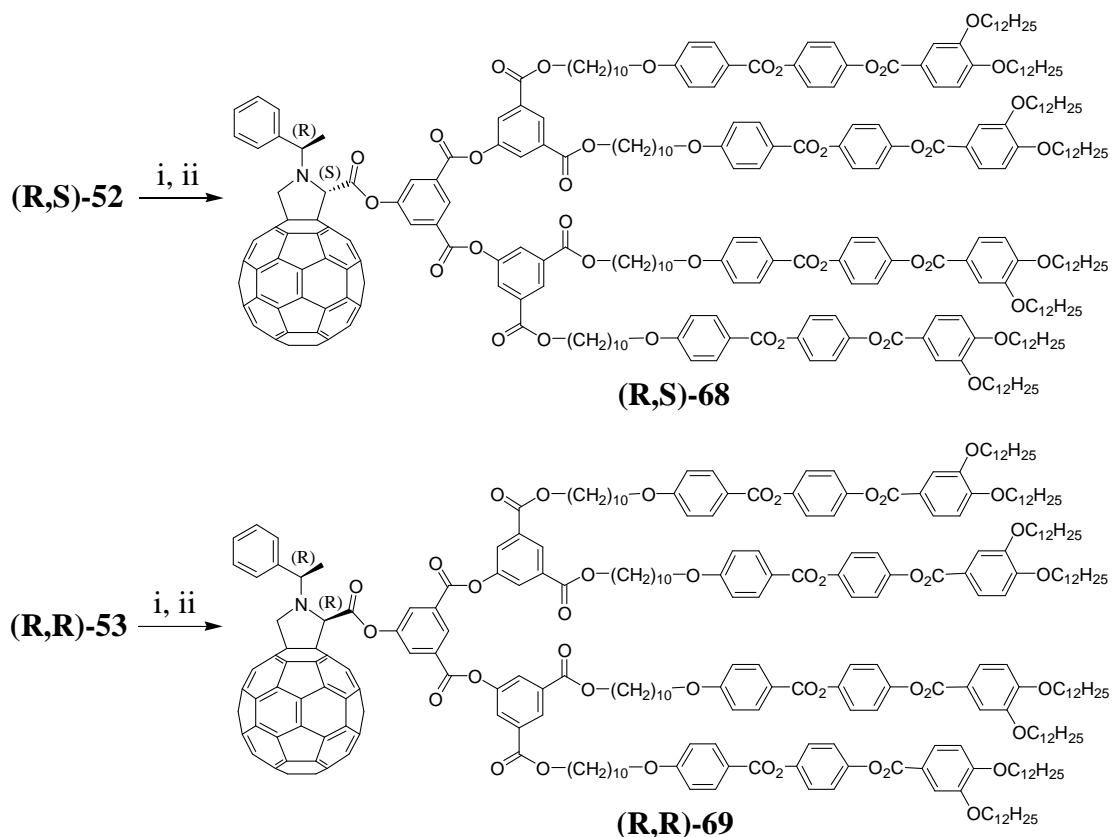


Schéma 4.6 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, quantitatif; ii) **37**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 37% pour **(R,S)-68** et 24% pour **(R,R)-69**.

L'analyse des spectres UV-Visibles (Tableau 4.5) et CD (Figure 4.9) sont en accord avec les résultats attendus.

Tableau 4.5 : λ_{\max} et ϵ pour les fulléropyrrolidines **(R,S)-68** et **(R,R)-69**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
(R,S)-68	430	3386	697	56
(R,R)-69	430	2710	697	17

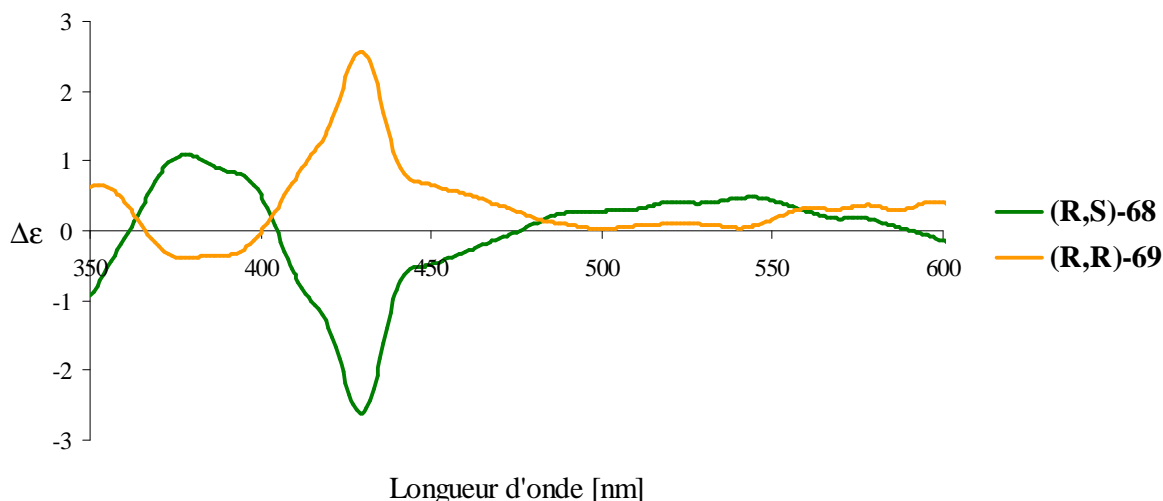


Figure 4.9 : Spectres CD de **(R,S)-68** et **(R,R)-69**.

De la même façon, l'estérification du dendrimère de troisième génération **38** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy avec les fulléropyrrolidines **(R,S)-52** et **(R,R)-53** déprotégées à l'aide de TFA donne respectivement les composés **(R,S)-70** et **(R,R)-71** (Schéma 4.7).

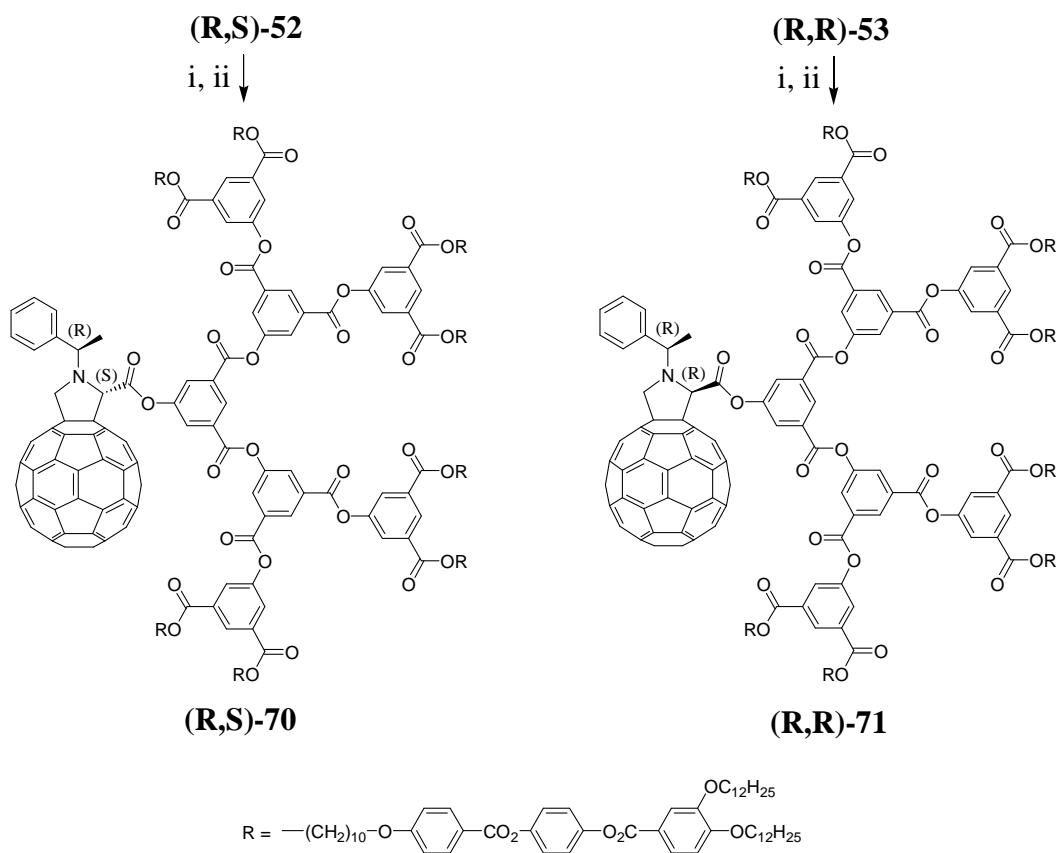


Schéma 4.7 : i) TFA, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, quantitatif; ii) **38**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 73% pour **(R,S)-70** et 64% pour **(R,R)-71**.

Les analyses des spectres UV-Visibles (Tableau 4.6) confirment à nouveau la présence de la fulléropyrrolidine et les spectres CD (Figure 4.10) montrent le même effet Cotton à 430 nm que pour les autres fulléropyrrolidines chirales.

Tableau 4.6 : λ_{\max} et ϵ pour les fulléropyrrolidines **(R,S)-70** et **(R,R)-71**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
(R,S)-70	430	3532	697	85
(R,R)-71	430	3551	697	117

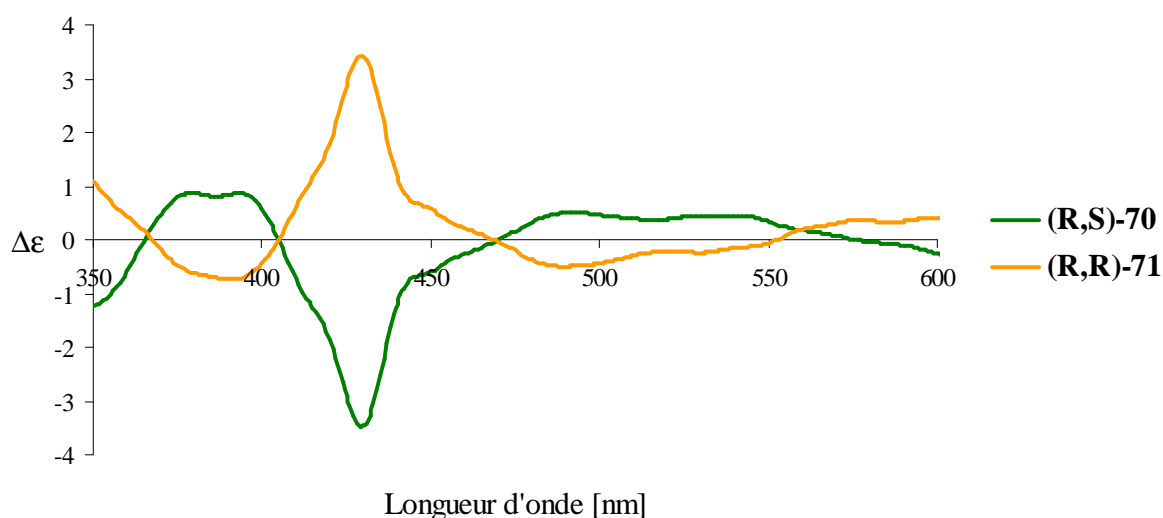


Figure 4.10 : Spectres CD de **(R,S)-70** et **(R,R)-71**.

4.1.3. Propriétés mésomorphes

Les valeurs présentées dans le tableau 4.7 indiquent les températures et enthalpies de transitions de phases pour les composés **(S,R)-58** et **(S,S)-59** qui sont du même ordre que les valeurs trouvées pour les composés déjà synthétisés par Deschenaux *et al.*⁴²

Tableau 4.7 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a pour les composés **(S,R)-58** et **(S,S)-59**.

Composé	Tg [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
(S,R)-58	71	N* \rightarrow I	106	0,2
(S,S)-59	74	N* \rightarrow I	106	0,4

^a I = liquide isotrope, N* = phase nématique chirale.

La figure 4.11 montre une texture de type Grandjean et une texture en « fingerprint », obtenues pour le composé **(S,R)-58**. La formation de la texture est très lente. Les textures présentées ont été photographiées après 48 h. Aucune texture caractéristique n'a été obtenue pour le composé **(S,S)-59** (Figure 4.12). A titre indicatif, la texture du stéréoisomère **(R,R)** synthétisé par Campidelli⁴² a été difficilement obtenue.

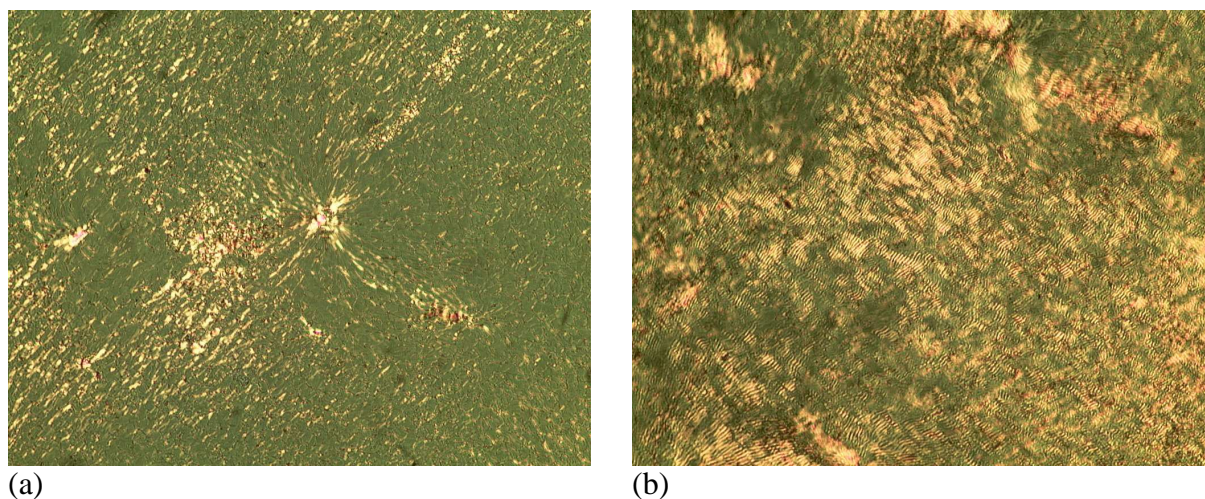


Figure 4.11 : Textures de type Grandjean (a) et en « fingerprint » (b) de la phase N* du composé **(S,R)-58** à 105 °C.



Figure 4.12 : Texture de la phase N* du composé **(S,S)-59** à 104 °C.

L'organisation au sein de la phase N* peut être comparée à celle des composés chiraux déjà synthétisés³⁰ qui présentent des phases N* et dont l'arrangement est donné dans la figure 1.13.

Le tableau 4.8 indique les températures et enthalpies de transitions de phases des fulléropyrrolidines mésomorphes obtenues à partir du deuxième dendrimère.

Tableau 4.8 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a pour les fulléropyrrolidines obtenues à partir du deuxième dendrimère.

Composé	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
(R,S)-60	G \rightarrow SmC*	113	3,4
	SmC* \rightarrow I	126	10,6
(R,R)-61	G \rightarrow SmC*	112	3,3
	SmC* \rightarrow I	126	10,1
(S,R)-62	G \rightarrow SmC*	113	3,3
	SmC* \rightarrow I	127	10,4
(S,S)-63	G \rightarrow SmC*	112	3,3
	SmC* \rightarrow I	126	9,9
(R,S)-64	G \rightarrow SmC*	130	4,8
	SmC* \rightarrow I	158	14,6
(R,R)-65	G \rightarrow SmC*	129	4,9
	SmC* \rightarrow I	157	14,3
(S,R)-66	G \rightarrow SmC*	129	4,9
	SmC* \rightarrow I	158	14,3
(S,S)-67	G \rightarrow SmC*	129	4,7
	SmC* \rightarrow I	159	14,1

^a G = verre, I = liquide isotrope, SmC* = phase smectique C chirale.

La figure 4.13 donne les textures obtenues pour les fulléropyrrolidines mésomorphes avec le dendrimère de première génération **22**. Des textures de type Schlieren sont observées pour les quatre stéréoisomères.

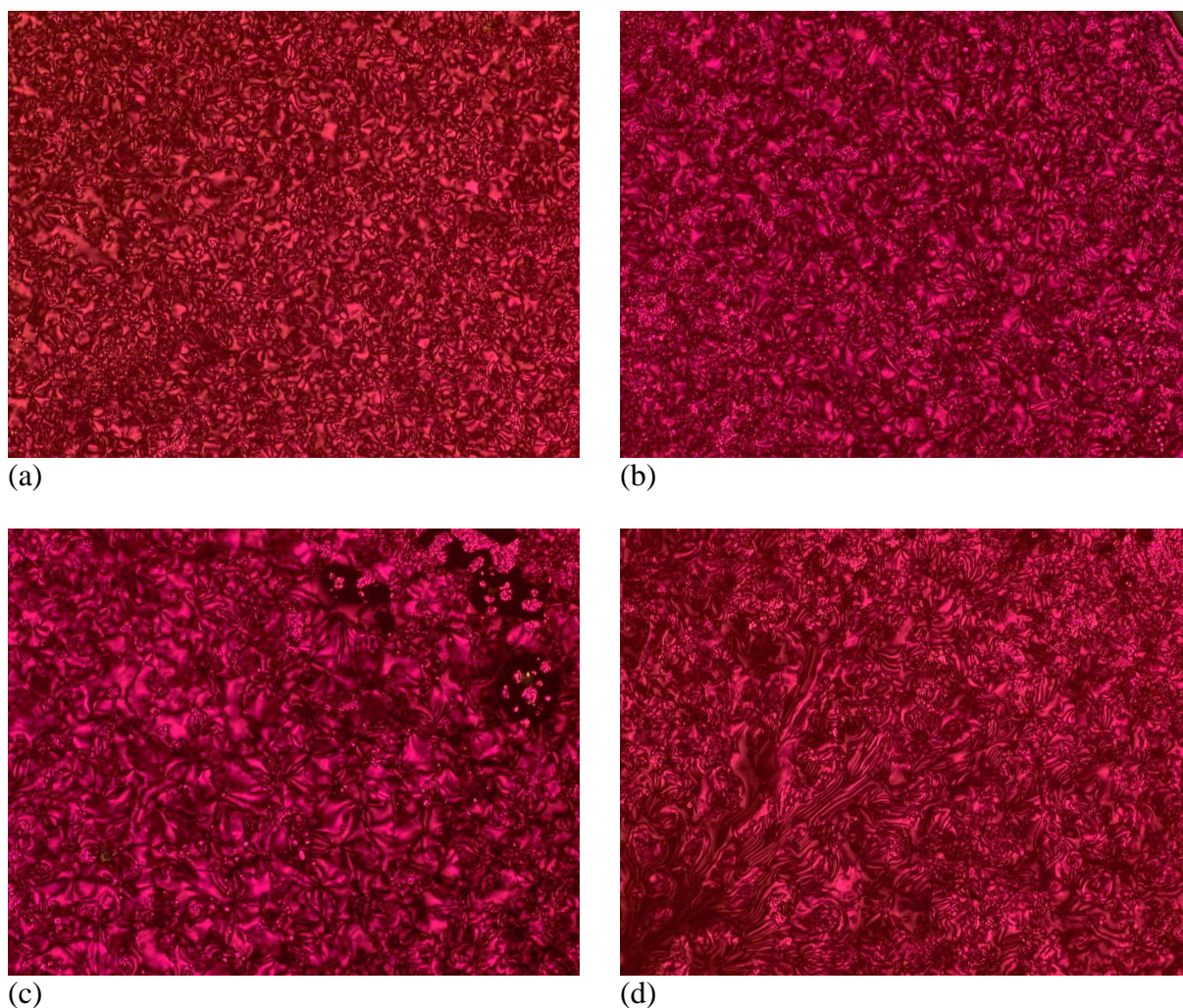


Figure 4.13 : Textures de la phase SmC* de **(R,S)-60** à 125 °C (a), **(R,R)-61** à 125 °C (b), **(S,R)-62** à 127 °C (c) et **(S,S)-63** à 124 °C (d).

En comparant les DSC des quatre stéréoisomères données au deuxième chauffage et au deuxième refroidissement (Figure 4.14) une pente est visible pour les stéréoisomères **(R,R)-61** et **(S,S)-63** qui n'apparaît pas pour les stéréoisomères **(R,S)-60** et **(S,R)-62**. Des études de rhéologie seraient utiles pour étudier ce phénomène.

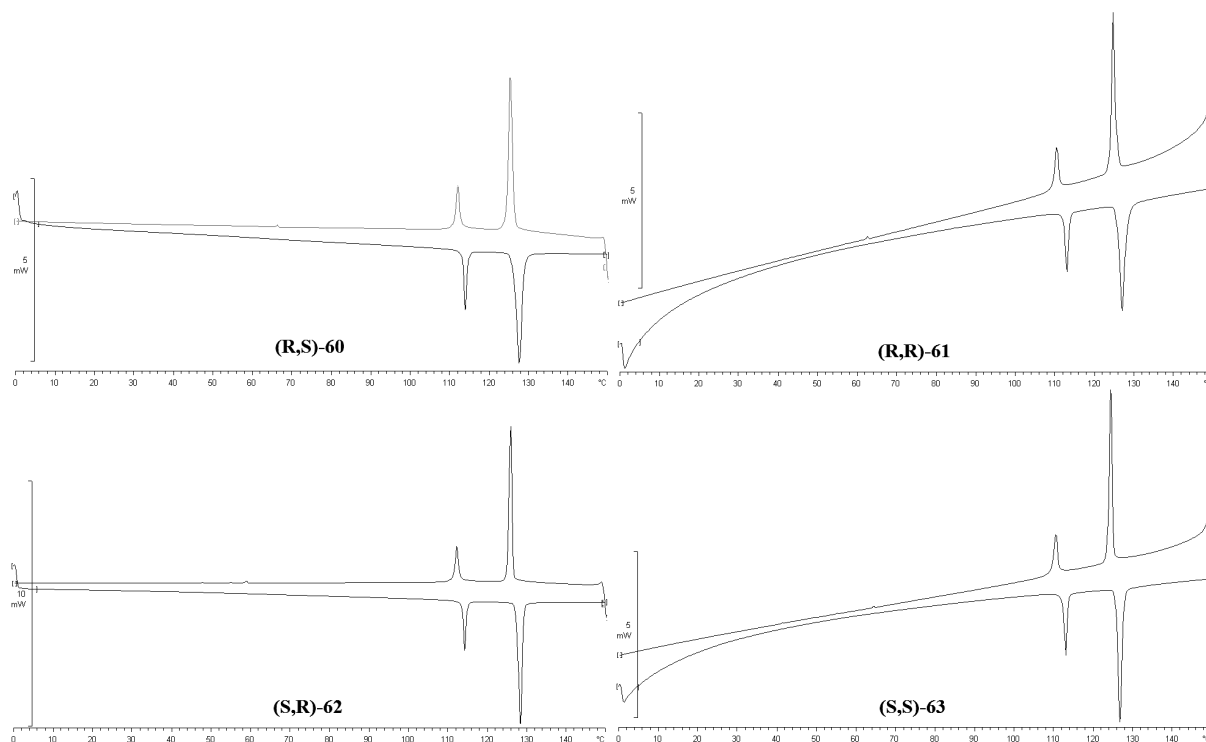


Figure 4.14 : DSC des composés (R,S)-60, (R,R)-61, (S,R)-62 et (S,S)-63.

Dans le but de regarder s'il existe une relation entre la pente observée sur la DSC et la proportion de chaque diastéréoisomère, deux mélanges entre les composés **(S,R)-62** et **(S,S)-63** sont effectués. Dans le mélange **A** est mis 32% de **(S,R)-62** et 68% de **(S,S)-63**. Dans le mélange **B** est mis 62% de **(S,R)-62** et 38% de **(S,S)-63**. Le deuxième refroidissement a été choisi arbitrairement pour la comparaison. Le résultat de la comparaison des DSC est donné dans la figure 4.15. Curieusement, le mélange pour lequel la pente la plus grande est observée est le mélange **B** où le composé **(S,R)-62** est en excès ce qui est le résultat inverse de celui attendu. Les spectres CD des mélanges sont effectués pour vérifier la composition des mélanges (Figure 4.16). Le pourcentage de **(S,R)-62** calculé à partir du $\Delta\epsilon$ donne 31% pour le mélange **A** et 60% pour le mélange **B**, les valeurs sont proches des valeurs calculées à partir des masses pesées.

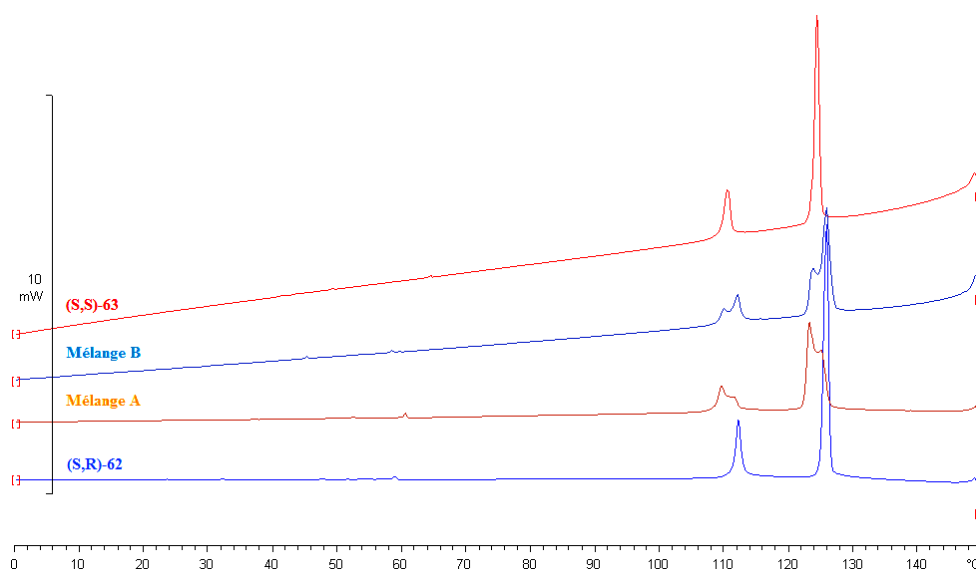


Figure 4.15 : Comparaison des DSC de (S,R)-62 et (S,S)-63 avec celles des mélanges A et B.

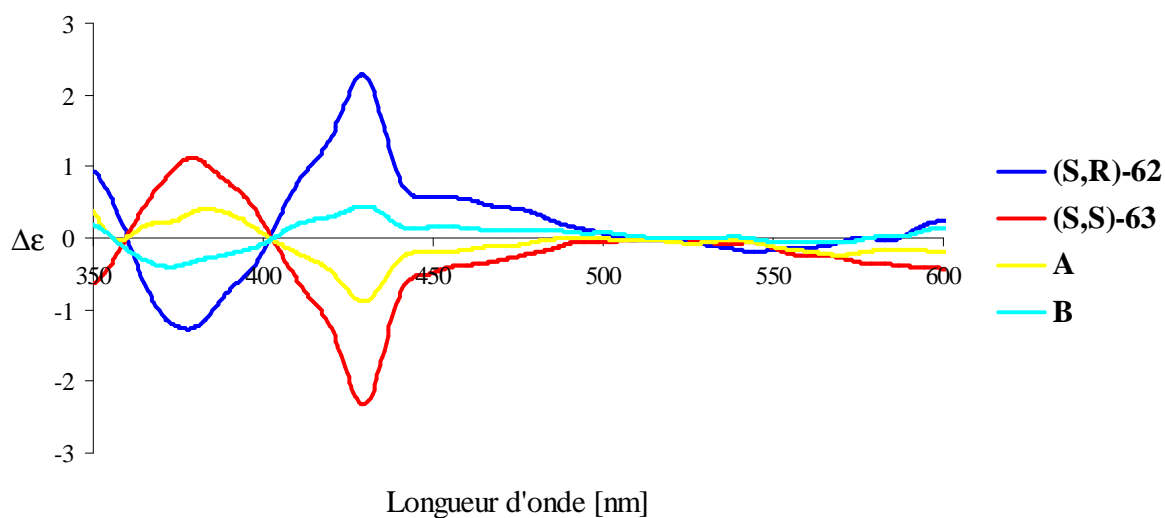


Figure 4.16 : Spectre CD des composés (S,R)-62 et (S,S)-63 et des mélanges A et B.

En regardant de plus près le mélange A, par exemple, les deux pics distincts correspondant aux transitions de phases pour chaque diastéréoisomère ont tendance à ne former plus qu'un seul pic plus large au fur et à mesure des chauffages et des refroidissements successifs du mélange (Figure 4.17). Les propriétés mésomorphes du mélange de diastéréoisomères diffèrent des propriétés de chaque diastéréoisomère pris séparément. Il est donc important de travailler avec des produits optiquement purs.

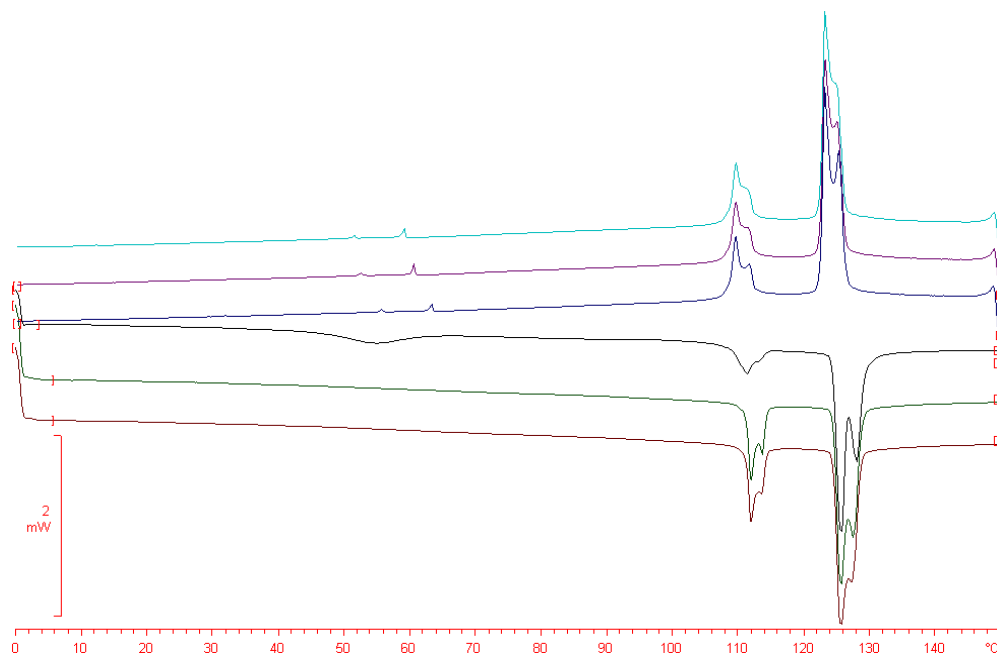


Figure 4.17 : Détail de la DSC du mélange A.

Dans la figure 4.18, sont données les textures de type Schlieren observées pour les quatre stéréoisomères de la fulléropyrrolidine à laquelle est ajouté le dendrimère de deuxième génération **16**. Les textures sont plus faciles à former que dans le cas du dendrimère de première génération en raison de la différence de viscosité liée à la présence de la chaîne flexible entre la fulléropyrrolidine et le dendrimère et au fait que le dendrimère est de génération supérieure.

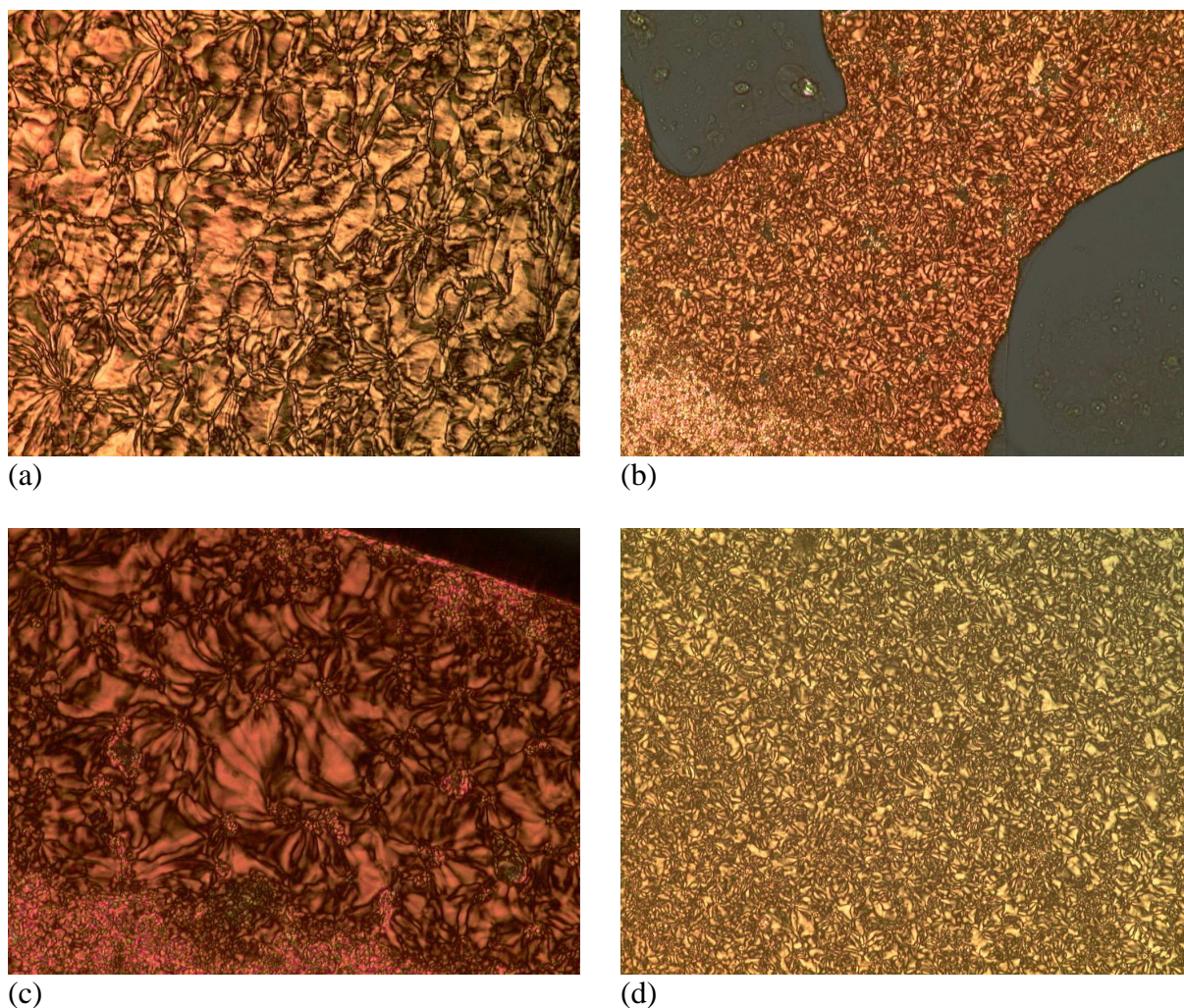


Figure 4.18 : Textures de la phase SmC* de **(R,S)-64** à 146 °C (a), **(R,R)-65** à 155 °C (b), **(S,R)-66** à 154 °C (c) et **(S,S)-67** à 154 °C (d).

L'observation des DSC des quatre composés ne montre pas une différence aussi nette entre les composés **(R,S)-64** et **(R,R)-65** ou les composés **(S,R)-66** et **(S,S)-67** que dans le cas de l'utilisation du dendrimère de première génération, mais un pic plus large pour l'isotropisation est quand même observé au chauffage pour les composés **(R,R)-65** et **(S,S)-67** (Figure 4.19).

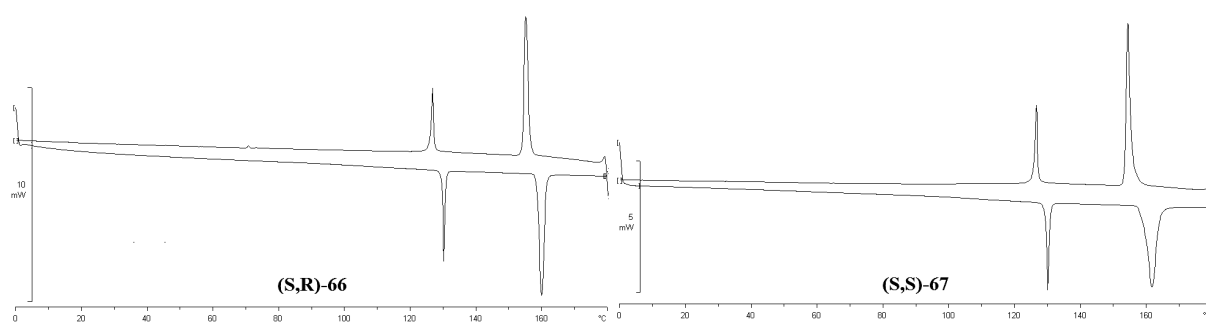


Figure 4.19 : Exemple de DSC des composés **(S,R)-66** et **(S,S)-67**.

L'organisation au sein de la mésophase pour les composés obtenus à partir du deuxième dendrimère est la même que pour les composés **28**, **32** ou **33**. La seule différence est l'apparition d'une structure macroscopique hélicoïdale (figure 1.3).

Les températures et enthalpies de transitions de phases mesurées pour les fulléropyrrolidines en présence du troisième dendrimère sont recueillies dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a pour les fulléropyrrolidines obtenues à partir du troisième dendrimère.

Composé	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
(R,S)-68	G \rightarrow SmA*	110	3,4
	SmA* \rightarrow I	123	5,1
(R,R)-69	G \rightarrow SmA*	102	4,0
	SmA* \rightarrow I	116	5,0
(R,S)-70	G \rightarrow SmA*	128	3,7
	SmA* \rightarrow I	146	5,3
(R,R)-71	G \rightarrow SmA*	127	3,4
	SmA* \rightarrow I	146	5,4

^a G = verre, I = liquide isotrope, SmA* = phase smectique A chirale.

Des textures en coniques focales caractéristiques des phases SmA sont obtenues pour les quatre composés synthétisés (Figure 4.20). L'observation par POM révèle qu'une texture s'observe d'autant plus facilement que la génération du dendrimère est élevée. Elle montre aussi que la texture est obtenue plus facilement pour les composés **(R,S)-68** ou **(R,S)-70**.

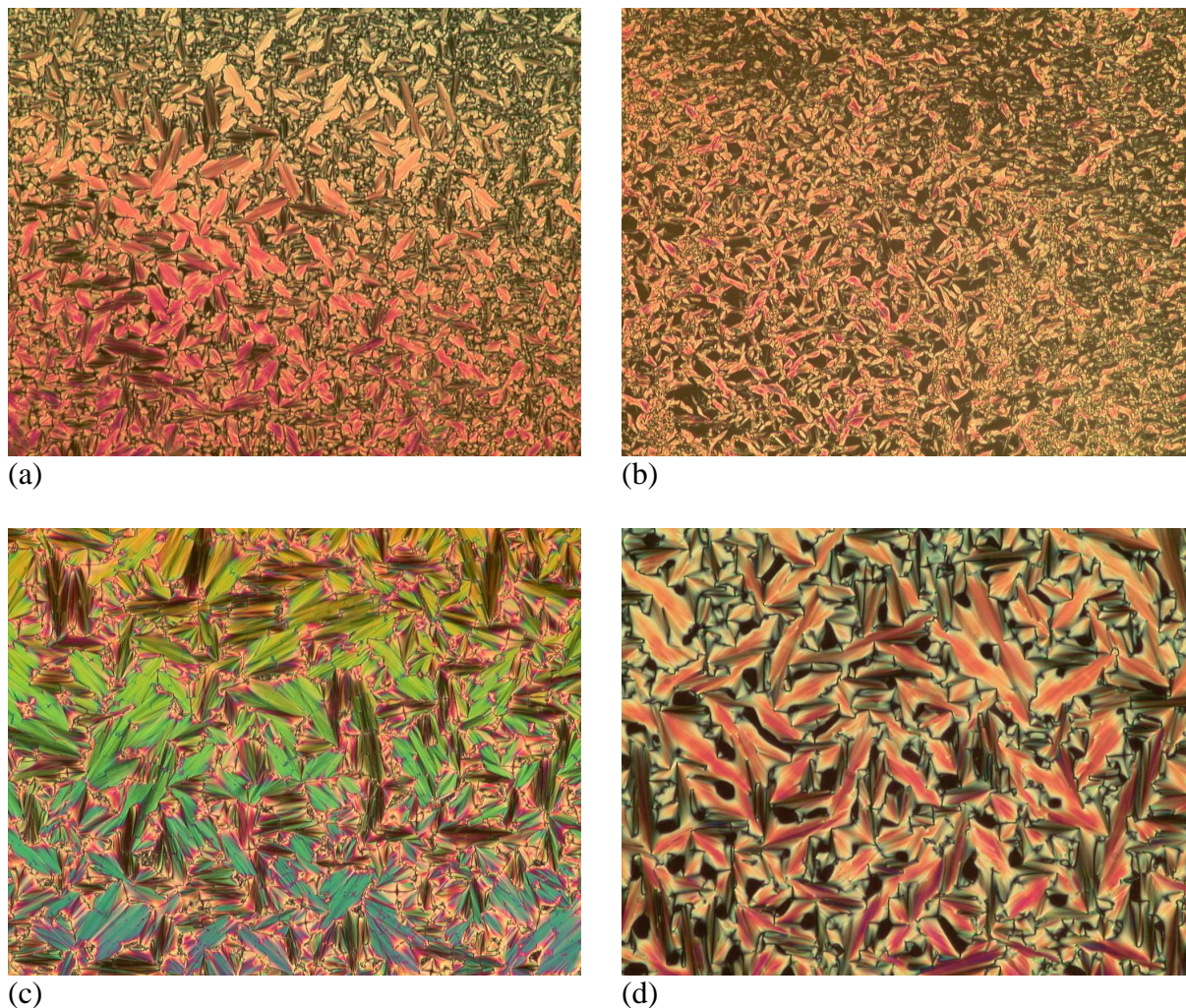


Figure 4.20 : Textures observées pour la phase SmA* de **(R,S)-68** à 122 °C (a), **(R,R)-69** à 117 °C (b), **(R,S)-70** à 145 °C (c) et **(R,R)-71** à 145 °C (d).

L'observation des DSC montre, comme pour les fulléropyrrolidines avec le deuxième dendrimère, une différence entre les deux diastéréoisomères. Dans l'exemple de la fulléropyrrolidine en présence du dendrimère de troisième génération, une pente apparaît pour le diastéréoisomère **(R,R)-71** (Figure 4.21).

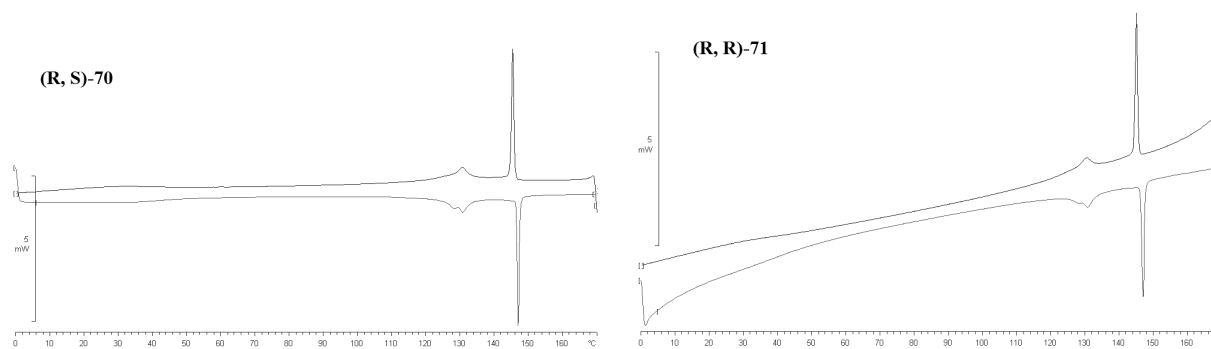


Figure 4.21 : DSC des composés **(R,S)-70** et **(R,R)-71**.

L'organisation de la phase SmA* pour les composés **(R,S)-68**, **(R,R)-69**, **(R,S)-70** et **(R,R)-71** doit être du même type que celle des fulléropyrrolidines mésomorphes liées au dendrimère poly(arylester) aux terminaisons cyanobiphényles.²⁵ Pour les composés **(R,S)-68** et **(R,R)-69** comme pour le composé **51**, les mésogènes se placent certainement du même côté de la molécule (figure 4.22 a). Dans le cas des composés **(R,S)-70** et **(R,R)-71** les mésogènes se placent de part et d'autre du fullerène (figure 4.22 b).

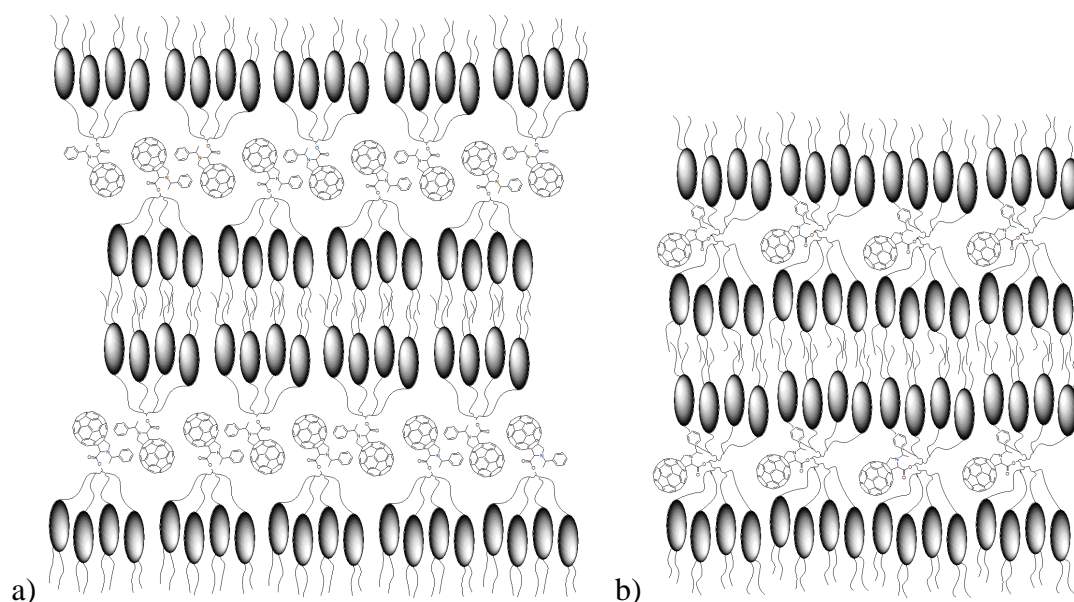


Figure 4.22 : Organisation des dendrimères de 2^{ème} et 3^{ème} génération dans la phase SmA.

4.1.4. Conclusion

Dans un premier temps, quatre stéréoisomères de la fulléropyrrolidine ont été synthétisés et caractérisés. Les spectres CD ont permis d'attribuer la configuration absolue du carbone asymétrique des fulléropyrrolidines et ont mis en valeur que seul le carbone asymétrique de la pyrrolidine a une influence notable sur les propriétés chiroptiques. Une analyse RMN-¹H très différente pour chaque diastéréoisomère obtenu à partir du même composé chiral (soit **56**, soit **57**) permet l'identification rapide des fulléropyrrolidines.

Dans un deuxième temps, les dendrimères ont été greffés sur les fulléropyrrolidines chirales. Le fait de greffer le premier dendrimère sur les diastéréoisomères (S,R) et (S,S) a permis de dégager des résultats identiques à ceux obtenus par Campidelli,⁴² c'est-à-dire l'obtention de phases N* sur des plages de températures du même ordre.

Une série complète de produits a ensuite été synthétisée à partir du deuxième dendrimère. Tous les produits ont présenté une phase SmC*. Il est ressorti des analyses de DSC effectuées que les résultats étaient identiques entre énantiomères et différents entre diastéréoisomères. La DSC obtenue avec un mélange de diastéréoisomères a montré l'intérêt de travailler avec des produits optiquement purs. Nous avons également vu que le dendrimère de deuxième génération avec espaceur donne plus facilement une texture par POM.

Le troisième dendrimère a été greffé uniquement sur les diastéréoisomères (R,S) et (R,R) et a conduit à l'obtention de phases SmA*. La série de composés synthétisés a permis de mettre en valeur le fait que l'utilisation d'un dendrimère de haute génération facilite l'obtention d'une texture par POM, ainsi que le fait que l'utilisation du diastéréoisomère (R,S) facilite l'obtention d'une texture par rapport au diastéréoisomère (R,R). Ceci est le reflet du lien entre viscosité et génération du dendrimère, ainsi que du lien entre la viscosité et la stéréochimie.

Les trois dendrimères achiraux synthétisés (chapitre 3) ont permis d'obtenir des phases chirales en utilisant la stéréochimie de fulléropyrrolidines optiquement actives.

4.2. Les énantiomères

4.2.1. Introduction

Ce dernier chapitre traite de la résolution des énantiomères de la fulléropyrrolidine réalisée en collaboration avec Frédéric Lincker. Contrairement aux travaux de Prato *et al.*³⁶ sur 1 mg de produit et à l'aide d'une colonne HPLC sur phase chirale, le but est de séparer plusieurs dizaines de milligrammes en utilisant des méthodes classiques. Dans cette partie, les méthodes utilisées pour tenter de parvenir à notre objectif final seront décrites, c'est-à-dire la synthèse des fulléropyrrolidines mésomorphes chirales énantiopures **(S)-72** et **(R)-73** (Figure 4.23) analogues aux fulléropyrrolidines mésomorphes synthétisées par Deschenaux *et al.*⁴² et aux fulléropyrrolidines **(S,R)-58** et **(S,S)-59** (paragraphe 4.1). Le but de ce travail est de vérifier que le carbone asymétrique de la pyrrolidine a un effet sur l'obtention d'une phase chirale.

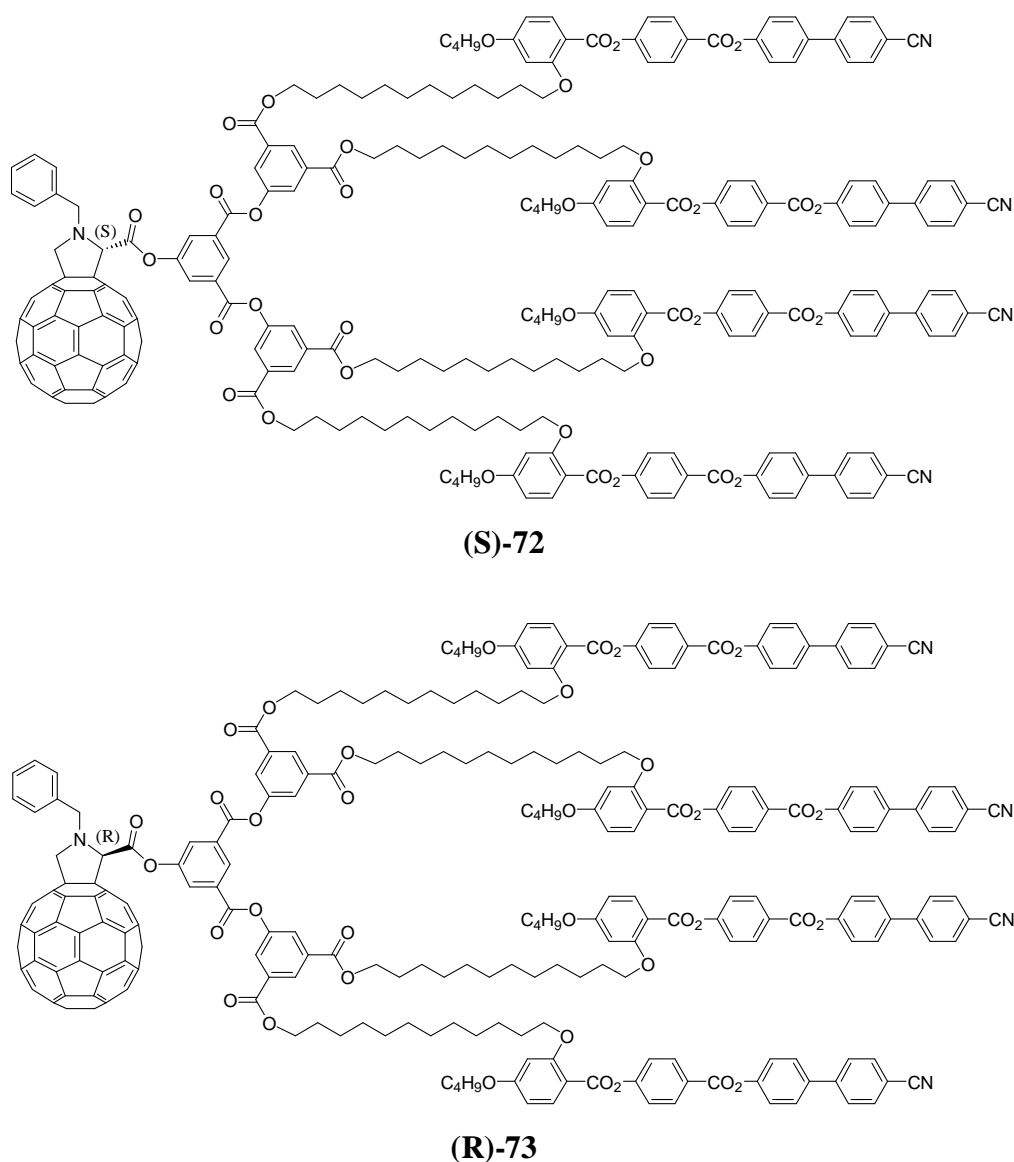


Figure 4.23 : Enantiomères cibles.

4.2.2. Synthèse et caractérisation

Plusieurs techniques de résolution des énantiomères de la fulléropyrrolidine sont testées. La première étape consiste à purifier une grande quantité d'acide de la fulléropyrrolidine **31** (Schéma 3.11) qui est habituellement utilisé sans purification dans la suite des synthèses. Ceci n'est pas possible par colonne de chromatographie. La meilleure méthode trouvée est d'évaporer le dichlorométhane utilisé pour les lavages jusqu'au début de la précipitation et de filtrer le précipité formé. L'acide n'est plus suffisamment soluble pour effectuer une RMN-¹H dans le chloroforme deutéré (CDCl₃), le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré (C₂D₂Cl₄) est alors utilisé. La disparition du singulet correspondant au neuf protons du groupement protecteur tertibutyle est constatée sur le spectre RMN-¹H. L'obtention de l'acide est également vérifiée par analyse infrarouge (IR). La disparition de deux pics à 1724 et 1742 cm⁻¹ visibles pour l'ester au profit d'un pic à 1713 cm⁻¹ permet de vérifier la présence de la fonction acide. Une autre méthode utilisée pour vérifier la présence de l'acide est le contrôle de la réactivité par estérification avec de l'éthanol en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy qui conduit au composé **74** (Schéma 4.8).

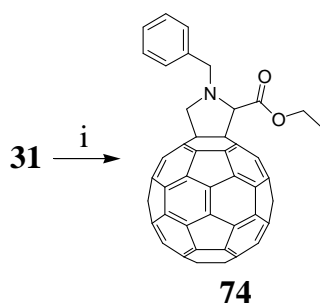


Schéma 4.8 : i) Ethanol, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 29%.

Une fois la présence de l'acide de la fulléropyrrolidine clairement établie, des tests sont effectués pour tenter de dédoubler les énantiomères.

L'estérification avec un alcool énantiomériquement pur est effectuée pour voir si une différence entre diastéréoisomères est visible. Le composé **75** est obtenu par estérification entre l'acide **31** et le S-(-)-2-méthylbutanol en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy (Schéma 4.9).

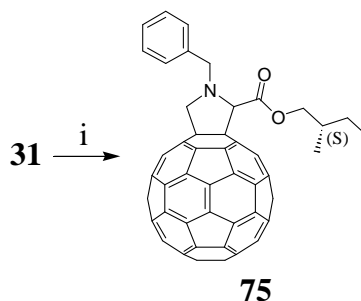


Schéma 4.9 : i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 51%.

La RMN-¹H a indiqué que les diastéréoisomères formés sont présents dans une proportion 1:1. Les produits obtenus ne sont pas séparables par des méthodes classiques de purification.

Par la suite, le greffage de la copule chirale d'Evans⁵⁰ est tenté par la formation du chlorure d'acide à partir de l'acide **31**, et ajout d'un dérivé lithié de la copule chirale.⁵¹ La présence du chlorure d'acide est vérifiée par IR. Le fullerène étant trop sensible au dérivé lithié utilisé pour le greffage, la copule chirale n'a pas pu être greffée.

Une autre méthode consiste à dédoubler l'acide par formation d'un sel à l'aide de la R-(+)- α -méthylbenzylamine. Cette technique a été utilisée par Deschenaux *et al.* pour la résolution d'énantiomères du ferrocène.⁵²

Ayant déjà vu que les diastéréoisomères sont différenciables par RMN-¹H dans le cas du composé **75**, la formation d'un diastéréoisomère à partir de l'acide dédoublé va permettre de vérifier l'obtention d'un seul énantiomère. Pour rester homogène, une réaction d'amidation entre l'acide **31** et la R-(+)- α -méthylbenzylamine a été effectuée en présence de 1-hydroxybenzotriazole (HOBt) et de chlorhydrate de N-(3-diméthyl-aminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC·HCl) pour donner le composé **76**. De plus, une réaction d'estérification en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy entre l'acide **31** et le R-(+)-phényléthanol analogue à la R-(+)- α -méthylbenzylamine a été effectuée et a conduit au composé **77**. (Schéma 4.10)

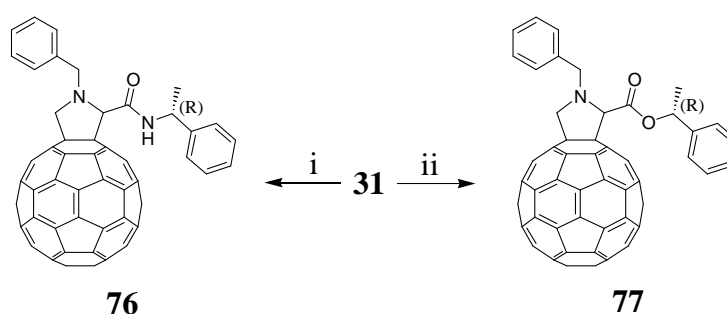


Schéma 4.10 : i) HOBt, EDC·HCl, CH₂Cl₂, t.a., 50 mn, R-(+)- α -méthylbenzylamine, 30 min, 50%; ii) R-(+)-phényléthanol, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 64%.

Dans le cas de l'amide **76**, deux tâches se séparent sur plaque de chromatographie de silice en utilisant un éluant AcOEt / toluène (1:39) avec une proportion de l'ordre de 1:1. Les deux produits ne se séparent pas sur colonne. La RMN-¹H confirme l'obtention de deux diastéréoisomères avec une proportion de 1:1.

Dans le cas de l'ester **77**, aucune séparation n'est visible sur plaque de silice, mais la RMN-¹H montre que les diastéréoisomères sont présents dans une proportion 3:7. Le détail du spectre présenté dans la figure 4.24 montre les signaux des protons aliphatiques du benzyle et les signaux des protons de la pyrrolidine. L'ensemble des signaux est dédoublé. La proportion de chaque diastéréoisomère est clairement visible en intégrant les signaux des protons H₂'. La réaction d'estérification a été refaite pour voir si les proportions restent constantes. Les résultats sont effectivement identiques.

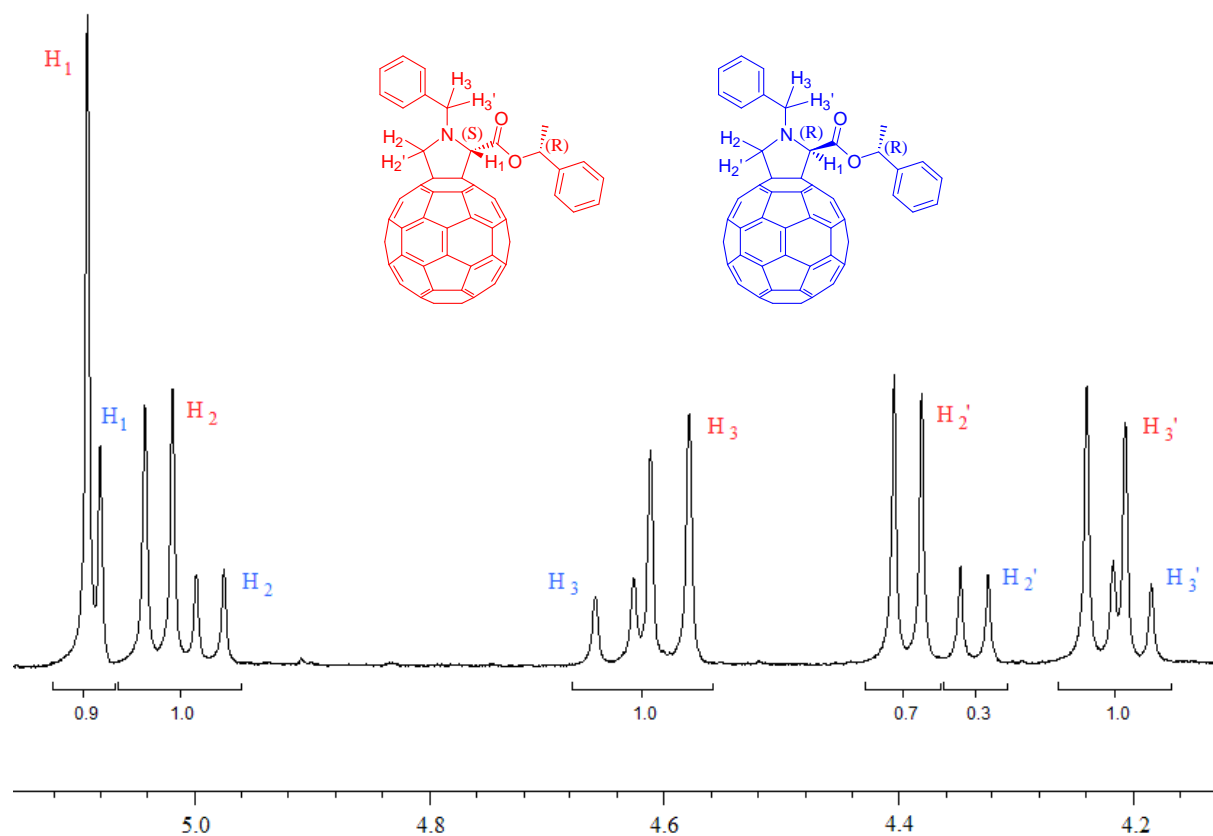


Figure 4.24 : Détail du spectre RMN-¹H du composé **77**.

Le diastéréoisomère formé préférentiellement est déterminé par une analyse CD (Figure 4.25). Le pic à 430 nm montre nettement de part l'effet Cotton négatif que le composé majoritaire est celui qui a une configuration absolue S pour le carbone asymétrique de la pyrrolidine.

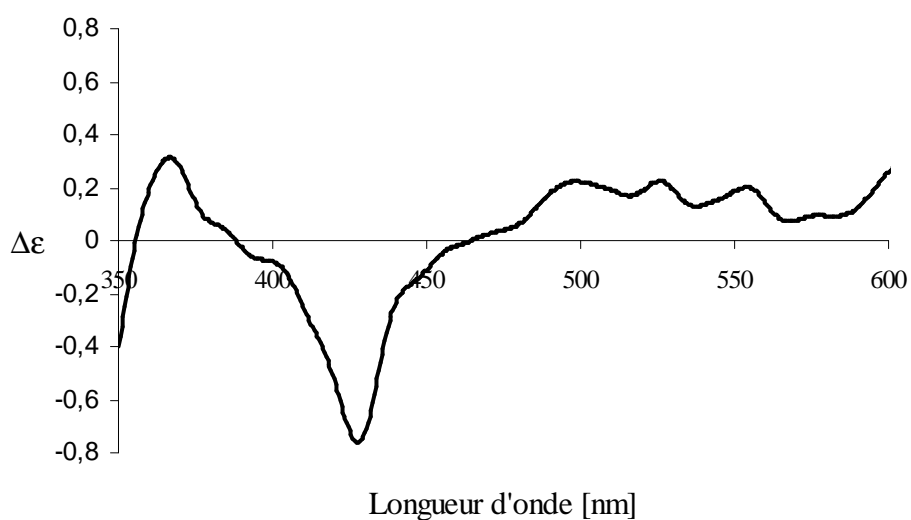


Figure 4.25 : Spectre CD du composé **77**.

Le sel **78** est précipité par addition de l'acide **31** et de la R-(+)- α -méthylbenzylamine dans du THF anhydre (Schéma 4.11). Le sel est directement testé par la réaction d'amidation avec la R-(+)- α -méthylbenzylamine qui n'est pas stéréosélective. L'obtention des deux diastéréoisomères dans un rapport 1:1 est observée sur plaque de chromatographie et vérifiée par RMN- ^1H . Les sels diastéréoisomériques ne sont pas séparables dans ces conditions d'expérimentation.

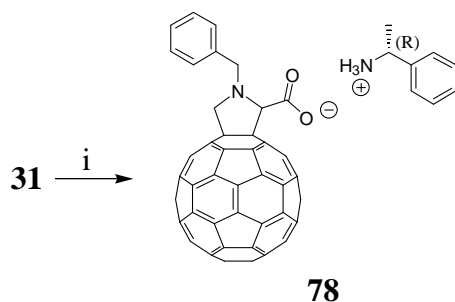


Schéma 4.11 : i) R-(+)- α -méthylbenzylamine, THF anhydre, 68 °C à 0 °C.

La dernière voie qui est choisie est de trouver un alcool chiral énantiomériquement pur à greffer sur la fonction acide de la fulléropyrrolidine. Cet alcool doit permettre la séparation des diastéréoisomères formés et doit pouvoir être retiré.

Le premier alcool choisi est le menthol. La synthèse est d'abord effectuée sur un composé racémique. Le composé **79** est obtenu par estérification entre l'acide bromoacétique et le menthol en présence de DCC et de DMAP. Le composé bromé **79** est ensuite alkylé avec la benzylamine en présence de Et_3N pour donner le composé **80**. La cycloaddition du composé **80** sur le fullerène en présence de paraformaldéhyde donne le composé **81** (Schéma 4.12). Les stéréoisomères formés sont séparés en deux fractions par HPLC semi-préparative, éluant heptane / CH_2Cl_2 (13:7). Un rapport de l'ordre de 2:3 est observé entre les deux fractions de stéréoisomères.

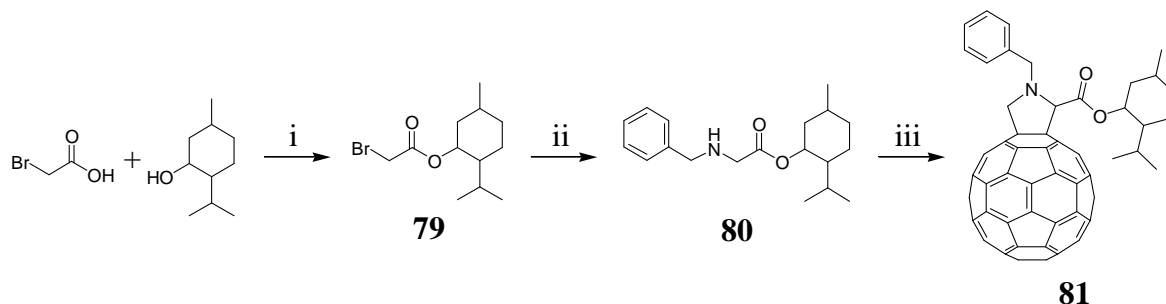


Schéma 4.12 : i) DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , t.a., 75%; ii) Benzylamine, Et_3N , THF, t.a., 85%;
iii) C_{60} , $(\text{H}_2\text{CO})_n$, toluène, 90 °C, 22% pour **81-f₁** et 32% pour **81-f₂**.

Plusieurs essais de scission de la fonction ester ont été effectués sur ces composés (Schéma 4.13); aucune n'a fonctionné.

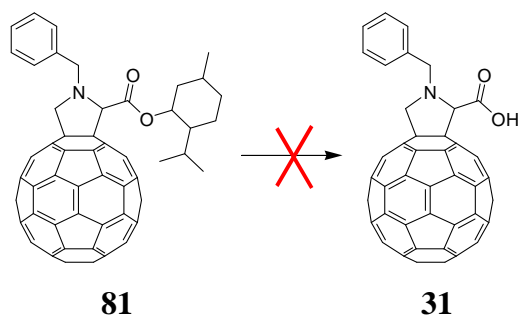


Schéma 4.13 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a.; ii) TFA, CH₂Cl₂, 40 °C; iii) TFA, AcOH;
 iv) TFA; v) HCl aqueux, CH₂Cl₂, t.a.; vi) H₂SO₄, CH₂Cl₂, 0 °C;
 vii) KOH, H₂O, THF; viii) NaOH, MeOH, toluène; ix) tBuOK, THF, t.a.

Pour comprendre quels alcools peuvent être retirés, deux autres fulléropyrrolidines sont synthétisées en utilisant la même méthode de synthèse que pour le composé **81** (Figure 4.26). L'une des fulléropyrrolidines est obtenue à partir d'un cyclohexanol (composé **82**), l'autre à partir de propan-2-ol (composé **83**). La coupure par le TFA des composés **82** et **83** ne fonctionne pas. Par contre, le clivage de la fonction ester du composé **77** fonctionne.

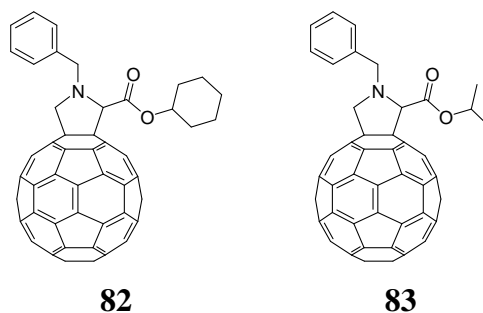


Figure 4.26 : Composés **82** et **83**.

La série de fulléropyrrolidines présentée dans le tableau 4.10 est obtenue à partir d'alcools optiquement purs en suivant le même schéma de synthèse que pour le composé **81**. La configuration absolue du carbone asymétrique de la pyrrolidine des composés en excès est obtenue à partir du signe de l'effet Cotton observé à 430 nm sur les spectres CD des mélanges. Les rendements pour chaque stéréoisomère sont déterminés par HPLC analytique. Les composés qui n'ont pas été obtenus optiquement purs sont donnés dans l'ordre d'élution par HPLC.

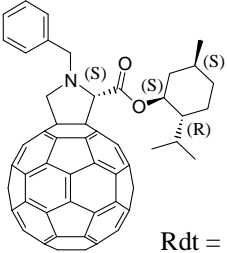
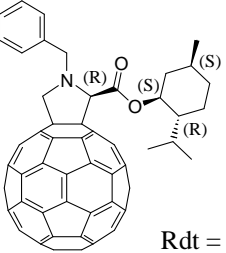
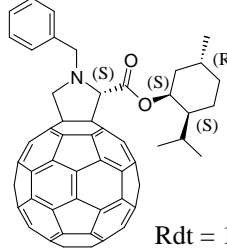
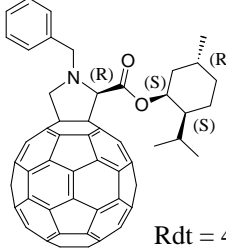
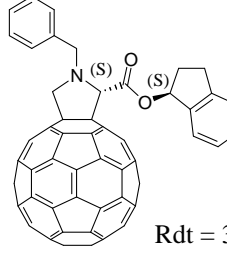
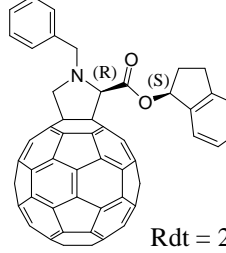
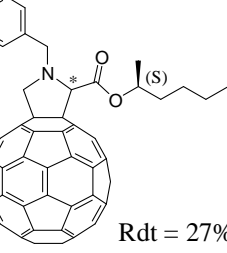
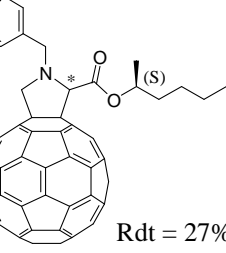
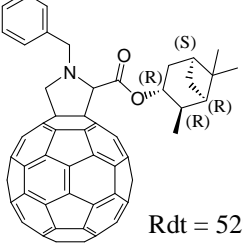
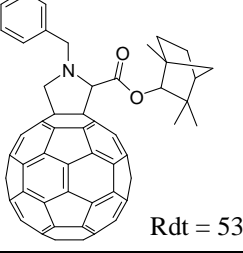
Fulléropyrrolidines		Clivage possible	
84	 <p>Rdt = 20%</p>	 <p>Rdt = 37%</p>	NON
85	 <p>Rdt = 15%</p>	 <p>Rdt = 42%</p>	NON
86	 <p>Rdt = 30%</p>	 <p>Rdt = 25%</p>	OUI
87	 <p>Rdt = 27%</p>	 <p>Rdt = 27%</p>	NON
88	 <p>Rdt = 52%</p>	NON	
89	 <p>Rdt = 53%</p>	NON	

Tableau 4.10 : Fulléropyrrolidines non séparées obtenues à partir d'alcool chiraux.

La seule fulléropyrrolidine de la série pour laquelle la fonction ester peut être hydrolysée par le TFA est la fulléropyrrolidine **86**. Le fait d'avoir un aromatique en position bêta de l'ester permet donc de récupérer l'acide, ainsi que le fait d'utiliser un alcool tertiaire comme dans le cas du tertio-butyle.

Au vu des résultats obtenus, l'alcool qui est finalement choisi est le R-(+)- α -méthyl-2-naphtalène-méthanol. La présence de l'aromatique en position bêta doit permettre l'hydrolyse de l'ester formé et l'utilisation d'un naphtyle plutôt qu'un phényle a pour but une différenciation plus grande entre diastéréoisomères et donc une meilleure séparation. L'estérification de cet alcool en présence de DCC et de DMAP avec l'acide bromoacétique conduit au composé **90** qui est alkylé avec la benzylamine en présence de Et₃N pour donner le composé **91**. La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le composé **91**, le C₆₀ et le paraformaldéhyde conduit aux composés (**S,R**)-**92** et (**R,R**)-**93** donnés dans l'ordre d'éluion par HPLC (Schéma 4.14). La purification par HPLC semi-préparative de ces deux composés est nécessaire.

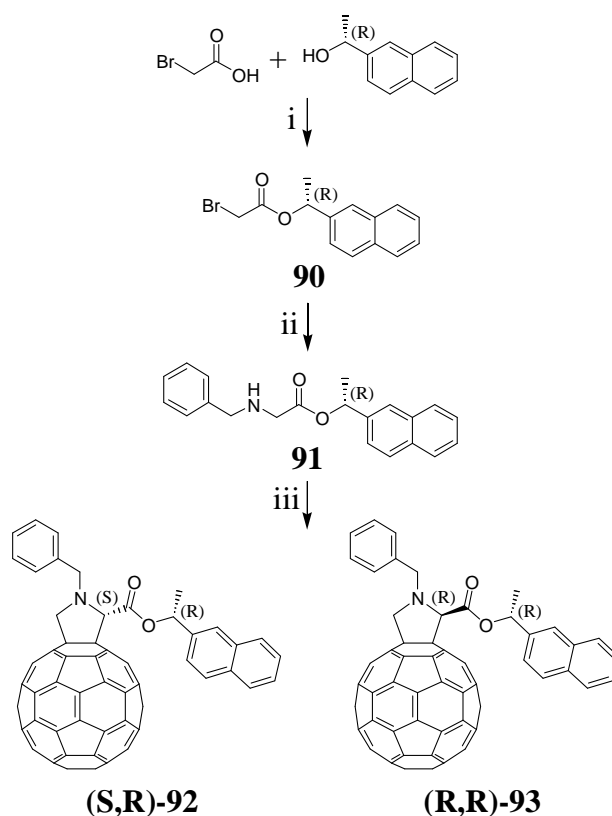


Schéma 4.14 : i) DCC, DMAP, CH₂Cl₂, t.a., 97%; ii) Benzylamine, Et₃N, THF, t.a., 88%;
 iii) C₆₀, (H₂CO)_n, toluène, 90 °C, 25% pour (**S,R**)-**92** et 31% pour (**R,R**)-**93**.

Les analyses des spectres UV-Visibles (Tableau 4.11) confirment la présence de la fulléropyrrolidine. L'effet Cotton à 430 nm observé sur le spectre CD des deux composés (Figure 4.27) permet d'identifier les diastéréoisomères. Le composé (**S,R**)-**92** a cristallisé et a permis d'obtenir une structure par radiocristallographie. La stéréochimie S au niveau du carbone asymétrique de la pyrrolidine a été confirmée.

Tableau 4.11 : λ_{\max} et ϵ pour les fulléropyrrolidines **(S,R)-92** et **(R,R)-93**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
(S,R)-92	430	3314	698	305
(R,R)-93	430	3491	700	306

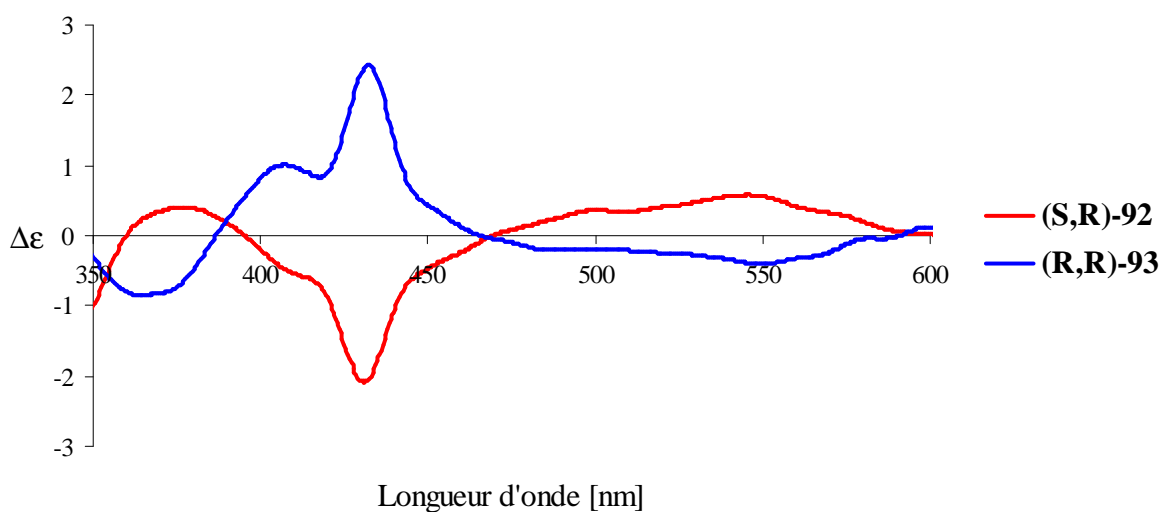


Figure 4.27 : Spectres CD des composés **(S,R)-92** et **(R,R)-93**.

Les composés **(S)-72** et **(R)-73** sont finalement obtenus par estérification en présence de DCC et de DPTS du dendrimère de deuxième génération **1** avec, respectivement, les acides issus des esters **(S,R)-92** et **(R,R)-93** déprotégés à l'aide de TFA (Schéma 4.15).

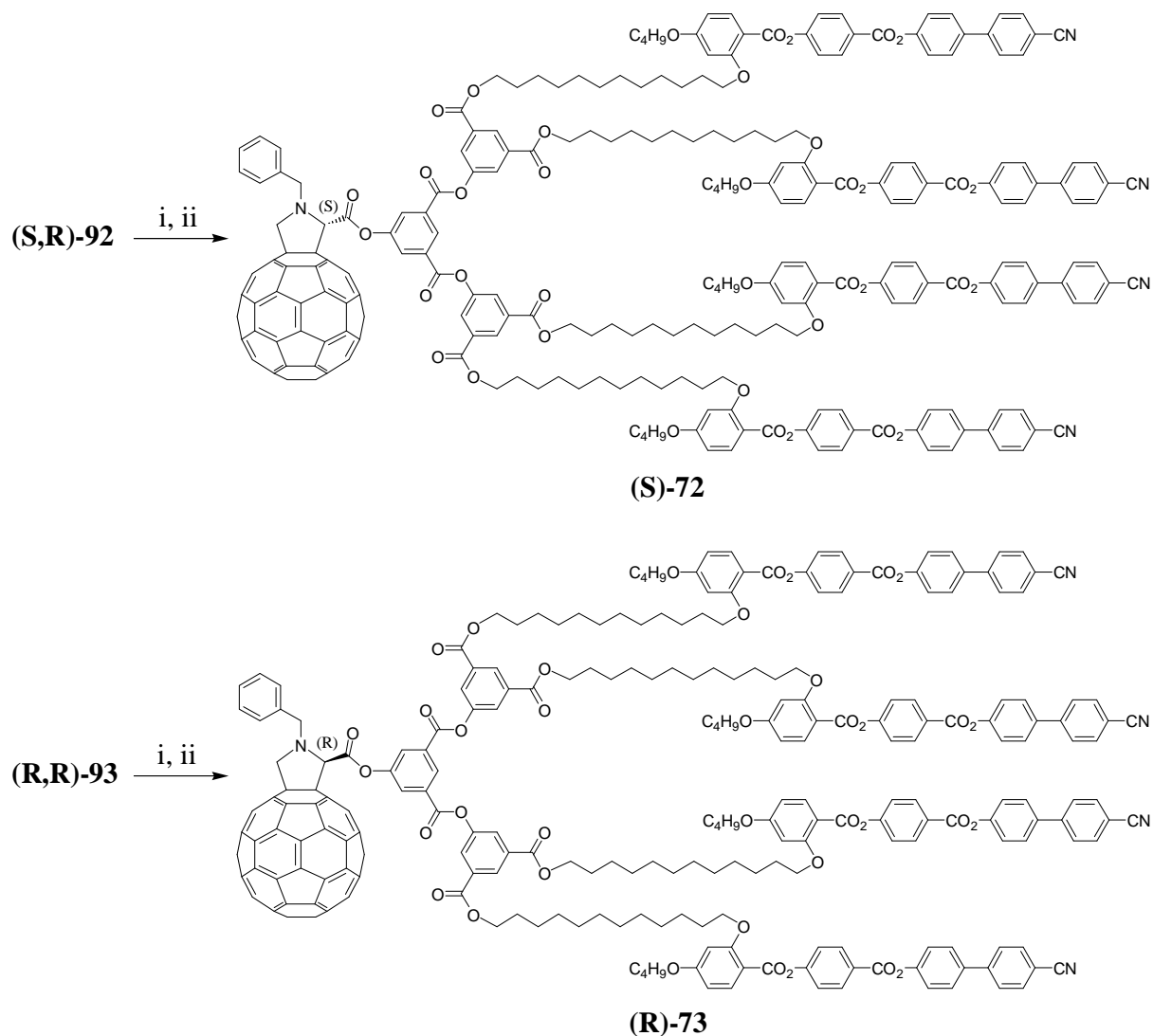


Schéma 4.15 : i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, quantitatif; ii) **1**, DCC, DPTS CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 63% pour **(S)-72** et **(R)-73**.

Le tableau 4.12 donne les résultats de l'analyse UV-Visible et la figure 4.28 donne les spectres CD pour les composés **(S)-72** et **(R)-73**. Les spectres des deux énantiomères sont images miroirs l'un par rapport à l'autre. Le maximum à 430 nm est toujours présent avec un maximum positif pour l'énantiomère R et un maximum négatif pour l'énantiomère S. L'attribution de la stéréochimie du carbone asymétrique de la pyrrolidine est, au vu de ces résultats, effectivement reliée à l'effet Cotton observé pour le pic à 430 nm.

Tableau 4.12 : λ_{\max} et ϵ pour les fulléropyrrolidines **(S)-72** et **(R)-73**.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
(S)-72	429	3577	697	279
(R)-73	429	3760	697	301

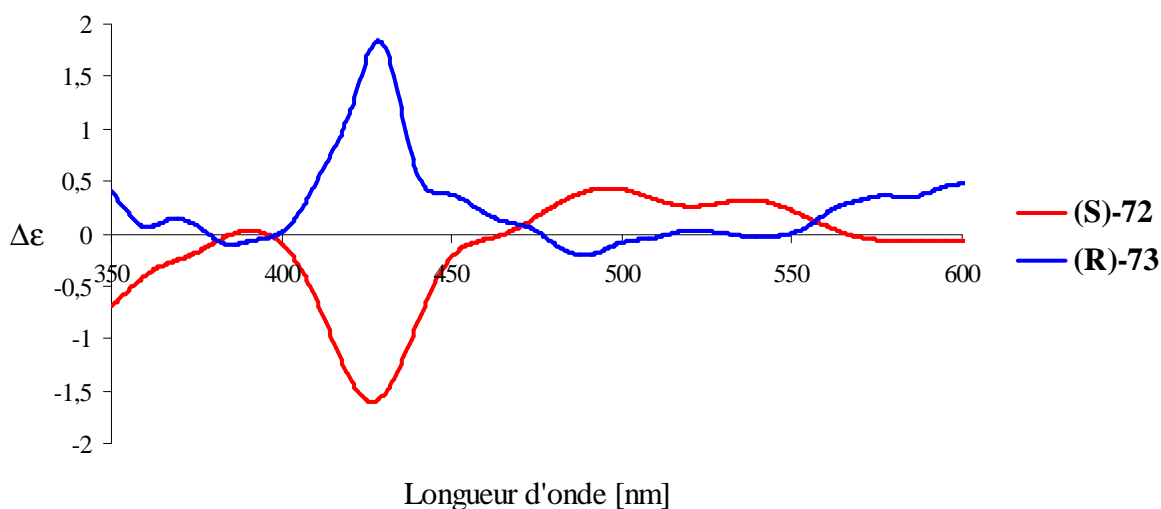


Figure 4.28 : Spectres CD des composés **(S)-72** et **(R)-73**.

4.2.3. Propriétés mésomorphes

Les valeurs présentées dans le tableau 4.13 indiquent les températures et enthalpies de transitions de phases pour les composés **(S)-72** et **(R)-73** qui sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées pour les diastéréoisomères **(S,R)-58** et **(S,S)-59** et ceux synthétisés par Deschenaux et al.⁴² De plus, une phase N* a également été obtenue. Ceci montre que le dendrimère dicte les propriétés mésomorphes et que le carbone asymétrique de la pyrrolidine est à l'origine de la chiralité de la mésophase.

La figure 4.29 montre la texture de type Grandjean obtenue pour le composé **(R)-73** à 105 °C.

Tableau 4.13 : Températures et enthalpies de transitions de phases^a pour les composés **(S)-72** et **(R)-73**.

Composé	Tg[°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
(S)-72	66	N* → I	110	0,3
(R)-73	62 ^b	N* → I	110	0,3

^a I = liquide isotrope, N* = phase nématique chirale; ^b prise au deuxième refroidissement.

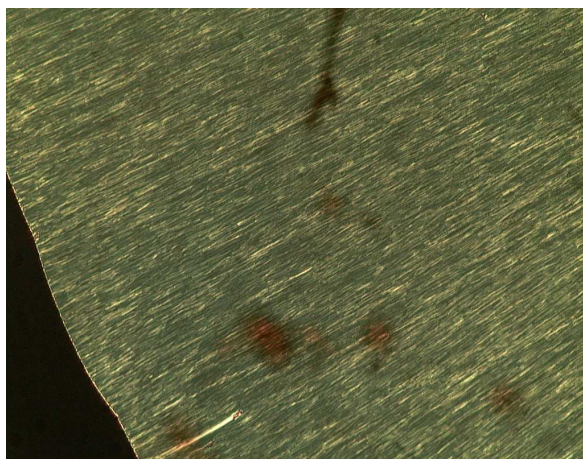


Figure 4.29 : Texture de la phase N* du composé **(R)-73** à 105 °C.

4.2.4. Conclusion

Après un travail préliminaire qui a permis de mieux comprendre la réactivité du fullerène et des esters, l'utilisation d'un alcool chiral énantioériquement pur a finalement permis le dédoublement des énantiomères de la fulléropyrrolidine. L'utilisation de la HPLC n'a pas pu être évitée lors de la séparation des diastérisomères. Les spectres CD sur les énantiomères **(S)-72** et **(R)-73** ont confirmé, une nouvelle fois, que le maximum d'absorption à 430 nm est bien le reflet de la configuration absolue du carbone asymétrique de la pyrrolidine. L'obtention d'une phase N* pour les énantiomères de la fulléropyrrolidine mésomorphe montre que le carbone asymétrique de la pyrrolidine suffit pour former une phase chirale.

5. Conclusion

Une série de trois dendrimères poly(arylester) a été synthétisée. Le premier dendrimère est un dendrimère mésomorphe N qui a été synthétisé pour obtenir des phases N* avec des fulléropyrrolidines chirales. Le deuxième et le troisième dendrimère ont été synthétisés dans le but d'obtenir avec des fulléropyrrolidines optiquement actives des phases SmC*. Le deuxième dendrimère a permis d'obtenir des phases SmC en présence de fullerène. Les observations des propriétés mésomorphes ont montré des résultats cohérents avec les résultats des observations des dendrimères mésomorphes à terminaisons cyanobiphényles comme la déstabilisation de la mésophase par le fullerène ou l'augmentation de la plage de températures des transitions de phases avec l'augmentation de la génération du dendrimère. La synthèse de ce deuxième dendrimère a été difficile en raison de la faible solubilité de certains intermédiaires. Le troisième dendrimère a été plus facile à synthétiser grâce à sa plus grande solubilité mais n'a pas permis d'obtenir de phase SmC. Il a en revanche montré une grande variété de mésophases. Une méthode de déprotection de la fonction phénol des dendrimères, plus rapide et plus efficace, à base TBAF et d'AcOH glacial, a été utilisée en parallèle de la méthode douce de déprotection au Zn(BF₄)₂ couramment utilisée au sein du groupe. L'efficacité de cette méthode a été montrée sur l'ensemble des dendrimères.

Quatre diastéréoisomères ont ensuite été synthétisés et facilement purifiés par chromatographie sur colonne. Les RMN-¹H très différentes et l'utilisation de l'analyse CD permettent l'identification rapide des fulléropyrrolidines. Une série de dendrimères a été sélectionnée pour le greffage sur les fulléropyrrolidines. Le premier dendrimère N de deuxième génération **1**, a permis d'obtenir des phases N* avec les fulléropyrrolidines (**S,R**)-**54** et (**S,S**)-**55**. Le dendrimère de première génération **22** et le dendrimère de deuxième génération avec espaceur **16** ont tous les deux été utilisés pour obtenir des phases SmC* avec l'ensemble des stéréoisomères de la fulléropyrrolidine. Des différences de viscosité ont été constatées entre diastéréoisomères. Le troisième dendrimère de deuxième génération **37** et de troisième génération **38** n'ont été greffé que sur les composés (**R,S**)-**52** et (**R,R**)-**53** déprotégés. Des phases SmA* ont été obtenues et des différences de viscosité ont également été observées entre diastéréoisomères.

Deux énantiomères ont ensuite été dédoublés en utilisant un alcool chiral. Le greffage du dendrimère **1** a permis d'obtenir une phase N* pour chaque énantiomère. Ce résultat a montré que le carbone asymétrique de la fulléropyrrolidine, en plus d'être celui qui influe en large majorité sur les propriétés chiroptiques, suffit pour obtenir une mésophase chirale.

6. Perspectives

Un problème de solubilité a été rencontré lors de la synthèse du deuxième dendrimère. En voulant améliorer la solubilité avec le troisième dendrimère, et en voulant augmenter en même temps la plage de température des transitions de phases, un dendrimère trop souple qui n'a permis d'obtenir qu'une phase SmA avec du fullerène a été synthétisé. Pour obtenir de meilleurs résultats il faudrait faire un pas en arrière et à nouveau rigidifier la structure du mésogène en gardant le biphenyle (Figure 6.1 a) ou utiliser une seule chaîne dodécyloxy (Figure 6.1 b). Pour optimiser la réaction d'estérification avec la fulléropyrrolidine, il faudrait privilégier les dendrimères à fonction phénol.

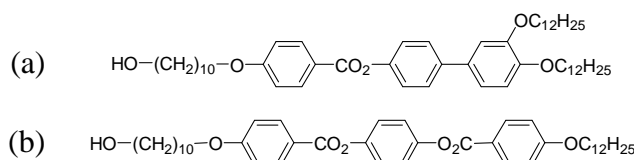


Figure 6.1 : Mésogènes susceptibles d'être plus efficaces pour l'obtention d'une phase SmC.

L'observation de différences de viscosité entre diastéréoisomères laisse penser que pour optimiser les propriétés des matériaux mésomorphes qui utiliseraient la fulléropyrrolidine comme source de chiralité et voulant obtenir les hélices gauches et droites dans la structure macroscopique, il faudrait se tourner vers la synthèse de stéréoisomères (S,R) et (R,S) uniquement en essayant de doper le diastéréoisomère voulu, la synthèse des énantiomères étant trop difficile et n'apportant rien par rapport au diastéréoisomères et le centre asymétrique du benzyle n'ayant quasiment pas d'influence sur les propriétés chiroptiques de la molécule. Le dopage des diastéréoisomères (R,S) ou (S,R) pourrait être possible en utilisant à la place de la R-(+)- α -méthylbenzylamine et de la S-(-)- α -méthylbenzylamine une amine plus encombrée comme celles présentées dans la figure 6.2.

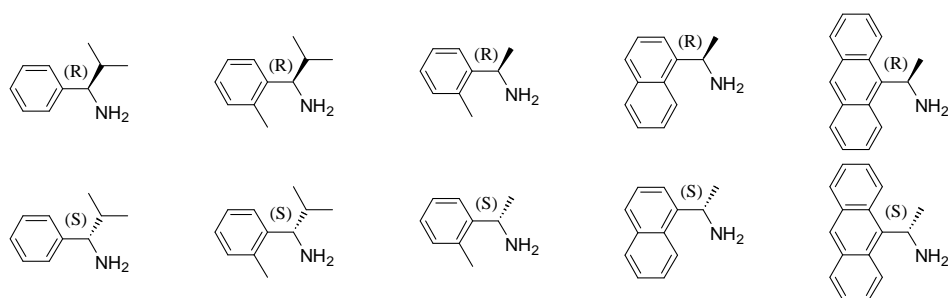


Figure 6.2 : Exemples d'amines chirales commerciales.

Après avoir obtenu des phases N*, SmC* et SmA*, d'autres phases chirales peuvent être recherchées. Des phases colonnaires ont été obtenues avec du fullerène⁵³ à partir des dendrimères de Percec *et al.*⁵⁴ Des travaux ont déjà été effectués pour tenter d'obtenir des phases colonnaires chirales avec les fulléropyrrolidines (R,S)-54 et (R,R)-55.⁴⁹

Il a été démontré dans le paragraphe 4.2 que le carbone asymétrique de la fulléropyrrolidine suffit pour former une phase chirale. Il faudrait maintenant voir si le carbone asymétrique du benzyle peut lui aussi suffire pour l'obtention d'une phase chirale. Pour ce faire, il faut

trouver une méthode qui permette d'éliminer le carbone asymétrique de la fulléropyrrolidine et greffer le dendrimère **1** pour voir si une phase N* est obtenue. Une possibilité serait la synthèse du composé présenté dans la figure 6.3 et de son énantiomère. La synthèse de l'hydrazine a déjà été décrite.⁵⁵

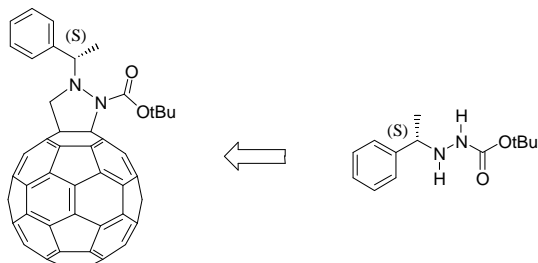


Figure 6.3 : Exemple de composé chiral à synthétiser.

7. Partie expérimentale

7.1. Réactifs, gaz et solvants

Réactifs :

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence (fournisseur)
Acide acétique	AcOH	Reactolab	> 99%	18500
Acide bromhydrique (solution 48% dans l'eau)		Acros	48% wt	123170010
Acide bromoacétique		Fluka	≥ 99%	17000
Acide 4-hydroxybenzoïque		Acros	99%	120991000
Acide 5-hydroxyisophtalique		Acros	99%	271390250
Acide para-toluène sulfonique monohydraté	APTS	Acros	99%	139025000
Acide trifluoroacétique	TFA	Riedel-de-Haen	98%	61030
Benzylamine		Aldrich	99%	185701
Bromoacétate de tertiobutyle		Fluka	≥ 97%	17035
1-Bromobutane		Fluka	98%	19681
1-Bromododécane		Acros	98%	106910010
4-Carboxybezaldéhyde		Fluka	> 97%	21873
Chlorure de tertiobutyldiméthylsilane	TBDMSCl	Fluka	97%	19905
Décan-1,10-diol		Fluka	≥ 95%	30580
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	≥ 99%	36650
3,4-Dihydroxybenzoate d'éthyle		Acros	97%	32581
2,4-dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	M42505
4,4'-dihydroxybiphényle		Fluka	≥ 98%	37625
N,N'-Diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	≥ 99%	29224
Dodécan-1,12-diol		Fluka	≥ 98%	44040
Ether couronne [60]Fullerène	18C6 C ₆₀	Acros MER Corp.	99% 99,9%	181560250
Ether monobenzilyque de l'hydroquinone		Fluka	≥ 99%	54029
Chlorhydrate de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide	EDC·HCl	Fluka	≥ 99%	03450
Fluorure de tétrabutylammonium (solution 1M dans THF)	TBAF	Fluka		86900
4-Hydroxybenzoate de méthyle		Fluka	≥ 99%	54750
1-Hydroxybenzotriazole	HOBT	Fluka	≥ 98%	54802
4-Hydroxy-4'-cyanobiphényle		Aldrich	97%	37,478-4
R-(+)-α-Méthylbenzylamine		Fluka	≥ 99%	77879
S-(-)-α-Méthylbenzylamine		Fluka	≥ 99%	77869
S-(-)-2-Méthylbutanol		Fluka	≥ 95%	65980

R-(+)- α -Méthyl-2-naphtalène-méthanol		Aldrich	99%	372315
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka	10% (Pd)	75990
Paraformaldéhyde		Fluka	95%	76240
Périodinane de Dess-Martin (solution 15% dans CH_2Cl_2)		Acros	15% wt	333110500
R-(+)-Phényléthanol		Fluka	99%	77848
4-Pyrrolidinopyridine	4-ppy	Acros	98%	200010050
Sarcosine		Fluka	$\geq 99\%$	84530
Tétrafluoroborate de zinc hydraté		Aldrich		33,387-5
Triéthylamine	Et_3N	Fluka	$\geq 99,5\%$	90335

Gaz :

L'argon (type 46) et l'hydrogène proviennent de la société Carbagas.

Solvants :

Solvants non-distillés :

Méthanol : Acros, p.a.

Butan-2-one : Acros, 99%

CH_2Cl_2 : Acros, p.a., stabilisé avec aniline

Solvants distillés :

CH_2Cl_2 : préséché sur CaCl_2 , puis distillé sur P_2O_5

THF : préséché sur KOH, puis distillé sur K/benzophénone

Toluène : distillé sur NaH

Solvants deutérés :

CDCl_3 : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,8%

CD_2Cl_2 : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,6%

DMSO- D_6 : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

Les acides, bases et sels, ainsi que les solvants, non cités sont de qualité technique.

7.2. Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince (CCM) :

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0,2 mm d'épaisseur) avec du gel de silice 60 F₂₅₄ sur aluminium (sds).

Chromatographie sur colonne (CC) :

Les CC sont réalisées avec du gel de silice Brunswig 63-200 µm (ou 40-63 µm). Les différents éluants et leurs proportions respectives sont décrits pour chaque produit.

Chromatographie à gel d'exclusion (GPC) :

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorbtion Detection. La colonne contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 500 Å. Le solvant d'éluion est le THF (qualité HPLC). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 mL/min pour des échantillons de 20 µL. Les chromatogrammes sont enregistrés par les logiciels Baseline 810 (Waters) ou Empower software (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 600 équipée d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorbtion Detection. Les colonnes utilisées sont de type micro-Porasil. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 mL/min pour des échantillons de 20 µL en analytique et de 2 mL en semi-préparative pour des concentrations de 10 g/L. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower software (Waters).

Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN-¹H sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX-400 (400 MHz) ou Varian GEMINI (200 MHz). La fréquence de mesure et le solvant sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. Les solvants deutérés sont pris comme standard interne. La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint. (quintuplet), sext. (sextuplet), m (multiplet).

Analyse élémentaire (AE) :

Les analyses élémentaires sont effectuées par les laboratoires de microanalyse de l'école polytechnique fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich) et le laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie).

Spectrométrie infrarouge (IR) :

Les spectres IR sont enregistrés avec un spectromètre Perkin Elmer FT-IR 1720X. Les spectres sont mesurés sur des pastilles de KBr.

Spectrométrie UV-Visible :

Les spectres UV-Visibles sont enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ 10^{-4} mol/L dans le CH_2Cl_2 de qualité HPLC.

Dichroïsme circulaire (CD) :

Les spectres CD sont enregistrés avec un spectropolarimètre Jasco J-710 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ 10^{-4} mol/L dans le CH_2Cl_2 de qualité HPLC.

Microscopie à lumière polarisée (POM) :

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 commandée par un boîtier Linkam 93. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z.

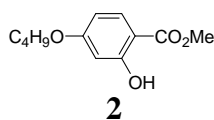
Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) :

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesure avec un échantillon d'indium ($F = 156,6$ °C, $\Delta H_f = 28,45$ kJ/mol). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40 μL sous atmosphère d'hélium et sous courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10 °C/min. Une mesure consiste en trois séries de chauffages et de refroidissements. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (« onset ») au deuxième chauffage et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics. Les transitions vitreuses sont prises au point d'inflexion du premier refroidissement, sauf exceptions signalées.

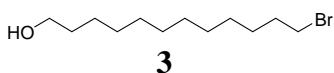
Spectrométrie de masse (MS) :

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées à l'université de Fribourg sur un spectromètre Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II pour l'ionisation electro-spray (ESI) (source: Bruker Combi-Source). Les mesures ont été effectuées par introduction directe.

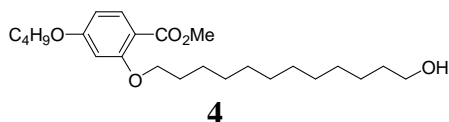
7.3. Synthèses



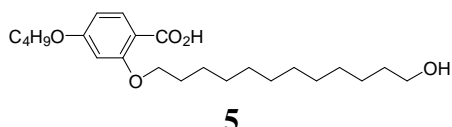
D'après la réf. 42. Une suspension de 4 g (23,79 mmol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle, 2,3 mL de bromobutane (24,15 mmol), 23,58 g (170,62 mmol) de K_2CO_3 et d'une pointe de spatule de 18C6 dans 300 mL d'acétone est agitée 48 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le produit est solubilisé dans 200 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl puis extrait avec trois fois 75 mL d' Et_2O . La phase organique est lavée avec 100 mL d'eau désionisée puis séchée sur du $MgSO_4$. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 / heptane (5:1). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% (3,89 g). RMN- 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 10,98 (s; 1H; OH); 7,75 (d; 1H; ArH, *o*- CO_2Me); 6,46-6,43 (m; 2H; ArH, *o*- OC_4H_9); 4,01 (t; 2H; CH_2OAr); 3,94 (s; 3H; CO_2CH_3); 1,80 (quint.; 2H; CH_2CH_2OAr); 1,51 (sext.; 2H; CH_2CH_3); 1,00 (t; 3H; CH_2CH_3).



D'après la réf. 42. 30 g (148,3 mmol) de 1,12-dodécane-1,12-diol dans 250 mL d'HBr (48%) sont mis dans un extracteur liquide-liquide. De la ligroïne (80-110 °C) est ajoutée dans l'extracteur, ainsi que dans un ballon d'1 L (600 mL). La ligroïne du ballon est portée à reflux et la solution d'HBr est chauffée à 50 °C. Le milieu réactionnel est extrait pendant trois jours, puis le ballon est refroidi à température ambiante pendant 5 h. La ligroïne est filtrée puis évaporée pour donner le bromododécane sous la forme d'une huile jaunâtre qui cristallise lentement avec un rendement de 66% (25,8 g). RMN- 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 3,64 (t; 2H; CH_2OH); 3,41 (t; 2H; CH_2Br); 1,93-1,25 (m; 20H; CH_2).

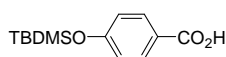


D'après la réf. 42. Une suspension de 3,01 g (13,41 mmol) de **2**, 3,00 g (11,31 mmol) de 12-bromododécane et 5 g (36,18 mmol) de K_2CO_3 dans 150 mL de DMF est agitée à 120 °C pendant 15 h. Le mélange est versé dans 450 mL d'un mélange eau / glace et le produit est extrait trois fois avec 150 mL de CH_2Cl_2 puis lavé avec 200 mL d'eau désionisée. La phase organique est séchée sur du $MgSO_4$ et le produit est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 . Le produit pur est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 49% (2,26 g). RMN- 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 7,83 (d; 1H; ArH, *o*- CO_2Me); 6,48 (d; 1H; ArH, *o*- OC_4H_9 et *m*- CO_2Me); 6,45 (s; 1H; ArH, *o*- OCH_2); 3,99 (t; 4H; CH_2OAr); 3,85 (s; 3H; CH_3O_2CAr); 3,64 (td; 2H; CH_2OH); 1,84 (quint.; 2H; CH_2CH_2OAr); 1,78 (quint.; 2H; CH_2CH_2OAr); 1,56 (quint.; 2H; CH_2CH_2OH); 1,50 (sext.; 2H; CH_2CH_3); 1,40-1,20 (m; 16H; CH_2); 0,98 (t; 3H; CH_2CH_3).



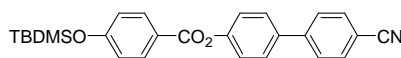
D'après la réf. 42. Une solution de 2,15 g (63,24 mmol) de NaOH dans 5 mL d'eau est ajoutée à une solution de 2,19 g (5,36 mmol) de **4** dans 30 mL de MeOH. Le mélange est agité à reflux pendant 1 h 30 puis versé dans 200 mL d'un mélange eau / glace et acidifié avec

une solution aqueuse de HCl (2 M). Le précipité est filtré sur Büchner puis séché sous pression réduite pour donner le produit pur sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (1,84 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,12 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂H); 6,62 (dd; 1H; ArH, *o*-OC₄H₉ et *m*-CO₂H); 6,51 (d; 1H; ArH, *o*-OCH₂); 4,20 (t; 2H; CH₂OAr); 4,02 (t; 2H; CH₂OAr); 3,64 (t; 2H; CH₂OH); 1,90 (quint.; 2H; CH₂CH₂OAr); 1,79 (quint.; 2H; CH₂CH₂OAr); 1,57 (quint.; 2H; CH₂CH₂OH); 1,50 (sext.; 2H; CH₂CH₃); 1,45-1,25 (m; 16H; CH₂); 0,99 (t; 3H; CH₂CH₃).



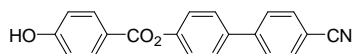
6

D'après la réf. 42. A une solution de 4 g (28,96 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque et 12 mL de Et₃N dans 200 mL de CH₂Cl₂ sec est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de 11,5 g (76,30 mmol) de TBDMSCl dans 100 mL de CH₂Cl₂ sec. Le mélange est agité 48 h à température ambiante. La solution est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis filtrée sur silice. Le solvant est évaporé. Le produit est dissous dans 10 mL de THF, puis 10 mL d'eau désionisée et 30 mL d'AcOH sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est agité 4 h à température ambiante. Le mélange est précipité dans 1 L d'eau désionisée, le produit est filtré puis séché sous pression réduite à 50 °C. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (6,39 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,01 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂H); 6,89 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 1,00 (s; 9H; C(CH₃)); 0,25 (s; 6H; CH₃).



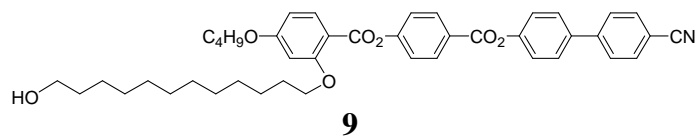
7

D'après la réf. 42. 6,38 g (25,28 mmol) de **6** et 4,93 g (25,25 mmol) de 4'-hydroxy-4-cyanobiphényle sont mis en solution dans 200 mL de CH₂Cl₂. La solution est refroidie à 0 °C, puis 10,42 g (50,50 mmol) de DCC, 7,43 g (25,24 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont additionnés. Le milieu réactionnel est agité 15 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / heptane (5:1). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (8,40 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,12 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,74 (d; 2H; ArH, *o*-CN); 7,69 (d; 2H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 2H; *m*-O₂CAr); 7,33 (d; 2H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,95 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 1,01 (s; 9H; C(CH₃)); 0,27 (s; 6H; CH₃).

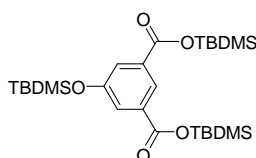


8

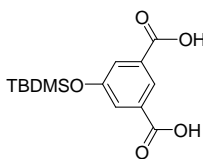
D'après la réf. 42. 8,3 g de **7** sont dissous dans 200 mL de THF, puis 21,6 g de Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O dans 100 mL d'eau désionisée sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est agité 22 h à 50 °C. Le THF est évaporé, puis le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau. Le produit est séché sous pression réduite à 50 °C. Le produit est obtenu quantitativement (6,1 g) sous forme d'un solide blanc. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 9,62 (large s; 1H; OH); 7,52 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,27 (d; 2H; ArH, *o*-CN); 7,25 (d; 2H; ArH, *m*-CN); 7,18 (d; 2H; *m*-O₂CAr); 6,82 (d; 2H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,42 (d; 2H; ArH, *o*-OH).



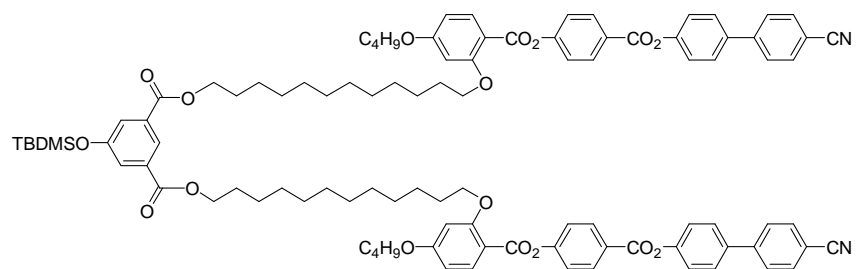
D'après la réf. 42. 2,02 g (5,13 mmol) de **5**, 1,62 g (5,13 mmol) de **8**, 3,2 g (15,51 mmol) de DCC et 1,57 g (5,33 mmol) de DPTS sont mis dans 50 mL de CH₂Cl₂ et agités à 40 °C pendant 17 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:50). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (2,96 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,28 (d; 2H; ArH, *m*-O₂CAr et *o*-CO₂Ar); 8,05 (d; 1H; ArH, *m*-OCH₂); 7,75 (d; 2H; ArH, *o*-CN); 7,70 (d; 2H; ArH, *m*-CN); 7,66 (d; 2H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,36 (d; 2H; ArH, *o*-O₂CAr et *m*-CO₂Ar); 7,35 (d; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,55 (dd; 1H; ArH, *p*-OCH₂); 6,52 (d; 1H; ArH, *o*-OCH₂); 4,06 (t; 2H; CH₂OAr); 4,05 (t; 2H; CH₂OAr); 3,62 (t; 2H; CH₂OH); 1,91-1,77 (m; 4H; CH₂CH₂OAr); 1,60-1,45 (m; 6H; CH₂CH₂OH et CH₂CH₂CH₂OAr); 1,37-1,23 (m; 14H; CH₂); 1,01 (t; 3H; CH₃).



D'après la réf. 44. A un mélange de 1,8 g (9,88 mmol) d'acide 5-hydroxy-isophtalique, d'une pointe de spatule de DMAP et de 4,2 mL de Et₃N dans 70 mL de CH₂Cl₂ anhydre sous argon est ajoutée, à l'aide d'une ampoule à addition, une solution de 5 g (33,17 mmol) de TBDMSCl dans 35 mL de CH₂Cl₂ anhydre. Le milieu réactionnel est agité 24 h à température ambiante. La solution est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont séchées sur du MgSO₄, filtrées et évaporées à sec pour donner une poudre blanche avec un rendement de 99% (5,1 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,27 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 7,70 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 1,03 (s; 18H; C(CH₃)₃); 0,99 (s; 9H; C(CH₃)₃); 0,39 (s; 12H; CH₃); 0,23 (s; 6H; CH₃).

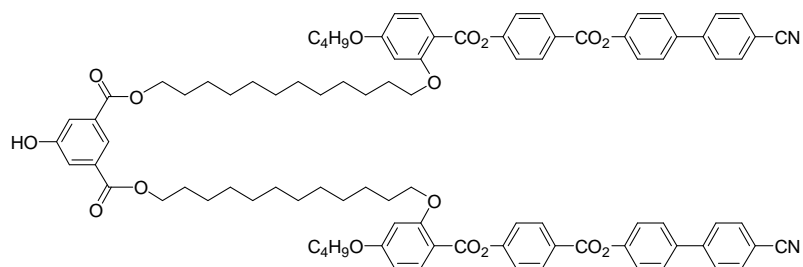


D'après la réf. 44. 5,09 g (9,69 mmol) de **10** sont mis dans 20 mL de THF. 60 mL d'AcOH glacial et 20 mL d'eau désionisée sont ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel est agité 3 h 30 à température ambiante. La solution est précipitée dans 1 L d'eau froide et filtrée sur Büchner. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98% (2,83 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 8,28 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 7,62 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 0,93 (s; 9H; C(CH₃)₃); 0,16 (s; 6H; CH₃).



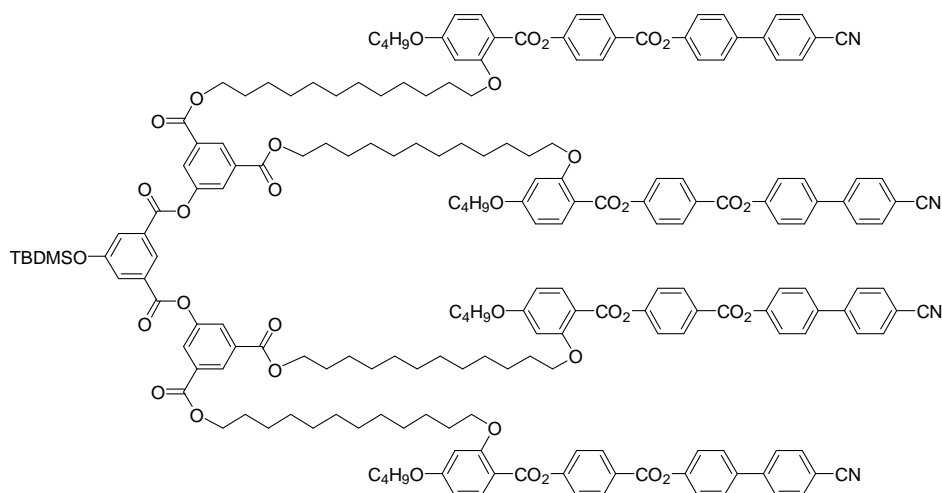
12

D'après la réf. 42. Une solution de 2,8 g (4,05 mmol) de **9**, 600 mg (2,02 mmol) de **11**, 2,5 g (12,12 mmol) de DCC, 1,2 g (4,08 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ est agitée 72 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:49). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 57% (1,90 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,27 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,26 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,05 (d; 2H; ArH, *m*-OCH₂); 7,74 (d; 4H; ArH, *o*-CN); 7,69 (d; 4H; ArH, *m*-CN); 7,650 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 7,649 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C); 7,37 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,35 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,55 (dd; 2H; ArH, *p*-OCH₂); 6,52 (d; 2H; ArH, *o*-OCH₂); 4,30 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,05 (t; 4H; CH₂OAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 1,90-1,70 (m; 12H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,58-1,23 (m; 36H; CH₂); 1,00 (t; 6H; CH₃); 0,99 (s; 9H; C(CH₃)₃); 0,22 (s; 6H; SiCH₃).



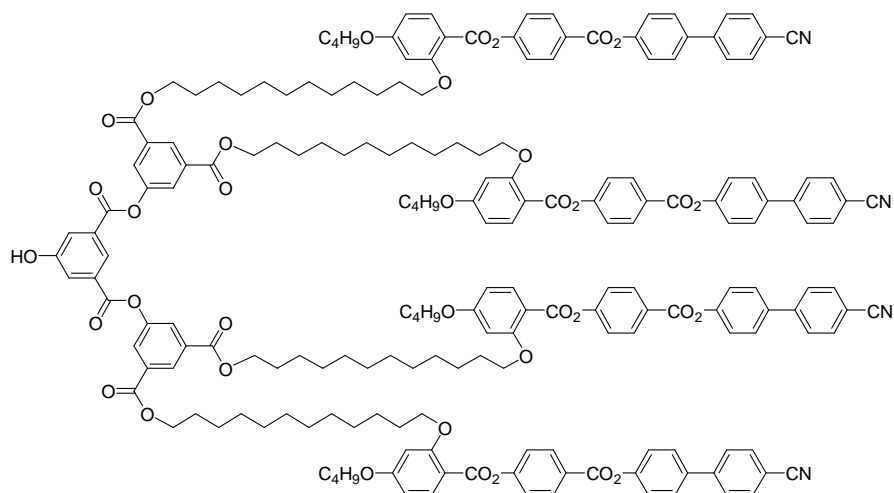
13

D'après la réf. 42. Une solution de 2,7 g (11,30 mmol) de Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O dans 15 mL d'eau est ajoutée à une solution de 1,25 mg (0,76 mmol) de **12** dans 40 mL de THF. Le milieu réactionnel est agité 24 h à 55 °C. Le solvant est évaporé, 50 mL de CH₂Cl₂ sont additionnés, puis la solution est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée à sec. Le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:50). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% (854,7 mg). Autre possibilité : 680 mg (0,41 mmol) de **12** sont solubilisés dans 10 mL de THF. La solution est refroidie à 0 °C, puis 0,46 mL d'AcOH et 0,46 mL de TBAF sont ajoutés au milieu réactionnel. Le tout est agité 5 min à 0 °C puis 35 min à température ambiante. 50 mL de CH₂Cl₂ sont additionnés, puis la solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄, filtrée et évaporée à sec. Le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:50). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (768,1 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,26 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,20 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 8,06 (d; 2H; ArH, *m*-OCH₂); 7,73 (d; 4H; ArH, *o*-CN); 7,67 (d; 4H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C); 7,52 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 7,37 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,33 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,55 (dd; 2H; ArH, *p*-OCH₂); 6,52 (d; 2H; ArH, *o*-OCH₂); 6,38 (s; 1H; OH); 4,29 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,05 (t; 8H; CH₂OAr); 1,87-1,77 (m; 8H; CH₂CH₂OAr); 1,73 (quint.; 4H; CH₂CH₂O₂CAr); 1,52 (sext.; 4H; CH₂CH₃); 1,59-1,20 (m; 32H; CH₂); 1,00 (t; 6H; CH₂CH₃).



14

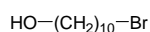
D'après la réf. 42. 703,6 mg (0,46 mmol) de **12**, 69,5 mg (0,23 mmol) de **11**, 248,5 mg (1,20 mmol) de DCC, 137,5 mg (0,47 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont mis dans du CH₂Cl₂ et agités 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:50). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% (634,7 mg). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,61 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,59 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,27 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr et *o*-CO₂Ar); 8,07 (d; 4H; ArH, *o*-O₂CAr et *o*-CO₂Ar); 8,04 (d; 4H; ArH, *m*-OCH₂Ar); 7,90 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 7,73 (d; 8H; ArH, *o*-CN); 7,68 (d; 8H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C); 7,36 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,34 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C); 6,54 (dd; 4H; ArH, *p*-OCH₂); 6,51 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 4,32 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 16H; CH₂OAr); 1,88-1,72 (m; 24H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,56-1,19 (m; 72H; CH₂); 1,02 (s; 9H; C(CH₃)₃); 1,00 (t; 12H; CH₃); 0,29 (s; 6H; Si(CH₃)₂).



1

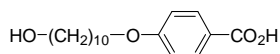
D'après la réf. 42. Une solution de 4,4 g (18,41 mmol) de Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O dans 10 mL d'eau désionisée est ajoutée à une solution de 610,8 mg (0,18 mmol) de **14** dans 20 mL de THF. Le milieu réactionnel est agité 24 h à 55 °C. Le solvant est évaporé, 50 mL de CH₂Cl₂ sont additionnés, puis la solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄, filtrée et évaporée à sec. Le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (397,2 mg). Autre possibilité : 634,7 mg (0,19 mmol) de **14** sont solubilisés dans 30 mL de THF. La solution est refroidie à 0 °C, puis 0,2 mL d'AcOH et 0,2 mL d'une solution de TBAF (1 M)

dans du THF sont ajoutés au milieu réactionnel. Le tout est agité 5 min à 0 °C puis 30 min à température ambiante. 50 mL de CH₂Cl₂ sont additionnés, puis la solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄, filtrée et évaporée à sec. Le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (537,5 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,58 (t; 2H; ArH, *p*-O₂C); 8,51 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 8,25 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,05 (d; 4H; ArH, *m*-OCH₂); 8,04 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,83 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 7,72 (d; 8H; ArH, *o*-CN); 7,67 (d; 8H; ArH, *m*-CN); 7,63 (d; 8H; *m*-O₂C); 7,36 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,32 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C); 6,54 (dd; 4H; ArH, *p*-OCH₂); 6,51 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 4,31 (t; 8H; CH₂O₂C); 4,04 (t; 8H; CH₂OAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 1,85-1,70 (m; 24H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,55-1,21 (m; 72H; CH₂); 0,99 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₁₉₆H₂₀₂N₄O₃₇ (3205,71) : C, 73,43%; H, 6,35%; N, 1,75%; trouvée : C, 72,95%; H, 6,17%; N, 1,80%.



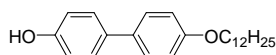
17

D'après la réf. 56. 55 g (315,6 mmol) de décan-1,10-diol dans 250 mL d'une solution aqueuse d'HBr (48%) sont mis dans un extracteur liquide-liquide. De la ligroïne (80-110 °C) est ajoutée dans l'extracteur (250 ml), ainsi que dans un ballon d'1 L (500 mL). La ligroïne du ballon est portée à reflux et la solution d'HBr est chauffée à 55 °C. Le milieu réactionnel est extrait pendant trois jours, puis le ballon est refroidi à température ambiante. La ligroïne est évaporée pour donner le 12-bromodécanol sous la forme d'une huile jaunâtre avec un rendement de 70% (74,9 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 3,65 (t; 2H; CH₂OH); 3,41 (t; 2H; CH₂Br); 1,86 (quint.; 2H; CH₂CH₂Br); 1,57 (quint.; 2H; CH₂CH₂OH); 1,50-1,25 (m; 12H; CH₂).



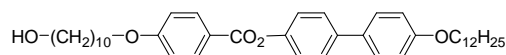
18

D'après la réf. 26. A une solution de 40,6 g (293,9 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque dans 200 mL d'éthanol sont ajoutés 148 mL d'une solution de NaOH (4 M). Le milieu réactionnel est agité à reflux et une solution de 53,1 g (223,9 mmol) de bromodécanol **17** dans 50 mL d'éthanol est ajoutée à l'aide d'une ampoule à addition. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 22 h. Après retour à l'ambiante, 120 mL d'une solution de HCl (1,5 M) sont ajoutés au milieu. La solution est précipitée dans de l'eau froide et filtrée sur verre fritté. Le produit est recristallisé dans l'isopropanol, puis filtré sur Büchner pour donner le produit pur sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 63% (41,6 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 7,84 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂); 6,76 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂); 3,86 (t; 2H; CH₂OAr); 3,44 (t; 2H; CH₂OH); 1,10-1,77 (m; 16H; CH₂).



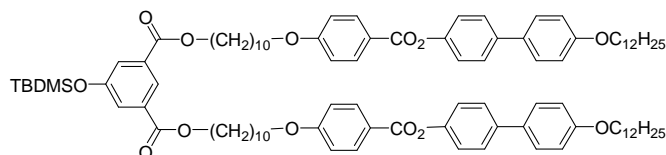
19

D'après la réf. 46. A une solution de 10,62 g (57,03 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle et de 13,8 mL (57,03 mmol) de bromododécane dans de l'éthanol sont additionnés au goutte-à-goutte 7,13 g (127,03 mmol) de KOH dans 25 mL d'eau désionisée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 24 h, puis filtré à chaud. Le filtrat est refroidi à 0 °C et une solution de HCl à 1 M est ajoutée jusqu'à abaisser le pH à 1. Le précipité blanc obtenu est filtré puis recristallisé dans de l'éthanol. Des cristaux blancs sont obtenus avec un rendement de 46% (9,40 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,29 (d; 2H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,23 (d; 2H; ArH, *m*-OH); 6,78 (d; 2H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 6,74 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 3,83 (t; 2H; OCH₂); 1,64 (m; 2H; OCH₂CH₂); 1,41-1,01 (m; 18H; CH₂); 0,73 (t; 2H; CH₃).



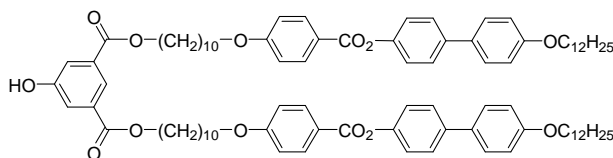
20

Une suspension de 5,49 g (15,48 mmol) de **19** et 5,01 g (17,03 mmol) de **18** dans 500 mL de CH₂Cl₂ est refroidie à 0 °C, puis 5,43 g (26,32 mmol) de DCC et 3,05 g (24,93 mmol) de DMAP sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂. Les cristaux blancs obtenus sont lavés à l'acétone. Le produit est obtenu avec un rendement de 89% (8,67 g). *Autre possibilité* : Une suspension de 5,00 g (14,09 mmol) de **19** et 4,62 g (15,69 mmol) de **18** dans 500 mL de CH₂Cl₂ est refroidie à 0 °C, puis 4,9 g (26,32 mmol) de DCC et 4,75 g (24,93 mmol) de DMAP sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 24 h et précipité dans 1 L d'acétone. Le précipité est filtré pour obtenir le produit voulu avec un rendement de 70% (6,23 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 8,05 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂); 7,49 (d; 2H; ArH, *m*-O₂C); 7,41 (d; 2H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,14 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂); 6,89 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 6,87 (d; 2H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 3,96 (t; 2H; CH₂OAr); 3,90 (t; 2H; CH₂OAr); 3,50 (t; 2H; CH₂OH); 1,73 (quint.; 2H; CH₂CH₂OAr); 1,71 (quint.; 2H; CH₂CH₂OAr); 1,48-1,17 (m; 32H; CH₂); 0,79 (t; 3H; CH₃). AE calculée pour C₄₁H₅₈O₅ (630,90) : C, 78,05%; H, 9,27%; trouvée : C, 77,84%; H, 9,16%.



21

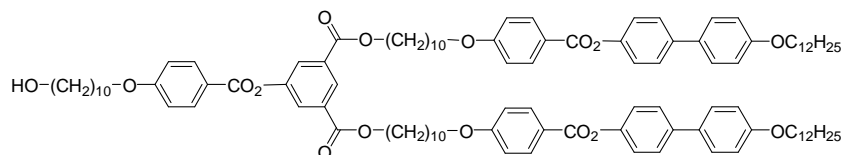
Une suspension de 5 g (7,93 mmol) de **20** et 1,07 g (3,59 mmol) de **11** dans 500 mL de CH₂Cl₂ est amenée à 0 °C, puis 4,10 g (19,85 mmol) de DCC et 1,17 g (3,99 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 48 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / Heptane (3:2). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 78% (4,28 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,29 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,16 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂); 7,67 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 7,57 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,974 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,970 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,33 (t; 4H; CH₂O₂C); 4,04 (t; 2H; CH₂OAr); 4,00 (t; 2H; CH₂OAr); 1,86-1,75 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,53-1,22 (m; 64H; CH₂); 1,00 (s; 9H; C(CH₃)₃); 0,89 (t; 6H; CH₃); 0,24 (s; 6H; SiCH₃). AE calculée pour C₉₆H₁₃₂O₁₃Si (1522,15) : C, 75,75%; H, 8,74%; trouvée : C, 75,80%; H, 8,77%.



22

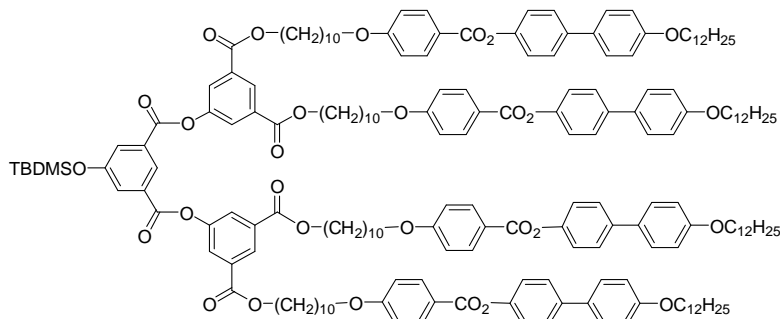
A une solution de 2,74 g (1,80 mmol) de **21** dans 200 mL de THF sont ajoutés 3,97 g (10,87 mmol) de Zn(BF₄)₂·6-7 H₂O dans 50 mL d'eau désionisée. Le milieu réactionnel est agité à 50 °C pendant 24 h. Le THF est évaporé et le produit filtré sur Büchner. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98% (2,49 g) après avoir été séché sous pression réduite. *Autre possibilité* : Une solution de 200 mg (0,13 mmol) de **21** dans 20 mL de THF est refroidie à 0 °C, puis 0,26 mL d'AcOH et 0,26 mL d'une solution de TBAF (1 M) dans du THF sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité 5 min à 0 °C puis 30 min à température ambiante. Le mélange est évaporé à sec et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:19). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre

blanche avec un rendement de 88% (161,6 mg). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 8,00 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 7,99 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,55 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 7,43 (d; 4H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,36 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,09 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,83 (d; 4H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,82 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,16 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 3,90 (t; 4H; CH₂OAr); 3,85 (t; 4H; CH₂OAr); 1,76-1,52 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,43-1,04 (m; 60H); 0,73 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₉₀H₁₁₈O₁₃ (1407,89) : C, 76,78%; H, 8,45%; trouvée : C, 76,04%; H, 8,46%.



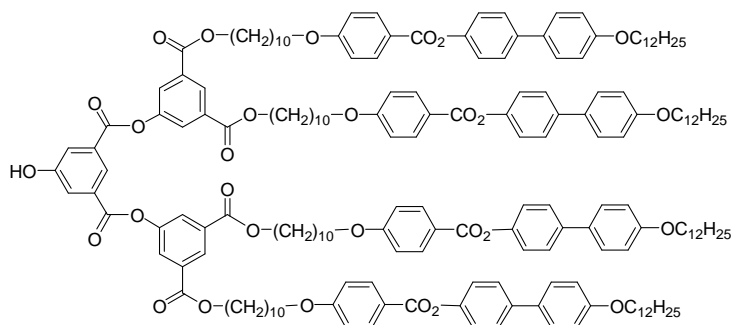
15

A une suspension de 400 mg (0,28 mmol) de **22** et 83,2 mg (0,28 mmol) de **18** dans 120 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés 296 mg (1,44 mmol) de DCC et 85,4 mg (0,29 mmol) de DPTS. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / AcOEt (99:1). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 73% (346,8 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,60 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,153 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,150 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,06 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,99 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅ et *o*-O₂C); 4,35 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 2H; CH₂OAr); 4,03 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 3,65 (d; 2H; CH₂OH); 3,50 (s; 1H; OH); 1,86-1,73 (m; 16H; CH₂CH₂O); 1,60-1,25 (m; 70H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₀₇H₁₄₂O₁₆ (1684,26) : C, 76,30%; H, 8,50%; trouvée : C, 76,35%; H, 8,58%.



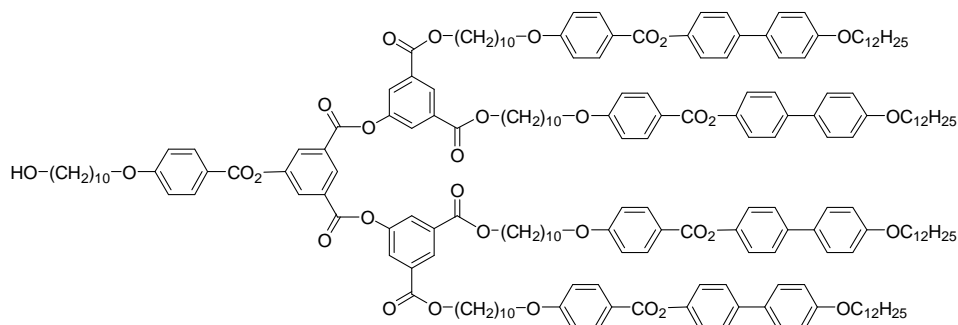
23

Une suspension de 3,47 g (2,47 mmol) de **15** et 365,7 mg (1,23 mmol) de **11** dans 250 mL de CH₂Cl₂ est amenée à 0 °C, puis 1,38 g (6,67 mmol) de DCC et 363,7 mg (1,24 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 48 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90% (3,42 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,64 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,63 (t; 2H; ArH, *p*-O₂C); 8,15 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,10 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,92 (d; 2H; ArH, *o*-OTBDMS); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂); 6,96 (d; 16H; ArH, *o*-O₂C et ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,36 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 1,85-1,76 (m; 24H; CH₂CH₂O); 1,52-1,21 (m; 120H; CH₂); 1,04 (s; 9H; C(CH₃)₃); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃); 0,30 (s; 6H; SiCH₃). AE calculée pour C₁₉₄H₂₅₂O₂₉Si (3076,14) : C, 75,75%; H, 8,26%; trouvée : C, 75,69%; H, 8,15%.



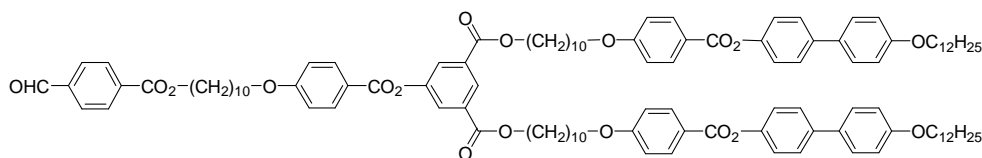
24

Une solution de 158 mg (0,05 mmol) de **23** dans 15 mL de THF est amenée à 0 °C, puis 0,11 mL d'acide acétique glacial et 0,11 mL d'une solution de TBAF (1 M) dans du THF sont additionnés. L'ensemble est agité 5 min à 0 °C et 40 min à température ambiante. Le solvant est évaporé et le produit purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis CH₂Cl₂ / Et₂O (40:1). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 85% (129 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 8,56 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,45 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 8,08 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,03 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,91 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 7,52 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,45 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,18 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂); 6,91 (d; 16H; ArH, *o*-O₂C et ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,30 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 3,98 (t; 8H; CH₂OAr); 3,94 (t; 8H; CH₂OAr); 1,80-1,69 (m; 24H; CH₂CH₂O); 1,46-1,17 (m; 120H; CH₂); 0,83 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₈₈H₂₃₈O₂₉ (2961,93) : C, 76,24%; H, 8,10%; O, 15,66%; trouvée : C, 76,01%; H, 7,97%; O, 15,60%.



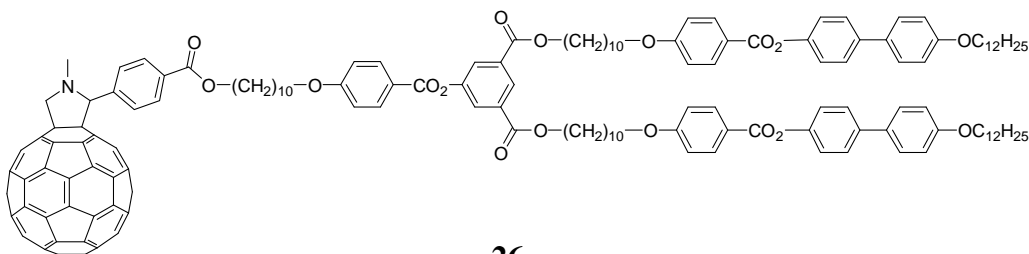
16

Un mélange de 477,9 mg (0,16 mmol) de **24** et de 47,8 mg (0,16 mmol) de **18** dans du CH₂Cl₂ est amené à 0 °C, puis 170,7 mg (0,83 mmol) de DCC et 47,8 mg (0,16 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à 40 °C pendant une nuit. La solution est évaporée à sec et purifiée par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis CH₂Cl₂ / Et₂O (250:1). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87% (453,4 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,36 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,15 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,97 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,965 (d; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,961 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,36 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 3,64 (t; 2H; CH₂OH); 1,85-1,75 (m; 28H; CH₂CH₂O); 1,60-1,25 (m; 132H; CH₂); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₀₅H₂₆₂O₃₂ (3238,25) : C, 76,03%; H, 8,16%; trouvée : C, 75,93%; H, 8,16%.



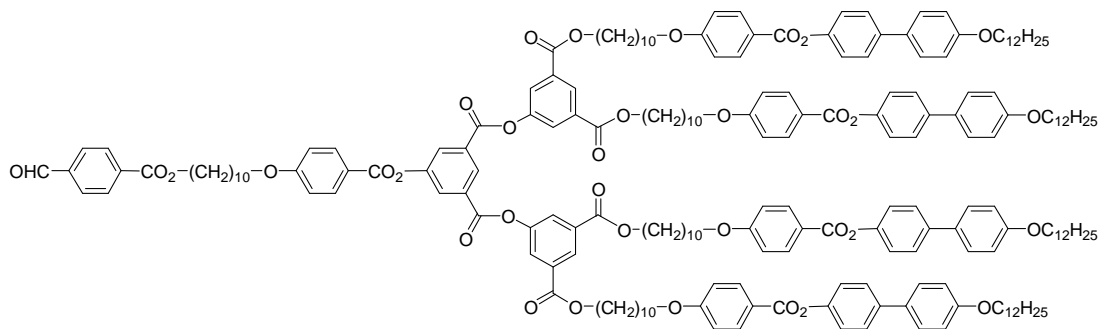
25

225,1 mg (0,13 mmol) de **15**, 27 mg (0,18 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde, 157 mg (0,76 mmol) de DCC et 53 mg (0,18 mmol) de DPTS sont mis dans 25 mL de CH₂Cl₂. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 81% (146,3 mg). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 10,10 (s; 1H; CHO); 8,59 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,20 (d; 2H; ArH, *m*-CHO); 8,15 (d; 6H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,06 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,95 (d; 2H; ArH, *o*-CHO); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,98 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅ et *o*-O₂C); 4,36 (t; 6H; CH₂O₂CAr); 4,03 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 6H; CH₂OAr); 1,90-1,70 (m; 16H; CH₂CH₂O); 1,60-1,25 (m; 70H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃).



26

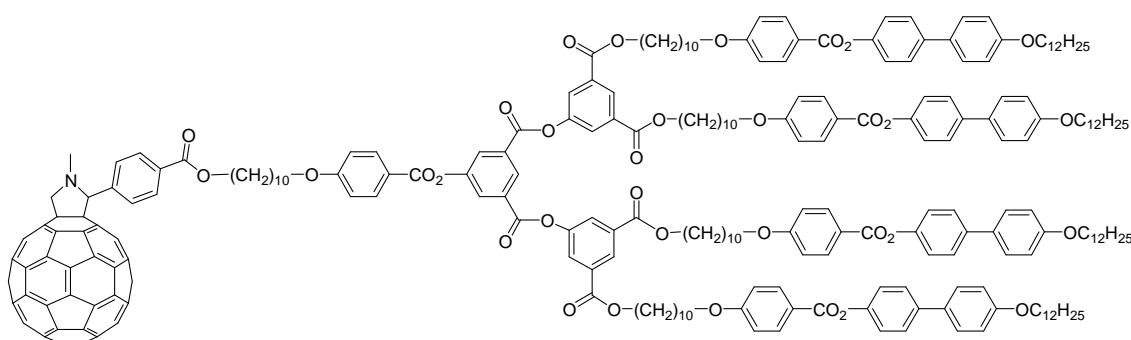
53,7 mg (0,075 mmol) de C₆₀ sont mis en solution dans 150 mL de toluène anhydre sous argon. 90,8 mg (0,050 mmol) de **25** et 14,2 mg (0,159 mmol) de sarcosine sont ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 22 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant toluène, puis CH₂Cl₂. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 11% (13,7 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,60 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,15 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,06 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,98 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂); 6,969 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,968 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,50 (s; 1H; CHAr); 5,39 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,56 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,36 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,31 (t; 2H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 6H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 3,08 (s; 3H; NCH₃); 1,86-1,72 (m; 16H; CH₂CH₂O); 1,54-1,22 (m; 70H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₇₇H₁₅₁NO₁₇ (2564,09) : C, 82,91%; H, 5,94%; trouvée : C, 81,99%; H, 6,04%.



27

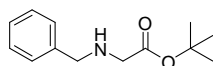
165,5 mg (0,05 mmol) de **16** sont mis en présence de 9,4 mg (0,06 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde dans du CH₂Cl₂. Le mélange est refroidi à 0 °C, puis 59 mg (0,29 mmol) de

DCC et 17,7 mg (0,06 mmol) de DPTS sont ajoutés au milieu réactionnel qui est agité à température ambiante pendant 36 h. La solution est évaporée à sec et purifiée par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis CH₂Cl₂ / AcOEt (40:1). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 85% (146,9 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 10,10 (s; 1H; CHO); 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,36 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,20 (d; 2H; ArH, *m*-CHO); 8,15 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,95 (d; 2H; ArH, *o*-CHO); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,99 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,964 (d; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,960 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,37 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,36 (t; 2H; CH₂O₂CAr); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 1,85-1,74 (m; 28H; CH₂CH₂O); 1,52-1,22 (m; 132H; CH₂); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₁₃H₂₆₆O₃₄ (3370,37) : C, 75,91%; H, 7,95%; trouvée : C, 75,66%; H, 8,02%.



28

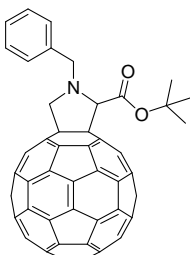
A une solution de 40,3 mg (0,06 mmol) de C₆₀ dans 40 mL de toluène sec sont ajoutés 61,6 mg (0,02 mmol) de **27** et 9,4 mg (0,11 mmol) de sarcosine. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant une nuit. La solution est évaporée à sec et purifiée par CC(SiO₂), éluant toluène, puis toluène / AcOEt (95:5). Le produit est purifié une deuxième fois par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis CH₂Cl₂ / AcOEt (98:2). Après précipitation dans du MeOH, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 18% (13,7 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,36 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,16 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂CH₂); 8,14 (d; 10H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,99 (d; 2H; ArH, *m*-CO₂CH₂); 6,96 (d; 16H; ArH, *o*-O₂CAr et ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,90 (s; 1H; CHAR); 5,69 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,77 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,36 (t; 10H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 3,30 (s; 3H; NCH₃); 1,86-1,74 (m; 28H; CH₂CH₂O); 1,52-1,23 (m; 132H; CH₂); 0,88 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₇₅H₂₇₁NO₃₃ (4118,08) : C, 80,21%; H, 6,63%; trouvée : C, 79,26%; H, 6,83%.



29

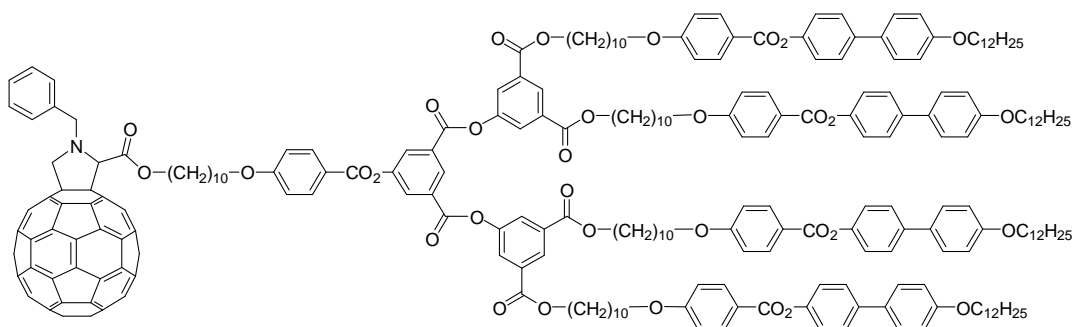
A une solution de 4,20 mL (38,45 mmol) de benzylamine et 10,72 mL (76,90 mmol) de Et₃N dans 100 mL de THF anhydre à 0 °C sous argon est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de 3,79 mL (25,63 mmol) de bromoacétate de tertibutyle dans 50 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est agité 15 h à température ambiante, puis 500 mL d'eau désionisée sont ajoutés. La solution est extraite trois fois au CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur du

MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / Et₂O (1:1). Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 92% (5,21 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,30-7,20 (m; 5H; ArH); 3,74 (s; 2H; CH₂Ar); 3,26 (s; 2H; CH₂CO₂tBu); 1,42 (s; 9H; C(CH₃)₃).



30

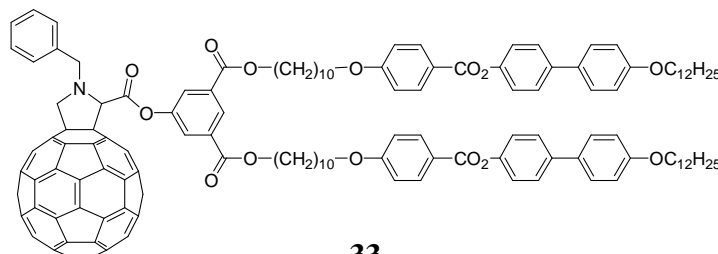
A une solution de 500 mg (0,694 mmol) de C₆₀ dans 500 mL de toluène sec sont ajoutés 154 mg (0,694 mmol) de **29** dissous dans 25 mL de toluène sec et 208 mg (6,938 mmol) de paraformaldéhyde. Le milieu réactionnel est agité 16 h à reflux. Le mélange est évaporé puis purifié par CC(SiO₂), éluant toluène / heptane (1:1). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH, pour donner une poudre brune avec un rendement de 56% (371,9 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,72 (d; 2H; *o*-ArH); 7,51 (t; 2H; *m*-ArH); 7,42 (t; 1H; *p*-ArH); 4,96 (s; 1H; CHCO₂tBu); 4,95 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,67 (d; 1H; HCH benzylique); 4,30 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,19 (d; 1H; HCH benzylique); 1,54 (s; 9H; C(CH₃)₃). AE calculée pour C₇₄H₁₉NO₂ (953,95): C, 93,17%; H, 2,01%; N, 1,47%; trouvée: C, 93,10%; H, 2,16%; N, 1,48%. MS calculé: 953,14 (100%), 954,14 (80,4%), 955,15 (32,2%), 956,15 (8,7%), 957,15 (1,7%); trouvé: 953,6 (100%), 955,2 (26,5%), 956,2 (7,5%), 957,1 (1,2%).



32

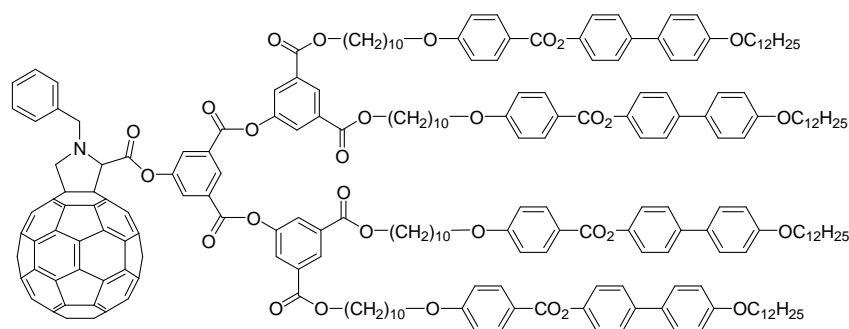
A une solution de 30 mg (0,031 mmol) de **31** dans 5 mL de CH₂Cl₂ est ajouté 1 mL de TFA. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante, lavé à l'eau désionisée, séché sur du MgSO₄ et évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 141 mg (0,048 mmol) de **16**, 50 mg (0,242 mmol) de DCC, 14 mg (0,048 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 100 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:9), puis CH₂Cl₂. Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 12% (16 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,37 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,69 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,50 (m; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,40 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,964 (d; 10H; ArH, *o*-O₂CAr et ArH, *m*-CO₂Ar); 6,960 (d; 8H; ArH, *o*-

OC₁₂H₂₅); 5,07 (s; 1H; CHCO₂); 4,94 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,63 (d; 1H; HCH benzylique); 4,36 (t; 10H; CH₂O₂C); 4,29 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,18 (d; 1H; HCH benzylique); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 1,85-1,74 (m; 28H; CH₂CH₂O); 1,52-1,20 (m; 132H; CH₂); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₇₅H₂₇₁NO₃₃ (4118,08) : C, 80,21%; H, 6,63%; N, 0,34%; trouvée : C, 79,95%; H, 6,91%; N, 0,37%.



33

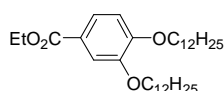
A une solution de 46 mg (0,048 mmol) de **31** dans 10 mL de CH₂Cl₂ est ajouté 1 mL de TFA. La solution est agitée une nuit à température ambiante, lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et évaporée à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 70,4 mg (0,050 mmol) de **22**, 60 mg (0,29 mmol) de DCC, 17 mg (0,058 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 100 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 65% (72 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,60 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,16 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂); 7,87 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,76 (d; 2H; *o*-ArH, benzylique); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C); 7,54 (t; 2H; *m*-ArH, benzylique); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,44 (t; 1H; *p*-ArH, benzylique); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,97 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,97 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,38 (s; 1H; CHCO₂Ar); 5,05 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,76 (d; 1H; HCH benzylique); 4,45 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,37 (d; 1H; HCH benzylique); 4,32 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 1,86-1,71 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,51-1,25 (m; 60H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₆₀H₁₂₇NO₁₄ (2287,72) : C, 84,00%; H, 5,60%; N, 0,61%; trouvée : C, 84,25%; H, 5,65%; N, 0,89%.



34

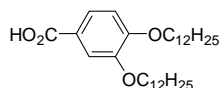
A une solution de 45 mg (0,047 mmol) de **31** dans 10 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés 2 mL de TFA. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante, lavé à l'eau désionisée, séché sur du MgSO₄ et évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 141 mg (0,048 mmol) de **24**, 50 mg (0,242 mmol) de DCC, 14 mg (0,048 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 100 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité une nuit à 40 °C. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:19), puis CH₂Cl₂. Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour

donner une poudre brune avec un rendement de 34% (61 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,91 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,62 (t; 2H; ArH *p*-O₂CAr); 8,15 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,12 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂Ar); 8,06 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,77 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,55 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,44 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂); 6,963 (d; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,960 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,43 (s; 1H; CHCO₂Ar); 5,06 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,76 (d; 1H; HCH benzylique); 4,46 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,35 (d; 1H; HCH benzylique); 4,35 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 1,85-1,73 (m; 24H; CH₂CH₂O); 1,52-1,23 (m; 120H; CH₂); 0,88 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₅₈H₂₄₇NO₃₀ (3841,78) : C, 80,66%; H, 6,48%; N, 0,36%; trouvée : C, 80,53%; H, 6,57%; N, 0,47%.



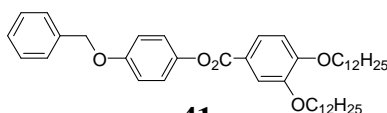
39

D'après la réf. 47. A une solution de 15 g (82,3 mmol) de 3,4-dihydroxybenzoate d'éthyle dans 300 mL de butan-2-one sont ajoutés 90 g (361,1 mmol) de bromododécane, 76 g (549,9 mmol) de K₂CO₃ et une pointe de spatule d'éther couronne 18C6. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 72 h, puis filtré sur célite. Le solvant est évaporé, puis le brut est repris dans du CH₂Cl₂, lavé deux fois à l'eau désionisée et une fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl. Après l'avoir séché sur du MgSO₄, le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / Heptane (1:1). Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 84% (35,7 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,62 (dd; 1H; ArH, *o*-CO₂Et); 7,52 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂Et et *o*-OC₁₂H₂₅); 6,85 (d; 1H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,33 (q; 2H; OCH₂CH₃); 4,03 (t; 4H; CH₂OAr); 1,82 (quint.; 4H; CH₂CH₂OAr); 1,37 (t; 3H; OCH₂CH₃); 1,65-1,20 (m; 36H; CH₂); 0,86 (t; 6H; CH₃).



40

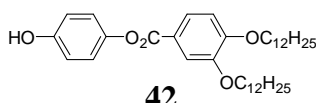
D'après la réf. 47. A une solution de 34,70 g (66,88 mmol) de **39** dans 500 mL d'éthanol sont ajoutés 21,65 g (541,79 mmol) de NaOH dans 50 mL d'eau désionisée. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant une nuit, précipité dans de l'eau froide et acidifié avec 700 mL d'une solution aqueuse de HCl (5 M). Le précipité blanc est filtré sur Büchner pour donner l'acide avec un rendement de 61% (20,00 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃ + 1 goutte de DMSO-D₆) : δ (ppm) = 7,59 (dd; 1H; ArH, *o*-CO₂H); 7,49 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂H et *o*-OC₁₂H₂₅); 6,80 (d; 1H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 3,98 (t; 2H; CH₂OAr); 3,96 (t; 2H; CH₂OAr); 1,85-1,68 (m; 4H; CH₂CH₂OAr); 1,50-1,10 (m; 36H; CH₂); 0,82 (t; 6H; CH₃).



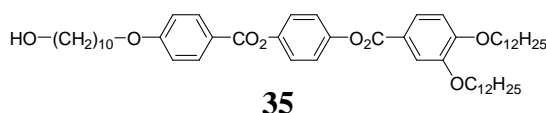
41

D'après la réf. 48. Un mélange de 10 g (20,38 mmol) de **40**, 3,4 g (16,98 mmol) de 4-benzyloxyphénol, 6,6 g (31,99 mmol) de DCC et 2,7 g (22,10 mmol) de DMAP est agité pendant 66 h dans du CH₂Cl₂ à température ambiante. Après une filtration sur silice, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / heptane (1:1). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98% (11,25 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,80 (dd; 1H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,66 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,50-7,30 (m; 5H; ArH benzylique); 7,12 (d; 2H; ArH, *o*-OBn); 7,01

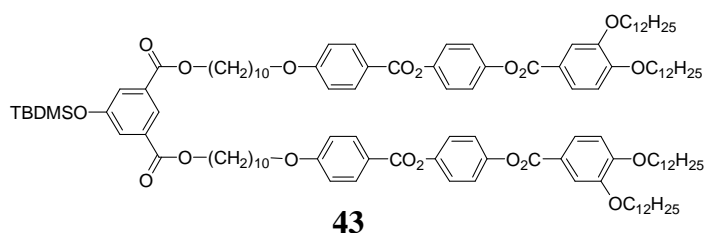
(d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 6,93 (d; 1H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,08 (s; 2H; CH₂Ar); 4,08 (t; 2H; CH₂OAr); 4,07 (t; 2H; CH₂OAr); 1,98-1,78 (m; 6H; CH₂CH₂OAr); 1,55-1,20 (m; 36H; CH₂); 0,88 (t; 6H; CH₃).



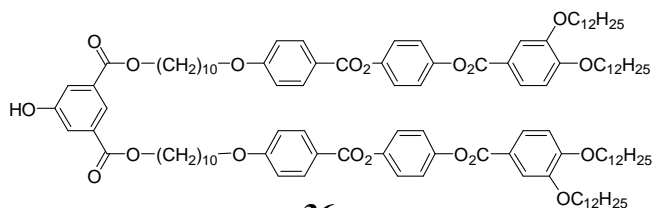
D'après la réf. 48. 10,88 g (16,17 mmol) de **41** et 1,10 g de Pd/C sont mis dans 250 mL de CH₂Cl₂ et agités une nuit sous 4 bars d'hydrogène. Le mélange réactionnel est filtré sur célite et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 89% (8,39 g). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,80 (dd; 1H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,65 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,05 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 6,92 (d; 1H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 6,84 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 4,92 (s; 1H; OH); 4,08 (t; 2H; CH₂OAr); 4,06 (t; 2H; CH₂OAr); 1,98-1,78 (m; 4H; CH₂CH₂OAr); 1,58-1,22 (m; 36H; CH₂); 0,88 (t; 6H; CH₃).



6,91 g (11,86 mmol) de **42**, 3,49 g (11,87 mmol) de **18**, 4,55 g (22,04 mmol) de DCC et 1,48 g (12,08 mmol) de DMAP sont mis dans 150 mL de CH₂Cl₂. La suspension est agitée à température ambiante pendant une nuit. Elle est ensuite lavée avec de l'eau désionisée et une solution saturée en NaCl. Après avoir séché la phase organique sur MgSO₄, le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant toluène / AcOEt (98:2). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 86% (8,81 g). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,14 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,81 (dd; 1H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,67 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,26 (s; 4H; ArH, *o*-O₂CAr); 7,00 (d; 2H; ArH, *o*-OCH₂); 6,97 (d; 1H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,08 (t; 2H; CH₂OAr); 4,06 (t; 4H; CH₂OAr); 3,59 (td; 2H; CH₂OH); 1,88-1,78 (m; 6H; CH₂CH₂OAr); 1,57-1,44 (m; 8H; CH₂OAr et CH₂CH₂OH); 1,43-1,23 (m; 43H; CH₂); 0,885 (t; 3H; CH₃); 0,88 (t; 3H; CH₃). AE calculée pour C₅₄H₈₂O₈ (859,22) : C, 75,48%; H, 9,62%; trouvée : C, 75,50%; H, 9,60%.

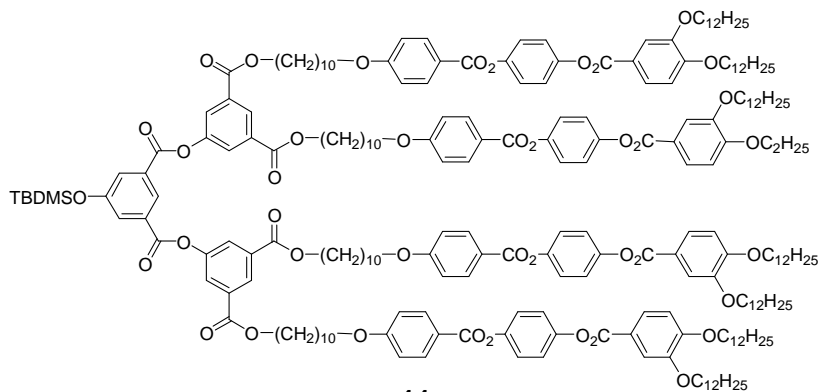


4,64 g (5,40 mmol) de **35**, 800 mg (2,70 mmol) de **11**, 2,86 g (13,86 mmol) de DCC et 797 mg (2,71 mmol) de DPTS sont mis dans 150 mL de CH₂Cl₂. La suspension est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90% (4,78 g). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,23 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,13 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,81 (dd; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,67 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-OTBDMS); 7,66 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,25 (s; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,99 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 2H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,31 (t; 4H; CH₂O₂C); 4,10-4,03 (m; 12H; CH₂OAr); 1,88-1,74 (m; 16H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,52-1,24 (m; 96H; CH₂); 1,00 (s; 9H; C(CH₃)₃); 0,883 (t; 6H; CH₃); 0,877 (t; 6H; CH₃); 0,24 (s; 6H; SiCH₃). AE calculée pour C₁₂₂H₁₈₀O₁₉Si (1978,81) : C, 74,05%; H, 9,17%; trouvée : C, 74,05%; H, 9,16%.



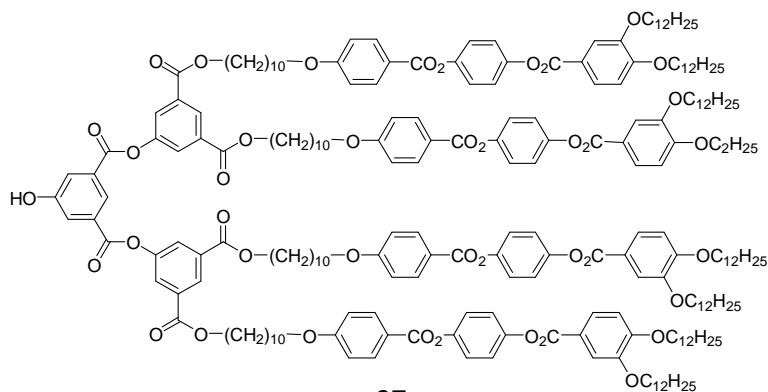
36

A une solution de 4,47 g (2,26 mmol) de **43** dans 100 mL de THF sont ajoutés 3 g (12,55 mmol) de $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$ dans 40 mL d'eau désionisée. Le milieu réactionnel est agité 24 h à 50 °C. Le THF est évaporé et le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau désionisée. Le brut est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 , puis AcOEt / CH_2Cl_2 (1:4). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 80% (3,38 g). Autre possibilité : Une solution de 4,02 g (2,26 mmol) de **43** dans 50 mL de THF est amenée à 0 °C, puis 2,5 mL d'AcOH et 2,5 mL de TBAF sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité 5 min à 0 °C, puis 1 h à température ambiante. 50 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés à la solution qui est lavée à l'eau désionisée. La phase organique est séchée sur du $MgSO_4$ et évaporée à sec. Le brut est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 , puis AcOEt / CH_2Cl_2 (1:4). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94% (3,57 g). RMN- 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,21 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 8,13 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,81 (dd; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,67 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 7,66 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,25 (s; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,99 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 2H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,74 (s large; 1H; OH); 4,31 (t; 4H; CH₂O₂C); 4,08 (t; 4H; CH₂OAr); 4,06 (t; 4H; CH₂OAr); 4,05 (t; 4H; CH₂OAr); 1,88-1,73 (m; 16H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,53-1,24 (m; 96H; CH₂); 0,883 (t; 6H; CH₃); 0,878 (t; 6H; CH₃). AE calculée pour C₁₁₆H₁₆₆O₁₉ (1864,55) : C, 74,72%; H, 8,97%; trouvé : C, 74,73%; H, 8,98%.



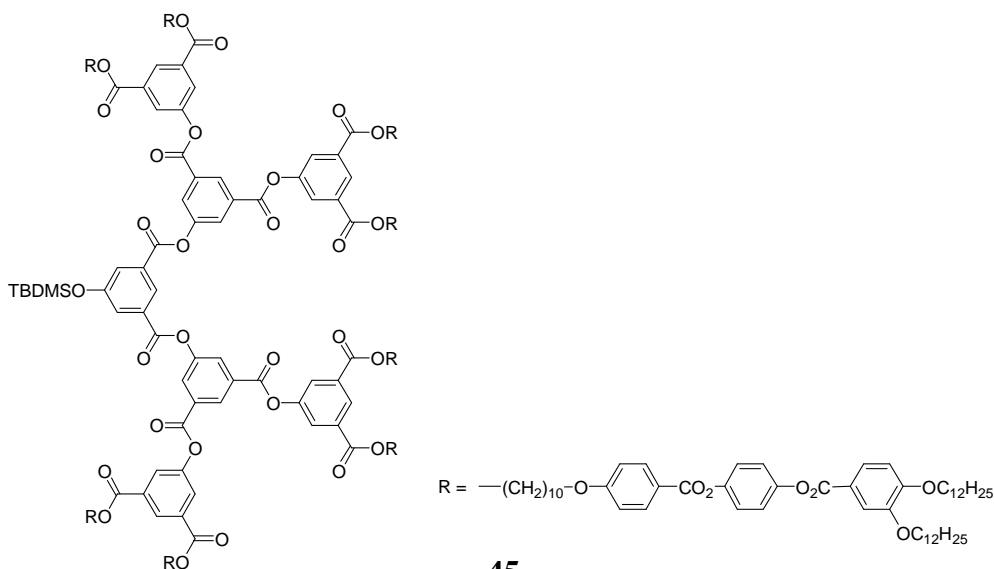
44

Un mélange de 1,01 g (0,54 mmol) de **36**, 80 mg (0,27 mmol) de **11**, 299 mg (1,45 mmol) de DCC et 80 mg (0,27 mmol) de DPTS dans 100 mL de CH_2Cl_2 est agité à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé, puis le brut est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 , puis AcOEt / CH_2Cl_2 (1:99). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 77% (832 mg). RMN- 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,63 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,59 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,12 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,10 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,94 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-OTBDMS); 7,80 (dd; 4H; ArH, *p*-OC₁₂H₂₅); 7,66 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,25 (s; 16H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,98 (d; 8H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,35 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,10-4,01 (m; 24H; CH₂OAr); 1,90-1,75 (m; 32H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,52-1,21 (m; 192H; CH₂); 1,04 (s; 9H; C(CH₃)); 0,882 (t; 12H; CH₃); 0,875 (t; 12H; CH₃); 0,31 (s; 6H; SiCH₃). AE calculée pour C₂₄₆H₃₄₈O₄₁Si (3989,46) : C, 74,06%; H, 8,79%; trouvée : C, 74,06%; H, 8,79%.



37

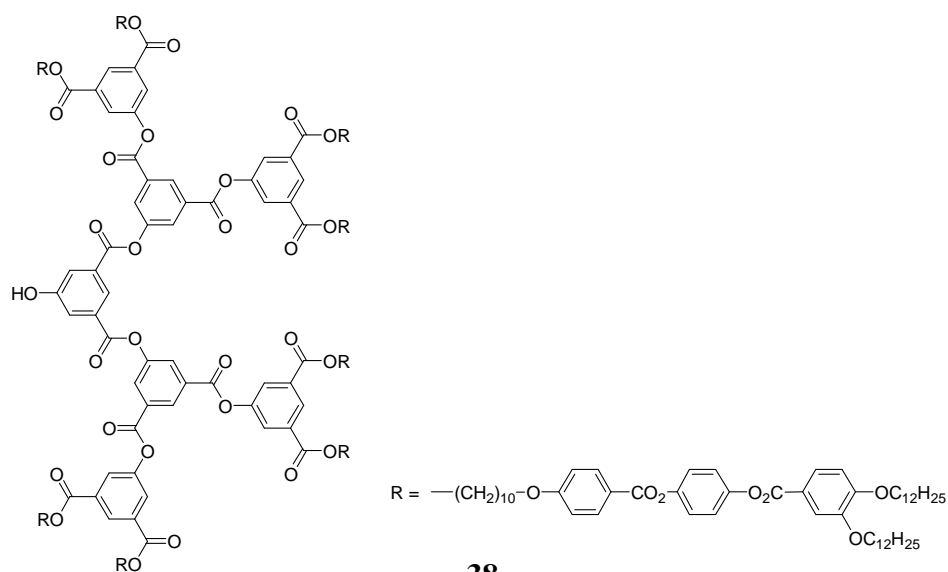
A une solution de 699 mg (0,18 mmol) de **44** dans 50 mL de THF sont ajoutés 220 mg (0,92 mmol) de $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$ dans 20 mL d'eau désionisée. Le milieu réactionnel est agité 24 h à 50 °C. Le THF est évaporé et le produit filtré et lavé abondamment à l'eau désionisée. Le produit est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 , puis $AcOEt / CH_2Cl_2$ (1:24). Il est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 57% (387 mg). *Autre méthode* : A une solution de 2,43 g (0,61 mmol) de **44** dans 50 mL de THF à 0 °C sont ajoutés 0,75 mL d'AcOH glacial et 0,75 mL de TBAF. Le milieu réactionnel est agité 5 min à 0 °C puis 45 min à température ambiante. Du CH_2Cl_2 est ajouté à la solution, puis la phase organique est lavée avec de l'eau désionisée, séchée sur du $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par $CC(SiO_2)$, éluant CH_2Cl_2 puis $AcOEt / CH_2Cl_2$ (1:24). Le phénol est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 75% (1,78 g). RMN-¹H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,58 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,56 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 8,12 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,09 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,91 (d; 2H; ArH, *o*-OH); 7,81 (dd; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,66 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,24 (s; 16H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 6,58 (s; 1H; OH); 4,34 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,07 (t; 8H; CH₂OAr); 4,05 (t; 8H; CH₂OAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 1,88-1,74 (m; 32H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,52-1,21 (m; 192H; CH₂); 0,880 (t; 12H; CH₃); 0,874 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₂₄₀H₃₃₄O₄₁ (3875,20) : C, 74,39%; H, 8,69%; trouvée : C, 74,36%; H, 8,70%.



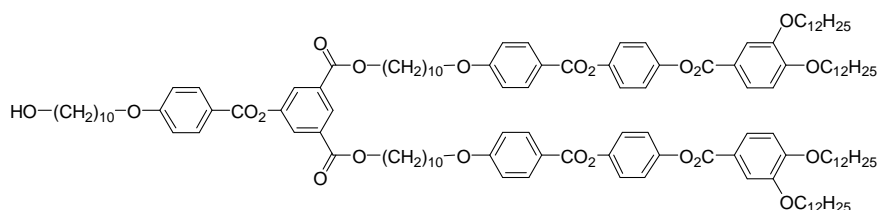
45

Un mélange de 1,009 g (0,26 mmol) de **36**, 39 mg (0,13 mmol) de **11**, 151 mg (0,73 mmol) de DCC, 40 mg (0,14 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 100 mL de CH_2Cl_2 est agité à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit

est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant $\text{AcOEt} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:99), pour donner une poudre blanche avec un rendement de 66% (693,6 mg). RMN^{-1}H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,97 (t; 2H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,69 (t; 1H; ArH, *p*-OTBDMS); 8,59 (t; 4H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,40 (d; 4H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*- O_2CAr); 8,12 (d; 8H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*- O_2CAr); 8,11 (d; 16H; ArH, *o*- CO_2Ar); 7,99 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*-OTBDMS); 7,80 (dd; 8H; ArH, *p*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,65 (d; 8H; ArH, *o*- CO_2Ar et *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,24 (s; 32H; ArH, *o*- O_2CAr); 6,97 (d; 16H; ArH, *o*- OCH_2); 6,95 (d; 8H; ArH, *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 4,34 (t; 16H; $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 4,07 (t; 16H; CH_2OAr); 4,05 (t; 16H; CH_2OAr); 4,02 (t; 16H; CH_2O); 1,88-1,74 (m; 64H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 1,52-1,24 (m; 384H; CH_2); 1,04 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)$); 0,880 (t; 24H; CH_3); 0,874 (t; 24H; CH_3); 0,32 (s; 6H; SiCH_3). AE calculée pour $\text{C}_{494}\text{H}_{684}\text{O}_{85}\text{Si}$ (8010,75) : C, 74,07%; H, 8,61%; trouvée : C, 74,01%; H, 8,54%.

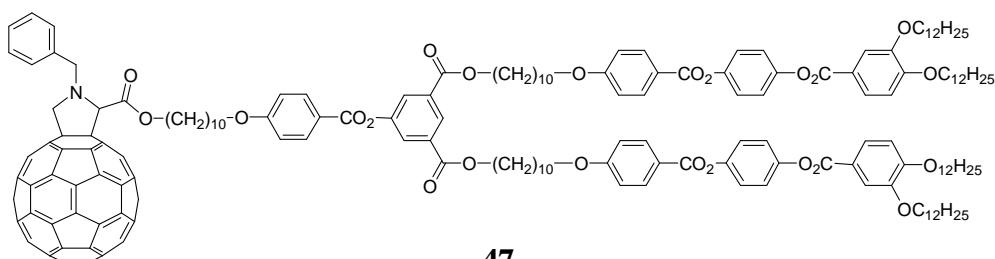


A une solution de 580,5 mg (0,073 mmol) de **45** dans 10 mL de THF à 0 °C sont ajoutés 0,1 mL d'AcOH et 0,1 mL d'une solution de TBAF (1 M) dans du THF. Le milieu réactionnel est agité 5 min à 0 °C puis 45 min à température ambiante. Le solvant est évaporé à sec et le brut est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant CH_2Cl_2 , puis $\text{AcOEt} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:49). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 71% (404,3 mg). RMN^{-1}H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,94 (t; 2H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,60 (t; 1H; ArH, *p*-OH); 8,59 (t; 4H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,38 (d; 4H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*- O_2CAr); 8,11 (d; 8H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*- O_2CAr); 8,10 (d; 16H; ArH, *o*- CO_2Ar); 7,90 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*-OH); 7,80 (dd; 8H; ArH, *p*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,65 (d; 8H; ArH, *o*- CO_2Ar et *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,23 (s; 32H; ArH, *o*- O_2CAr); 6,96 (d; 16H; ArH, *o*- OCH_2); 6,95 (d; 8H; ArH, *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 4,34 (t; 16H; $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 4,06 (t; 16H; CH_2OAr); 4,05 (t; 16H; CH_2OAr); 4,01 (t; 16H; CH_2OAr); 1,88-1,73 (m; 64H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 1,52-1,22 (m; 384H; CH_2); 0,88 (t; 24H; CH_3); 0,87 (t; 24H; CH_3). AE calculée pour $\text{C}_{488}\text{H}_{670}\text{O}_{85}$ (7896,49) : C, 74,23%; H, 8,55%; O, 17,22%; trouvée : C, 74,00%; H, 8,35%; O, 17,38%.



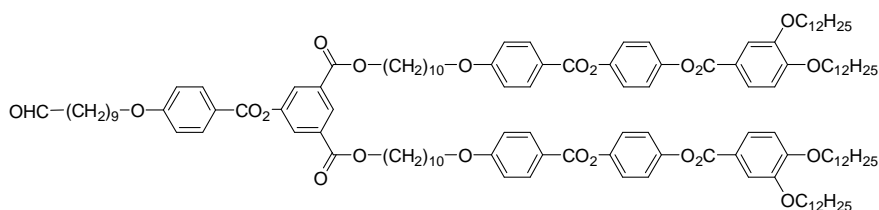
46

556,7 mg (0,30 mmol) de **36**, 107,5 mg (0,37 mmol) de **18**, 310 mg (1,50 mmol) de DCC et 113,1 mg (0,38 mmol) de DPTS sont mis dans 50 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (2:98) pour donner le produit sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 55% (351,2 mg). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,55 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,14 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,13 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,05 (d; 1H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,81 (dd; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,66 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,25 (s; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 7,00 (d; 2H; ArH, *o*-O(CH₂)₁₀OH); 6,99 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 2H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,34 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,08 (t; 4H; CH₂OAr); 4,06 (t; 4H; CH₂OAr); 4,05 (t; 2H; CH₂OAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 3,58 (td; 2H; CH₂OH); 1,88-1,75 (m; 18H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,53-1,21 (m; 110H; CH₂); 0,883 (t; 6H; CH₃); 0,877 (t; 6H; CH₃). AE calculée pour C₁₃₃H₁₉₀O₂₂ (2140,92) : C, 74,61%; H, 8,95%; trouvée : C, 74,63%; H, 8,92%.



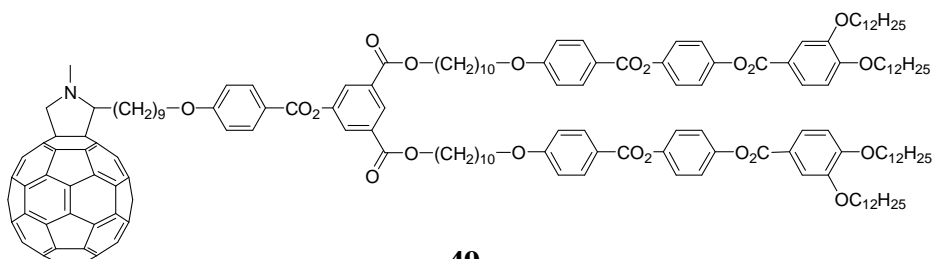
47

90 mg (0,094 mmol) de **31** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 213,8 mg (0,100 mmol) de **46**, 125 mg (0,606 mmol) de DCC, 29 mg (0,099 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 50 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité un 70 h à température ambiante. Le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:19), repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 64% (182 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,61 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,15 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,07 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,81 (dd; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,69 (d; 2H; *o*-ArH benzylique); 7,67 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,50 (t; 2H; *m*-ArH benzylique); 7,41 (t; 1H; *p*-ArH benzylique); 7,25 (s; 8H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,97 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 2H; ArH, *o*-OCH₂); 6,93 (d; 2H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,09 (s; 1H; CHCO₂); 4,96 (d; 1H; HCH benzylique); 4,64 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,36 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,32 (t; 2H; CH₂O₂C); 4,31 (d; 1H; HCH benzylique); 4,19 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,09 (t; 4H; CH₂OAr); 4,07 (t; 4H; CH₂OAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 4,01 (t; 2H; CH₂OAr); 1,91-1,74 (m; 20H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,54-1,21 (m; 110H; CH₂); 0,89 (t; 6H; CH₃); 0,88 (t; 6H; CH₃). AE calculée pour C₁₃₃H₁₉₀O₂₂ (3025,47) : C, 80,71%; H, 6,64%; N, 0,46%; trouvée : C, 79,34%; H, 7,04%; N, 0,42%.



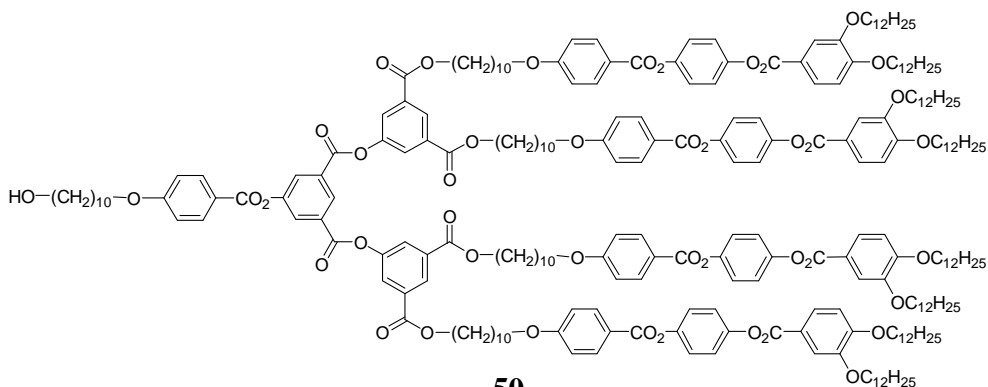
48

A 196 mg (0,09 mmol) de **46** dans 10 mL de CH_2Cl_2 est ajouté 300 μL d'une solution de périodine de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 . La solution est agitée à 30 °C pendant 5 h. Le mélange est lavé avec 50 mL d'une solution saturée en Na_2CO_3 contenant 3 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, puis avec de l'eau désionisée et une solution aqueuse saturée en NaCl . Après l'avoir séché sur MgSO_4 , le solvant est évaporé et le brut est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant CH_2Cl_2 . Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 66% (128,8 mg). RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 9,73 (t; 1H; CHO); 8,55 (t; 1H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,14 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar); 8,13 (d; 4H; ArH, *o*- CO_2Ar); 8,05 (d; 1H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*- O_2CAr); 7,81 (dd; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar); 7,66 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar et *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,25 (s; 8H; ArH, *o*- O_2CAr); 7,00 (d; 2H; ArH, *o*- $\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CHO}$); 6,99 (d; 4H; ArH, *o*- OCH_2); 6,96 (d; 2H; ArH, *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 4,34 (t; 4H; $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 4,08 (t; 4H; CH_2OAr); 4,06 (t; 4H; CH_2OAr); 4,05 (t; 2H; CH_2OAr); 4,04 (t; 4H; CH_2OAr); 2,40 (td; 2H; CH_2CHO); 1,88-1,75 (m; 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 1,53-1,21 (m; 108H; CH_2); 0,883 (t; 6H; CH_3); 0,877 (t; 6H; CH_3). AE calculée pour $\text{C}_{133}\text{H}_{188}\text{O}_{22}$ (2138,90) : C, 74,68%; H, 8,86%; trouvée : C, 74,45%; H, 8,95%.



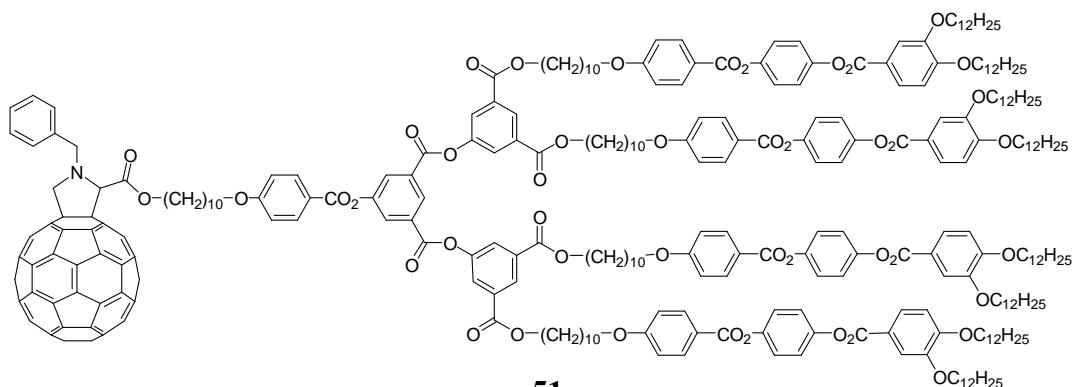
49

A une solution de 76 mg (0,106 mmol) de C_{60} dans 80 mL de toluène sont ajoutés 99,5 mg (0,047 mmol) de **48** et 43,4 mg (0,487 mmol) de sarcosine. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 22 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant toluène, puis CH_2Cl_2 , puis $\text{AcOEt} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:49). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 75% (100,7 mg). RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,55 (t; 1H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,13 (d; 4H; ArH, *o*- CO_2Ar); 8,12 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar); 8,04 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2CH_2 et *o*- O_2CAr); 7,81 (dd; 2H; ArH, *p*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,66 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar et *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,25 (s; 8H; ArH, *o*- O_2CAr); 6,99 (d; 4H; ArH, *o*- OCH_2); 6,98 (d; 2H; ArH, *o*- $\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}$); 6,96 (d; 2H; ArH, *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 4,80 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,35 (t; 4H; $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 4,14 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,08 (t; 4H; CH_2OAr); 4,06 (t; 4H; CH_2OAr); 4,05 (t; 2H; CH_2OAr); 4,04 (t; 4H; CH_2OAr); 2,95 (s; 3H; NCH_3); 2,57-2,24 (m; 2H; CH_2CHN); 1,88-1,75 (m; 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CAr}$); 1,53-1,21 (m; 108H; CH_2); 0,882 (t; 6H; CH_3); 0,878 (t; 6H; CH_3). AE calculée pour $\text{C}_{195}\text{H}_{195}\text{NO}_{21}$ (2888,68) : C, 81,08%; H, 6,80%; N, 0,48; trouvée : C, 80,02%; H, 7,32%; N, 0,51%.



50

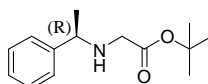
230 mg (0,06 mmol) de **37**, 24 mg (0,08 mmol) de **18**, 69 mg (0,33 mmol) de DCC et 24 mg (0,08 mmol) de DPTS sont mis dans 100 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé, puis le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:99) pour donner une poudre blanche avec un rendement de 83% (205 mg). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,93 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,59 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,36 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *m*-O(CH₂)₁₀OH); 8,12 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,80 (dd; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,66 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,24 (s; 16H; ArH, *o*-O₂CAr); 7,01 (d; 2H; ArH, *o*-O(CH₂)₁₀OH); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-OCH₂); 6,95 (d; 4H; J=8,4Hz; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 4,35 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,07 (t; 8H; CH₂OAr); 4,05 (t; 8H; CH₂OAr); 4,04 (t; 2H; CH₂OAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 3,57 (td; 2H; CH₂OH); 1,88-1,74 (m; 36H; CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C); 1,52-1,22 (m; 204H; CH₂); 0,88 (t; 6H; CH₃); 0,87 (t; 6H; CH₃). AE calculée pour C₂₅₇H₃₅₈O₄₄ (4151,57) : C, 74,35%; H, 8,69%; trouvée : C, 74,39%; H, 8,68%.



51

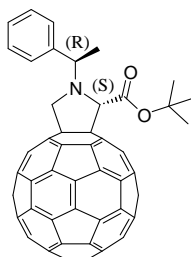
40 mg (0,042 mmol) de **30** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 121 mg (0,029 mmol) de **50**, 38,6 mg (0,187 mmol) de DCC, 12,6 mg (0,043 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 25 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 23 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis AcOEt / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 64% (93 mg). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,93 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,59 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,37 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *o*-OCO₂Ar); 8,12 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,12 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,80 (dd; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,70 (d; 2H; ArH, *o*-CH₂); 7,66 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,48 (t; 2H;

ArH, *m*-CH₂); 7,39 (t; 1H; ArH, *p*-CH₂); 7,24 (s; 16H; ArH, *o*-O₂CAr); 7,01 (d; 2H; ArH, *o*-OCH₂); 6,98 (d; 8H; ArH, *o*-OCH₂); 6,96 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,08 (s; 1H; CHCO₂); 4,93 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,62 (d; 1H; HCH benzylique); 4,35 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,29 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,11 (d; 1H; HCH benzylique); 4,07 (t; 8H; CH₂OAr); 4,06 (t; 8H; CH₂OAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 4,02 (t; 2H; CH₂OAr); 1,88-1,74 (m; 36H; CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C); 1,52-1,21 (m; 204H; CH₂); 0,883 (t; 6H; CH₃); 0,876 (t; 6H; CH₃). AE calculée pour C₃₂₇H₃₆₈O₄₅ (5032,48) : C, 78,04%; H, 7,37%; N, 0,28%; trouvée : C, 77,53%; H, 7,64%; N, 0,28%.

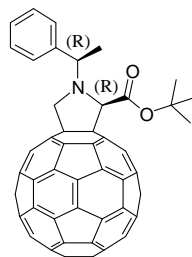


56

D'après la réf. 42. A une solution de 2,1 mL (16,50 mmol) de R-(+)- α -méthylbenzylamine et 4,6 mL (33,00 mmol) de Et₃N dans 70 mL de THF anhydre sous argon à 0 °C est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de 1,65 mL (11,17 mmol) de bromoacétate de tertibutyle dans 30 mL de THF anhydre. La solution est agitée une nuit à température ambiante, puis 200 mL d'eau désionisée sont ajoutés. Le mélange est extrait trois fois au CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur du MgSO₄. Les solvants sont évaporés et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant Et₂O / CH₂Cl₂ (1:4). Une huile incolore est obtenue avec un rendement de 66% (1,73 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,36-7,30 (m; 3H; ArH); 7,29-7,23 (m; 2H; ArH); 3,81 (q; 1H; CHMe); 3,17 (AB; 2H; CH₂CO₂tBu); 2,40-1,90 (large s; 1H; NH); 1,44 (s; 9H; C(CH₃)₃); 1,40 (d; 3H; CHCH₃).

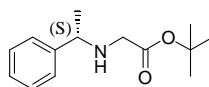


(R,S)-52



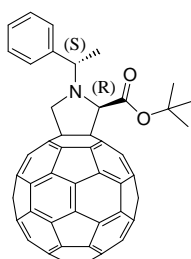
(R,R)-53

D'après la réf. 42. A une solution de 544 mg (0,75 mmol) de C₆₀ dans 600 mL de toluène sec sont ajoutés 178 mg (0,76 mmol) de **56** et 233 mg (7,76 mmol) de paraformaldéhyde. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 20 h. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant toluène / heptane (1:4). Les deux produits séparés sont repris dans du CH₂Cl₂ et précipités dans du MeOH pour donner une poudre brune. Les diastéréoisomères sont obtenus avec un rendement de 27% (194 mg) pour **(R,S)-52** et 22% (158 mg) pour **(R,R)-53**. **(R,S)-52** : RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,79 (d; 2H; *o*-ArH); 7,49 (t; 2H; *m*-ArH); 7,37 (t; 1H; *p*-ArH); 5,64 (s; 1H; CHCO₂tBu); 5,09 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,62 (q; 1H; CHMe); 4,39 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 1,81 (d; 3H; CHCH₃); 1,59 (s; 9H; C(CH₃)₃). AE calculée pour C₇₅H₂₁NO₂ (967,97) : C, 93,06%; H, 2,19%; N, 1,45%; trouvée : C, 92,91%; H, 2,33%; N, 1,47%. **(R,R)-53** : RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,66 (d; 2H; *o*-ArH); 7,50 (t; 2H; *m*-ArH); 7,41 (t; 1H; *p*-ArH); 5,29 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,84 (s; 1H; CHCO₂tBu); 4,72 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,68 (q; 1H; CHMe); 1,87 (d; 3H; CHCH₃); 1,49 (s; 9H; C(CH₃)₃). AE calculée pour C₇₅H₂₁NO₂ (967,97) : C, 93,06%; H, 2,19%; N, 1,45%; trouvée : C, 92,93%; H, 2,28%; N, 1,47%.

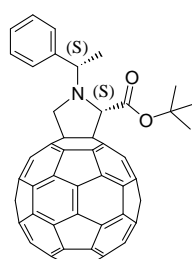


57

A une solution de 2 mL (15,71 mmol) de S-(-)- α -méthylbenzylamine et 4,4 mL (31,57 mmol) de Et₃N dans 70 mL de THF anhydre à 0°C sous argon est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de 1,55 mL (10,49 mmol) de bromoacétate de tertio-butyle dans 30 mL de THF anhydre. La solution est agitée une nuit à température ambiante, puis 200 mL d'eau désionisée sont ajoutés à la solution qui est extraite trois fois au CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur du MgSO₄. Les solvants sont évaporés. Le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant Et₂O / CH₂Cl₂ (1:4). Une huile incolore est obtenue avec un rendement de 63% (1,54 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,36-7,30 (m; 3H; ArH); 7,29-7,23 (m; 2H; ArH); 3,82 (q; 1H; CHMe); 3,18 (AB; 2H; CH₂CO₂tBu); 2,50-2,10 (large s; 1H; NH); 1,44 (s; 9H; C(CH₃)₃); 1,41 (d; 3H; CHCH₃). AE calculée pour C₁₄H₂₁NO₂ (235,32) : C, 71,46%; H, 8,99%; N, 5,95%; trouvée : C, 71,29%; H, 8,95%; N, 6,14%.

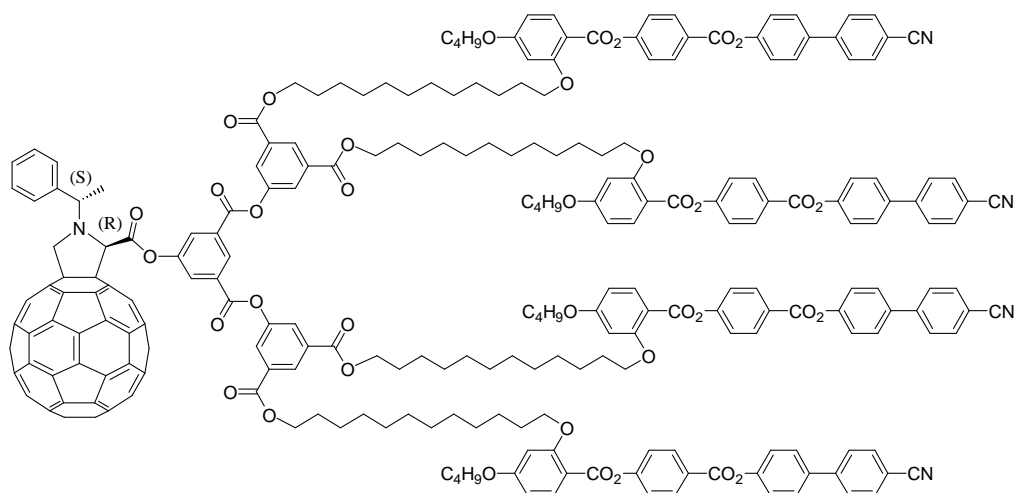


(S,R)-54



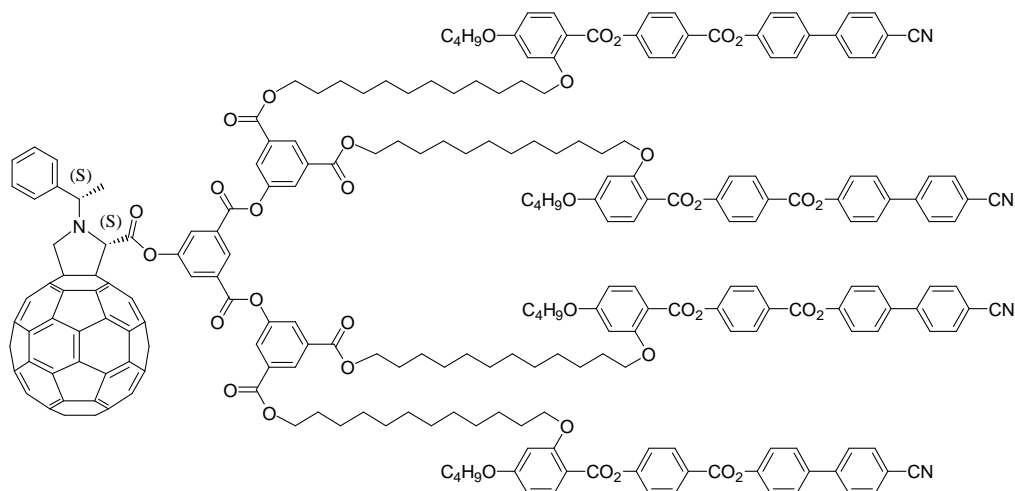
(S,S)-55

A une solution de 509 mg (0,71 mmol) de C₆₀ dans 600 mL de toluène sec sont ajoutés 166 mg (0,71 mmol) de **57** et 234 mg (7,78 mmol) de paraformaldéhyde. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 20 h. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant toluène / heptane (1:4). Les deux produits séparés sont repris dans du CH₂Cl₂ et précipités dans du MeOH pour donner une poudre brune. Les diastéréoisomères sont obtenus avec un rendement de 25% (172 mg) pour **(S,R)-54** et 22% (152 mg) pour **(S,S)-55**. **(S,R)-54** : RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,79 (d; 2H; *o*-ArH); 7,49 (t; 2H; *m*-ArH); 7,37 (t; 1H; *p*-ArH); 5,65 (s; 1H; CHCO₂tBu); 5,10 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,62 (q; 1H; CHMe); 4,39 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 1,82 (d; 3H; CHCH₃); 1,59 (s; 9H; C(CH₃)₃). AE calculée pour C₇₅H₂₁NO₂ (967,97) : C, 93,06%; H, 2,19%; N, 1,45%; trouvée : C, 93,32%; H, 1,99%; N, 1,49%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3330); 701 (291). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m²·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430,5 (1,280); 668 (0,600); 704,5 (-0,156). **(S,S)-55** : RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,68 (d; 2H; *o*-ArH); 7,50 (t; 2H; *m*-ArH); 7,41 (t; 1H; *p*-ArH); 5,30 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,87 (s; 1H; CHCO₂tBu); 4,75 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,70 (q; 1H; CHMe); 1,89 (d; 3H; CHCH₃); 1,48 (s; 9H; C(CH₃)₃). AE calculée pour C₇₅H₂₁NO₂ (967,97) : C, 93,06%; H, 2,19%; N, 1,45%; trouvée : C, 92,97%; H, 2,23%; N, 1,44%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3578); 700 (310). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m²·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430,5 (-1,399); 671 (-0,142); 698,5 (0,117).



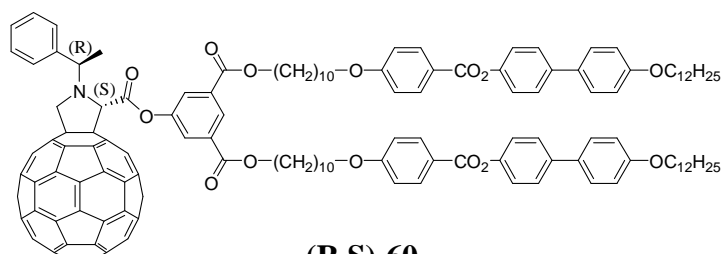
(S,R)-58

50 mg (0,052 mmol) de **(S,R)-54** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 150 mg (0,049 mmol) de **1**, 53 mg (0,257 mmol) de DCC, 20 mg (0,068 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 25 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:49). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 47% (90,4 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,91 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,59 (t; 2H; ArH, *p*-O₂C); 8,26 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,12 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 8,05 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 8,02 (d; 4H; ArH, *m*-OCH₂); 7,81 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,73 (d; 8H; ArH, *o*-CN); 7,68 (d; 8H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C); 7,50 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,39 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,36 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,33 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C); 6,54 (dd; 4H; ArH, *p*-OCH₂); 6,50 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 6,07 (s; 1H; CHCO₂); 5,17 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,72 (q; 1H; CHMe); 4,53 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,32 (t; 8H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 16H; CH₂OAr); 1,96 (d; 3H; CHCH₃); 1,86-1,71 (m; 24H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,56-1,20 (m; 72H; CH₂); 0,99 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₂₆₇H₂₁₃N₅O₃₈ (4099,63) : C, 78,23%; H, 5,24%; N, 1,71%; trouvée : C, 77,75%; H, 5,08%; N, 1,77%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3330); 697 (316). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 429,5 (2,467); 654 (0,156); 699,5 (-0,539).



(S,S)-59

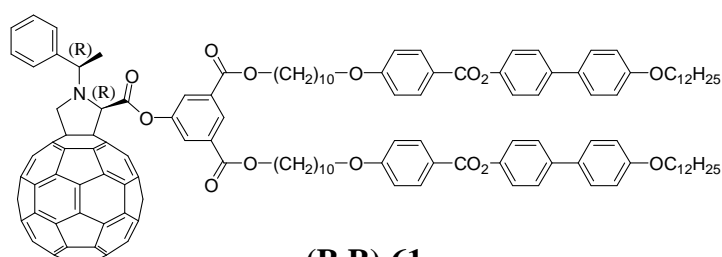
50 mg (0,052 mmol) de **(S,S)-55** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 150 mg (0,049 mmol) de **1**, 50 mg (0,291 mmol) de DCC, 18 mg (0,061 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 25 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé, et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:49). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 44% (85 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,88 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,59 (t; 2H; ArH, *p*-O₂C); 8,26 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,05 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 8,04 (d; 4H; ArH, *m*-OCH₂); 8,00 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 7,80 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,73 (d; 8H; ArH, *o*-CN); 7,68 (d; 8H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C); 7,58 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,46 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,36 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,34 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C); 6,54 (dd; 4H; ArH, *p*-OCH₂); 6,51 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 5,46 (s; 1H; CHCO₂); 5,36 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 5,00 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,75 (q; 1H; CHMe); 4,32 (t; 8H; CH₂O₂C); 4,04 (t; 16H; CH₂OAr); 1,97 (d; 3H; CHCH₃); 1,88-1,71 (m; 24H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,57-1,20 (m; 72H; CH₂); 0,99 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₂₆₇H₂₁₃N₅O₃₈ (4099,63) : C, 78,23%; H, 5,24%; N, 1,71%; trouvée : C, 77,79%; H, 5,19%; N, 1,79%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3501); 697 (302). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 429,5 (-2,603); 663,5 (-0,658); 692,5 (0,054).



(R,S)-60

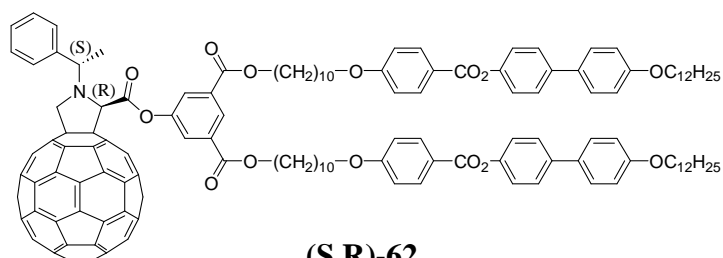
60,2 mg (0,062 mmol) de **(R,S)-52** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution qui est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 88,2 mg (0,063 mmol) de **22**, 64,2 mg (0,311 mmol) de DCC, 22,5 mg (0,076 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 40 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié

par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 45% (64,3 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,63 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,15 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂); 7,90 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,83 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C); 7,52 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,50 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,41 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 6,07 (s; 1H; CHCO₂); 5,17 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,73 (q; 1H; CHMe); 4,53 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,34 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 1,97 (d; 3H; CHCH₃); 1,86-1,73 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,51-1,25 (m; 60H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₆₁H₁₂₉NO₁₄ (2301,79) : C, 84,01%; H, 5,65%; N, 0,61%; trouvée : C, 83,95%; H, 5,68%; N, 0,65%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3756); 698 (341). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 377 (1,568); 429,5 (-2,003); 610 (-0,435); 664,5 (-0,726).



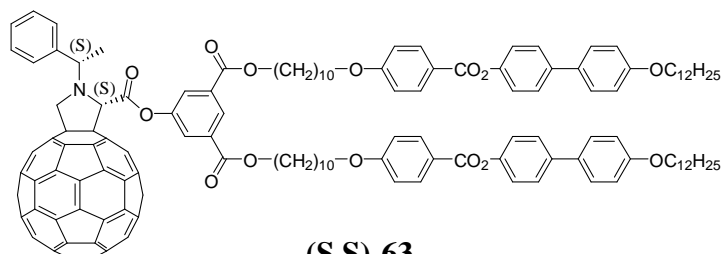
(R,R)-61

60,7 mg (0,063 mmol) de **(R,R)-53** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution qui est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 88,2 mg (0,063 mmol) de **22**, 65,2 mg (0,316 mmol) de DCC, 19,5 mg (0,066 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 40 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 46% (66,5 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,60 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,16 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂); 7,79 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,76 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,60 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,48 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,972 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,970 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,39 (s; 1H; CHCO₂); 5,36 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,99 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,74 (q; 1H; CHMe); 4,33 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 1,97 (d; 3H; CHCH₃); 1,86-1,73 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,50-1,25 (m; 60H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₆₁H₁₂₉NO₁₄ (2301,79) : C, 84,01%; H, 5,65%; N, 0,61%; trouvée : C, 83,95%; H, 5,74%; N, 0,63%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3762); 698 (353). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 378,5 (-1,690); 429,5 (1,952); 614,5 (0,191); 658,5 (0,430).



(**S,R**)-62

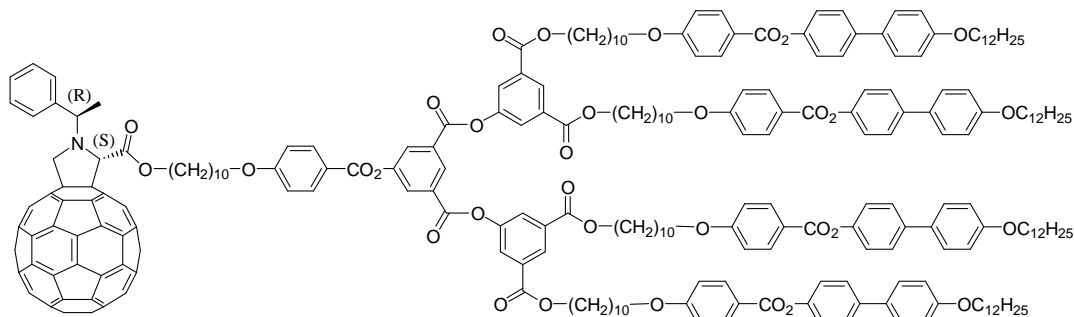
60,0 mg (0,062 mmol) de (**S,R**)-54 sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution qui est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 87,2 mg (0,062 mmol) de **22**, 75,5 mg (0,366 mmol) de DCC, 19,9 mg (0,068 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 40 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 48% (68,1 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,63 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,15 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂); 7,90 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,83 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂C); 7,52 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,40 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 6,07 (s; 1H; CHCO₂); 5,16 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,72 (q; 1H; CHMe); 4,53 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,34 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 1,96 (d; 3H; CHCH₃); 1,86-1,73 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,50-1,25 (m; 60H); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₆₁H₁₂₉NO₁₄ (2301,79) : C, 84,01%; H, 5,65%; N, 0,61%; trouvée : C, 83,96%; H, 5,77%; N, 0,63%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3756); 698 (338). CD (λ_{max} en nm (Δε en m²·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 377,5 (-1,269); 429 (2,283); 606,5 (0,279); 661,5 (0,668).



(**S,S**)-63

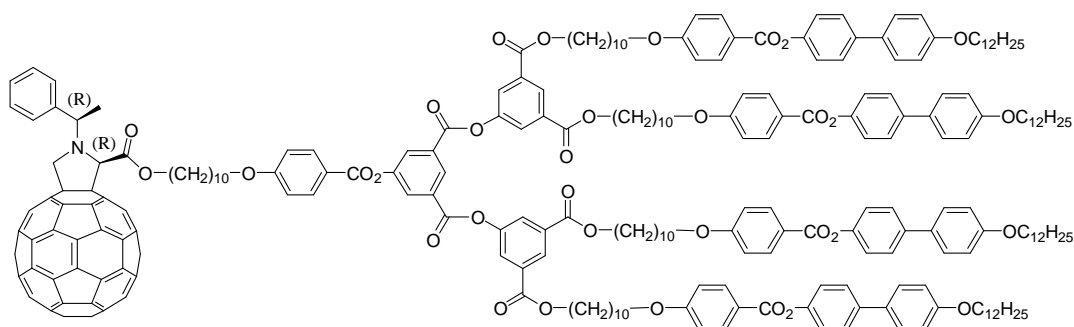
60,2 mg (0,062 mmol) de (**S,S**)-55 sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution qui est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 87,5 mg (0,062 mmol) de **22**, 78,7 mg (0,381 mmol) de DCC, 20,4 mg (0,069 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 40 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant heptane / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 51% (73,4 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,60 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,16 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂); 7,77 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,76 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,60 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,58 (d; 4H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,51 (d; 4H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,49 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,24 (d; 4H; ArH, *m*-CO₂); 6,971 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C); 6,970 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,35 (s; 1H; CHCO₂); 5,34 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,93 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,71 (q; 1H; CHMe); 4,33 (t; 4H; CH₂O₂CAr); 4,04 (t; 4H; CH₂OAr); 4,00 (t; 4H; CH₂OAr); 1,94 (d; 3H;

CHCH₃); 1,86-1,73 (m; 12H; CH₂CH₂O); 1,50-1,25 (m; 60H; CH₂); 0,89 (t; 6H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₁₆₁H₁₂₉NO₁₄ (2301,79) : C, 84,01%; H, 5,65%; N, 0,61%; trouvée : C, 83,80%; H, 5,65%; N, 0,67%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3715); 698 (342). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 379 (1,116); 429,5 (-2,330); 618,5 (-0,582); 661,5 (-0,696).



(R,S)-64

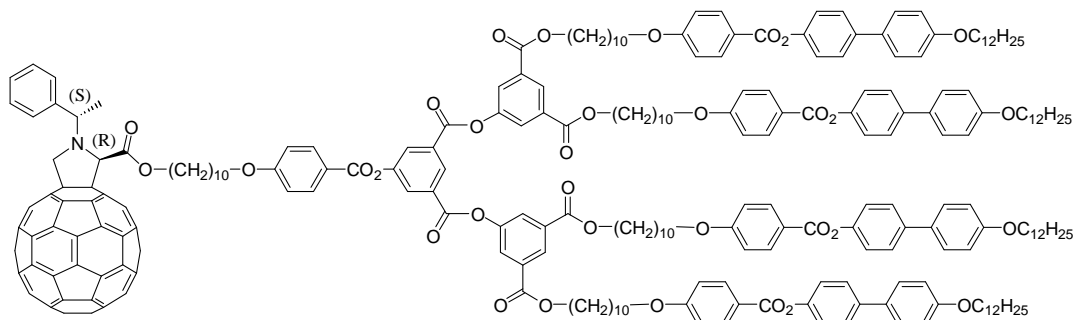
50 mg (0,052 mmol) de **(R,S)-52** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 150,6 mg (0,047 mmol) de **16**, 50 mg (0,242 mmol) de DCC, 16 mg (0,054 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 25 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 20 h à température ambiante. Le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 71% (136,4 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,37 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,78 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,48 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,37 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,963 (d; 10H; ArH, *o*-O₂CAr et ArH, *m*-CO₂Ar); 6,960 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,76 (s; 1H; CHCO₂); 5,13 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,57 (q; 1H; CHMe); 4,42 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,36 (t; 10H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 1,85-1,75 (m; 31H; CH₂CH₂O et CHCH₃); 1,52-1,20 (m; 132H; CH₂); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₇₆H₂₇₂NO₃₃ (4131,17) : C, 80,24%; H, 6,64%; N, 0,34%; trouvée : C, 80,03%; H, 6,54%; N, 0,36%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3537); 701 (100). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 377,5 (0,577); 430 (-1,268); 609 (-0,066); 657 (-0,089).



(R,R)-65

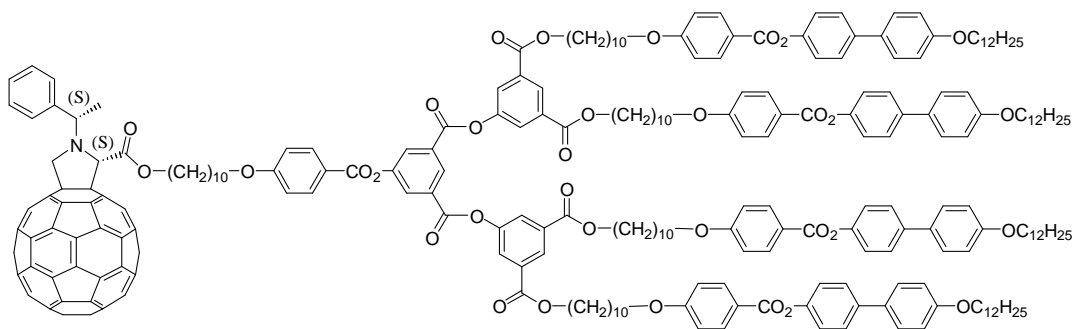
65 mg (0,071 mmol) de **(R,R)-53** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄, et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis

en présence de 190,1 mg (0,059 mmol) de **16**, 82,6 mg (0,400 mmol) de DCC, 21,3 mg (0,072 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 40 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 42 h à température ambiante. Le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, par colonne de gel d'exclusion, éluant THF, puis repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 32% (77,8 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,37 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,85-7,78 (m; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,52 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,44 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,964 (d; 10H; ArH, *o*-O₂CAr et ArH, *m*-CO₂Ar); 6,960 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,45 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 5,25 (s; 1H; CHCO₂); 5,10 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,85 (q; 1H; CHMe); 4,36 (t; 10H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 3,99 (t; 8H; CH₂OAr); 2,07 (d; 3H; CHCH₃); 1,85-1,73 (m; 28H; CH₂CH₂O); 1,52-1,20 (m; 132H; CH₂); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₇₆H₂₇₂NO₃₃ (4131,17) : C, 80,24%; H, 6,64%; N, 0,34%; trouvée : C, 79,98%; H, 6,74%; N, 0,34%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3997); 699 (310). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 385,5 (-0,053); 430 (1,603); 610,5 (0,323); 662,5 (0,536).



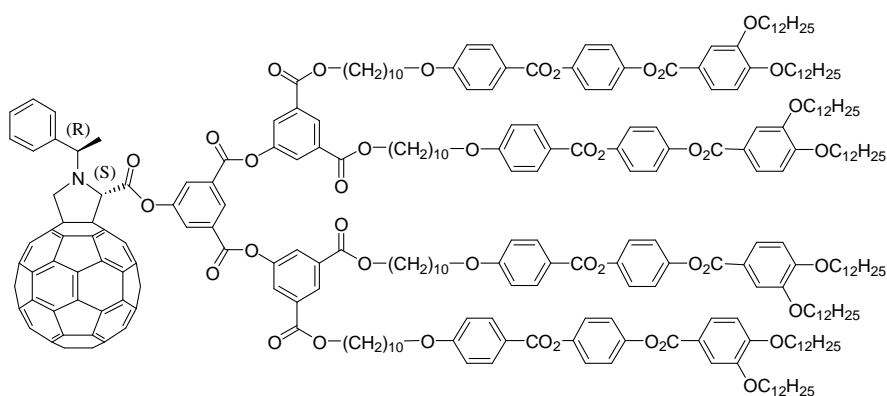
(S,R)-66

50,2 mg (0,052 mmol) de **(S,R)-54** sont mis dans 10 mL de CH₂Cl₂. 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄, et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 152,9 mg (0,047 mmol) de **16**, 55,5 mg (0,269 mmol) de DCC, 15,5 mg (0,053 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 30 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité 18 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis CH₂Cl₂ / AcOEt (99:1). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 65% (126,2 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,37 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-O₂CAr); 7,85 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*-O₂CAr); 7,51 (m; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*-OC₁₂H₂₅); 7,40 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*-CO₂Ar); 6,964 (d; 10H; ArH, *o*-O₂CAr et ArH, *m*-CO₂Ar); 6,961 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,87 (s; 1H; CHCO₂); 5,19 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,67 (q; 1H; CHMe); 4,49 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,36 (t; 10H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 10H; CH₂OAr); 4,00 (t; 8H; CH₂OAr); 1,90 (d; 3H; CHCH₃); 1,86-1,75 (m; 28H; CH₂CH₂O et CHCH₃); 1,52-1,22 (m; 132H; CH₂); 0,89 (t; 12H; CH₂CH₃). AE calculée pour C₂₇₆H₂₇₂NO₃₃ (4131,17) : C, 80,24%; H, 6,64%; N, 0,34%; trouvée : C, 79,97%; H, 6,78%; N, 0,40%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3907); 700 (579). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 376 (-0,072); 429,5 (1,45).



(S,S)-67

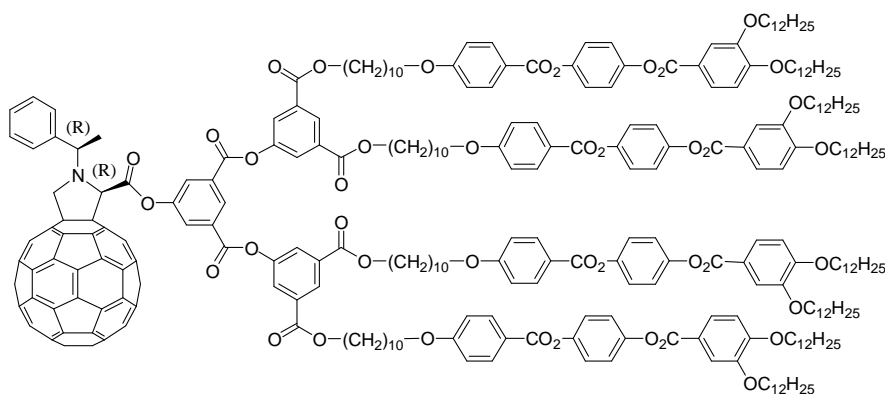
51,4 mg (0,053 mmol) de **(S,S)-55** sont mis dans 10 mL de CH_2Cl_2 . 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO_4 , et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 153,5 mg (0,047 mmol) de **16**, 58,6 mg (0,400 mmol) de DCC, 17 mg (0,072 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 30 mL de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est agité 18 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant CH_2Cl_2 , puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{AcOEt}$ (99:1). Le produit est repris dans CH_2Cl_2 et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 22% (43,9 mg). RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,94 (t; 1H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,64 (t; 2H; ArH, *p*- O_2CAr); 8,37 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar et *o*- O_2CAr); 8,17 (d; 2H; ArH, *o*- CO_2Ar); 8,14 (d; 8H; ArH, *o*- CO_2Ar); 8,11 (d; 4H; ArH, *o*- CO_2Ar et *o*- O_2CAr); 7,75 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,57 (d; 8H; ArH, *m*- O_2CAr); 7,51 (m; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,50 (d; 8H; ArH, *m*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,42 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (d; 8H; ArH, *m*- CO_2Ar); 6,963 (d; 10H; ArH, *o*- O_2CAr et ArH, *m*- CO_2Ar); 6,960 (d; 8H; ArH, *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 5,39 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 5,15 (s; 1H; CHCO_2); 4,95 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,75 (q; 1H; CHMe); 4,36 (t; 10H; $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$); 4,03 (t; 10H; CH_2OAr); 4,00 (t; 8H; CH_2OAr); 1,99 (d; 3H; CHCH_3); 1,85-1,74 (m; 28H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,52-1,23 (m; 132H; CH_2); 0,89 (t; 12H; CH_2CH_3). AE calculée pour $\text{C}_{276}\text{H}_{272}\text{NO}_{33}$ (4131,17) : C, 80,24%; H, 6,64%; N, 0,34%; trouvée : C, 79,48%; H, 6,73%; N, 0,40%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 430 (4364); 700 (521). CD (λ_{max} en nm ($\Delta\epsilon$ en $\text{m}^{\circ}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 380 (0,368); 429,5 (-1,334).



(R,S)-68

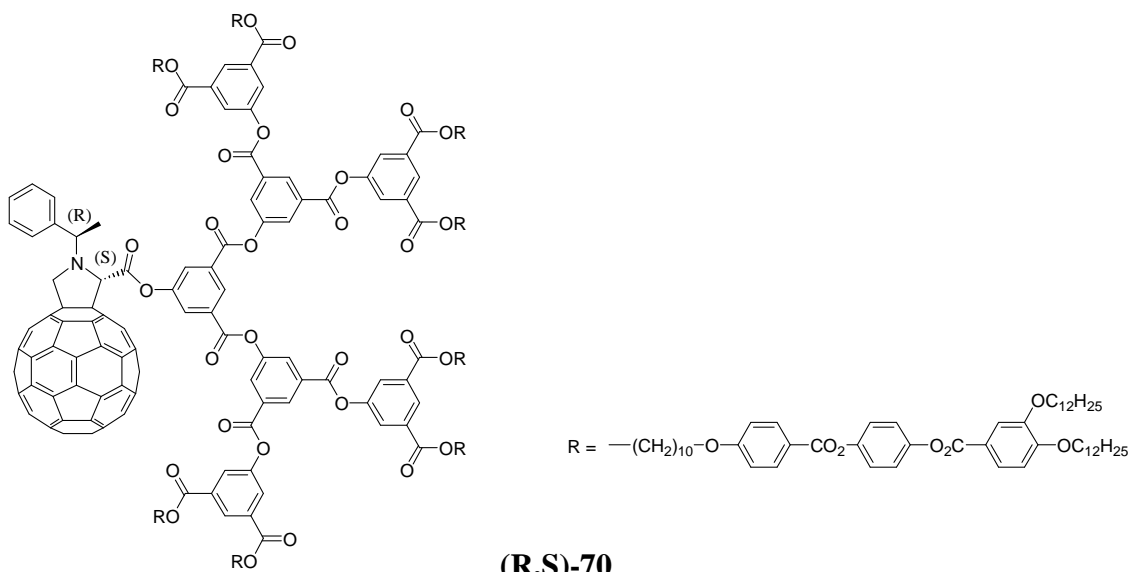
50 mg (0,052 mmol) de **(R,S)-52** sont mis dans 10 mL de CH_2Cl_2 . 1 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO_4 et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 159 mg (0,041 mmol) de **37**, 50 mg (0,242 mmol) de DCC, 16 mg (0,054 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 20 mL de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est

purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:99). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 37% (73 mg). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,92 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,58 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,15 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 8,12 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,08 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 7,82 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,80 (dd; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,65 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,49 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,37 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,24 (s; 16H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-OCH₂); 6,95 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 6,08 (s; 1H; CHCO₂Ar); 5,15 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,72 (q; 1H; CHCH₃); 4,53 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,34 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,07 (t; 8H; CH₂OAr); 4,05 (t; 8H; CH₂OAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 1,93 (d; 3H; CHCH₃); 1,88-1,74 (m; 32H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,52-1,21 (m; 192H; CH₂); 0,880 (t; 12H; CH₃); 0,874 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₃₁₁H₃₄₅NO₄₂ (4769,13) : C, 78,33%; H, 7,29%; N, 0,29%; trouvée : C, 78,34%; H, 7,30%; N, 0,35%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3386); 697 (56). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 378 (1,087); 429,5 (-2,622); 609 (-0,261); 663,5 (-0,273).

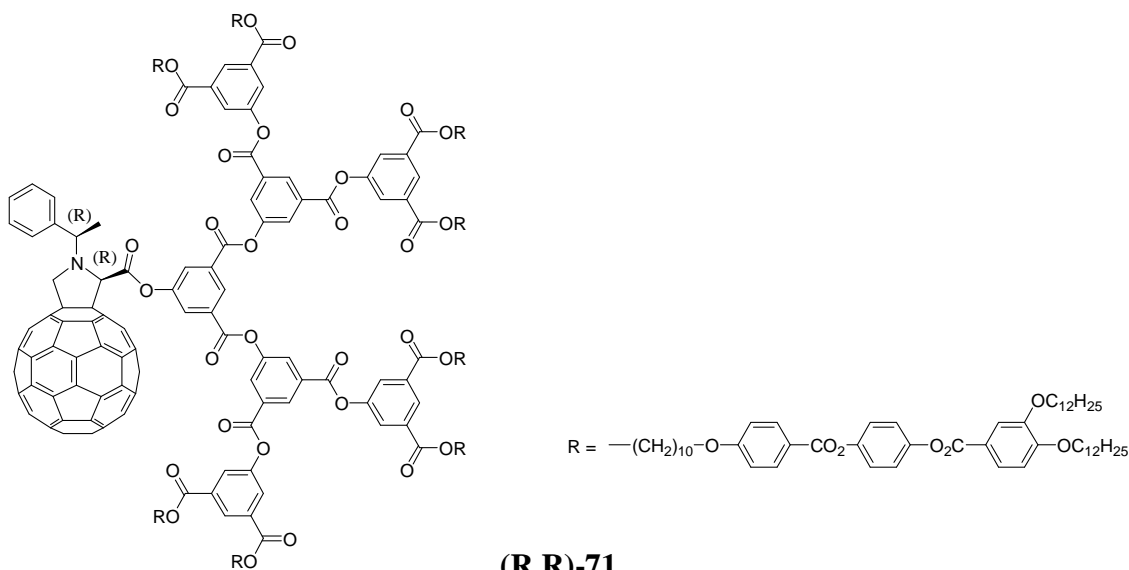


(R,R)-69

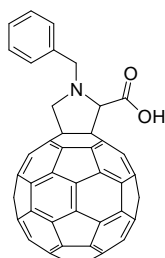
23,5 mg (0,024 mmol) de **(R,R)-53** sont mis dans 5 mL de CH₂Cl₂. 0,5 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 74,1 mg (0,019 mmol) de **37**, 23,9 mg (0,116 mmol) de DCC, 7,7 mg (0,026 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 10 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:99). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 24% (21,7 mg). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,90 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,58 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,12 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 8,07 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂CH₂ et *o*-O₂CAr); 8,06 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 7,80 (dd; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,77 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,65 (d; 4H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,57 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,45 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,24 (s; 16H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,97 (d; 8H; ArH, *o*-OCH₂); 6,95 (d; 4H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,40 (s; 1H; CHCO₂Ar); 5,34 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,91 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,71 (q; 1H; CHCH₃); 4,34 (t; 8H; CH₂O₂CAr); 4,07 (t; 8H; CH₂OAr); 4,05 (t; 8H; CH₂OAr); 4,03 (t; 8H; CH₂OAr); 1,92 (d; 3H; CHCH₃); 1,89-1,72 (m; 32H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,53-1,22 (m; 192H; CH₂); 0,880 (t; 12H; CH₃); 0,874 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₃₁₁H₃₄₅NO₄₂ (4769,13) : C, 78,33%; H, 7,29%; N, 0,29%; trouvée : C, 77,48%; H, 7,61%; N, 0,29%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (2710); 697 (17). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 377,5 (-0,390); 429,5 (2,578); 612,5 (0,480); 677 (0,642).



20,3 mg (0,021 mmol) de **(R,S)-52** sont mis dans 5 mL de CH_2Cl_2 . 0,5 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO_4 et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 149,9 mg (0,019 mmol) de **38**, 29,7 mg (0,144 mmol) de DCC, 8,3 mg (0,028 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 20 mL de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant $\text{AcOEt} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:99) Le produit est repris dans du CH_2Cl_2 et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 73% (123 mg). RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,97 (t; 1H; ArH, *p*- O_2C); 8,95 (t; 2H; ArH, *p*- O_2C Ar); 8,60 (t; 4H; ArH, *p*- O_2C Ar); 8,39 (d; 4H; ArH, *o*- O_2C Ar); 8,20 (d; 2H; ArH, *o*- O_2C); 8,11 (d; 8H; ArH, *o*- O_2C Ar); 8,10 (d; 16H; ArH, *o*- CO_2 Ar); 7,81 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,79 (dd; 8H; ArH, *o*- CO_2 Ar); 7,65 (d; 8H; ArH, *o*- CO_2 Ar et *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 7,48 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,37 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (s; 32H; ArH, *o*- O_2C Ar); 6,96 (d; 16H; ArH, *o*- OCH_2); 6,95 (d; 8H; ArH, *o*- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$); 6,08 (s; 1H; CHCO_2 Ar); 5,14 (d; 1H; *HCH* pyrrolidine); 4,72 (q; 1H; CHCH_3); 4,53 (d; 1H; *HCH* pyrrolidine); 4,35 (t; 16H; $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ Ar); 4,06 (t; 16H; CH_2OAr); 4,05 (t; 16H; CH_2OAr); 4,02 (t; 16H; CH_2OAr); 1,93 (d; 3H; CHCH_3); 1,88-1,74 (m; 64H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ Ar); 1,53-1,21 (m; 384H; CH_2); 0,88 (t; 24H; CH_3); 0,87 (t; 24H; CH_3). AE calculée pour $\text{C}_{559}\text{H}_{683}\text{NO}_{86}$ (8792,36) : C, 76,36%; H, 7,83%; N, 0,16%; trouvée : C, 76,28%; H, 7,73%; N, 0,19%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 430 (3532); 698 (85). CD (λ_{max} en nm ($\Delta\epsilon$ en $\text{m}^\circ\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 393,5 (0,870); 429,5 (-3,482); 492,5 (0,512); 613 (-0,370); 662,5 (-0,532).



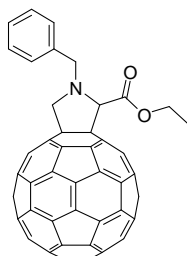
20,3 mg (0,021 mmol) de **(R,R)-53** sont mis dans 5 mL de CH₂Cl₂. 0,5 mL de TFA est ajouté à la solution et la réaction est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée à l'eau désionisée, séchée sur du MgSO₄ et le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 150 mg (0,019 mmol) de **38**, 29,8 mg (0,144 mmol) de DCC, 8,5 mg (0,029 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 20 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:99). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 64% (106,4 mg). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,953 (t; 2H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,946 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,60 (t; 4H; ArH, *p*-O₂CAr); 8,38 (d; 4H; ArH, *o*-O₂CAr); 8,11 (d; 10H; ArH, *o*-O₂CAr et ArH, *o*-O₂C); 8,10 (d; 16H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,79 (dd; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar); 7,77 (d; 2H; ArH, *o*-CHMe); 7,65 (d; 8H; ArH, *o*-CO₂Ar et *o*-OC₁₂H₂₅); 7,57 (t; 2H; ArH, *m*-CHMe); 7,44 (t; 1H; ArH, *p*-CHMe); 7,23 (s; 32H; ArH, *o*-O₂CAr); 6,97 (d; 16H; ArH, *o*-OCH₂); 6,95 (d; 8H; ArH, *o*-OC₁₂H₂₅); 5,40 (s; 1H; CHCO₂Ar); 5,32 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,90 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,71 (q; 1H; CHCH₃); 4,35 (t; 16H; CH₂O₂CAr); 4,07 (t; 16H; CH₂OAr); 4,05 (t; 16H; CH₂OAr); 4,02 (t; 16H; CH₂OAr); 1,91 (d; 3H; CHCH₃); 1,88-1,74 (m; 64H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂CAr); 1,52-1,22 (m; 384H; CH₂); 0,882 (t; 24H; CH₃); 0,875 (t; 24H; CH₃). AE calculée pour C₅₅₉H₆₈₃NO₈₆ (8792,36) : C, 76,36%; H, 7,83%; N, 0,16%; trouvée : C, 76,24%; H, 7,87%; N, 0,20%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3551); 698 (117). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 391 (-0,739); 429,5 (3,442); 489,5 (-0,494); 619,5 (0,492); 667,5 (0,712).



31

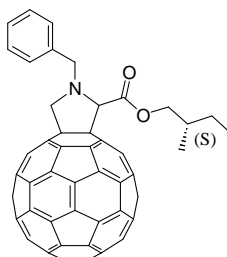
369 mg (0,387 mmol) de **30** sont mis en solution dans 150 mL de CH₂Cl₂. 20 mL de TFA sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le mélange est lavé trois fois avec de l'eau désionisée, séché sur du MgSO₄, filtré et évaporé jusqu'au début

de la précipitation. Le solide est récupéré par filtration pour donner l'acide sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 79% (273 mg). RMN-¹H (400 MHz, C₂D₂Cl₄) : δ (ppm) = 7,61 (d; 2H; *o*-ArH); 7,46 (t; 2H; *m*-ArH); 7,37 (t; 1H; *p*-ArH); 5,04 (s; 1H; CHCO₂); 4,84 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,59 (d; 1H; HCH benzylique); 4,28 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,07 (d; 1H; HCH benzylique).



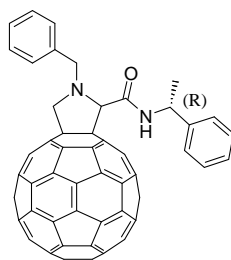
74

20 mg (0,022 mmol) de **31** et 1,2 μL (0,022 mmol) d'éthanol sont mis dans 100 mL de CH₂Cl₂. La solution est refroidie à 0 °C, et 6,6 mg (0,022 mmol) de DPTS, 9,2 mg (0,045 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le tout est agité 7 h à température ambiante. Le mélange est évaporé puis purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂. Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH. Une poudre brune est récupérée avec un rendement de 29% (5,9 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,74 (d; 2H; *o*-ArH); 7,52 (t; 2H; *m*-ArH); 7,44 (t; 1H; *p*-ArH); 5,14 (s; 1H; CHCO₂CH₂); 5,05 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,73 (d; 1H; HCH benzylique); 4,42 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,40 (q; 1H; CO₂HCH); 4,39 (q; 1H; CO₂HCH); 4,30 (d; 1H; HCH benzylique); 1,28 (m; 3H; CH₃).



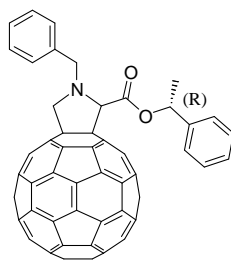
75

40 mg (0,045 mmol) de **31** et 5 μL (0,045 mmol) de (S)-(-)-2-méthylbutan-1-ol sont mis dans 100 mL de CH₂Cl₂. La solution est refroidie à 0 °C, et 13,2 mg (0,045 mmol) de DPTS, 18,6 mg (0,09 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le tout est agité une nuit à température ambiante. Le mélange est évaporé puis purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / heptane (1:1). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH. Une poudre brune est récupérée avec un rendement de 51% (22,2 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,72 (d; 2H; *o*-ArH); 7,51 (t; 2H; *m*-ArH); 7,42 (t; 1H; *p*-ArH); 5,15 (s; 1H; CHCO₂CH₂); 5,03 (d; 0,5H; HCH pyrrolidine); 5,02 (d; 0,5H; HCH pyrrolidine); 4,67 (d; 1H; HCH benzylique); 4,39 (d; 0,5H; HCH pyrrolidine); 4,38 (d; 0,5H; HCH pyrrolidine); 4,25 (d; 1H; HCH benzylique); 4,26-4,04 (m; 2H; CO₂CH₂); 1,79-1,69 (m; 1H; CO₂CH₂CH); 1,50-1,36 (m; 1H; HCHCH₃); 1,26-1,14 (m; 1H; HCHCH₃); 0,96-0,91 (m; 3H; CHCH₃); 0,90-0,82 (m; 3H; CH₂CH₃).



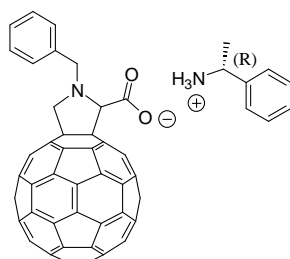
76

A 30 mg (0,033 mmol) de **31** dans 25 mL de CH_2Cl_2 sec sont ajoutés 6,8 mg (0,050 mmol) de HOBT et 9,6 mg (0,050 mmol) de EDC·HCl. Le milieu réactionnel est agité 50 min à température ambiante et 4,7 μL de R-(+)- α -méthylbenzylamine sont additionnés. Le tout est agité pendant 30 min. Le solvant est évaporé, puis le brut est purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant CH_2Cl_2 / heptane (4:1). Le produit est repris dans du CH_2Cl_2 et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 50% (16,8 mg). RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7,80-7,10 (m; 10H; ArH); 5,35 (q; 1H; CHMe); 4,86 (s; 1H; CHCONH); 4,79 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,74 (d; 0,5H; HCH benzylique); 4,57 (d; 0,5H; HCH benzylique); 4,18 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 3,91 (d; 0,5H; HCH benzylique); 3,79 (d; 0,5H; HCH benzylique); 1,68 (d; 1,5H; CHCH₃); 1,39 (d; 1,5H; CHCH₃).



77

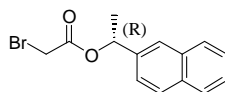
A une solution de 30 mg (0,033 mmol) de **31** et 4 μL de R-(+)-phényléthanol dans 45 mL de CH_2Cl_2 sec à 0 °C sont ajoutés 9,8 mg (0,033 mmol) de DPTS, 13,8 mg (0,067 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante, évaporé, puis purifié par $\text{CC}(\text{SiO}_2)$, éluant CH_2Cl_2 / heptane (4:1). Le produit est repris dans du CH_2Cl_2 et précipité dans du MeOH, pour donner une poudre brune avec un rendement de 64% (21 mg). RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7,69-7,18 (m; 10H; ArH); 6,20 (q; 1H; CHMe); 5,07 (s; 0,7H; CHCO₂CH); 5,06 (s; 0,3H; CHCO₂CH); 5,01 (d; 0,7H; HCH pyrrolidine); 4,96 (d; 0,3H; HCH pyrrolidine); 4,62 (d; 0,3H; HCH benzylique); 4,57 (d; 0,7H; HCH benzylique); 4,36 (d; 0,7H; HCH pyrrolidine); 4,31 (d; 0,3H; HCH pyrrolidine); 4,20 (d; 0,7H; HCH benzylique); 4,17 (d; 0,3H; HCH benzylique); 1,69 (d; 0,3H; CHCH₃); 1,53 (d; 0,7H; CHCH₃). AE calculée pour $\text{C}_{78}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (1002,01) : C, 93,50%; H, 1,91%; N, 1,40%; trouvée : C, 93,55%; H, 1,77%; N, 1,47%.



78

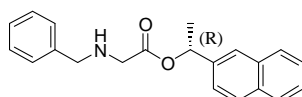
A une solution de 100 mg (0,11 mmol) de **31** dans 16 mL de THF anhydre à 68 °C sous argon est ajoutée une solution de 14,2 μL (0,11 mmol) de R-(+)- α -méthylbenzylamine dans 3 mL de

THF anhydre sous agitation. L'agitation est arrêtée, le milieu réactionnel est refroidi à 0 °C, une partie du produit est récupérée par filtration sous la forme d'une poudre brune et l'autre par évaporation du filtrat.



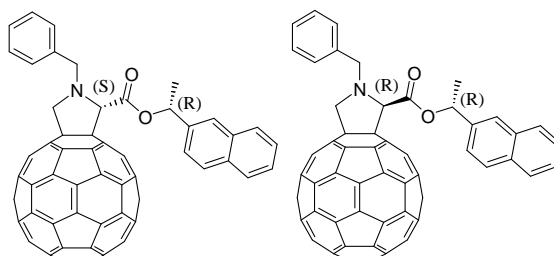
90

Une solution de 900 mg (6,48 mmol) d'acide bromoacétique et 890 mg (5,17 mmol) de R-(+)- α -méthyl-2-naphtalène-méthanol dans 65 mL de CH₂Cl₂ est abaissée à 0 °C, puis 1,39 g (11,38 mmol) de DCC et 235 mg (0,22 mmol) de DMAP sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h, amené à température ambiante et agité pendant 2 h. Après une filtration sur silice, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂ / heptane (2:3). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 97% (1,47 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,87-7,82 (m; 4H; ArH); 7,53-7,47 (m; 3H; ArH); 6,11 (q; 1H; CHMe); 3,88 (s; 2H; CH₂Br); 1,68 (d; 3H; CH₃). AE calculée pour C₁₄H₁₃O₂Br (293,16) : C, 57,36%; H, 4,47%; trouvée : C, 57,29%; H, 4,68%.



91

A une solution de 1,20 g (11,21 mmol) de benzylamine et de 1,80 g (23,41 mmol) de Et₃N dans 100 mL de THF anhydre est additionnée à 0 °C, au goutte à goutte une solution 2,18 g (7,436 mmol) de **90** dans 50 mL de THF anhydre. Après 12 h d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est évaporé à sec et purifié par CC(SiO₂), éluant AcOEt / CH₂Cl₂ (1:9). Le produit est obtenu pur avec un rendement de 88% (2,08 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,87-7,80 (m; 4H; ArH); 7,53-7,46 (m; 3H; ArH); 7,34-7,28 (m; 3H; ArH, benzylique); 7,28-7,23 (m; 2H; ArH, benzylique); 6,13 (q; 1H; CHMe); 3,80 (s; 2H; CH₂Ar); 3,47 (AB; 2H; CH₂CO₂); 1,82 (large s; 1H; NH); 1,65 (d; 2H; CHCH₃). AE calculée pour C₂₁H₂₁NO₂ (319,40) : C, 78,97%; H, 6,63%; N, 4,39%; trouvée : C, 78,76%; H, 6,61%; N, 4,36%. CD (λ_{max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o.L.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 231,5 (-5,321); 275 (-0,531).

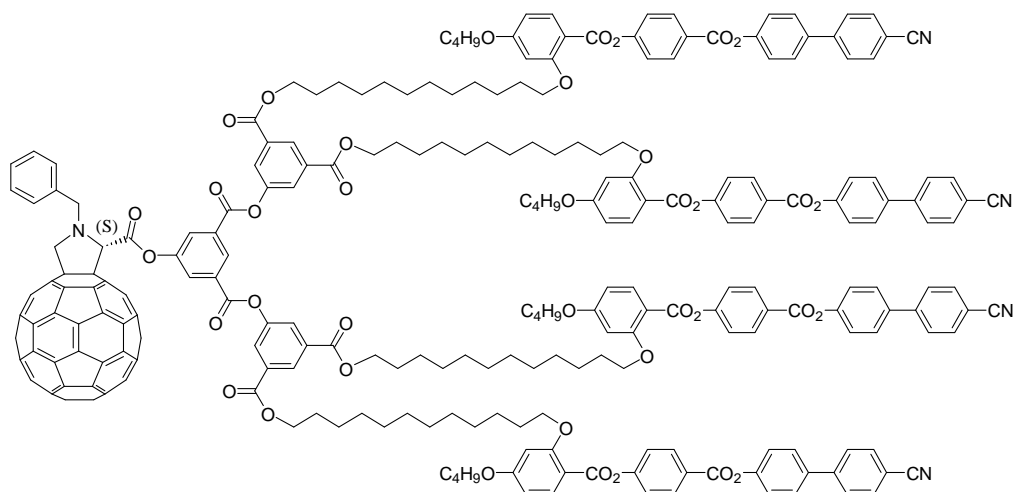


(S,R)-92

(R,R)-93

A une solution de 361 mg (0,50 mmol) de C₆₀ dans 600 mL de toluène sec sont ajoutés 155 mg (0,49 mmol) de **91** et 150 mg (5,00 mmol) de paraformaldéhyde. Le milieu réactionnel est agité à 90 °C pendant 20 h. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC(SiO₂), éluant toluène / heptane (2:3). Les diastéréoisomères sont séparés par HPLC semi-

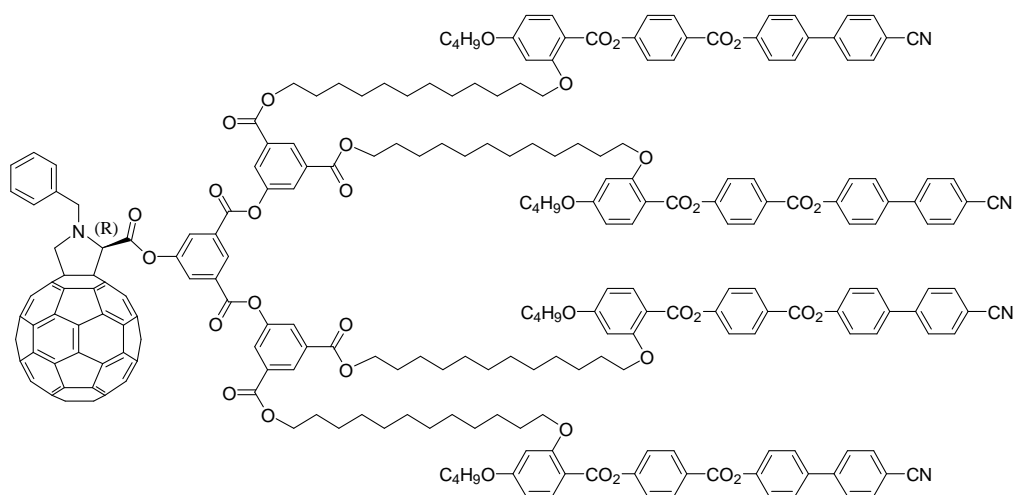
préparative, éluant CH₂Cl₂ / heptane (3:7). Les deux produits séparés sont repris dans du CH₂Cl₂ et précipités dans du MeOH pour donner une poudre brune. Les diastéréoisomères sont obtenus avec un rendement de 25% (128 mg) pour **(S,R)**-**92** et 31% (158 mg) pour **(R,R)**-**93**. **(S,R)**-**92** : RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,92-7,81 (m; 4H; ArH); 7,59-7,53 (m; 3H; ArH); 7,53-7,47 (m; 2H; ArH); 7,43-7,34 (m; 3H; ArH); 6,37 (q; 1H; CHMe); 5,08 (s; 1H; CHCO₂); 4,99 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,57 (d; 1H; HCH benzylique); 4,34 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,18 (d; 1H; HCH benzylique); 1,65 (d; 3H; CHCH₃). AE calculée pour C₈₂H₂₁NO₂ (1052,07) : C, 93,62%; H, 2,01%; N, 1,33%; trouvée : C, 93,79%; H, 2,06%; N, 1,33%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3314); 698 (305). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 378,5 (0,516); 408 (-0,509); 431 (-2,308); 550,5 (0,573). **(R,R)**-**93** : RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,80-7,77 (m; 1H; ArH); 7,74-7,61 (m; 5H; ArH); 7,53-7,47 (m; 2H; ArH); 7,47-7,36 (m; 4H; ArH); 6,42 (q; 1H; CHMe); 5,04 (s; 1H; CHCO₂); 4,93 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,64 (d; 1H; HCH benzylique); 4,27 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,16 (d; 1H; HCH benzylique); 1,79 (d; 3H; CHCH₃). AE calculée pour C₈₂H₂₁NO₂ (1052,07) : C, 93,62%; H, 2,01%; N, 1,33%; trouvée : C, 93,45%; H, 1,91%; N, 1,33%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3491); 700 (306). CD (λ_{max} en nm (Δε en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 360,5 (-0,870); 406,5 (1,095); 432 (2,726); 547,5 (-0,446).



(S)-72

A une solution de 45 mg (0,043 mmol) de **(S,R)**-**92** dans 4 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés 4 mL de TFA. Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 h. La solution est lavée à l'eau désionisée après avoir ajouté 40 mL de CH₂Cl₂, le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 120 mg (0,037 mmol) de **1** dans 15 mL de CH₂Cl₂. La température est abaissée à 0 °C, puis 30 mg (0,145 mmol) de DCC et 15 mg (0,051 mmol) de DPTS sont additionnés à la solution. Le milieu réactionnel est agité 12 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:49). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 63% (96 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,88 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,58 (t; 2H; ArH, *p*-O₂C); 8,27 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,11 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 8,04 (d; 4H; ArH, *m*-OCH₂); 8,03 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,76 (d; 2H; *o*-ArH benzylique); 7,73 (d; 8H; ArH, *o*-CN); 7,68 (d; 8H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C); 7,52 (t; 2H; *m*-ArH benzylique); 7,43 (t; 1H; *p*-ArH benzylique); 7,36 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,34 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C); 6,54 (dd; 4H; ArH, *p*-OCH₂); 6,51 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 5,43 (s; 1H; CHCO₂); 5,05 (d; 1H; HCH pyrrolidine); 4,75 (d;

1H; *HCH* benzylique); 4,46 (d; 1H; *HCH* pyrrolidine); 4,34 (d; 1H; *HCH* benzylique); 4,31 (t; 8H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 16H; CH₂OAr); 1,88-1,70 (m; 24H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,55-1,18 (m; 72H; CH₂); 0,99 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₂₆₆H₂₁₁N₅O₃₈ (4085,60) : C, 78,20%; H, 5,21%; N, 1,71%; trouvée : C, 78,17%; H, 5,37%; N, 1,72%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 429 (3577); 697 (279). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 429,5 (-2,190); 503,5 (0,404); 675,5 (-0,407).



(R)-73

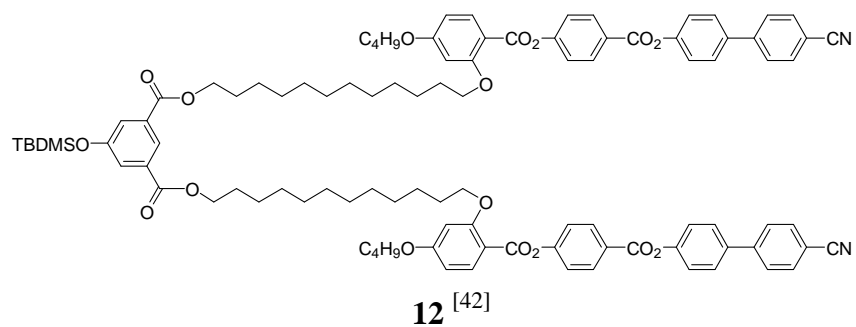
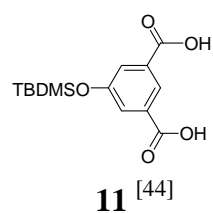
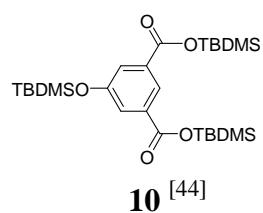
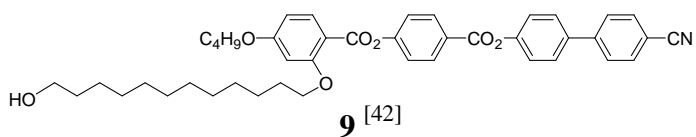
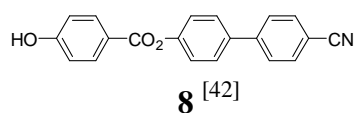
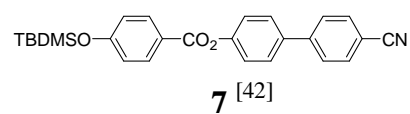
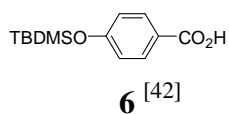
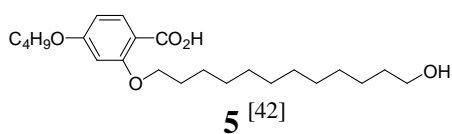
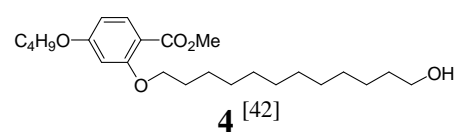
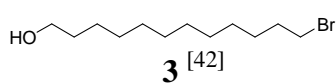
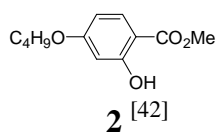
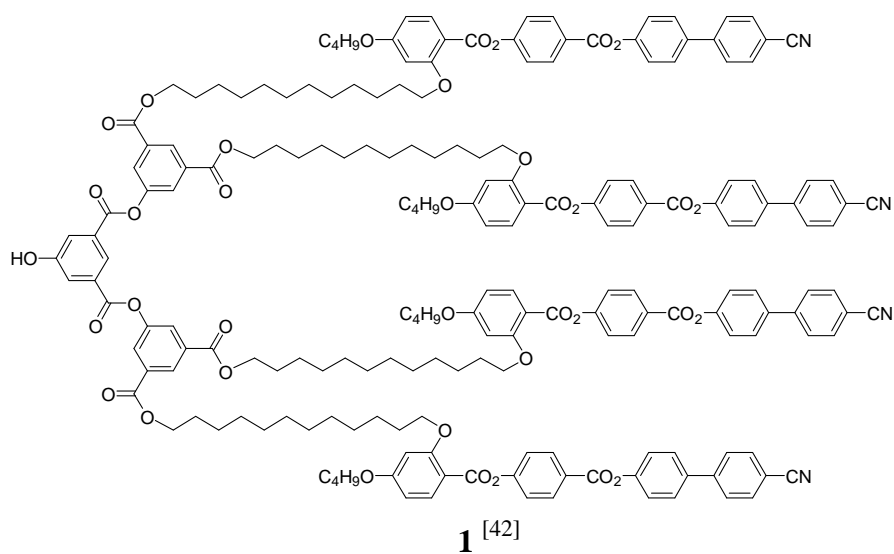
A une solution de 45 mg (0,043 mmol) de **(R,R)-93** dans 4 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés 4 mL de TFA. Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 h. La solution est lavée à l'eau désionisée après avoir ajouté 40 mL de CH₂Cl₂, le produit est évaporé à sec. L'acide obtenu est mis en présence de 120 mg (0,037 mmol) de **1** dans 15 mL de CH₂Cl₂. La température est abaissée à 0 °C, puis 30 mg (0,145 mmol) de DCC et 15 mg (0,051 mmol) de DPTS sont additionnés à la solution. Le milieu réactionnel est agité 12 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC(SiO₂), éluant CH₂Cl₂, puis Et₂O / CH₂Cl₂ (1:49). Le produit est repris dans du CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH pour donner une poudre brune avec un rendement de 63% (97 mg). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,88 (t; 1H; ArH, *p*-O₂C); 8,58 (t; 2H; ArH, *p*-O₂C); 8,27 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C et *o*-CO₂); 8,11 (d; 2H; ArH, *o*-O₂C); 8,04 (d; 4H; ArH, *m*-OCH₂); 8,03 (d; 4H; ArH, *o*-O₂C et *o*-CO₂); 7,76 (d; 2H; *o*-ArH benzylique); 7,73 (d; 8H; ArH, *o*-CN); 7,68 (d; 8H; ArH, *m*-CN); 7,64 (d; 8H; ArH, *m*-O₂C); 7,52 (t; 2H; *m*-ArH benzylique); 7,43 (t; 1H; *p*-ArH benzylique); 7,36 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C et *m*-CO₂); 7,34 (d; 8H; ArH, *o*-O₂C); 6,54 (dd; 4H; ArH, *p*-OCH₂); 6,51 (d; 4H; ArH, *o*-OCH₂); 5,43 (s; 1H; CHCO₂); 5,05 (d; 1H; *HCH* pyrrolidine); 4,75 (d; 1H; *HCH* benzylique); 4,46 (d; 1H; *HCH* pyrrolidine); 4,34 (d; 1H; *HCH* benzylique); 4,31 (t; 8H; CH₂O₂C); 4,03 (t; 16H; CH₂OAr); 1,88-1,70 (m; 24H; CH₂CH₂OAr et CH₂CH₂O₂C); 1,55-1,18 (m; 72H; CH₂); 0,99 (t; 12H; CH₃). AE calculée pour C₂₆₆H₂₁₁N₅O₃₈ (4085,60) : C, 78,20%; H, 5,21%; N, 1,71%; trouvée : C, 78,14%; H, 5,39%; N, 1,71%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 429 (3760); 697 (301). CD (λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon$ en m^o·L·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (2,083); 489,5 (-0,269); 673,5 (0,501).

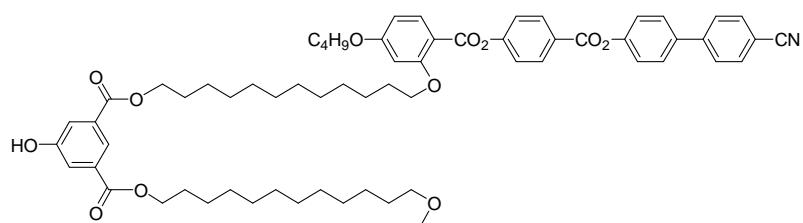
8. Bibliographie

- ¹ Friedel, G. *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273
- ² Reinitzer, F. *Monatsch. Chem.* **1888**, *9*, 421
- ³ Lehmann, O. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462
- ⁴ Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307
- ⁵ Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, *9*, 471
- ⁶ Gray, G.W.; Jones, B.; Marson, F. *J. Chem. Soc.* **1957**, 393
- ⁷ Vorlander, D.; Apel, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 1101
- ⁸ Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog W. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707
- ⁹ Kawamoto H. *Proceedings of the IEEE* **2002**, *90*, 460
- ¹⁰ Source: *Displaybank*
- ¹¹ Heilmeyer, G. H.; Zanoni, L. A.; Barton, L. A. *Proc. IEEE* **1968**, *56*, 1162
- ¹² Schadt, M.; Helfrich, W. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 127
- ¹³ Meyer, R. B.; Liébert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. *J. Phys. (Paris)* **1975**, *36*, L69.
- ¹⁴ Clark, N. A.; Lagerwall, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899
- ¹⁵ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162
- ¹⁶ Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1959
- ¹⁷ Da Ros, T.; Prato, M. *Chem. Commun.* **1999**, 663
- ¹⁸ Yurovskaya, M. A.; Trushkov, I. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 367
- ¹⁹ Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957
- ²⁰ Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798
- ²¹ Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, *363*, 685
- ²² Chuard, T.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta* **1996**, 736
- ²³ Chuard, T.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1944
- ²⁴ Campidelli, S.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 589
- ²⁵ Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barberá, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915
- ²⁶ Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. *J. Mat. Chem.* **2001**, *11*, 2814
- ²⁷ Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064
- ²⁸ Campidelli, S.; Deschenaux, R.; Eckert, J.-F.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2002**, 656
- ²⁹ Even, M.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Guldi D. M.; Prato M.; R. Deschenaux *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2595
- ³⁰ Campidelli, S.; Eng C., Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2003**, 1520
- ³¹ Lewthwaite, R. A.; Goodby, J. W.; Toyne, K. J. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241
- ³² Campidelli, S.; Brandmüller, T.; Hirsch, A.; Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2006**, 4282
- ³³ Busson, P.; Ihre, H.; Hult, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9070
- ³⁴ Maringa, N. *Thèse de l'université de Neuchâtel* **2006**
- ³⁵ Maggini, M.; Scorrano, G.; Bianco, A.; Toniolo, C.; Sijbesma, R. P.; Wudl, F.; Prato, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 305
- ³⁶ Bianco, A.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Toniolo, C.; Marconi, G.; Villani, C.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4072
- ³⁷ Marconi, G. *The Spectrum* **1996**, *9*, 16
- ³⁸ Illescas, B.; Rifé, J.; Ortuño, R. M.; Martín, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6246

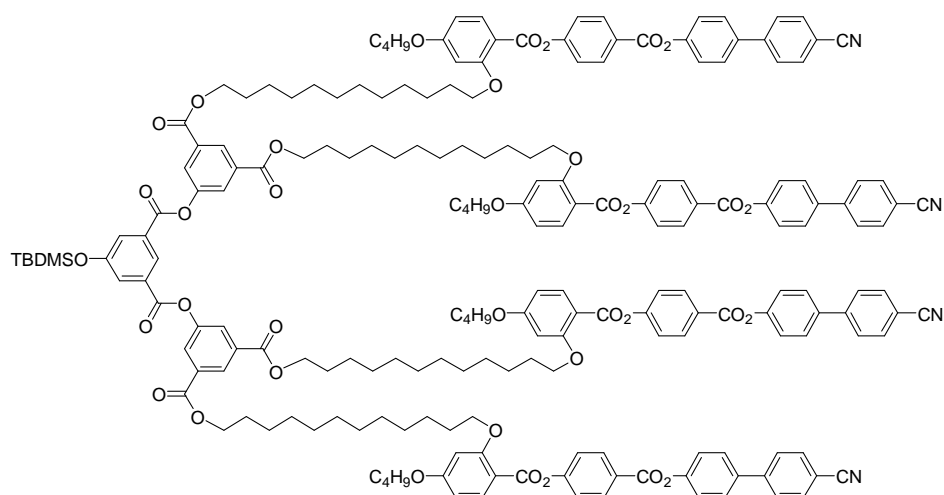
- ³⁹ Illescas, B.; Poater, J.; Solà, M.; Aguado, G. P.; Ortuño, R. M.; Martín, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6929
- ⁴⁰ Mamane, V.; Riant, O.; *Tetrahedron* **2001**, *13*, 2555
- ⁴¹ Langer, J. J.; Golczak, S.; Gibiński, T. *Synth. Met.* **2001**, *120*, 715
- ⁴² Résultats non publiés.
- ⁴³ Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, *23*, 65
- ⁴⁴ Miller, T. M.; Kwock, E. W.; Neenan, T. X. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143
- ⁴⁵ Smith, A. B., III; Ott, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13095
- ⁴⁶ Oswald, F. *Thèse de l'université de Neuchâtel* **2002**
- ⁴⁷ Corey, E. J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190
- ⁴⁸ Suárez, S.; Mamula, O.; Scopelliti, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Terazzi, E.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1323
- ⁴⁹ Lenoble, J. *Thèse de l'université de Neuchâtel* **2007**
- ⁵⁰ Evans, D. A.; Ennis, M. D.; Marthe, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737
- ⁵¹ Rodeschini, V.; Boiteau, J.-G.; Van de Weghe, P.; Tarnus, C.; Eustache, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 357
- ⁵² Chuard, T.; Cowling, S. J.; Fernandez-Ciurleo, M.; Jauslin, I.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2109
- ⁵³ Lenoble, J.; Maringa, N.; Campidelli, S.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1851
- ⁵⁴ Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302
- ⁵⁵ Baumgarten, H. E.; Chen, P. Y.-N.; Taylor, H. W.; Hwang, D.-R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3805
- ⁵⁶ Pattison, F. L. M.; Stothers, J. B.; Woodford, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2255

9. Annexe

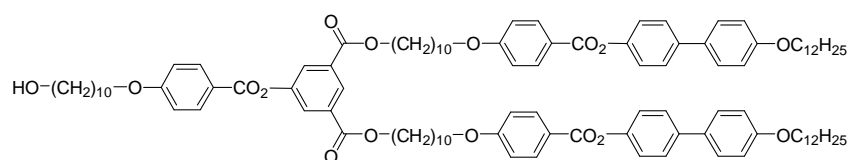




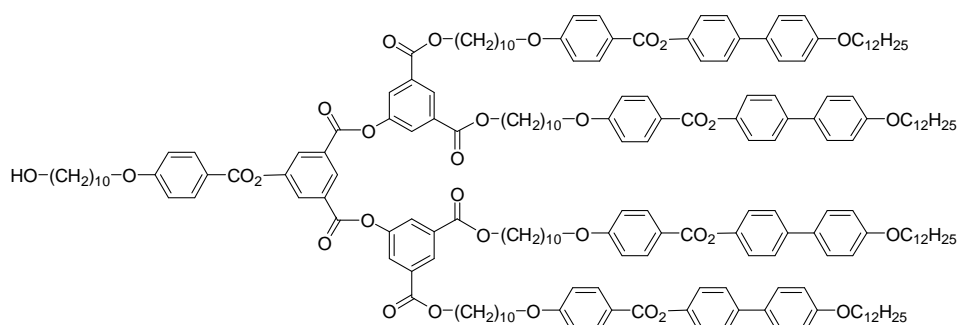
13 [42]



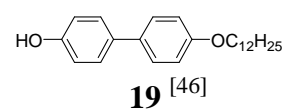
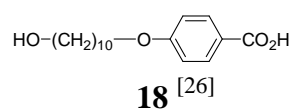
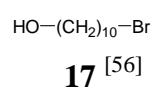
14 [42]

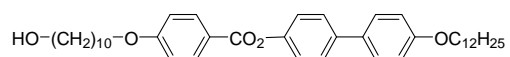


15

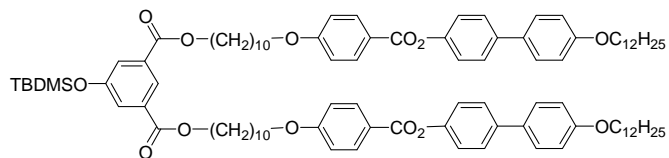


16

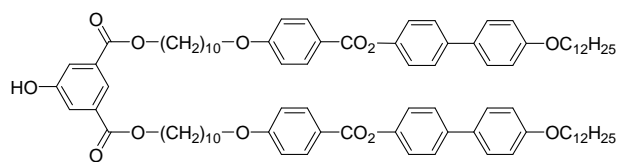




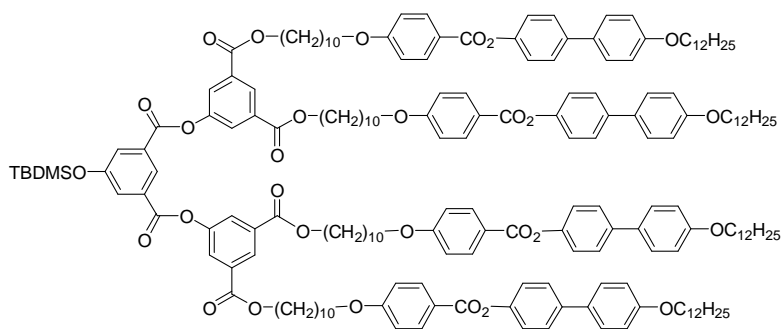
20



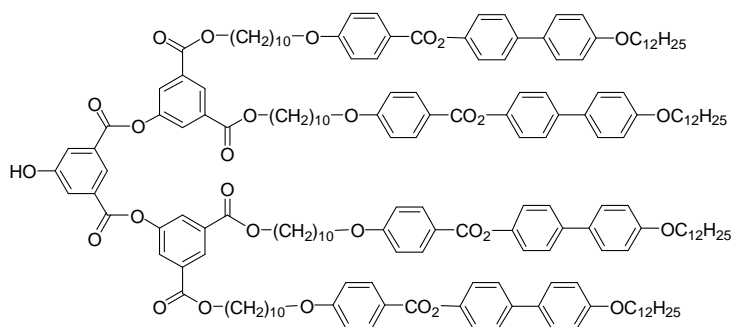
21



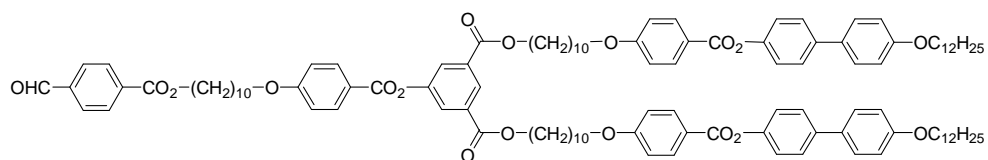
22



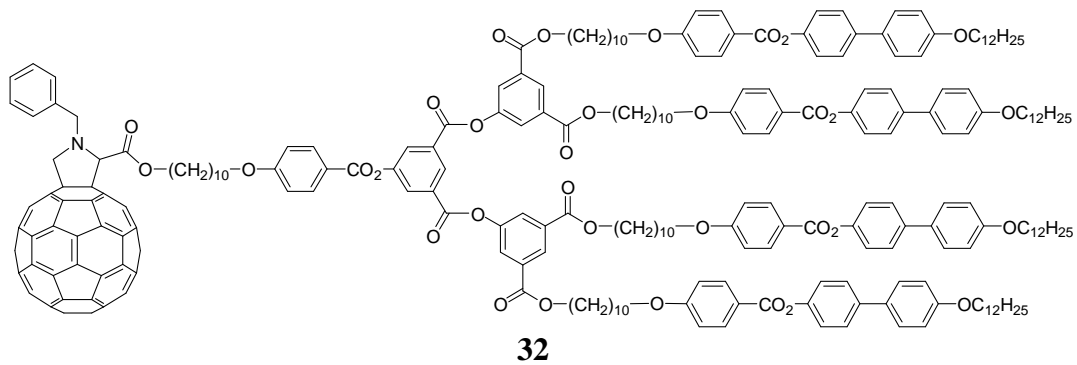
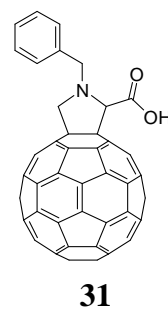
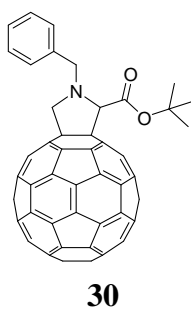
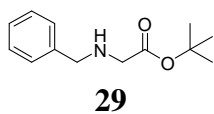
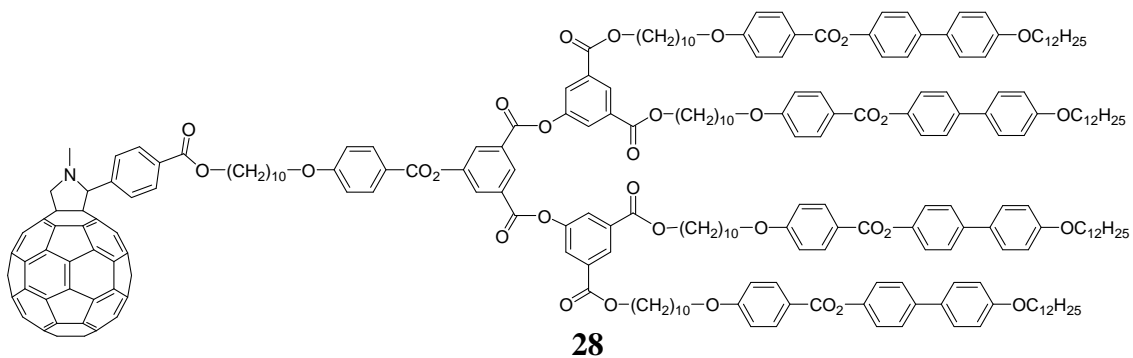
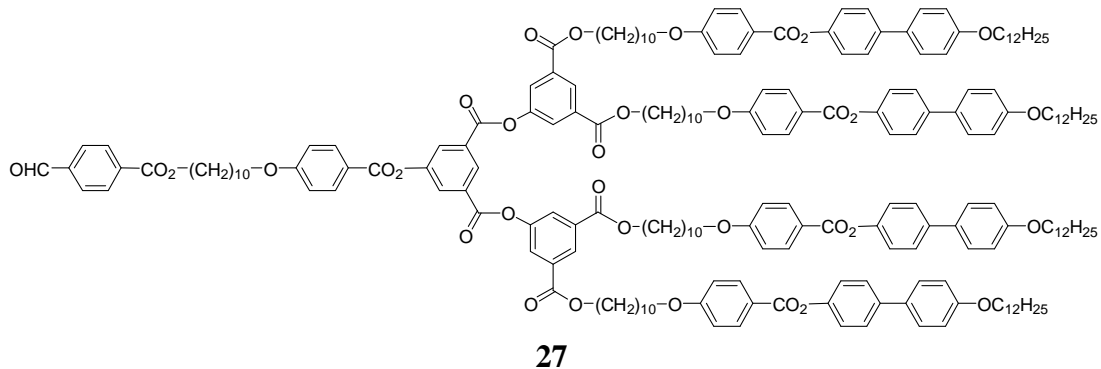
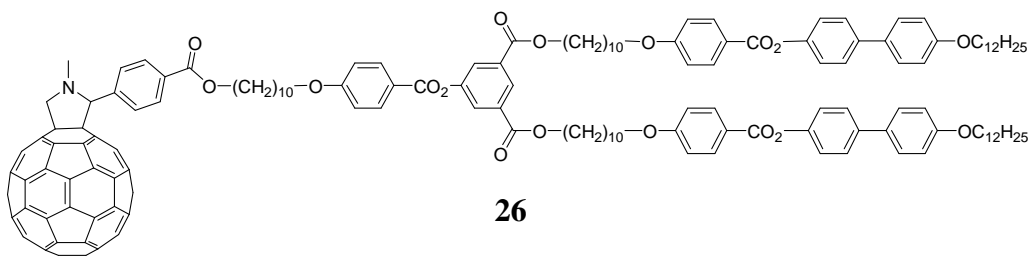
23

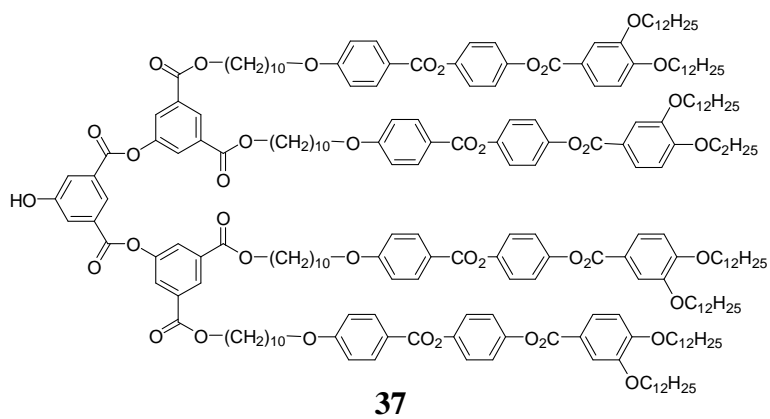
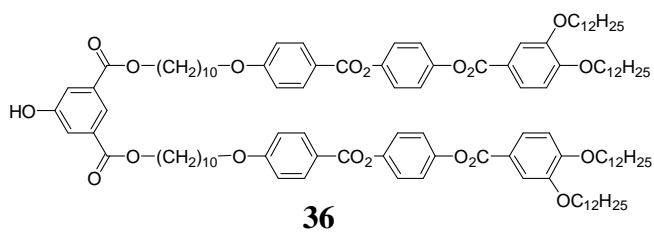
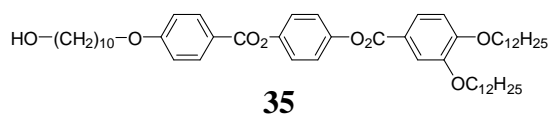
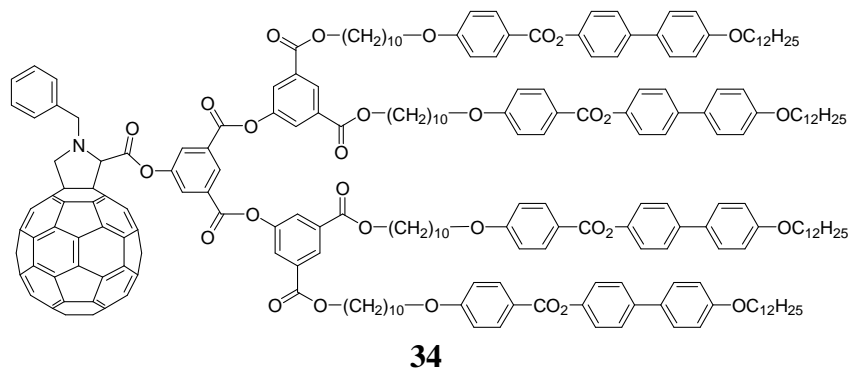
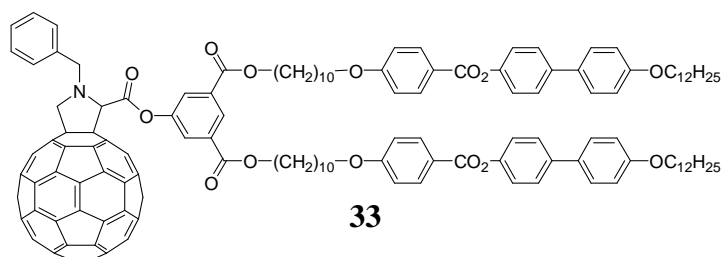


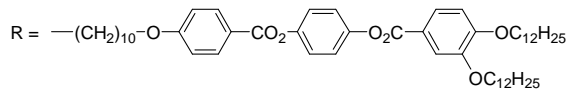
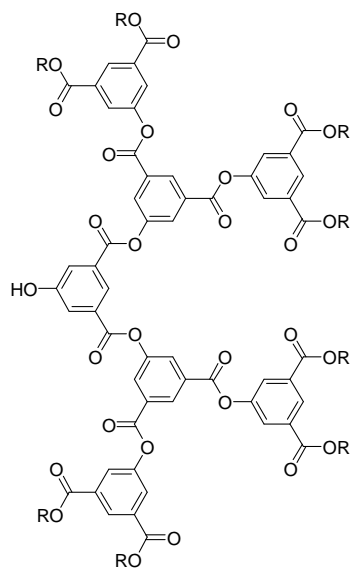
24



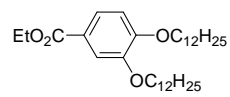
25



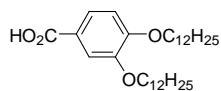




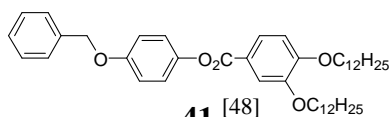
38



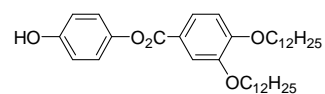
39 [47]



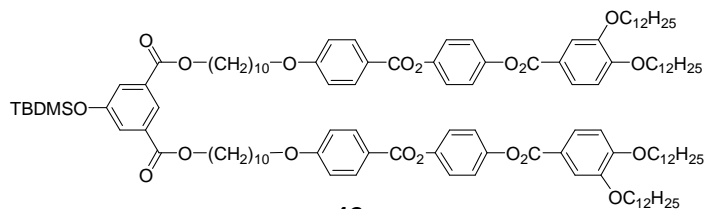
40 [47]



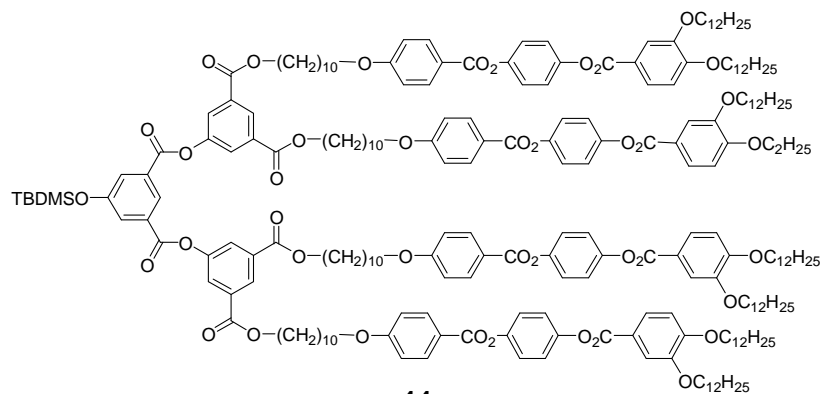
41 [48]



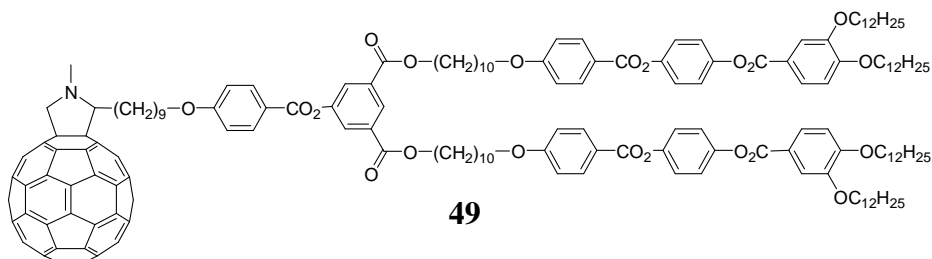
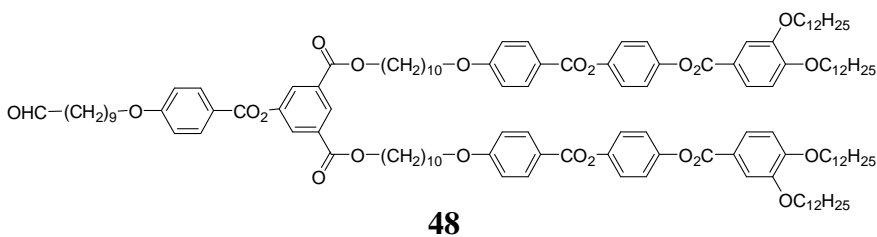
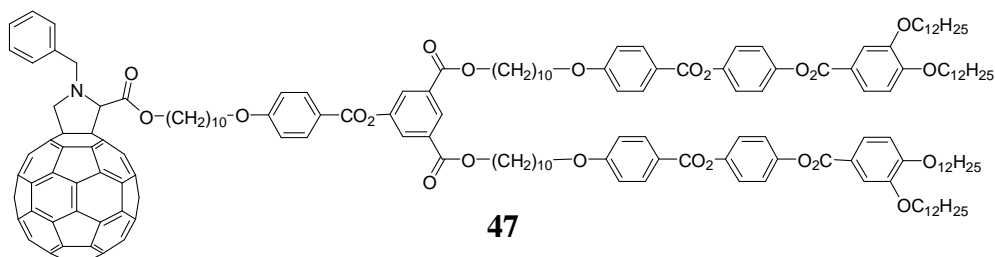
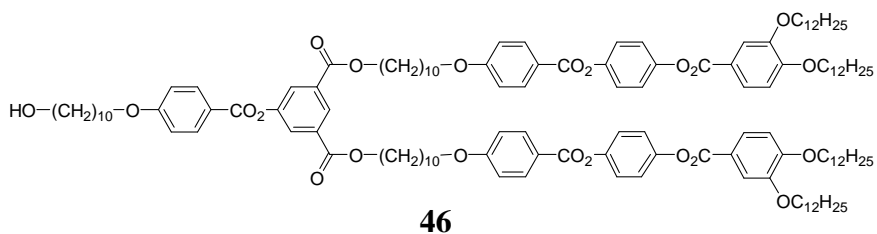
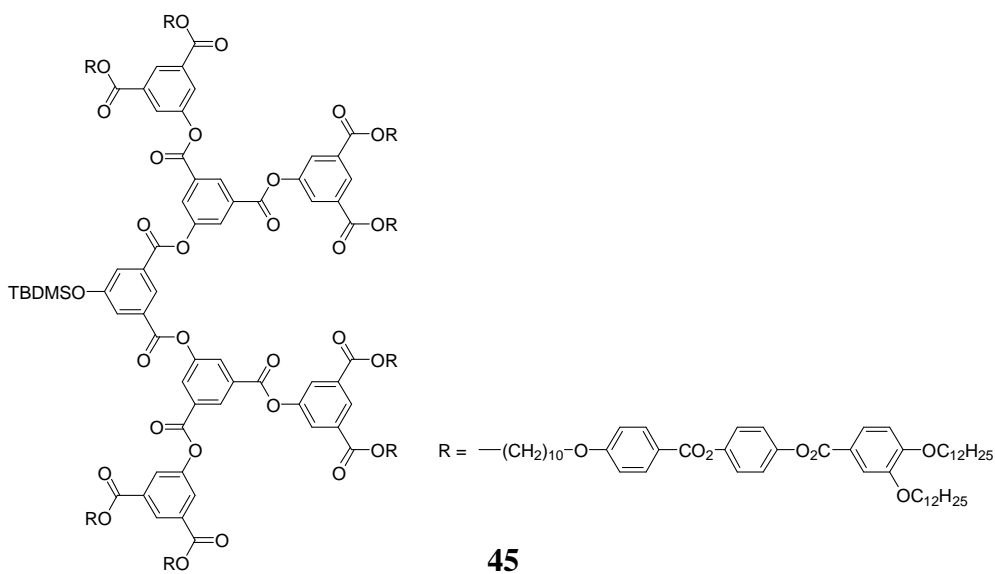
42 [48]

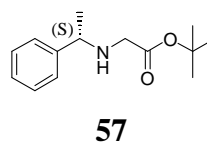
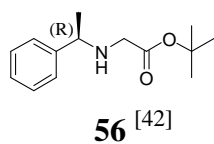
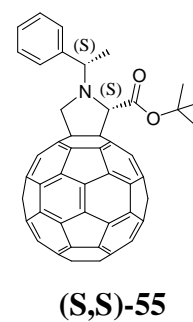
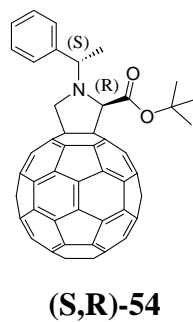
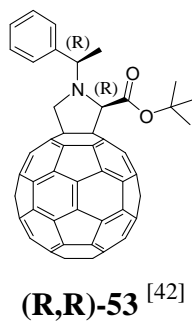
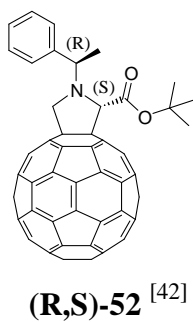
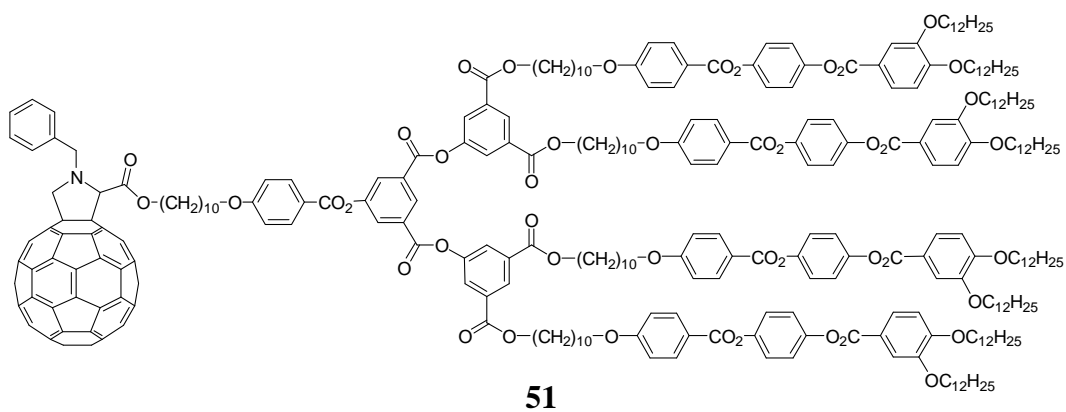
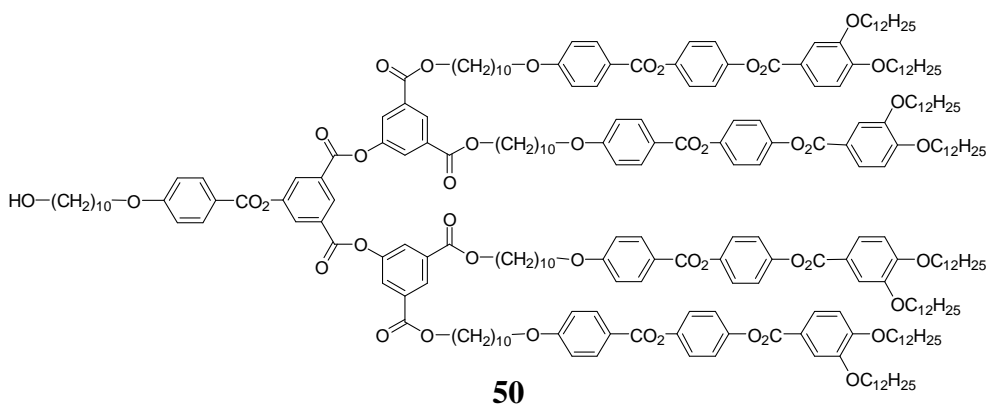


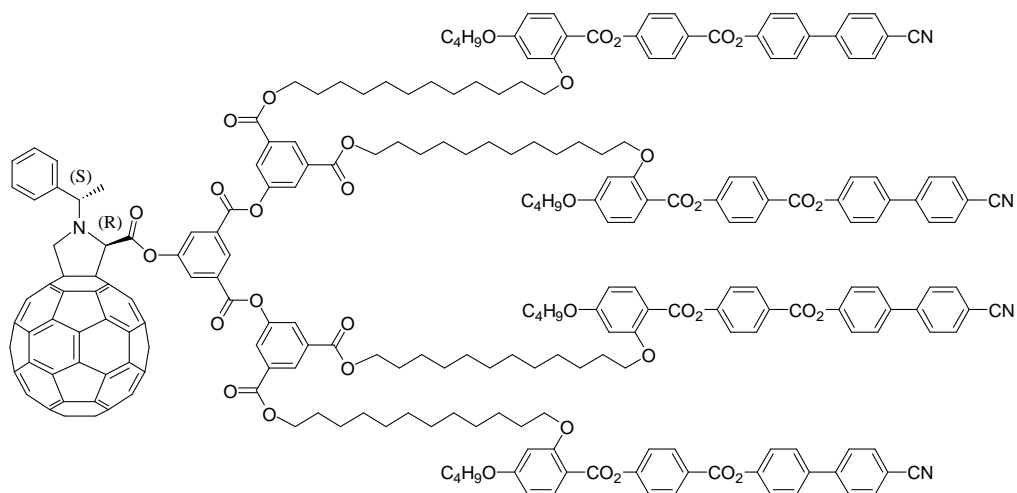
43



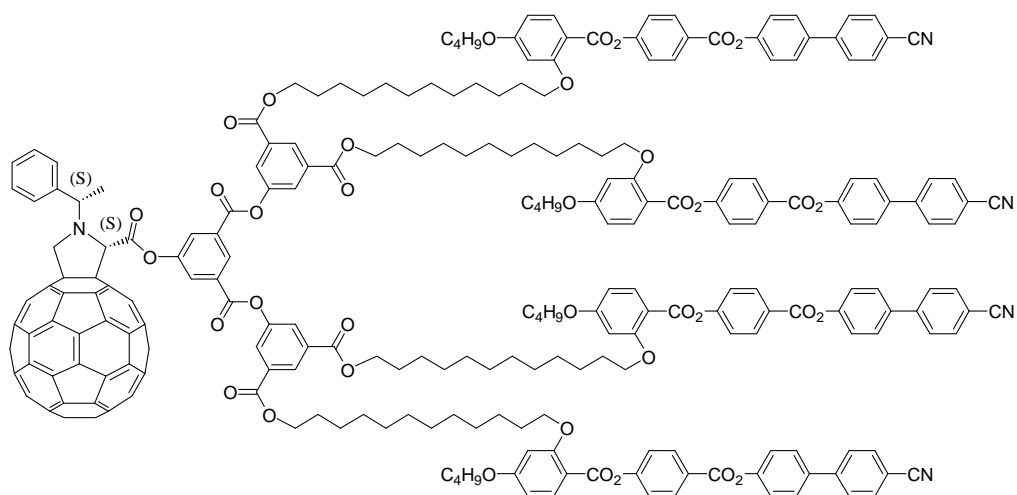
44



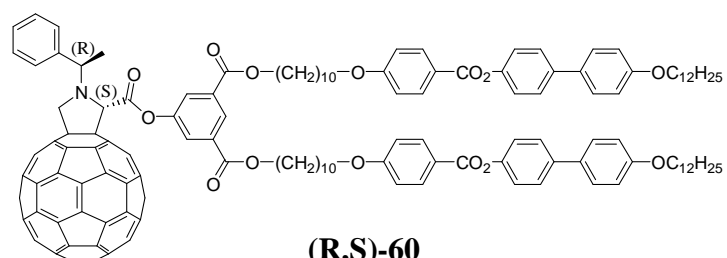




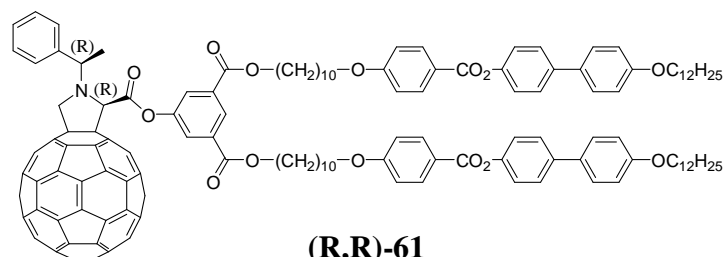
(S,R)-58



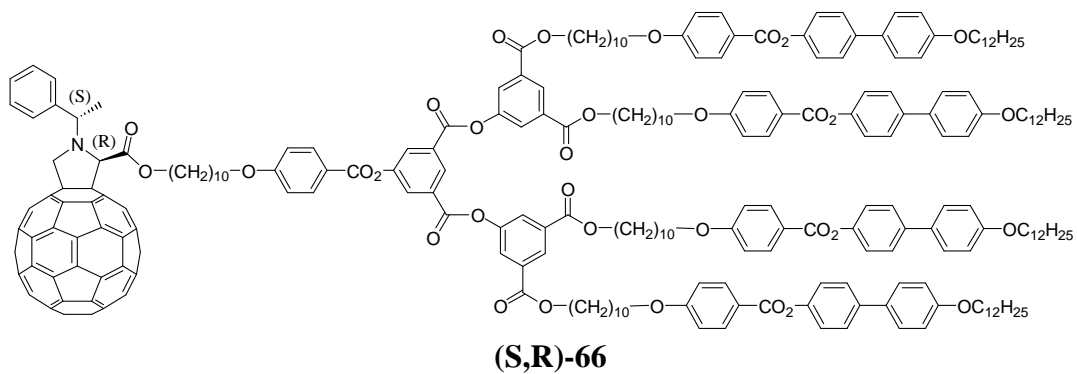
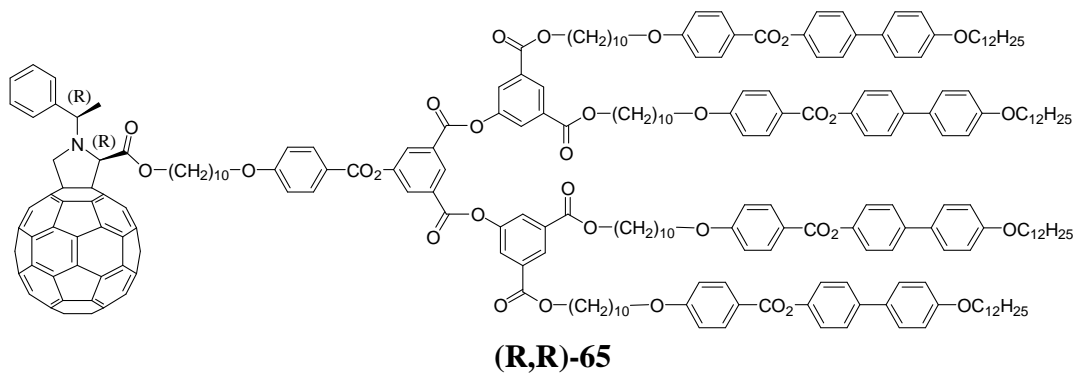
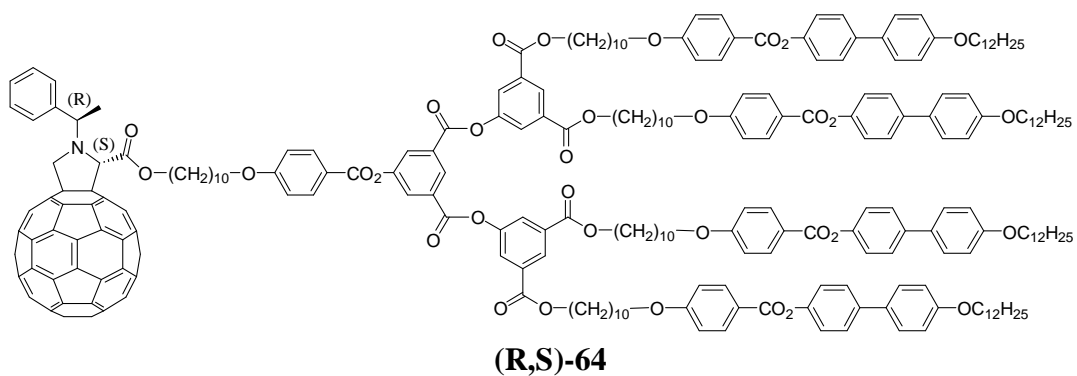
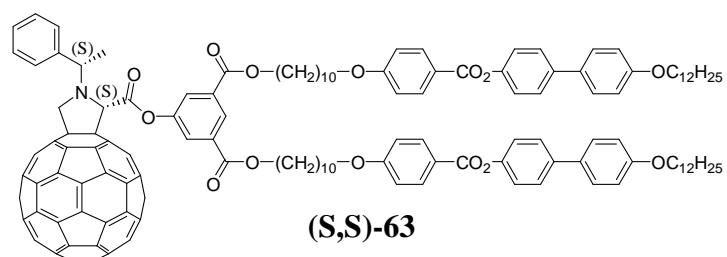
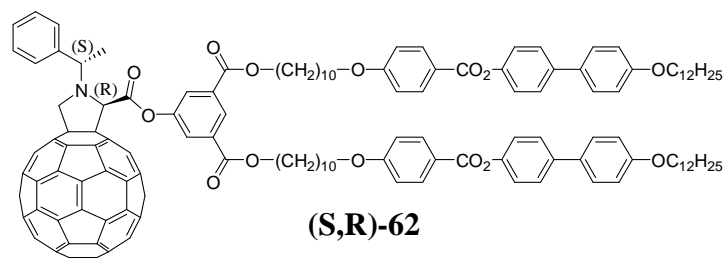
(S,S)-59

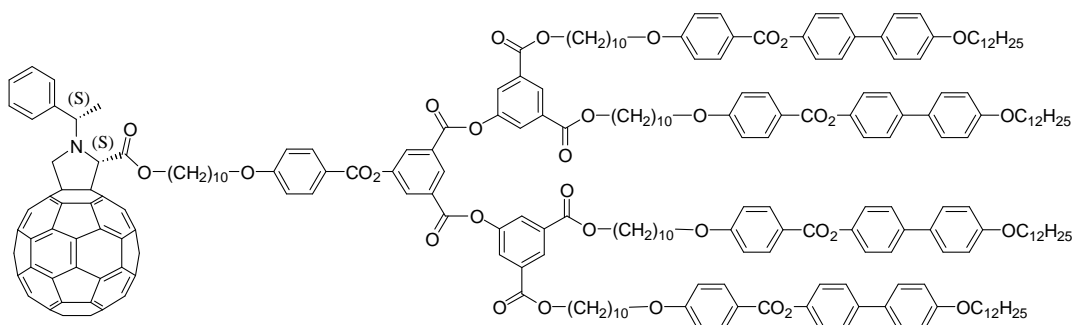


(R,S)-60

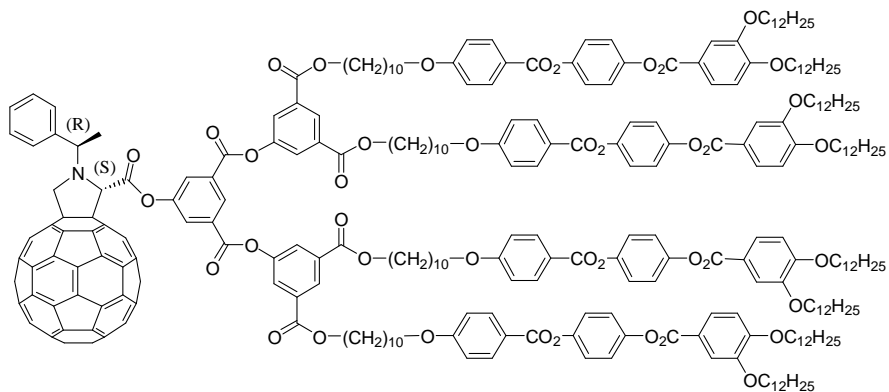


(R,R)-61

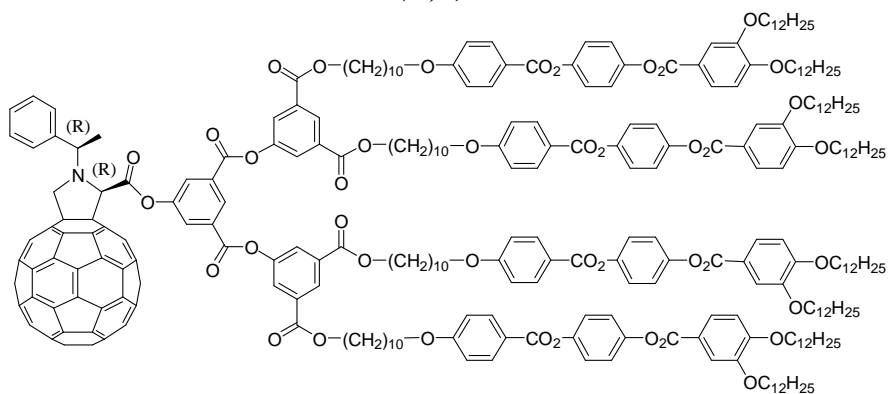




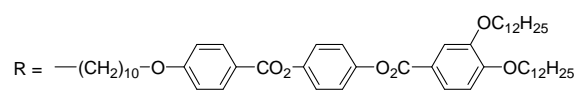
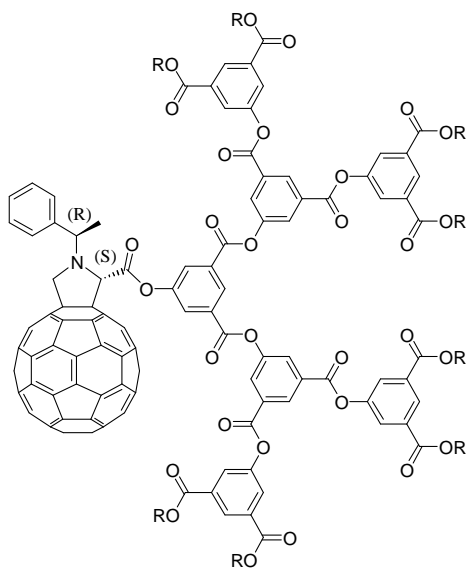
(S,S)-67



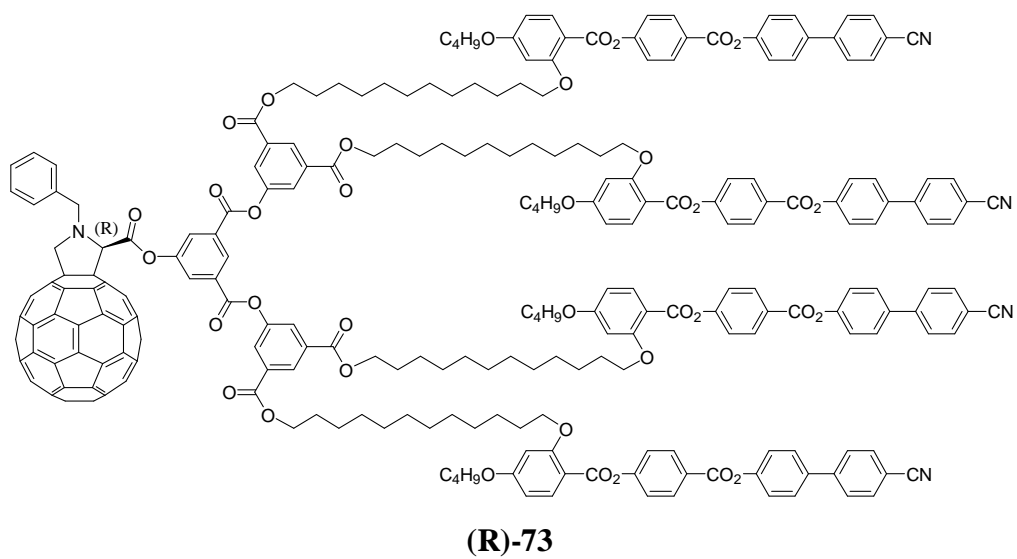
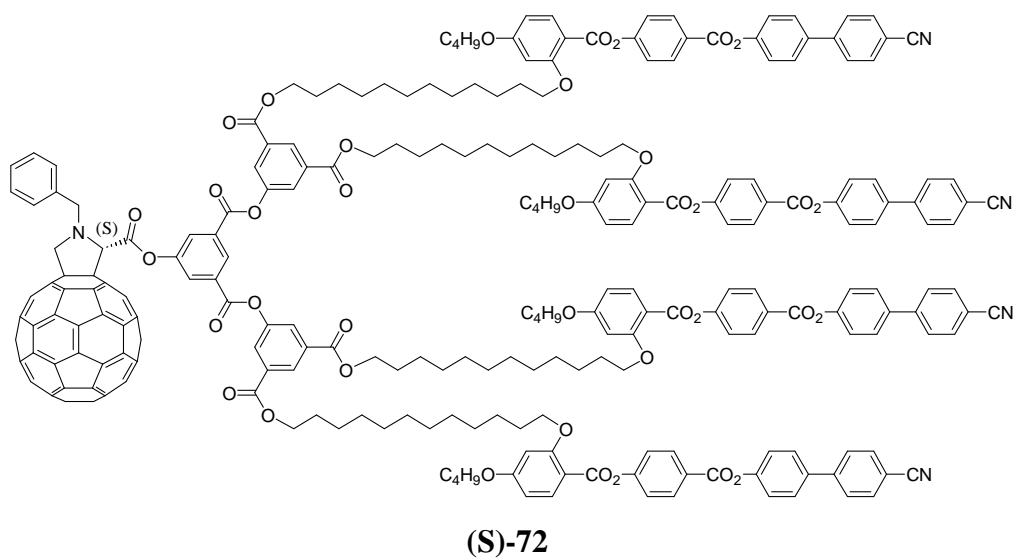
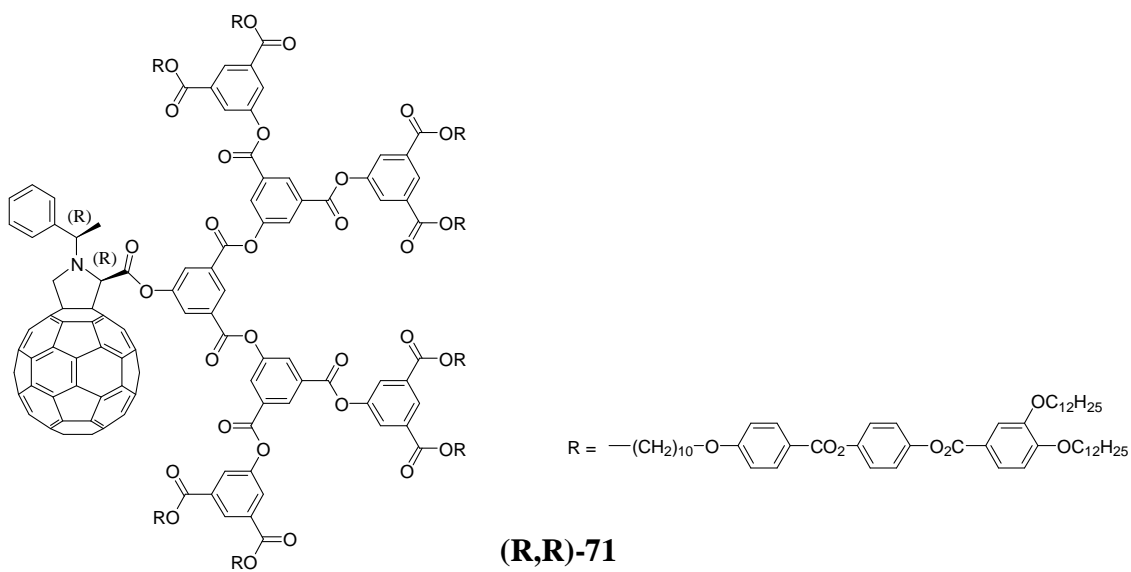
(R,S)-68

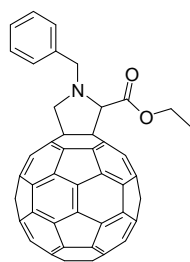


(R,R)-69

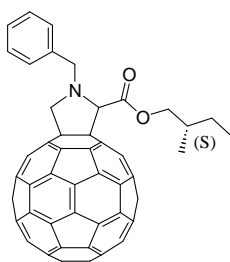


(R,S)-70

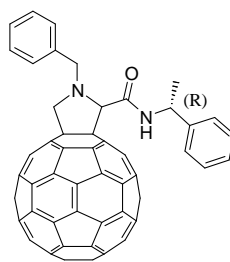




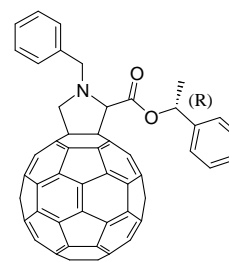
74



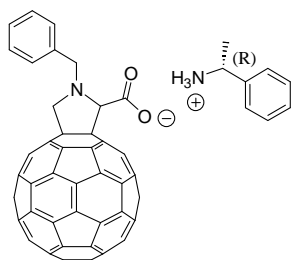
75



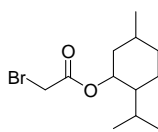
76



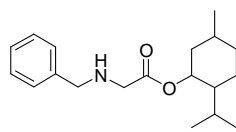
77



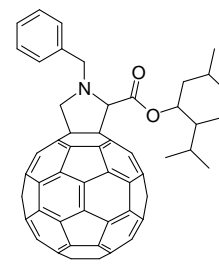
78



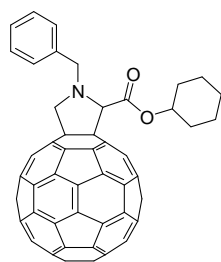
79



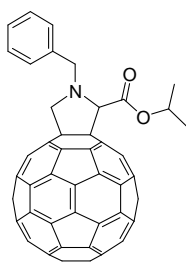
80



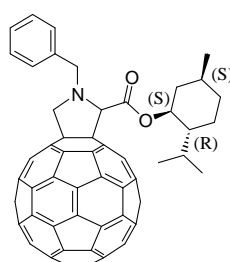
81



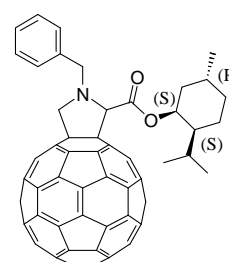
82



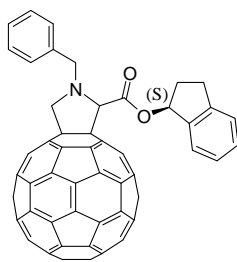
83



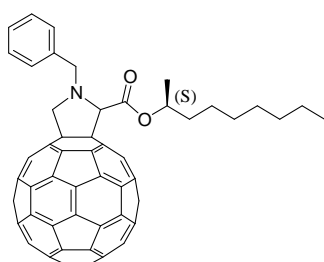
84



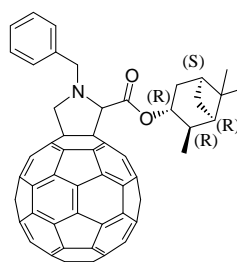
85



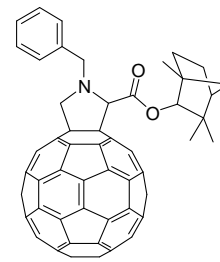
86



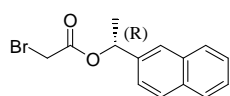
87



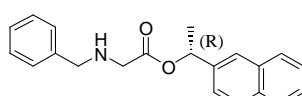
88



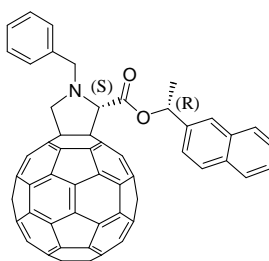
89



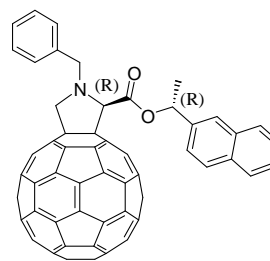
90



91



(S,R)-92



(R,R)-93