

Université de Neuchâtel
Faculté des Sciences



**La chimie click au service
des cristaux liquides :
du concept à l'application**

Thèse

Présentée à la faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel pour l'obtention du titre de
Docteur ès Science

Par

Sebastiano Guerra

Titulaire d'un Master en Micro- et Nanotechnologie de l'IMT, Université de Neuchâtel

Février 2012

Membres du Jury :

Prof. Robert Deschenaux

Université de Neuchâtel : Directeur de thèse

Prof. Georg Süss-Fink

Université de Neuchâtel : Rapporteur interne

Prof. Jean-François Nierengarten

ECPM, Université de Strasbourg : Rapporteur externe

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**La chimie click au service
des cristaux liquides :
Du concept à l'application**

Sebastiano GUERRA

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

Prof. R. Deschenaux, (directeur de thèse),
Prof. G. Süss-Fink

Prof. Jean-François Nierengarten, Université de Strasbourg, F

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 8 mars 2012

Le doyen :
P. Kropf

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi.

Albert Einstein

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction du Professeur Robert Deschenaux.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes profonds remerciements et toute la reconnaissance au Professeur Robert Deschenaux, mon directeur de thèse de master puis de doctorat. Par son enthousiasme naturel, il a su me faire maintenir mon cap sans faille tout au long de ma thèse. Nos nombreuses discussions scientifiques ou non ont été des moments enrichissants que je regretterai. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée en me donnant la charge de l'organisation des travaux pratiques de chimie propédeutique pour les étudiants en science médicale.

Mes sincères remerciements vont également aux Professeurs Georg Süss-Fink et Jean-François Nierengarten pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, avec les inconvénients que cela implique, vu les quelques pages qui constituent mon manuscrit.

Je remercie mes collègues du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, à savoir : Stéphane, Cyril, Y, Philippe, Sébastien, Anaïs, Luyen, Nguyet et Sylvain pour la bonne ambiance de travail et les moments passés ensemble, au laboratoire ou en dehors du cadre du travail.

En leur qualité d'assistant lors des séances de travaux pratiques, le travail fourni par Stéphane, Cyril, Philippe, Anaïs, Y, Luyen et Nguyet a toujours été parfait, conduisant ainsi à une bonne qualification de ces dit travaux. Pour toutes ces heures passées à chaperonner les étudiants, un grand merci ! Je remercie spécialement Sylvain qui endossa la lourde tâche d'être mon suppléant lors de mes longues absences dues au service militaire.

Je remercie le « noyau dur » pour tous ces bon moments passés, faisant de la communion entre la gastronomie moléculaire et un bon verre de Gewurtz un cadeau du ciel.

Je remercie les doc' Armelle Vallat, Julien Furrer et Claudio Salvi du service analytique facultaire (SAF) pour les analyses de spectrométrie de masse et de RMN 400 MHz.

Un grand merci aux collègues et collaborateurs de l'institut dans lequel j'ai déambulé presque dix ans. Que de bons souvenirs !

Je remercie spécialement le clan des quéqués composé de Sylvain, Guillaume, Julien, Damien et moi-même pour toutes ces heures passées à la salle de sport, où en quatre années, nous avons certainement brûlé des millions de kcal. Par la même occasion, j'en profite pour remercier Guillaume, Julien et Damien pour les contestes de fondue chinoise à gogo. Je pense que le Cercle National se souviendra de nous !

Je tiens à remercier Anne-Flore pour tous les moments passés à organiser les traditionnelles Fêtes de fin d'année.

Je remercie tout spécialement mes trois apprentis (Christophe, Jérémy et Maude), sans eux mon travail ne serait que l'ombre d'une thèse. Ils m'ont apporté bien plus que ce que je leur

ai donné. Par leur enthousiasme et leur soif de connaissance, ils ont su surmonter les défis du travail en laboratoire le tout dans une ambiance décontractée. Je suis fier d'avoir été leur formateur durant un an, et j'ai été enrichi par cette expérience.

Un grand merci pour tous mes collègues et amis des autres groupes, Christelle, Inga, Anca, Aurélie, Lionel, Sébastien, Romain, Marion, Loic et Christian avec lesquels j'ai passé de bons moments.

J'aimerais remercier encore quelques anciens collègues, pour tous ces merveilleux moments passés : Laurette, Mathieu, Michaël, Ludo, Jérôme, David, Julie, François, Anton, Beat.

Je remercie mes parents et grands-parents qui ont toujours eu une foi indéfectible en moi. Se sentir soutenu dans ce qu'on entreprend est une puissante force et l'accomplissement de cette thèse est une manière de leur dire merci !

Je remercie ma moitié pour tout ce qu'elle m'a apporté et d'avoir été d'un grand soutien. Me supporter lors de la phase de rédaction remonte de l'héroïsme.

Je remercie tous mes amis (Joël, Greg, Guisi, Danu, Valérie, Cédric, Damien) pour toutes les folies culinaires et autres qui m'ont permis de surmonter certains moments difficiles.

J'aimerais remercier tous les Professeurs rencontrés durant ce périple de presque dix ans (Robert Deschenaux, Georg Süss-Fink, Reinhard Neier, Fritz Stöckli, Helen Stöckli, Rafaele Tabachi, Saturnin Claude, Eliane). Je les remercie pour les cours donnés ainsi que leur disponibilité, c'est en partie grâce à eux si j'en suis là maintenant.

Je remercie l'Université de Neuchâtel et le Fond National Suisse (FNS) d'avoir soutenu et financé ce projet.

Des remerciements tout particuliers vont à FIFI, qui joua un rôle majeur lors de mon épopée neuchâteloise. Il est l'âme et la colonne vertébrale de l'Institut de Chimie, toujours présent pour aider et indispensable au bon fonctionnement de ce microcosme qu'est notre institut.

Liste des abréviations

4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
18C6	<i>18-Crown-6</i> (éther couronne [18,6])
Anal.	Analyse élémentaire
Arom.	Aromatique
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
CIL	<i>Cambridge Isotope Laboratories</i>
Col _{r-c}	Phase colonnaire rectangulaire centré
Col _{r-s}	Phase colonnaire rectangulaire simple
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
COSY	<i>CORrelation Spectroscopy</i> (Spectroscopie de corrélation)
Cr	Solide ou solide cristallin
Cub	Phase cubique
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
ΔH	Gradient d'enthalpie
DMAP	<i>N,N'</i> -Diméthylaminopyridine
DMF	<i>N,N'</i> -Diméthylformamide
DOSY	<i>Diffusion Order Spectroscopy</i> (Spectroscopie par mesure de diffusion)
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
EDC	<i>N</i> -(3-diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide
EI	Mode d'ionisation par impact électronique
ESI	Mode d'ionisation par électro-spray

G	Etat vitreux
GPC	Chromatographie par gel de permeation
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
HETCOR	<i>HETeronuclear Chemical shift CORrelation</i> (Corrélation de déplacement chimique hétéronucléaire, couramment nommé HSQC)
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
M	Phase non identifiée
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization</i> (Ionisation/désorption assistée par matrice)
MeOH	Méthanol
MS	Spectrométrie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
NaAsc	Ascorbate de sodium
NEt ₃	Triéthylamine
ODCB	<i>o</i> -Dichlorobenzène
<i>p</i> -TsOH	Acide <i>para</i> -toluène sulfonate monohydraté
POM	Microscope à lumière polarisée
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROESY	<i>Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy</i> (Expérience différentielle à effet Overhauser nucléaire)
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie par exclusion stérique
Sm	Phase smectique
SmA	Phase smectique A
SmA*	Phase smectique A chirale
SmC	Phase smectique C

SmC*	Phase smectique C chirale
SmX	Phase smectique non définie
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de <i>tert</i> -butylammonium
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane
Tg	Transition vitreuse
TOF	<i>Time Of Flight</i> (Temps de vol)
UV-VIS	Spectroscopie ultraviolet-visible
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
XRD	Diffractions aux rayons X

Résumé

Ce travail de thèse traite de la mise en place ainsi que de l'application d'une nouvelle méthodologie de synthèse basée sur la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen connue sous le nom de chimie click. Tout au long de ce travail, cette méthode sera appliquée dans la synthèse de nouveaux composés mésomorphes dont la complexité structurale augmentera au fur et à mesure des chapitres. Différents dendrimères, dendromésogènes et mésogènes ont été synthétisés dans le but d'évaluer la viabilité de cette nouvelle réaction ainsi que son influence sur les propriétés mésomorphes.

Une fois les conditions déterminées, cette méthodologie a été appliquée au greffage de différents cœurs par des composés mésomorphes dans l'intention d'obtenir de nouveaux matériaux combinant les propriétés d'organisation des cristaux liquides aux propriétés physico-chimiques des cœurs choisis. Dans cette optique, des nanoparticule d'or mésomorphes, ainsi que différents hexaadduits colonnaires du fullerène ont été obtenus.

Enfin, une nouvelle famille de synthons, basée sur le motif méthano-fulléro-hémidendrimère, a été synthétisée dans le but de les greffer sur des cœurs afin d'obtenir des matériaux hybrides comme des fulléro-nanoparticules d'or mésomorphes.

Mots-clés : chimie click, dendrimères, cristaux liquides, organisation supramoléculaire.

Summary

Our research project deals with the design of liquid-crystalline materials based on the 1,3-dipolar cycloaddition reaction, *i.e.* the click chemistry. This reaction was found to be effective and versatile, and a great variety of new complex structures could be synthesized, including dendrimers, dendromesogens, gold nanoparticles and polyadducts of fullerenes. In the area of mesomorphic materials, this reaction is of particular interest to prepare liquid-crystals, the self-organization behavior of which can be controlled at the molecular level. Our results are of general interest, and our concept can be used in other fields of supramolecular chemistry to assemble various subunits.

Keywords: click chemistry, dendrimers, liquid-crystals, supramolecular organization

Table des matières

Chapitre 1 Introduction.....	21
1.1 Les cristaux liquides.....	22
1.1.1 Généralités.....	22
1.1.2 Historique.....	23
1.1.3 Propriétés des cristaux liquides.....	24
1.1.4 Les phases observées pour les molécules calamitiques.....	24
1.1.5 Les phases observées par les molécules ou assemblages supramoléculaires discotiques et sphériques.....	26
1.2 Les dendrimères.....	28
1.2.1 Généralités.....	28
1.2.2 Historique.....	28
1.2.4 Applications des dendrimères.....	31
1.2.5 Les dendrimères liquides-cristallins.....	31
1.2.5.1 Les dendrimères liquides-cristallins à mésogènes terminaux.....	32
1.2.5.2 Les dendrimères à mésogènes internes.....	34
1.2.5.3 Les dendrimères liquides-cristallins supramoléculaires.....	37
1.3 La chimie click.....	41
1.3.1 La chimie click : généralités.....	41
1.3.2 Applications à la chimie des matériaux.....	44
1.4 Conclusions.....	45
Chapitre 2 But du travail.....	47
2.1 Les premiers pas.....	48
2.2 La réaction click dans la synthèse d'un dendron.....	48
2.3 Application de la réaction click pour la fonctionnalisation de divers cœurs.....	49
2.4 Conception d'un bloc alcyne contenant du fullerène.....	50
Chapitre 3 Synthèse de dendrimères cristaux liquides par chimie click.....	51
3.1 Introduction.....	52
3.1.1 Les dendrimères Janus : généralités.....	52
3.1.2 Applications à la chimie des matériaux.....	53
3.2 Objectifs.....	54
3.3 Synthèses.....	57
3.3.1 Synthèse du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération.....	57

3.3.2	<i>Synthèse du dendron poly(arylester) de deuxième génération.....</i>	60
3.3.3	<i>Synthèse du précurseur diazoture</i>	63
3.3.4	<i>Synthèse des composés modèles.....</i>	63
3.3.5	<i>Synthèse des dendrimères.....</i>	66
3.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	70
3.5	<i>Etudes par diffraction des rayons X et organisation supramoléculaire.....</i>	74
3.6	<i>Conclusions</i>	77
<i>Chapitre 4 Synthèse par chimie click de dendrimères Janus chiraux.....</i>		79
4.1	<i>Introduction.....</i>	80
4.2	<i>Objectifs.....</i>	83
4.3	<i>Synthèse.....</i>	84
4.3.1	<i>Synthèse de l'azoture du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération</i>	84
4.3.2	<i>Nouvelle voie de synthèse du dérivé azoture.....</i>	85
4.3.3	<i>Dérivés alcynes des dendrons chiraux de générations zéro à deux</i>	86
4.3.4	<i>Synthèse des dendrimères Janus chiraux.....</i>	87
4.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	90
4.5	<i>Conclusions</i>	92
<i>Chapitre 5 Synthèse et caractérisations du dendrimère poly(benzyltriazole)..</i>		93
5.1	<i>Introduction.....</i>	94
5.2	<i>Objectifs.....</i>	95
5.3	<i>Synthèses</i>	97
5.3.1	<i>Synthèse du dendrimère poly(benzyltriazoles) de deuxième génération portant des mésogènes cyanobiphényles.....</i>	97
5.3.2	<i>Synthèse du mésogène azoture</i>	102
5.3.3	<i>Synthèse des dendrimères Janus</i>	103
5.3.4	<i>Synthèse du dendrimère symétrique.....</i>	105
5.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	107
5.4.1	<i>Synthèse du dérivé acétylénique du dendron poly(arylester) de première génération</i>	110
5.5	<i>Synthèse du dendron poly(benzyltriazole) possédant des mésogènes nématiques.....</i>	112
5.5.1	<i>Synthèse du mésogène nématique</i>	112
5.5.2	<i>Synthèse des dendrons poly(benzyletriazoles) de première génération.....</i>	113
5.6	<i>Propriétés mésomorphes.....</i>	115
5.7	<i>Synthèse du dendrimère poly(benzyltriazole) nématique chiral de première génération....</i>	116
5.7.1	<i>Synthèse du dérivé acétylénique du mésogène nématique chiral.....</i>	116

5.7.2	<i>Synthèse des dendrons poly(benzyltriazole) nématiques chiraux de première génération</i>	119
5.8	<i>Propriétés mésomorphes</i>	120
5.9	<i>Conclusions</i>	122
Chapitre 6 Synthèse et caractérisation d'hexaadduits de C₆₀ colonnaire fonctionnalisés par click		
6.1	<i>Introduction</i>	124
6.1.1	<i>Généralités sur les fullerènes</i>	124
6.1.2	<i>Historique</i>	126
6.1.3	<i>Synthèse et propriétés</i>	127
6.1.4	<i>Processus des dérivatisation du fullerène</i>	127
6.1.5	<i>Les fullerènes mésomorphes</i>	130
6.1.6	<i>Hexaadduits de fullerènes synthétisés par chimie click</i>	131
6.2	<i>Objectifs</i>	133
6.3	<i>Synthèses</i>	135
6.3.1	<i>Synthèse du dérivé acétylénique de l'hexaadduit du C₆₀</i>	135
6.3.2	<i>Synthèse des dérivés azotures des dendrons poly(benzyléther) de première génération</i>	135
6.3.3	<i>Synthèse des espaceurs chiraux</i>	136
6.3.4	<i>Synthèse des dérivés azoture chiraux des dendrons poly(benzyléther) de première génération</i>	137
6.3.5	<i>Synthèse des hexaadduits de fullerène fonctionnalisés par des dendrons poly(benzyléther) de première génération</i>	138
6.3.6	<i>Synthèse des hexaadduits du fullerène fonctionnalisés par des dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération</i>	140
6.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	141
6.5	<i>Etudes par diffraction des rayons X et organisation supramoléculaire</i>	144
6.6	<i>Conclusions</i>	148
Chapitre 7 Synthèse par click de nanoparticules d'or mésomorphes...		
7.1	<i>Objectifs</i>	152
7.2	<i>Les précurseurs mésomorphes</i>	153
7.3	<i>Propriétés mésomorphes</i>	154
7.4	<i>Conclusions</i>	156
Chapitre 8 Synthèse de méthanofullérodendrons alcyne pour la conception de matériaux basés sur le fullerène		
8.1	<i>Introduction</i>	158

8.1.1	<i>Généralités</i>	158
8.1.2	<i>Les monoadduits mésomorphes du fullerène</i>	158
8.2	Objectifs	161
8.3	Synthèses	163
8.3.1	<i>Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(benzyéther) de première génération</i>	163
8.3.2	<i>Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(benzyléther) de deuxième génération</i>	168
8.3.3	<i>Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(arylester) de première génération</i> .	170
8.3.4	<i>Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(arylester) de deuxième génération</i> .	172
8.3.5	<i>Analyse par GPC</i>	174
8.3.6	<i>Analyse UV-Visible</i>	176
8.4	Propriétés mésomorphes	177
8.5	Organisation supramoléculaire	182
8.6	Conclusions	184
Chapitre 9 Synthèse et caractérisation d'un hexaadduit du C₆₀ dodéca-métalloporphyrine colonnaire fonctionnalisé par click		185
9.1	Introduction	186
9.2	Objectifs	187
9.3	Synthèses	190
9.3.1	<i>Synthèse de l'hexaadduit du fullerène dodéca-azoture</i>	190
9.3.2	<i>Synthèse des dérivés aldéhydes</i>	190
9.3.3	<i>Synthèse des métallo-porphyrines dendronisées</i>	191
9.3.4	<i>Synthèse du système hybride hexaadduit du fullerène-porphyrines</i>	193
9.4	Propriétés mésomorphes	197
9.5	Conclusions	198
Chapitre 10 Conclusions et perspectives		199
10.1	Conclusions	200
10.2	Perspectives	201
Chapitre 11 Bibliographie		203
Chapitre 12 Partie expérimentale		211
12.1	Méthodes analytiques et appareils	212
12.1.1	<i>Chromatographie sur couche mince (CCM)</i>	212
12.1.2	<i>Chromatographie sur colonne (CC)</i>	212
12.1.3	<i>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</i>	212

12.1.4	<i>Chromatographie à perméation de gel (GPC)</i>	212
12.1.5	<i>Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)</i>	212
12.1.6	<i>Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	213
12.1.7	<i>Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	213
12.1.8	<i>Spectroscopie UV-Visible (UV-VIS)</i>	213
12.1.9	<i>Spectrométrie de masse (MS)</i>	213
12.1.10	<i>Microscopie à lumière polarisée (POM)</i>	214
12.1.11	<i>Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)</i>	214
12.1.13	<i>Analyse élémentaire (AE)</i>	214
12.2	<i>Solvants</i>	215
12.2.1	<i>Solvants non distillés</i>	215
12.2.2	<i>Solvants distillés</i>	215
12.2.3	<i>Solvants séchés</i>	216
12.2.4	<i>Solvants deutérés</i>	216
12.3	<i>Produits chimiques</i>	217
12.4	<i>Remarque sur l'utilisation des azotures</i>	219
12.5	<i>Modes opératoires</i>	220
	<i>Annexe I Structure des composés</i>	309
	<i>Annexe II Simulations Hyperchem</i>	327
	<i>Annexe III Liste des publications</i>	333

Chapitre 1

Introduction

1.1 Les cristaux liquides

1.1.1 Généralités

L'état liquide-cristallin, ou mésomorphe, se situe entre l'état solide et l'état liquide (Figure 1.1). Il possède des propriétés typiques des deux états. Les cristaux liquides sont définis comme l'état de la matière où les molécules possèdent un ou plusieurs degrés d'orientation, mais restent continuellement en mouvement.

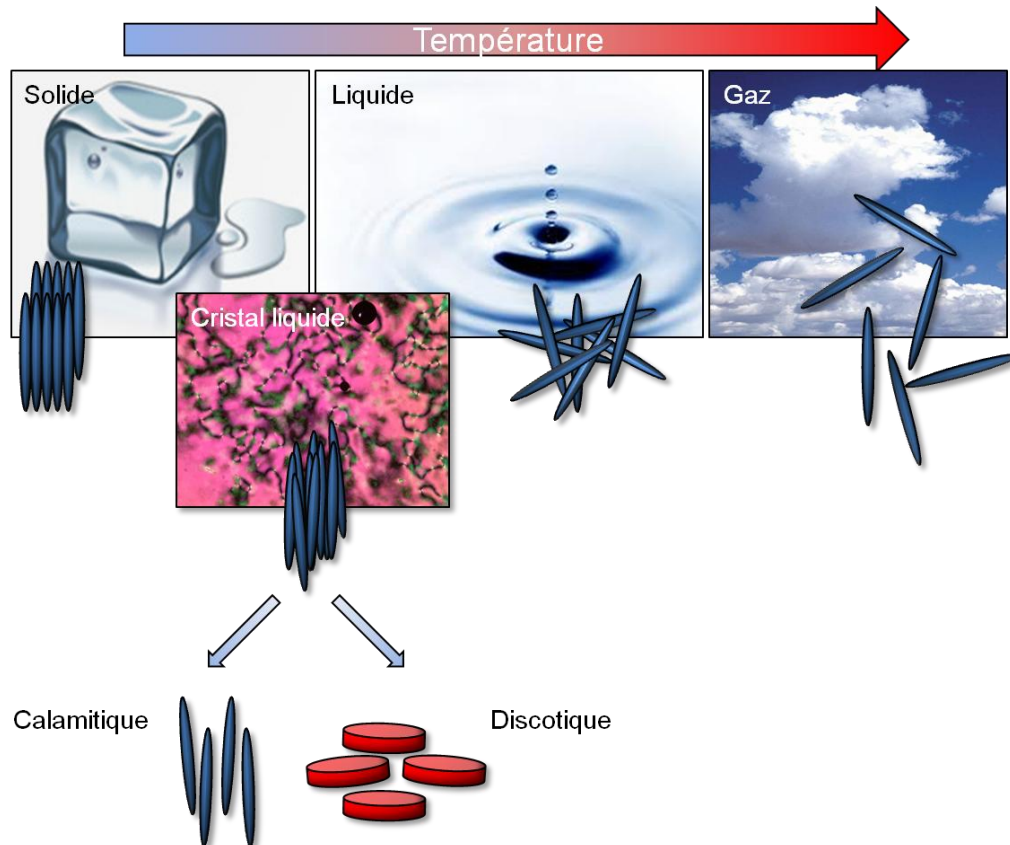


Figure 1.1 Représentations schématiques des différents états de la matière, ainsi que la localisation de l'état mésomorphe.

Les molécules pouvant générer un état liquide-cristallin se nomment mésogènes. Elles peuvent adopter deux formes prédominantes : celle ayant une forme allongée, nommée calamitique, et celle adoptant une forme de disque, appelée discotique. La particularité des cristaux liquides réside dans la possibilité de modifier leur organisation en modulant certains paramètres externes, tels que les forces mécaniques, électriques ou magnétiques. Le passage à l'état liquide-cristallin peut être induit par une modification de la température (thermotrope) ou de la concentration dans un solvant (lyotrope) ou les deux à la fois (amphotrope). Des propriétés diélectriques ont également été découvertes pour ce type de composés, ce qui a amené les chercheurs à la confection, en 1968, des premiers écrans LCD (Liquid Crystals Displays).

1.1.2 Historique

La découverte des cristaux liquides, en 1877, par le physicien allemand Lehmann (Figure 1.2) a été faite en observant une transition de phase par microscopie à lumière polarisée (POM).^[1]
²⁾ Une décennie plus tard, en 1888, les botanistes autrichiens Reinitzer^[3] et Virchow^[4] (Figure 1.2) présentent pour la première fois leurs étranges observations faites sur le benzoate de cholestéryle (Figure 1.3). Une analyse approfondie de ce composé au microscope à lumière polarisée, précédemment utilisé par Lehmann, révéla une texture uniforme ainsi qu'un comportement biréfringent, typique des solides, et la fluidité des liquides. De ces observations, les deux botanistes proposèrent le terme de « cristal liquide ».

Le premier cristal liquide synthétique, le p-azoxyanisole (Figure 1.3), fut créé à la fin du XIX^{ème} siècle par Gatterman et Ritschke.^[5]

Une modification de la terminologie de cette nouvelle classe de composés fut faite en 1922 par Friedel,^[6] préférant parler d'état mésomorphe (du grec mesos : intermédiaire et morphe : forme) ou de mésophase.



Figure 1.2 Portraits d'Otto Lehmann devant son microscope à lumière polarisée (à gauche), de Friedrich Reinitzer (au centre) et de Rudolf Virchow (à droite).



Figure 1.3 Structure moléculaire du benzoate de cholestéryle (à gauche) et du p-azoxyanisole (à droite).

Durant la première moitié du XX^{ème} siècle, les chercheurs travaillant sur les cristaux liquides fondèrent les bases théoriques, élaborèrent des éléments pratiques mais ne leur trouvèrent aucune application. C'est seulement en 1968, presque un siècle après leur découverte, que Heilmeyer mis au point le premier dispositif d'affichage basé sur les cristaux liquides.^[7] Cinq années supplémentaires furent nécessaires afin d'obtenir un système stable, connu sous le nom de « Twisted Nematic » (TN). A l'heure actuelle, beaucoup d'applications des cristaux liquides sont disponibles, telles que l'affichage des écrans plats (TN LCDs), des montres et des téléphones portables.^[8]

1.1.3 Propriétés des cristaux liquides

De manière générale, un cristal liquide maintient une certaine liberté de mouvement des molécules (fluidité), tout en ayant un certain degré d'orientation et d'ordre au niveau supramoléculaire. Observé au microscope à lumière polarisée, un matériau mésomorphe semble constitué de zones de textures bien distinctes. Chacune de ces zones correspond à un domaine dont l'orientation moléculaire est différente.

La majorité des composés liquides-cristallins sont des molécules organiques comportant des segments dont la structure et les propriétés diffèrent.^[9] Les composés dit thermotropes sont constitués de deux parties bien distinctes : une partie rigide, souvent constituée de cycles aromatiques et une partie souple, formée de chaînes flexibles (Figure 1.4). Ces composés forment une ou plusieurs mésophase(s) dans un intervalle de température donné. Le processus de fusion du cristal liquide consiste en une brisure par étapes des rotations, de la position ainsi que de l'orientation des molécules. Les étapes de ce processus se déroulent à mesure que la température augmente, produisant ainsi des états intermédiaires thermodynamiquement stables, entre l'état solide et liquide.

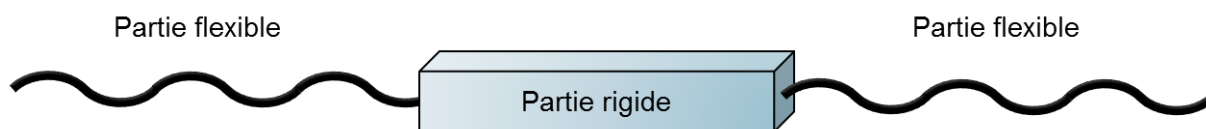


Figure 1.4 Représentation schématique d'un mésogène.

1.1.4 Les phases observées pour les molécules calamitiques

Les phases formées par cette classe de molécules sont subdivisées en deux catégories : les phases nématiques et les phases lamellaires.

1.1.4.1 La phase nématique

La phase nématique (N) est la moins organisée des phases liquides-cristallines. L'organisation supramoléculaire au sein de cette phase se limite uniquement à un ordre orientationnel unidimensionnel à longue distance des molécules (vecteur directeur n). Néanmoins, l'ordre translationnel est anisotrope à courte distance dans toutes les directions. En effet, les centres des molécules sont placés aléatoirement dans l'espace. Le terme nématique vient du grec « nematos » signifiant « fil ». Au microscope à lumière polarisée (POM), ce type de phase présente souvent une texture très colorée constellée de fils noirs serpentant sur toute la surface. Ce genre de texture est communément nommée « texture schlieren » (Figure 1.5).

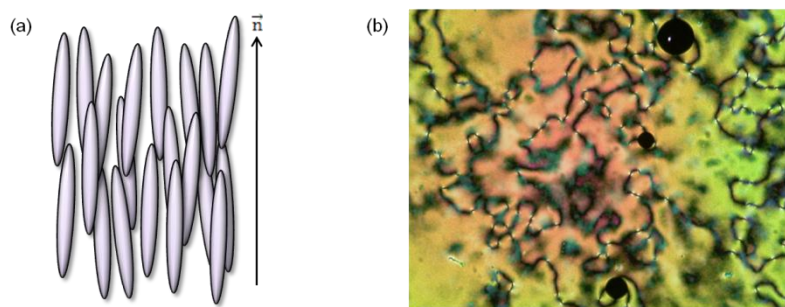


Figure 1.5 (a) Représentations schématiques de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase nématique ; (b) texture typique d'une phase nématique observée au microscope à lumière polarisée (texture schlieren).

1.1.4.2 Les phases lamellaires ou smectiques

Par rapport à la phase nématique, les phases lamellaires sont plus organisées. En effet, ce type d'organisation possède deux degrés d'ordre : orientationnel et positionnel. Les molécules s'orientent parallèlement les unes aux autres selon un vecteur directeur \vec{n} et leurs centres sont disposés de manière à former des plans équidistants. Il en résulte une organisation dite en couche, dont l'épaisseur de la lamelle peut varier en fonction de la longueur des molécules ainsi que de leurs interactions entre elles. Le terme smectique vient du grec « smegma » qui signifie « savon ». Il existe plusieurs phases smectiques, pour les différencier, des lettres sont utilisées.

La phase smectique (Sm) la plus simple est la phase smectique A (SmA). Si un composé présente plusieurs phases smectiques, la phase smectique A précédera toutes les autres lors du refroidissement de l'état isotrope ou d'une phase moins ordonnée, par conséquent nématique. Dans cette mésophase, l'organisation supramoléculaire présente, comme vu précédemment, deux degrés d'ordre. Le premier est le positionnement des molécules calamitiques en couches par interactions intermoléculaires latérales. Le second consiste en l'orientation préférentielle de ces mêmes molécules à un vecteur directeur \vec{n} orthogonal au plan des couches. De plus, la distribution des mésogènes entre et à l'intérieur des couches est aléatoire.

La phase smectique C (SmC) est analogue à l'organisation de la phase smectique A, hormis l'orientation moléculaire, dont le vecteur directeur \vec{n} forme un angle ω par rapport à l'axe orthogonal au plan des couches (Figure 1.6).

Une différence nette des textures obtenues est observée au microscope à lumière polarisée (POM). Dans le cas de la phase SmA, des coniques focales ainsi que des zones homéotropes sont observées, alors que pour la phase SmC, les coniques focales sont toujours présentes, mais de morphologie altérée et les zones homéotropes sont remplacées par des zones de texture schlieren (Figure 1.7).

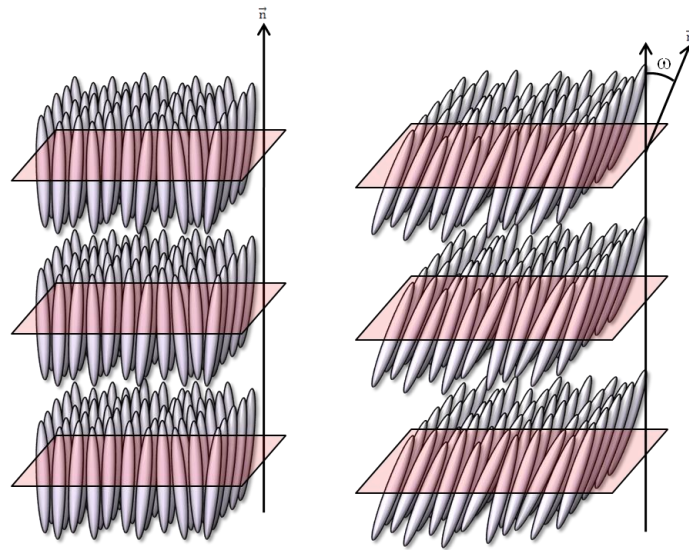


Figure 1.6 Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase smectique A (à gauche) et smectique C (à droite).

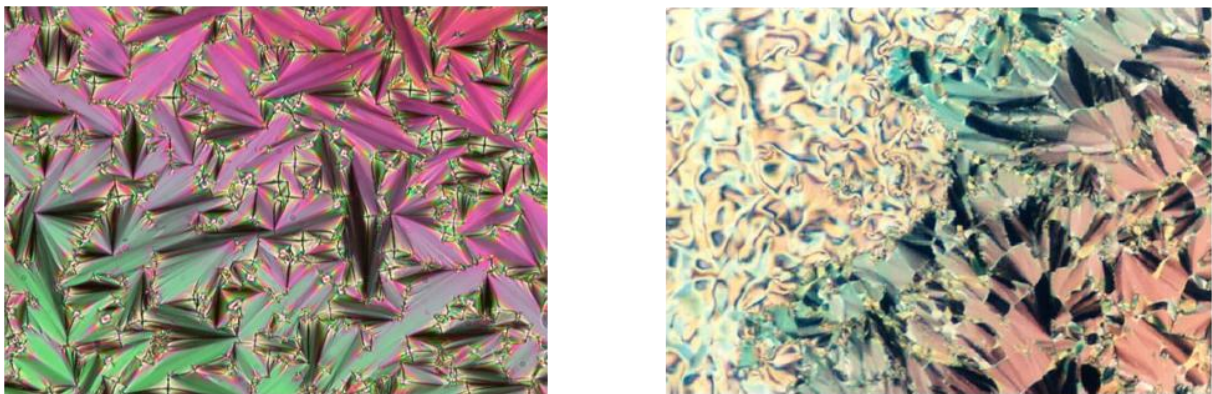


Figure 1.7 Observations au microscope à lumière polarisée (POM) d'une phase smectique A (à gauche) caractérisée par des coniques focales et d'une phase smectique C (à droite) caractérisée par des coniques focales et des zones de texture schlieren.

De nombreuses autres phases smectiques existent, notamment les phases dites compactes telles que SmB, SmG et SmH. Néanmoins, étant donné qu'elles n'apparaissent pas dans cette thèse, elles ne seront pas présentées.

1.1.5 Les phases observées par les molécules ou assemblages supramoléculaires discotiques et sphériques

Les mésophases formées par des composés discotiques ou sphériques sont également divisées en deux classes : les phases colonnaires et les phases cubiques.

1.1.5.1 Les phases colonnaires

Les phases colonnaires (Col) sont formées par l'organisation de colonnes constituées de molécules discotiques ou groupe de molécules formant un disque. Les colonnes ne peuvent avoir qu'un seul degré d'organisation : l'orientation des disques parallèle à un vecteur directeur (nématique colonnaire, N_{Col}) (Figure 1.8), ou l'arrangement en un réseau bidimensionnel. Elles seront alors nommées en fonction de la symétrie de la maille du réseau qu'elles constituent : colonnaire hexagonale ($p6mm$) (Col_h) et rectangulaire ($c2mm$) (Figure 1.8). Les textures observées au microscope à lumière polarisée (POM) pour les phases colonnaires sont caractéristiques. En effet, elles sont constituées de pseudo-coniques focales ainsi que des zones homéotropes (Figure 1.8).

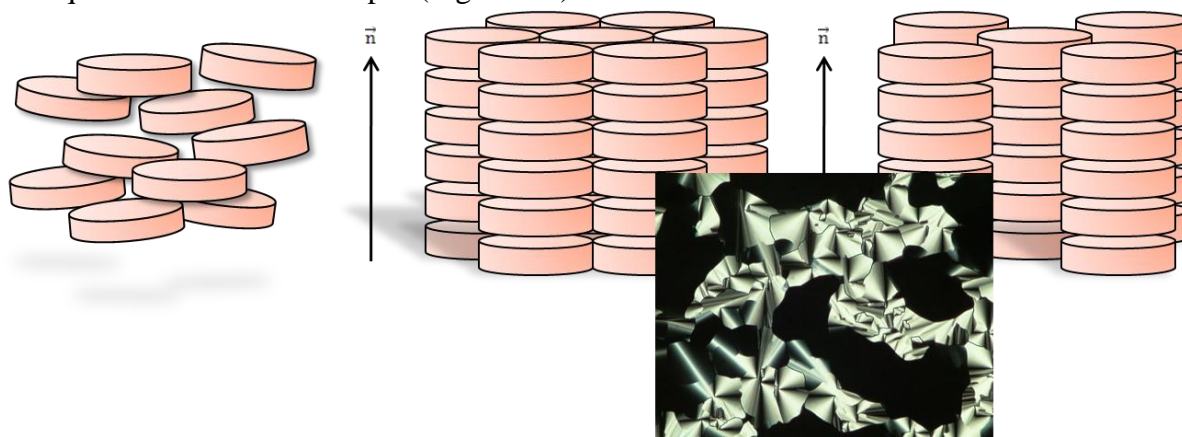


Figure 1.8 Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire nématique colonnaire (N_{Col}) (à gauche), d'une phase colonnaire hexagonale (au centre), colonnaire rectangulaire (à droite) et observation au microscope à lumière polarisée (POM) d'une phase colonnaire, caractérisée par des pseudo-coniques focales et des zones homéotropes.

1.1.5.3 Les phases cubiques

Les phases cubiques sont les plus ordonnées qu'il soit. En effet, une organisation supramoléculaire tridimensionnelle des molécules en une maille liquide-cristalline définie est observée. Les différentes phases cubiques seront définies en fonction de la symétrie de la maille cubique. Dans ce travail, seule deux symétries seront traitées, symétrie compacte ($Pm3n$) et symétrie à corps centré ($Im3m$) (Figure 1.9).

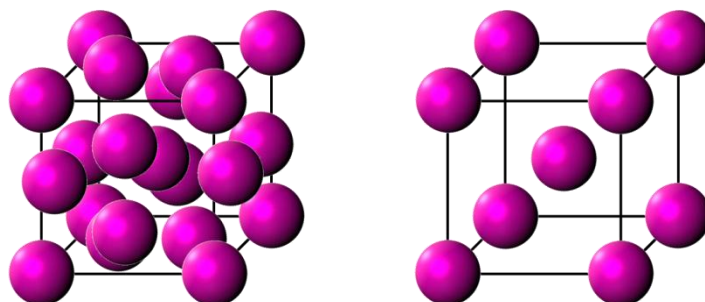


Figure 1.9 Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase cubique compacte ($Pm3n$) (à gauche) et cubique à corps centré ($Im3m$) (à droite).

1.2 Les dendrimères

1.2.1 Généralités

Les dendrimères sont de récents et intéressants objets de synthèse de la chimie macromoléculaire. Ces polymères « sophistiqués » possèdent une structure ramifiée reprenant la forme d'un arbre. D'ailleurs, l'étymologie du mot dendrimère vient du grec « dendros », signifiant « arbre » et « meros », signifiant « partie ».

La structure d'un dendrimère est constituée de trois parties bien distinctes : le cœur, les couches de ramifications, généralement appelées générations, et la périphérie (Figure 1.10). La périphérie est caractérisée par un grand nombre de groupements fonctionnels. C'est d'ailleurs ces groupements qui donneront les propriétés chimiques telles que la solubilité ou la polarité. De part leur forme, les couches de ramifications pourront former des cavités à l'intérieur de l'architecture dendritique. Le cœur possède des groupements fonctionnels spécifiques, mais moins accessibles que ceux de la périphérie.^[10, 11]

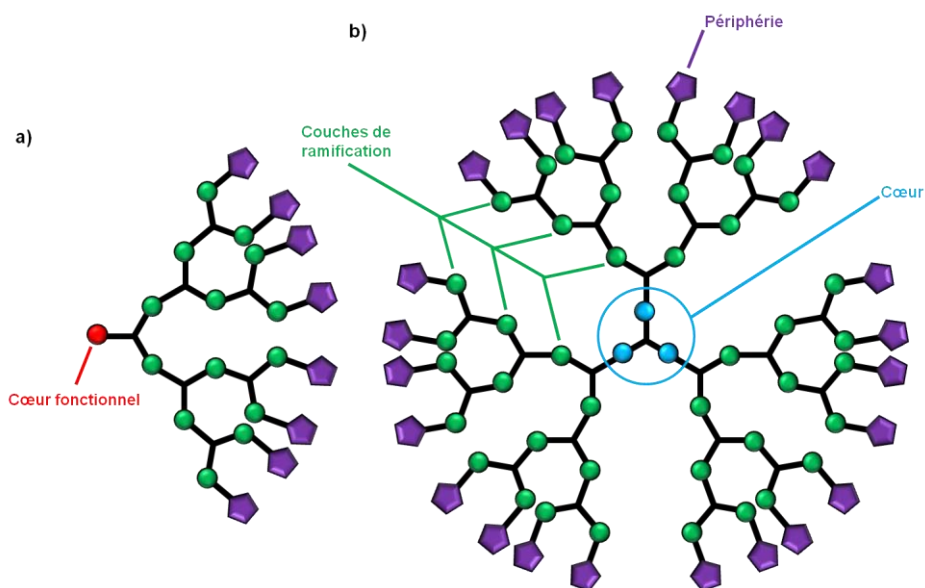


Figure 1.10 Représentations schématiques a) d'un dendron et b) d'un dendrimère.

1.2.2 Historique

La découverte ainsi que la première synthèse de dendrimère furent faites par Vögtle en 1978 (Figure 1.11). Il nomma les composés obtenus « arborol », dû à leur morphologie en arbre et leur périphérie constituée de fonctions alcools.^[12, 13] Malheureusement, ces nouvelles structures restèrent dans l'ombre. Ce n'est qu'en 1979 que les dendrimères se font connaître

par Tomalia et d'autres chercheurs de la Dow Chemical Company.^[14] Depuis, les dendrimères ont connu un essor impressionnant au sein de la communauté scientifique, dû à leur forme unique et à leurs propriétés très particulières. Par conséquent, leur avenir s'avère des plus prometteurs : ils offrent en effet un large éventail d'applications aussi bien dans le domaine de la chimie des matériaux (adhésifs), que dans le domaine médical (vectorisation de principes actifs, thérapie, imagerie médicale).^[15] C'est la raison pour laquelle la popularité de ce type de composés a augmenté ces dernières années.

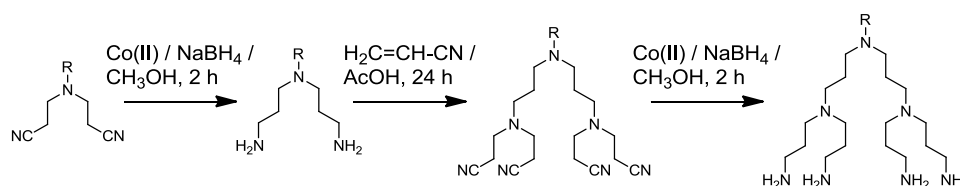


Figure 1.11 Schéma de la première synthèse divergente d'un dendrimère proposé par Vögtle.^[12]

1.2.3 Synthèse

Deux méthodologies ont été définies pour la synthèse de dendrimère : la synthèse dite divergente et la synthèse convergente. La voie divergente assemble les monomères du noyau jusqu'à la périphérie par une série de réactions de couplage suivie de réactions de déprotection (Figure 1.12).^[16-18] L'avantage de cette méthode est qu'elle permet la synthèse de grandes quantités de dendrimères. Néanmoins, le risque de voir des défauts de la structure s'accroît en fonction des générations. Ceci est dû à la croissance mathématiquement limitée des dendrimères. En effet, alors que le nombre de ramifications augmente exponentiellement, le volume disponible n'augmente qu'en r^3 . C'est pour cette raison que les dendrimères tendent à développer une structure globulaire au fur et à mesure de l'augmentation des générations.

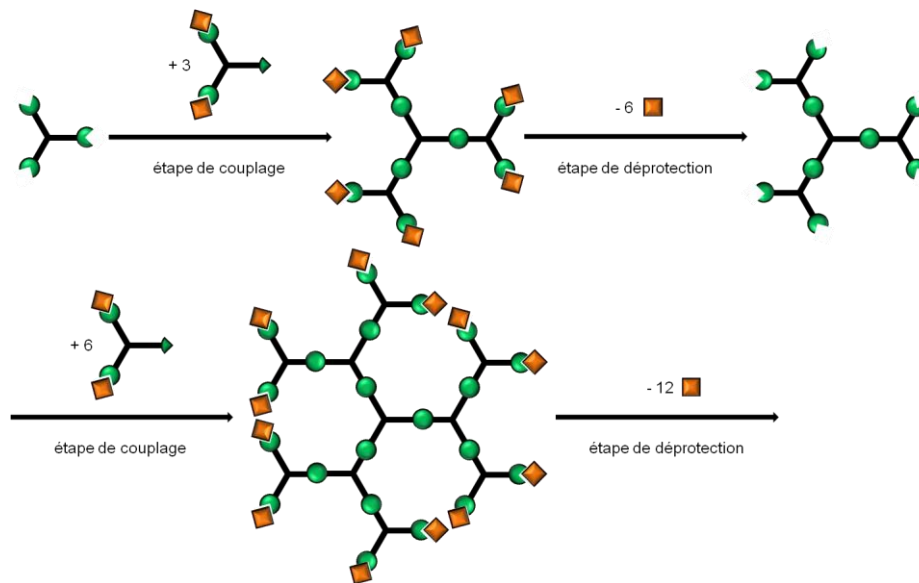


Figure 1.12 Schéma de la synthèse divergente d'un dendrimère.^[19]

La méthode convergente (Figure 1.13) fut introduite par Hawker et Fréchet en 1989.^[20] La synthèse se déroule de la périphérie vers le cœur du dendrimère. Premièrement, un synthon dendritique appelé dendron, de génération désirée, est synthétisé ; puis un ou plusieurs dendrons sont greffés sur le cœur pour conduire ainsi au dendrimère.^[21] Cette méthode, à l'inverse de la voie divergente, ne permet pas de produire de grande quantité de dendrimère. Cependant, elle conduit à un produit pur, car le nombre de sites actifs est limité à chaque étape de la synthèse. De cette manière, le dendron peut être isolé et purifié à chaque étape, permettant un meilleur contrôle de la croissance du dendrimère et par conséquent, la diminution du risque de défaut de sa structure.

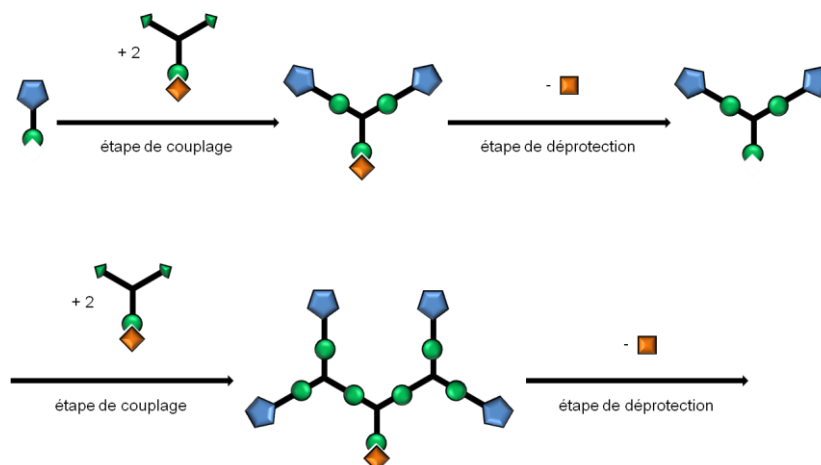


Figure 1.13 Schéma de la synthèse convergente d'un dendrimère.^[19]

1.2.4 Applications des dendrimères

Avec leur structure régulière et homogène, la relation entre la structure et les propriétés des molécules dendritiques peut être normalisée de façon précise. Les dendrimères peuvent être synthétisés sur mesure afin d'obtenir des matériaux aux domaines fonctionnels bien définis et aux propriétés chimiques et physiques spécifiques. Cette caractéristique rend les dendrimères intéressants dans la conception de nouveaux matériaux pour des applications diverses dans des domaines allant de la médecine à la science des matériaux.

Les dendrimères présentent de nombreux avantages, tel que les dimensions contrôlables à l'échelle nanométrique, la précision de la masse moléculaire, la prédétermination de la géométrie moléculaire, le rapport cavité/surface modulable et la possibilité d'utiliser les cavités internes du dendrimère afin d'encapsuler des molécules. L'ajustement de ces différentes propriétés est possible par la modification de la nature des groupements fonctionnels formant la périphérie (hydrophile ou hydrophobe) et/ou la nature des ramifications dendritiques formant les cavités internes (hydrophile/hydrophobe, souple/rigide). De cette manière, les propriétés des dendrimères peuvent être modifiées afin de les faire correspondre exactement aux attentes d'une application donnée.^[22-26]

1.2.5 Les dendrimères liquides-cristallins

L'avantage de synthétiser des dendrimères liquides-cristallins réside dans la combinaison des propriétés mésomorphes de groupements mésogènes à la structure caractéristique des dendrimères. Par conséquent, l'auto-organisation supramoléculaire générant ainsi la formation de la phase mésomorphe est influencée par l'architecture dendritique. Plus précisément, la mésophase est influencée par la génération du dendrimère, la multiplicité des ramifications et le type de couplage au cœur central.^[27-30]

Trois familles découlent des dendrimères liquides-cristallins :

les dendrimères à mésogènes terminaux ;

les dendrimères à mésogènes internes ;

les dendromésogènes supramoléculaires.

1.2.5.1 Les dendrimères liquides-cristallins à mésogènes terminaux

La particularité de cette famille de dendrimères est que les groupements mésogènes sont rattachés à la périphérie du dendrimère, de manière terminale ou latérale (Figure 1.14). De cette façon, deux blocs de natures chimiques incompatibles sont assemblés, le squelette dendritique jouissant d'une certaine flexibilité et les mésogènes rigides. Par la même occasion, cette incompatibilité induit une sécession en microphases due à la concentration locale élevée en mésogènes sur la périphérie, conduisant à une préorganisation et une anisotropie. Les propriétés liquides-cristallines du dendrimère dépendront donc de la microségrégation induite par l'incompatibilité structurale entre le corps dendritique et les mésogènes, de la taille relative des unités et de la structure du mésogène. ^[31]

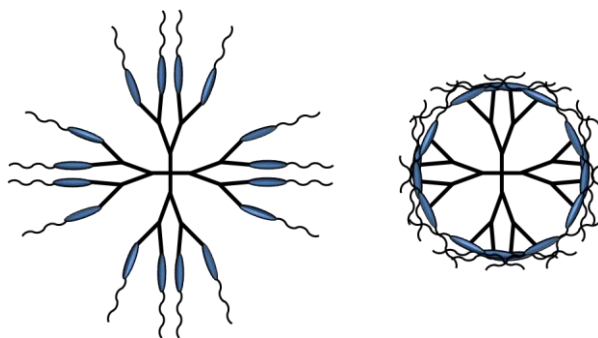


Figure 1.14 Représentation schématique de dendrimères avec mésogènes en position terminale (à gauche) et latérale (à droite).

Découlant de cette idée, deux familles de dendrimères ont été fonctionnalisées par un mésogène terminal cyanobiphényle, les dendrimères poly(propylèneimine) (DAB)^[32] et poly(amidoamine) (PAMAM).^[33] Basés sur ce travail, Meijer et al.^[34] ont décrit en 1998 deux séries de dendrimères poly(propylèneimine) fonctionnalisés à la périphérie par des groupements mésogènes pentyloxy- et décyloxy-cyanobiphényles. Toutes les phases obtenues sont de type smectique A, jusqu'à la cinquième génération et indépendamment de la longueur de l'espaceur (Figure 1.15 et 1.16). Une totale indépendance des distances interlamellaires face à la génération du dendrimère est observée, ceci étant dû à l'arrangement perpendiculaire des groupes mésogènes cyanobiphényles par rapport aux couches, de part et d'autre du cœur dendritique flexible. Latterman et al. ont utilisé le même dendrimère mais l'ont substitué avec des groupes contenant deux chaînes en périphérie (3,4-bis(decyloxy)benzoyl). Les phases observées sont colonnaires.^[35]

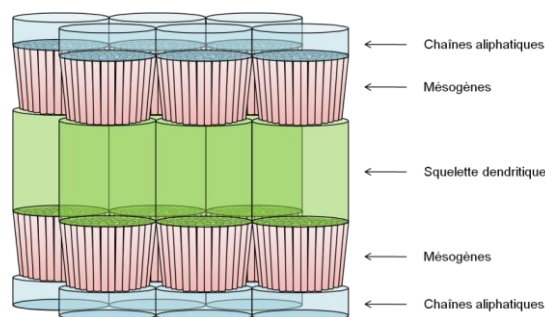


Figure 1.15 Représentations schématiques de l'organisation dans la phase smectique A des dendrimères poly(propylèneimine) avec une seule chaîne aliphatique en périphérie.^[27]

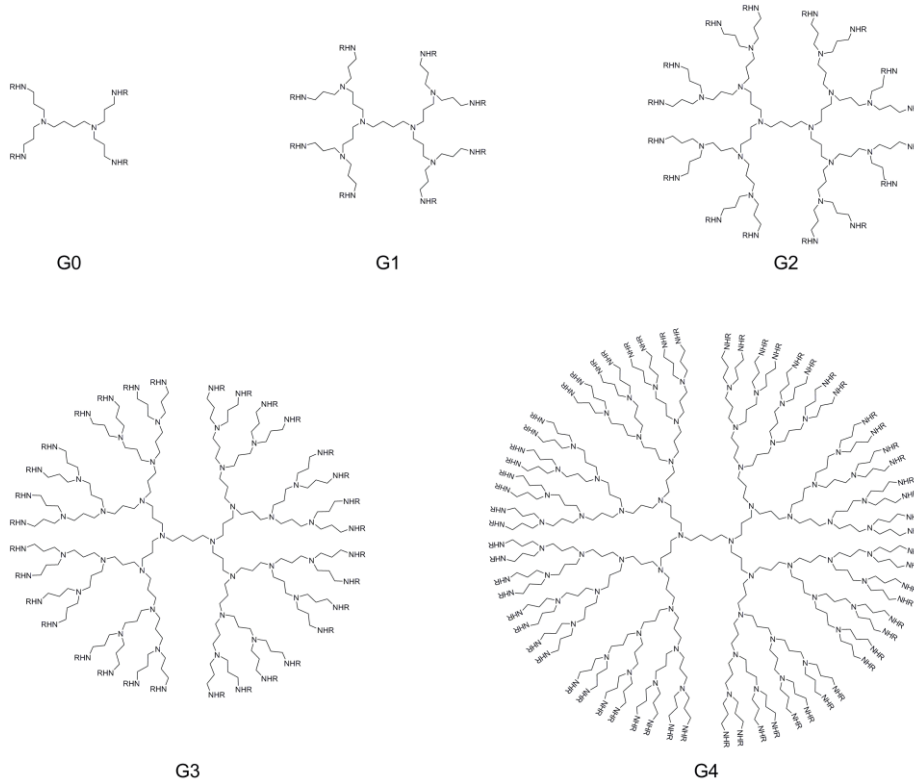


Figure 1.16 Structures du dendrimère poly(propylèneimine) de la génération zéro à la quatrième génération.

Afin de déterminer et surtout de comprendre le lien entre la structure et les propriétés des dendrimères ayant des mésogènes en position terminale, Donnio, Serrano et al.^[36] ont comparé les comportements mésomorphes entre des dendrimères PAMAM et DAB portant des groupements promésogènes, ainsi que l'influence que cette substitution peut générer sur leurs propriétés mésomorphes (Figure 1.17).

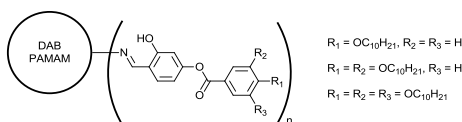


Figure 1.17 Fonctionnalisation d'un dendrimère DAB ou PAMAM par différents nombres de groupements mésogènes.

L'influence de la mésophase par la modification du rapport entre les parties flexibles et rigides du dendrimère a été étudiée en modulant le nombre de chaînes terminales. Leurs expériences ont prouvé que lorsque le dendrimère ne possède qu'une seule chaîne terminale, il se comporte de manière lamellaire, alors que s'il possède deux ou trois chaînes terminales, son comportement devient colonnaire. Il en est donc déduit que lorsque la périphérie du dendrimère devient trop volumineuse, les mésogènes ne peuvent plus maintenir leur disposition parallèle entre eux et perpendiculaire au cœur dendritique et sont contraints d'adopter une orientation radiale autour du cœur, rappelant la forme d'un disque. Ces disques s'empilent pour former des colonnes amenant ainsi à une organisation supramoléculaire bidimensionnelle colonnaire hexagonale (Figure 1.18).^[37]

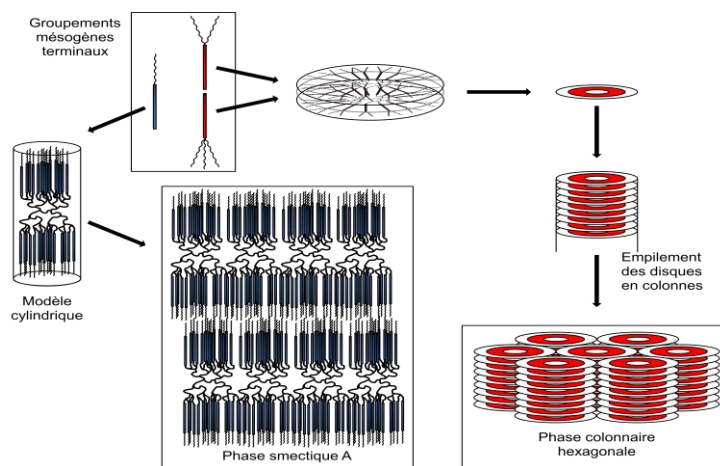


Figure 1.18 Représentations schématiques des différents modèles d'organisations supramoléculaires dans les phases smectique A et colonnaire hexagonale.

1.2.5.2 Les dendrimères à mésogènes internes

Cette classe de dendrimères est constituée de composés dont les points de branchements ne sont plus de simples atomes, mais des unités anisotropes rigides. Ces mésogènes sont interconnectés par de longs espaceurs flexibles. De ce fait, les mésogènes sont présents à tous les niveaux hiérarchiques du dendrimère (Figure 1.19), obligeant ainsi les dendrimères à adopter des structures contraintes et régulières.^[27, 38, 39] Cette classe de dendrimères possède

les structures les plus proches du premier dendrimère liquide-cristallin thermotrope décrit par Percec en 1992.^[40, 41]

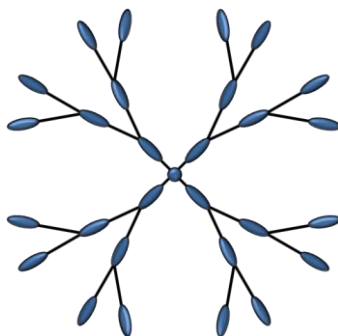


Figure 1.19 Représentation schématique d'un dendrimère liquide-cristallin à mésogènes internes.^[38]

Pour ce groupe de dendrimères, Donnio et al. ont développé une synthèse faisant intervenir des dérivés de tolane ou de stilbène comme unités anisotropes. Malgré leur rigidité et leur anisotropie, ces unités ne présentent aucune propriété mésomorphe. De cette manière, il était possible de tester si une induction de mésomorphisme pouvait être envisagée uniquement par un effet de dendrimérisation. Par conséquent, des dendrimères homolytiques ($X = Y$) et hétérolytiques ($X \neq Y$) ont été synthétisés (Figure 1.20 et 1.21) et tous ces composés présentent des phases liquides-cristallines.

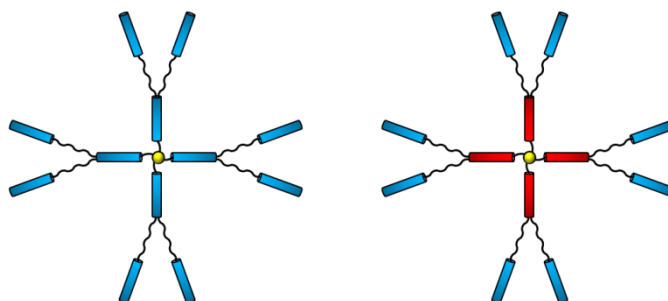


Figure 1.20 Représentations schématiques d'un dendrimère homolytique (à gauche) et hétérolytique (à droite).

Les propriétés liquides-cristallines sont induites par l'assemblage précis de ces blocs non-mésomorphes au sein du corps dendritique. De plus, une dépendance entre la stabilité de la mésophase et la localisation des différents blocs hétérolytiques dans le système est observée. De ce fait, les dendrimères possédant une seule chaîne à leur périphérie se comporte de manière smectique (SmA et SmB). Ces phases smectiques générées par ces composés sont uniques car leur organisation se présente en deux niveaux, dépendants l'un de l'autre. Cette organisation consiste en des sous-couches internes constituées de blocs rigides inclinés dont

l'angle d'inclinaison n'a aucune corrélation avec la couche. Ces mêmes sous-couches sont entourées de couches externes dans lesquelles les groupements mésogènes sont orientés perpendiculairement au plan de la couche (Figure 1.22). Par contre, les dendrimères ayant deux ou trois chaînes en périphérie présentent des phases colonnaires hexagonales.

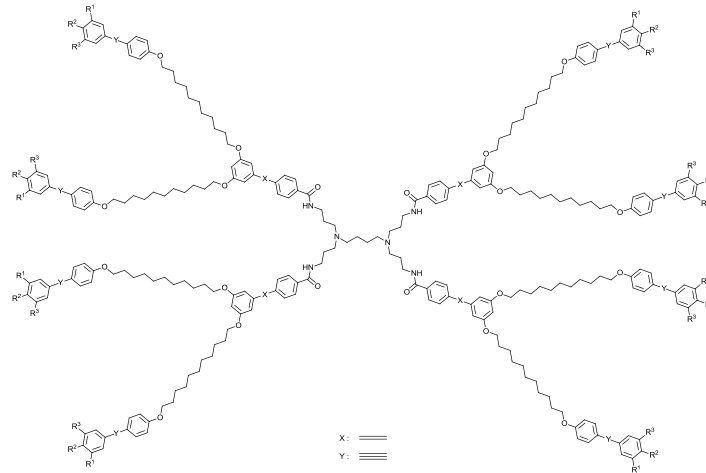


Figure 1.21 Dendrimères à mésogènes internes synthétisés par Donnio et al. (R^1 , R^2 et R^3 sont H ou $OC_{12}H_{25}$).^[38]

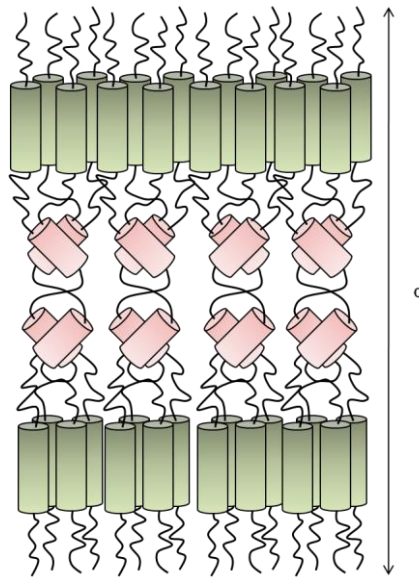


Figure 1.22 Représentation schématique de l'organisation à l'intérieur des phases smectiques des dendrimères à mésogènes internes ne possédant qu'une seule chaîne en périphérie.^[38]

1.2.5.3 Les dendrimères liquides-cristallins supramoléculaires

Depuis 1992, Percec et al. ont développé une vaste librairie de dendrons du type polybenzyléthers 3,4,5-trisubstitués, 3,5- ou 3,4-disubstitués. Tous ces composés ont été synthétisés par la voie convergente et ce jusqu'à la cinquième génération. La particularité de ces dendrons, en forme de fragments de disque ou coniques, est de s'auto-assembler pour former des dendrimères supramoléculaires cylindriques ou sphériques, qui eux-mêmes s'organisent en mailles liquides-cristallines colonnaires hexagonales ou cubiques (Figure 1.23).^[42-52] Ces dendrimères mésomorphes supramoléculaires forment une classe spécifique parmi les dendrimères liquides-cristallins et sont souvent nommés dendromésogènes.^[27]

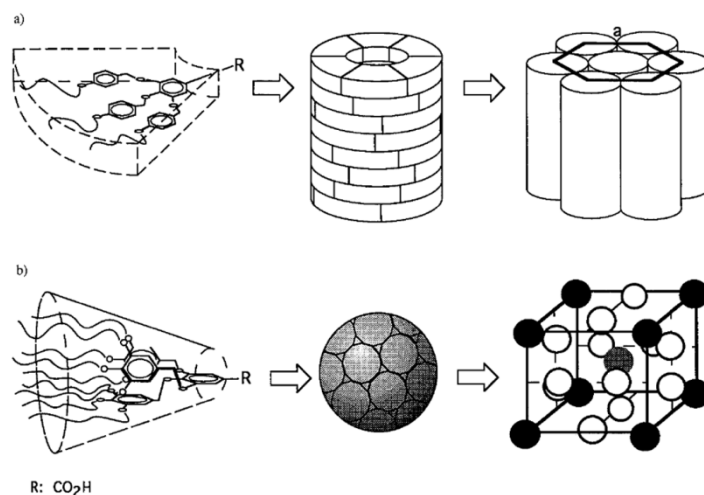


Figure 1.23 Représentation schématique de (a) l'auto-assemblage de dendrons en un dendrimère supramoléculaire cylindrique puis la formation d'une maille liquide-cristalline colonnaire hexagonale et (b) l'auto-assemblage de dendrons en un dendrimère supramoléculaire sphérique, formant ainsi une maille liquide-cristalline cubique.^[42]

La forme, et par conséquent le type de mésophases obtenu, sont étroitement dépendants de la nature du point focal, du nombre de chaînes aliphatiques portées par les cycles aromatiques de la périphérie (largeur de la périphérie), de la génération et de la température (Figure 1.24).^[47, 49]

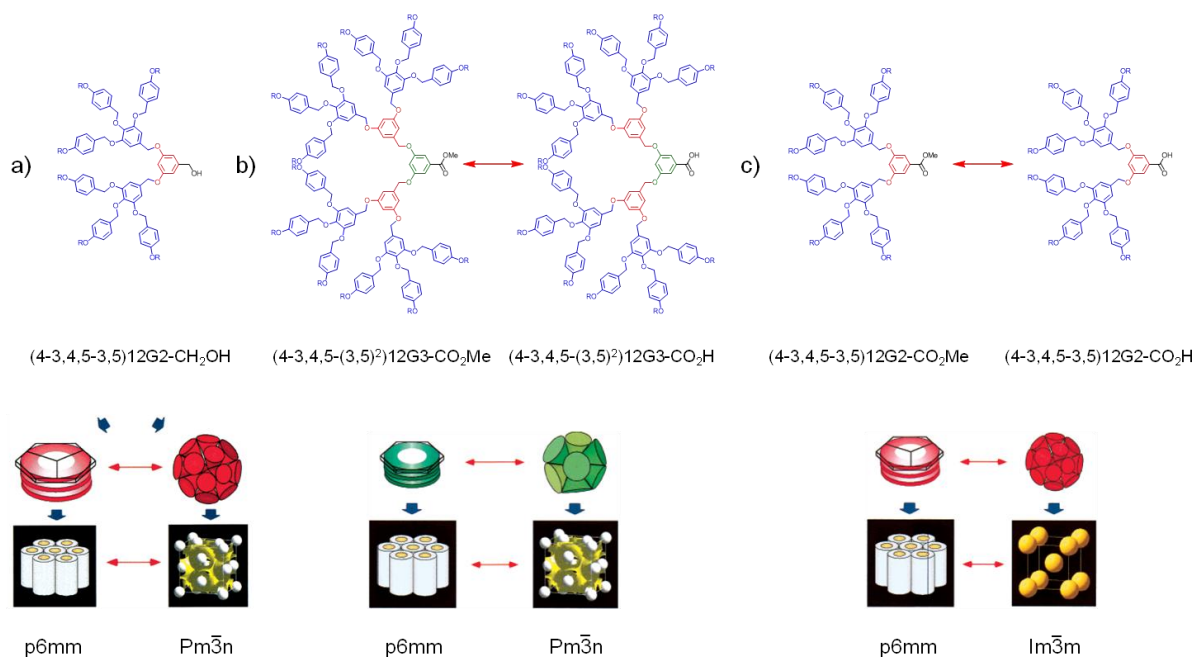


Figure 1.24 Représentation schématique du changement de conformation et d'organisation des dendrimères poly(benzyléther) en fonction (a) de la température et (b) et (c) de la nature du point focal.

En 2005, une étude effectuée par Percec et al. a démontré la relation entre le type de périphérie et la forme du dendron. En effet, la forme du dendron, et par conséquent les types de mésophases observés, sont influencés si les chaînes aliphatiques de la périphérie sont remplacées par des chaînes fluorées ou partiellement fluorées. Il a été observé que lors d'une semifluoration d'un des deux dendrons d'un benzamide portant deux dendrons similaires, l'organisation supramoléculaire s'altère d'une colonne cylindrique en une colonne pyramidale (Figure 1.25).

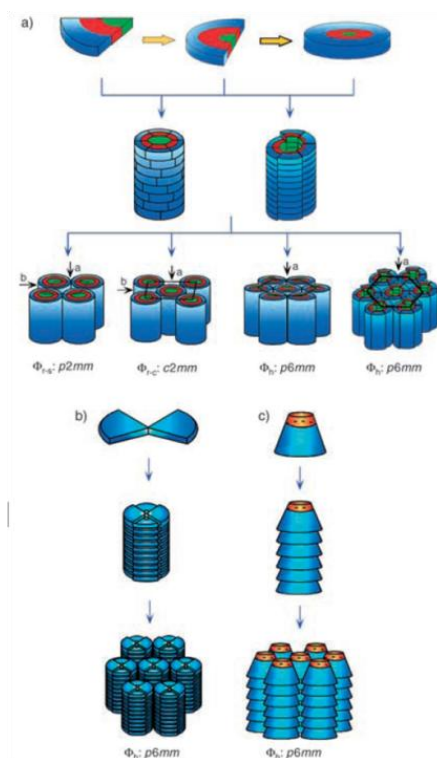


Figure 1.25 Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire en colonne cylindrique (a) d'un dendron poly(benzyléther), (b) d'un benzamide contenant deux dendrons identiques et (c) du même benzamide après semifluoration d'un des deux dendrons.

Deux nouvelles séries de dendrons poly(benzyléther) d'architecture $(AB)_y-AB_3$ et $(AB)_y-AB_2$ ont été synthétisées par Percec et al. La particularité de ces dendrons est de former des phases smectiques A interdigitées (S_{Ad}) et des phases smectiques modulées (S_{mod}) en plus des phases colonnaires et cubiques obtenues dans les premières séries de dendrimères, augmentant ainsi le polymorphisme (Figure 1.26).^[53]

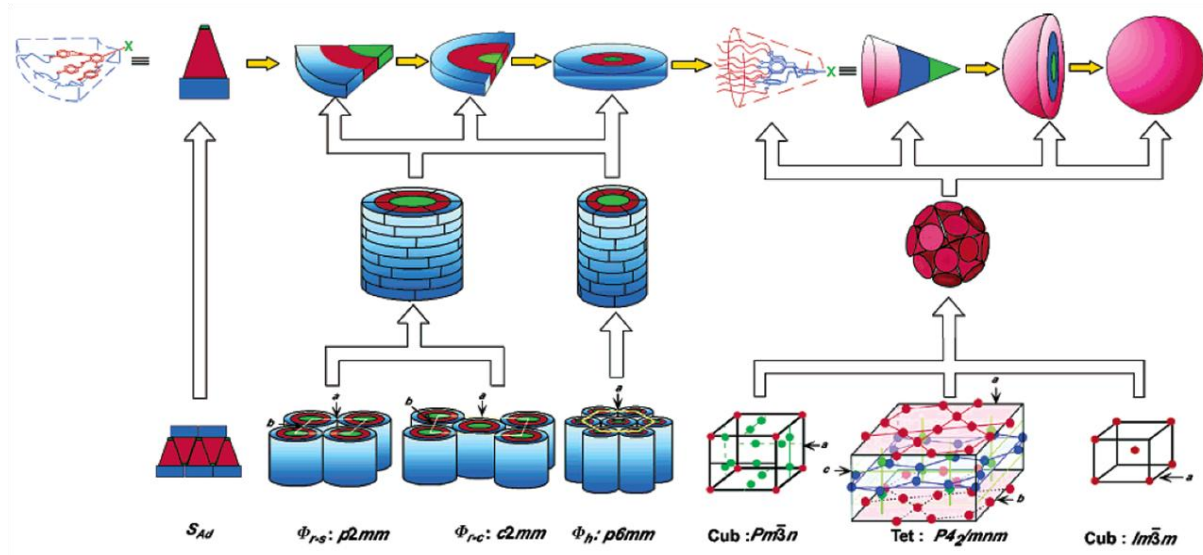


Figure 1.26 Représentations schématiques de l'auto-assemblage de dendrons en phases smectiques A interdigitées (S_{Ad}), en phases colonnaires et en phases cubiques de diverses symétries.^[53]

Récemment, une nouvelle classe de dendrimères contenant des unités biphényléther au lieu des unités benzyléther a été étudiée par Percec et al. Cette nouvelle famille de dendrimères, à l'instar de la famille précédente, a présenté des phases smectiques A interdigitées, des phases colonnaires et des phases cubiques en fonction de la nature du point focal, des substitutions, de la génération et/ou de la température (Figure 1.27).^[54, 55]

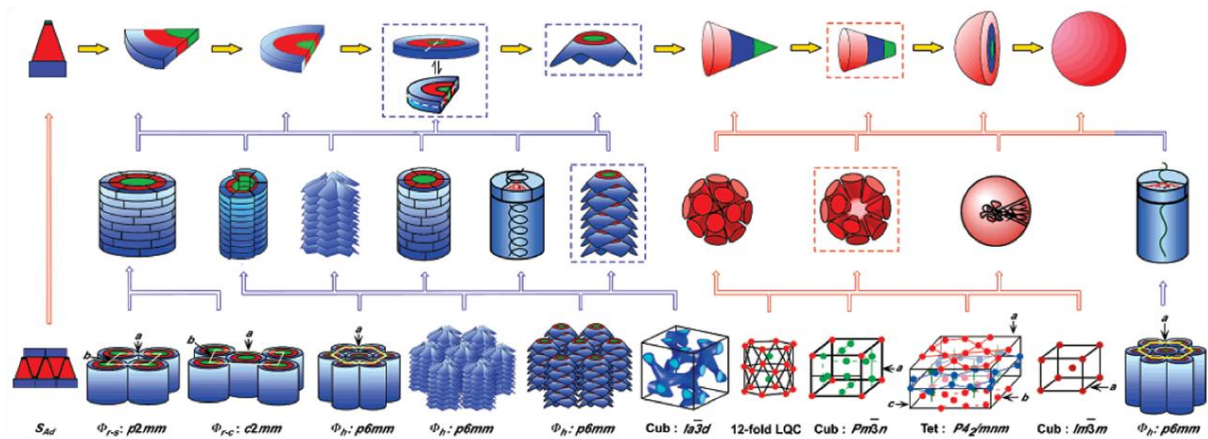


Figure 1.27 Auto-assemblage et analyse structurale et rétrostructurale d'organisations bidimensionnelles : smectique A interdigitée (S_{Ad}), colonnaire rectangulaire simple $p2mm$ (Φ_{r-s}), colonnaire rectangulaire centré $c2mm$ (Φ_{r-c}), différentes phases colonnaires hexagonales $p6mm$ (Φ_h) et tridimensionnelles : cubique bicontinu $Ia3d$, 12-Fold quasi cristal liquide (QLC), cubique compact $Pm3n$ (Cub), tétragonale $P4_2/mmm$ (Tet) et cubique centré $Im3m$ (Cub).^[55]

En 2010, Percec et al. ont mis en évidence un nouveau mécanisme d'auto-assemblage de dendrons hybrides afin de former des structures supramoléculaires possédant une cavité, non pas au sein des dendrons, mais au centre de la superstructure elle-même.^[56] Pour ce faire, trois séries de dendrons hybrides de première génération ont été synthétisées. L'une basée sur le motif benzyléther, une autre sur le naphthyle méthyle éther et la troisième sur le biphényléther. Chaque série consiste en une variation de la chaîne alkyle carboxylate, modulant ainsi l'angle solide moléculaire. En effet, ce dernier a une incidence directe sur le type de mécanisme d'auto-assemblage (Figure 1.28). Par conséquent, en fonction de l'angle solide du dendron, il est possible d'obtenir des

structures supramoléculaires pleines ou creuses.

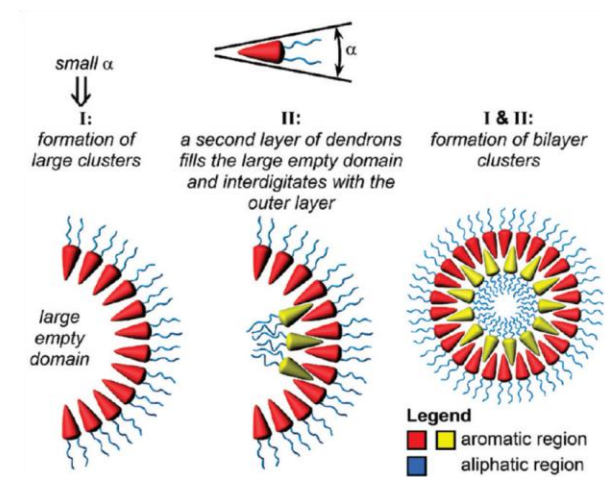


Figure 1.28 Représentations schématiques de l'auto-assemblage de dendrons en structures double couches.^[56]

Cette nouvelle classe de dendrimères a permis d'obtenir d'intéressantes structures telles que des colonnes creuses et des vésicules (Figure 1.29), dont une constituée de 1012 dendrons.

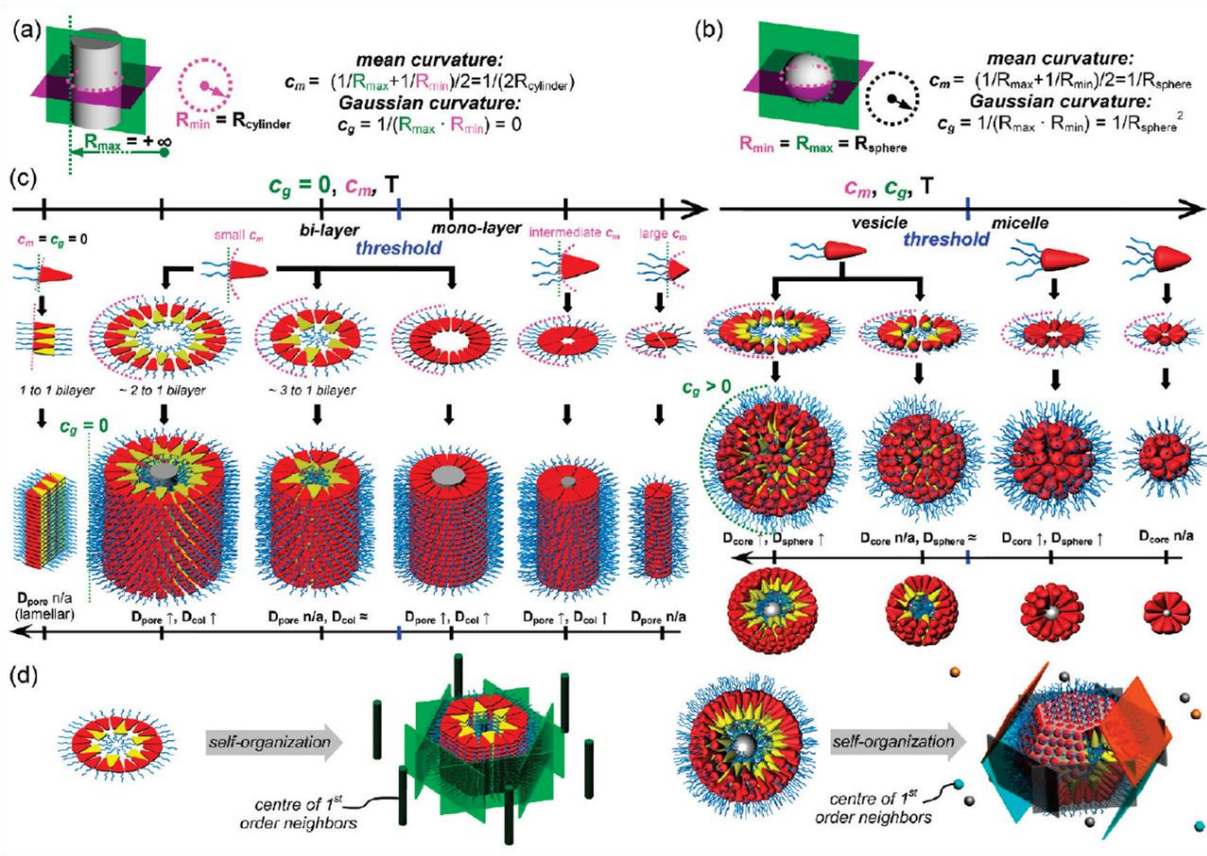


Figure 1.29 Définition de la courbure moyenne c_m et Gaussienne c_g pour un cylindre (a) et une sphère (b), où R_{min} et R_{max} sont la valeur minimale et maximale possible du rayon de la courbe obtenue par l'intersection entre un plan arbitraire et l'objet correspondant. Mécanisme d'auto-assemblage en structure simple ou double ségrégation (c) et leurs auto-organisations en colonnes supramoléculaires polyédrales et en vésicules (d).^[56]

1.3 La chimie click

1.3.1 La chimie click : généralités

L'une des réactions les plus populaires de cette dernière décennie est sans nul doute la réaction de couplage par click. Cependant, le concept de chimie click n'a été introduit qu'en 2001 par Sharpless du Scripps Research Institute.^[57, 58] Ce dernier la décrit comme étant une chimie sur mesure pour générer des substances par couplage de petites unités de manière rapide, efficace et reproductible.

La plus appréciée de ces réactions au sein de ce nouveau concept est la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azoture, catalysée par du cuivre à température ambiante. Sa découverte fut faite indépendamment par le groupe de Sharpless et de Meldal. La variante catalysée par le cuivre (I) fut premièrement rapportée par Meldal du Carlsberg Laboratory pour la synthèse de peptidotriazoles.^[59] Sharpless et Finn ont décrit cette réaction comme étant un processus catalytique reproductible offrant une sélectivité sans précédent.

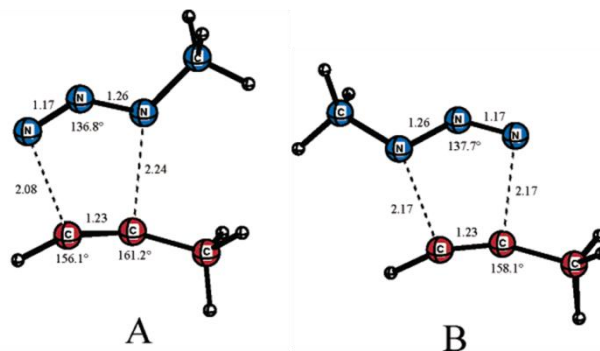


Figure 1.30 Structures optimisées des régioisomères des états de transition, en A) le régioisomère 1,5 et en B) le régioisomère 1,4.^[60]

Le cuivre ainsi que le ruthénium sont les catalyseurs le plus communément utilisés pour cette réaction. Le choix du catalyseur se faisant en fonction du régioisomère du triazole désiré. En effet, les catalyseurs basés sur le cuivre permettent d'obtenir le régioisomère-1,4, alors que ceux du ruthénium amènent au régioisomère-1,5 (Figure 1.30). L'unique désavantage des réactions click catalysées au cuivre est qu'il est impossible de faire réagir des alcynes internes. Basé sur des calculs théoriques, un mécanisme a été proposé (Figure 1.31).^[60]

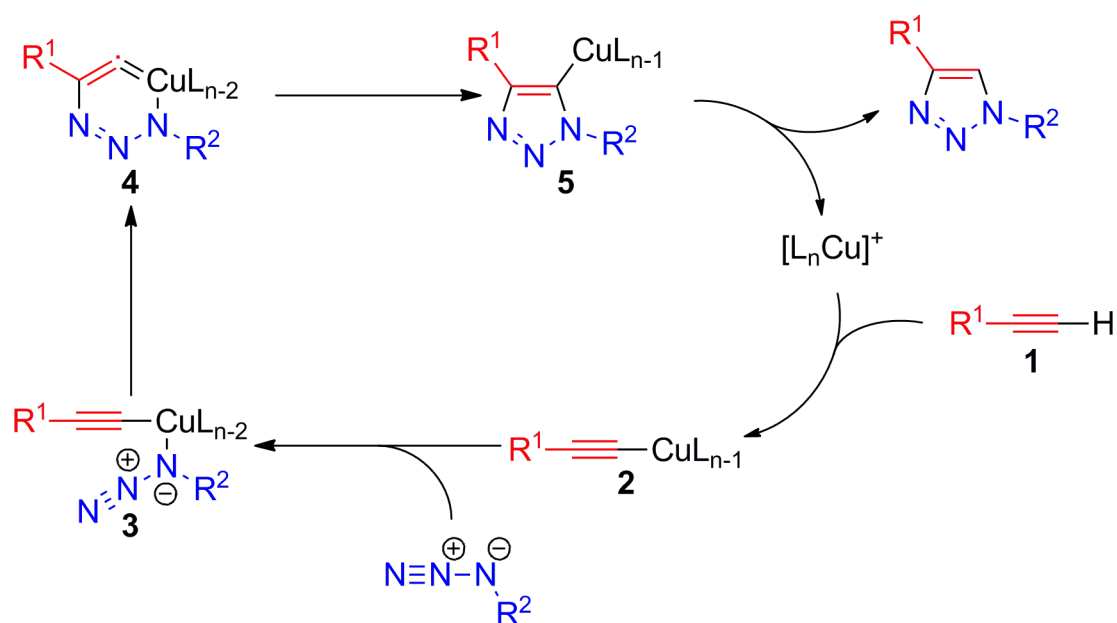


Figure 1.31 Mécanisme catalytique proposé par Sharpless et Finn.^[60]

La séquence est initiée par la coordination de l'alcyne (1) au complexe de Cu(I), expulsant ainsi un ligand, ce qui forme le complexe acétylure de Cu(I) (2). Dans le cas des travaux de Sharpless et Finn, les ligands concernés sont des acétonitriles ou des molécules d'eau. Les calculs pour cette étape démontrent qu'elle est légèrement endothermique ($\sim 0,6$ kcal/mol). Cependant, en présence d'un aqua-complexe de Cu(I), le processus d'exclusion devient exothermique (11,7 kcal/mol).

L'étape suivante consiste au remplacement d'un deuxième ligand par l'azoture. Ce dernier se liant à l'atome de cuivre via l'azote proximal du carbone, formant ainsi l'intermédiaire (3).

Ensuite, l'azote distal de l'azoture de l'intermédiaire (3) attaque le carbone portant le reste R^1 de l'acétylure, formant un métallacycle de Cu(III) (4) atypique. Cette étape est endothermique de 8,2 kcal/mol (12,6 kcal/mol pour $L = H_2O$), ce qui est considérablement plus bas que la barrière d'activation de la réaction non catalysée. Cela explique l'énorme accélération de la vitesse de réaction (sept à huit ordres de grandeur) comparé à la cycloaddition purement thermique.

La barrière énergétique de contraction du cycle étant très basse (Figure 1.32), l'intermédiaire (4) se réorganise pour former le dérivé triazol-Cu(I) (5).

Finalement, une protéolyse de (5) permet de libérer le dérivé triazole désiré complétant ainsi le cycle catalytique.

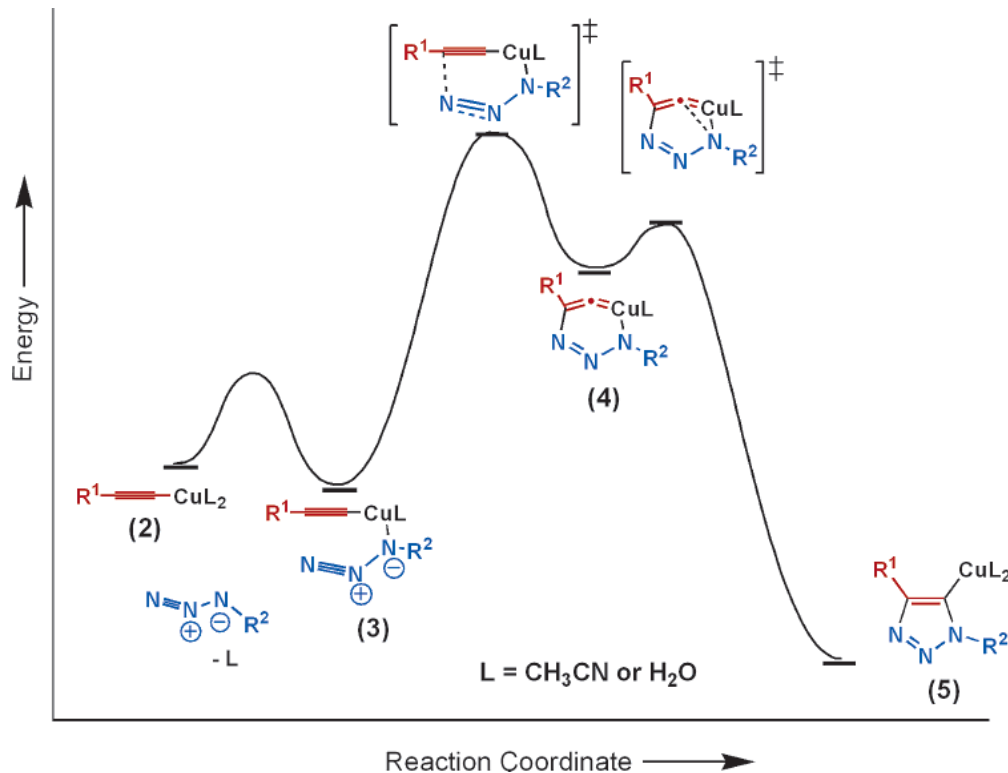


Figure 1.32 Représentation schématique (énergie vs coordonnée réactionnelle) de la réaction de l'acétylure de Cu(I) avec un azoture organique.^[60]

1.3.2 Applications à la chimie des matériaux

De part ses avantages, tels que la simplicité réactionnelle, les rendements élevés et l'absence de produits secondaires, la réaction click est un atout majeur dans l'arsenal de la chimie des matériaux. En effet, son efficacité et régiosélectivité permettent une quasi infinité de combinaisons de structures. La chimie click a été efficacement appliquée à un vaste domaine qu'est la science des matériaux.^[61] Les polymères en sont un bon exemple. D'ailleurs Díaz a entrepris plusieurs investigations concernant l'application de la réaction click afin d'obtenir des gels (Figure 1.33).^[62, 63] Il a également mis en évidence la robustesse de l'hétérocycle 1,2,3-triazole formé en utilisant la click comme adhésif.^[64] De la même manière, elle a été appliquée à la conception de polymères,^[64-67] d'architectures supramoléculaires,^[68-72] de micelles^[73] et de rotaxanes.^[74]

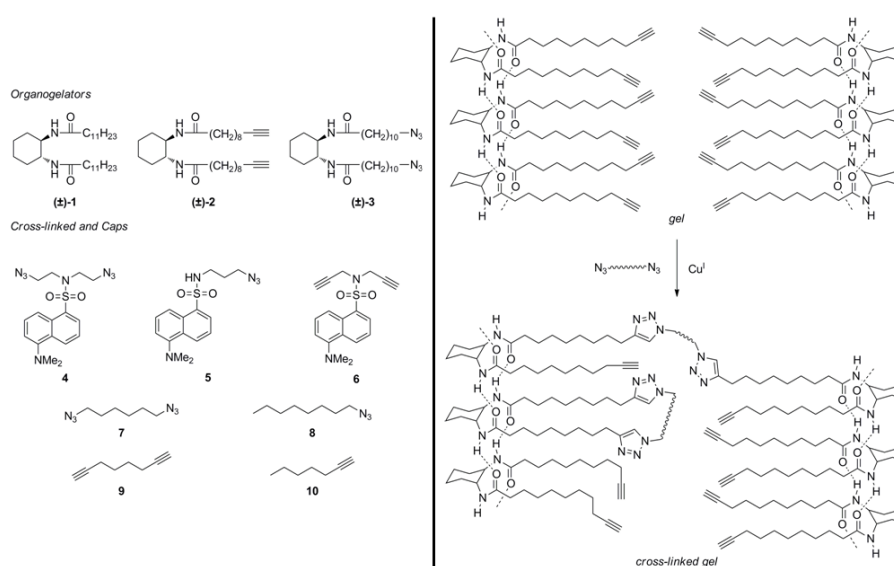


Figure 1.33 A gauche : unités monomériques précurseurs de la click. A droite : hypothèse d'un réseau de liaison hydrogène formant ainsi la gélification puis couplage croisé par la réaction click.^[62]

Une application liée directement au thème de ce travail concerne l'utilisation de la chimie click au dendrimères. En effet, Hua et ses collaborateurs ont utilisés la réaction click afin de fonctionnaliser différents cœurs avec des dendrons PAMAM (Figure 1.34).^[75]

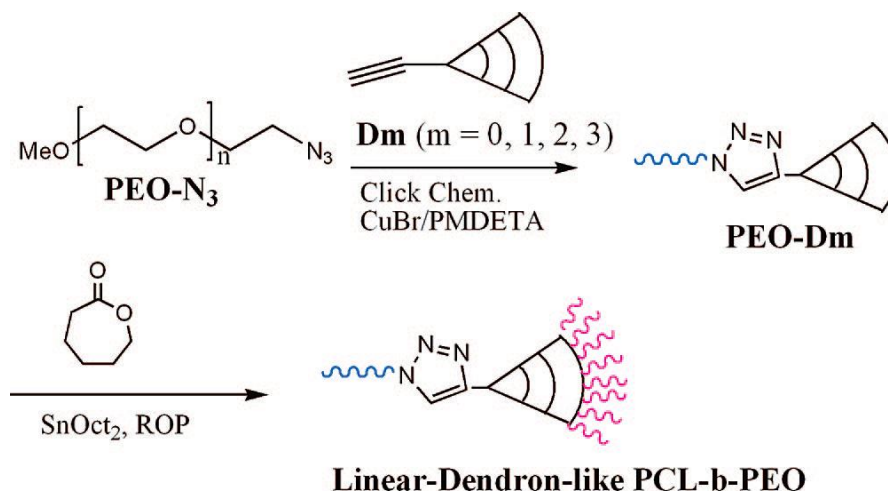


Figure 1.34 Schéma de synthèse de la réaction click utilisée par Hua et ses collaborateurs.^[75]

1.4 Conclusions

Cette introduction sommaire permet de présenter dans les grandes lignes les thèmes principaux abordés par le groupe de recherche du prof. R. Deschenaux : la conception de dendrimères liquides-cristallins. Les cristaux liquides ainsi que les dendrimères sont des composés incontournables à l'heure actuelle. En effet, les technologies d'affichages modernes, comme les écrans plats LCD sont basées sur les cristaux liquides. Les dendrimères ont plus une utilité dans le domaine des biotechnologies médicales, comme la vectorisation de principes actifs ou le ciblage de médicaments sur un type de cellules bien précis. Afin d'aider le lecteur, les différents thèmes abordés dans cette thèse seront introduits au début de chaque chapitre.

Chapitre 2

But du travail

Le but principal de cette thèse est la conception par une nouvelle méthode, la chimie click (cf. chapitre 3), de matériaux mésomorphes innovateurs.

Cette thèse est construite autour de l'utilisation de la chimie click dans le domaine des matériaux liquides-cristallins. Le défilement des chapitres est intimement lié à la complexité des structures visées. La mise en place de cette nouvelle méthodologie constitue le point de départ de ce travail puis, au fur et à mesure que les chapitres avancent, la difficulté augmente, passant de composés dendritiques possédant un cycle triazole, puis plusieurs, pour finalement conduire à des systèmes complexes tels que les fulléro-hémidendrimères, les hexaadduit dendronisés du fullerène ou encore des nanoparticules d'or dendronisées.

2.1 Les premiers pas

La mise en place de cette nouvelle méthodologie basée sur la chimie click appliquée aux dendrimères liquides-cristallins constitue la première étape de cette thèse, elle sera traitée dans les chapitres 3 et 4. L'idée est de vérifier la viabilité de la réaction click lorsqu'elle est employée avec des macromolécules telles que des dendrons. Par conséquent, cette réaction est utilisée comme ultime étape dans la synthèse de nouveaux dendrimères mésomorphes (Figure 2.1).

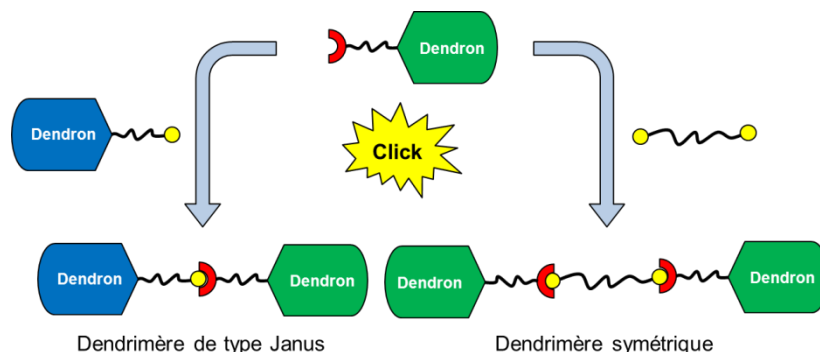


Figure 2.1 Représentations schématiques du couplage par réaction click afin d'obtenir des dendrimères Janus et symétriques.

2.2 La réaction click dans la synthèse d'un dendron

Après avoir déterminé les conditions réactionnelles et de purification pour nos types de composés, l'étape suivante consiste à utiliser cette nouvelle méthodologie non pas comme étape finale pour l'obtention d'un dendrimère, mais comme procédure de couplage itérative pour la conception d'un nouveau dendron liquide-cristallin basé sur le motif triazole (cf. Chapitre 5) (Figure 2.2).

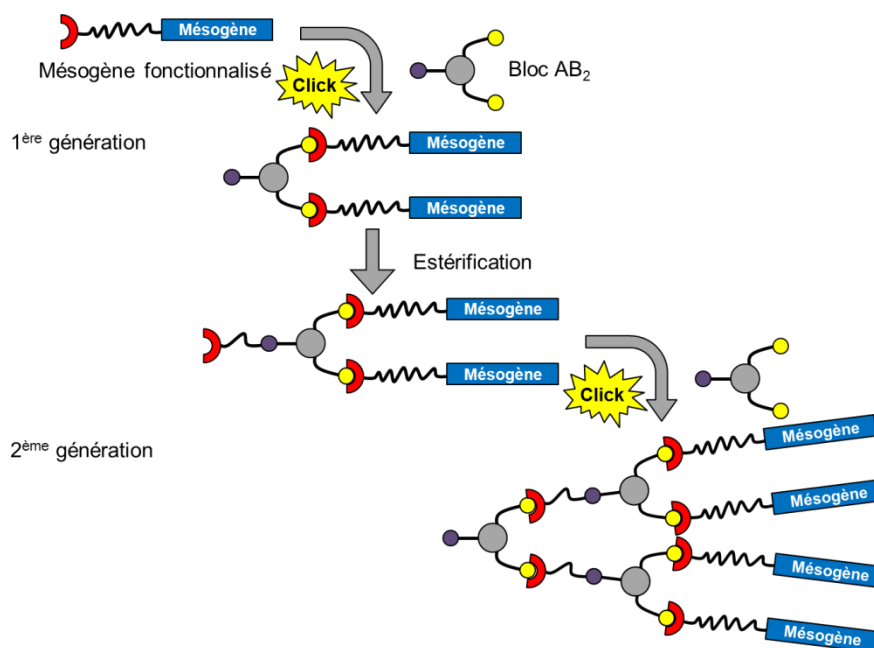


Figure 2.2 Représentations schématiques d'une synthèse itérative convergente basée sur la réaction click.

2.3 Application de la réaction click pour la fonctionnalisation de divers cœurs

Cette étape est cruciale car elle va permettre de déterminer si la chimie click peut être une alternative aux réactions de couplage « conventionnelles » (estérification, éthérification ou amidation) pour la fonctionnalisation de cœurs rigides. En effet, la chimie click sera appliquée pour la décoration d'hexaadduits du fullerène (cf. Chapitres 6 et 9, collaboration avec J. Iehl, R. Caballero et J.-F. Nierengarten de l'ECPM de Strasbourg et V. Percec de l'U-PENN de Philadelphie) et de nanoparticules d'or (cf. Chapitre 7, collaboration interne avec S. Mischler) (Figure 2.3). L'idée étant d'obtenir un matériau hybride combinant les propriétés organisationnelles des cristaux liquides et chimico-physiques du cœur rigide.

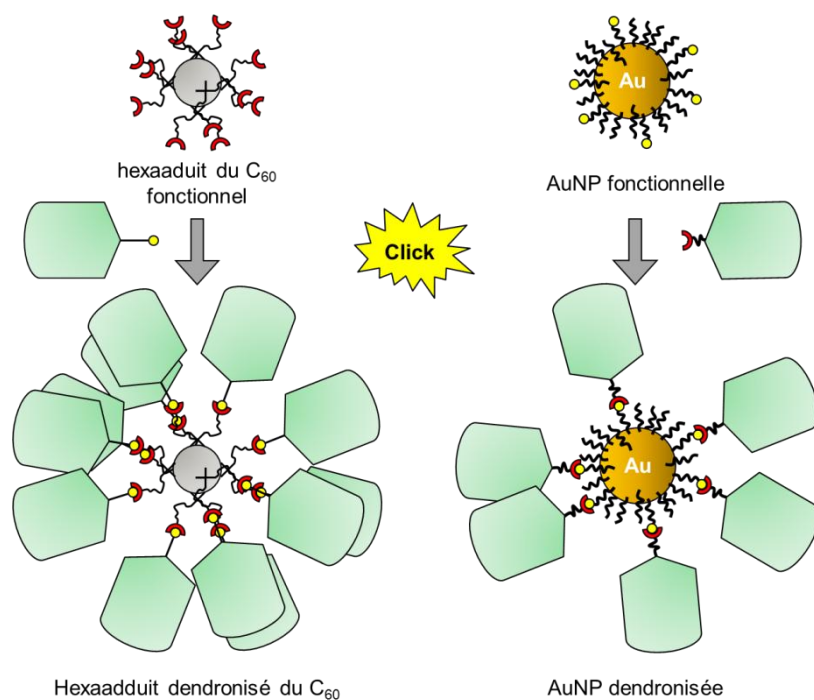


Figure 2.3 Représentations schématiques du greffage de dendrons par click sur la surface d'hexaaduits du fullerène et de nanoparticules d'or (AuNPs).

2.4 Conception d'un bloc alcyne contenant du fullerène

Afin d'obtenir des matériaux hybrides contenant plusieurs cœurs rigides (identiques ou différents), la conception d'un bloc contenant un cœur rigide, en l'occurrence le fullerène, a été mise sur pied (cf. Chapitre 8). L'obtention de matériaux hybrides mésomorphes dont les propriétés chimiques et physiques des cœurs permettent de générer des effets tels que le transfert d'électron est visé. En effet, ce type de matériau aurait un grand potentiel d'application en électronique moléculaire ou en photovoltaïque.

Chapitre 3

Synthèse de dendrimères cristaux liquides par chimie click

3.1 Introduction

3.1.1 Les dendrimères Janus : généralités

Historiquement, Janus est une divinité romaine de premier rang lié aux commencements et aux passages. Il préside avec Portunus « dieu des portes » l'ouverture de l'année, d'où le nom de janvier « januarius » pour le premier mois. Il est toujours représenté par un double visage (Figure 3.1) car il exerce son pouvoir tant sur le ciel que sur terre, observant en même temps l'orient et l'occident.



Figure 3.1 Buste sculpté de Janus, Musée du Vatican (à gauche) et effigie de Janus sur une pièce de bronze romaine (à droite).

A l'instar du dieu, les dendrimères Janus possèdent également deux « visages ». En effet, ce genre de composés est constitué de deux parties structurellement et fonctionnellement distinctes (Figure 3.2).

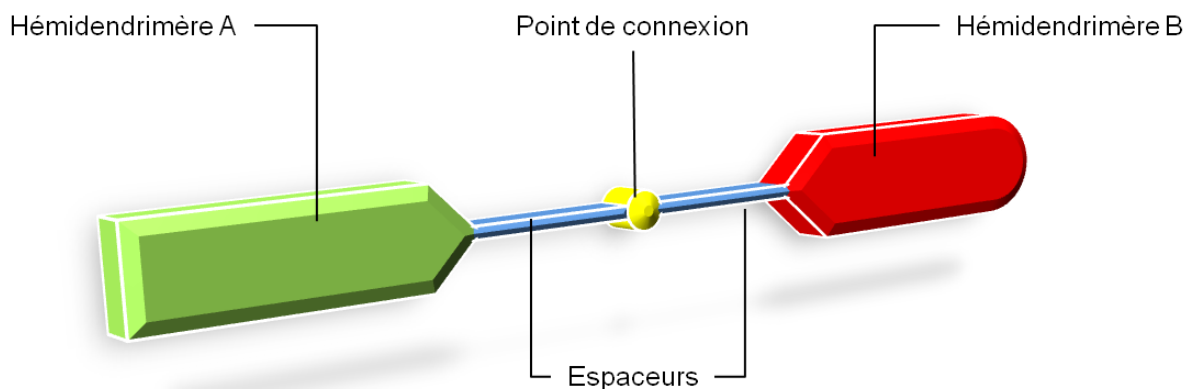


Figure 3.2 Représentation schématique d'un dendrimère Janus.

3.1.2 Applications à la chimie des matériaux

Cette classe d'architecture s'est avérée très intéressante et a été largement appliquée aux sciences des matériaux. Par exemple, pour la conception de dendrimères globulaires ayant deux hémisphères aux propriétés différentes, de part la structure ou la nature des groupements fonctionnels présents sur la périphérie (Figure 3.3).^[76, 77]

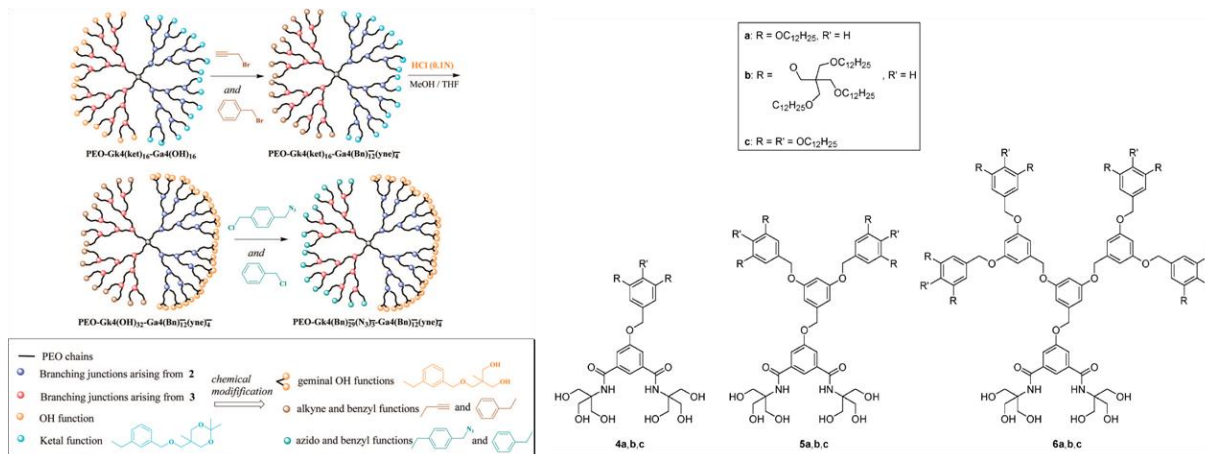


Figure 3.3 Représentation schématique de dendrimères de type Janus synthésés par Gnanou et al.^[76] (à gauche) et structures de dendrimères Janus synthésés par Guillon et al..^[77]

En ce qui concerne les dendrimère liquides-cristallins, deux buts peuvent être recherchés : la mise en commun des propriétés mésomorphes de chacun, ou la suprématie de l'un sur l'autre. Des travaux effectués au sein du groupe du prof. Deschenaux ont mis en évidence le comportement liquide-cristallin de ce type de composés. Deux dendrons de type très différent ont été greffés ensemble, soit un poly(benzyléther) s'organisant en phases colonnaires par interactions π,π et un poly(arylester) s'orientant en phases lamellaires par interactions π,π et dipôle-dipôle. La nature des interactions étant plus conséquente pour le dendron poly(arylester), les propriétés mésomorphes de ce dernier dominant celles du poly(benzyléther). En d'autre termes, si la génération du dendron poly(arylester) est égale ou plus grande que celle du poly(benzyléther), le comportement mésomorphe de l'ensemble sera celui du poly(arylester), soit des phases lamellaires (Figure 3.4).^[78]

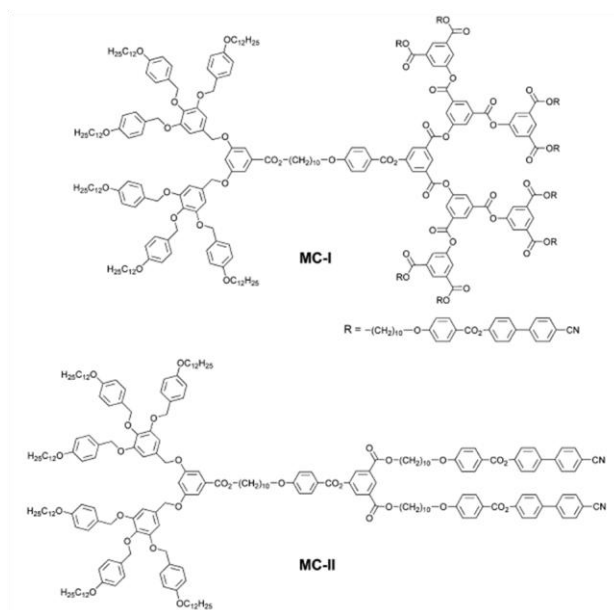


Figure 3.4 Exemples de dendrimère Janus synthétisés par Deschenaux et al..^[78]

3.2 Objectifs

Le but de ce travail est d'élaborer une méthodologie de synthèse de dendrimères liquides-cristallins basée sur la chimie click. De ce fait, nous sommes partis d'un travail similaire effectué précédemment par Deschenaux et al. : la synthèse de dendrimères malonates et de dendrimères de type Janus (Figure 3.5).^[79, 80] Différentes questions se sont posées : malgré la littérature, est-ce que la réaction click est possible sur le type de structures utilisées dans le groupe, et de quelle manière les propriétés mésomorphes vont-elles être influencées par la présence du cycle 1,2,3-triazole, promoteur d'interactions π,π et dipôle-dipôle ?

Afin de répondre à ces questions, il est nécessaire d'entamer l'utilisation de cette réaction de la manière la plus simple possible. La solution choisie est de l'utiliser en dernière étape, soit le couplage terminal de dendrons pour former le dendrimère.

Deux types de dendrons ont été utilisés : le dendron poly(benzyléther) et le dendron poly(arylester), et deux dendrimères ont été synthétisés ainsi que dendrimère de type Janus (Figure 3.6).

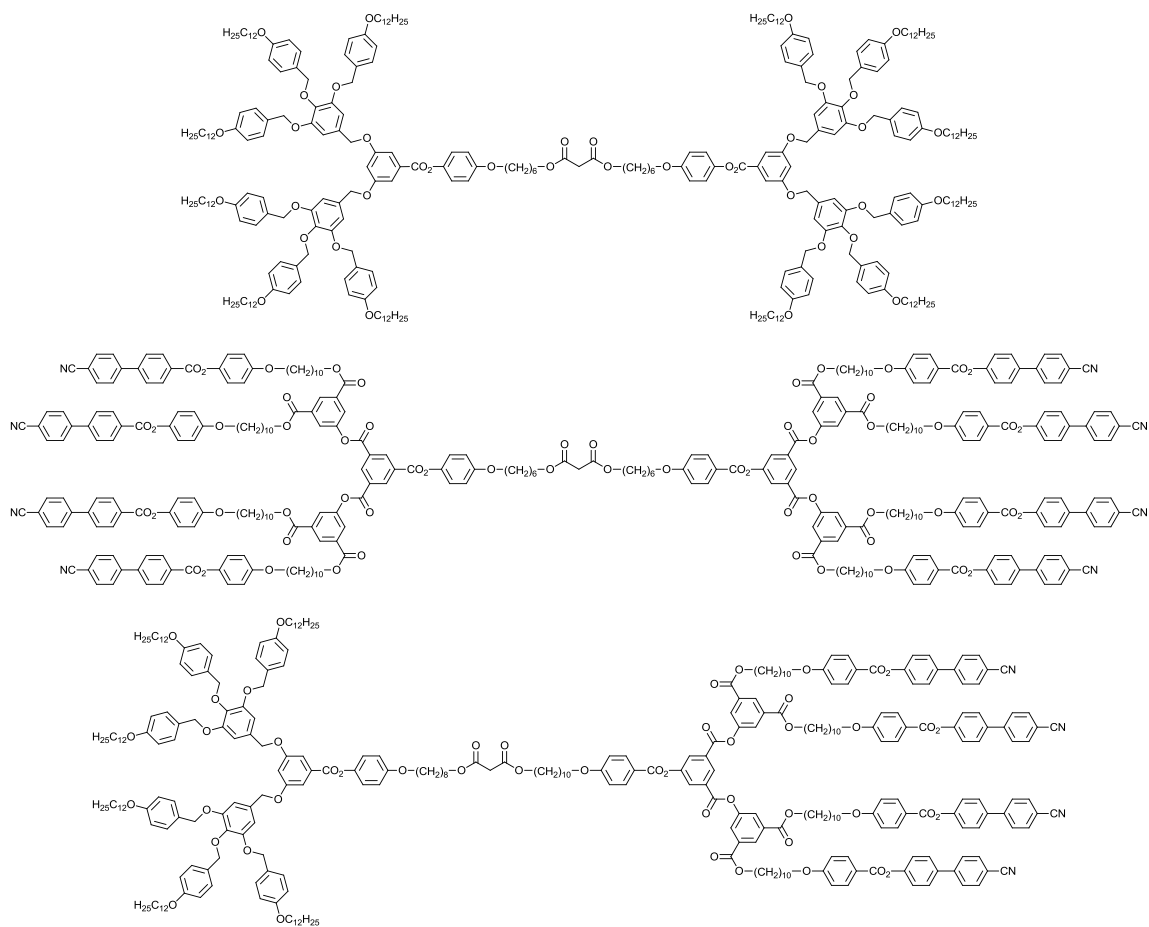


Figure 3.5 Dendrimères synthétisés par Lenoble et Maringa ^[79], à l'exception du bispoly(arylester)cyanobiphényle synthétisé par Dardel. ^[80]

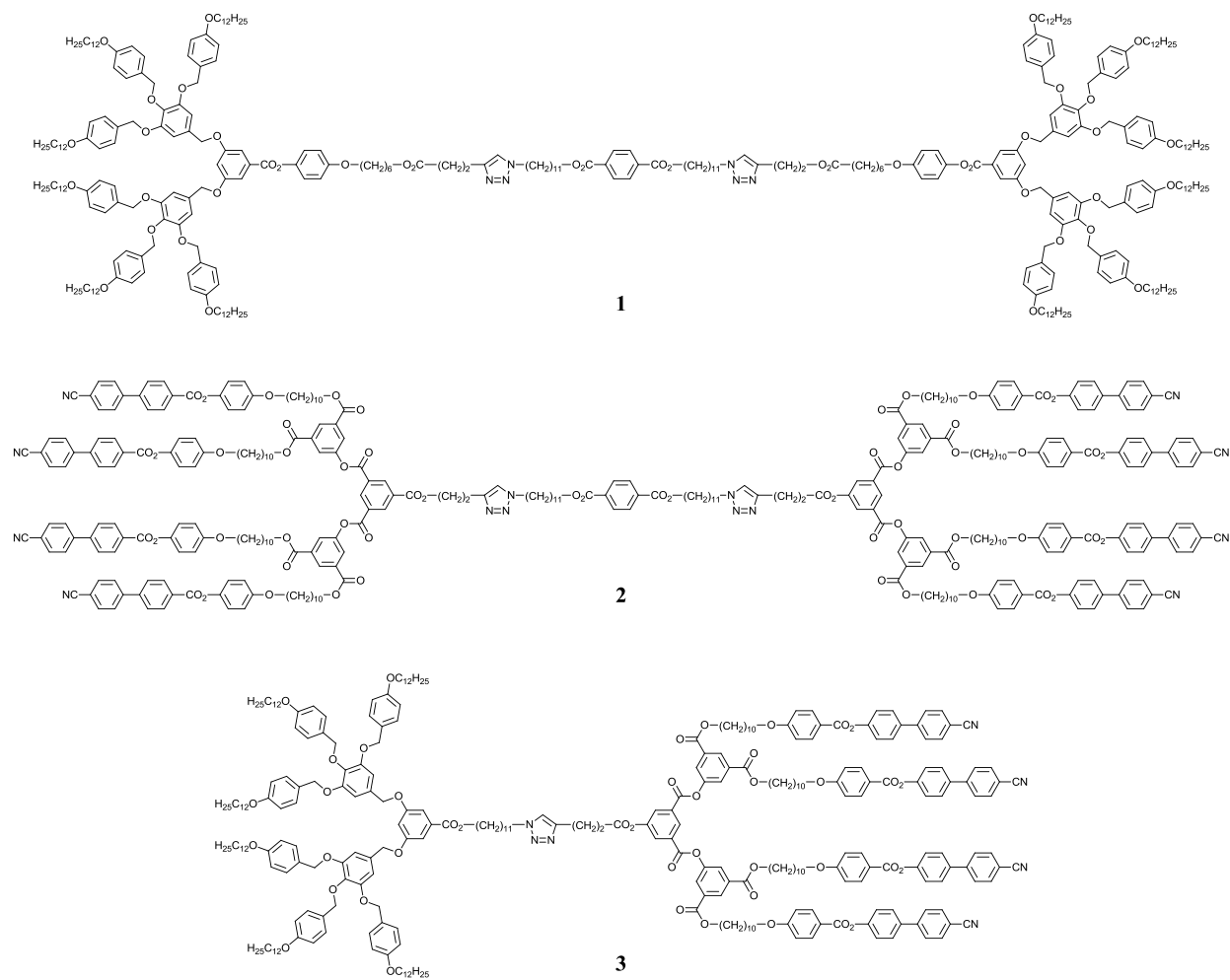


Figure 3.6 Structures des dendrimères cibles 1 à 3.

3.3 Synthèses

3.3.1 Synthèse du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération

La synthèse du dendron poly(benzyléther) a été réalisée en suivant la voie convergente décrite par Percec.^[81-84] Premièrement la périphérie est synthétisée, puis la croissance en génération est effectuée.

3.3.1.1 Synthèse de la périphérie

La synthèse débute par une étherification de Williamson entre le 1-bromododécane et le 4-hydroxybenzoate de méthyle en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone conduisant au composé **4**. La fonction méthylester de ce dernier est alors réduite par $LiAlH_4$ dans du THF sec afin d'obtenir l'alcool benzylique **5**. Après bromation de l'alcool en présence de PBr_3 dans du CH_2Cl_2 sec, le bromure de benzyle **6** est obtenu (Schéma 3.1).

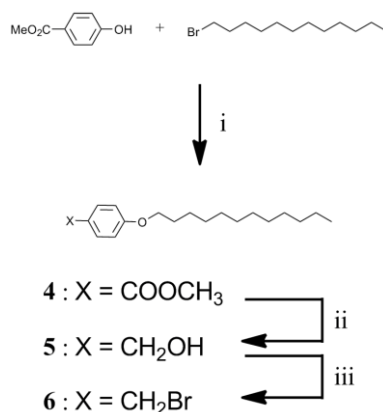


Schéma 3.1 i) 1) Acétone, K_2CO_3 , 18C6, t.a., 30min, 2) reflux, une nuit, 92 %, ii) THF, $LiAlH_4$, t.a., 2h, quant., iii) CH_2Cl_2 , PBr_3 , reflux, 24h, 95 %.

3.3.1.2 Synthèse de la première génération

La première génération méthylester **7** est obtenue par étherification de Williamson entre le bromure de benzyle **6** et le gallate de méthyle en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone. La réduction de l'ester en alcool par $LiAlH_4$ dans le THF sec amène au composé **8**. Puis, la chloration de ce dernier par le chlorure de thionyle en présence de DTBP dans du CH_2Cl_2 sec conduit au chlorure de benzyle correspondant **9** (Schéma 3.2).

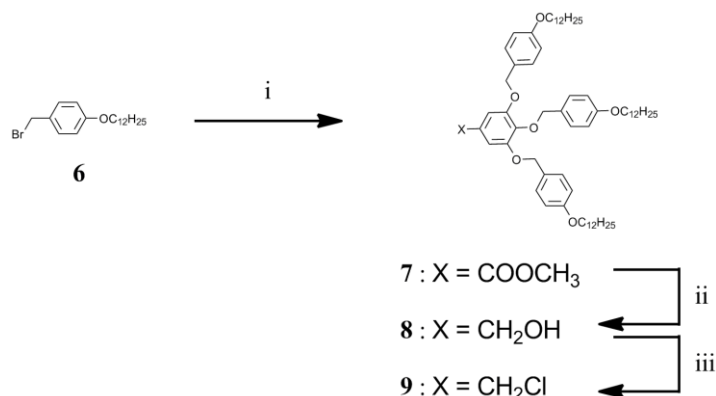


Schéma 3.2 i) 1) Acétone, gallate de méthyle, K₂CO₃, 18C6, t.a., 30min, 2) 1-(bromométhyl)-4-(dodécyloxy)benzène, reflux, une nuit, quant., ii) THF, LiAlH₄, t.a., 2h, 60 %, iii) CH₂Cl₂, DTBP, SOCl₂, t.a., 30min, 98 %.

3.3.1.3 Synthèse de la deuxième génération

Sur le même principe que la première, la deuxième génération est initiée par une étherification de Williamson entre le chlorure de benzyle **9** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans un mélange DMF/THF conduisant au composé **10**. Ensuite une saponification est effectuée en présence de NaOH dans un mélange THF/EtOH (3 : 1) afin d'obtenir l'acide **11** (Schéma 3.3).

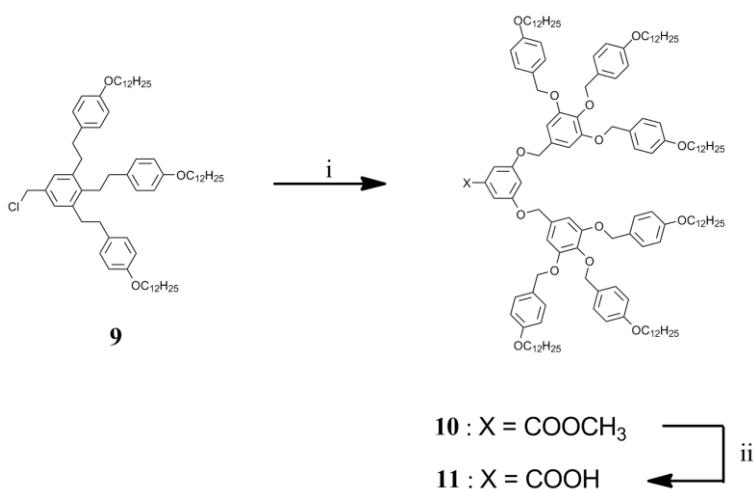


Schéma 3.3 i) DMF, THF, 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K₂CO₃, 70°C, une nuit, 79%, ii) THF/EtOH 3:1, NaOH, reflux, 3,5h, 94 %.

L'espaceur **13** est synthétisé par une méthode connue du groupe.^[85] Premièrement, une étherification de Williamson entre l'éther monobenzyle de l'hydroquinone et du 6-bromohexanol en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans l'acétone fournit le composé **12**. Puis, la déprotection du groupement benzyle par hydrogénation catalytique au palladium sur charbon actif et 4 bars d'hydrogène dans un mélange CH₂Cl₂/EtOH (2 : 1) conduit au phénol **13** (Schéma 3.4).

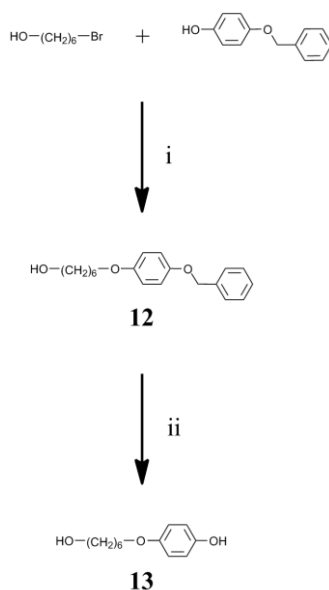


Schéma 3.4 i) Acétone, K_2CO_3 , 18C6, reflux, 3 jours, 98%, ii) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 2:1, Pd/C, H_2 (4 bars), 20h, 69 %.

La synthèse des deux premiers précurseurs liquides-cristallins, soit le dérivé acétylénique du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération et son homologue azoture, suit une procédure classique. L'azoture **14** est obtenu par estérification entre l'acide **11** et du 11-azidoundécane (synthétisé par Sylvain Mischler) en présence de DPTS, DCC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec. L'alcyne est obtenu par une série de deux estérifications. La première entre l'acide **11** et le phénol **13** en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'alcool **15**. Puis, la deuxième entre l'acide 4-pentynoïque et l'alcool **14** précédemment obtenu en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec amène à l'alcyne terminal **16** (Schéma 3.5).

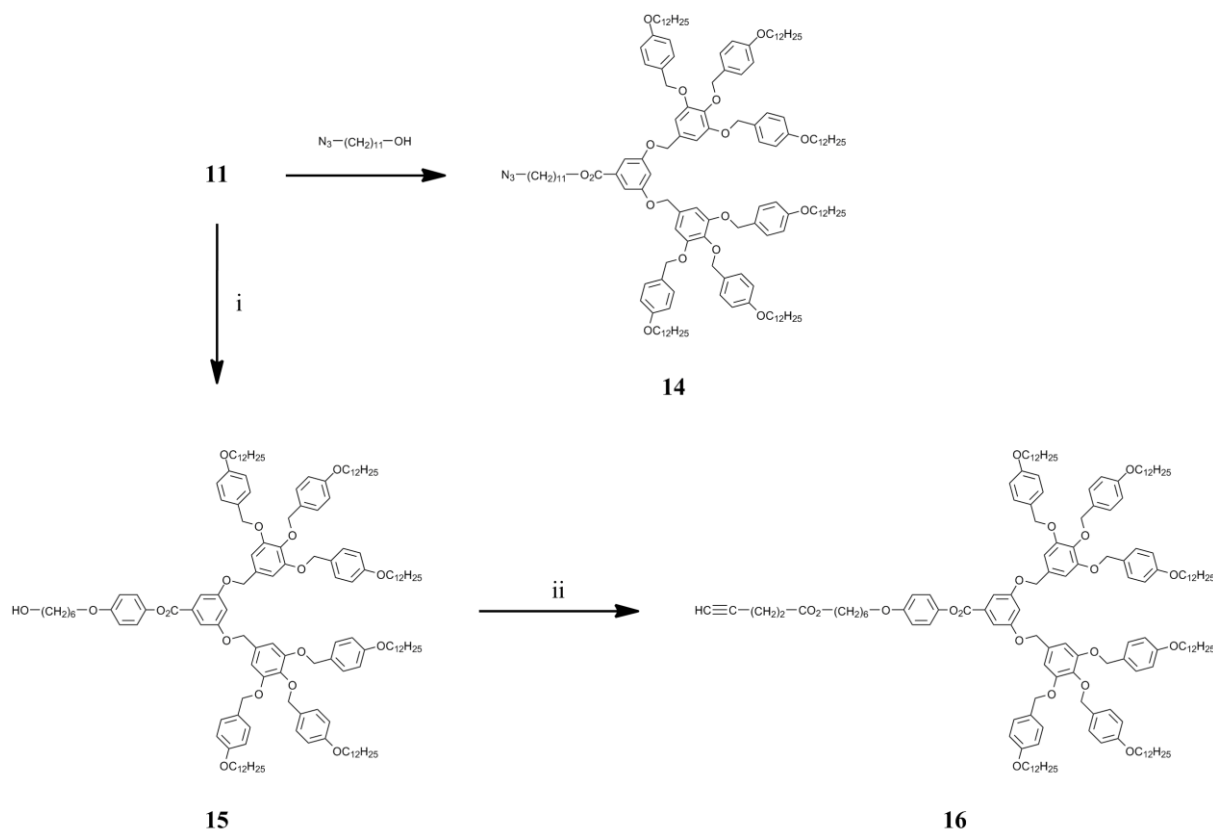


Schéma 3.5 i) CH_2Cl_2 , DCC, DPTS, 4-ppy, t.a., 20h, 42 %, ii) CH_2Cl_2 , DCC, DPTS, 4-ppy, t.a., 20h, 62 %, iii) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, EDC, DPTS, 4-ppy, t.a., 20h, 69 %.

3.3.2 Synthèse du dendron poly(arylester) de deuxième génération

La synthèse des dendrons poly(arylester) utilise également la voie convergente.^[20, 86, 87] La particularité de ce dendron par rapport au poly(bezyléther) est la présence de mésogènes cyanobiphényles à sa périphérie.

3.3.2.1 Synthèse du mésogène cyanobiphényle

La synthèse de ce mésogène est bien décrite dans la littérature.^[80] La première étape consiste en une étherification de Williamson entre le 10-bromodécane et l'acide 4-hydroxybenzoïque en présence de NaOH dans de l'EtOH afin d'obtenir le composé **17**. Puis, une estérification entre l'acide **17** et le 4,4'-hydroxycyanobiphényle en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit au mésogène **18** (Schéma 3.6).

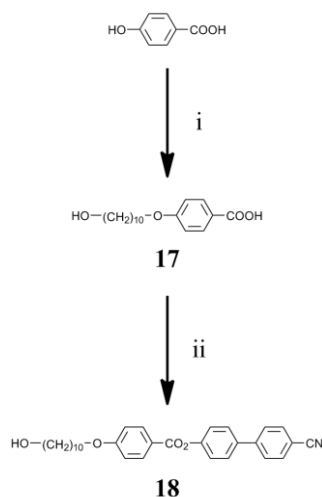


Schéma 3.6 i) EtOH, 10-bromodécanol, NaOH 4N, reflux, 24h, 43 %, ii) CH₂Cl₂, 4-hydroxycyanobiphényle, DPTS, DCC, t.a., 24h, 76 %.

3.3.2.2 Synthèse de la première génération

Premièrement, il est nécessaire de synthétiser le diacide **20** qui va servir d'unité constitutive de type AB₂ lors de la montée en génération du dendron poly(arylester). De ce fait, une triple réaction de protection des groupements phénol et acides de l'acide 5-hydroxyisophtalique en présence de TBDMSCl, DMAP et Et₃N dans du CH₂Cl₂ conduit au composé **19**. Ensuite une déprotection sélective des fonctions acide de **19** en présence d'acide acétique glacial dans un mélange THF/H₂O (1 : 1) permet d'obtenir le diacide **20** (Schéma 3.7).

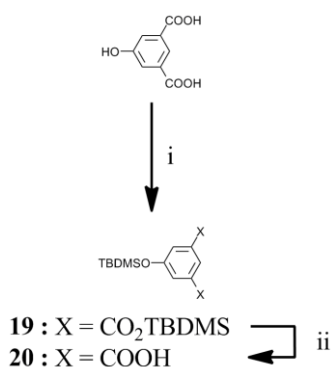


Schéma 3.7 i) CH₂Cl₂, acide 5-hydroxyisophtalique, TBDMSCl, DMAP, Et₃N, t.a., 24h, 99 %, ii) THF/H₂O (1 : 1), acide acétique glacial, t.a., 3h, 77 %.

La synthèse de la première génération procède par une double estérification entre le diacide **20** et le mésogène alcool **18** en présence de DPTS, DCC dans du CH₂Cl₂ sec amenant ainsi au dérivé syllilé **21**. Une déprotection de la fonction phénol est ensuite effectuée en présence de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O dans un mélange THF/H₂O (9 : 1) conduit au phénol **22** (Schéma 3.8).

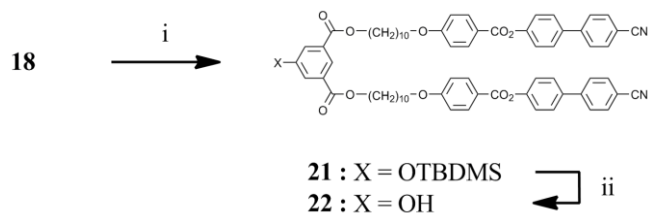


Schéma 3.8 i) CH_2Cl_2 , **20**, DPTS, EDC, t.a., 24h, 88 %, ii) THF/ H_2O (9 : 1), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, 50 °C, 24h, 91 %.

3.3.2.3 Synthèse de la deuxième génération

La synthèse de la deuxième génération procède de manière identique à celle de la première. Par conséquent, une estérification entre le diacide **20** et le phénol **22** en présence de DPTS, DCC dans du CH_2Cl_2 conduit au composé **23**. Puis, la déprotection du phénol par du $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ dans un mélange de THF/ H_2O (9 : 1) amène au phénol **24** (Schéma 3.9).

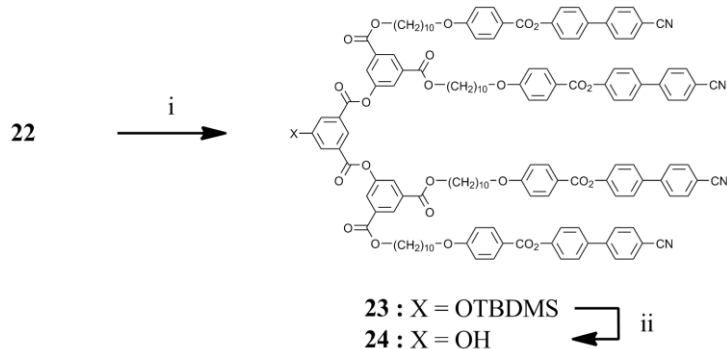


Schéma 3.9 i) CH_2Cl_2 , **20**, DPTS, EDC, t.a., une nuit, 36 %, ii) THF/ H_2O (9 : 1), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, 50 °C, 24 h, quant.

Le troisième précurseur liquide-cristallin, soit le dérivé acétylénique du dendron poly(arylester) de deuxième génération **25**, est obtenu par estérification entre le phénol **24** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS, DCC et 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec (Schéma 3.10).

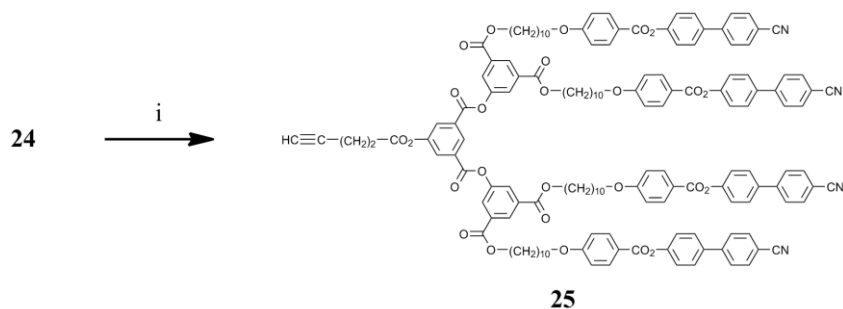


Schéma 3.10 i) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a., 24h, 63 %.

3.3.3 Synthèse du précurseur diazoture

Afin d'obtenir des dendrimères symétriques par le couplage de deux hémidendrimères acétyléniques identiques, il est nécessaire de synthétiser une plateforme symétrique possédant les fonctions complémentaires. Une structure simple basée sur un aryle disubstitué en para a été choisie afin de permettre un suivi UV de tous les protagonistes de la réaction click.

Le cœur diazoture **26** est obtenu par double estérification entre l'acide terephthalique et le 11-azidoundécanol en présence de DPTS, DCC et 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (Schéma 3.11).

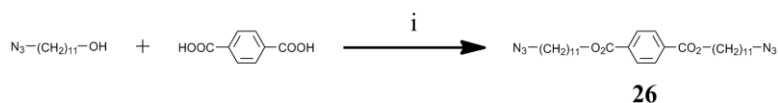


Schéma 3.11 i) CH₂Cl₂, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a., 20h, 72 %.

3.3.4 Synthèse des composés modèles

Lors de l'application d'une nouvelle réaction, il est utile de synthétiser des composés modèles, structurellement simplifiés, afin de déterminer les conditions réactionnelles et de purification, ainsi que de mettre en évidence des possibles particularités analytiques, telle que la spectroscopie RMN et IR.

3.3.4.1 Synthèse d'un dérivé acétylénique modèle

Dans cette optique, un dérivé acétylénique d'aryle a été synthétisé afin de mimer les dendrons. A nouveau, le choix d'un aryle s'est porté sur la simplicité de détecter ses résonances caractéristiques en spectroscopie RMN ainsi que la possibilité d'un traçage UV de la réaction.

Par conséquent, une estérification entre l'acide 4-pentynoïque et le 4-hydroxybenzoate de méthyle en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec conduit au composé **27** (Schéma 3.12).

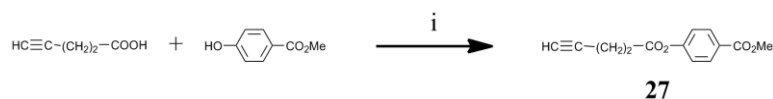


Schéma 3.12 i) CH₂Cl₂, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., 20h, 54 %.

3.3.4.2 Synthèse du modèle clické

Les conditions réactionnelles standards ont été utilisées pour la réaction click, soit la génération in situ de l'entité catalytique de Cu(I) par réduction du $\text{Cu(II)SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ avec de l'ascorbate de sodium (NaAsc).^[65]

Le composé **28** est obtenu par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre l'alcyne terminal **27** et le diazoture **26** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et de NaAsc dans un mélange THF/ H_2O (1 : 1) (Schéma 3.13).

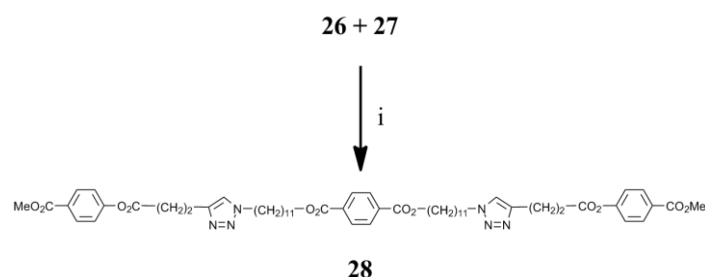


Schéma 3.13 i) THF/ H_2O (1 : 1), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsc., t.a., une nuit, 72 %.

Après purification sur CC (SiO_2 , éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 10 : 1 \rightarrow 10 : 2), deux composés ont pu être isolés : le dérivé monoclické **28a** et le produit désiré, le dérivé entièrement clické **28b** (Figure 3.7). Une analyse par spectroscopie RMN- ^1H de ces deux composés a permis de mettre en évidence la nature aromatique de l'hétérocycle 1,2,3-triazole par les modifications des déplacements chimiques des résonances de protons proches du site réactionnel (Figure 3.8).

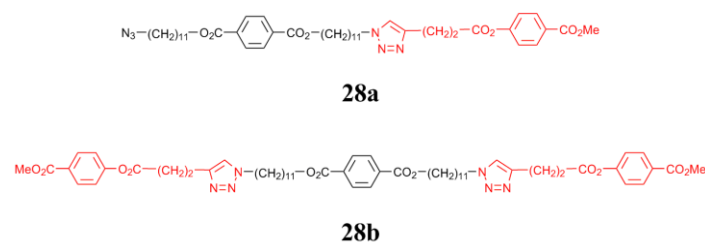


Figure 3.7 Structures du monoclické **28a** et du **28b**.

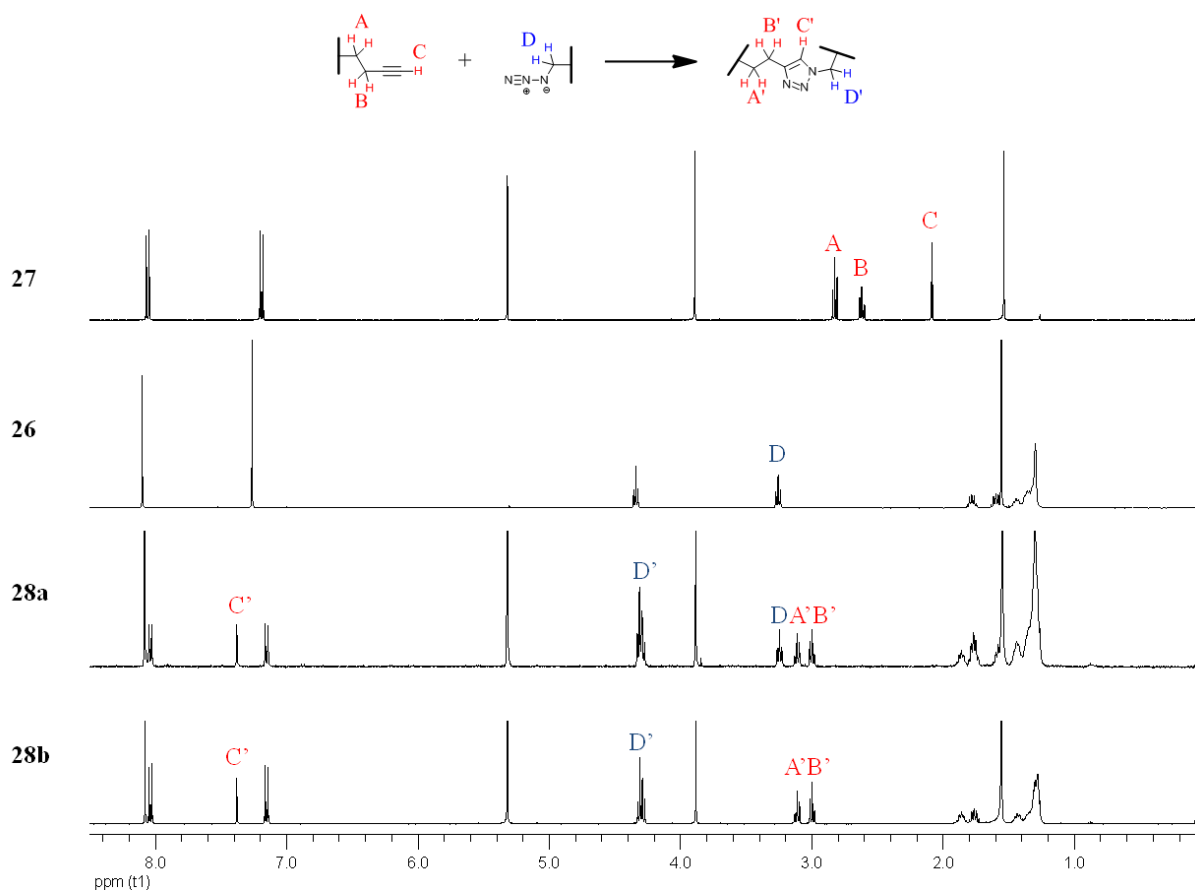


Figure 3.8 Comparatif des spectres RMN-¹H des précurseurs **26** et **27** et des produits de couplage par click **28a** et **28b**.

La formation du cycle triazole a une grande influence sur les protons voisins, en position α voire même en position β . En effet, des modifications importantes sont mises en évidence. Le plus conséquent concerne la transformation du proton acétylénique **C** ($\delta = 2,09$ ppm) en triazole **C'** ($\delta = 7,38$ ppm). Cette valeur est caractéristique d'un proton porté par un cycle aromatique, et de ce fait il est possible de déterminer l'orientation de la paire libre de l'azote proximal du carbone aliphatique. D'après la règle de Hückel, deux possibilités sont mises en évidence : la forme avec la paire libre orientée à l'intérieur du cycle (nombre d' $e^- \pi = 4n+2$) et par conséquent aromatique et la forme dirigée vers l'extérieur du cycle (nombre d' $e^- \pi = 4n$) donc non aromatique (Figure 3.9).

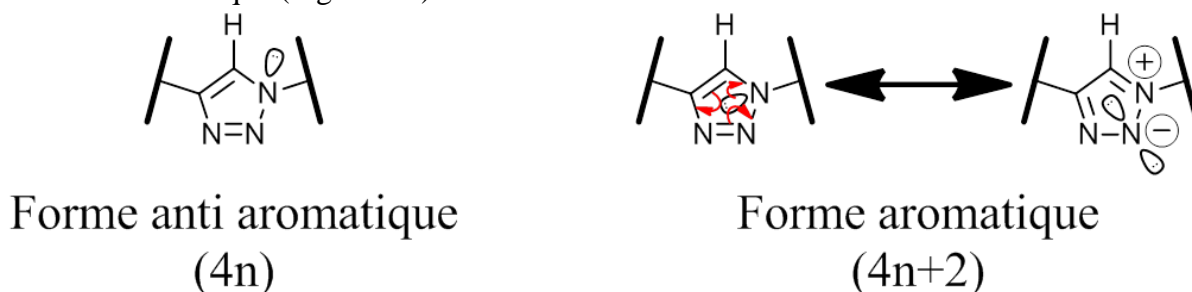


Figure 3.9 Hypothèse de l'aromaticité de l'hétérocycle 1,2,3-triazole selon la règle de Hückel.

La spectroscopie IR permet de définir si la réaction est totale ou non. En effet, les vibrations asymétriques de la fonction azoture sont facilement détectables, et conduisent à une absorbance typique dans les environs de 2100 cm^{-1} . Lorsque l'azoture est imbriqué dans le cycle 1,2,3-triazole, les vibrations à travers les trois atomes d'azote de ce dernier se voient drastiquement modifiées, de telle manière que l'absorbance typique de $-\text{N}_3$ disparaît (Figure 3.10).^[88]

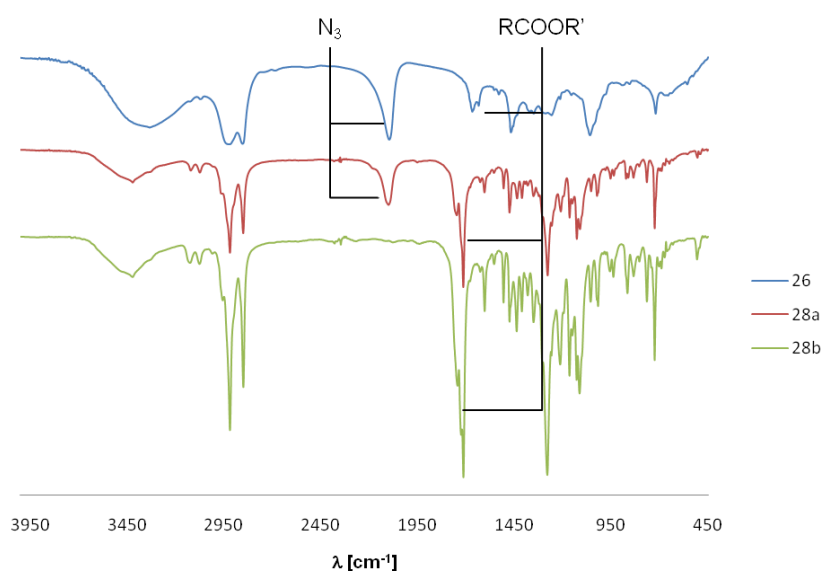


Figure 3.10 Comparatif des spectres IR du diazoture **26** et des deux produits de la réaction click **28a** (mono) et **28b** (bis). Mise en évidence de l'extinction de la bande d'absorbance du N_3 à 2100 cm^{-1} au fur et à mesure des cycloadditions.

3.3.5 Synthèse des dendrimères

Une première série de réaction click a été effectuée en suivant les conditions réactionnelles standards décrites pour le composé modèle. Cependant, les rendements de réaction étant faibles voire nuls, il a fallu réorienter les conditions. Un complexe de Cu(I) a donc été choisi comme catalyseur, car pour des raisons non comprises, la génération in situ du Cu(I) par NaAsc n'était pas assez efficace.

Une procédure générale a été mise en place pour les trois dendrimères désirés. Un dérivé alcyne (2 équivalents de **16** ou **25** pour **1** et **2** ou 1 équivalent de **25** pour **3**) et un dérivé azoture (1 équivalent de diazoture **26** pour **1** et **2** ou 1 équivalent d'azoture **14** pour **3**) en présence de $[\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}]^+[\text{PF}_6]^-$ dans un mélange THF/ H_2O (1 : 1) conduit aux dendrimères **1** et **2** (Schéma 3.14) ou au composé Janus **3** (Schéma 3.15).

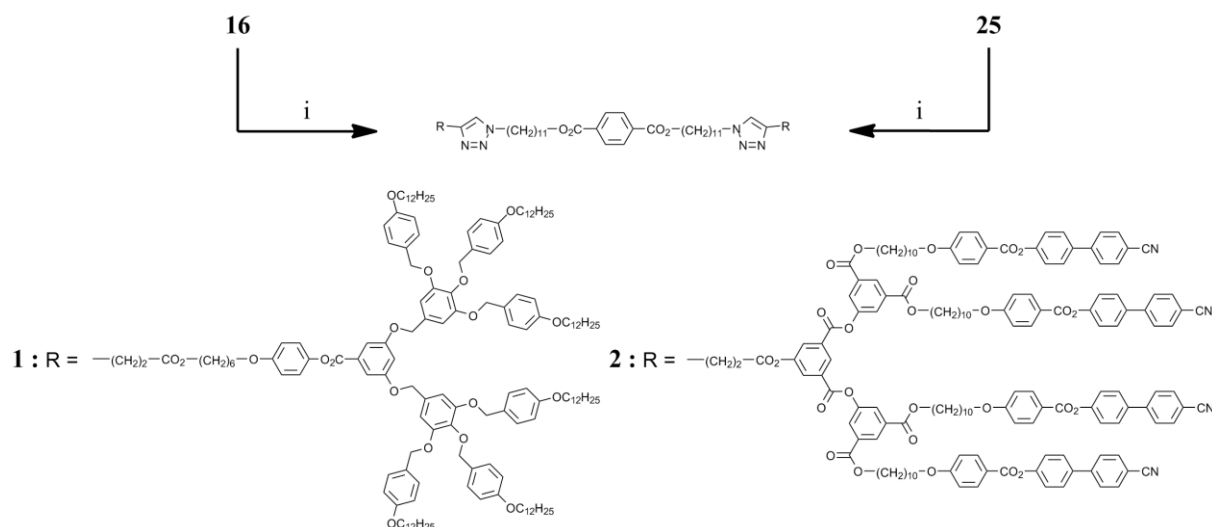


Schéma 3.14 i) THF/H₂O (1 : 1), **26**, Cu(I)(CH₃CN)₄PF₆, t.a, une nuit, 54 % pour **1** et 78 % pour **2**.

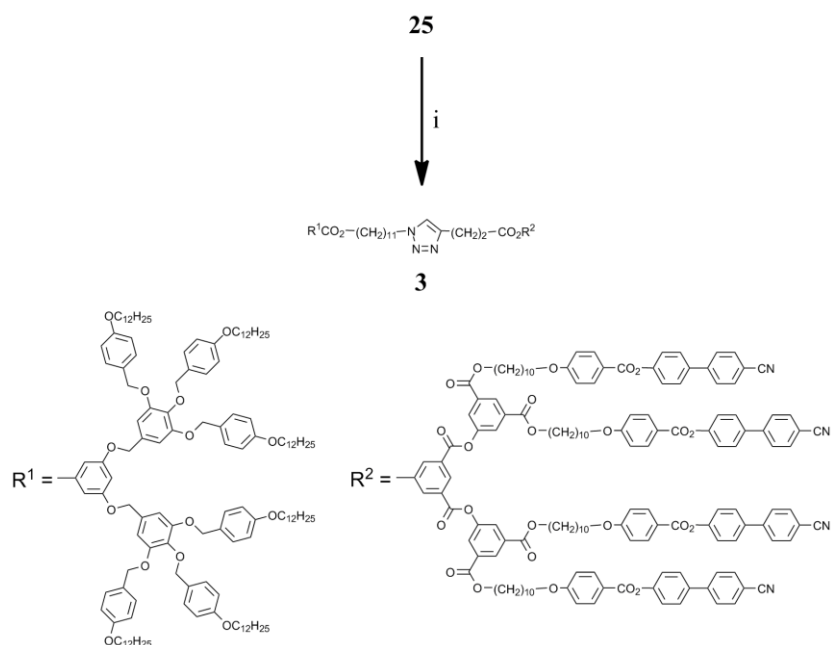


Schéma 3.15 i) THF/H₂O (1 : 1), **14**, Cu(I)(CH₃CN)₄PF₆, t.a, une nuit, 37 %.

Comme pour le composé modèle, les dendrimères ont été soumis à une étude approfondie en spectroscopie RMN et IR. Vu la complexité des structures, les analyses de spectroscopies RMN ont été effectuées sur un Bruker DRX opérant à une fréquence de résonance nominale pour le proton de 600.13 MHz. De ce fait, le facteur d'éclatement du spectre étant de 1,5, il est plus aisé d'attribuer toutes les résonances.

La mise en évidence du cycle 1,2,3-triazole par le biais de son proton a été ardue, dû au grand nombre de résonances au niveau aromatique et par conséquent à la superposition avec ces derniers. Seul le dendrimer **2** donna satisfaction (Figure 3.11). Pour les autres composés, les protons en position α ont été utilisés comme témoins.

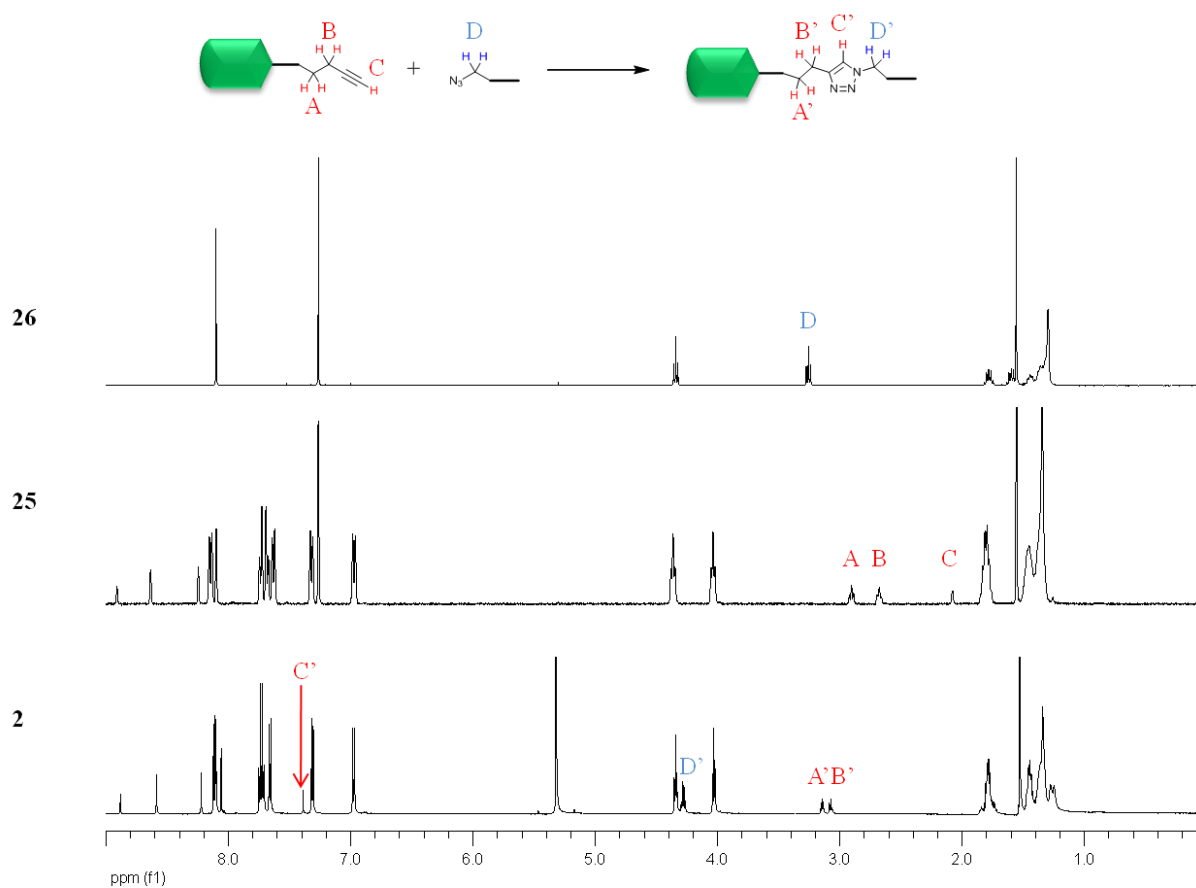


Figure 3.11 Comparatif des spectres RMN-¹H du diazoture **26**, du dérivé acétylénique du dendron poly(arylester) **25** et du dendrimère **2**.

N'informant uniquement sur la nature des groupements fonctionnels présents dans la molécule, la spectroscopie IR s'est avérée très utile pour ce genre de composés. En effet, l'extinction de l'absorbance du N₃ des précurseurs **14** et **26** est totale pour les dendrimères **1** à **3**. Avec une particularité pour les dendrimères **2** et **3** possédant des unités nitriles ayant une absorbance vibrationnelle aux alentours de 2200 cm⁻¹ (Figure 3.12).

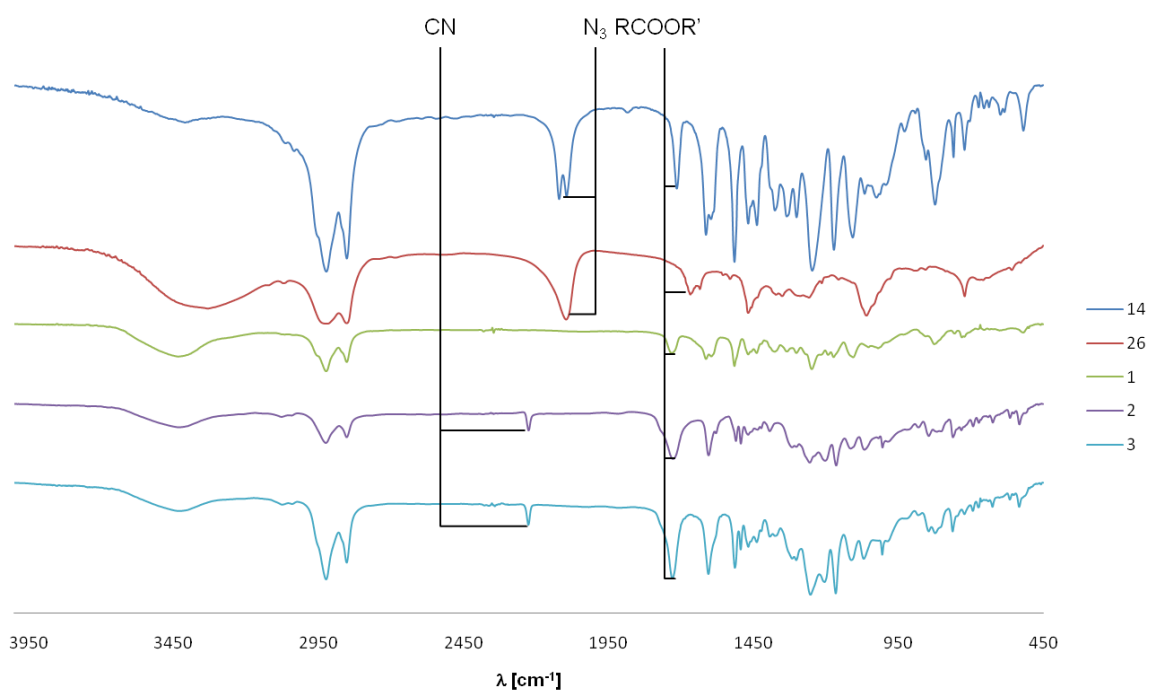


Figure 3.12 Comparatif des spectres IR du diazoture **26** et des dendrimères **1** à **3**.

3.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrons poly(benzyléther), poly(arylester) ainsi que tous leurs dérivés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), à un gradient de 10 °C/min. Les différentes mésophases ont été identifiées à partir de texture caractéristiques. Les mesures de températures et d'enthalpie de transition de tous les composés mésomorphes sont rassemblées dans les Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Températures et enthalpies de transitions des dendrons précurseurs de la chimie click.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
10	-	Cr → Col _h	19	33,3
		Col _h → I	71	8,9
11	-	Cr → Cub	75	14,0
		Cub → Cub'	165	3,6
		Cub' → I	195	2,1
14	-22	G → Col _r		
		Col _r → I	93	2,4
15	-	(I → Cub) ^a	(~64) ^b	
		Cr → I	66	2,8
16	25	G → Col _r		
		Col _r → I	85	8,5
18	-	Cr → N	117	37,1
		N → I	221	1,1
21	23	G → SmA		
		SmA → I	192	7,9
22	-	Cr → N	146	69,4
		N → I	239	2,6
23	46	G → SmA		
		SmA → I	215	15,8
24	57	G → SmA		
		SmA → N	229	1,6
		N → I	232	2,7
25	46	G → SmA		
		SmA → I	213	8,6

T_g : température de transition vitreuse, SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope ; Cr ; solide cristallin ; N : phase nématique ; G : solide vitreux ; Col_h : phase colonnaire hexagonale (symétrie p6mm) ; Col_r : phase colonnaire rectangulaire (symétrie c2mm) ; Cub et Cub' : phases cubiques (symétrie Pm3n ou Im3m). ^a Transition monotrope, ^b déterminée par POM. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les propriétés mésomorphes obtenues sont en accord avec les données concernant ces composés. Les trois précurseurs mésomorphes **14**, **16** et **25** présentent des phases qui sont en corrélation avec leur structure. Les alcynes **16** et **25** déploient de très belles textures (Figure 3.13) facilement caractérisable, alors que l'azoture **14** présente une texture non résolue.

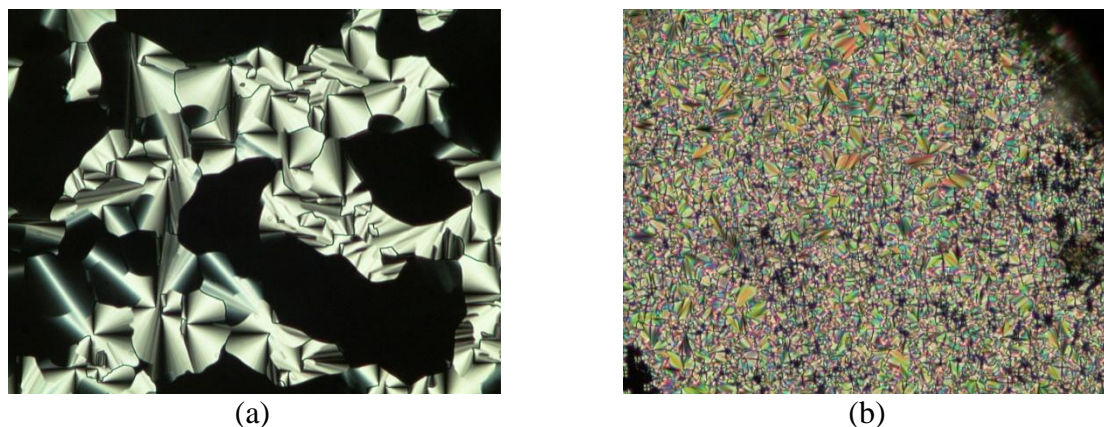


Figure 3.13 Texture de la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) présentée par **16** à 78 °C (a) et de la phase smectique A (SmA) présentée par **25** à 193 °C (b).

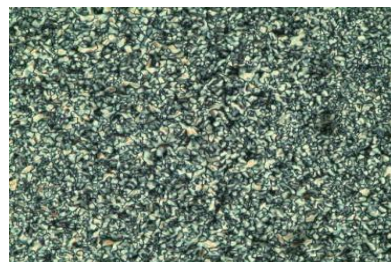
Sans grande surprise, les dendrimères présentent des phases mésomorphes en concordance avec leurs homologues malonates. Seul le composé Janus **3** présente une particularité ; la cohabitation de deux phases bien distinctes : une phase colonnaire hexagonale et une phase smectique A. Les températures et enthalpies de transition sont indiquées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Températures et enthalpies de transition des dendrimères finaux.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
1	33	G → Col _r		
		Col _r → I	62	6,5
2	-	Cr → SmA	52	39,5
		SmA → N	183	3,8
		N → I	189	3,5
3	-	Cr → Col _h	43	11,7
		Col _h → SmA	80	7,6
		SmA → I	151	22,6

T_g : température de transition vitreuse, SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope ; Cr ; solide cristallin ; N : phase nématique ; G : solide vitreux ; Col_h : phase colonnaire hexagonale (symétrie p6mm) ; Col_r : phase colonnaire rectangulaire (symétrie c2mm). Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

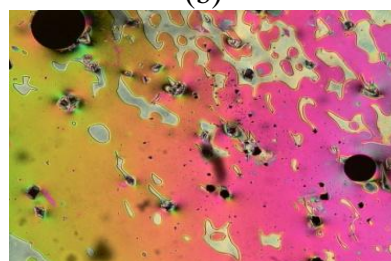
Les textures obtenues pour les dendrimères **1** à **3**, hormis le dipoly(arylester) de deuxième génération **2**, sont faiblement voire non résolues (Figure 3.14). Seules les analyses par diffractions des rayons X ont permis de définir le type d'organisation.



(a)



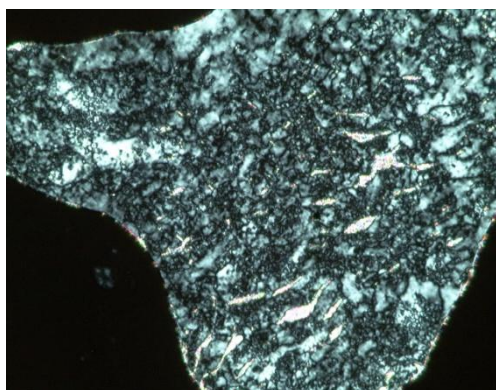
(b)



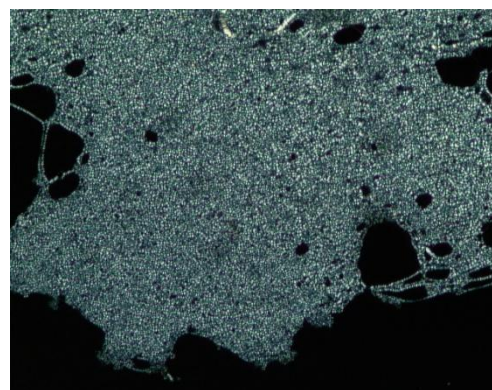
(c)

Figure 3.14 Texture non définie de la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) de **1** à 57 °C (a) et textures des phases smectique A (SmA) à 178 °C (b) et nématique (N) à 185 °C présentées par **2**.

Le composé Janus **3** présente des différences par rapport à son homologue malonate. En effet, alors que le malonate présente uniquement une phase smectique A, le composé **3**, lui, déploie deux phases bien distinctes : une phase smectique A à haute température et une phase colonnaire hexagonale à basse température. La faible résolution des pseudos coniques focales de la phase colonnaire la rend difficile à déterminer par POM. En effet, seul des filaments se sont formés à la manière d'une texture schlieren, faisant penser à une phase smectique C (Figure 3.15).



(a)



(b)

Figure 3.15 Texture mal résolue de la phase colonnaire hexagonale (Col_h) de **3** à 65 °C (a) et de la phase smectique A (SmA) de **3** à 130 °C (b).

Comme le démontre les thermogrammes DSC des composés **14**, **16**, **25**, **1**, **2** et **3**, les transitions sont nettes et réversibles (Figure 3.16). Ce qui permet de dire que tous ces composés sont thermiquement stables.

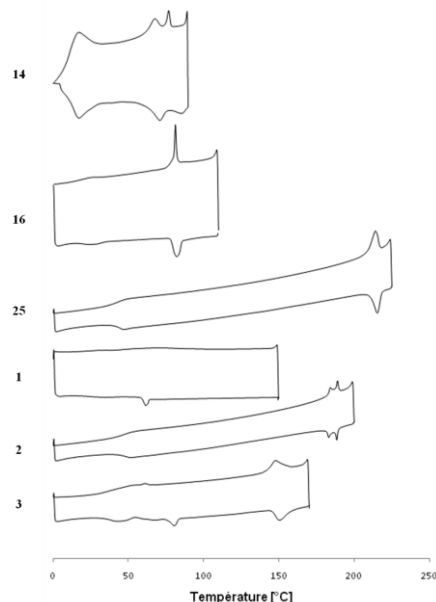


Figure 3.16 Comparatif des thermogrammes des précurseurs **14**, **16** et **25**, ainsi que des dendrimères **1** à **3**. Les courbes présentées sont les mesures faites lors du deuxième chauffage et refroidissement à un gradient de 10 °C/min.

L'influence de l'hétérocycle 1,2,3-triazole sur le comportement mésomorphe est pratiquement nulle. Le graphique ci-dessous (Figure 3.17) le démontre nettement par le maintien des propriétés des homologues malonates **MAL1** à **MAL3** sur les dendrimère clické **1** à **3**. Autant les températures que le type d'organisation sont maintenues, seul le composé Janus fait exception en ayant une phase colonnaire hexagonale supplémentaire.

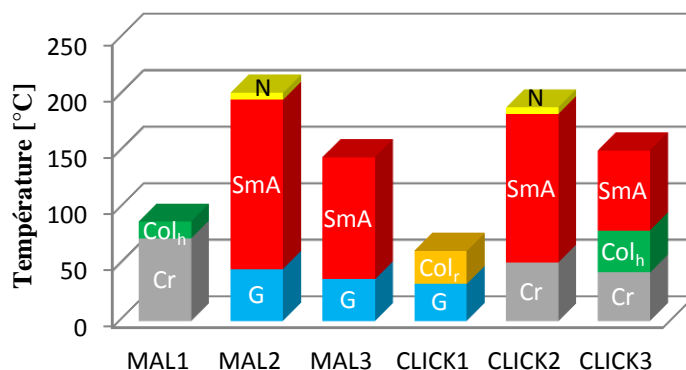


Figure 3.17 Températures de transition de phases des dendrimères clickés **1** à **3** et de leurs homologues malonates **MAL1** à **MAL3**.

3.5 Etudes par diffraction des rayons X et organisation supramoléculaire

Bien que les observations au POM permettent, si des textures caractéristiques sont obtenues, d'établir si le composé est lamellaire ou colonnaire, les mesures de diffractions des rayons X apportent des informations essentielles quant aux paramètres organisationnels, tels que la symétrie de la maille élémentaire et les distances au sein de cette maille. Basé sur les données des rayons X, des calculs permettent de définir le nombre de molécules présentes dans la maille élémentaire.

En se basant sur la loi de Bragg (relation 1.1) et en connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X ainsi que l'angle θ des réflexions, il est possible de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} correspondants aux réflexions détectées sur le cliché de diffraction, permettant ainsi de calculer les paramètres de la maille élémentaire, par exemple la maille colonnaire hexagonale (Figure 3.18).

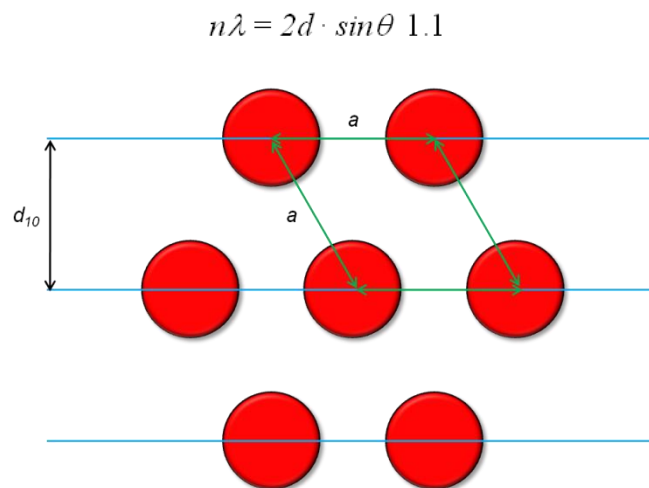


Figure 3.18 Schéma du réseau hexagonal.

Le paramètre a est obtenu à partir de la première réflexion de Bragg $\langle d_{10} \rangle$ par la relation :

$$a = \frac{2\langle d_{10} \rangle}{3^{1/2}} \quad 1.2$$

La réflexion $\langle d_{10} \rangle$ est déterminée à partir de toutes les réflexions détectées sur le cliché de diffraction suivant l'équation 1.3 (où N_{hk} est le nombre de réflexion selon les indices de Miller h et k) :

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{\sum_{hk} d_{hk} \cdot (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}}{N_{hk}} \quad 1.3$$

La longueur moléculaire (L) des précurseurs **14**, **16** et **25** dans leurs conformations étirées a été estimée en utilisant HyperChem, et a été évaluée à 50 Å pour **14**, 53 Å pour **16** et 49 Å pour **25**. Les composés **14** et **16** s'organisent en phase colonnaire rectangulaire (Col_r) ayant les paramètres de maille suivant : $a = 63,6$ Å, $b = 53,4$ Å pour **14** et $a = 64,2$ Å, $b = 50,0$ Å pour **16**. Les épaisseurs des disques ont également été mesurées, soit $d = 4,4$ Å pour **14** et $d = 4,8$ Å, respectivement. Assumant une densité égale à $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, il a été possible d'estimer que deux molécules de **14**, respectivement de **16**, étaient nécessaires à la formation d'un disque. Il a également été déduit que deux colonnes entières constituaient la maille élémentaire, typique d'une organisation colonnaire rectangulaire centrée.

Comme attendu, le composé **25** s'auto-organise en couches au sein de la phase smectique A (SmA). Cependant, les faibles réflexions obtenues en diffractions des rayons X laissent penser que les couches smectiques sont mal définies. Néanmoins, certaines diffractions ont pu être observées, permettant de définir un espacement lamellaire de $d = 57$ Å. Le rapport d/L de 1,16 révèle que **25** s'organise en une structure smectique bicouche où a lieu des interdigitations entre les mésogènes des couches adjacentes.

Suivant la même procédure, la longueur moléculaire (L) des dendrimères **1** à **3** a été estimée à 144 Å pour **1**, 133 Å pour **2** et 96 Å pour **3**. Le dendrimère symétrique di-poly(benzyléther) **1** s'organise selon un arrangement colonnaire rectangulaire (Col_r) ayant comme paramètres de maille : $a = 122,0$ Å, $b = 97,0$ Å et l'épaisseur des disque $d = 4,4$ Å. L'agencement supramoléculaire formant un disque s'est avéré plus complexe que prévu. En effet, alors que nous pensions qu'une seule molécule **1** formait le disque, il s'avère en réalité qu'un système hexamère est nécessaire à la formation de ce dernier, expliquant ainsi le grand diamètre (paramètre a) du disque. Le dendrimère symétrique di-poly(arylester) cyanobiphényle **2** présente au POM de très belles texture en coniques focales, typique d'une organisation lamellaire. Néanmoins, les mesures de diffractions des rayons X n'ont apporté aucune réflexion caractéristique et par conséquent, aucun espacement lamellaire n'a pu être estimé. A l'instar du précurseur **25**, l'absence de réflexion peut être due à une mauvaise définition des couches au sein de la phase smectique. En revanche, le dendrimère Janus **3** s'organise de deux différentes manières. A basse température (55 °C), une organisation de type colonnaire de symétrie hexagonale est observée. Les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X sont les suivants : $a_{\text{hex}} = 104,0$ Å et l'épaisseur des disques $d = 5,0$ Å. De la même manière que le dendrimère **1**, six molécules de **3** sont nécessaires à la formation d'un disque hexamérique. Il est possible que cet arrangement soit stabilisé par des interactions dipôle-dipôle entre les fonctions nitriles des mésogènes cyanobiphényle (Figure 3.19). A plus haute température (90 °C) une réorganisation complète est observée. En effet, les mesures de diffractions des rayons X apportent des réflexions typiques d'une organisation supramoléculaire smectique, et un espacement lamellaire est estimé à $d = 119,0$ Å. Une organisation de type bicouche est suggérée du fait que le rapport $d/L = 1.24$. Cette dernière est stabilisée par interaction dipôle-dipôle de paires nitriles antiparallèles. De plus, une couche doit certainement contenir deux sous couches dans lesquelles les groupes nitriles pointent au centre et les chaîne aliphatiques à l'extérieur.

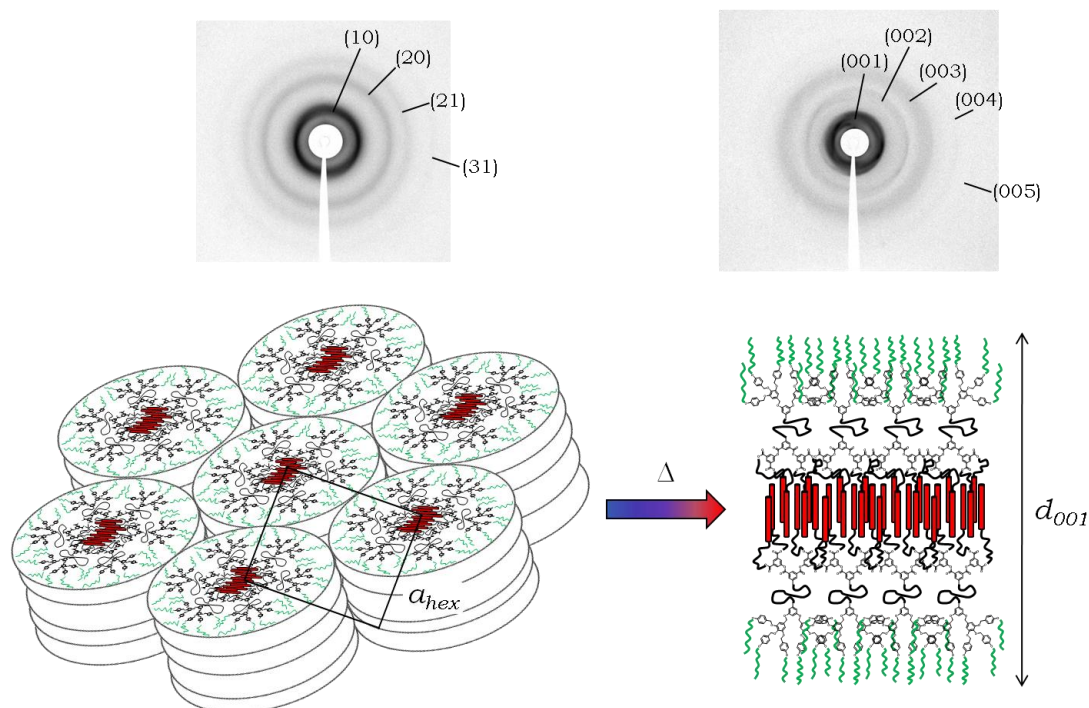
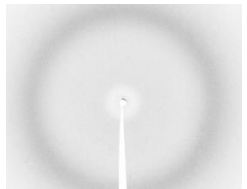

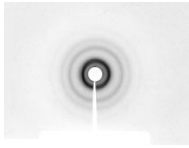
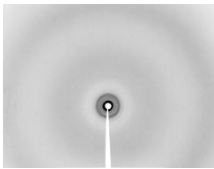


Figure 3.19 Représentations schématiques de l'arrangement discotique hexamérique de **3** au sein de la phase colonnaire hexagonale (à gauche) et de la phase lamellaire de **3** au sein de la phase smectique A (à droite). En haut, clichés de diffraction des rayons X correspondants aux phases présentées en dessous.

Les paramètres de mailles des différentes mésophases des composés **14**, **16**, **25**, **1** et **3** déterminés par diffraction des rayons X sont présentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Les paramètres de mailles des phases liquides-cristallines des composés **14**, **16**, **25**, **1** et **3**.

Composés	Température [°C]	Phases liquides-cristallines	Périodicités mesurées [Å]	Paramètres de maille	Clichés de diffraction
14	80	Col _r -c2mm	$d_{20} = 31,8$ $d_{11} = 40,9$	$a = 63,6 \text{ Å}$ $b = 53,4 \text{ Å}$	
16	60	Col _r -c2mm	$d_{20} = 32,2$ $d_{11} = 39,2$ $d_{02} = 25,4$	$a = 64,2 \text{ Å}$ $b = 50,0 \text{ Å}$	

Composés	Température [°C]	Phases liquides-cristallines	Périodicités mesurées [Å]	Paramètres de maille	Clichés de diffraction
25	25	SmA	$d_{001} = 57,0$	$d = 57,0 \text{ \AA}$	
1	70	Col _r -c2mm	$d_{20} = 39,1$ $d_{11} = 76,9$ $d_{02} = 31,7$	$a = 122,0 \text{ \AA}$ $b = 97,0 \text{ \AA}$	
3	55	Col _h -p6mm	$d_{10} = 88,0$ $d_{20} = 44,4$ $d_{21} = 34,4$ $d_{31} = 26,1$	$a_{\text{hex}} = 104,0 \text{ \AA}$	
	90	SmA	$d_{001} = 110,0$ $d_{002} = 55,3$ $d_{003} = 37,5$ $d_{004} = 27,7$ $d_{005} = 24,2$	$d = 119 \text{ \AA}$	

3.6 Conclusions

La chimie click s'est avérée être une alternative intéressante pour le couplage d'unités mésomorphes macromoléculaires. En effet, tous les composés ont pu être isolés aisément et caractérisés. L'étude de leurs propriétés mésomorphes a permis de démontrer la faible influence de l'hétérocycle 1,2,3-triazole sur l'organisation supramoléculaire. Bien qu'ayant un moment dipolaire local non négligeable, ce dernier ne suffit pas à perturber les processus d'auto-assemblage, dirigés par des forces telles que les interactions dipôle-dipôle et π,π . Suite à ces résultats, une multitude de combinaisons de différents dendrons peut être envisagée.

Chapitre 4

Synthèse par chimie click de dendrimères Janus chiraux

4.1 Introduction

La chiralité est une caractéristique intrinsèque d'une entité moléculaire liée à l'absence de plans et d'axes de symétrie. Le mot chiralité vient du grec « cheir » signifiant la main. Ce terme a été introduit par Lord Kelvin en 1904.

Une molécule est chirale si elle constitue l'image miroir d'une autre molécule avec laquelle elle ne se confond pas (Figure 4.1). Si un composé est chirale, il possède deux formes énantiomères : une levogyre, du latin « laevus » - notée «-», déviant la lumière polarisée vers les valeurs négatives et une dextrogyre, du latin « dextro » - notée «+» et déviant la lumière polarisée vers les valeurs positives.

Le pouvoir rotatoire des molécules chirales a été observé pour la première fois par Biot en 1815, puis, en 1848, Pasteur a montré que l'activité optique était liée à la chiralité.

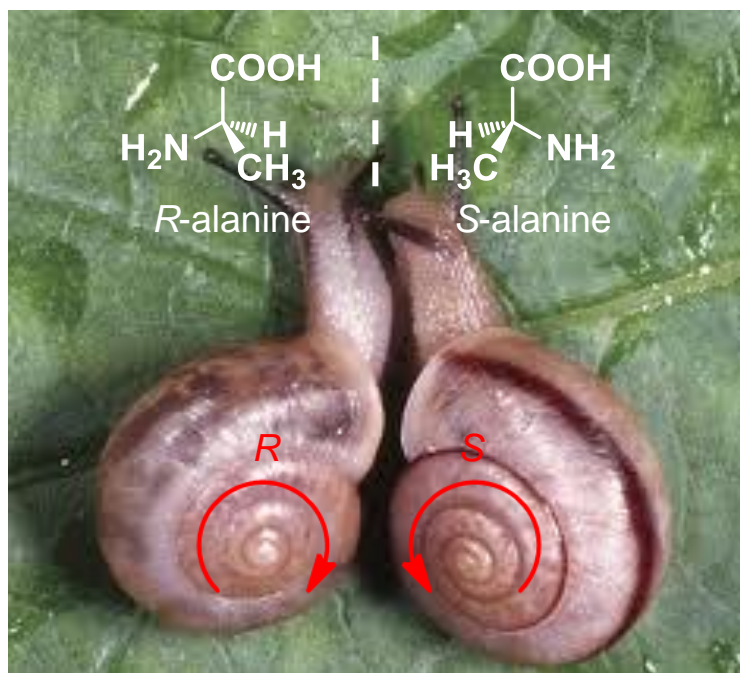


Figure 4.1 Représentation schématique des deux énantiomères de l'alanine et analogie à des structures chirales accessibles dans la nature, dans ce cas les coquilles des escargots.

Les composés chiraux présentant des propriétés mésomorphes sont d'autant plus intéressants car leurs propriétés particulières peuvent aboutir à d'innombrables applications en matériaux optiques.^[89] En effet, il est intéressant d'associer les propriétés optiques d'une part par l'organisation supramoléculaire qui incombe aux cristaux liquides et par l'activité optique liée au centre asymétrique.

La chiralité des molécules peut amener à une chiralité macroscopique au sein d'une phase lamellaire. En effet, les molécules s'organisent selon un motif chiral hélicoïdal. Ce type de structure a la particularité de réfléchir sélectivement la lumière de longueur d'onde égale au

pas de l'hélice. Du fait des contraintes imposées par la chiralité, les molécules ne peuvent pas s'orienter côte à côte aussi aisément, impliquant un décalage de l'axe moléculaire par rapport à ses voisins (Figure 4.2).

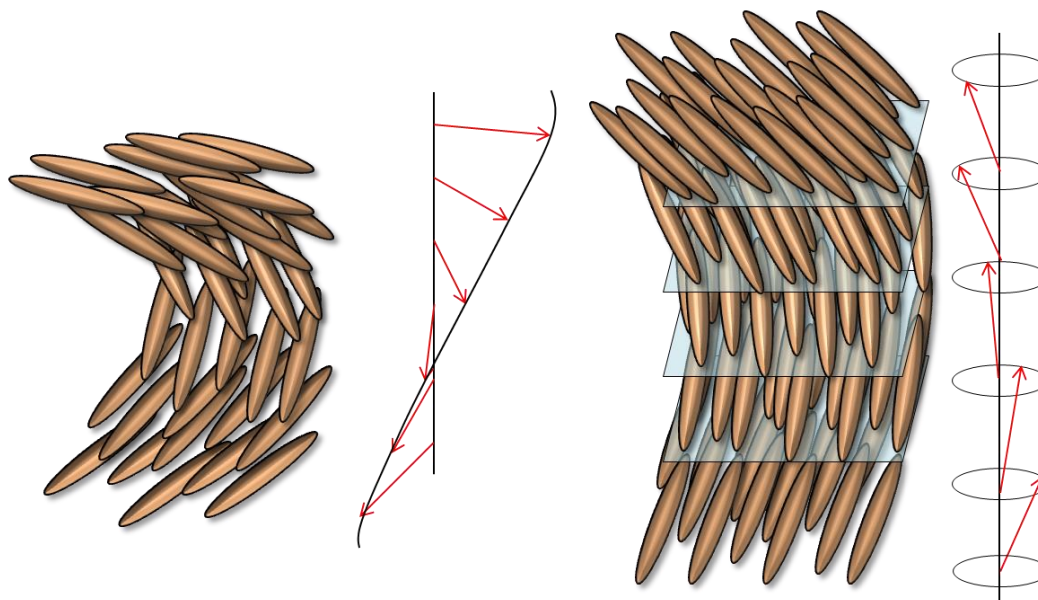
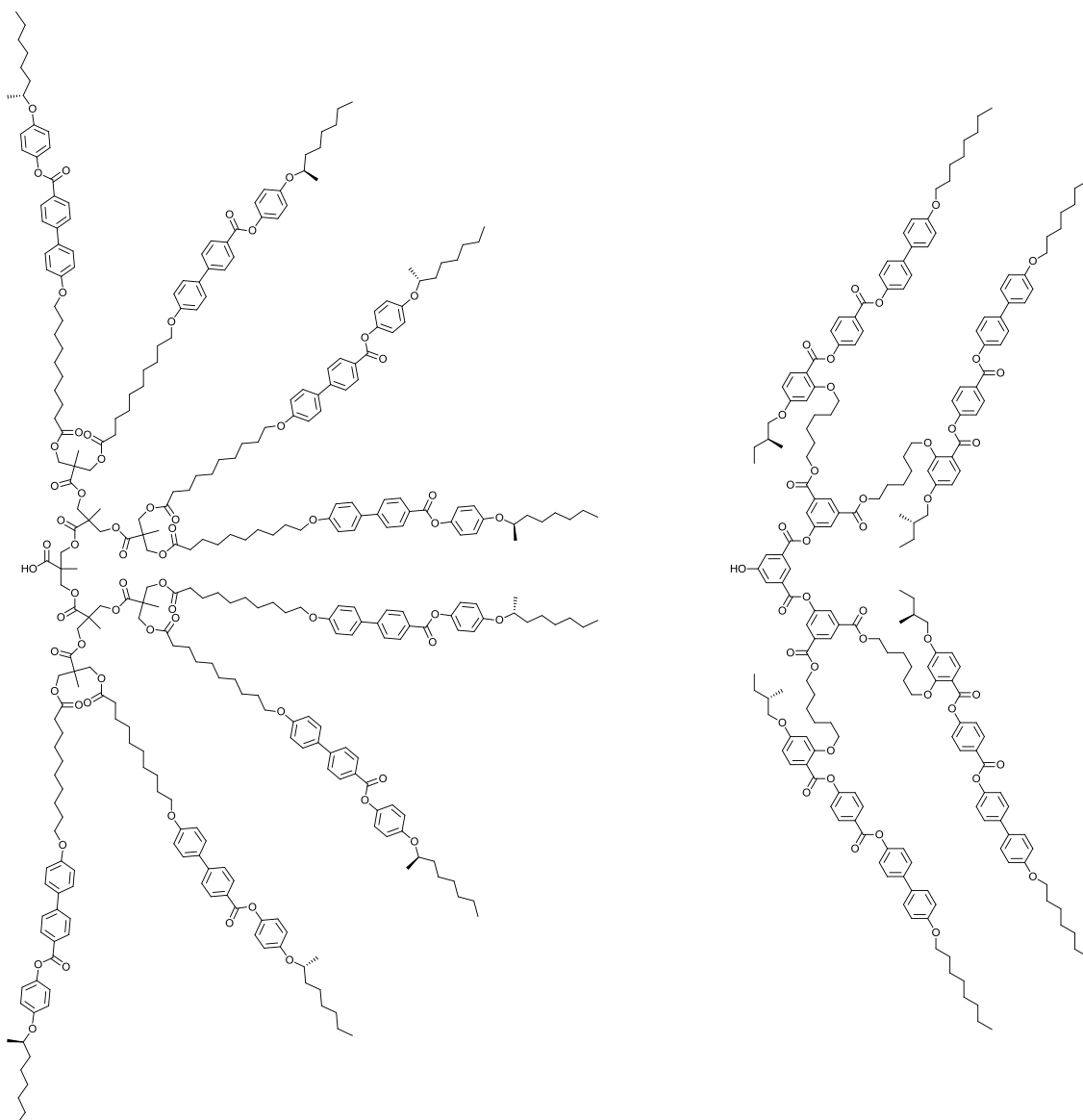


Figure 4.2 Représentations schématiques d'une organisation nématique chirale, ou cholestérique (N^*) à gauche et d'une organisation smectique C chirale (SmC^*) à droite.

Dans notre groupe de recherche, deux grandes familles de mésogènes chiraux sont souvent utilisées pour l'élaboration de dendrimères liquides-cristallins chiraux. Le mésogène basé sur les travaux de Goodby et al.,^[90] promoteur de phase nématique chirale (N^*), ainsi que le mésogène synthétisé par Hult et al.,^[91-93] promoteur de phases smectiques chirales (SmC^* et SmA^*) (Figure 4.3).



Cr \rightarrow SmC* : 62 °C
 SmC* \rightarrow SmA* : 134 °C
 SmA* \rightarrow I : 139 °C

G \rightarrow N* : 41 °C
 N* \rightarrow I : 107 °C

Figure 4.3 Structures et propriétés mésomorphes d'un dendrimère souple de troisième génération contenant huit mésogènes de Hult synthétisé par Kopp (à gauche) et d'un dendrimère poly(arylester) de deuxième génération arborant quatre mésogènes de Goodby synthétisé par Frein (à droite).

4.2 Objectifs

Dans ce travail, en collaboration avec Cyril Kopp, la réaction click est appliquée à la synthèse de dendrimères Janus comportant un dendron chiral. Trois dendrimères sont synthétisés, dont la structure poly(benzyléther) de deuxième génération y est présente. La variable consiste à la montée en génération de l'hémidendrimère poly(arylester) possédant des mésogènes de Hult, soit de la génération zéro à deux. De ce fait, trois dendrimères chiraux comportant un, deux et quatre centres asymétriques sont obtenus, respectivement (Figure 4.4).

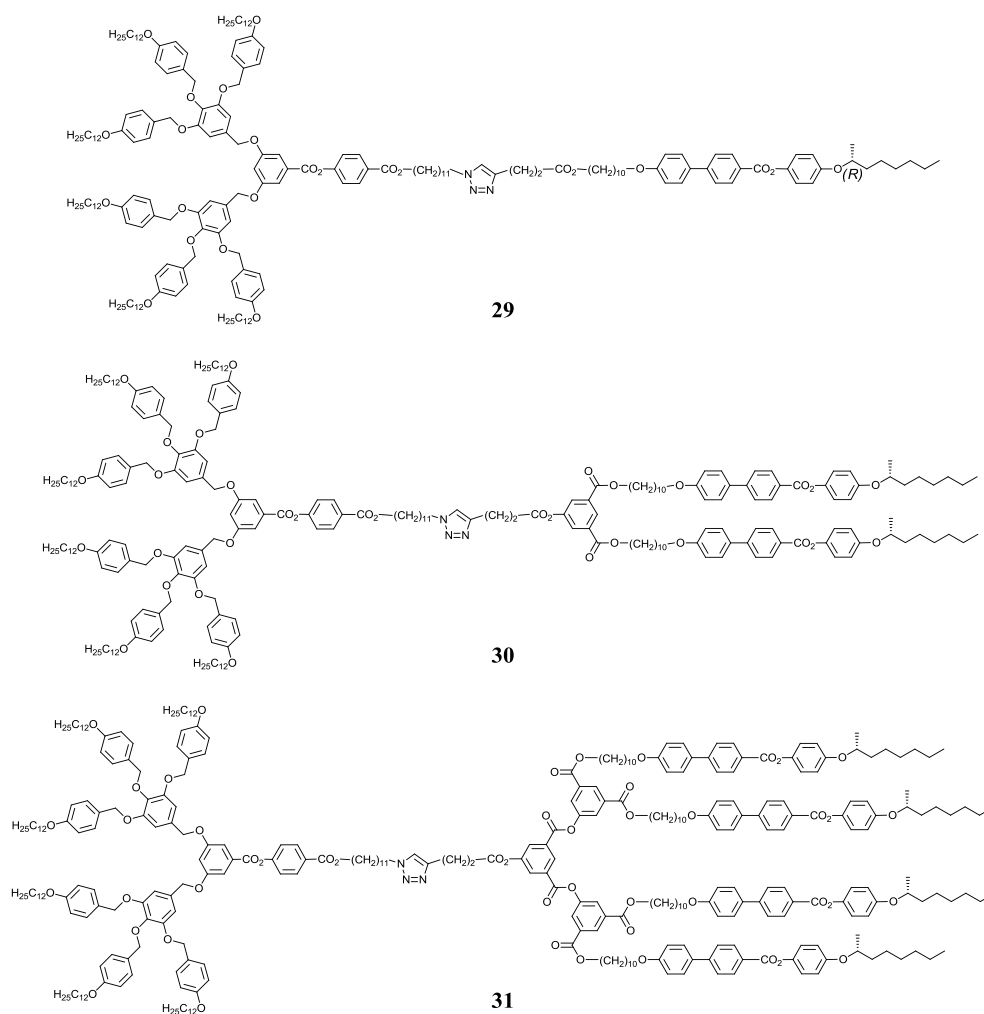


Figure 4.4 Structures des trois dendrimères cibles.

4.3 Synthèse

4.3.1 Synthèse de l'azoture du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération

La structure du dérivé azoture du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération **14**, utilisé au chapitre 3, a été modifiée au niveau de l'espaceur afin d'augmenter le nombre de cycles aromatiques et, par conséquent, le rapport rigidité-flexibilité. En effet, nous avons remarqué que la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) de **14** ne présentait pas de textures caractéristiques au POM. En ajoutant un cycle aromatique entre l'espaceur et le dendron, nous espérons améliorer la résolution de la texture et obtenir une image caractéristique d'une phase colonnaire.

La synthèse consistant à insérer un cycle aromatique supplémentaire au point focal du dendron débute par une estérification entre l'acide **11** et le 4-hydroxybenzaldéhyde en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec afin d'obtenir l'aldéhyde **32**. Une oxydation de la fonction aldéhyde en présence de NaClO₂ et de H₂NSO₃H dans un mélange THF/H₂O (3 : 1) conduit à l'acide **33**. Cependant, le composé **33** n'a pu être isolé suite à des problèmes de purification. Néanmoins, il a été engagé dans la réaction suivante, en espérant que la purification sur CC permettra d'éliminer l'impureté. Par conséquent, une estérification entre l'acide **33** et le 11-azidoundécanol en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ conduit à l'azoture **34**. Malheureusement, malgré les tentatives de purifications, l'impureté persiste (Schéma 4.1).

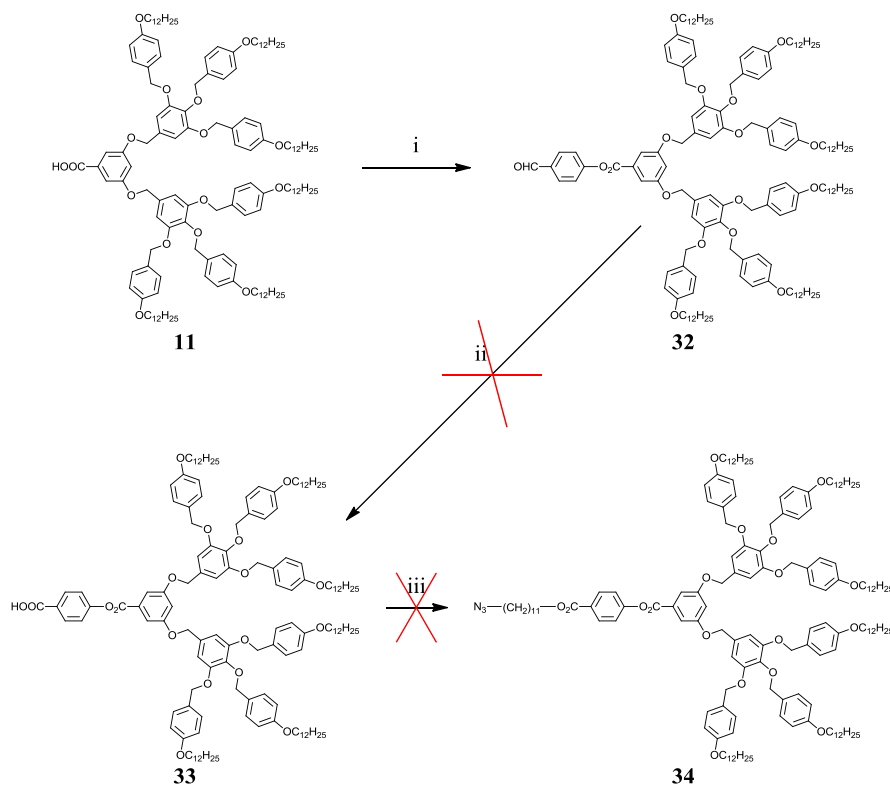


Schéma 4.1 i) CH₂Cl₂, 4-hydroxybenzaldéhyde, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., une nuit, 67 %, ii) THF/H₂O (3 : 1), NaClO₂, H₂NSO₃H, t.a., 1h, « 85 % », iii) CH₂Cl₂, 11-azidoundécanol, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., 24h, « 34 % ».

Afin de palier au problème d'impureté survenu lors de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde en acide, une autre voie de synthèse a été mise en place.

4.3.2 Nouvelle voie de synthèse du dérivé azoture

4.3.2.1 Synthèse de l'espaceur 4-(11-azidoundécanoxy)phénol

Etant donné que l'insertion du cycle aromatique supplémentaire au niveau du dendron a échoué, une seule possibilité s'offre à nous : l'insertion au niveau de l'espaceur. Par conséquent, un nouvel espaceur a été synthétisé.

La synthèse débute avec la protection complète de l'acide 4-hydroxybenzoïque en présence de TBDMSCl, de Et₃N et de DMAP dans du CH₂Cl₂ sec afin d'obtenir le composé **35**. Puis, une déprotection sélective de **35** en présence d'acide acétique glacial dans un mélange THF/H₂O (1 : 1) conduit à l'acide **36**. Une estérification entre l'acide **36** et le 11-azidoundécanol en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec amène au composé **37**. Finalement, une déprotection de **37** en présence de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O dans un mélange THF/H₂O (9 : 1) conduit au phénol **38** (Schéma 4.2).

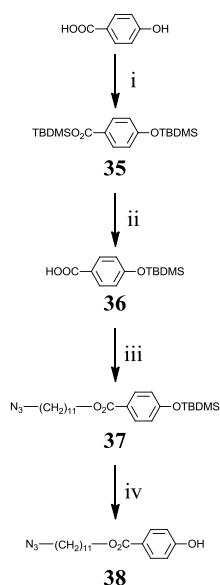


Schéma 4.2 i) CH_2Cl_2 , TBDMSCl, Et_3N , DMAP, t.a., 24h, 99 %, ii) THF/ H_2O (1 : 1), acide acétique glacial, t.a., 3h, 81 %, iii) CH_2Cl_2 , 11-azidoundécanol, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., une nuit, 47 %, iv) THF/ H_2O (9 : 1), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$, 50 °C, 24h, 95 %.

4.3.2.2 Couplage de l'espaceur et du dendron

Une réaction d'estérification entre l'acide **11** et le phénol **38** en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec conduit au composé désiré pur **34** (Schéma 4.3).

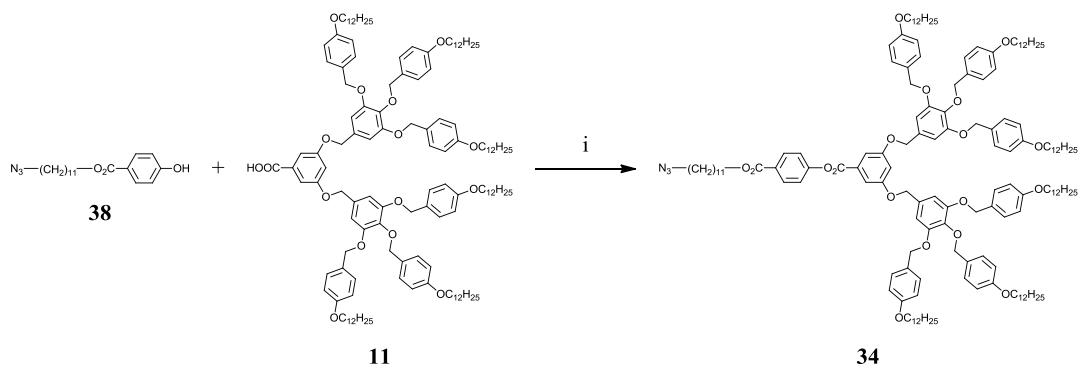


Schéma 4.3 i) CH_2Cl_2 , DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., une nuit, 75 %.

4.3.3 Dérivés alcynes des dendrons chiraux de générations zéro à deux

Les dérivés acétyléniques des dendrons poly(arylester) chiraux de génération zéro (**39**), une (**40**) et deux (**41**) ont été synthétisés par Kopp (Figure 4.5). Toutes les informations concernant la synthèse de ces dendrons figurent dans la thèse de Kopp au chapitre 3 et sous-chapitre 5.2.

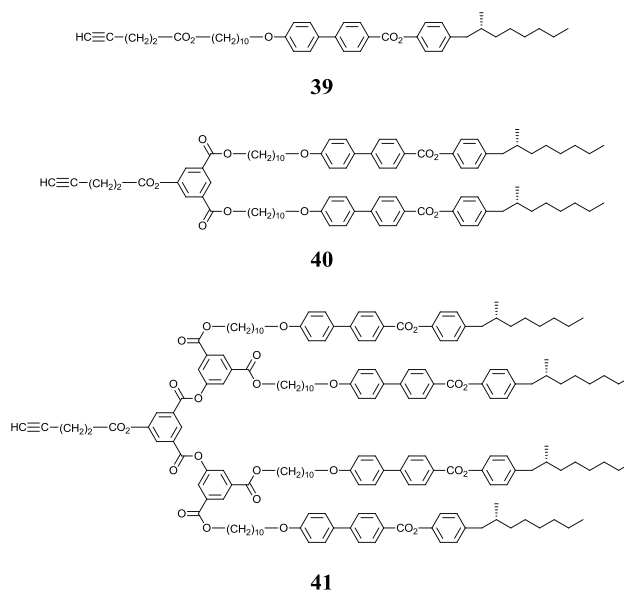


Figure 4.5 Structures des dérivés acétyléniques du dendron poly(arylester) chiral de la génération zéro à deux. Tous ces composés ont été synthétisés par Kopp.

4.3.4 Synthèse des dendrimères Janus chiraux

Les mêmes conditions réactionnelles que pour les dendrimères du chapitre 3 ont été appliquées, à savoir l'utilisation d'un complexe de Cu(I) au lieu de la génération in situ du Cu(I) par réduction de Cu(II)SO₄ avec du NaAsc.

Les trois dendrimères ont été synthétisés en suivant une procédure générale. La réaction de cycloaddition entre les alcynes **39** à **41** et l'azoture **34** en présence de [Cu(CH₃CN)₄(PF₆)] dans un mélange THF/H₂O (9 : 1) conduit aux composés **29** à **31** (Schéma 4.4).

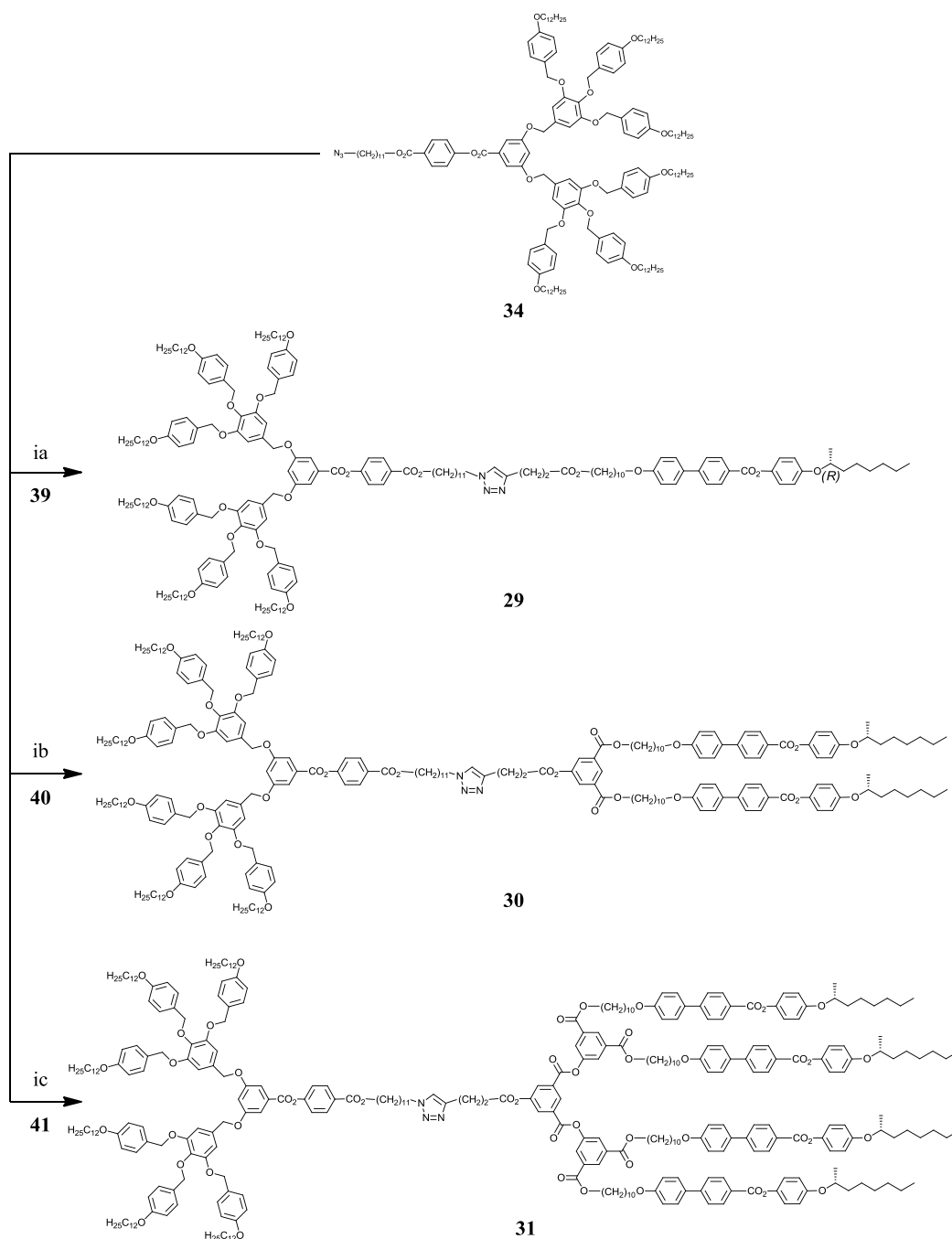


Schéma 4.4 i) THF/H₂O (9 : 1), [Cu(CH₃CN)₄(PF₆)], t.a., une nuit, 50 % (ia), 88 % (ib), 24 % (ic).

Par spectroscopie RMN-¹H, il est possible de discerner clairement les deux structures dendritiques présentes et ainsi d'attribuer les résonances de tous les protons. Un agrandissement de la région aromatique permet de déterminer également la résonance typique du cycle triazole (Figure 4.6 et 4.7).

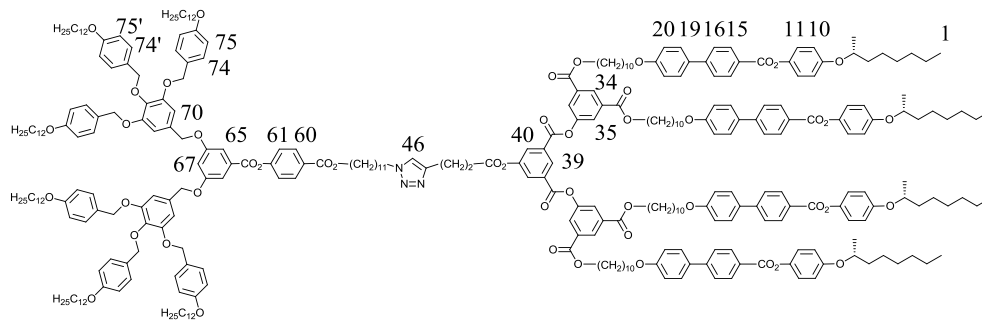


Figure 4.6 Structure du dendrimère **31** et attribution des carbones aromatiques.

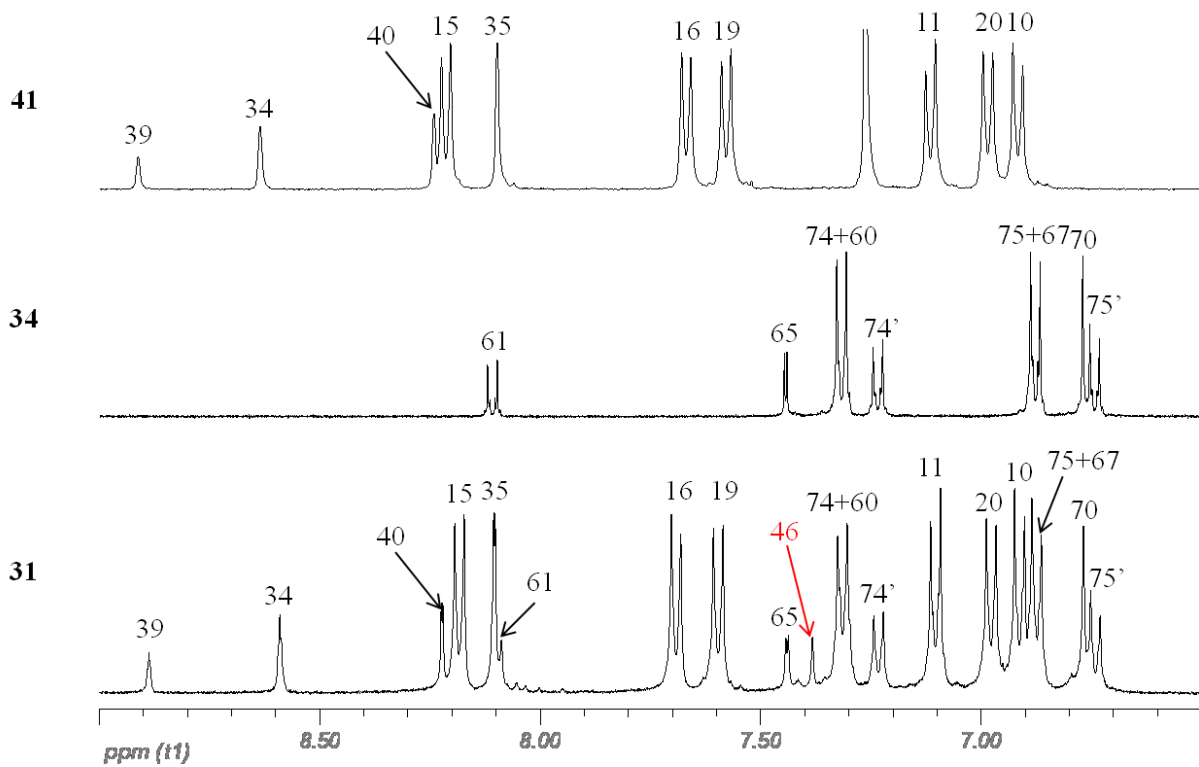


Figure 4.7 Comparatif des agrandissements des régions aromatiques des spectres RMN-¹H 400 MHz de l'alcyne **41**, de l'azoture **34** et du dendrimère **31**.

4.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes des intermédiaires ainsi que des dendrimères ont été étudiées par POM et DSC avec un gradient de température de 10 °C/min. Les transitions de phases, les températures ainsi que les enthalpies sont compilées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Températures et enthalpies de transition des dendrons poly(benzyléther) et poly(arylester) chiraux ainsi que des dendrimères Janus chiraux.

Composés	Tg [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
32	31	G \rightarrow Col _h	60	3,4
		Col _h \rightarrow I		
34	52	G \rightarrow Col _h	71	4,5
		Col _h \rightarrow I		
39	-	Cr \rightarrow SmX*	62	35,6
		SmX* \rightarrow SmC*	75	0,1
		SmC* \rightarrow SmA*	88	0,2
		SmA* \rightarrow I	105	4,5
40	-	Cr \rightarrow SmA*	108	49,6
		SmA* \rightarrow I	121	10,4
41	-	Cr \rightarrow SmA*	88	22,3
		SmA* \rightarrow I	141	17,6
29	-	Cr \rightarrow I	64	56,7
30	52	G \rightarrow M	85	6,9
		M \rightarrow I		
31	89	G \rightarrow SmA*	104	8,2
		SmA* \rightarrow I		

Tg : température de transition vitreuse, SmA* : phase smectique A chirale ; SmC* : phase smectique C chirale ; SmX* : phase smectique chirale indéterminée ; I : liquide isotrope ; Cr ; solide cristallin ; G : solide vitreux ; Col_h : phase colonnaire hexagonale (symétrie p6mm) ; M : phase indéterminée. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les précurseurs mésomorphes chiraux **39** à **41** présentent un comportement lamellaire chiral. Les observations au POM des composés **40** et **41** mettent en évidence de belles textures caractéristiques des phases smectiques A (coniques focales et zones homéotropes) (Figure 4.8).

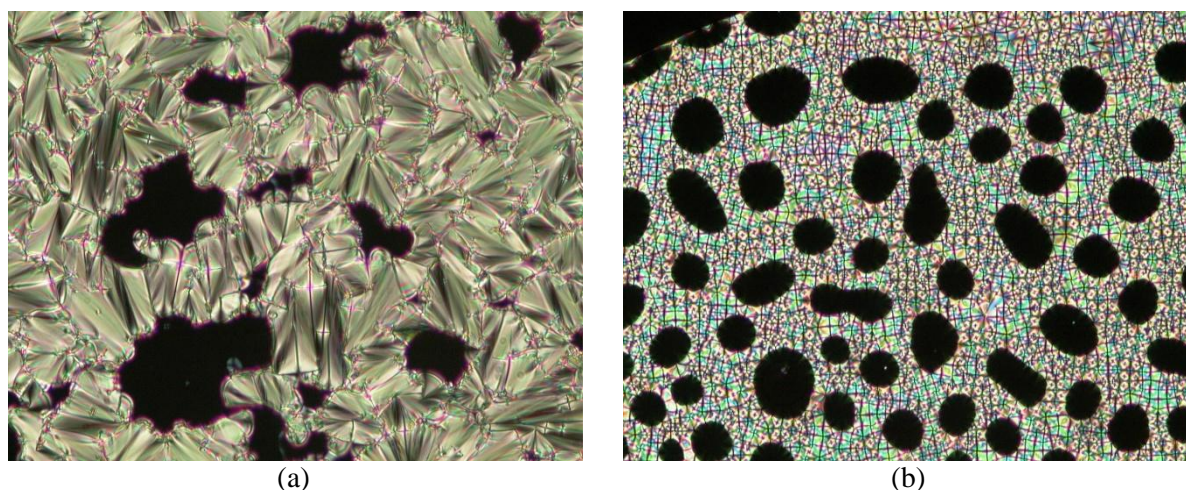


Figure 4.8 Textures en coniques focales et zones homéotropes de la phase smectique A chirale (SmA*) de (a) **40** à 116 °C et de (b) **41** à 123 °C.

Les propriétés mésomorphes des dendrimères Janus sont cohérentes avec les structures des dendrons utilisés. Seul le dendrimère **29** est particulier, car même si les précurseurs présentaient un comportement liquide-cristallin, celui-ci n'est étrangement pas mésomorphe. En ce qui concerne les dendrimères **30** et **31**, un comportement mésomorphe est clairement détecté au POM comme en DSC. Cependant, le dendrimère **30** ne présente pas de textures caractéristiques, et par conséquent, il nous a été impossible de définir la nature de la phase observée (Figure 4.9). Nous pouvons émettre l'hypothèse, en vue de ce qui est connu pour les composés Janus, que la phase observée peut être de la même nature que celle présentée par le dendron prioritaire. A savoir le dendron poly(benzyléther) de deuxième génération, promoteur de phases colonnaires. A l'inverse, le dendrimère **31** présente une texture en coniques focales et zones homéotropes, typique d'une phase smectique A (Figure 4.10). Cette observation est cohérente par rapport à la structure du composé. En effet, les deux hémidendrimères étant de même génération, c'est le dendron contenant des mésogènes qui dicte l'arrangement supramoléculaire.



Figure 4.9 textures non définies de la phase M présentée par **30** à 79 °C.

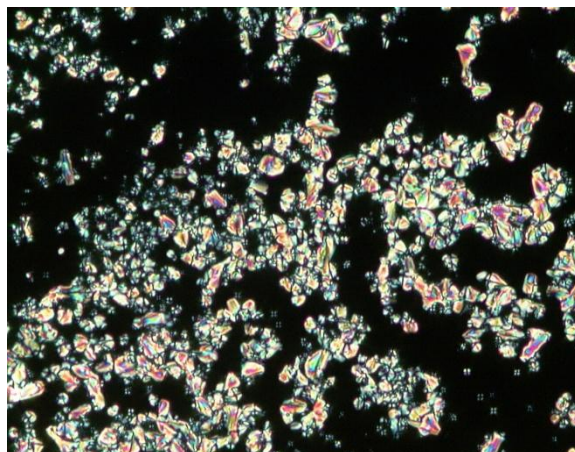


Figure 4.10 Textures en coniques focales et zones homéotropes de la phase smectique A chirale (SmA*) présentée par **31** à 98 °C.

4.5 Conclusions

Par ce travail, nous avons démontré que la réaction click est applicable à divers types de dendrimères liquides-cristallins dont l'architecture et le comportement mésomorphe sont différents. Par conséquent, trois dendrimères Janus ont été synthétisés avec succès et une étude de leurs propriétés a permis de confirmer certaines hypothèses sur ce genre de composés. De plus, la mise en pratique de cette nouvelle réaction nous a permis de maîtriser les conditions réactionnelles spécifiques aux dendrimères liquides-cristallins. L'idée étant : d'une part, d'augmenter la complexité des structures avec lesquelles la chimie click sera utilisée et, d'autre part, l'utilisation de la click non pas comme couplage final, mais comme couplage intermédiaire lors de la montée en génération d'un dendrimère, remplaçant ainsi l'estérification ou l'éthérification par la cycloaddition 1,3-dipolaire.

Chapitre 5

Synthèse et caractérisations du dendrimère poly(benzyltriazole)

5.1 Introduction

Après avoir décrit le concept de la chimie click catalysée au Cu^{I} , Sharpless, en collaboration avec Hawker, a démontré en 2004 la viabilité de cette approche pour construire diverses structures dendritiques à des fins industrielles. Utilisant la méthode convergente (Figure 5.1), il synthétisa plusieurs nouvelles séries de dendrimères constitués de cycles triazoles.^[94]

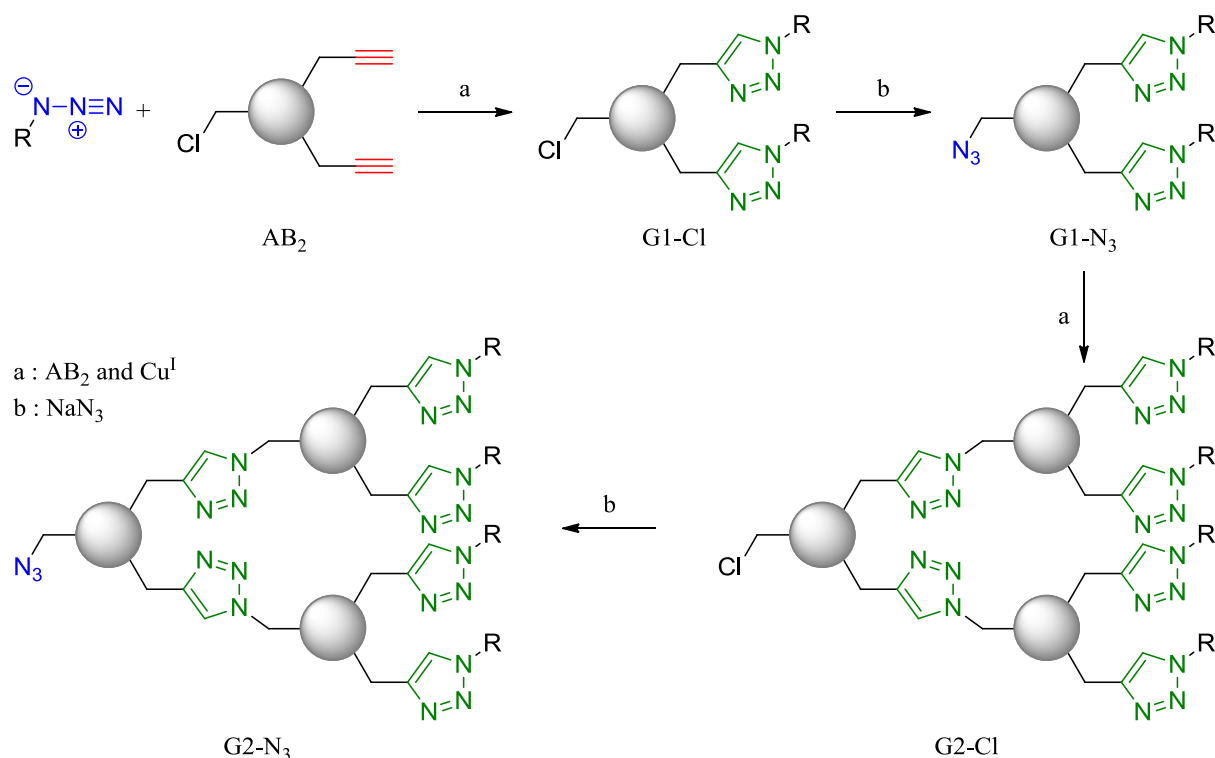


Figure 5.1 Premier exemple de dendrimères clickés synthétisés par la voie convergente.^[95]

D'autre part, Hawker utilisa également l'approche divergente afin de synthétiser des dendrimères clickés.^[96, 97] La chimie click réduit le risque de défauts au sein de la structure dendritique.

Finalement, Malkoch entreprit la synthèse de dendrimères clickés possédant une périphérie réactive (Figure 5.2).^[98] Cette dernière synthèse est similaire à celle employée par Majoral pour la construction de dendrimères phosphorés.^[99, 100]

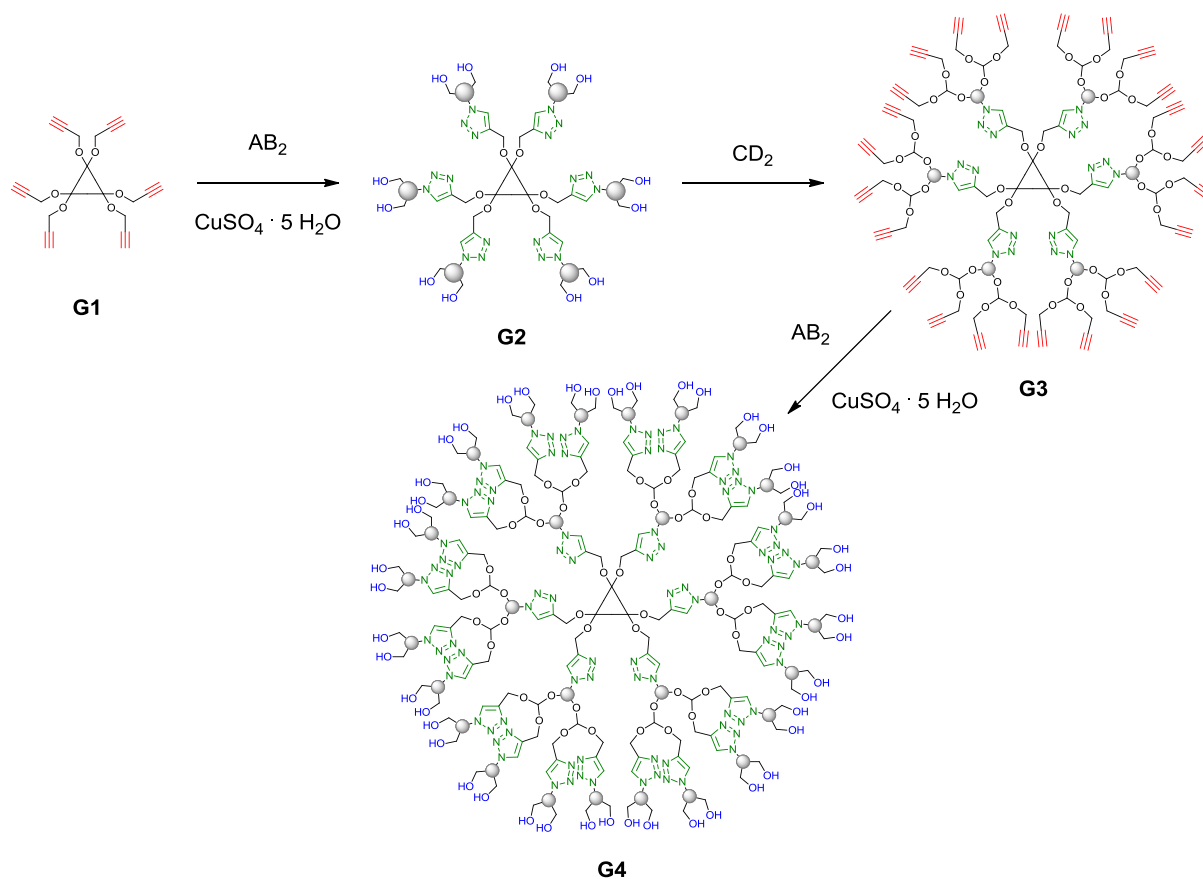


Figure 5.2 Synthèse divergente accélérée de dendrimères basés sur des systèmes AB_2 et CD_2 .^[98]

5.2 Objectifs

En vue des résultats prometteurs lors des synthèses de dendrimères Janus par couplage click, il nous a paru logique d'utiliser cette méthodologie tout en augmentant la complexité des réactions. Dans ce chapitre, nous passerons d'une réaction click terminale et linéaire à l'application de cette dernière de manière multiple et itérative. Par conséquent, une nouvelle série de dendrimères liquides-cristallins est synthétisée. La structure hémidendritique est basée sur un motif du type poly(benzyltriazole) possédant à sa périphérie des mésogènes cyanobiphényles. Un comparatif des propriétés mésomorphes entre les familles poly(benzyletriazoles) et leurs homologues poly(arylesters) permettra de mettre en lumière les possibles influences des hétérocycles triazoles. Cette nouvelle famille sera engagée pour la synthèse par click terminale de dendrimères Janus (Figure 5.3) et de dendrimères entièrement clickés (Figure 5.4).

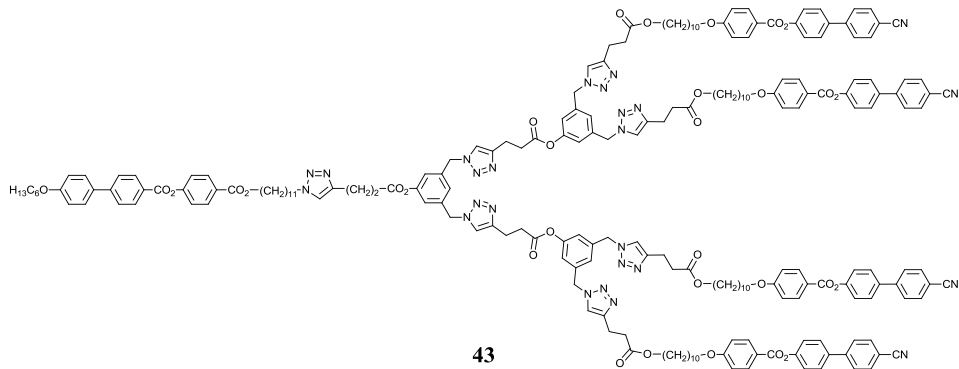
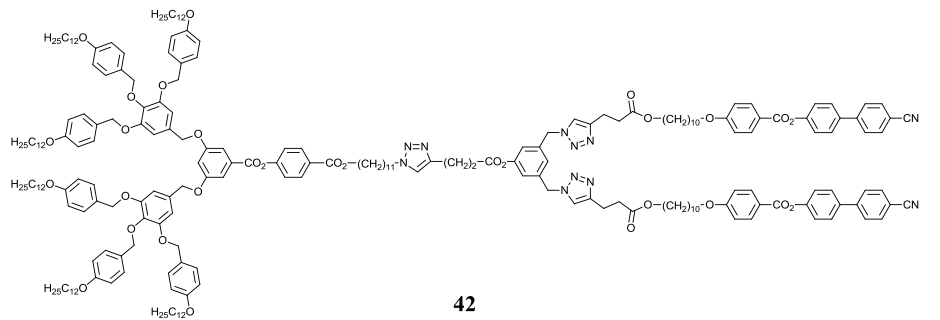


Figure 5.3 Dendrimères Janus.

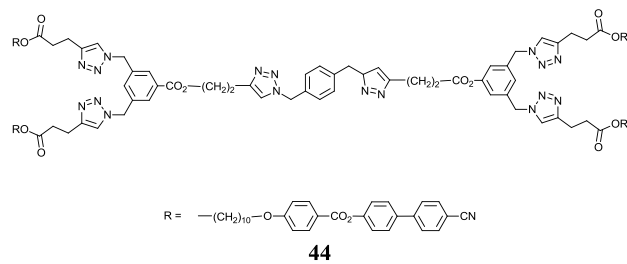


Figure 5.4 Dendrimère symétrique.

5.3 Synthèses

5.3.1 Synthèse du dendrimère poly(benzyltriazoles) de deuxième génération portant des mésogènes cyanobiphényles

La synthèse de ce dendrimère suit une méthodologie convergente constituée de cycloadditions 1,3-dipolaire de Huisgen et d'estérifications.

5.3.1.1 Synthèse du cœur AB₂ 3,5-diméthylazoturephénol

Initialement, la synthèse du cœur suivait une voie décrite par Katritzky en 2006,^[101] mais dû à des problèmes de reproductibilité lors de la réduction du diméthyl 5-hydroxyisophthalate en présence de LiAlH₄ dans du THF sec afin d'obtenir le (5-hydroxy-1,3-phenylene)diméthanol **45**, une autre voie a été ensuite appliquée. Elle fait intervenir l'acide 5-hydroxyisophthalique en présence d'une solution 1M de borane dans du THF. Une bromation de l'alcool **45** par HBr 30 % dans de l'acide acétique glacial permet d'obtenir le composé dibromé **46** désiré. Finalement, le diazoture **47** correspondant est obtenu par substitution des atomes de brome de **46** par NaN₃ dans de l'acétonitrile (Schéma 5.1).

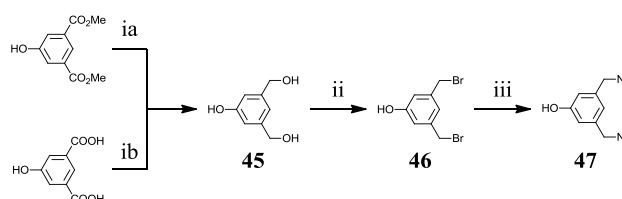


Schéma 5.1 ia) THF, LiAlH₄, t.a., 3h, 93 %, ib) THF, BH₃-THF 1M, reflux, une nuit, quant. ii) CH₃COOH, HBr 30 %, t.a., 72h, 62 %, iii) CH₃CN, NaN₃, 70 °C, 48h, quant.

Remarque : La réaction de bromation de **45** à **46** s'avère être particulière. En effet, il s'agit de deux réactions à la suite. Premièrement, l'acide acétique en large excès est estérifié sur les deux fonctions alcools benzyliques. Deuxièmement, les bromures de l'acide bromohydrique substituent les groupements acétyles, qui s'avèrent être de meilleurs groupes partants que l'hydroxy. Un suivi de la réaction par spectroscopie RMN ¹H est nécessaire afin de déterminer la proportion de produits intermédiaires. Des résonances aromatiques caractéristiques permettent de prouver la transformation du diol **45** en dibromure **46**. L'extinction du triplet A et l'apparition du triplet K en est un bon exemple (Figure 5.5).

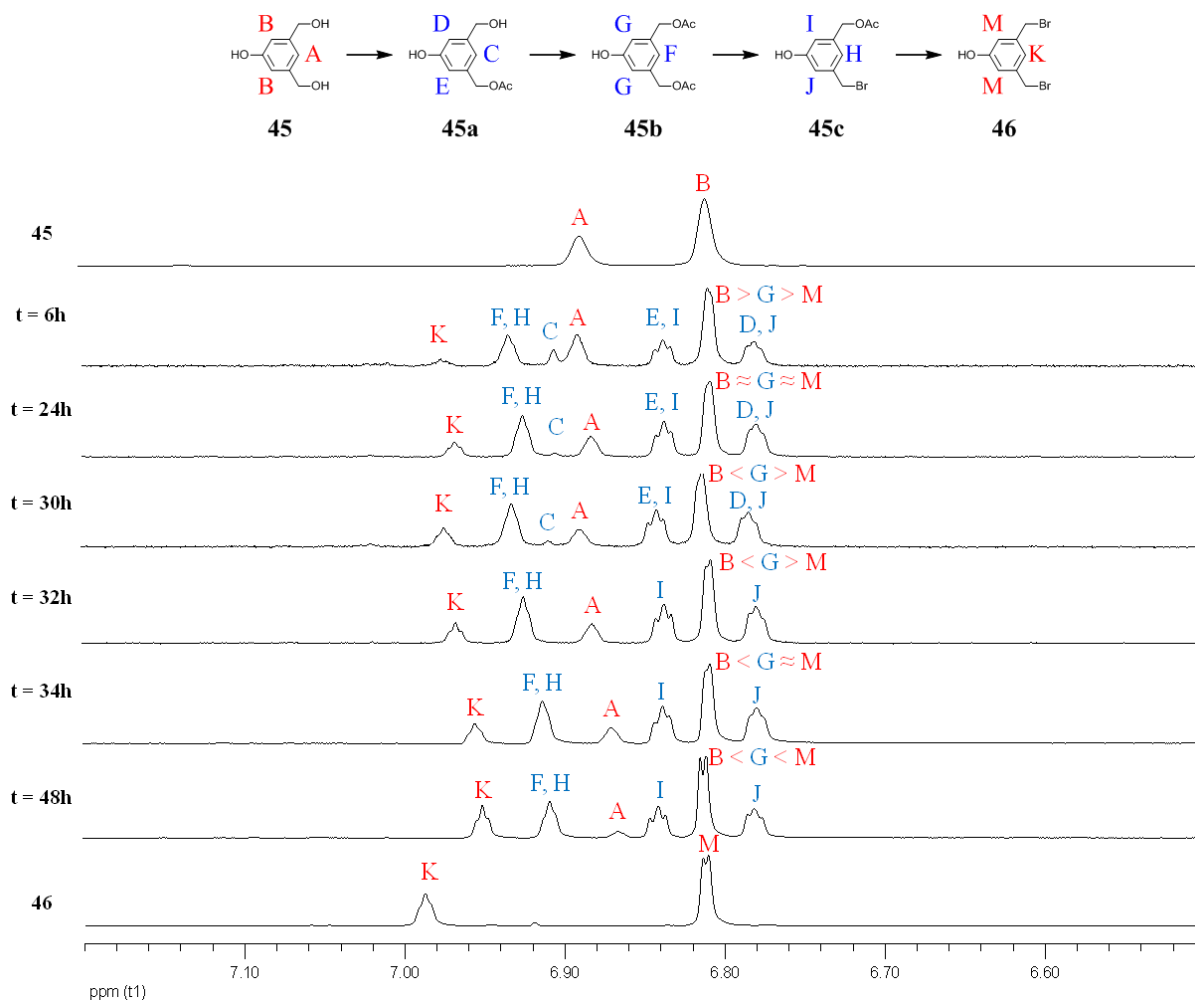


Figure 5.5 Suivi par spectroscopie RMN ^1H de la réaction de bromation de **45**.

5.3.1.2 Adaptation du mésogène cyanobiphényle pour la réaction click

Cette étape consiste à amener une fonction alcyne terminale au mésogène cyanobiphényle synthétisé précédemment. Par conséquent, une réaction d'estérification entre l'alcool **18** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec permet d'obtenir l'alcyne désiré **48** (Schéma 5.2).

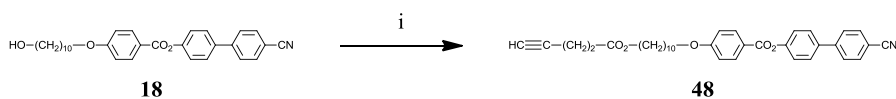


Schéma 5.2 CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, t.a., 24h, 79 %.

5.3.1.3 Synthèse de la première génération

La montée en génération consiste en une double réaction click dans les conditions standards, soit l'obtention de l'entité catalytique par réduction in situ de Cu(II) en Cu(I) par de l'ascorbate de sodium (NaAsc).^[102, 103] Le phénol **49** est obtenu par réaction click entre le diazoture **47** et l'alcyne **48** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et de NaAsc dans un mélange THF/ H_2O (9 : 1). Une estérification entre le phénol précédemment obtenu et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'alcyne **50** (Schéma 5.3).

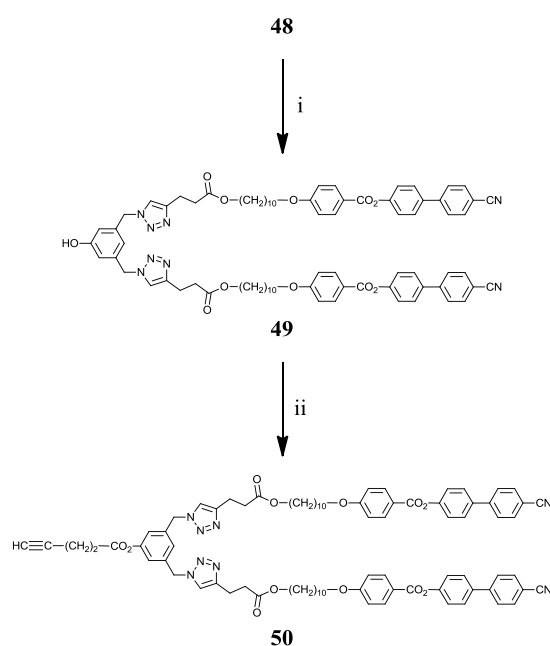


Schéma 5.3 i) THF/ H_2O (9 : 1), **47**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaAsc, t.a., une nuit, quant., ii) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., 24h, quant.

5.3.1.4 Synthèse de la deuxième génération

Une réaction click entre le diazoture **47** et l'alcyne de première génération **50** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et de NaAsc dans un mélange THF/ H_2O (9 : 1) amène au phénol **51**. Puis l'alcyne **52** est obtenu par estérification entre le phénol **51** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec (Schéma 5.4).

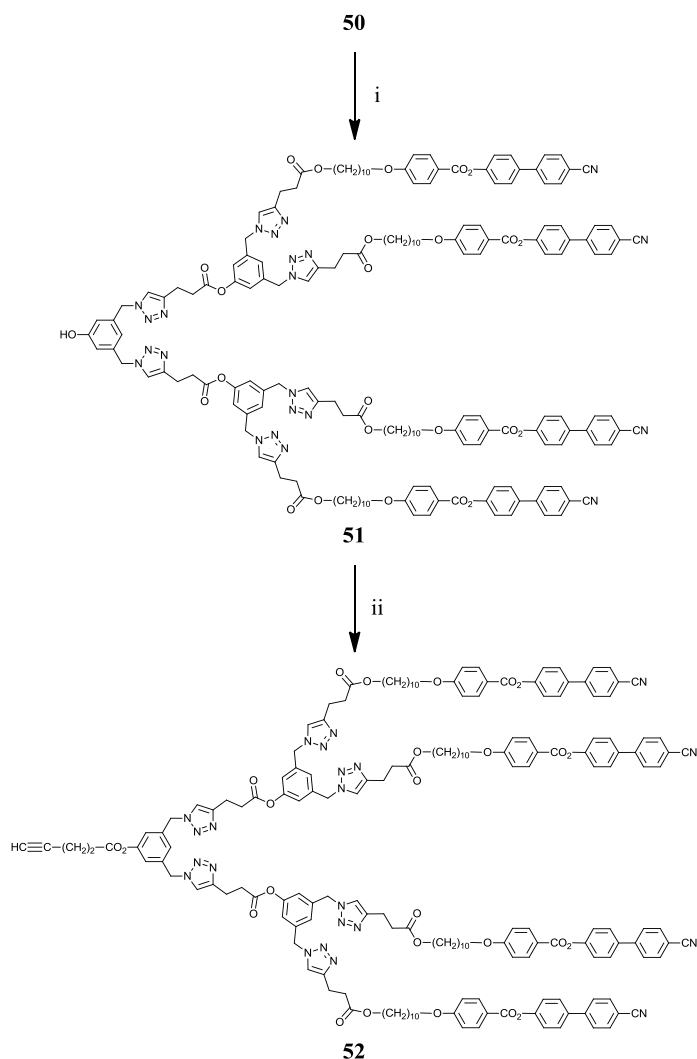


Schéma 5.4 i) THF/H₂O (9 : 1), 47, CuSO₄ · 5 H₂O, NaAsc, t.a., une nuit, 72 %, ii) CH₂Cl₂, acide 4-pentynoïque, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., 24h, 71 %.

Comme pour les synthèses par click terminales de dendrimères Janus (Chapitre 3), la spectroscopie RMN-¹H s'avère être un outil indispensable afin d'identifier la structure des composés obtenus. En effet, les résonances caractéristiques du proton acétylénique ainsi que ceux en position α et β de l'alcyne permettent de définir la génération du dendron (Figure 5.6). Les analyses spectroscopiques des différents intermédiaires, du mésogène à la deuxième génération, ont permis de mettre en évidence des shifts de ces résonances. En plus des shifts observés lors de la formation de l'hétérocycle 1,2,3-triazole, d'autres apparaissent clairement. Ces derniers concernent des protons chimiquement identiques, à la seule différence qu'ils sont positionnés dans des générations différentes. Étant donné que l'éclatement des signaux est suffisant, il est même possible d'attribuer ces protons à une génération bien précise. Comme la structure est basée sur un motif AB₂, le nombre de branches double à chaque génération, du cœur vers la périphérie. Par conséquent, les intégrales des résonances de ces protons doublent à chaque génération pour obtenir une suite du type [1,2,4,8,...] (Figure 5.7). Les protons des cycles triazoles sont également un bon contrôle de la génération, un singulet pour

la première, deux pour la deuxième et ainsi de suite. Néanmoins, dû aux recouvrements entre les résonances aromatiques et triazoles, il est souvent difficile de déterminer clairement les résonances des triazoles (Figure 5.8).

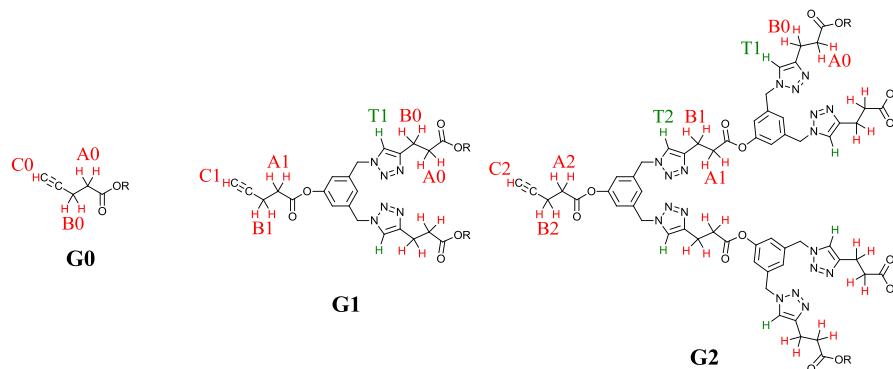


Figure 5.6 Structures générales des dendrimères poly(benzyletriazoles) de la génération zéro à la deuxième et mise en évidence des protons étudiés lors des analyses par spectroscopie RMN- ^1H .

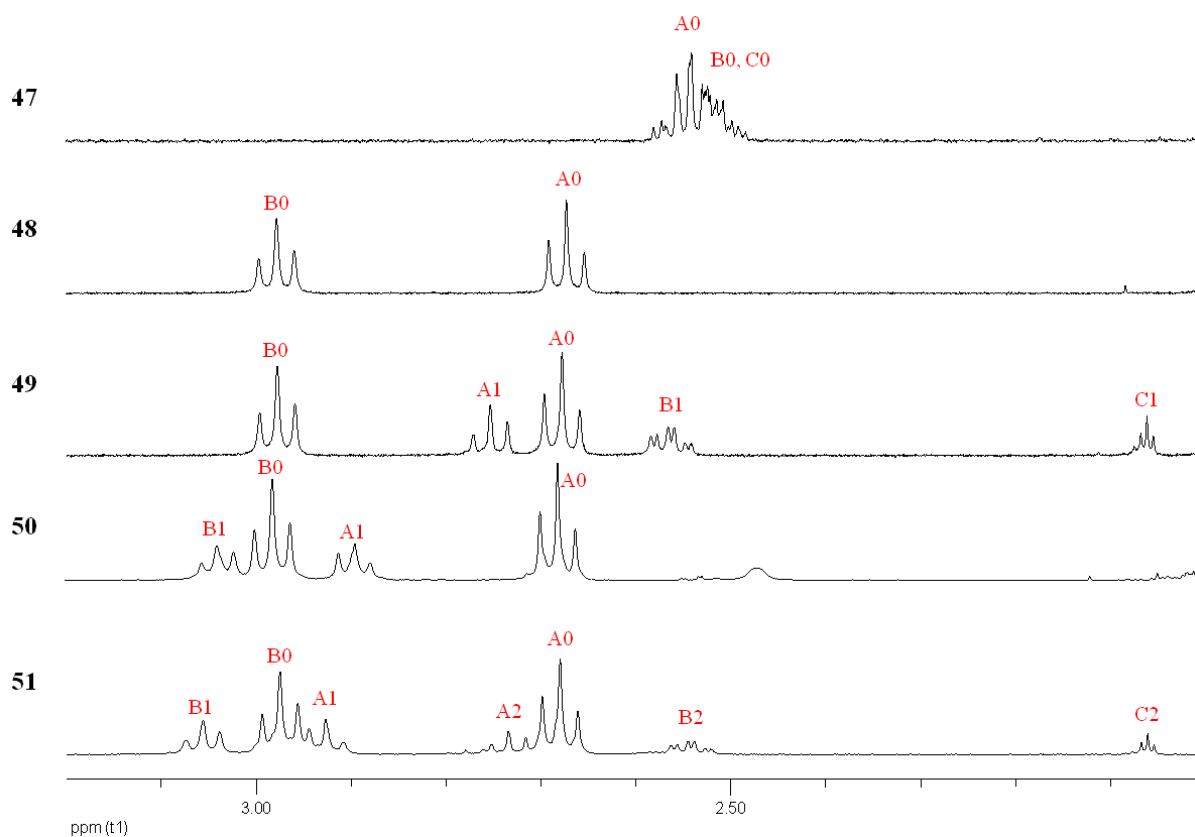


Figure 5.7 Mise en évidence des shifts des résonances des protons acétyléniques ainsi que des CH_2 en positions α et β de l'alcyne ou du triazole en fonction de la génération.

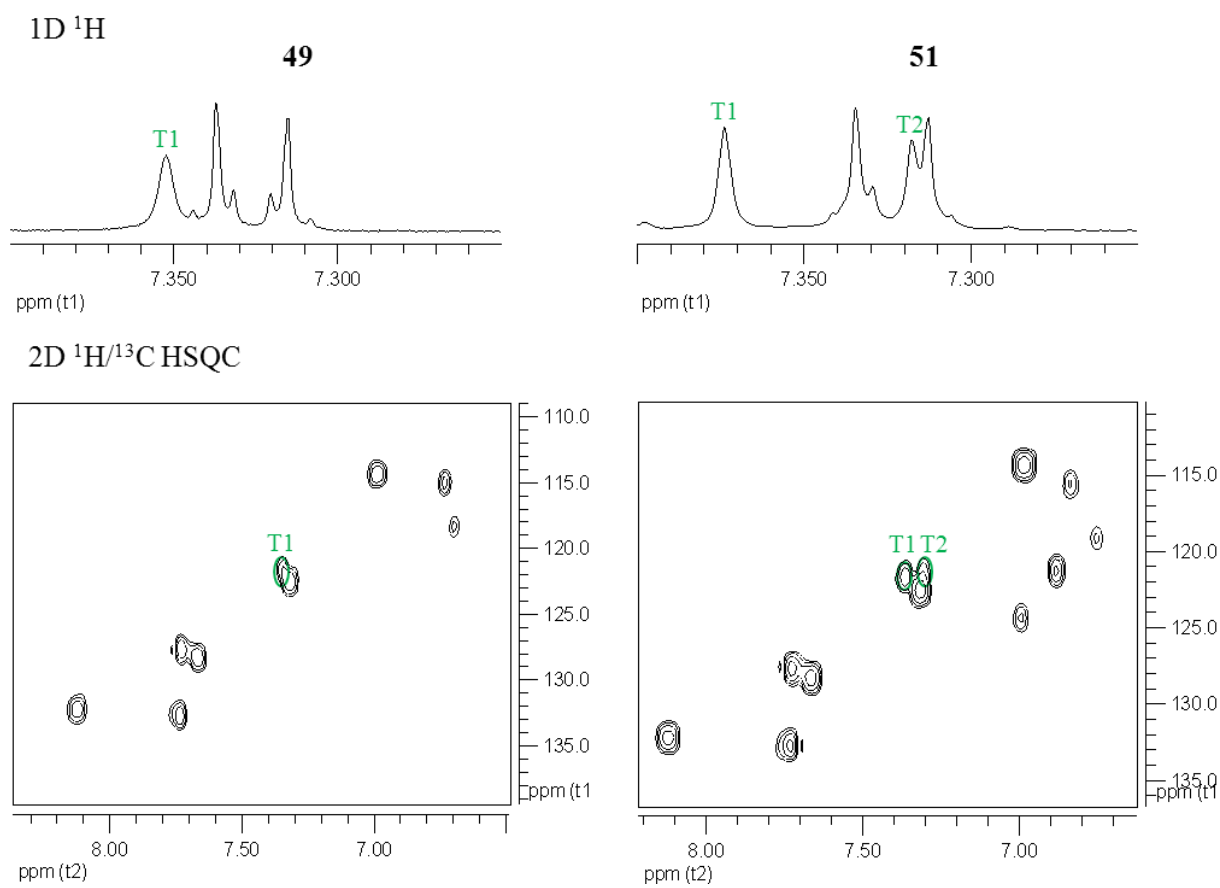


Figure 5.8 Spectres RMN ^1H 400 MHz (CD_2Cl_2) (en haut) et HSQC 400 MHz (CD_2Cl_2) (en bas) des régions aromatiques de **49** et **51** afin de mettre en évidence les résonnances des protons triazoles T1 et T2.

5.3.2 Synthèse du mésogène azoture

Afin d'obtenir un dendrimère Janus poly(benzyltriazole) de deuxième génération couplé à un mésogène, il a fallu synthétiser un mésogène sur mesure. Basé sur la synthèse du mésogène chiral synthétisé par Goodby, notre mésogène est construit linéairement, sans centre asymétrique ni ramification latérale. La première étape consiste à protéger la fonction acide de l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique en le faisant réagir avec du H_2SO_4 conc. dans du MeOH afin d'obtenir le composé **53**. Puis une étherification de Williamson entre **53** et du 1-bromohexane en présence de K_2CO_3 sec dans un mélange DMF/THF (5 : 1) conduit au composé **54**. Une saponification de **54** en présence de KOH dans du MeOH amène à l'acide **55**. Finalement une estérification entre **55** et **38** en présence de DPTS, d'EDC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'azoture **56** (Schéma 5.5).

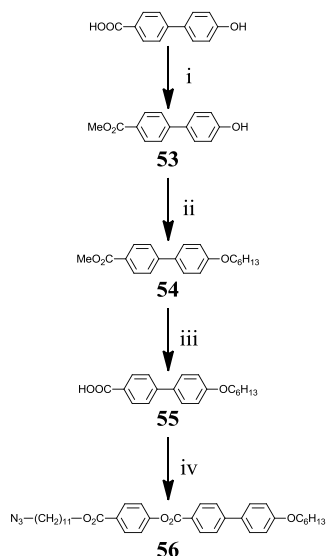


Schéma 5.5 i) MeOH, H₂SO₄ conc., 65 °C, 4h, 86 %, ii) DMF/THF (5 : 1), 1-bromohexane, K₂CO₃ sec, 74 °C, une nuit, 84 %, iii) MeOH, KOH, reflux, une nuit, 96 %, iv) CH₂Cl₂, **38**, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., une nuit, 78 %.

5.3.3 Synthèse des dendrimères Janus

Deux dendrimères Janus sont synthétisés. Le composé **42** est obtenu par couplage click entre le dérivé acétylénique du dendron poly(benzyltriazoles) de première génération **50** et le dérivé azoture du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération **34** en présence de CuSO₄ · 5 H₂O et de NaAsc dans un mélange THF/H₂O (9 : 1). Selon la même méthode, le composé **43** est obtenu (Schéma 5.6 et 5.7).

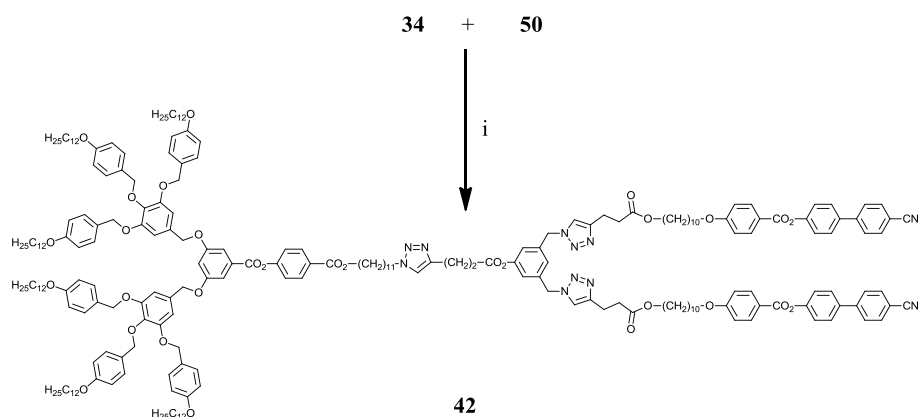


Schéma 5.6 i) THF/H₂O (9 : 1), CuSO₄ · 5 H₂O, NaAsc, t.a., une nuit, 70 %.

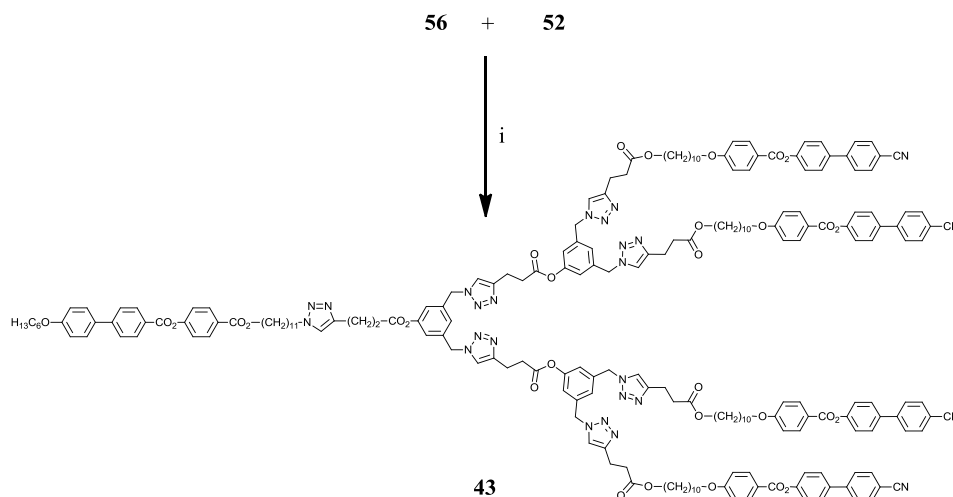


Schéma 5.7 i) THF/H₂O (9 : 1), CuSO₄ · 5 H₂O, NaAsc, t.a., une nuit, 62 %.

Malgré la complexité de la structure, une étude approfondie en spectroscopie RMN a permis l'attribution complète des composés **42** et **43**. Ci-dessous, les spectre RMN-¹H de **42** (Figure 5.9 et 5.10).

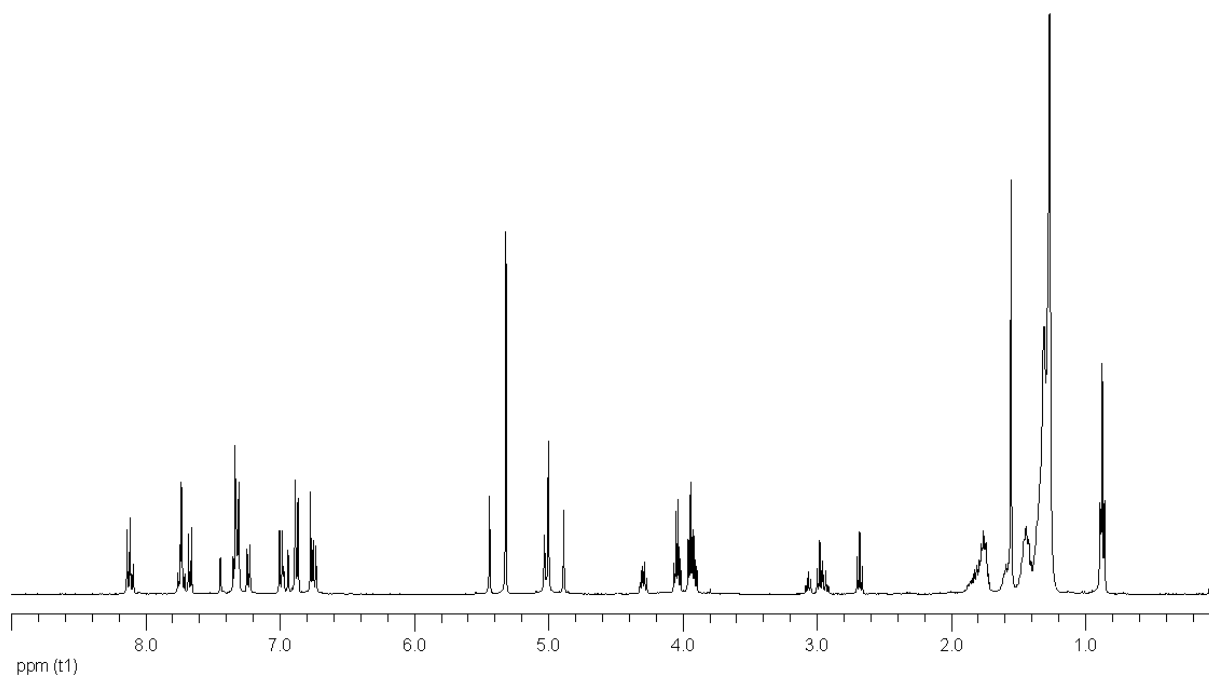


Figure 5.9 Spectre RMN-¹H 400 MHz (CD₂Cl₂) du dendrimer **42**.

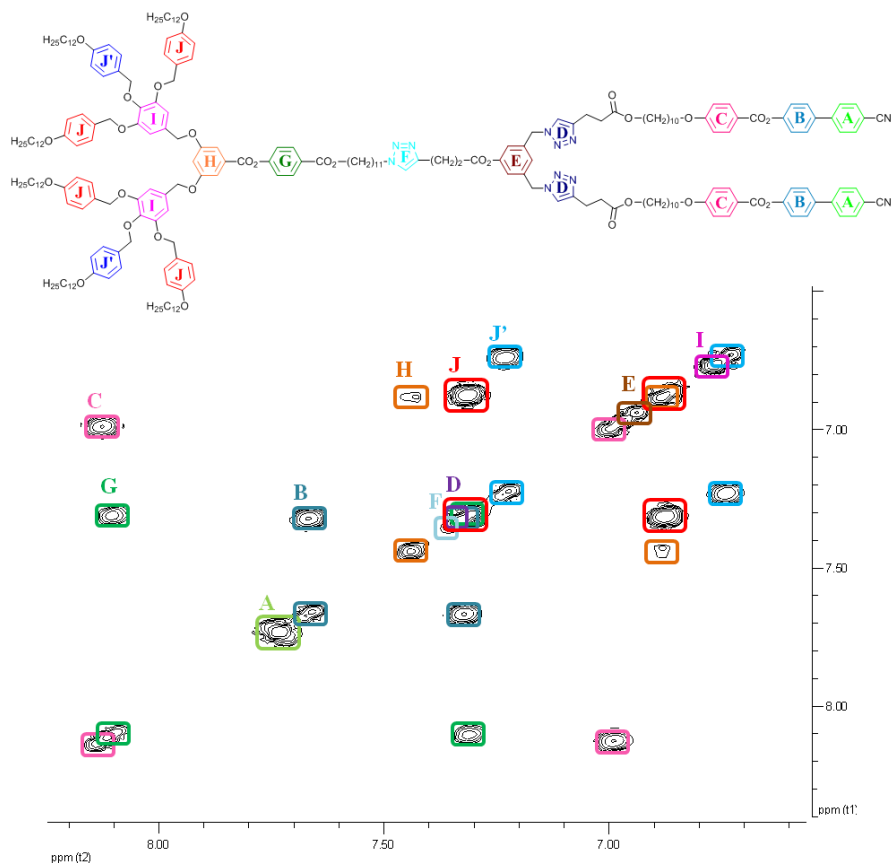


Figure 5.10 Attribution de tous les cycles aromatiques de **42** par spectroscopie RMN-¹H 400 MHz (CD₂Cl₂) 2D-homonucléaire COSY.

5.3.4 Synthèse du dendrimère symétrique

Premièrement, il est nécessaire de choisir un cœur symétrique possédant deux fonctions azotures. Dans cette optique, le 1,4-bis(azidométhyl)benzene **57** a été obtenu en faisant réagir du 1,4-bis(bromométhyl)benzene avec NaN₃ dans du DMSO. Puis une réaction click entre **50** et **57** en présence de CuSO₄ · 5 H₂O et de NaAsc dans un mélange THF/H₂O (9 : 1) conduit au dendrimère **44** (Schéma 5.8).

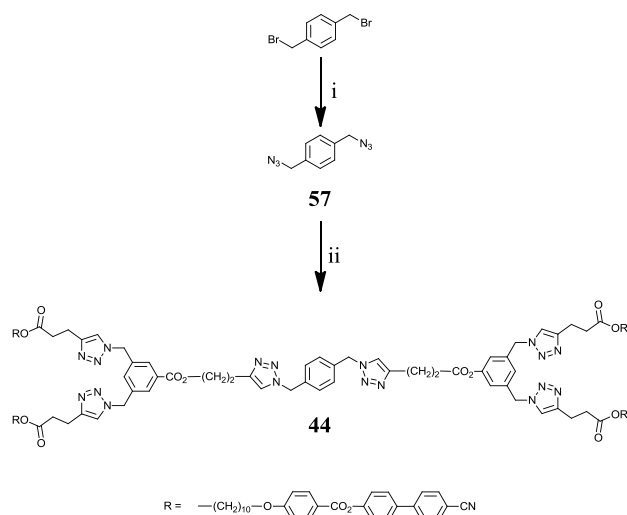


Schéma 5.8 i) DMSO, NaN_3 , t.a., 24h, quant., ii) THF/ H_2O (9 : 1), **50**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaAsc, t.a., une nuit, 62 %.

Malgré deux tentatives de purification par colonne ouverte (SiO_2), une impureté indéterminée persiste, comme le prouve les spectres RMN DOSY et MALDI (Figure 5.11).

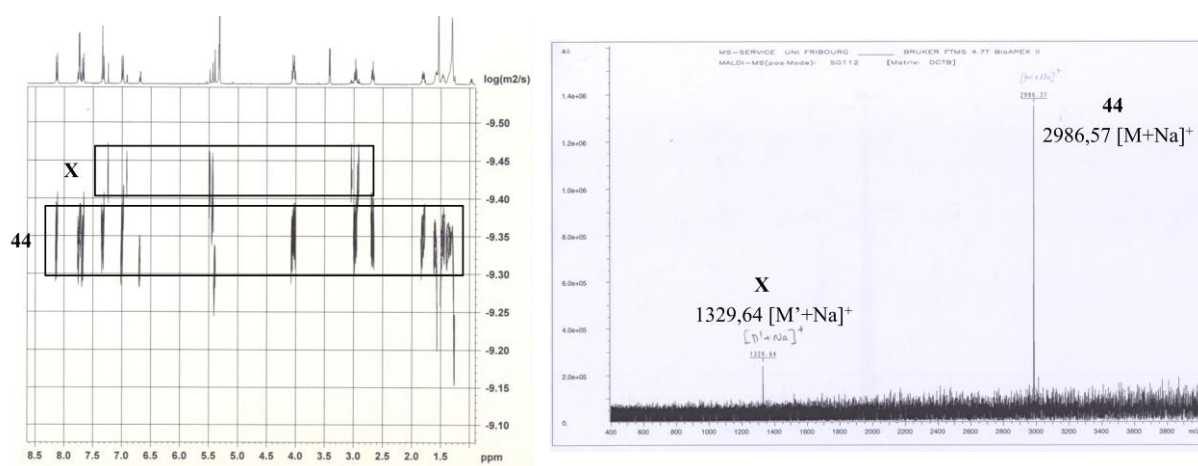


Figure 5.11 Spectres RMN DOSY de **44** (à gauche) et MALDI (à droite).

5.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrons poly(benzyltriazoles) ainsi que tous leurs dérivés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), à un gradient de 10 °C/min. Les différentes mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures de températures et d'enthalpie de transition de tous les composés mésomorphes sont rassemblées dans les Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Températures et enthalpies de transitions des dendrons poly(benzyletriazoles) ainsi que des dendrimères Janus.

Composés	Tg [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
48	-	Cr \rightarrow N	73	67,4
		N \rightarrow I	167	0,5
49	-	Cr \rightarrow SmA	37	25,1
		SmA \rightarrow I	196	7,7
50	-	Cr \rightarrow SmA	26	4,3
		SmA \rightarrow I	168	7,6
51	-	Cr \rightarrow SmA	44	36,0
		SmA \rightarrow I	202	17,0
52	33	G \rightarrow SmA		
		SmA \rightarrow I	187	19,3
38	52	G \rightarrow Col _h		
		Col _h \rightarrow I	71	4,5
42	?	G \rightarrow Col _h	?	?
		Col _h \rightarrow I		
56	-	Cr \rightarrow SmA	51	2,2
		SmA \rightarrow I	84	2,8
43	36	G \rightarrow SmA		
		SmA \rightarrow I	190	28,8

Tg : température de transition vitreuse, SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope ; Cr ; solide cristallin ; N : phase nématique ; G : solide vitreux ; Col_h : phase colonnaire hexagonale (symétrie p6mm) ; Col_x : phase colonnaire de symétrie indéterminée. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les propriétés mésomorphes des dendrons de première et deuxième générations poly(benzyltriazoles) **49-52** sont en accord avec le mésogène utilisé, soit l'unité cyanobiphényle (Figure 5.12).

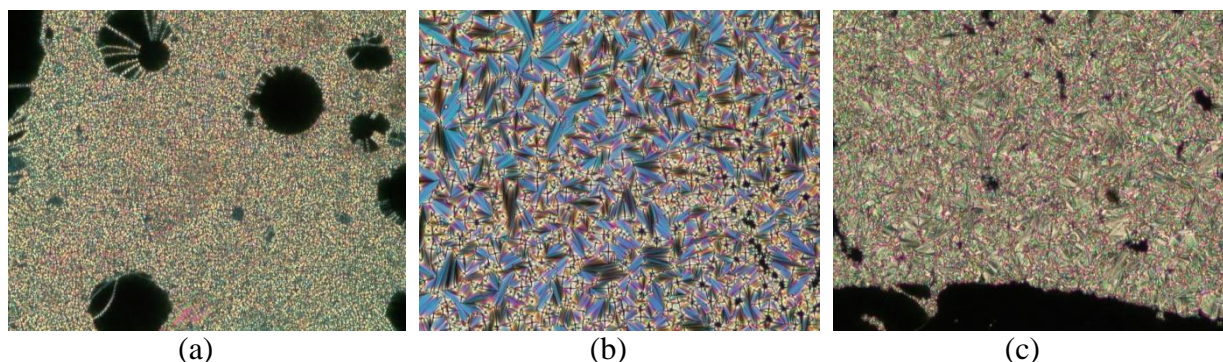


Figure 5.12 Textures en coniques focales, en (a) de la phase sméctique A (SmA) présentée par **49** à 139 °C, en (b) de la phase sméctique A (SmA) présentée par **50** à 155 °C et en (c) de la phase sméctique A (SmA) présentée par **51** à 128 °C.

Différentes formes de coniques focales sont observées lors de cette série de composés, faisant pourtant partie de la même famille dendritique. Une des raisons peut être la nature du groupement fonctionnel présent au cœur du dendron. Dans le cas des dendrons **49** et **51**, soit les photographies (a) et (c), le groupement concerné est un phénol, connu pour générer des liaisons hydrogène avec d'autres phénols. Alors que le dendron **50**, photographie (b) possède une fonction alcyne terminale. Ce phénomène a déjà été observé par Percec et al. pour des dendromésogènes du type poly(benzyléthers) possédant un groupement phénol ou acide carboxylique en leur point focal. Alors que des phases colonnaires étaient toujours observées pour ce genre de composés, ces dendrons là présentaient un comportement cubique. Percec en déduit que la nature du groupement central à interagir avec d'autres dendrons par liaisons hydrogène permettait à ces derniers de se rassembler pour former un assemblage supramoléculaire globulaire, favorisant ainsi la formation de phases cubiques (Figure 5.13).^[84]

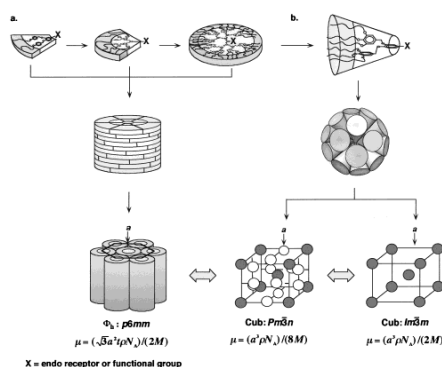


Figure 5.13 Représentations schématiques de (a) l'auto-assemblage de monodendrons en formes de disques en dendrimères supramoléculaires cylindriques, qui par conséquent amènent à un réseau colonnaire et (b) l'auto-assemblage de monodendrons coniques en dendrimères supramoléculaires sphériques, amenant à des réseaux cubiques.^[84]

Dans le cas de la famille poly(benzyltriazole), il se peut que malgré la suprématie des mésogènes cyanobiphényles à dicter l'organisation supramoléculaire, la présence de groupements fonctionnels permettant des interactions par liaisons hydrogènes viennent gêner la stabilité des couches sméctiques et, par conséquent, les déforment en les ondulant (Figure 5.14).

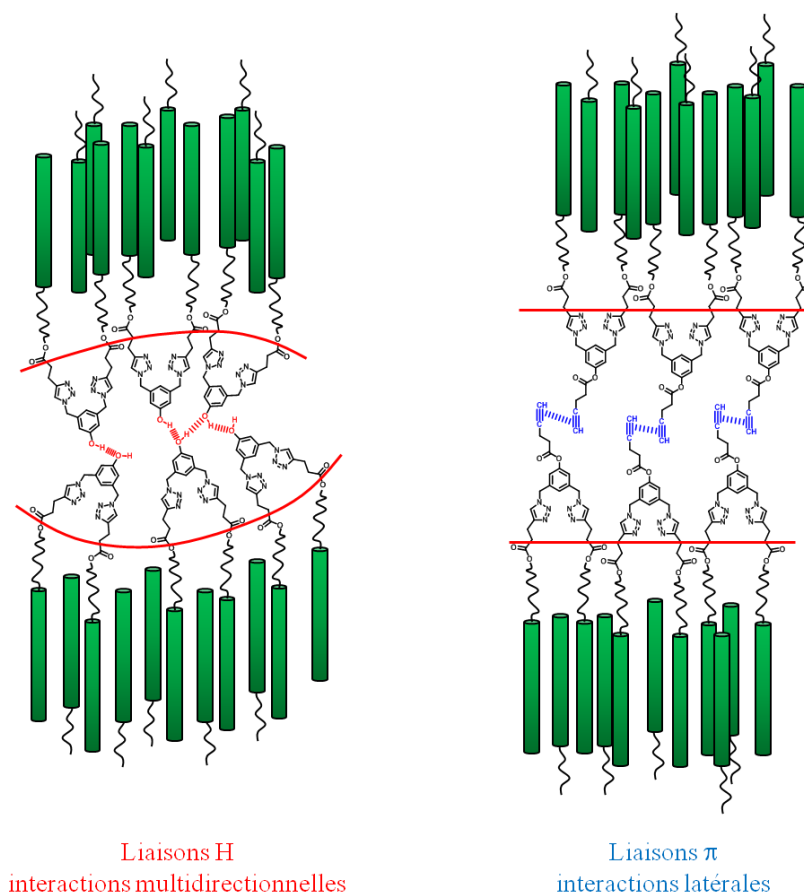


Figure 5.14 Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une couche sméctique A (SmA) et des possibles interactions présentes pour le dérivé phénol **49** (à gauche) et le dérivé acétylénique **50** (à droite).

Cependant, une différence apparaît par rapport à leurs homologues poly(arylesters). En effet, alors que la famille poly(arylester) de génération zéro et un présentent un mésomorphisme nématique (N), les équivalents poly(benzyltriazoles) s'organisent en phases sméctique A (SmA). Ceci peut être expliqué par une augmentation des interactions intermoléculaires dues à la présence des cycles triazoles. Il pourrait s'agir de la première preuve démontrant que la nature aromatique et dipolaire du cycle triazole influence les processus d'organisation supramoléculaire. Afin d'être certain qu'il s'agisse bien de l'influence du triazole, une nouvelle famille de dendrons poly(benzyltriazoles) portant des mésogènes strictement nématiques sera synthétisée.

5.4.1 Synthèse du dérivé acétylénique du dendron poly(arylester) de première génération

Afin de comparer les propriétés mésomorphes entre la famille poly(benzyltriazoles) et poly(arylester), les mêmes dérivés ont été synthétisés. Le dérivé acétylénique **58** a été obtenu par estérification entre le phénol **22** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS et de DCC dans du CH₂Cl₂ sec (Schéma 5.9).

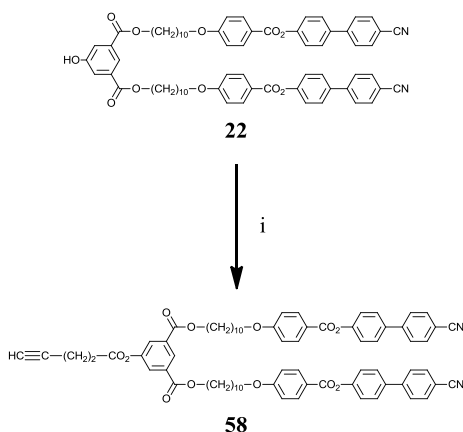


Schéma 5.9 i) CH₂Cl₂, acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, t.a., une nuit, 97 %.

Un comparatif des propriétés mésomorphes des deux familles de dendrons met en évidence la différence de comportement (Figure 5.15).

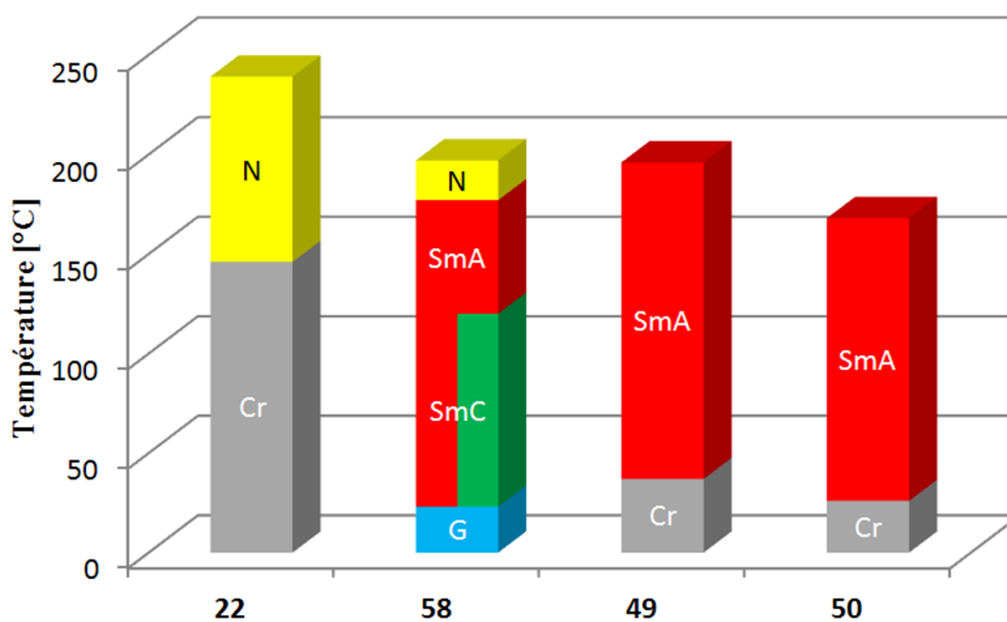


Figure 5.15 Comparatif des propriétés mésomorphes des familles poly(arylester) (**22** et **58**) et poly(benzyletriazoles) (**49** et **50**).

Concernant les deux dendrimères Janus, leur comportement mésomorphe est en cohérence avec les travaux déjà effectués dans le groupe, à savoir que la force des mésogènes cyanobiphényles à dicter les propriétés liquides-cristallines de l'ensemble font que le dendron les possédant a l'ascendant sur l'autre. De ce fait, l'autre dendron doit obligatoirement être de génération supérieure afin de dicter ses propriétés.

n_{Lam} = génération du dendron lamellaire

n_{Col} = génération du dendron colonnaire

si $n_{Lam} < n_{Col} \rightarrow$ phase(s) colonnaire(s)

Si $n_{Lam} \geq n_{Col} \rightarrow$ phase(s) lamellaire(s)

Par conséquent, le dendrimère **42** ayant le dendron poly(benzyléther) une génération plus élevée que celle du poly(benzyletriazoles) présente un comportement colonnaire. A l'inverse, le dendrimère **43** possédant un dendron poly(benzyltriazole) de deuxième génération face à un simple mésogène, présente un comportement sméctique (Figure 5.16).

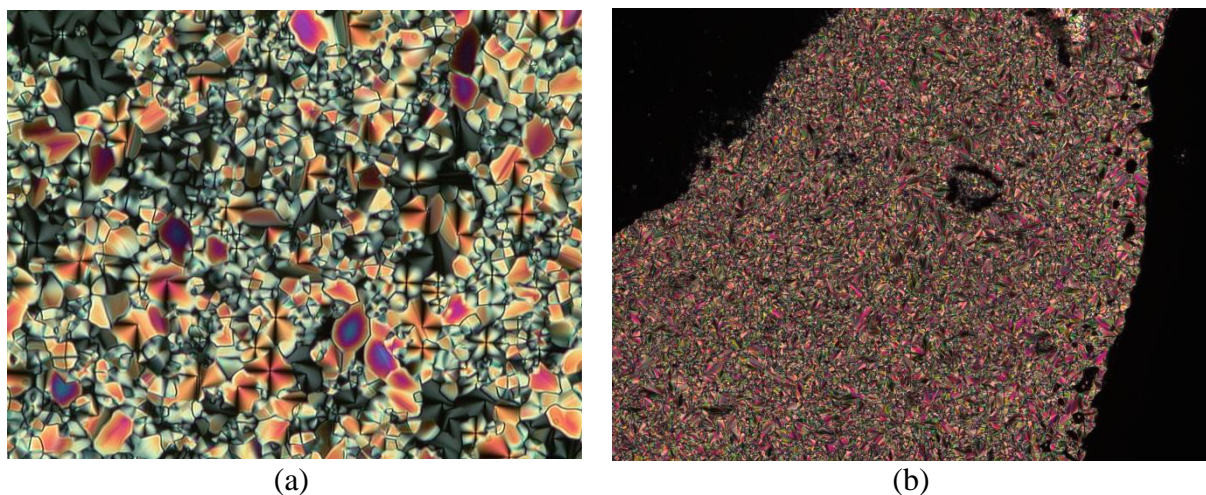


Figure 5.16 Textures en pseudo-coniques focales de la phase colonnaire hexagonale (Col_h) présentée par **42** à 115 °C (a) et coniques focales de la phase sméctique A (SmA) présentée par **43** à 180 °C (b).

5.5 Synthèse du dendron poly(benzyltriazole) possédant des mésogènes nématiques

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de la stabilisation des phases lamellaires par la présence des cycles triazoles, une nouvelle série de dendrons poly(benzyltriazole) est synthétisée. Cette famille comporte des mésogènes nématiques et, par conséquent, tous les dendrons formés présentent un comportement nématique. L'idée étant de démontrer qu'en présence de cycles triazoles, ces dendrons présenteront un comportement lamellaire.

5.5.1 Synthèse du mésogène nématique

Ce mésogène est construit de la même manière que le mésogène cyanobiphényle, à la différence qu'il est ramifié latéralement. Cette particularité a pour effet de le rendre plus volumineux que son homologue lamellaire, et par conséquent, les phases lamellaires sont impossibles à obtenir, dû à la gêne stérique.

La synthèse de ce mésogène est séparée en trois parties : la première concerne le cœur aromatique latéralement ramifié, la seconde le bloc comportant l'unité cyanobiphényle et la dernière le couplage entre les deux.

Partie 1 : Cette partie débute par une étherification sélective du 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle par du 1-bromobutane en présence de K_2CO_3 dans de l'acétone sec afin d'obtenir le monophénol **58**. Une deuxième étherification de Williamson entre le phénol **58** et le 12-bromododécanol en présence de K_2CO_3 dans du DMF permet d'obtenir le composé **59**. Puis une saponification de la fonction méthylester de **59** en présence de NaOH dans un mélange MeOH/H₂O (6 : 1) conduit à l'acide **60** (Schéma 5.10).

Partie 2 : Une estérification entre l'acide **33** et le 4-hydroxycyanobiphényle en présence de DPTS et de DCC dans du CH₂Cl₂ sec conduit au composé **62**. La déprotection du groupement tert-butyldiméthylsilyloxy de **62** en présence de $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$ dans un mélange THF/H₂O (9 : 1) amène au phénol **63** (Schéma 5.10).

Partie 3 : Le couplage final par estérification entre l'acide **60** et le phénol **63** en présence de DPTS et de DCC dans du CH₂Cl₂ sec conduit au mésogène nématique **64**. Finalement, une estérification en l'alcool **64** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS et de DCC dans du CH₂Cl₂ amène au dérivé acétylénique **65** (Schéma 5.10).

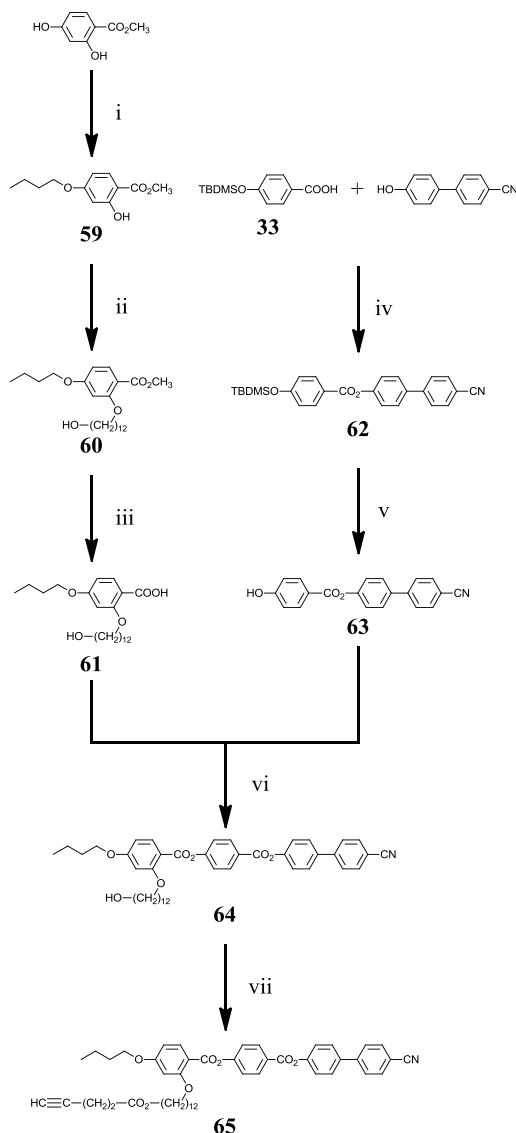


Schéma 5.10 i) Acétone, 1-bromobutane, K_2CO_3 , 18C6, reflux, une nuit, 80 %, ii) DMF, 12-bromododécane, K_2CO_3 , 120 °C, 24h, 80 %, iii) MeOH/H₂O (6 : 1), NaOH, reflux, 2h, 99 %, iv) CH₂Cl₂, DPTS, DCC, t.a., une nuit, quant., v) THF/H₂O (9 : 1), $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$, 50 °C, 24h, quant., vi) CH₂Cl₂, DPTS, DCC, t.a., une nuit, 59 %, vii) CH₂Cl₂, acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, t.a., une nuit, 80 %.

5.5.2 Synthèse des dendrons poly(benzyletriazoles) de première génération

Les conditions réactionnelles de la réaction click ainsi que le cœur AB₂ sont identiques à ceux utilisés précédemment. Par conséquent, une réaction click entre le diazoture **47** et le mésogène alcyne **65** en présence de $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ et de NaAsc dans un mélange THF/H₂O (9 : 1) conduit au phénol **66**. Puis ce dernier est estérifié avec l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS et de DCC dans du CH₂Cl₂ sec afin d'obtenir le dérivé acétylénique **67** (Schéma 5.11).

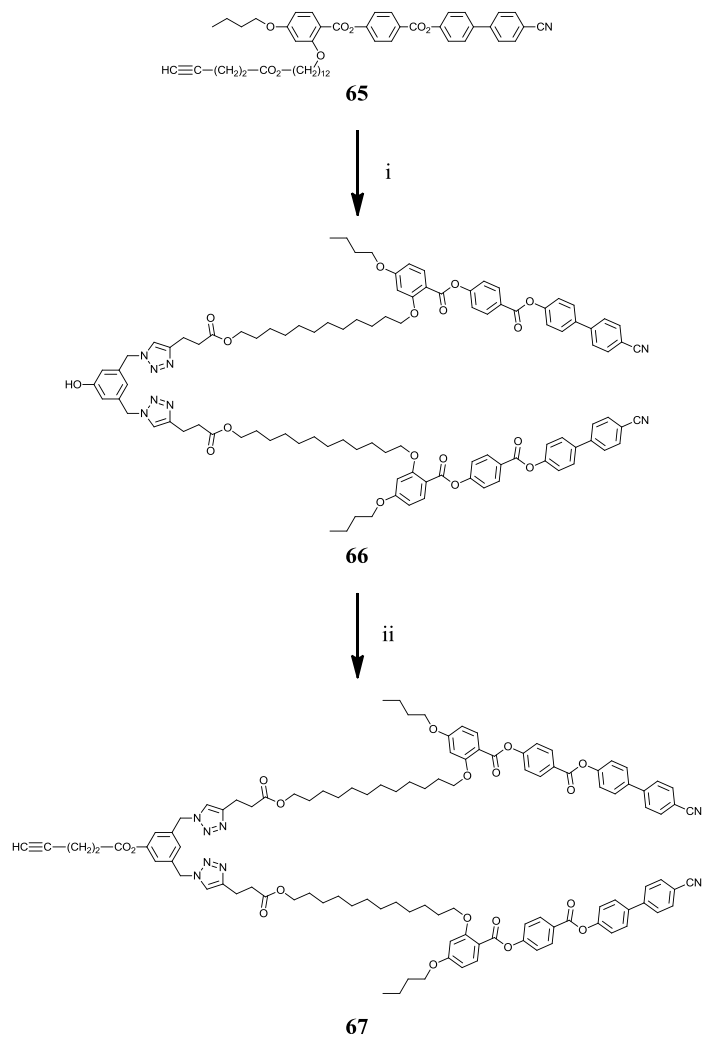


Schéma 5.11 i) THF/H₂O (9 : 1), **47**, CuSO₄ · 5 H₂O, NaAsc, t.a., une nuit, 59 %, ii) CH₂Cl₂, acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, t.a., une nuit, quant.

5.6 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des mésogènes **64** et **65** ainsi que des dendrons poly(benzyltriazole) **66** et **67** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), à un gradient de 10 °C/min. Les différentes mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures de températures et d'enthalpie de transition de tous les composés mésomorphes sont rassemblées dans les Tableau 5.2.

Tableau 5.2 Températures et enthalpies de transitions des mésogènes **64** et **65** et des dendrons poly(benzyletriazoles) **66** et **67**.

Composés	Tg [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
64	1	G \rightarrow N	168	1,2
		N \rightarrow I		
65		Cr \rightarrow N	80	64,7
		N \rightarrow I	125	0,4
66	41	G \rightarrow N N \rightarrow I	123	0,5
67	25	G \rightarrow N N \rightarrow I	101	0,8

Tg : température de transition vitreuse, I : liquide isotrope ; Cr : solide cristallin ; N : phase nématique ; G : solide vitreux. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les observations faites au POM des composés **64** à **67** démontrent que la nature du mésogène (encombrement stérique) dicte l'organisation supramoléculaire. Bien que les cycles triazoles apportent une contribution par des d'interactions (π,π et dipôle-dipôle) celles-ci s'avèrent être impuissantes face au désordre qu'engendrent les mésogènes. C'est pour ces raisons que les deux dendrons donnent des phases nématiques (Figure 5.17).

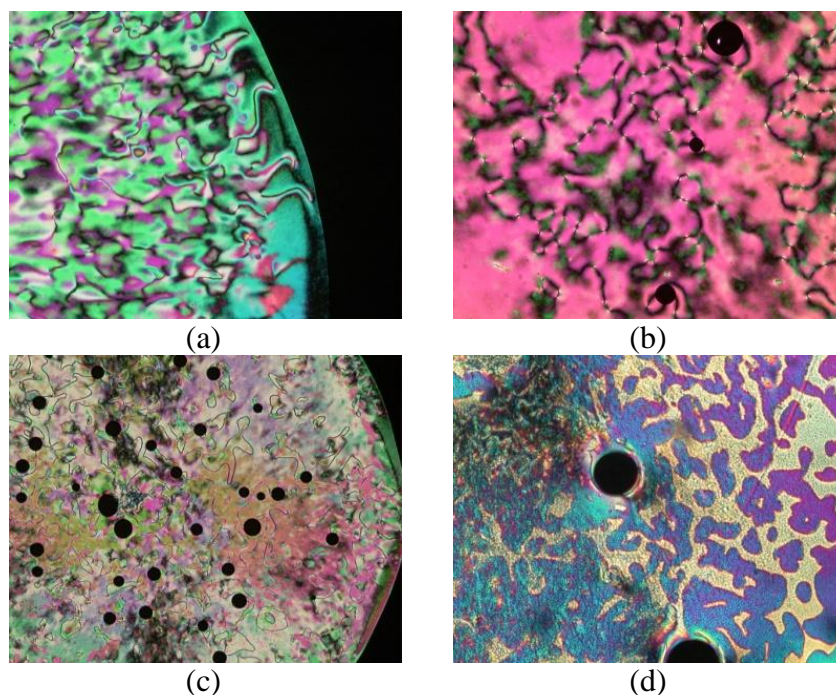


Figure 5.17 Textures caractéristiques (schlieren) de la phase nématique (N) présentée par (a) **64** à 160 °C, (b) **65** à 120 °C, (c) **66** à 117 °C et (d) **67** à 64 °C.

5.7 Synthèse du dendrimère poly(benzyltriazole) nématique chiral de première génération

Afin de confirmer l'hypothèse de la suprématie du mésogène face au cycle triazole pour dicter les propriétés mésomorphes, une nouvelle série de dendrons a été synthétisée. Cette dernière est basée sur un mésogène chiral n'ayant aucune fonction nitrile, connue pour être initiatrice de phases lamellaires. Ce mésogène décrit ci-dessous a été inspiré par un mésogène synthétisé par Goodby et al.^[90] La synthèse du mésogène chiral est subdivisée en trois parties. La première concerne le cycle aromatique tri-substitué portant le centre asymétrique, la seconde concerne le bloc polyaromatique et la dernière le couplage entre les deux puis le passage au dérivé acétylénique.

5.7.1 Synthèse du dérivé acétylénique du mésogène nématique chiral

Partie 1 : La synthèse est initiée par une étherification de Williamson entre le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et le (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane en présence de K_2CO_3 sec et de 18C6 dans de la butanone conduisant ainsi au composé **68**. Une deuxième étherification de Williamson entre le phénol **68** et le 6-bromohexanol en présence de K_2CO_3 , de KI et de 18C6 dans du DMF conduit à l'alcool **69**. Une saponification de **69** en présence de NaOH dans un mélange MeOH/H₂O (3 : 1) amène à l'acide **70** (Schéma 5.12).

Partie 2 : Une étherification entre le 4,4'-dihydroxybiphényle et le 1-bromooctane en présence de KOH dans un mélange EtOH/H₂O (10 : 1) conduit au phénol **71**. Puis il est

estérifié avec l'acide 4-benzyloxybenzoïque en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec, permettant ainsi d'obtenir le composé **72**. Une déprotection catalytique de **72** en présence de palladium sur charbon actif et 4 bars d'hydrogène conduit au phénol **73** (Schéma 5.12).

Partie 3 : Une première estérification entre l'acide **70** et le phénol **73** en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 permet d'obtenir le mésogène alcool **74**. Puis une seconde estérification entre l'alcool **74** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 conduit au dérivé acétylénique **75** (Schéma 5.12).

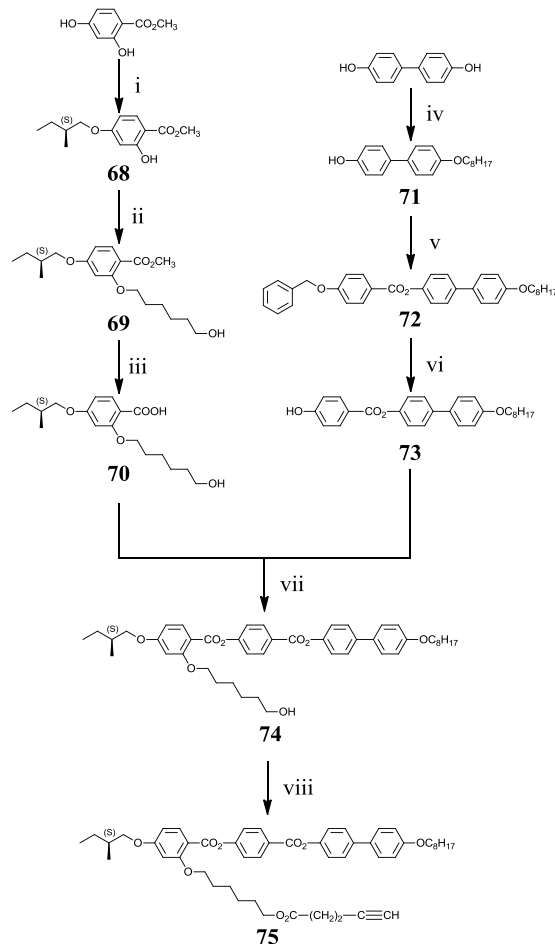


Schéma 5.12 i) Butanone, (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K_2CO_3 sec, 18C6, reflux, 36h, 56 %, ii) DMF, 6-bromohexanol, K_2CO_3 , KI, 18C6, 120 °C, 24h, 81 %, iii) MeOH/ H_2O (3 : 1), NaOH, reflux, 3h, 81 %, iv) EtOH/ H_2O (10 : 1), 1-bromooctane, KOH, reflux, 40h, 49 %, v) CH_2Cl_2 , acide 4-benzyloxybenzoïque, DPTS, DCC, t.a., 48h, 75 %, vi) CH_2Cl_2 /EtOH (10 : 1), Pd/C, 4 bars H_2 , t.a., 5,5h, 99 %, vii) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a., 24h, 24 %, viii) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a., 24h, 82 %.

La présence du centre asymétrique est facilement identifiable par spectroscopie RMN- ^1H . En effet, le centre asymétrique génère une disparité entre les protons portés par le même carbone en α et α' du carbone chiral. Ces protons initialement homotopes deviennent diastéréotopes et par conséquent ne sont plus magnétiquement équivalents. Il en découle une augmentation de la multiplicité des résonances de ces protons dû aux couplages J^2_{HCH} (Figure 5.18). De plus, une expérience spécifique appelée expérience différentielle à effet Overhauser nucléaire 2-D (Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy, ROESY) permet de différencier des protons diastéréotopes en pratiquant une irradiation sélectif sur le centre asymétrique (Figure 5.19).

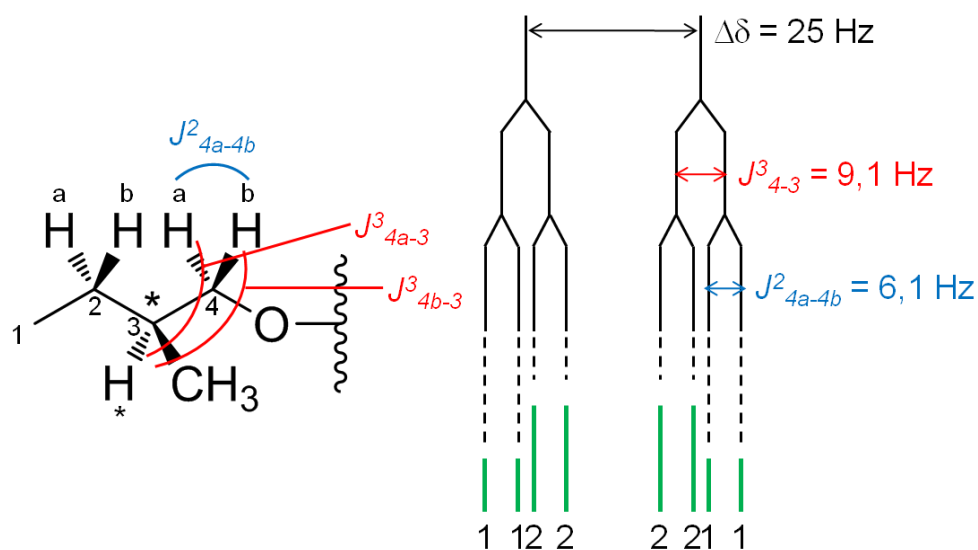


Figure 5.18 Structures proche du centre asymétrique de **68** et indications des couplages entre les protons diastéréotopes 4a et 4b et le proton du centre asymétrique 3 (à gauche) et motif de couplage des protons 4a et 4b.

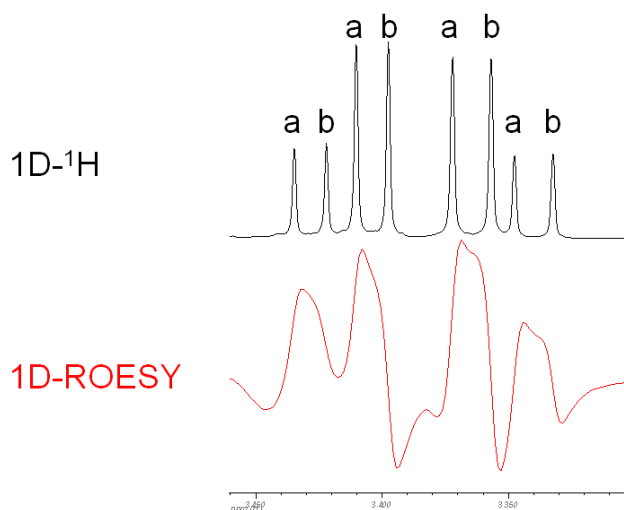


Figure 5.19 Superposition des spectres 1D- ^1H et 1D-ROESY permettant ainsi de déterminer quel proton diastéréotope se situe devant et lequel derrière. Une irradiation du proton 3 permet par transfert de cette dernière de révéler le proton diastéréotope situé du même côté, dans ce cas le proton 4a.

5.7.2 Synthèse des dendrons poly(benzyltriazole) nématiques chiraux de première génération

La réaction click entre le diazoture **47** et l'alcyne **75** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et de NaAsc dans un mélange THF/ H_2O (9 : 1) conduit au phénol **76**. Finalement une estérification entre le phénol **76** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec amène à l'alcyne **77** (Schéma 5.13).

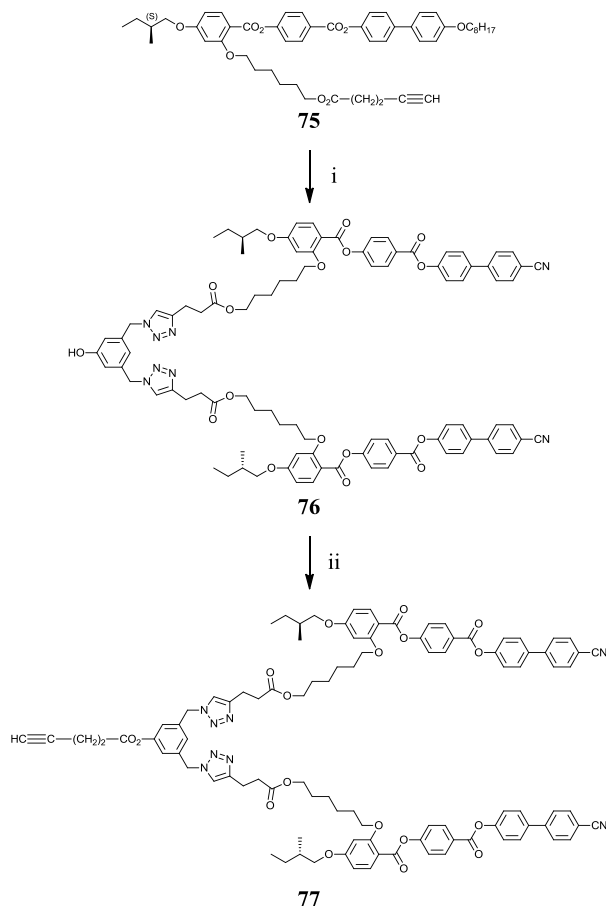


Schéma 5.13 i) THF/ H_2O (9 : 1), **47**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaAsc, t.a., 24h, 44 %, ii) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a., 24h, 33 %.

5.8 Propriétés mésomorphes

Les mesures de températures et d'enthalpie de transition des composés **74** à **77** figurent dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 Températures et enthalpies de transitions des mésogènes **74** et **75** et des dendrons poly(benzyletriazoles) **76** et **77**.

Composés	Tg [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
74		Cr → N*	98	44,4
		N* → I	130	0,8
75		Cr → (M) ^b	19	18,6
		(M) → (M')	71	6,2
		(M') → N*	95	54,7
		N* → I	103	0,5
76	31	G → N*	60	0,2
		N* → I		
77	25	G → N*	65	0,5
		N* → I		

^aTg : température de transition vitreuse, I : liquide isotrope ; Cr : solide cristallin ; N* : phase nématique chirale ; M et M' : phases mésomorphes non définies ; G : solide vitreux. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^b Transition mesurées uniquement lors des chauffages.

A l'instar des dérivés du mésogène achiral de Goodby, les propriétés mésomorphes observées pour la famille chirale, soit les composés **74** à **77**, prouvent que la nature des cycles triazoles ne permet pas d'influencer le comportement mésomorphe de ces dendrons. En effet, des phases nématiques chirales (N*) sont observées pour les dendrons **76** et **77** (Figure 5.20).

Le dérivé alcyne **75** du mésogène chiral présente un comportement mésomorphe particulier. En effet, lors des chauffages, une succession de trois phases (deux phases non identifiées M et M' et une phase nématique chirale N*) sont observables par POM et DSC (Figure 5.21). Par contre, lors des refroidissements, seule la phase nématique chirale (N*) subsiste. Cependant, la plage de température de cette phase nématique chirale consiste à la somme des trois phases visibles lors des chauffages.

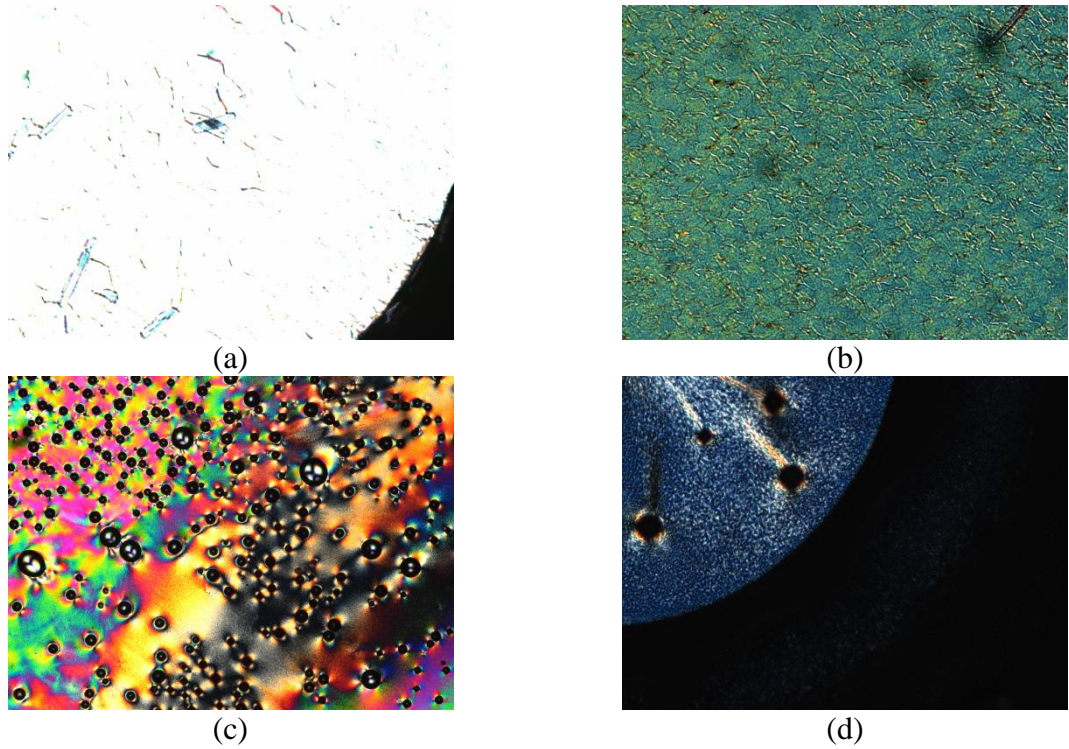


Figure 5.20 Textures caractéristiques des phases nématiques chirales (N*) présentées par (a) 74 à 108 °C, (b) 75 à 35 °C, (c) 76 à 51 °C et (d) 77 à 60 °C.

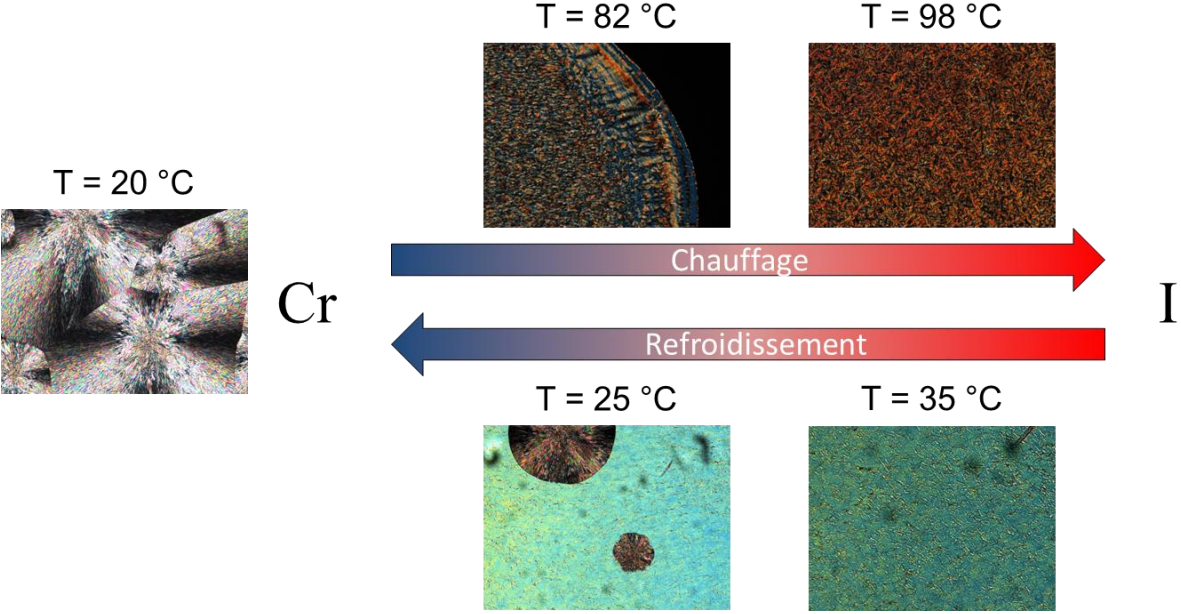


Figure 5.21 Représentation schématique d'un cycle chauffage refroidissement illustré par les textures observées par POM de 74 à différentes températures lors du chauffage et du refroidissement.

5.9 Conclusions

La chimie click s'est avérée être une alternative élégante pour la synthèse de dendrimères liquides-cristallins. Une synthèse itérative basée sur un motif AB_2 a été effectuée de la génération zéro à la deuxième. Puis les dendrons de première et deuxième générations ont été engagés dans une réaction click afin d'obtenir deux composés Janus entièrement clickés. Tous les intermédiaires et dendrimères finaux donnent des phases liquides-cristallines. Une petite étude des propriétés mésomorphes de ces nouveaux dendrons poly(benzyletriazoles) a permis de démontrer que l'influence du cycle triazole par les interactions π,π et dipôle-dipôle est bridée par la présence des mésogènes. En effet, ce sont ces derniers qui dictent l'organisation supramoléculaire et par conséquent les propriétés mésomorphes.

Chapitre 6

Synthèse et caractérisation d'hexaadduits de C₆₀ colonnaire fonctionnalisés par click

6.1 Introduction

6.1.1 Généralités sur les fullerènes

Les fullerènes sont la troisième forme allotropique du carbone, les deux premières étant le graphite et le diamant (Figure 6.1).^[104, 105] Ces molécules entièrement constituées d'atomes de carbone forment en quelque sorte des vésicules de diverses formes (sphériques, tubulaires ou encore ellipsoïdales). Leurs formes sont directement liées au nombre d'atomes de carbone les constituant. En voici quelques exemples : C_{60} , C_{70} , C_{76} et ainsi de suite jusqu'à C_{540} (Figure 6.2).

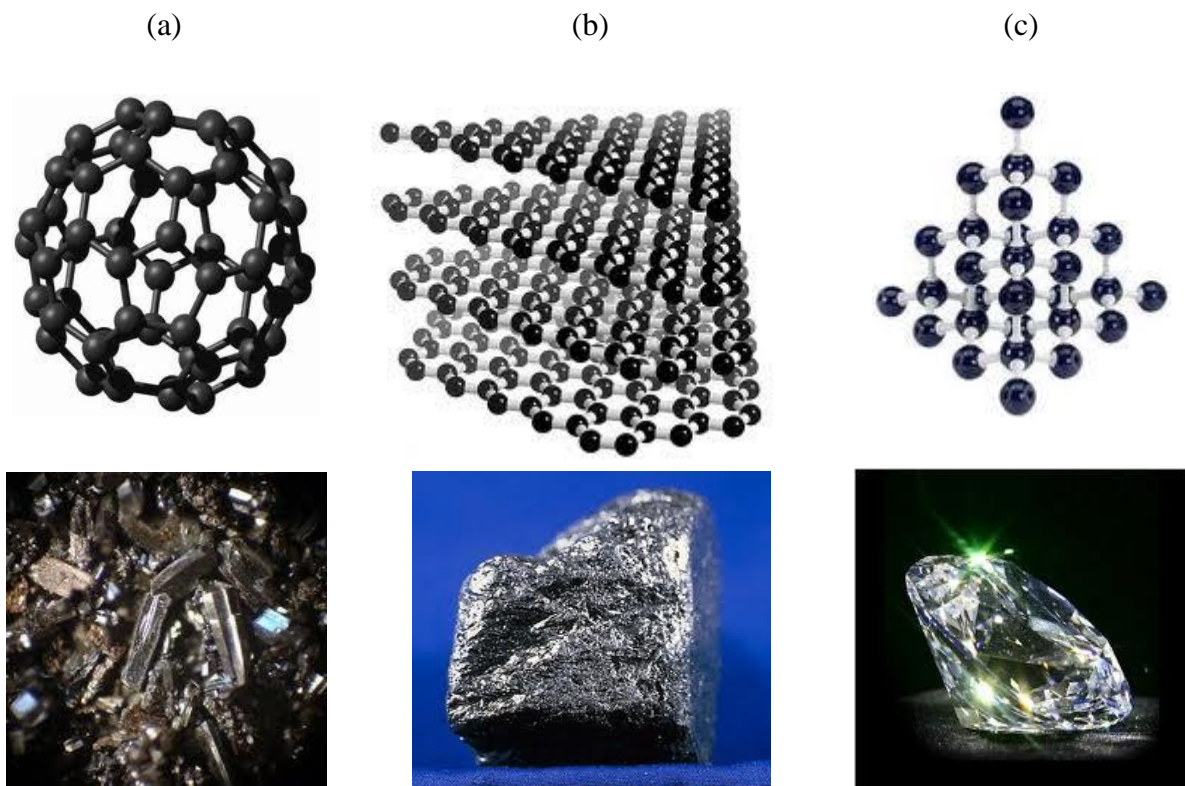


Figure 6.1 Structures cristallines et représentation sous leur forme minérale des trois formes allotropiques du carbone, à savoir les fullerènes (a), le graphite (b) et le diamant (c).

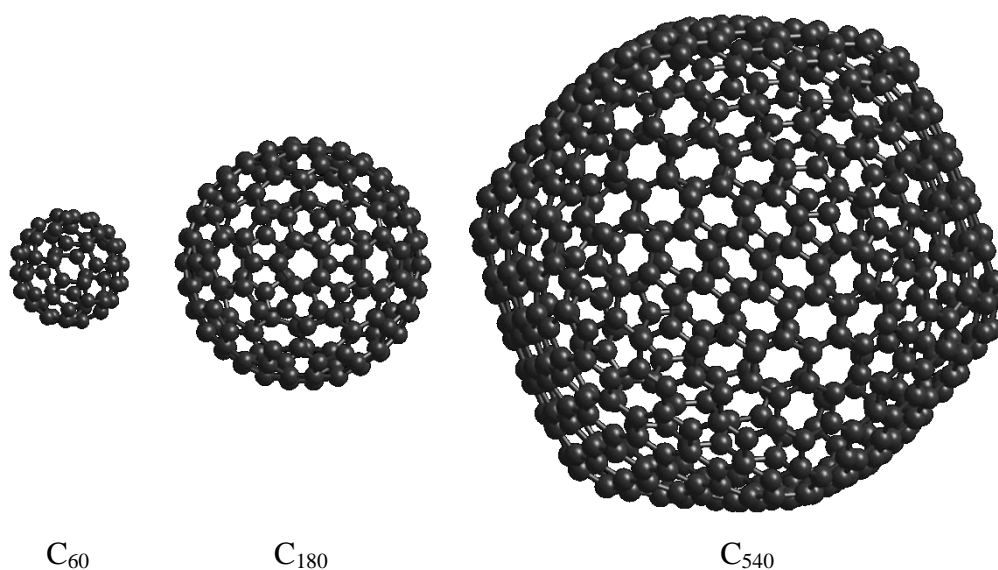


Figure 6.2 Structures de quelques fullerènes.

Cette nouvelle famille de composés a été découverte par Kroto, Curl et Smalley en 1985,^[106] ce qui leur a valu le Prix Nobel de chimie en 1996. Au sein de cette famille, le fullerène C_{60} est le plus abondant et stable. Il est également nommé « Buckminsterfullerène » en hommage à l'architecte Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique (pavillon des Etats-Unis) à l'occasion de l'exposition universelle de 1967 à Montréal (Figure 6.3).

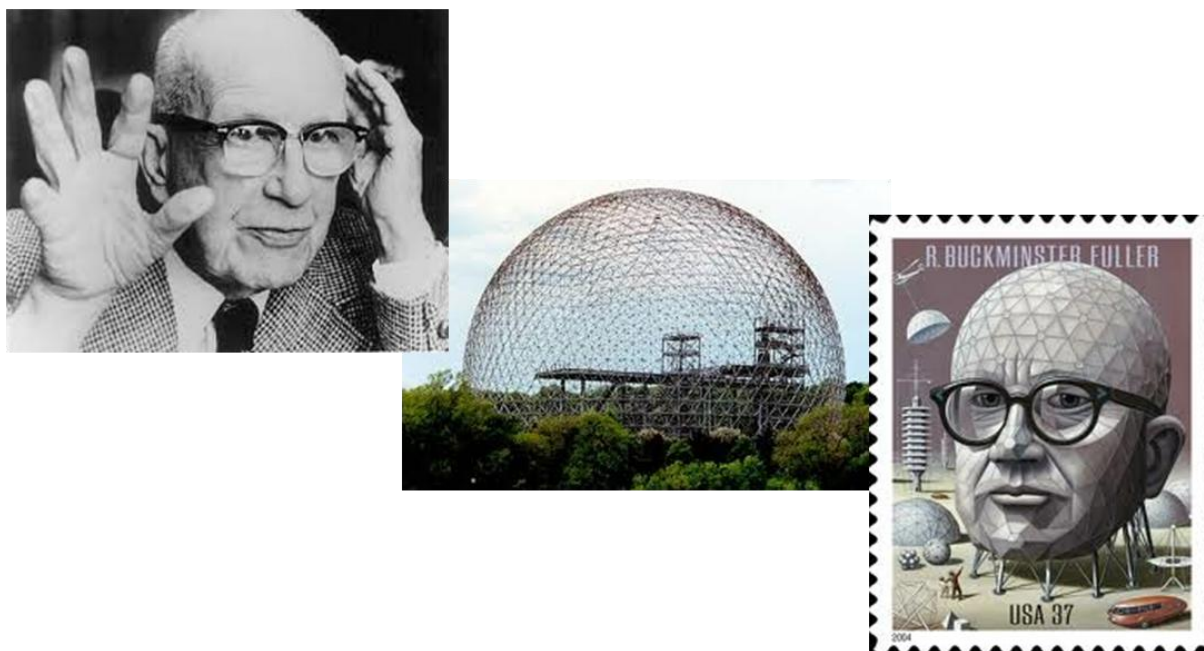


Figure 6.3 Photographie de Buckminster Fuller (1895-1983) à gauche, dôme géodésique construit à Montréal en 1967 (au centre) puis timbre poste de l'US-Mail à l'effigie de Buckminster Fuller.

La structure de ces molécules sont similaires à celle d'un ballon de football. En effet, le fullerène C_{60} est constitué de vingt hexagones et de douze pentagones. C'est d'ailleurs la présence des pentagones qui implique une courbure des feuillets graphitiques, donnant ainsi la forme globulaire à ces composés. De plus, deux types de liaisons sont présentes au sein de la structure du fullerène C_{60} , trente doubles liaisons (nommées liaisons [6,6]) entre deux hexagones et les liaisons simples (liaisons [5,6]) entre un pentagone et un hexagone (Figure 6.4).^[107]

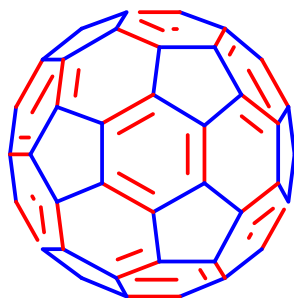


Figure 6.4 Structure du fullerène C_{60} , en rouge les liaisons [6,6] et en bleu les liaisons [5,6].

6.1.2 Historique

Osawa avait prédit l'existence du C_{60} en 1970 déjà. A cette époque, il avait remarqué que la structure du corannulène était un fragment d'une structure en forme de ballon de football, et émit l'hypothèse que la forme entière pourrait théoriquement exister (Figure 6.5). Malheureusement, son idée n'atteignit jamais les audiences européenne et américaine.

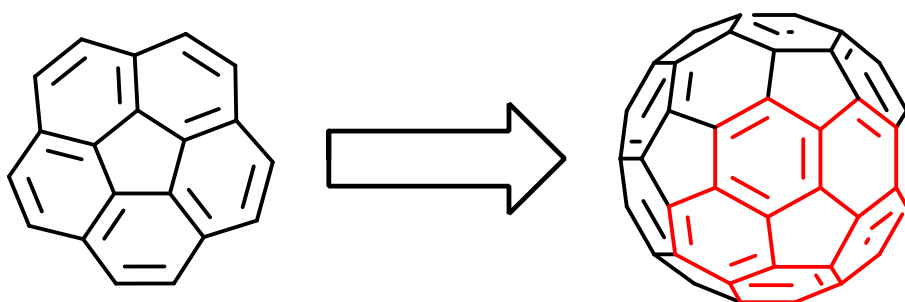


Figure 6.5 Hypothèse émise par Osawa en 1970 montrant le corannulène comme un fragment du fullerène C_{60} .

Il faut attendre dix ans, en 1980, lorsque Kroto et al. voulant mieux comprendre les mécanismes de formation des longues chaînes carbonées dans l'espace interstellaire mettent en évidence l'existence d'agrégats particulièrement stables constitués de soixante atomes de carbone. Cinq années supplémentaires sont nécessaires afin d'élucider la structure des ces agrégats et le 4 septembre 1985, le fullerène C_{60} est découvert.^[106]

Plus tard, le C_{60} ainsi que d'autres fullerènes furent observés en dehors des laboratoires. En effet, d'infimes quantités de fullerènes, sous la forme C_{60} , C_{70} , C_{76} et C_{84} , sont produites dans la nature. Dans la suie après une combustion ou dans les éclairs à travers l'atmosphère.

Finalement, la présence des fullerènes C_{60} et C_{70} dans l'espace interstellaire fut mise en évidence par spectroscopie infrarouge dans la nébuleuse planétaire Tc1 en 2010.^[108]

6.1.3 Synthèse et propriétés

Depuis la découverte, en 1993, de la première procédure à grande échelle pour la préparation de C_{60} (Figure 6.6), par Krätschmer et Huffman, les propriétés physiques et chimiques du fullerène ont été intensivement étudiées.^[109, 110]



Figure 6.5 Photographies de Krätschmer et de Huffman (en médaillon) et schéma de leur réacteur pour la synthèse du C_{60} . Le principe est de vaporiser des atomes de carbone en bombardant une électrode de graphite à l'aide d'un arc électrique.

Les propriétés intéressantes du C_{60} telle que le caractère fortement électro-accepteur (jusqu'à six électrons)^[111] ou le comportement optique non linéaire^[112] font que cette molécule a un fort potentiel concernant des applications en électronique moléculaire. De surcroît, son diamètre d'environ un nanomètre la rend d'autant plus intéressante pour d'éventuelles applications dans les nanotechnologies. Néanmoins, la solubilité du C_{60} s'avère être un frein dans l'utilisation de ce dernier dans différents domaines. En effet, il est insoluble dans la plupart des solvants usuels et légèrement soluble dans les solvants aromatiques.^[113] Par conséquent, la fonctionnalisation du fullerène semble être une bonne alternative afin d'augmenter sa solubilité.

6.1.4 Processus des dérivatisation du fullerène

D'un point de vue chimique, le C_{60} se comporte comme une oléfine électro-déficiente dont ses doubles liaisons s'avèrent être de bons diénophiles. Par conséquent, les réactions d'addition nucléophiles et de cycloadditions sont de bons candidats pour la préparation de dérivés du fullerène. Au sein du groupe, seul deux réactions sont utilisées : la réaction de Bingel^[114] et celle de Prato.^[115, 116]

La réaction de Bingel est une addition nucléophile sur une double liaison suivie d'une élimination cyclisation pour conduire à des méthanofullerènes (Figure 6.6).

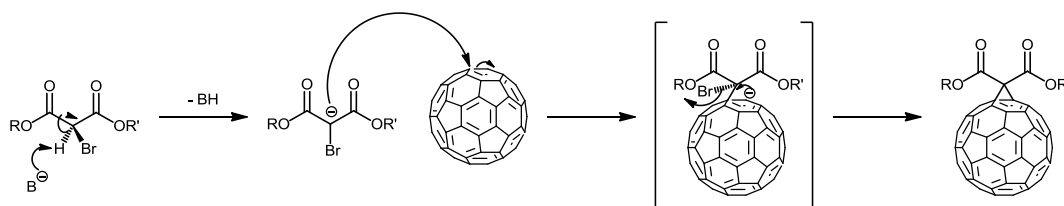


Figure 6.6 Réaction de Bingel.^[114]

La réaction de Prato consiste en une cycloaddition 1,3-dipolaire permettant d'obtenir des fulléropyrrolidines (Figure 6.7).

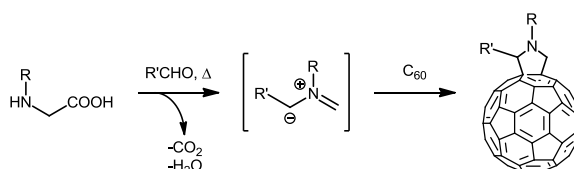


Figure 6.7 Réaction de Prato.^[115, 116]

Dans ce travail, nous appliquerons uniquement la réaction de Bingel pour fonctionnaliser le C_{60} . Actuellement, lors de la cyclopropanation du C_{60} , l'halogénéation du malonate se fait in situ.^[117]

6.1.4.1 Objet de symétrie et synthèses orientationnelles

En vue de sa structure icosaédrique ainsi que de l'influence de la première fonctionnalisation, un mono-adduit de C_{60} devient un objet de symétrie difficile à contrôler lors des additions suivantes. En effet, l'homogénéité de la réactivité des vingt-neuf doubles liaisons [6,6] restantes est rompue. Par conséquent, neuf régioisomères théoriques peuvent être obtenus lors de l'addition d'un motif de symétrie C_{2v} sur un mono-adduit ayant également une symétrie C_{2v} . Ce nombre décroît à huit dans le cas où les deux motifs fonctionnalisés à la surface du C_{60} sont structurellement identiques. Vu la complexité et le nombre de régioisomères possibles, une nomenclature a été mise en place (Figure 6.8).^[118]

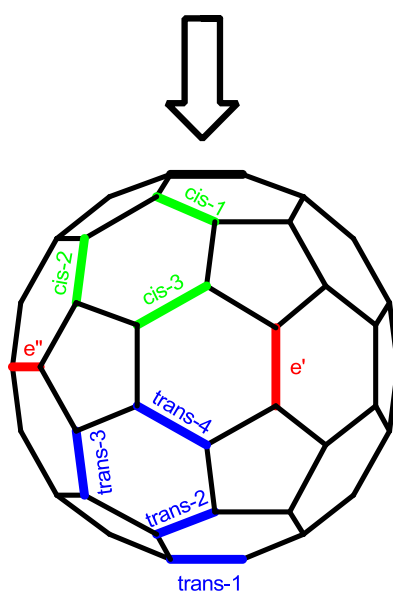


Figure 6.8 Nomenclature des positions relatives lors d'une double addition.

La difficulté lors de polyadditions consiste à isoler les différents régioisomères obtenus et à les caractériser. C'est en 1994, que Hirsch et al.^[119] ont déterminé la symétrie de bis- et trisadduits de C_{60} . Cependant, cela est possible uniquement si les malonates employés sont structurellement simple, comme le malonate de diéthyle dans ce cas.

Plus tard, en 1999, Diederich et al. ont réussi à isoler sept régioisomères, suite à une double réaction de Bingel (Figure 6.9).^[120]

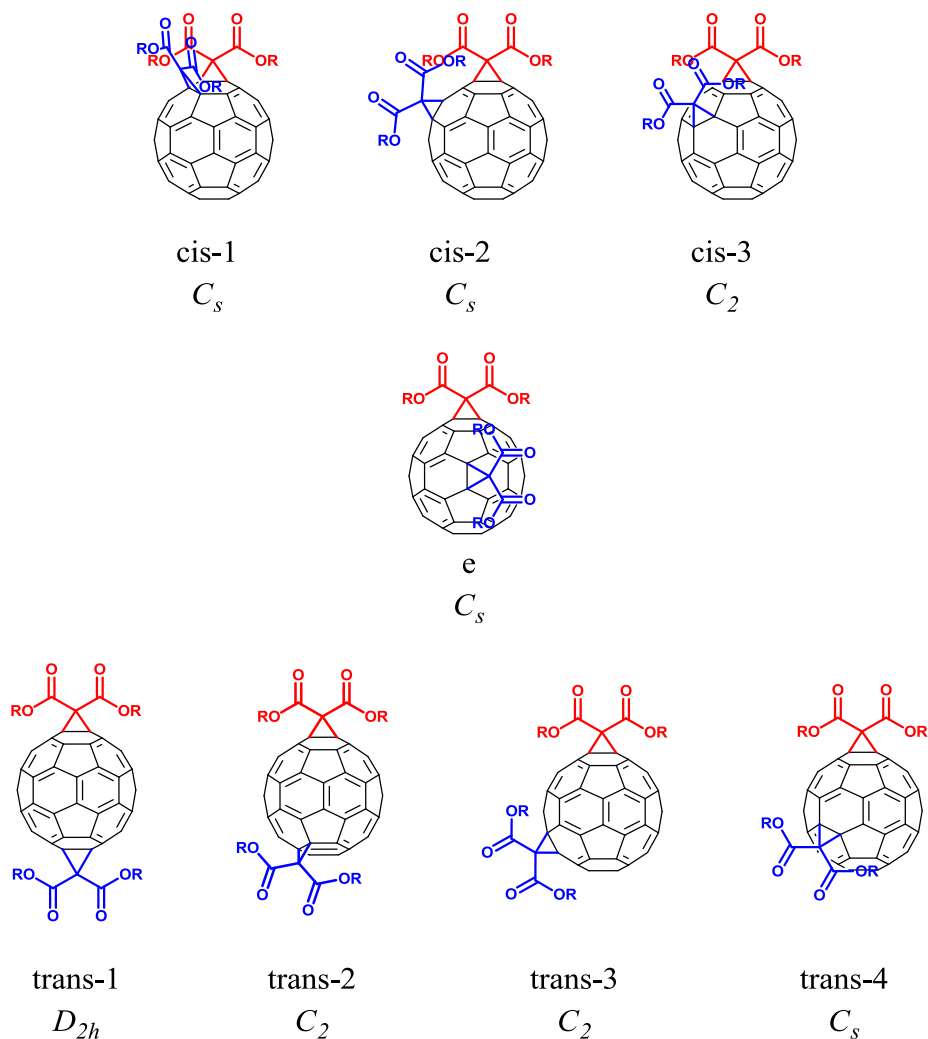


Figure 6.9 Structures et groupes de symétrie des régioisomères obtenus lors d'une double addition.

6.1.5 Les fullerènes mésomorphes

La combinaison des propriétés électroniques et photophysiques des fullerènes avec les particularités organisationnelles à l'échelle supramoléculaire des cristaux liquides conduit à des matériaux intéressants. Depuis le premier dérivé du fullerène mésomorphe, synthétisé par Deschenaux et al. en 1996 (Figure 6.10),^[121] le nombre de cristaux liquides basés sur cette structure ne cesse d'augmenter.^[80, 122-130] Dans cette introduction, nous nous focaliserons essentiellement sur les hexaadduits mésomorphes du C_{60} présents dans la littérature.

En plus d'un défi synthétique, il est difficile d'anticiper les propriétés liquides-cristallines, et par conséquent, l'organisation supramoléculaire d'hexaadduits de fullerène mésomorphes. En effet, sa forme anisotrope influence la formation de mésophases en modifiant l'orientation des différentes interactions.

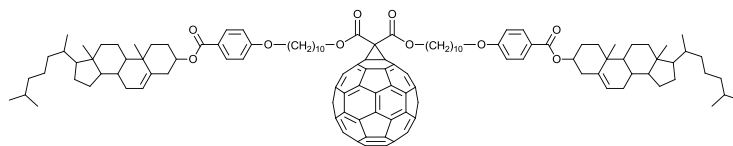


Figure 6.10 Structure du premier adduit de fullerène présentant des propriétés mésomorphes, synthétisé par Chuard et Deschenaux en 1996.^[121]

Basé sur le mésogène de Goodby (chapitre 5), le premier hexaadduit du C_{60} présentant un comportement mésomorphe fut également synthétisé par Deschenaux et al.^[128] Due à la nature chirale du mésogène, l'hypothèse d'une structure supramoléculaire hélicoïdale a été avancée. Chaque fullerène serait entouré par les mésogènes de façon hélicoïdale et parallèle les uns des autres (Figure 6.11). Ce composé présente un comportement nématique chiral (N^*), ce qui est en concordance avec les propriétés liquides-cristallines du mésogène utilisé.

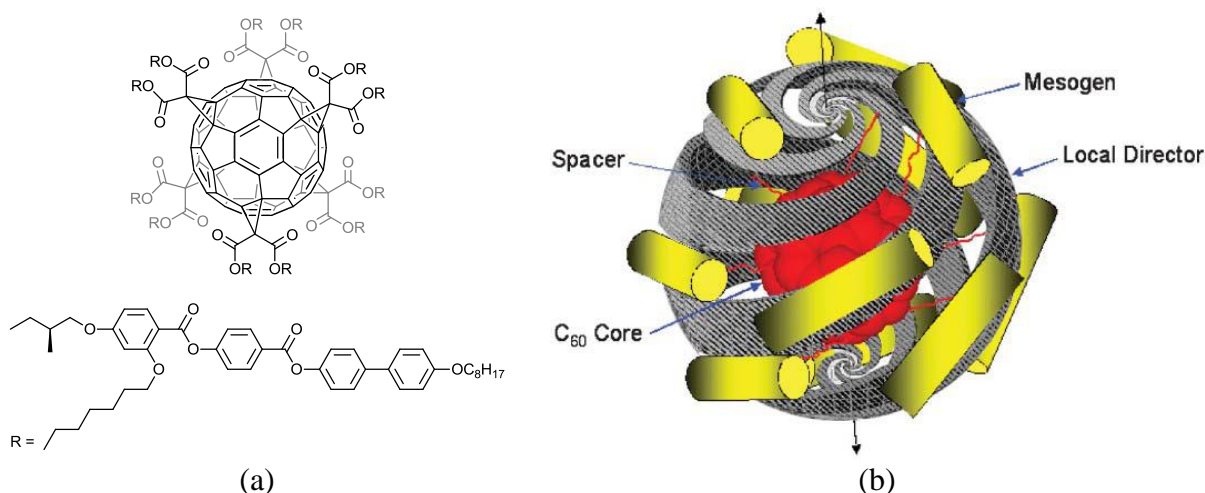


Figure 6.11 Structure de l'hexaadduit du fullerène fonctionnalisé par douze unités mésogènes chirales (a) et hypothèse d'organisation hélicoïdale des mésogènes autour du C_{60} (b).^[128]

6.1.6 Hexaadduits de fullerènes synthétisés par chimie click

La synthèse d'hexaadduits de fullerène par la voie conventionnelle est limitée par la taille des dérivés malonates fonctionnalisés à la surface du C_{60} . En effet, à cause de la gêne stérique, les additions deviennent de plus en plus difficiles à effectuer au fur et à mesure que le nombre d'adduit augmente. Par conséquent, seules de petites unités malonates peuvent être choisies. Dans le contexte d'hexaadduits mésomorphes du C_{60} , uniquement des malonates ayant un mésogène de chaque côté sont utilisés.

Afin de contourner ce problème, et de permettre la synthèse d'hexaadduits de C_{60} possédant des unités greffées beaucoup plus grandes que des mésogènes, une nouvelle approche a été développée par Nierengarten et al. Cette voie consiste en deux étapes : la première étant l'hexaaddition sur le fullerène de petits malonates comportant des groupements fonctionnels spécifiques afin d'obtenir des hexaadduits fonctionnels, la seconde consistant en une réaction de couplage efficace, permettant ainsi le greffage de grandes unités (Figure 6.12).

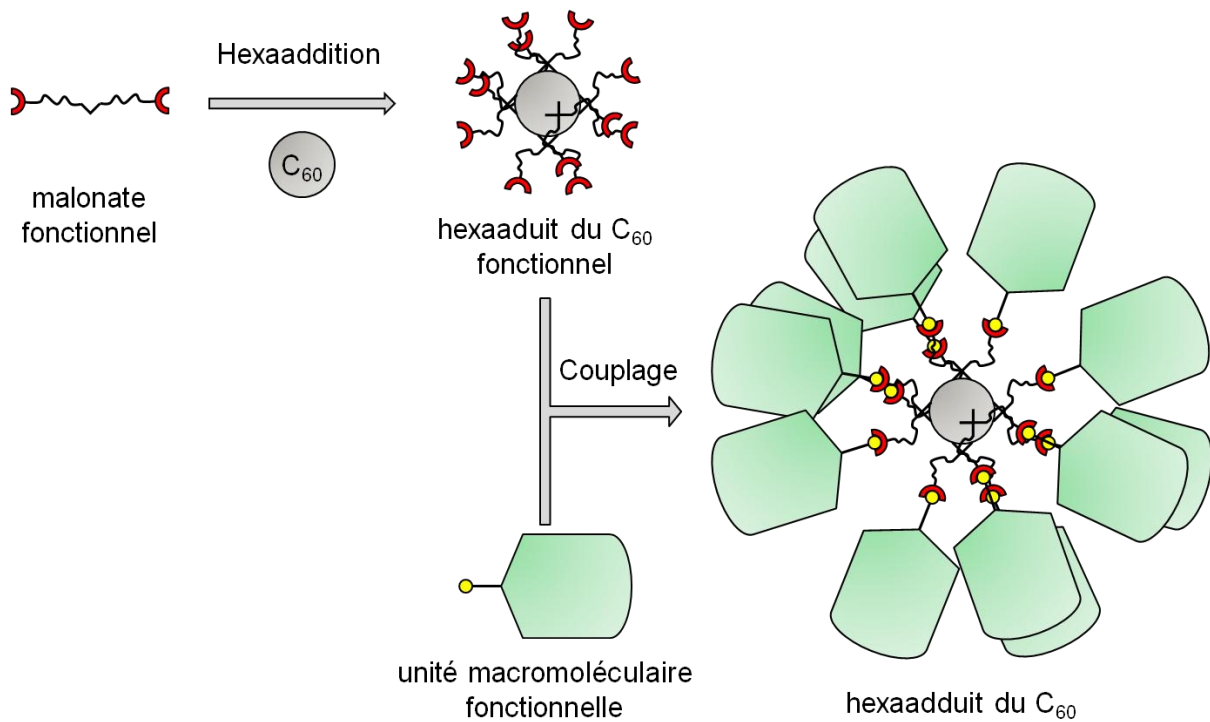


Figure 6.12 Principe de la voie de synthèse élaborée par Nierengarten et al. pour l'obtention d'hexaadduits macromoléculaires du fullerène.

La chimie click s'est avérée être une candidate de choix pour le couplage d'unités macromoléculaires sur des hexaadduits du fullerène. Par conséquent, Nierengarten et al. ont synthétisé différents hexaadduits du C₆₀ possédant douze fonctions azotures ou alcynes, et les ont fonctionnalisés avec des macromolécules par réaction click (Figure 6.12).^[102, 103]

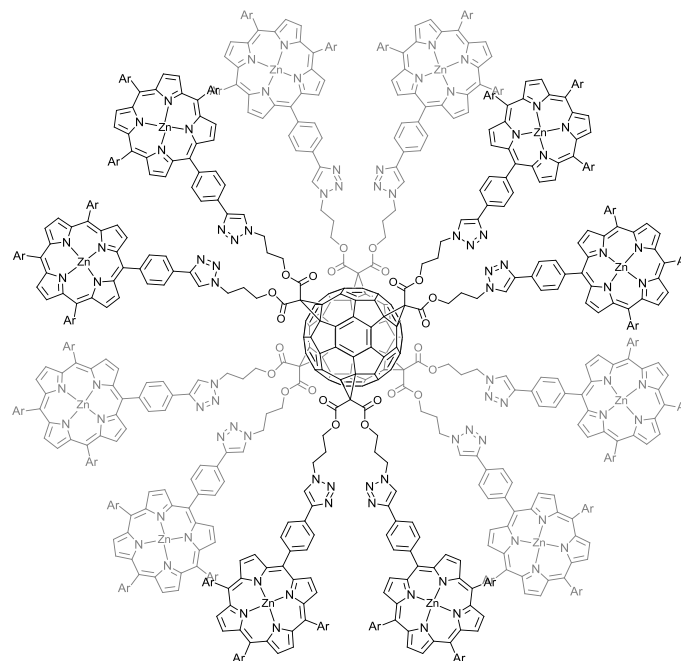


Figure 6.13 Structure d'un hexaadduit de C₆₀ possédant douze métallo-porphyrines synthétisé par Nierengarten et al..^[102]

6.2 Objectifs

Par ce travail, en collaboration avec Julien Iehl et Jean-François Nierengarten de l'ECPM de Strasbourg et Virgil Percec de l'U-PENN de Philadelphie, nous voulons prouver que la nouvelle méthodologie de synthèse, basée sur la chimie click, développée par Nierengarten et al. est une alternative à la conception d'hexaadduits mésomorphes du fullerène. Par conséquent, une série de dendrons poly(benzyléther) de première et deuxième génération a été spécialement préparée afin de les « clicker » sur un hexaadduit du C_{60} comportant douze unités acétyléniques. Différents espaceurs ont été utilisés, afin de déterminer l'influence de la flexibilité sur la liberté de mouvement des dendrons au sein de la macrostructure.

Par ailleurs, le choix des deux générations n'est pas anodin. En effet, les dérivés de première génération sont connus pour ne pas être mésomorphes, alors que ceux de deuxième génération le sont. Par cette particularité, nous voulons démontrer que par effet de nombre, il est possible d'induire un comportement mésomorphe à l'hexaadduit du fullerène constitué de dendrons de première génération. De plus, nous voulons prouver que les hexaadduits composés de dendrons de deuxième génération s'organisent en globules et par conséquent, présentent un comportement cubique.

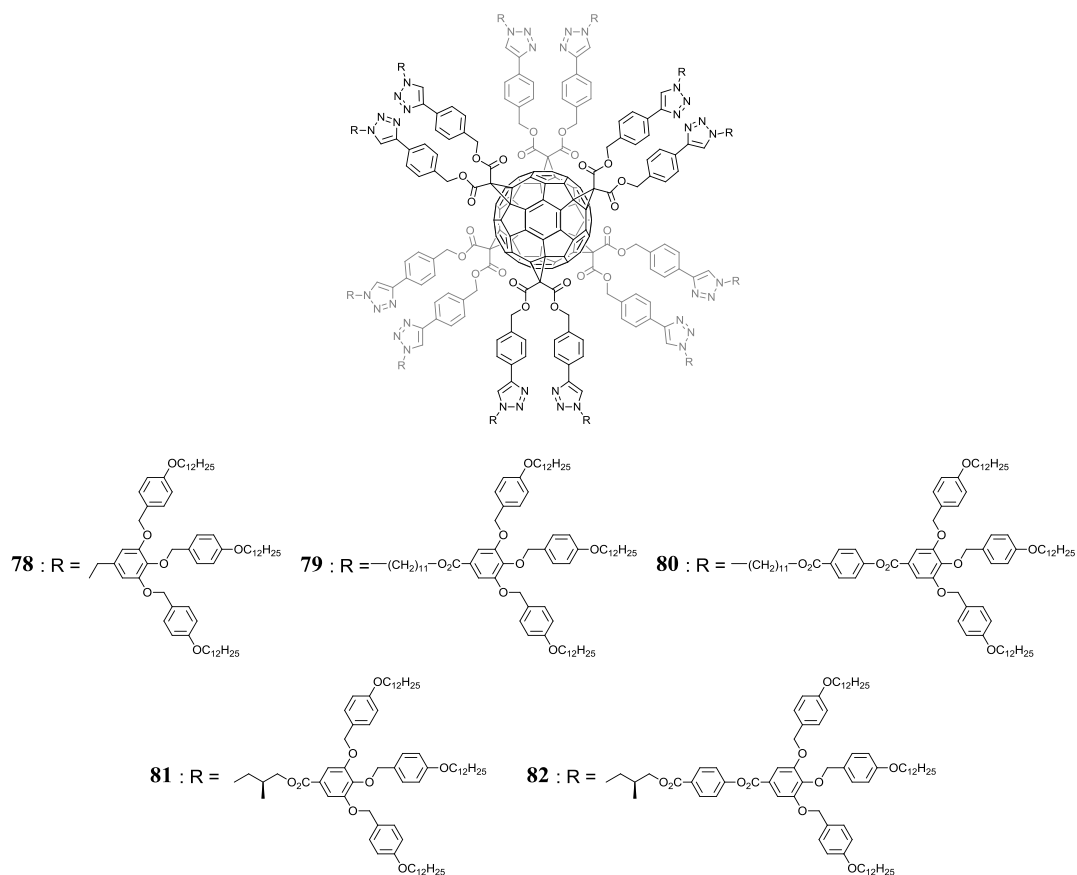


Figure 6.14 Structures des hexaadduits cibles fonctionnalisés avec des dendrons poly(benzyléther) de première génération.

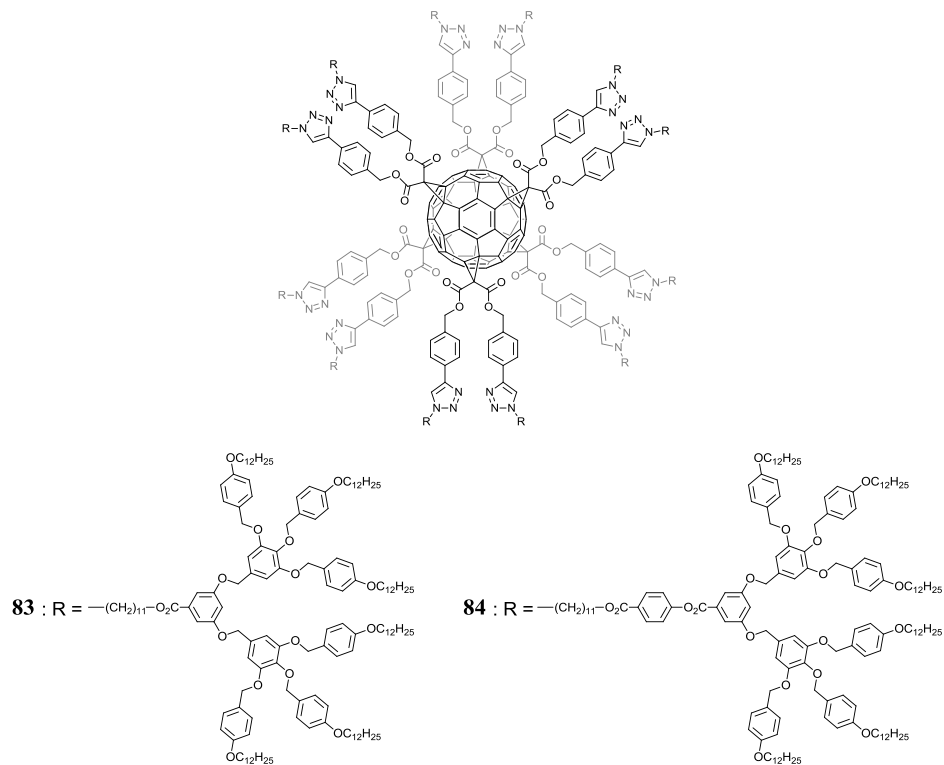


Figure 6.15 Structures des hexaadduits cibles fonctionnalisés avec des dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération.

6.3 Synthèses

6.3.1 Synthèse du dérivé acétylénique de l'hexaadduit du C₆₀

Afin d'avoir une plateforme de fullerène adéquate à la chimie click, un petit malonate contenant une fonction alcyne à ses extrémités a été additionné au C₆₀. Pour des raisons synthétiques, un alcyne protégé avec du TMS a été utilisé. En effet, vu le caractère électro-donneur d'un alcyne libre, la réaction de Bingel pourrait conduire à des produits secondaires où l'addition sur le C₆₀ ne se serait pas produite au niveau du malonate, mais de la triple liaison elle-même.

Une double réaction d'estérification entre le dichlorure de malonyle et l'alcool **85** en présence de pyridine dans du CH₂Cl₂ amène au malonate **86**. Finalement, une hexaaddition de Bingel entre le malonate **86** et du C₆₀ en présence de CBr₄ et de DBU dans de l'ODCB conduit à l'hexaadduit **87** (Schéma 6.1).

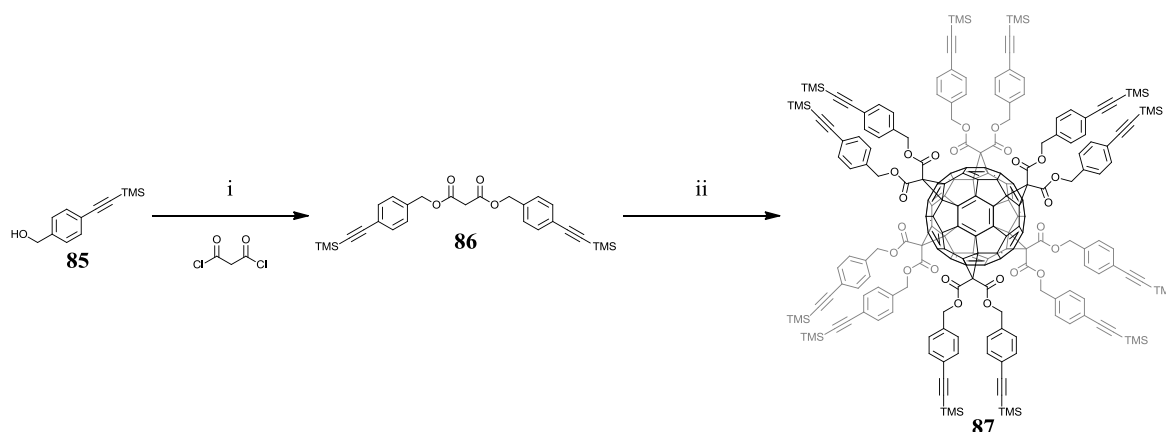


Schéma 6.1 i) CH₂Cl₂, pyridine, t.a., 16h, 63 %, ii) ODCB, C₆₀, DBU, CBr₄, t.a., 72h, 56 %.

6.3.2 Synthèse des dérivés azotures des dendrons poly(benzyléther) de première génération

Une série de dérivés azoture basée sur le motif poly(benzyléther) de génération un a été élaborée afin de pouvoir les coupler par click sur le support acétylénique **87**. Le premier dérivé azoture **88** est obtenu par substitution du chlorure de **9** en présence de NaN₃ dans du DMF.

Les deux autres dérivés sont obtenus comme suit. La saponification de l'ester **7** en présence de KOH dans un mélange THF/EtOH (3 : 1) conduit à l'acide **89**. A partir de cet acide, les deux azotures sont obtenus par estérification entre le 11-azidoundécanol pour conduire à l'azoture **90** et entre le phénol **38** amenant ainsi au composé **91** (Schéma 6.2). Les conditions

réactionnelles de ces deux estérifications sont standards (DPTS, EDC et 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec).

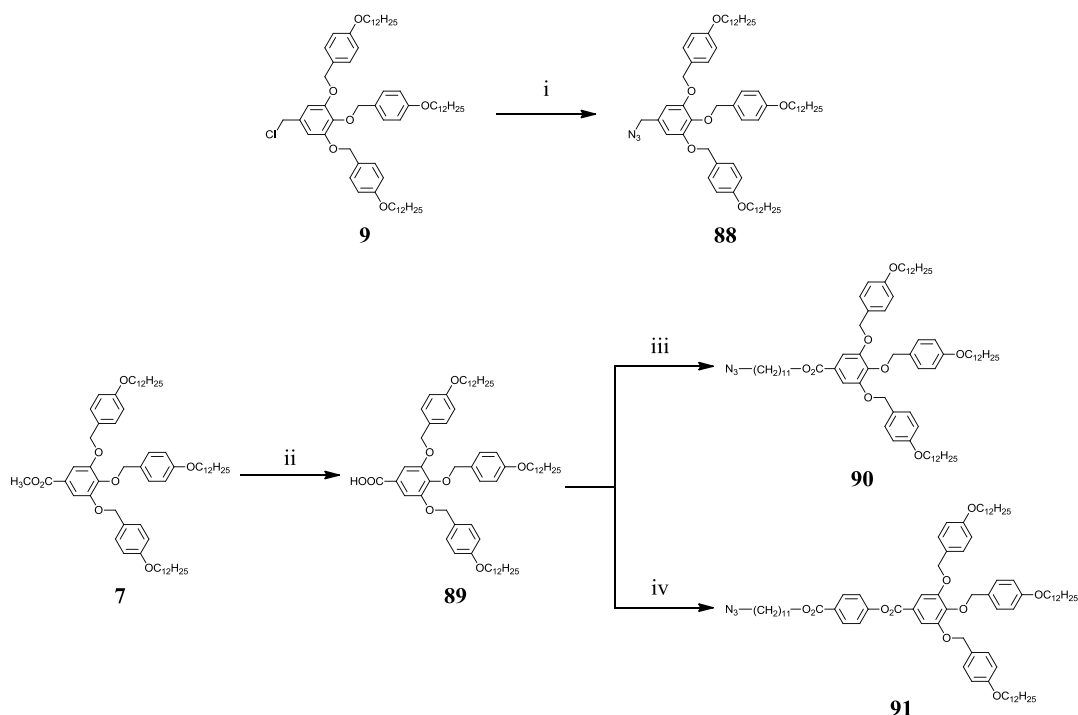


Schéma 6.2 i) DMF, NaN_3 , 70 °C, 24h, 97 %, ii) THF/EtOH (3 : 1), KOH, reflux, 3,5h, 78 %, iii) CH_2Cl_2 , 11-azidoundécane, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., 24h, 56 %, iv) CH_2Cl_2 , **38**, DPTS, EDC, 4-ppy, t.a., une nuit, 86 %.

6.3.3 Synthèse des espaceurs chiraux

Afin d'obtenir des mésophases chirales, un centre asymétrique a été inséré au niveau de l'espaceur entre le dendron et la surface du fullerène. Dans cette optique, deux espaceurs chiraux ont été synthétisés.

La substitution de l'atome de brome du R-(-)-3-bromo-2-méthyl-1-propanol par NaN_3 dans du DMF amène à l'azoture **92**. Une estérification entre l'acide **36** et l'alcool **92** en présence de DPTS et d'EDC dans du CH_2Cl_2 sec conduit au composé **93**. Finalement, une déprotection de **93** en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O (9 : 1) donne le phénol **94** (Schéma 6.3).

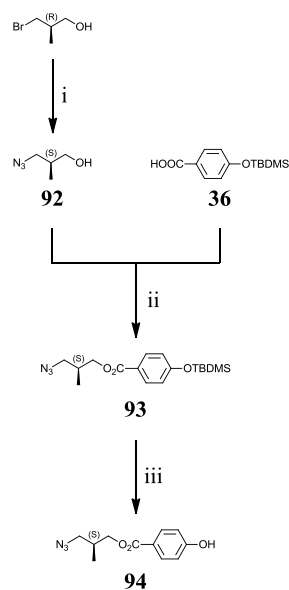


Schéma 6.3 i) DMF, NaN₃, 70 °C, 24h, 43 %, ii) CH₂Cl₂, DPTS, EDC, t.a., une nuit, 57 %, iii) THF/H₂O (9 : 1), Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O, 50 °C, 24h, quant..

6.3.4 Synthèse des dérivés azoture chiraux des dendrons poly(benzyléther) de première génération

Une estérification entre l'acide **89** et l'alcool **92** en présence de DPTS et d'EDC dans du CH₂Cl₂ sec conduit au composé **95** désiré. Dans les mêmes conditions, l'estérification entre l'acide **89** et le phénol **94** donne l'azoture **96** (Schéma 6.4).

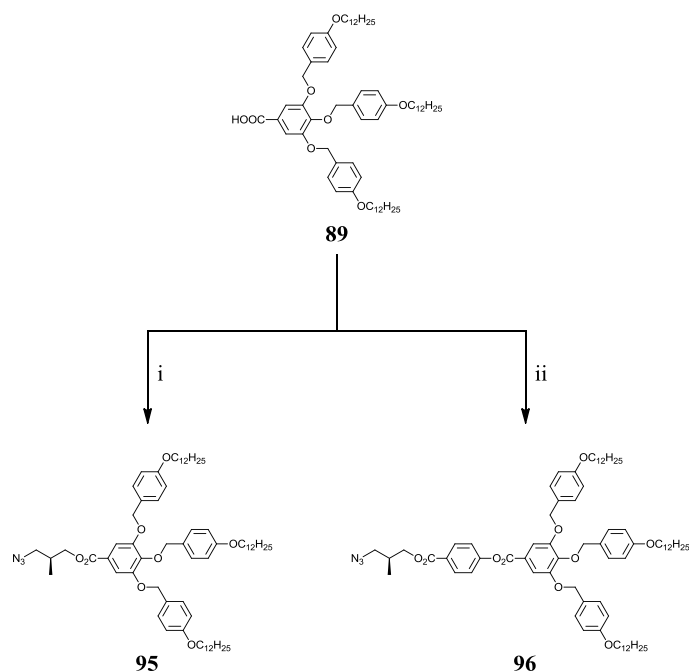


Schéma 6.4 i) CH_2Cl_2 , **92**, DPTS, EDC, t.a., une nuit, 91 %, ii) CH_2Cl_2 , **94**, DPTS, EDC, t.a., 24h, 71 %.

6.3.5 Synthèse des hexaadduits de fullerène fonctionnalisés par des dendrons poly(benzyléther) de première génération

La chimie click prouve sa puissance dans cette synthèse. En effet, la fonctionnalisation de l'hexaadduit de C_{60} par les différents dendrons poly(benzyléther) de première génération consiste en douze cycloadditions 1,3-dipolaires de Huisgen simultanément. Par conséquent, une procédure générale a été mise en place afin de synthétiser ces composés.

Une multiple réaction click entre l'hexaadduit poly(alcyne) **87** et les azotures **88**, **90**, **91**, **95** et **96** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, de NaAsc et de TBAF dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) conduit aux hexaadduits de C_{60} dendronisés **78** à **82** (Schéma 6.5).

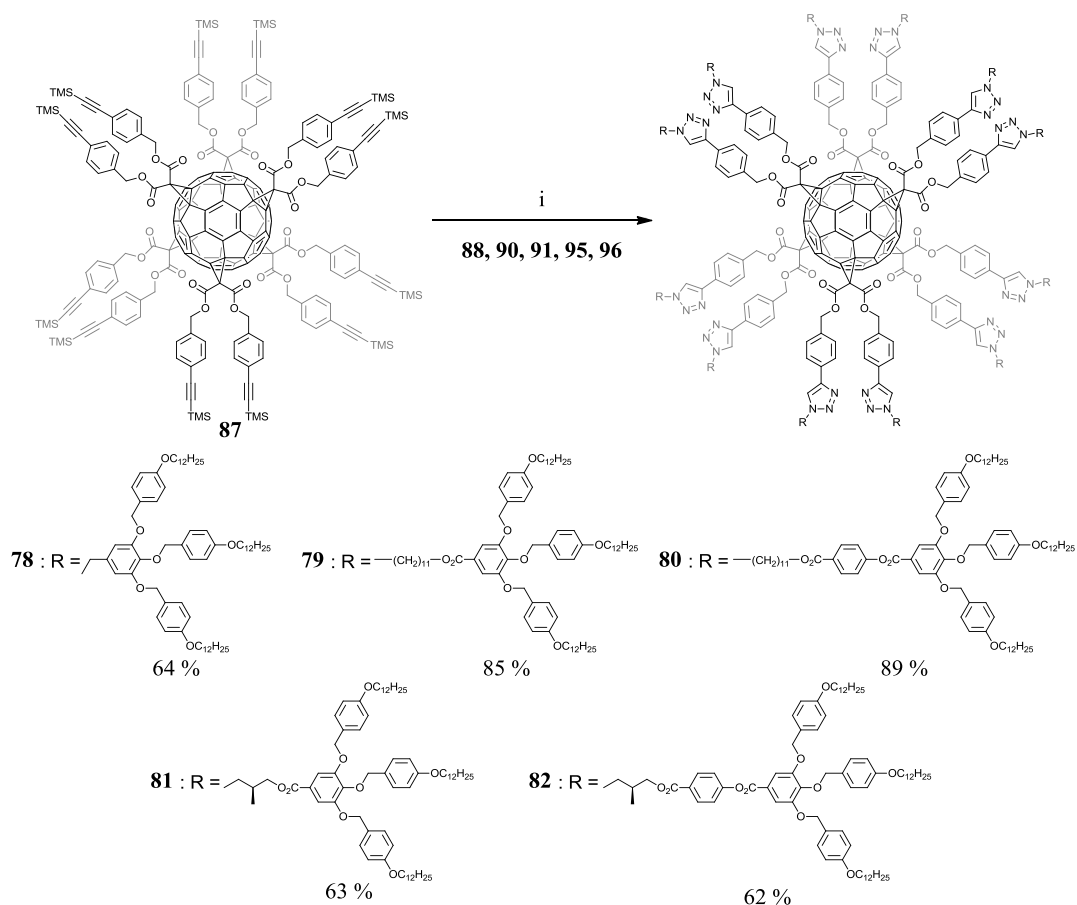


Schéma 6.5 i) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaAsc, TBAF, t.a., 12h.

La spectroscopie RMN- ^1H permet de déterminer si les dendrons sont greffés au fullerène et s'il n'y a pas de dendrons libres. Par contre la spectroscopie ^{13}C -RMN informe sur la nature du C_{60} , en l'occurrence, sa symétrie. En effet, étant donné que l'hexaadduit est de symétrie

octaédrique, seules quelques résonnances déterminent les carbone sp^2 et sp^3 du C_{60} (Figure 6.16).

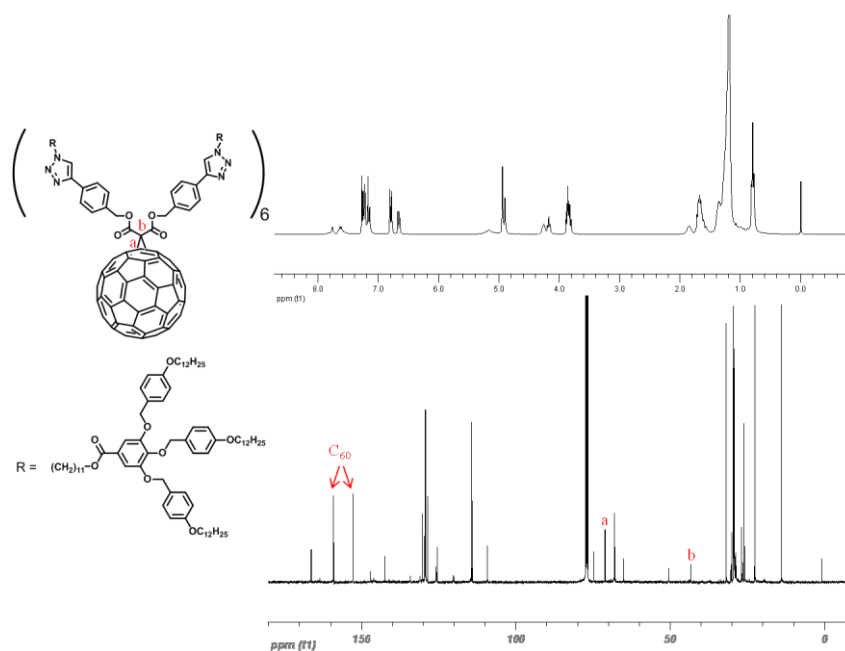


Figure 6.16 Spectre ^1H -RMN (en haut) et ^{13}C -RMN (en bas) de l'hexaadduit dendronisé **79**.

Par spectrométrie de masse, il est possible de détecter le pic moléculaire. Bien entendu, un spectromètre MALDI est nécessaire pour obtenir ce genre de résultats. En plus du pic moléculaire, des fragmentations récurrentes, dont l'écart de masse est de 275,45 uma, correspondent à la perte d'un bras du dendron poly(benzyléther) (Figure 6.17).

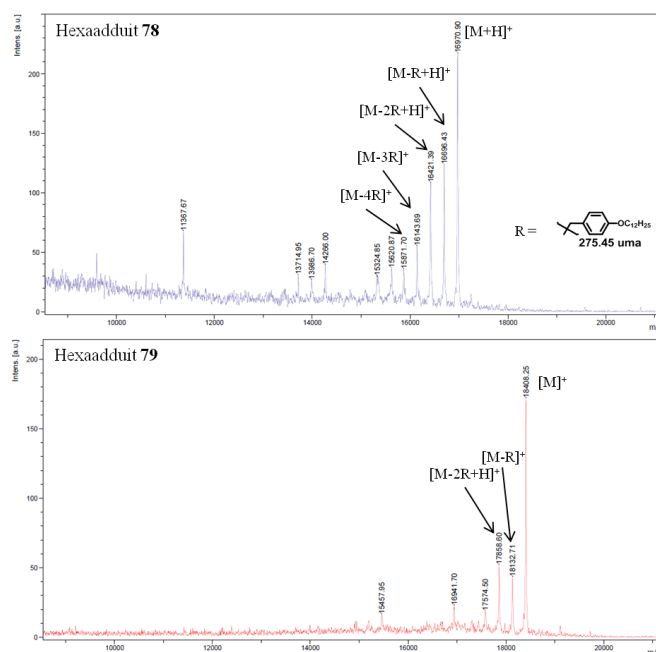


Figure 6.17 Spectres de masse (MALDI) des hexaadduits **79** et **80**.

6.3.6 Synthèse des hexaadduits du fullerène fonctionnalisés par des dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération

Utilisant des conditions réactionnelles identiques aux hexaadduits fonctionnalisés par des dendrons de première génération, une multi cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen a permis de greffer douze dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération. La synthèse des dérivés azotures de ces dendrons ayant déjà été décrite dans ce travail, à savoir le composé **14** (voir chapitre 3) et le composé **34** (voir chapitre 4), seule l'étape de couplage de ces derniers à l'hexaadduit sera présentée (Schéma 6.6).

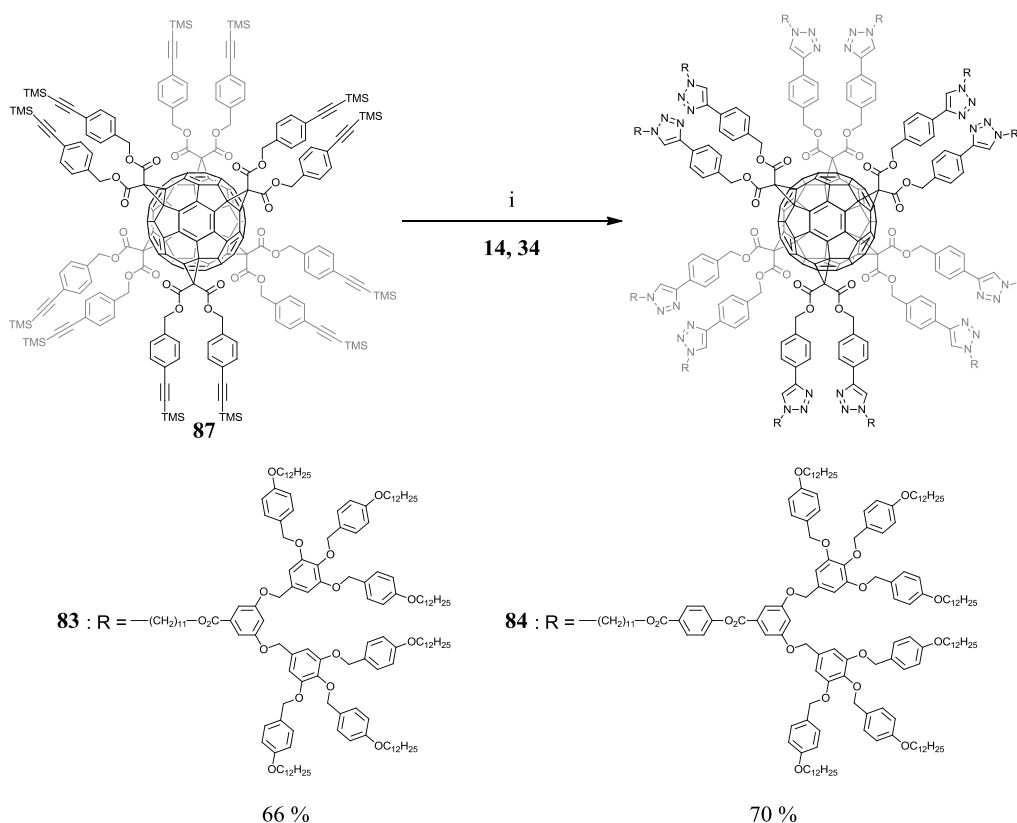


Schéma 6.6 i) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaAsc, TBAF, t.a., 12h.

6.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes des précurseurs azotures ainsi que des hexaadduits dendronisés ont été observées par POM et DSC avec un gradient de température de 10 °C/min. Les différentes transitions de phases, les températures et enthalpies sont réunies dans les tableaux 6.1 et 6.2.

Tableau 6.1 Températures et enthalpies de transition des précurseurs de première génération **88**, **90**, **91**, **95** et **96**, ainsi que des hexaadduits dendronisés correspondants **78** à **82**.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
88		Cr → Col _{r-s}	34	66,1
		Col _{r-s} → I	60	174,2
90		Cr → I	30	79,5
91		Cr → I	33	121,1
95		Cr → I	48	110,5
96		Cr → I	33	105,3
78	a	G → Col _h	160	13,9
		Col _h → I		
79		G → Col _h	114	13,4
		Col _h → I		
80		G → Col _h	137	7,0
		Col _h → Col _{r-c}		
81		Col _{r-c} → I	154	24,9
		G → M		
82		M → I	[~110] ^b	
		G → M		
		M → I	131	4,0

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Cr ; solide cristallin ; G : solide vitreux ; Col_h : phase colonnaire hexagonale (symétrie p6mm) ; Col_{r-c} : phase colonnaire rectangulaire centrée (symétrie c2mm) ; Col_{r-s} : phase colonnaire rectangulaire simple (symétrie p2mm) ; M : phase indéterminée. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. ^a Les transitions vitreuses non pas été détectées par DSC. ^b Transition non détectée par DSC, la valeur donnée est une approximation de la transition observée au POM.

Le comportement mésomorphe des hexaadduits dendronisés met en évidence deux phénomènes intéressants. Premièrement, l'induction des propriétés liquides-cristallines par des dendrons non-mésomorphes, soutenant l'hypothèse de l'effet du nombre. Puis deuxièmement, la formation de phases non pas cubiques, comme attendues, mais colonnaires, démontrant ainsi l'adaptation morphologique des dendrons face à la rigidité et haute symétrie du fullerène (Figure 6.18). Néanmoins, la viscosité de ces composés est telle que les observations au POM ne permettent pas d'obtenir des textures caractéristiques. Seul l'hexaadduit **79** présente des textures caractéristiques à une phase colonnaire hexagonale (Col_h) (Figure 6.19).

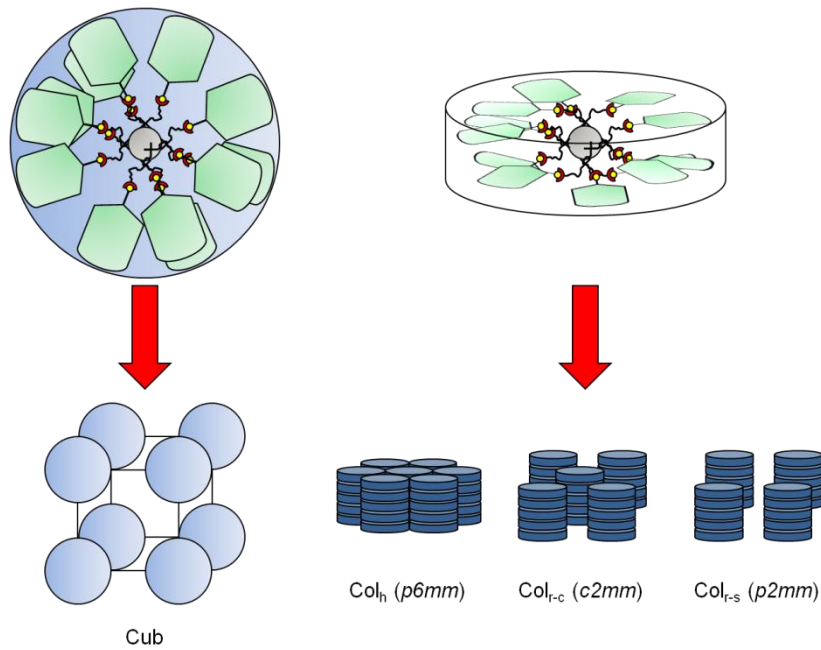


Figure 6.18 Représentations schématiques de l'hypothèse de l'arrangement des hexaadduits dendronisés sous forme globulaire, conduisant ainsi à des phases cubiques (à gauche) ainsi que les trois symétries de phases colonnaires observées pour ces composés, expliquées par le rabattement des dendrons (en vert) dans la zone équatoriale des hexaadduits, formant ainsi des disques.

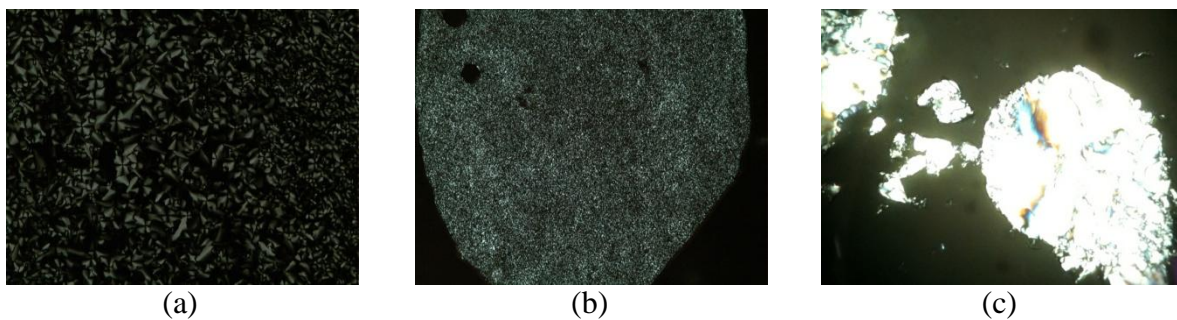


Figure 6.19 Textures en pseudo coniques focales de la phase colonnaire hexagonale (Col_h) présentées par **78** à **108** °C (a), textures non définies de la phase colonnaire hexagonale (Col_h) de **79** à **110** °C (b) et textures non définies de la phase M (vraisemblablement colonnaire) de **82** à **125** °C (c).

Tableau 6.2 Températures et enthalpies de transition des précurseurs de deuxième génération **14** et **34**, ainsi que des hexaadduits dendronisés correspondants **83** et **84**.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
14	-22	G → Col _r Col _r → I	93	2,4
34	52	G → Col _h Col _h → I	71	4,5
83	^a	G → M M → I	113	28,2
84		G → M M → I	107	5,0

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; G : solide vitreux ; Col_h : phase colonnaire hexagonale (symétrie p6mm) ; M : phase indéterminée. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. ^a Les transitions vitreuses non pas été détectées par DSC.

Malheureusement, aucune texture n'a été observée pour les hexaadduits **83** et **84**. La viscosité et l'apparence rouge, typique des hexaadduits du C₆₀, laissent suggérer la présence d'une mésophase. La détection par DSC d'une faible transition correspondant à l'isotropisation va également dans ce sens. Cependant, aucune transition de l'état mésomorphe à l'état solide n'est détectée. Il s'agit certainement d'une transition vitreuse, mais ne disposant pas des techniques nécessaires (mesure de la viscosité, mesure de la capacité calorifique), il nous est impossible d'attribuer une température fiable.

6.5 Etudes par diffraction des rayons X et organisation supramoléculaire

Les mesures par diffraction des rayons X sur les composés **88**, **78**, **79** et **80** montrent que ces derniers s'organisent dans des phases colonnaires. Les hexadduits **78** à **80** présentent tous une phase colonnaire hexagonale (Col_h) de symétrie $p6mm$ caractérisée par trois réflexions fines dans la région des petits angles correspondant aux indices (10), (11) et (21) (Figure 6.20). De plus, les mésophases sont caractérisées par un large halo observé dans la région des grands angles, associé à la fusion des chaînes aliphatiques ($C_{12}H_{25}$) des dendrons poly(benzyléther) (Figure 6.21).

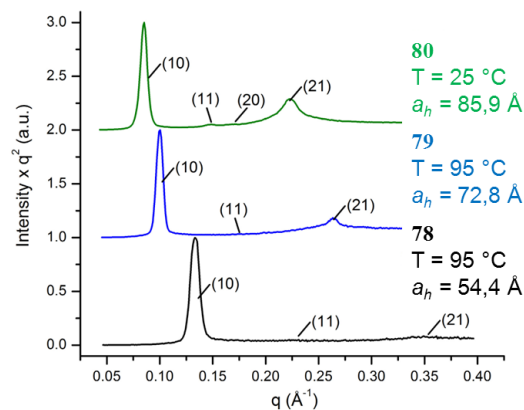


Figure 6.20 Diffractogrammes de diffraction des rayons X sur poudre des hexaadduits dendronisés **78** à **80** dans la phase colonnaire hexagonale (Col_h - $p6mm$). Les composés, les températures de mesure ainsi que les dimensions de la maille hexagonale sont indiqués.

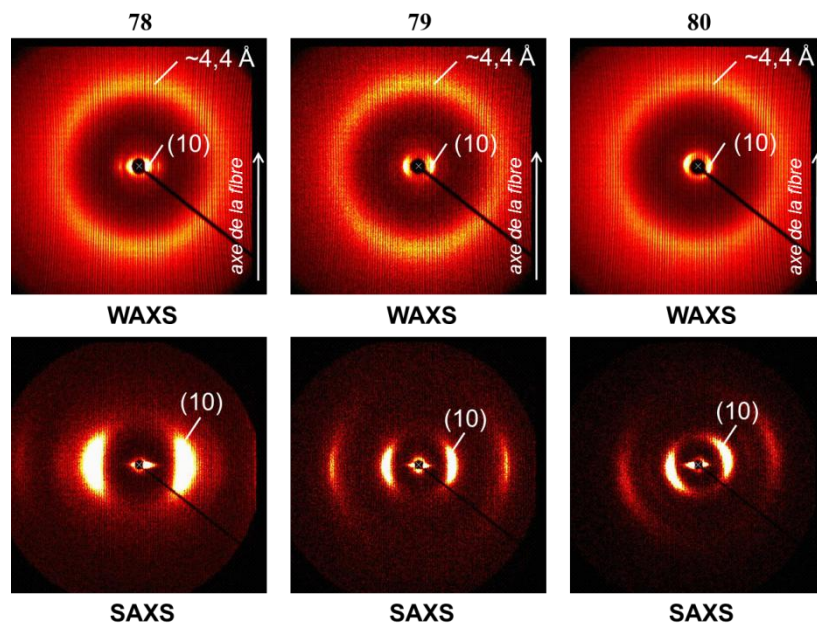


Figure 6.21 Clichés de diffraction des rayons X, larges angles (WAXS) et petits angles (SAXS) obtenus depuis la fibre de fullerènes dendronisés orientée dans la phase colonnaire hexagonale (Col_h) à 25 °C.

Grâce aux données récoltées lors des analyses de **78**, **79** et **80** par diffraction des rayons X sur poudre, il a été possible de calculer la distribution relative des densités électroniques au sein des colonnes. De cette manière, des distances inter-colonnes ont pu être calculées, mettant en évidence l'importance de l'espaceur utilisé entre les dendrons et la surface du fullerène (Figure 6,22).

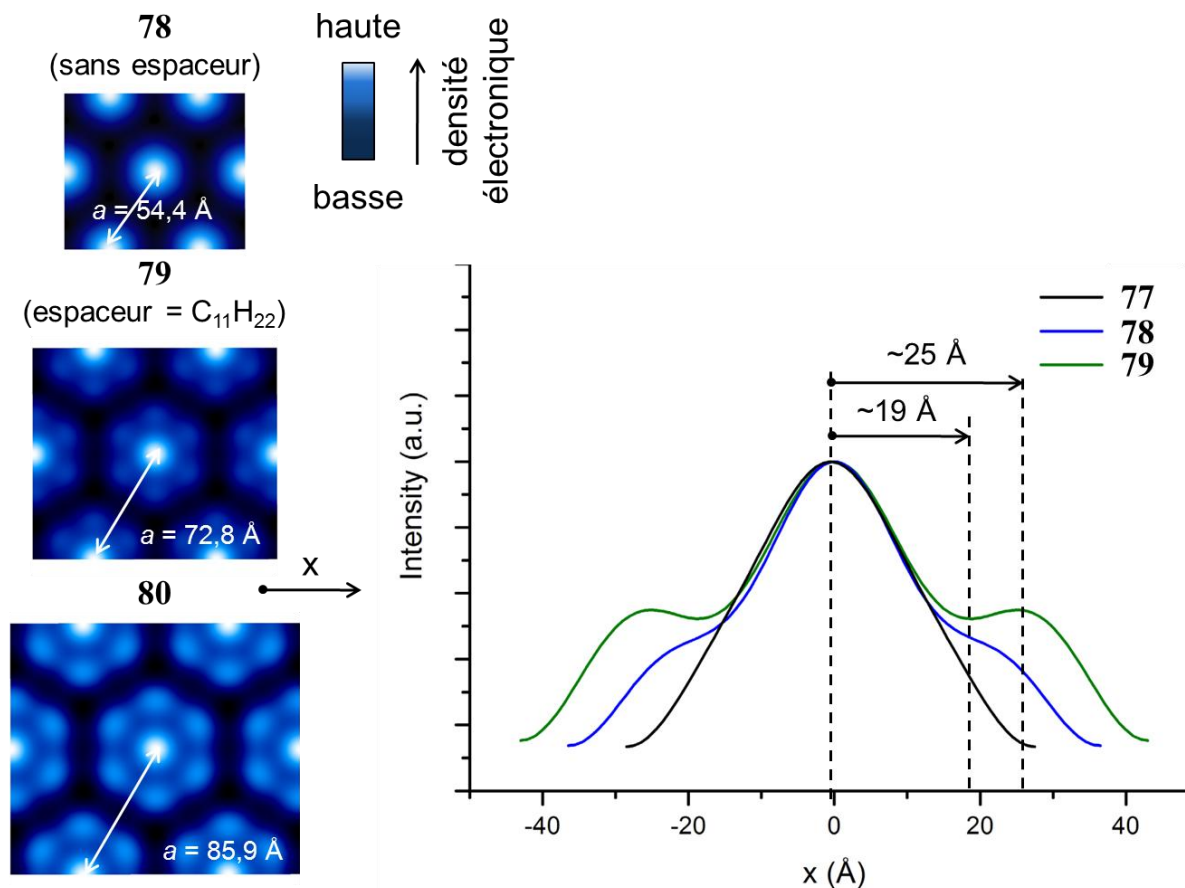


Figure 6.22 Cartes de densité électronique reconstruites à partir des données de diffraction des rayons X des composés **78** à **80** (à gauche) et profils de la densité électronique relative tracés selon l'axe x des cartes de densité. Les composés ainsi que l'estimation des distances [centre de la colonne (C_{60})]-[espaceur (CH_2)₁₁] sont indiqués.

Les paramètres de mailles des phases colonnaires des composés **88**, **78**, **79** et **80** déterminés par diffraction des rayons X sont présentés dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3 Paramètres de mailles des phases colonnaires des composés **88**, **78**, **79** et **80**.

Composés	Température [°C]	Phases liquides-cristallines	Périodicités mesurées [Å]	Paramètres de maille [Å]
88	20	Col _{r-s} (p2mm)	d ₁₀ = 63,5 d ₀₁ = 35,0 d ₂₀ = 31,8 d ₃₁ = 18,1 d ₀₂ = 17,5	a = 63,4 b = 35,0
	50	Col _{r-s} (p2mm)	d ₂₀ = 42,7 d ₁₁ = 39,3 d ₂₁ = 30,7 d ₃₁ = 23,9 d ₀₂ = 22,1 d ₄₀ = 21,3 d ₂₂ = 19,6 d ₃₂ = 17,5 d ₅₁ = 15,9	a = 85,3 b = 44,2
78	95	Col _h (p6mm)	d ₁₀ = 47,1 d ₁₁ = 27,2 d ₂₁ = 17,8	a _{hex} = 54,4
79	95	Col _h (p6mm)	d ₁₀ = 63,1 d ₁₁ = 36,5 d ₂₁ = 23,8	a _{hex} = 72,9
80	25	Col _h (p6mm)	d ₁₀ = 74,4 d ₁₁ = 42,9 d ₂₀ = 37,2 d ₂₁ = 28,1	a _{hex} = 85,9
	140	Col _{r-c} (c2mm)	d ₂₀ = 80,9 d ₁₁ = 70,8 d ₅₁ = 29,9 d ₄₂ = 28,2 d ₆₀ = 26,9	a = 161,3 b = 78,5

A partir des données de diffraction des rayons X des composés **78** à **80**, des modèles moléculaires ont été postulés. En vue de l'organisation colonnaire observée par POM et déterminée par diffraction des rayons X, l'hypothèse d'hexaadduits discotiques semble la plus probable. Chaque disque serait constitué d'une seule macromolécule, où le fullerène siègerait au centre et les douze dendrons seraient repliés parallèlement autour de la zone équatoriale du C₆₀. De plus, la reconstruction du centre des hexaadduits **78** à **80** à partir des données de diffraction des rayons X et de calculs DFT, démontre que la symétrie octaédrique du C₆₀ est maintenue, malgré l'aplatissement de ces derniers en disques (Figure 6.23).

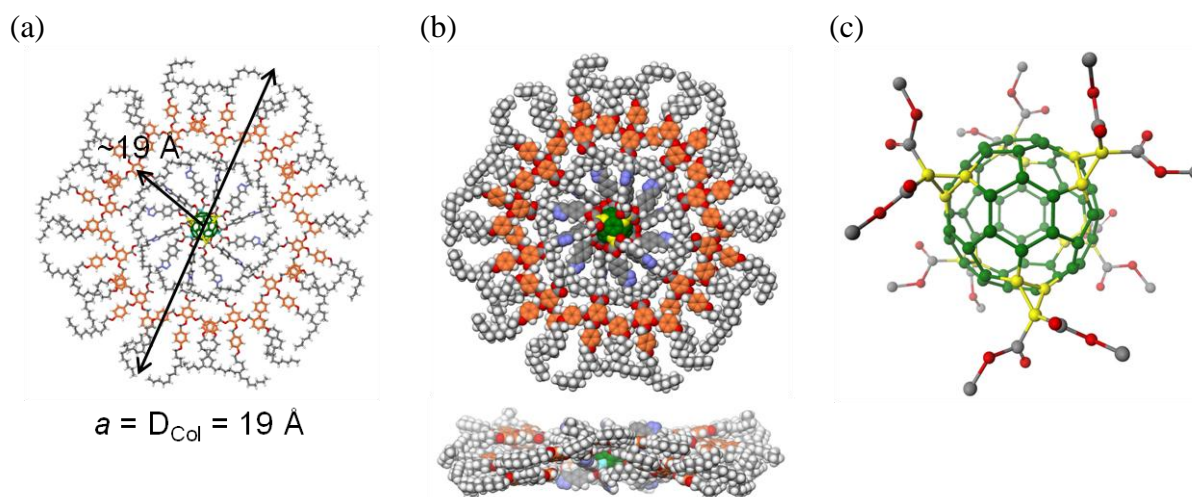


Figure 6.23 Modélisations moléculaires de l'hexaadduit dendronisé **79** : disque vu du dessus et dimensions de l'espaceur ainsi que du diamètre du disque (a), vue du dessus et de profil du disque sous la forme compacte (b), et vue détaillée de la région centrale (c). Code de couleur : C – gris, H – blanc, O –rouge, N –bleu, cycles aromatiques des dendrons –orange, C_{60} –vert et atomes de carbone liants le C_{60} au dendrons (cyclopropane) –jaune.

La modélisation de l'arrangement des disques au sein de la phase colonnaire hexagonale à partir des données de diffractions des rayons X permet de mettre en évidence l'architecture moléculaire composant une colonne. En effet, les C_{60} étant au centre des disques, ils se retrouvent empilés les uns sur les autres au centre de la colonne. De plus, les données de diffraction permettent de déterminer la distance entre les centres de deux C_{60} adjacents à environ 10 Å. Cette distance est égale au diamètre du C_{60} , signifiant que les fullerènes sont pratiquement en contact les uns des autres au centre des colonnes. Par conséquent, les fullerènes sont organisés tel un filament unidirectionnel (Figure 6.24).

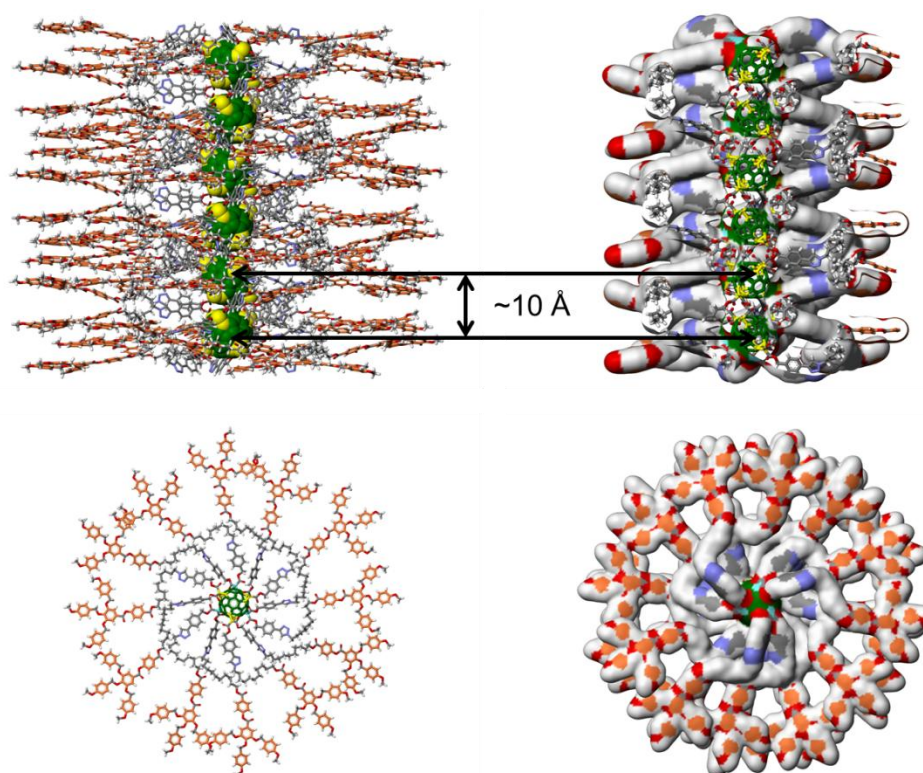


Figure 6.24 Modèles de l'organisation supramoléculaire colonnaire de l'hexaadduit dendronisé **80** : colonne vue de profile, montrant ainsi l'alignement des cœurs C_{60} (en haut) et vue du dessus, montrant la position centrale du C_{60} au sein du disque (en bas). Code couleur : C – gris, H – blanc, O –rouge, N –bleu, cycles aromatiques des dendrons –orange, C_{60} –vert et atomes de carbone liants le C_{60} au dendrons (cyclopropane) –jaune.

6.6 Conclusions

Ce travail, en collaboration avec le prof. J.-F. Nierengarten de l'ECM de Strasbourg et le prof. V. Percec de l'U-PENN de Philadelphie, nous a permis de pousser les limites de la synthèse d'hexaadduits de fullerènes macromoléculaires. En effet, nous avons prouvé que notre nouvelle approche de synthèse d'hexaadduits du fullerène, passant par le couplage par click entre un hexaadduit fonctionnel du C_{60} (dodéca-acétylénique) et des dérivés azotures de différents dendrons poly(benzyléther) de première et deuxième génération, est une méthodologie élégante et efficace. De plus, tous les hexaadduits dendronisés obtenus ont montré un comportement mésomorphe. Trois hexaadduits ont été étudiés par diffraction des rayons X. Les données structurales récoltées ont permis de comprendre l'organisation de ces macromolécules. Le fait que ces macrostructures de fullerène s'organisent en phases colonnaires où les cœurs C_{60} s'orientent dans l'axe central des colonnes laisse entrevoir une application potentielle dans le domaine du photovoltaïque. En effet, le transport de charge est un défi lors de la conception de cellules photovoltaïques. Un matériau conduisant les charges d'une manière dirigée s'avérerait idéal. Considérant cela, les hexaadduits dendronisés de C_{60} organisés dans une phase colonnaire se présenterait telle une éponge à électrons, où les cavités (ici les fullerènes) seraient rectilignes et orientées dans le même sens (Figure 6.25).

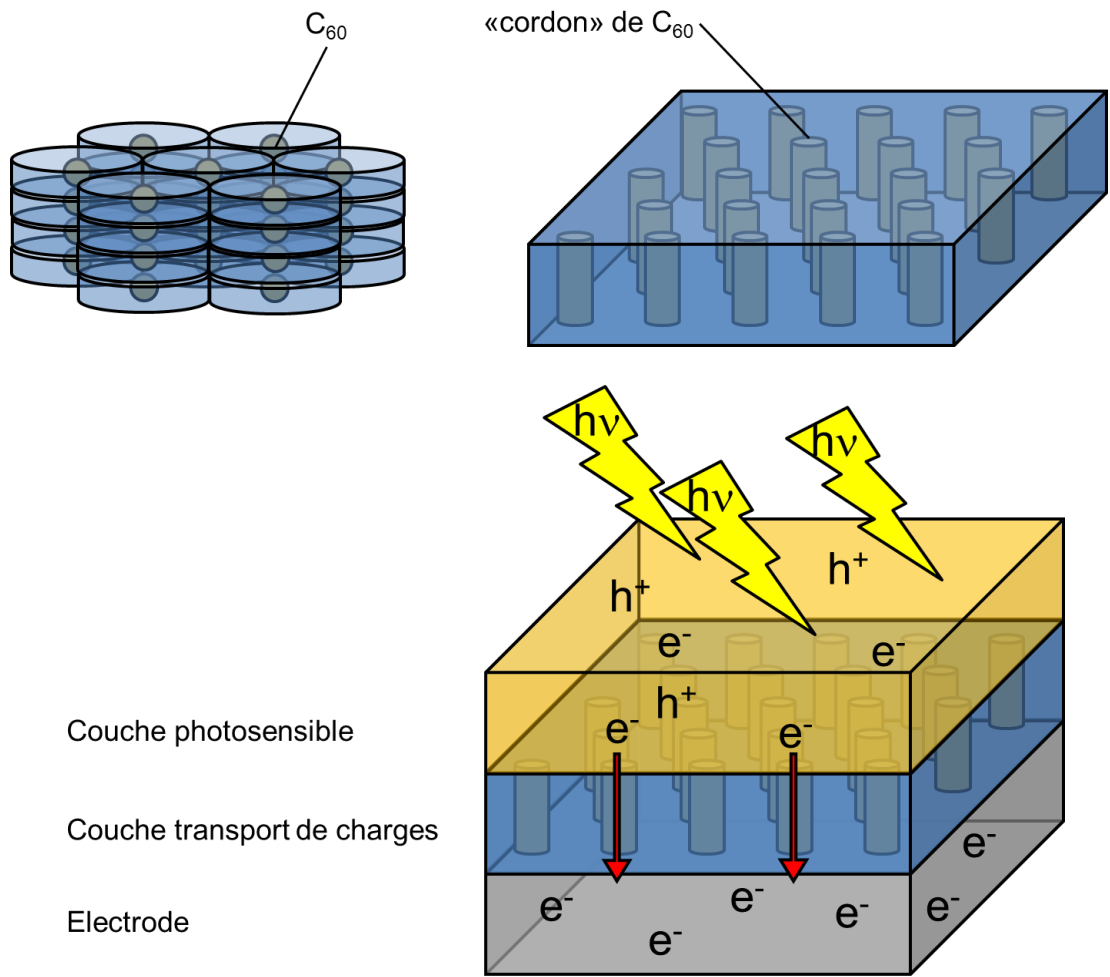


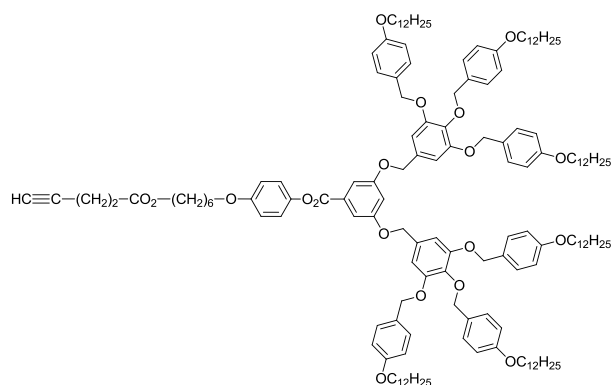
Figure 6.25 Représentations schématiques : de l'organisation des hexaadduits dendronisés **78** à **80** dans la phase colonnaire hexagonale (en haut à gauche) ; de cette même organisation en mettant en évidence la forme en « cordon » de l'empilement des C₆₀ (en haut à droite) et hypothèse de l'utilisation de ces hexaadduits comme matériaux transporteur de charges basés sur le fullerène, dans une cellule photovoltaïque (en bas).

Chapitre 7

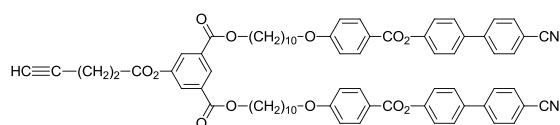
Synthèse par click de nanoparticules d'or mésomorphes

7.2 Les précurseurs mésomorphes

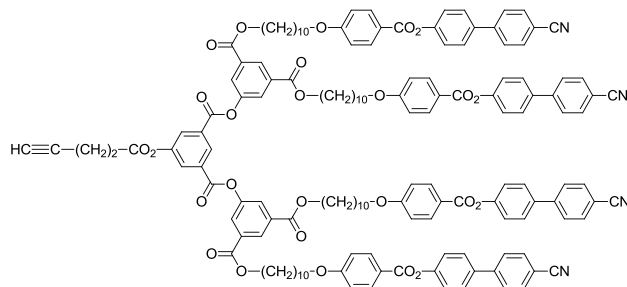
Trois précurseurs hémidendritiques ont été synthétisés. Plus précisément, trois dérivés acétyléniques du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération, ainsi que des dendrons poly(arylester) de première et deuxième générations. La synthèse de ces composés ayant déjà été décrite dans des chapitres précédents, uniquement les structures sont présentés (Figure 7.2).



16



58



25

Figure 7.2 Structures des précurseurs acétyléniques mésomorphes. Synthèse de **16** (cf. chapitre 3.3.1.3), de **58** (cf. chapitre 5.4.1) et de **25** (cf. chapitre 3.3.2.3).

7.3 Propriétés mésomorphes

L'étude des propriétés mésomorphes des précurseurs dendritiques ainsi que des nanoparticules d'or fonctionnalisées a été effectuée au POM et en DSC avec un gradient de température de 10 °C/min. Toutes les mésophases observées ainsi que leurs températures et enthalpies de transition sont présentées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 Températures et enthalpies de transitions des précurseurs **16**, **58** et **25** ainsi que des particules **97** à **99**.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
16	25	G → Col _r Col _r → I	85	8,5
97		G → I	[~150] ^b	
58	23	G → (SmC) ^a (SmC) → SmA SmA → N N → I	120 177 197	1,6 0,3 3,0
98	[~90]	G → SmA SmA → I	[~145]	
25	46	G → SmA SmA → I	213	8,6
99	[~90]	G → SmA SmA → I	[~165]	

T_g : température de transition vitreuse, SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope ; N : phase nématique ; G : solide vitreux ; Col_r : phase colonnaire rectangulaire (symétrie c2mm). ^a Transition monotrope, ^b déterminée par POM. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

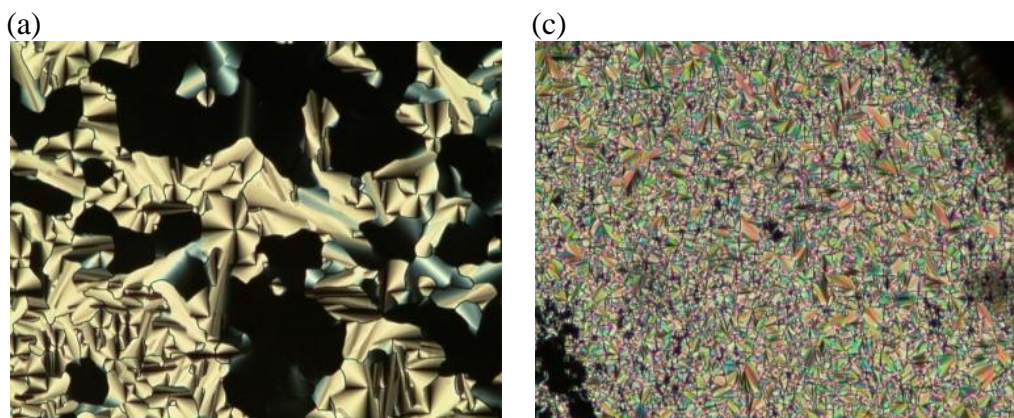


Figure 7.3 Textures en pseudo coniques focales et zones homéotropes caractéristiques de la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) de **16** à 73 °C en (a), et textures en coniques focales et zones homéotropes de la phase smectique A (SmA) de **25** à 193 °C (b).

Le composé **58** présente un polymorphisme intéressant. En effet, une succession de phases sont observées, à savoir une phase sméctique C (SmC) monotrope, suivie d'une phase sméctique A (SmA), puis finalement, une phase nématique (N) avant l'état isotrope (Figure 7.4).

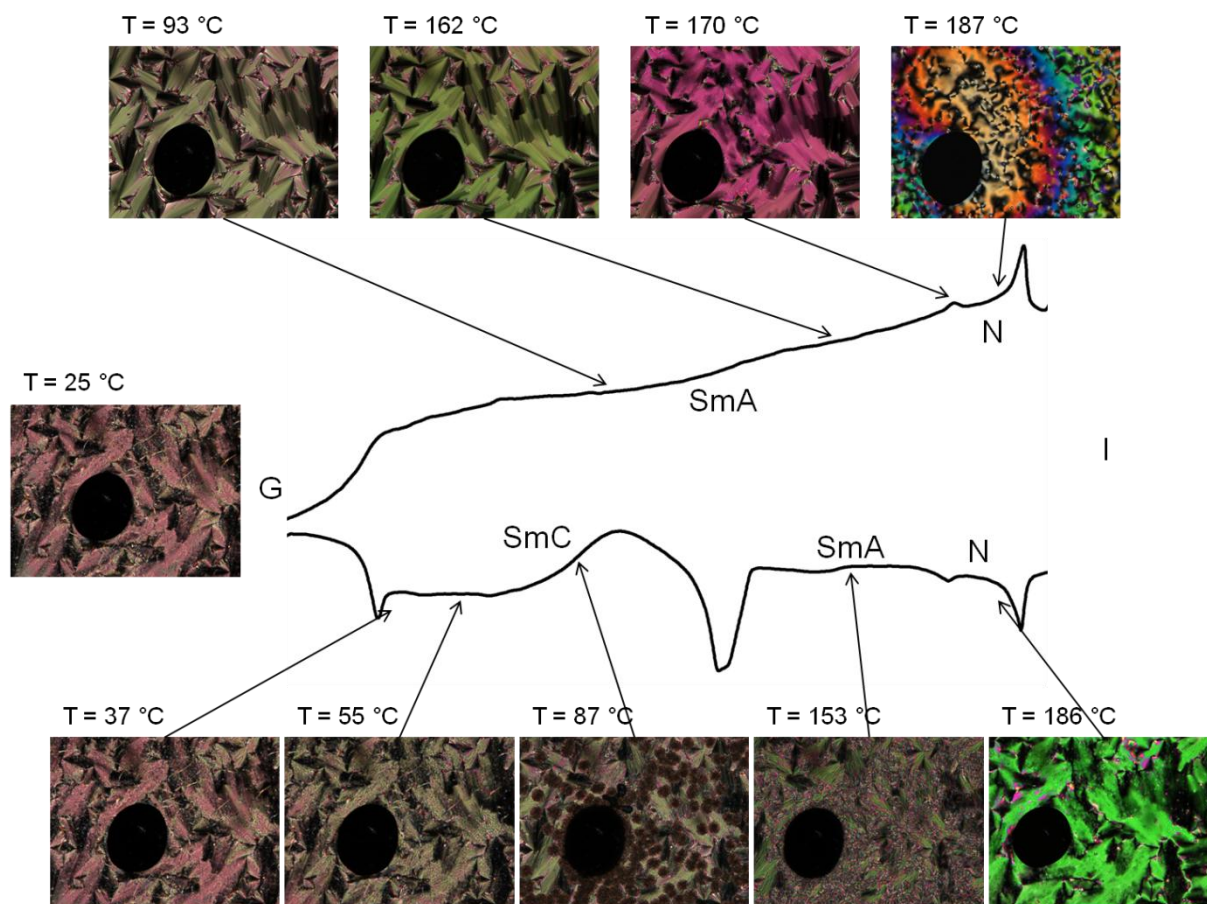


Figure 7.3 Mise en évidence du polymorphisme de **58**, illustré par le thermogramme ainsi que des différentes textures obtenues au POM

Les nanoparticules fonctionnalisées par des dendrons poly(arylester) de première et deuxième générations comportant des mésogènes cyanobiphényles présentent un comportement mésomorphe de type sméctique A (SmA). Ce qui prouve que les mésogènes cyanobiphényles dictent l'organisation supramoléculaire. En revanche, les nanoparticules décorées par le dendron poly(benzyléther) de deuxième génération, ne présente aucune propriété liquide-cristalline. La raison peut être la suivante : le motif dendritique poly(benzyléther) de deuxième génération est un dendromésogène. Il se peut que le nombre de dendrons lié autour de l'or soit insuffisant pour la formation et la stabilisation de mésophases. Par analogie, les hexaadduits du fullerène décorés par douze dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération présentent une mésophase non définie M (cf. chapitre 6). Bien que la taille du fullerène (~1nm) et des nanoparticules d'or (~1,5nm) soit relativement les mêmes, une différence cruciale peut être à l'origine de l'absence de propriétés mésomorphes : la symétrie.

En effet, les hexaadduits du fullerène, même entourés de douze dendrons, ont leur symétrie octaédrique maintenue, permettant ainsi d'orienter les dendrons dans l'espace et d'avoir un pré-arrangement. Cependant, la nanoparticule d'or ne comporte aucune symétrie, les dendrons sont greffés à la surface de la particule sans aucun contrôle positionnel (Figure 7.4). Cela peut impliquer que les dendrons n'arrivent pas à s'orienter de manière à conduire à une organisation supramoléculaire colonnaire ou cubique.

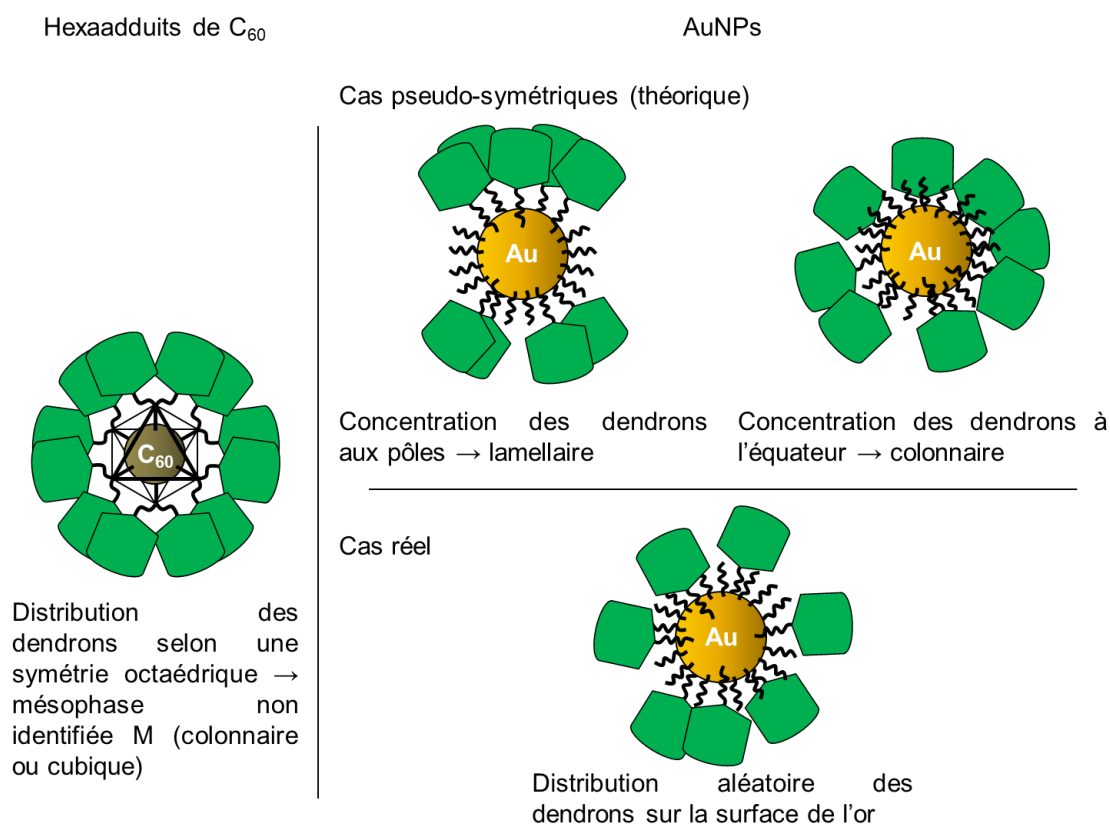


Figure 7.4 Représentation schématique des cas idéaux de recouvrement de nanoparticules d'or pour l'obtention de mésophase.

7.4 Conclusions

Le concept de fonctionnalisation de nanoparticules d'or par réaction click s'est avéré être plus efficace que les réactions d'échange de ligands. De plus, par cette nouvelle méthodologie, des particules mésomorphes ont été obtenues, consistant en une nouvelle approche d'auto-organisation supramoléculaire de particules. En effet, la méthode dite conventionnelle consiste à doper une matrice liquide-cristalline par des particules, formant ainsi un système hétérogène. La nouveauté de notre approche réside dans le fait que le système que nous obtenons est homogène, car les particules font partie intégrante de la matrice liquide-cristalline.

Chapitre 8

Synthèse de méthanofullérodendrons alcyne pour la conception de matériaux basés sur le fullerène

8.1 Introduction

8.1.1 Généralités

De la même manière que pour les hexaadduits du fullerène (cf. chapitre 6.1), des dérivés mésomorphes du fullerène découlant d'une mono-addition ont été obtenus. La différence entre un hexaadduit et un monoadduit réside dans le rapport des structures entre le fullerène et les mésogènes ou dendromésogènes présents (Figure 8.1). En effet, alors que le fullerène est entièrement noyé par les entités mésomorphes dans le cas d'un hexaadduit, il prend beaucoup d'importance dans le cas d'un monoadduit influençant ainsi les propriétés mésomorphes et pouvant même conduire à l'inhibition de ces propriétés.

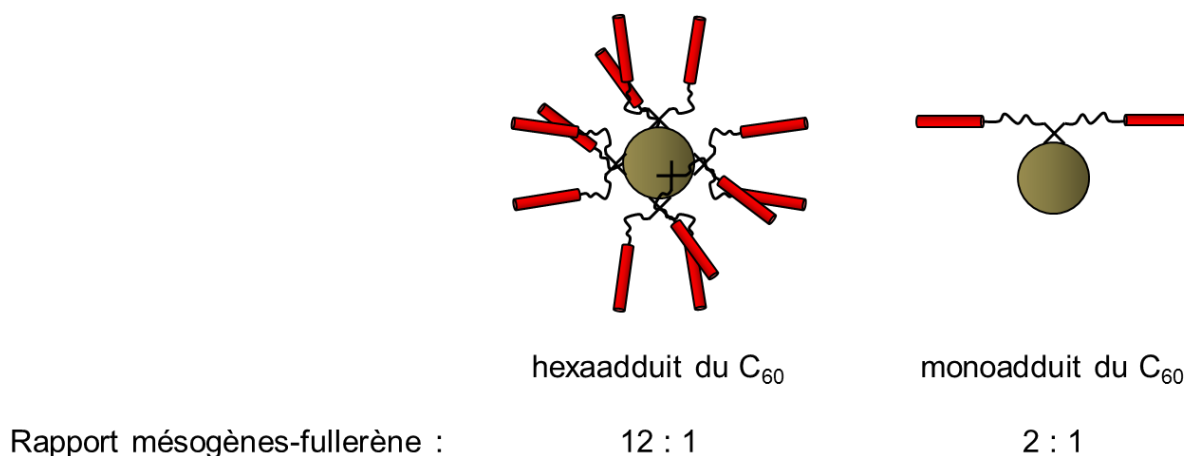


Figure 8.1 Représentations schématiques des différences des rapports mésogènes-fullerènes entre un hexaadduit et un monoadduit de fullerène.

8.1.2 Les monoadduits mésomorphes du fullerène

8.1.2.1 Les fullerènes mésomorphes colonnaires

La capacité des phases colonnaires à transférer des charges de manière unidirectionnelle est bien connue^[131, 132]. Par conséquent, il devient évident que les fullerènes présentant un mésomorphisme colonnaire soient de bons candidats pour des applications en électronique et photovoltaïque moléculaire. Différentes approches ont été appliquées afin d'obtenir des fullerènes colonnaires, telle que la création d'un complexe du fullerène contenant un motif dendritique colonnaire basé sur la porphyrine^[133] ou par la mise en commun de deux structures non-mésomorphes, à savoir un système fullerène-triphénylène et une molécule discotique^[134]. Néanmoins, la majorité des fullerènes colonnaires sont obtenus par la fonctionnalisation du C₆₀ avec des dendrimères mésomorphes colonnaires^[79, 135-137].

En 2008, Deschenaux et al. ont obtenu des méthanofullerènes colonnaires en greffant des malonates contenant un ou deux dendrons poly(benzyléther) de deuxième et troisième générations sur le fullerène par la réaction de Bingel. Des hémidendrimères et des dendrimères symétriques ainsi qu'un dendrimère non symétrique ont été obtenus (Figure 8.2). L'étude des propriétés mésomorphes de ces composés met en évidence la dépendance de la génération du dendrimère employé face à la symétrie de la phase colonnaire observée. Par ailleurs, le méthanofullerène possédant le dendrimère symétrique de deuxième génération ne présente aucun comportement liquide-cristallin, alors que le précurseur malonate correspondant présente une phase colonnaire hexagonale. Par ces résultats, il est possible de mettre en évidence l'influence du fullerène et des structures dendritiques sur les propriétés mésomorphes. En effet, l'organisation supramoléculaire des malonates et des fullérodendrimères est dictée par les dendrimères. L'incorporation du fullerène entraîne une diminution voire l'inhibition des propriétés mésomorphes, tout dépend de la génération du dendrimère^[79].

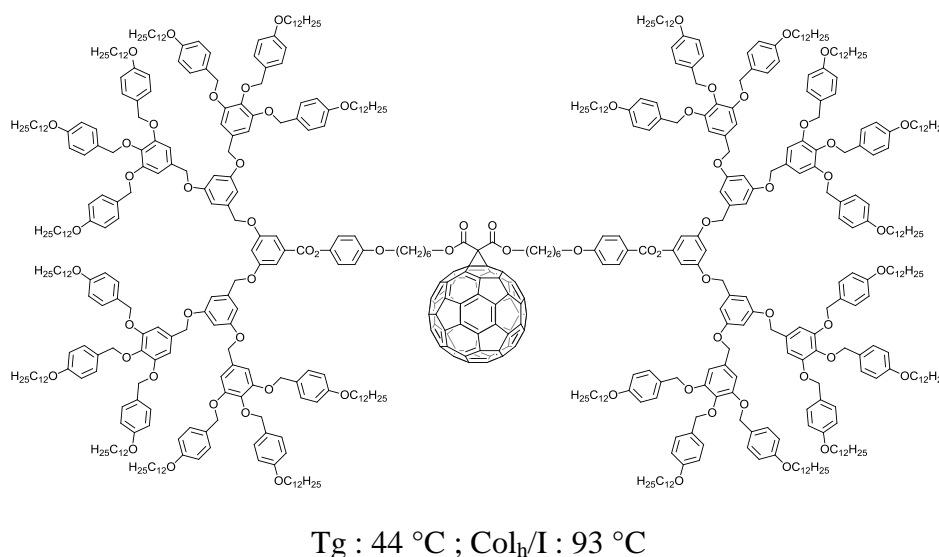
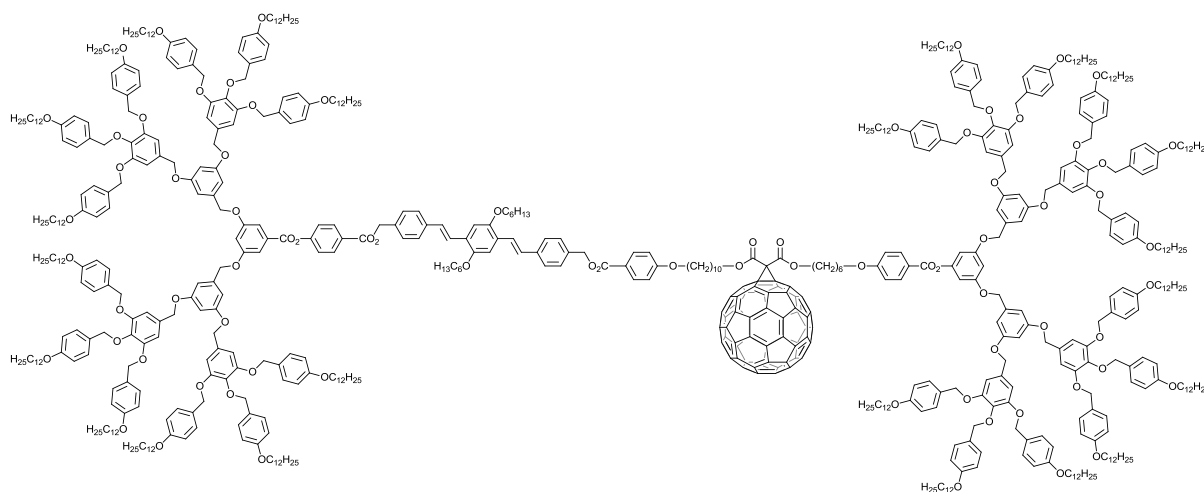


Figure 8.2 Méthanofullérodendrimère symétrique de troisième génération synthétisé par Deschenaux et al.^[79]

En vue d'obtenir un matériau optoélectronique basé sur le fullerène, un système C₆₀-OPV colonnaire a été synthétisé par Deschenaux et al.^[138] La conception de ce type de composés, dit hybrides, est un défi du point de vue de la synthèse et de la caractérisation. Ce travail consiste en la combinaison de trois architectures moléculaires dont chacune a une fonction particulière. Le fullerène est connu pour être un accepteur d'électrons efficace, et a d'ailleurs été employé comme matériau semi-conducteur de type n pour des applications en photovoltaïque.^[139-146] L'OPV agit comme entité photoactive et donneur d'électrons.^[146-151] Finalement, le dendron poly(benzyléther) sert de promoteur de phase colonnaire (Figure 8.3). Un dendrimère de troisième génération a été nécessaire afin d'obtenir un système C₆₀-OPV présentant un mésomorphisme colonnaire.



Col_h/I : 94 °C

Figure 8.3 Structure du système fullérodendrimère-OPV de troisième génération synthétisé par Deschenaux et al.^[138]

8.1.2.2 Les fullerènes mésomorphes lamellaires

De la même manière que pour les fullerènes colonnaires, des méthanofullerènes mésomorphes lamellaires ont été obtenus par couplage de Bingel de malonates possédant un ou deux dendrons poly(arylester) cyanobiphényle du mésogène à la quatrième génération sur le fullerène.^[80] Des hémidendrimères ainsi que des dendrimères symétriques ont été obtenus (Figure 8.4). Une différence apparaît entre les propriétés mésomorphes des précurseurs malonates et de leur fullérodendrimère correspondant. En effet, la phase nématique observée pour les malonates est soit englobée dans la phase sméctique A présentée par les fullérodendrimères soit elle disparaît. De plus, un abaissement de la température d'isotropisation est observé lors du couplage du dendrimère au fullerène. Cette différence diminue en fonction que la génération du dendrimère augmente.

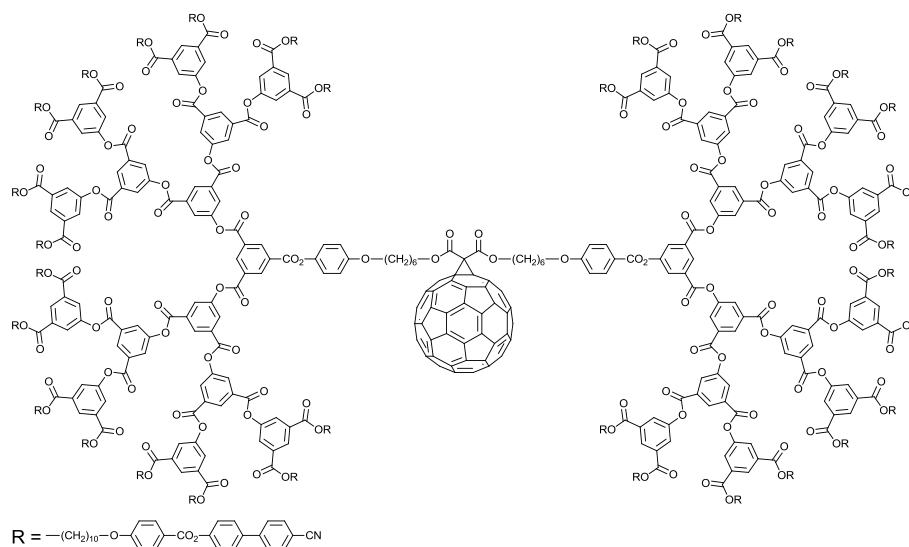


Figure 8.4 Fullérodendrimère symétrique de quatrième génération possédant 32 mésogènes cyanobiphényle synthétisé par Deschenaux et al.^[80]

8.2 Objectifs

L'idée de ce travail est de pousser les limites de l'application de la réaction click à la fonctionnalisation de divers cœurs tel que le fullerène et les nanoparticules d'or par des entités mésomorphes. Jusqu'à présent, nous avons uniquement greffé des mésogènes et des dendrons comme synthons promoteurs de phases liquides-cristallines. Dans ce chapitre, nous allons augmenter d'un cran la complexité structurale des synthons en insérant un fullerène au sein de différentes architectures dendritiques. Comme pour les autres travaux traités dans cette thèse, les motifs dendritiques choisis sont les dendrons poly(benzyléther) de première et deuxième générations ainsi que les dendrons poly(arylester) de première et deuxième générations. Par conséquent, quatre synthons fulléro-hémidendrimères alcyne seront synthétisés afin de les greffer sur trois types de systèmes. Les fulléro-hémidendrimères de première génération pourraient être greffés à la surface de nanoparticules d'or, conduisant ainsi à un complexe fulléro-nanoparticule ($\text{AuNP-(C}_{60}\text{)}_n$) pouvant présenter des propriétés électroniques intéressantes. D'autre part, les fulléro-hémidendrimères de deuxième génération pourraient être engagés dans la synthèse de fulléro-polymères en peigne présentant des propriétés mésomorphes. Et finalement, les quatre fulléro-hémidendrimères pourraient être attachés à un hexaadduit de fullerène formant ainsi un fulléro-fullerène ($\text{C}_{60}\text{-(C}_{60}\text{-G}_n\text{)}_{12}$) où $n = 1, 2$.

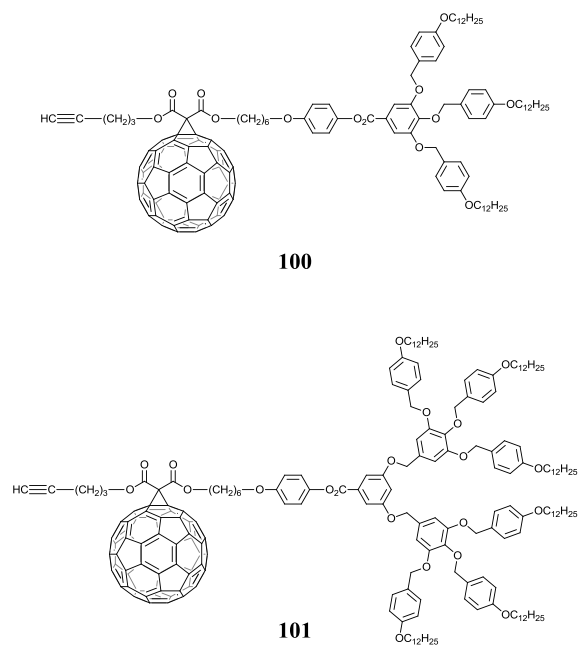


Figure 8.5 Fulléro-hémidendrimères alcyne basés sur le motif poly(benzyléther) de première et deuxième génération.

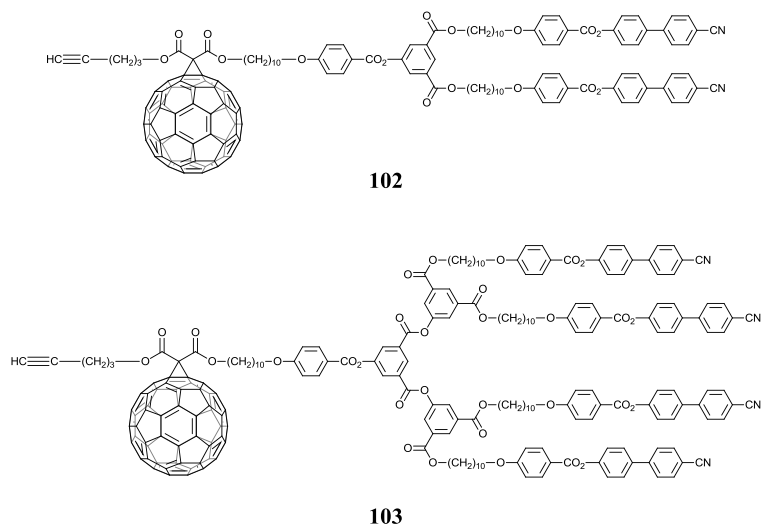


Figure 8.6 Fulléro-hémidendrimères alcyne basés sur le motif poly(arylester) de première et deuxième générations.

8.3 Synthèses

Cette synthèse reprend en partie la méthode employée pour la formation de méthanofullerène mésomorphe décrite par Deschenaux et al. Elle consiste à intégrer un espaceur entre la structure dendritique et la fonction malonate, puis d'incorporer le C₆₀ par une réaction de Bingel. Dans ce cas, un hémidendrimère est employé, car il est nécessaire de laisser libre la deuxième fonction acide du malonate afin de pouvoir greffer une fonction alcyne.

8.3.1 Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(benzyléther) de première génération

La synthèse débute par l'intégration de l'espaceur **13** par estérification avec l'acide **89** en présence de DPTS et d'EDC dans du CH₂Cl₂ sec, conduisant à l'alcool **104**. Puis, l'ouverture de l'acide de Meldrum en présence de **104** dans du toluène sec permet d'obtenir l'acide **105**. Une estérification entre l'acide **105** et le 4-pentyn-1-ol en présence de DPTS et d'EDC dans du CH₂Cl₂ sec conduit à l'alcyne malonate **106** (Schéma 8.1).

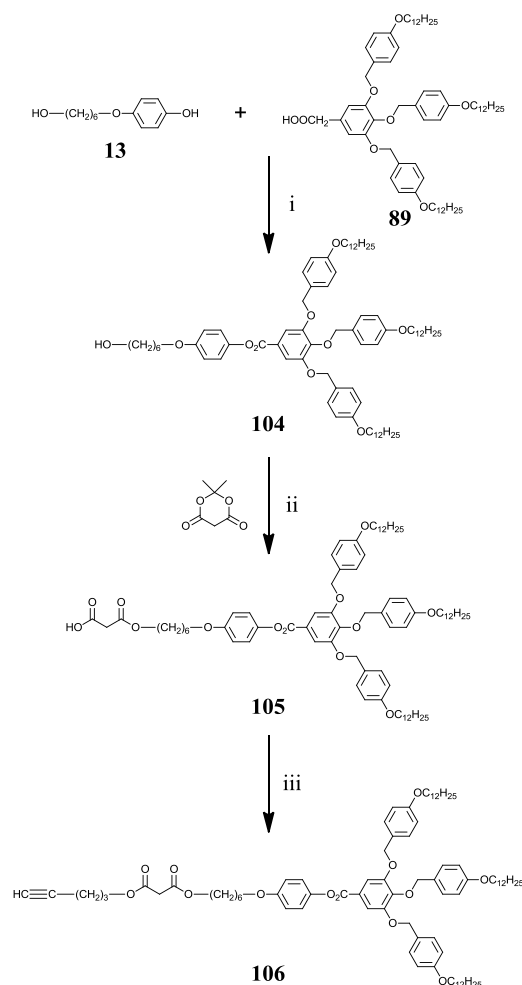


Schéma 8.1 i) CH₂Cl₂, DPTS, EDC, t.a., 24h, 70 %, ii) toluène, 65 °C, 24h, 88 %, iii) CH₂Cl₂, 4-penty-1-ol, DPTS, EDC, t.a., 24h, 79 %.

Finalement, le fullerène est incorporé par une réaction de Bingel entre le malonate **106** et du C_{60} en présence de DBU et de I_2 dans du toluène sec, conduisant ainsi au fulléro-hémidendrimère **100** (Schéma 8.2).

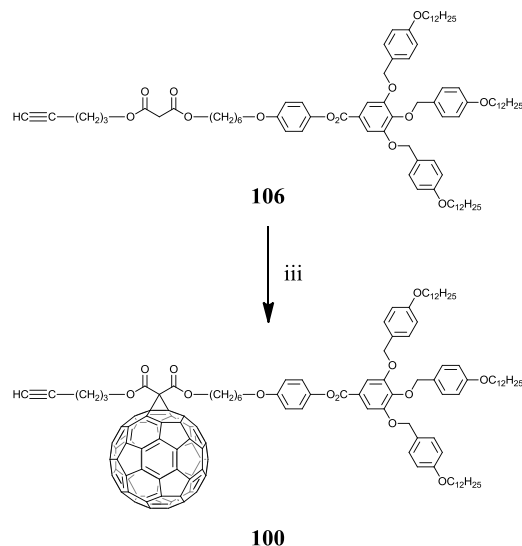


Schéma 8.2 i) Toluène, C_{60} , I_2 , DBU, t.a, 4h, 78 %.

La présence du fullerène colore le milieu réactionnel, facilitant ainsi le suivi de la réaction ainsi que la purification. En effet, lors de la préparation de la réaction de Bingel, le milieu réactionnel présente trois couleurs : violet pour la solution de malonate et de C_{60} , puis bordeaux lors de l'ajout d'iode et finalement brun lors de l'ajout de DBU (Figure 8.7). De la même manière, la réaction peut être suivie, car elle vire du brun au rouge.

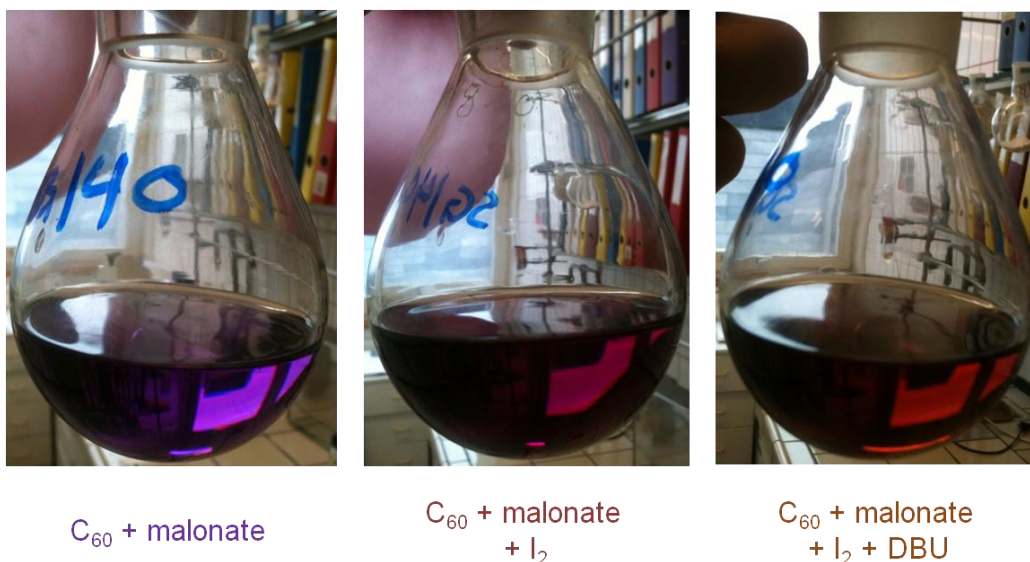


Figure 8.7 Représentation des trois stades de la préparation de la réaction de Bingel avec leurs couleurs caractéristiques.

Un problème est apparu lors de la purification. Les purifications par CC (SiO_2 , toluène) semblaient être idéales pour isoler nos fulléro-hémidendrimères, mais elles se sont avérées inefficaces. En effet, des incohérences en spectroscopie RMN ^1H et des déviations trop importantes en analyse élémentaire nous laissaient penser qu'un autre dérivé du fullerène devait être présent. Par conséquent, une purification par SEC (Biorad SX1, toluène) a été effectuée. Cette technique mit en évidence la présence d'un poly-adduit de fullerène, vraisemblablement des bis-adduits (Figure 8.8). Une analyse par GPC des fractions obtenues par SEC a permis d'apporter la preuve qu'il s'agissait bien d'un mélange mono- et bis-adduit de fullerène, et que la technique SEC est efficace pour isoler ce genre de composé (Figure 8.9). Par cette méthode, il a été possible d'isoler les quatre fulléro-hémidendrimères souhaités.

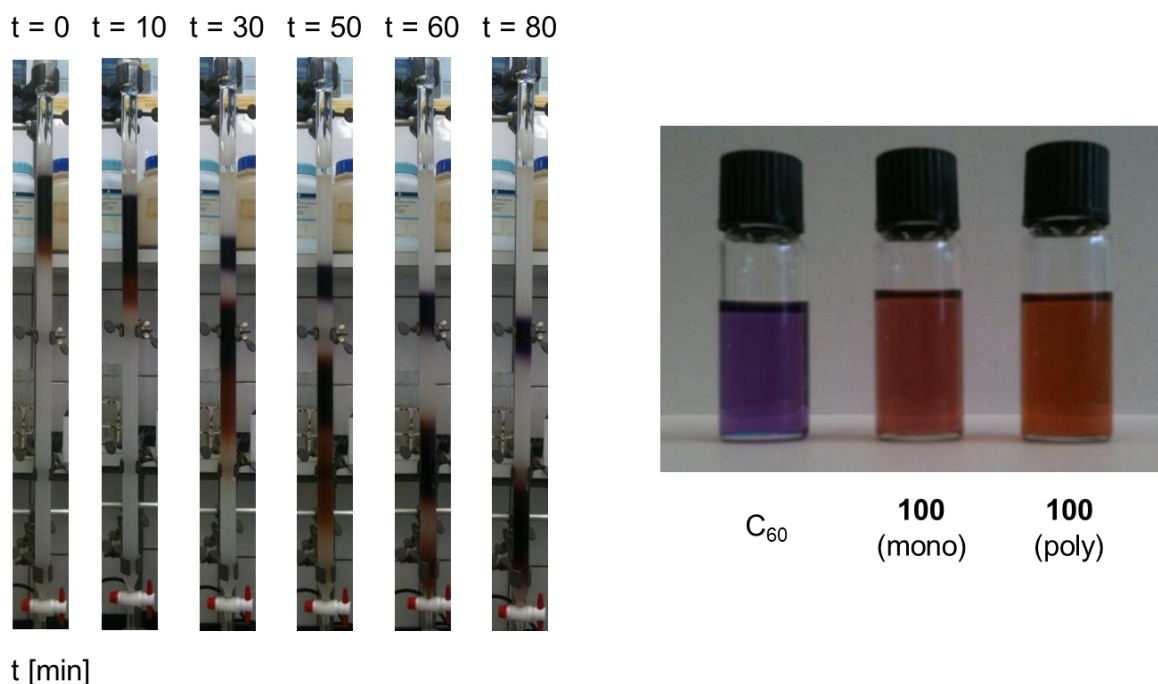


Figure 8.8 Illustration de la purification de **100** par SEC en fonction du temps et présentation des trois fractions obtenues.

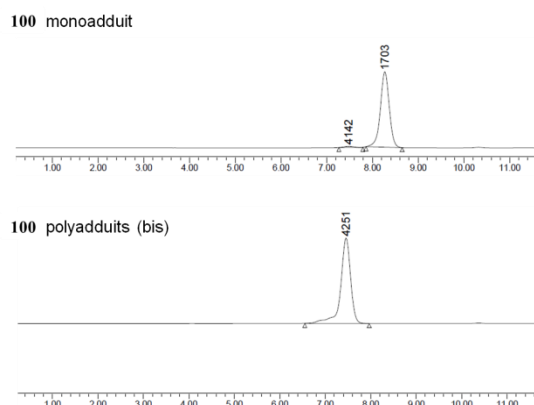


Figure 8.9 Chromatogramme GPC (UV) du composé **100** et du bis-adduit correspondant.

La fraction du bis-adduit ne contient pas un seul composé, nous supposons qu'il s'agisse d'un mélange de différents régioisomères. En effet, il est connu qu'à partir d'un mono-adduit de fullerène, huit doubles liaisons [6,6] sont susceptibles d'être attaquées lors d'une double addition, conduisant ainsi à huit régioisomères possibles (Figure 8.10).^[119] Cependant, il faut garder à l'esprit la taille des malonates employés, car il est certain que le nombre de régioisomères présents dans notre mélange soit inférieur à huit, dû à la gêne stérique. En effet, les régioisomères cis-2 et cis-3 ont peu de chance d'être formés.

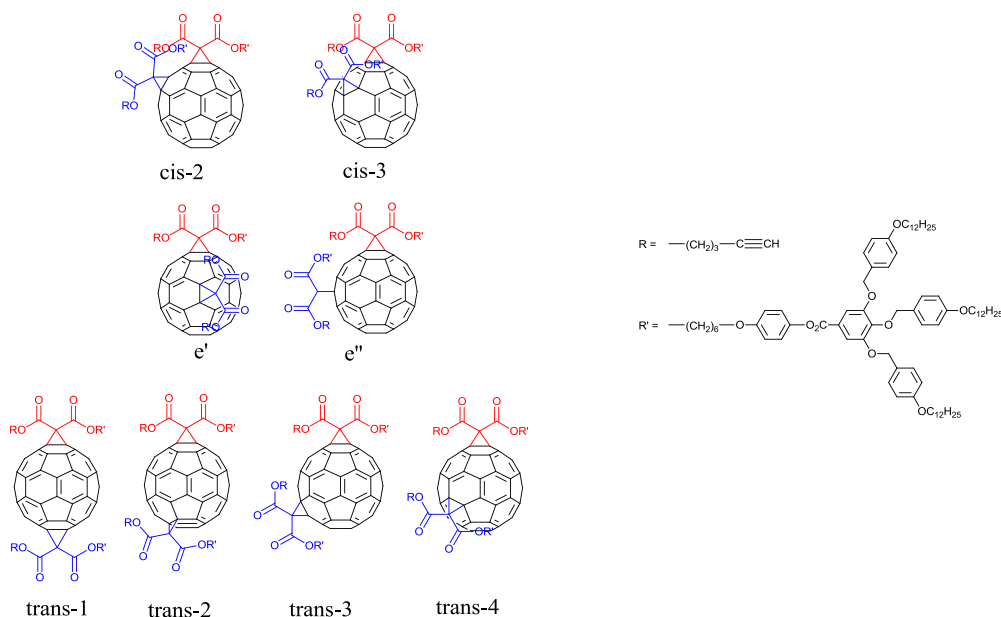


Figure 8.10 Représentation des huit régioisomères théoriques lors d'une double addition sur le fullerène.

L'incorporation du fullerène peut être prouvée par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C. Les résonances des protons proches du malonate subissent un léger déblindage alors que la résonance du CH₂ malonique disparaît car il devient quaternaire (Figure 8.11a). D'autre part, une augmentation significative du nombre des résonances des carbones sp² constituant le squelette du C₆₀ confirme la brisure de la symétrie icosaédrique du fullerène par la mono-addition (Figure 8.11b).^[152-154]

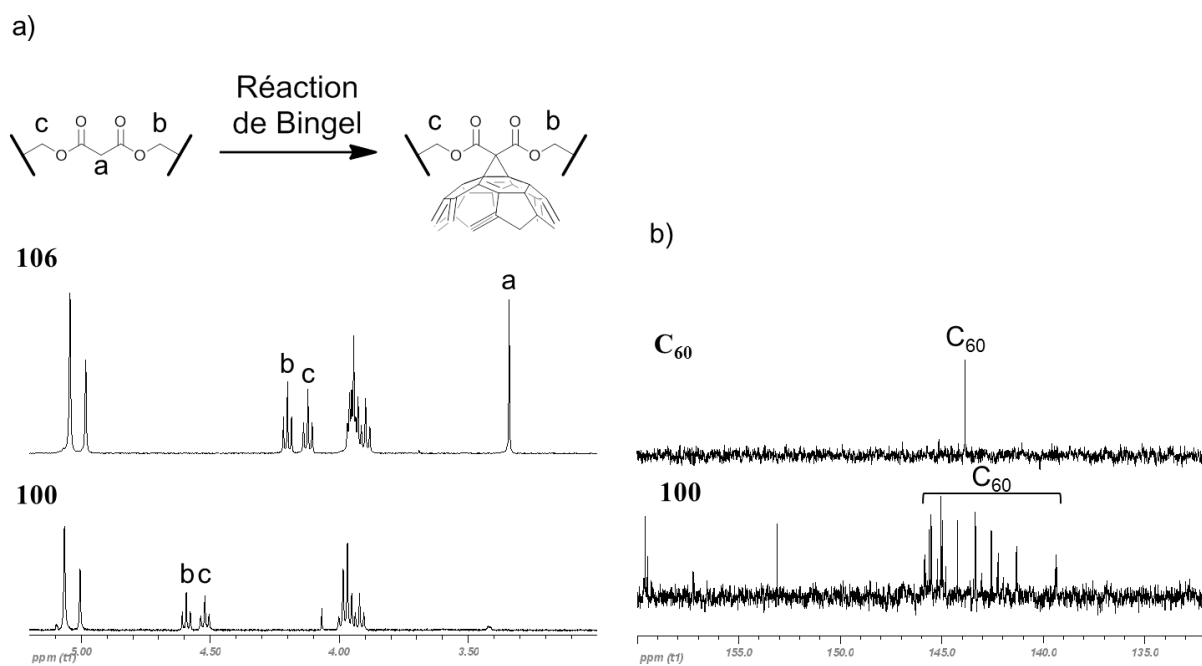


Figure 8.11 Spectres RMN ¹H 400 MHz (CD₂Cl₂) du malonate **106** et du fulléro-hémidendrimère alcyne **100** (a) et spectres RMN ¹³C 100 MHz du fullerène pur (C₆D₆) et du fulléro-hémidendrimère alcyne **100** (CD₂Cl₂) (b).

8.3.2 Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(benzyléther) de deuxième génération

La synthèse du dérivé méthanofullerène de deuxième génération est identique à celle de la première génération. Le dérivé alcool du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération comprenant l'espaceur à six atomes de carbone ayant été synthétisé pour les dendrimères clickés, la synthèse débutera par l'ouverture du cycle de Meldrum sur l'alcool **15** dans du toluène sec, conduisant à l'acide **106**. Une estérification entre l'acide **107** et le 4-pentyn-1-ol en présence de DPTS et d'EDC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'alcyne **108** (Schéma 8.3).

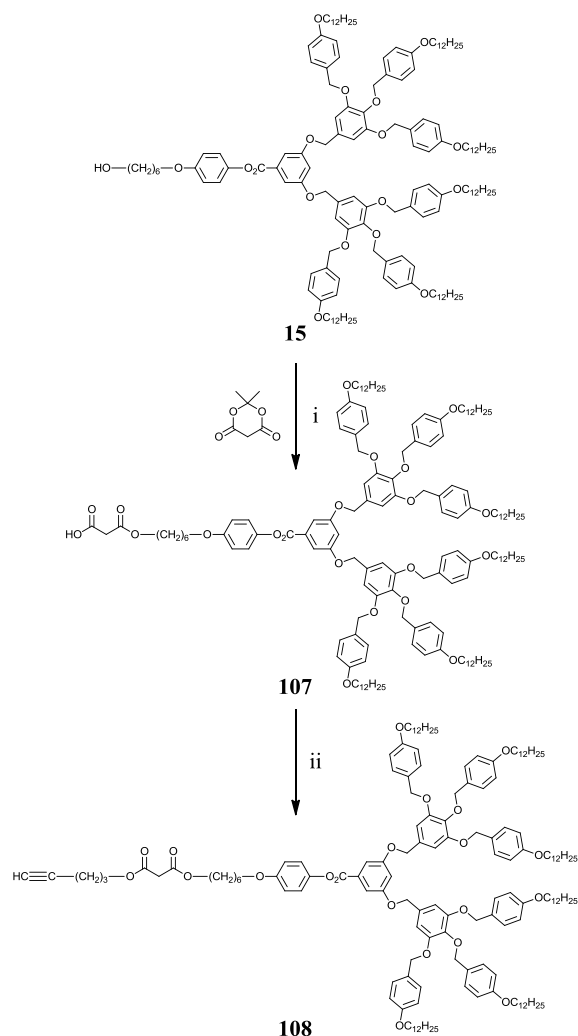


Schéma 8.3 i) Toluène, 65 °C, 24h, 96 %, ii) CH_2Cl_2 , 4-pentyn-1-ol, DPTS, EDC, t.a., 24h, 77 %.

Finalement, le fullerène est incorporé par une réaction de Bingel entre le malonate **108** et du C_{60} en présence de DBU et de I_2 dans du toluène sec, conduisant ainsi au fulléro-hémidendrimère **101** (Schéma 8.4).

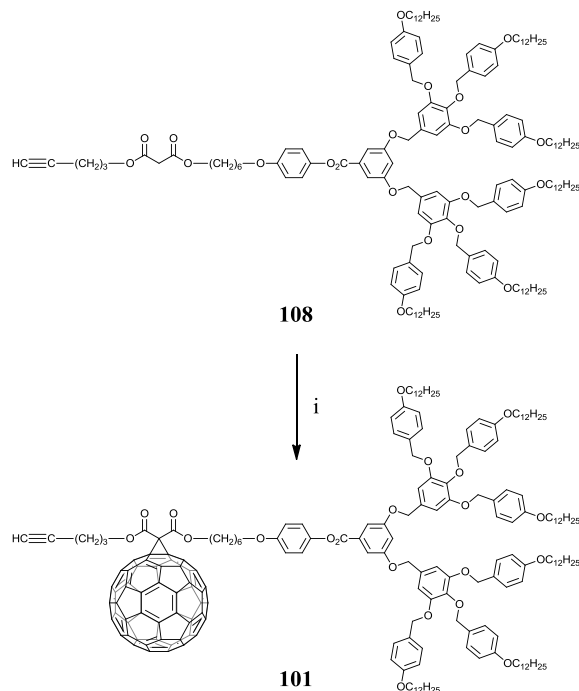


Schéma 8.4 i) Toluène, C_{60} , I_2 , DBU, t.a., 4h, 31 %.

Comme pour **100**, la purification par SEC (Biorad SX1, toluène) a mis en évidence la présence de deux composés, soit **101** et le mélange de bis-adduit, confirmé par GPC (Figure 8.12).

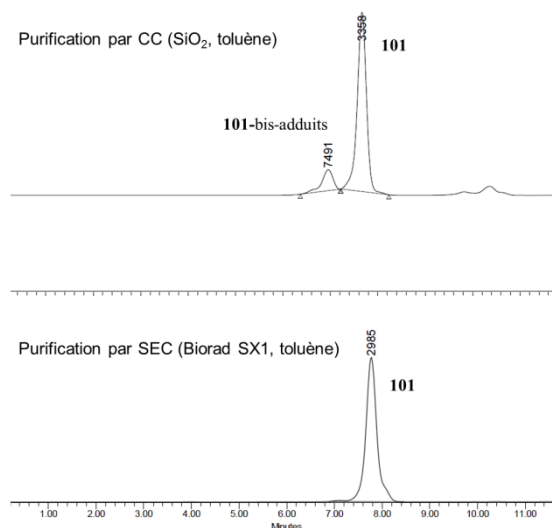


Figure 8.12 Chromatogrammes GPC de la fraction de **101** obtenue après une purification par CC (SiO_2 , toluène) (en haut) et de la fraction pure de **101** après purification par SEC (Biorad SX1, toluène) (en bas).

8.3.3 Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(arylester) de première génération

Les fulléro-hémidendrimère basés sur le motif poly(arylester) sont obtenus par le même procédé que le dérivés poly(benzyléther). Une estérification entre l'espaceur acide **17** et le phénol **22** en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit au composé **109**. L'acide **110** est obtenu à partir de l'ouverture de l'acide de Meldrum avec l'alcool **109** dans du toluène sec. Une estérification entre l'acide **110** et le 4-pentyn-1-ol en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'alcyne **111** (Schéma 8.5).

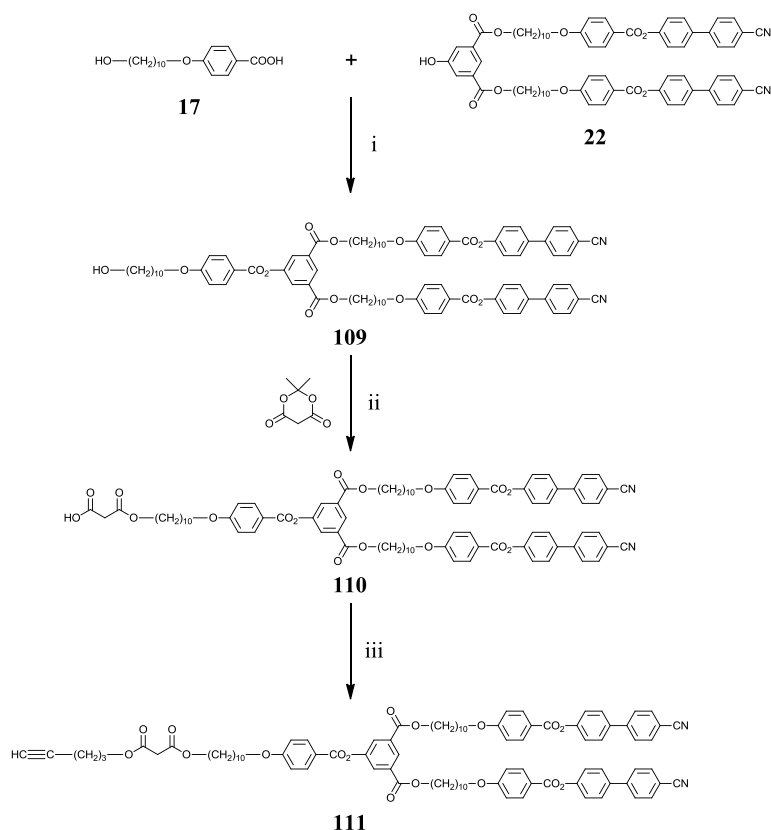


Schéma 8.5 i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, t.a., 24h, 67 %, ii) toluène, 65 °C, 24h, 90 %, iii) CH_2Cl_2 , 4-pentyn-1-ol, DPTS, DCC, t.a., 24h, 84 %.

Le fulléro-hémidendrimère alcyne **102** est obtenu par la réaction de Bingel entre le malonate **111** et le C_{60} en présence de I_2 et de DBU dans du toluène sec (Schéma 8.6).

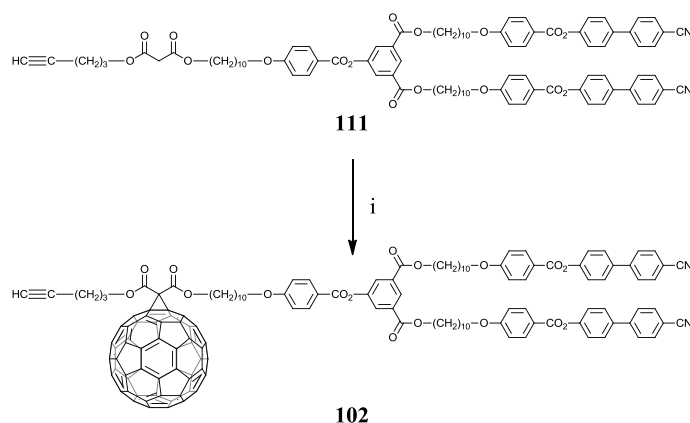


Schéma 8.6 i) Toluène, C₆₀, I₂, DBU, t.a., 4h, 68 %.

La purification SEC (Biorad SX1, toluène) a permis d'isoler le fulléro-hémidendrimère **102** ainsi que le mélange de bis-adduits. Le même type de chromatogramme GPC est observé que pour les fulléro-hémidendrimères **100** et **101** (Figure 8.13). De plus, afin de s'assurer que le produit secondaire correspond bien aux bis-adduits, une analyse par spectrométrie de masse (ESI, mode positif) a été effectuée sur la fraction secondaire de **100** et de **102** (Figure 8.14).

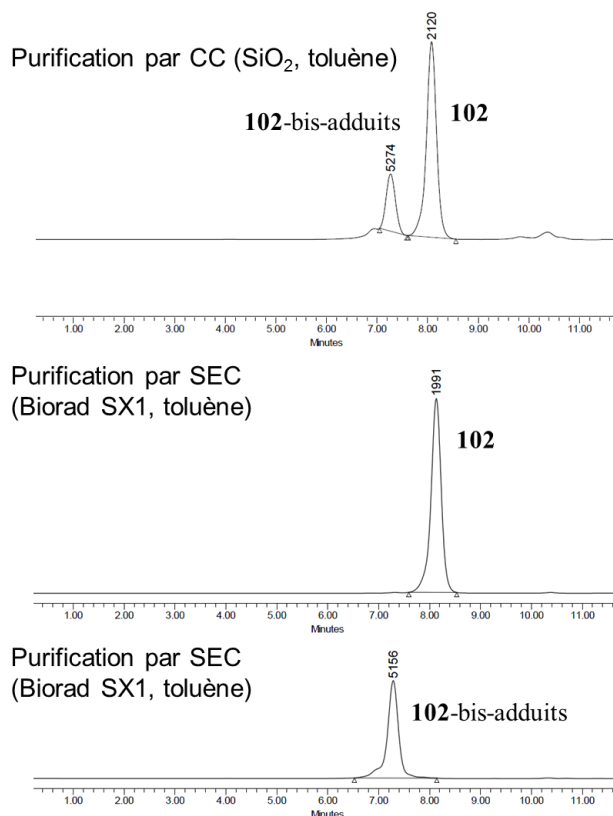


Figure 8.13 Chromatogrammes GPC du mélange **102** et **102-bis-adduits** après purification par CC (SiO₂, toluène) (en haut) et des fractions pures de **102** et de **102-bis-adduits** après purification par SEC (Biorad SX1, toluène) (au milieu et en bas).

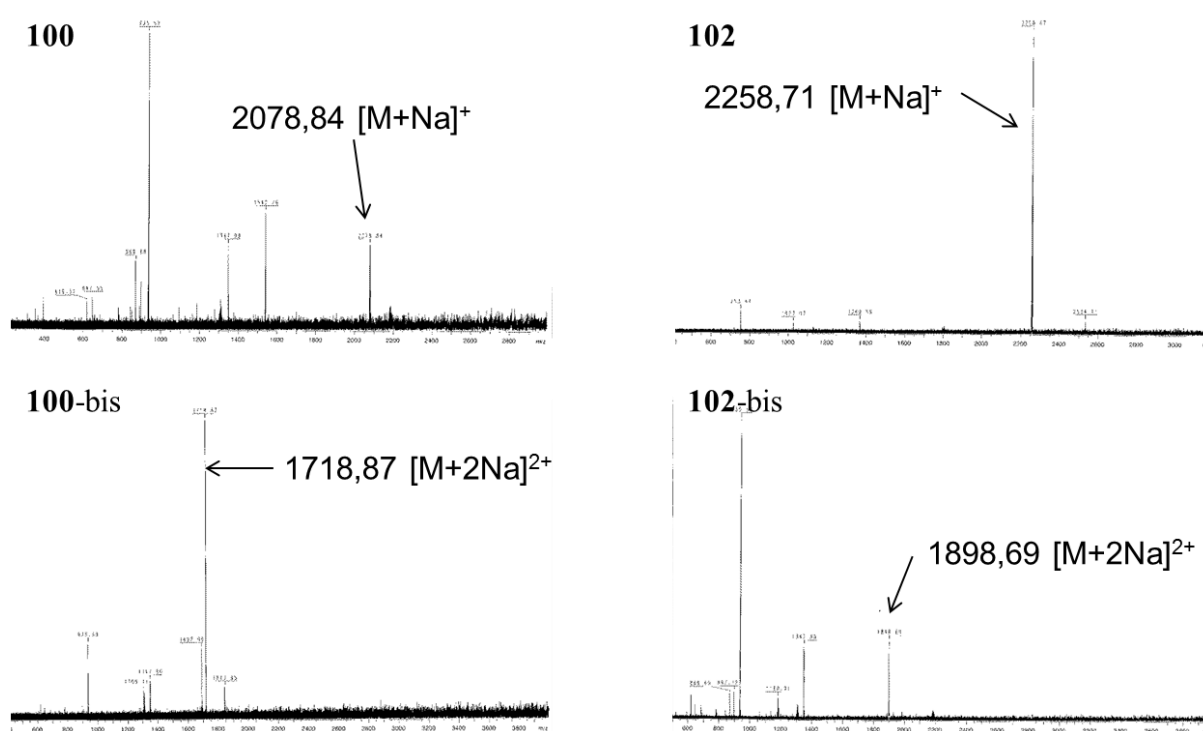


Figure 8.14 Spectres de masse (ESI, mode positif) obtenus pour les fractions pures de **100** et **100-bis** ainsi que pour **102** et **102-bis**.

8.3.4 Synthèse du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(arylester) de deuxième génération

Le fulléro-hémidendrimère de deuxième génération suit une voie de synthèse identique à l'analogue de première génération. Par conséquent, la synthèse débute par une estérification entre l'acide **17** et le phénol **24** en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec afin d'obtenir le composé **112**. Puis, une réaction d'ouverture de l'acide de Meldrum en présence de **112** dans du toluène sec conduit à l'acide **113**. Une estérification entre l'acide **113** et le 4-pentyn-1-ol en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'alcyne **114** (Schéma 8.7).

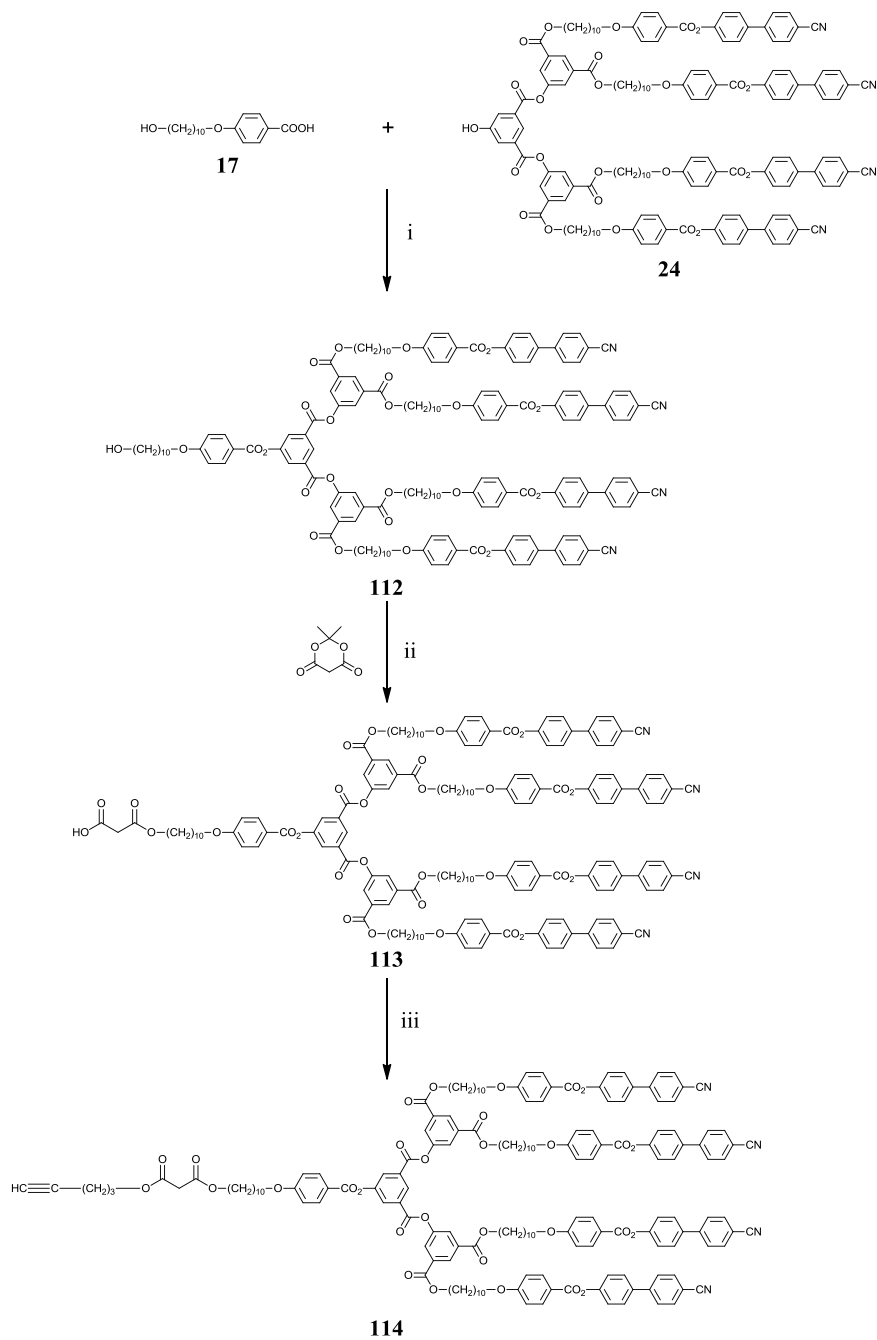


Schéma 8.7 i) CH₂Cl₂, DPTS, DCC, t.a., 48h, 93 %, ii) toluène, 65 °C, 24h, 76 %, iii) CH₂Cl₂, 4-pentyn-1-ol, DPTS, DCC, t.a., 24h, 78 %.

Finalement, l'incorporation du fullerène se fait par une réaction de Bingel entre le malonate **114** et du C_{60} en présence de I_2 et de DBU dans du toluène sec, conduisant ainsi au fulléro-hémidendrimère **103** (Schéma 8.8).

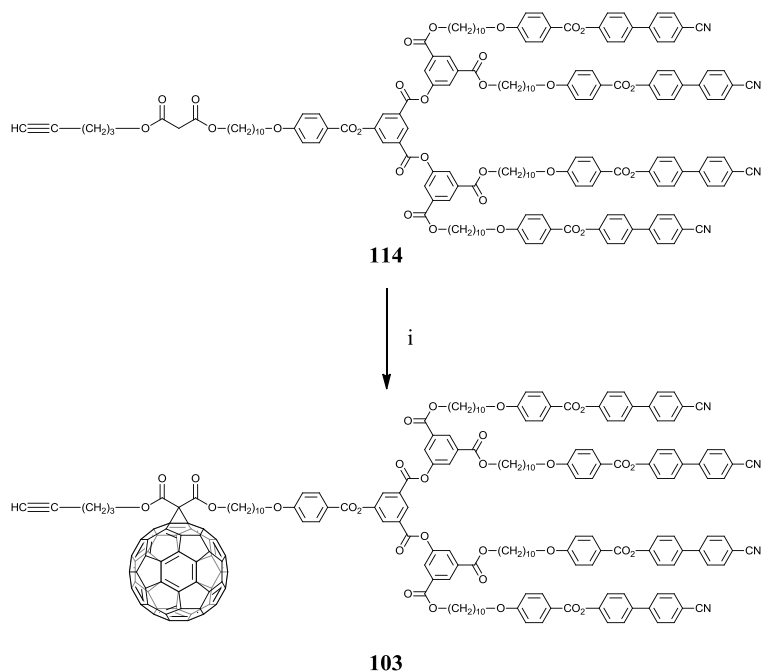


Schéma 8.8 i) Toluène, C_{60} , I_2 , DBU, t.a., 4h, 32 %.

8.3.5 Analyse par GPC

Les masses molaires moyennes et les indices de polydispersité des malonates **106**, **108**, **111** et **114** ainsi que des fulléro-hémidendrimères correspondant **100** à **103** ont été déterminés par chromatographie sur gel perméable (GPC). Les résultats sont regroupés dans le tableau 8.1, les valeurs de la première et deuxième ligne correspondent à celles obtenues par le détecteur UV et le réfractomètre RI, respectivement.

Tableau 8.1 Temps de rétention (RT), M_w , M_n et polydispersité des malonates **106**, **108**, **111** et **114** ainsi que des fulléro-hémidendrimères correspondant **100** à **103**.

Composés	RT [min]	M_w [Dalton]	M_n [Dalton]	Polydispersité
106	8,05	2218	2192	1,01
	8,21	2222	2193	1,01
100	8,27	1718	1697	1,01
	8,43	1717	1693	1,01
108	7,55	4016	3936	1,02
	7,71	4017	3933	1,02
101	7,77	3010	2929	1,02
	7,93	2999	2930	1,02
111	7,88	2716	2652	1,02
	8,04	2664	2619	1,02
102	8,13	2034	2202	1,01
	8,24	2141	2112	1,01
114	7,41	4547	4482	1,01
	7,57	4536	4475	1,01
103	7,53	4025	3957	1,01
	7,68	4033	3955	1,01

8.3.6 Analyse UV-Visible

L'incorporation ainsi que le nombre d'addition (mono- dans ce cas) est confirmée par la mesure de l'absorption UV-Visible dans le CH_2Cl_2 . Les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des quatre fulléro-hémidendrimères alcynes **100** à **103** sont rassemblés dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2 Bandes d'absorption UV-Visibles des fulléro-hémidendrimères **100** à **103**.

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
100	427	2496
	498	1554
	696	126
101	427	2379
	496	1464
	696	105
102	427	2323
	497	1454
	696	143
103	427	1340
	496	865
	694	146

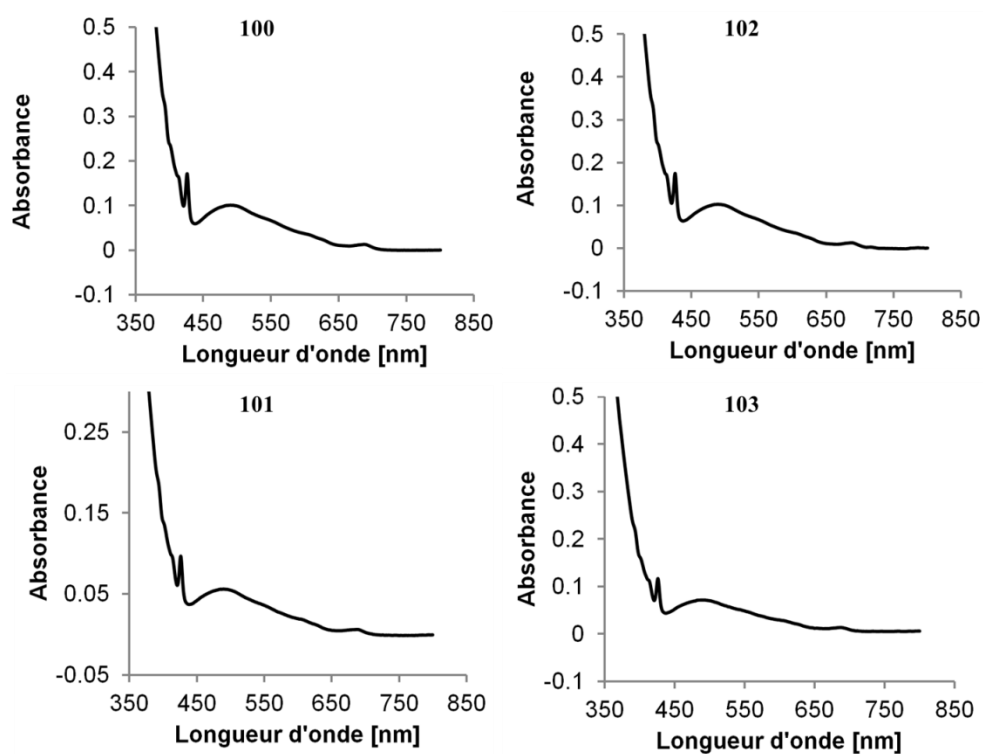


Figure 8.15 Spectres UV-Visibles des fulléro-hémidendrimères **100** à **103**.

8.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines des malonates, des fulléro-hémidendrimères ainsi que de tous les intermédiaires ont été étudiées par POM et DSC avec un gradient de température de 10 °C/min. Les types de phases, les températures de transitions ainsi que les enthalpies sont rassemblés dans le tableau 8.3. pour la famille poly(benzyléther) et dans le tableau 8.4 pour la famille poly(arylester).

Tableau 8.3 Températures et enthalpies de transition des composés **104**, **105**, **107**, des malonates **106**, **108** et des fulléro-hémidendrimères **100** et **101**.

Composés	Tg [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
104	-	Cr \rightarrow Col _x	43	83,1
		Col _x \rightarrow I	70	1,9
105	-	Cr \rightarrow Col _x	38	87,6
		Col _x \rightarrow I	85	1,9
106	-	Cr \rightarrow Col _x	37	101,6
		Col _x \rightarrow I	44	1,9
100	-	Cr \rightarrow I	61	4,2
107	27	G \rightarrow Cub	86	2,9
		Cub \rightarrow I		
108	22	G \rightarrow Col _x	85	8,0
		Col _x \rightarrow I		
101	-	Cr \rightarrow I	71	7,6

Tg : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; G : solide vitreux ; Cr : solide cristallin ; Col_x : phase colonnaire de symétrie indéterminée. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

L'incorporation du fullerène conduit à l'extinction des propriétés mésomorphes signifiant qu'un dendron poly(benzyléther) de première et deuxième génération n'est pas suffisant pour induire du mésomorphisme. Cela est cohérent par rapport aux résultats obtenus lors de l'incorporation de fullerène à un dendrimère symétrique constitué de deux dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération.^[79] Bien que les malonates correspondant présentent un comportement colonnaire, il est logique que les fulléro-hémidendrimères **100** et **101** ne soient pas mésomorphes (Figure 8.16 et 8.17).

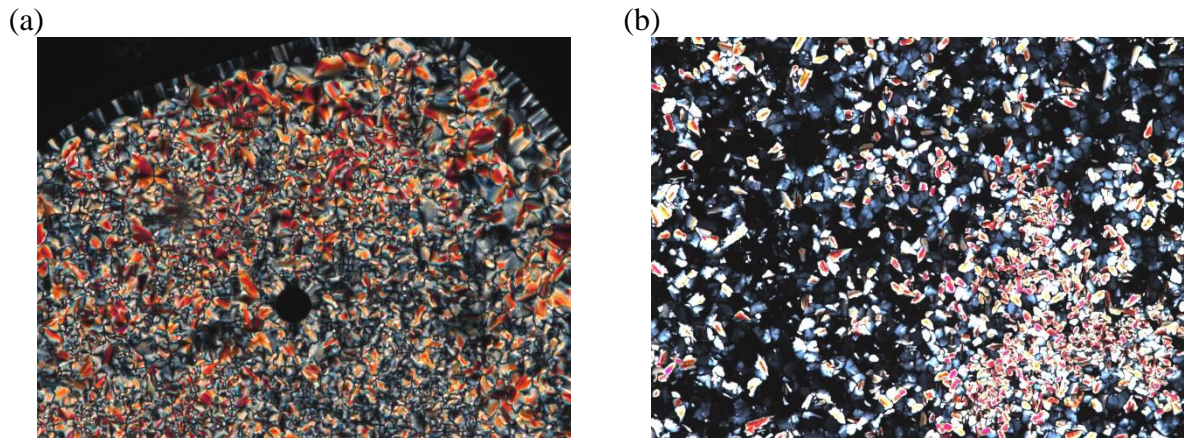


Figure 8.16 Textures caractéristiques en pseudo coniques focales et zones homéotropes des phases colonnaires (Col) présentées par **106** à 39 °C (a) et **108** à 80 °C (b).

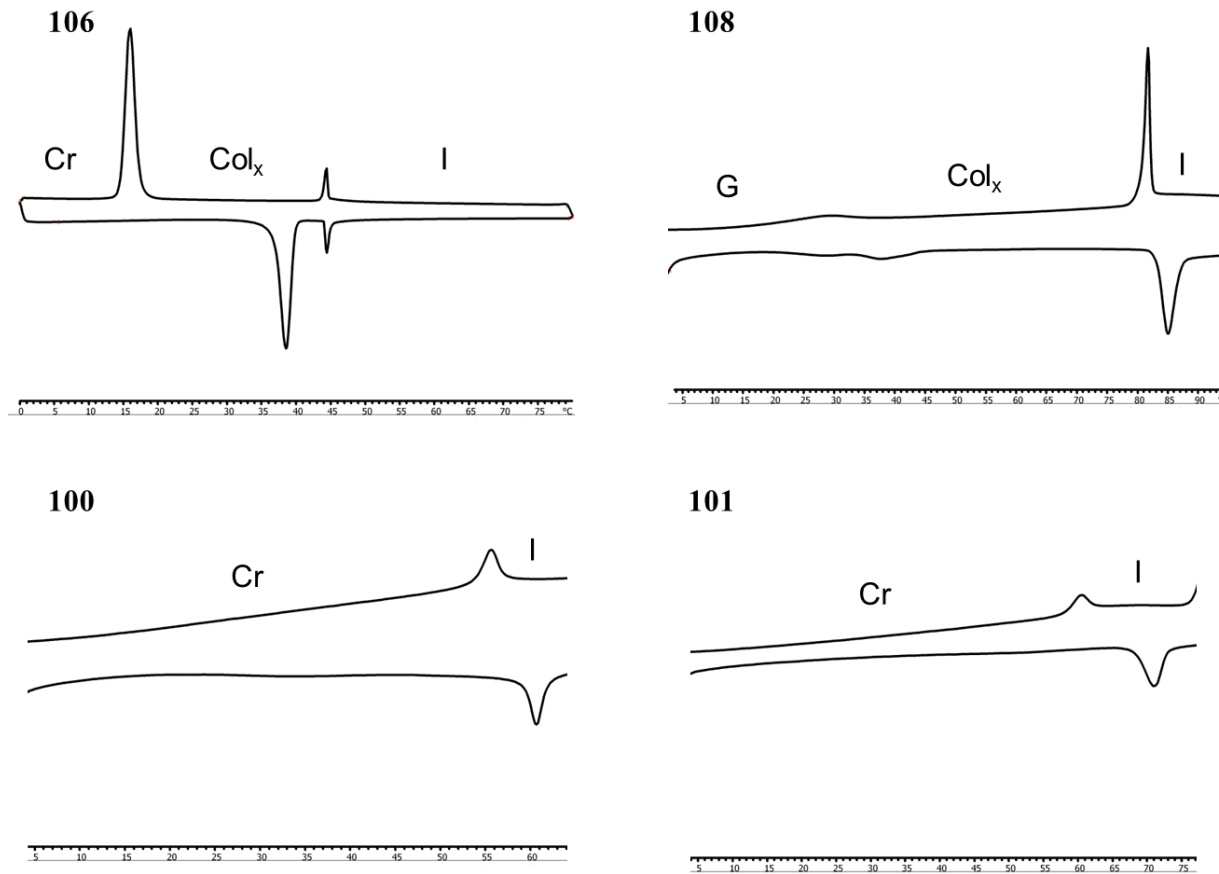


Figure 8.17 Thermogrammes DSC du deuxième cycle des malonates **106** et **108** ainsi que leur fulléro-hémidendrimères **100** et **101**.

Tableau 8.4 Températures et enthalpies de transition des composés **109**, **110**, **112** et **113** des malonates **111**, **114** et des fulléro-hémidendrimères **102** et **103**.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
109	29	G → N	190	4,3
		N → I		
110	25	G → N	186	4,2
		N → I		
111	10	G → SmA	151	0,5
		SmA → N	160	1,6
		N → I		
102	34	G → SmA	148	14,1
		SmA → I		
112	26	G → SmA	170	11,4
		SmA → I		
113	32	G → SmA	162	0,7
		SmA → N	168	1,2
		N → I		
114	23	G → SmA	162	1,4
		SmA → N	168	1,6
		N → I		
103	39	G → SmX	136	1,4
		SmX → SmA	152	7,8
		SmA → N	155	0,6
		N → I		

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; G : solide vitreux ; Cr : solide cristallin ; SmA : phase smectique A ; SmX : phase smectique non déterminée ; N : phase nématique. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Le comportement liquide-cristallin des malonates et des fulléro-hémidendrimères est cohérent avec la présence de mésogènes cyanobiphényles. En effet, des phases lamellaires ont été observées pour tous les composés de cette famille, hormis les dérivés de première génération **109** et **110** présentant uniquement une phase nématique (N). De plus, la présence de mésogènes favorise le maintien du comportement mésomorphe malgré l'incorporation du C₆₀ réduisant ainsi l'influence du fullerène (Figure 8.18).

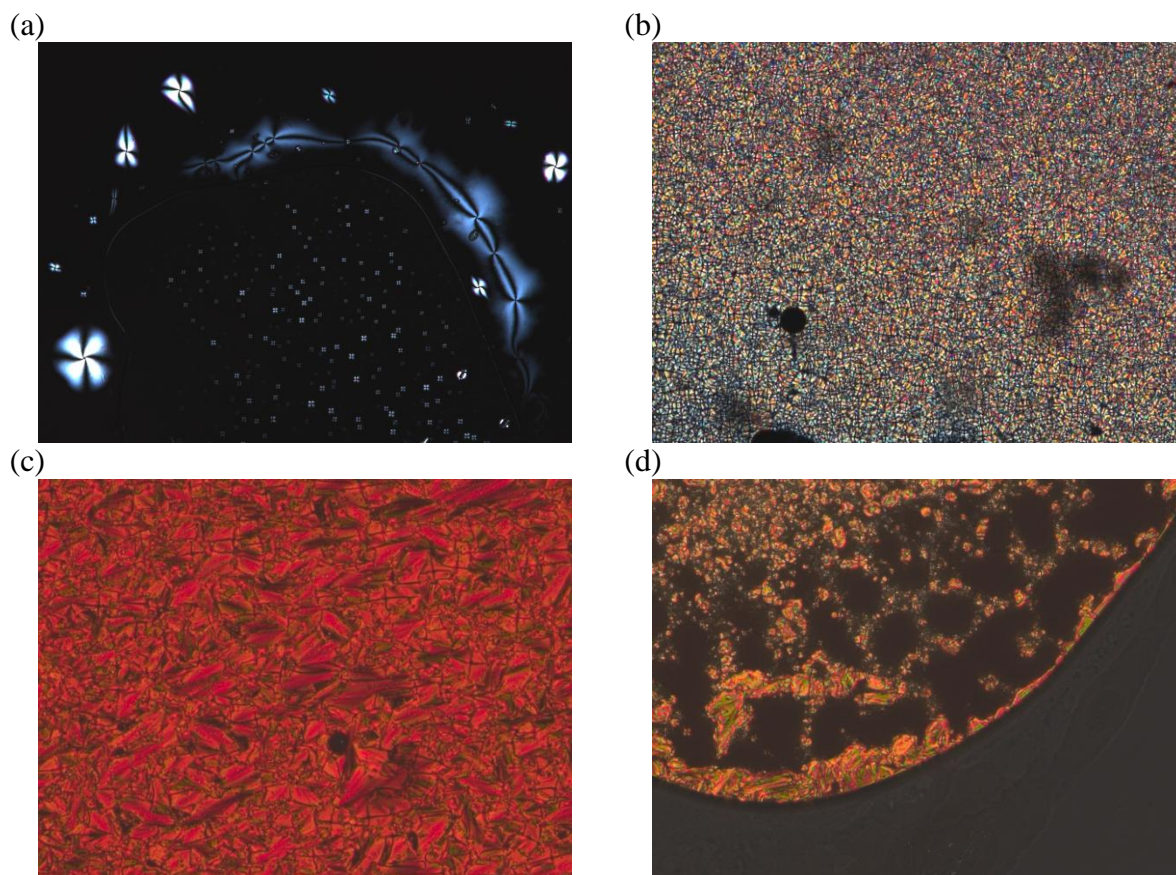


Figure 8.18 Textures schlieren et zone homéotropes de la phase nématique (N) du malonate **111** à 155 °C (a), textures en coniques focales de la phase sméctique A (SmA) du malonate **114** à 143 °C (b), textures en coniques focales de la phase sméctique A (SmA) du fulléro-hémidendrimère **102** à 140 °C (c) et textures en coniques focales et zones homéotropes de la phase sméctique A (SmA) du fulléro-hémidendrimère **103** à 146 °C.

Les fulléro-hémidendrimères alcyne **102** et **103** et leur malonate **111** et **114** sont thermiquement stables et les mésophases sont réversibles, comme l'illustre les thermogrammes DSC (Figure 8.19). Une légère influence du comportement mésomorphe suite à l'incorporation du fullerène peut être mise en évidence par un léger abaissement des températures d'isotropisation ainsi qu'une augmentation des températures de transition vitreuse des fulléro-hémidendrimères par rapport à leur malonate (Figure 8.20). De plus, la disparition de la phase nématique lors du passage du malonate **111** au fulléro-hémidendrimère **102** est une preuve que le C₆₀ influence les interactions intermoléculaires et par conséquent, l'organisation supramoléculaire.

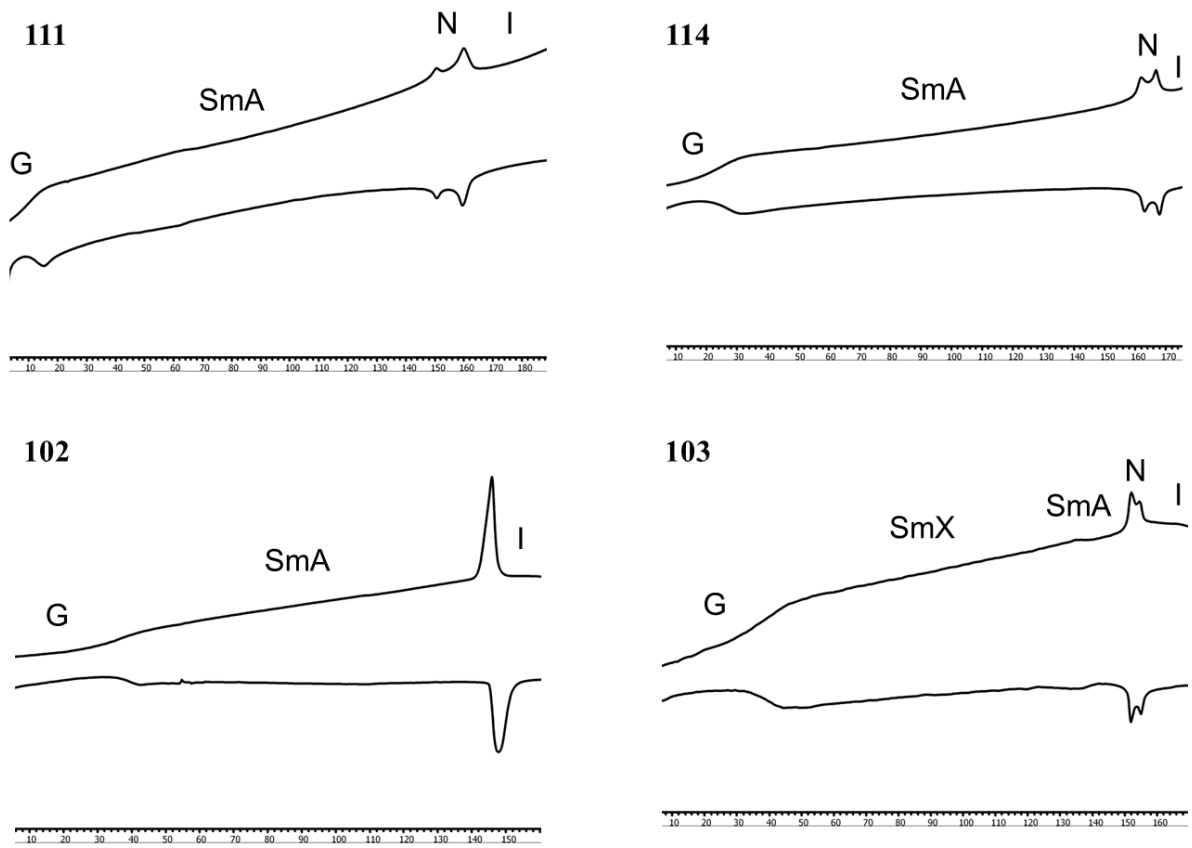


Figure 8.19 Thermogrammes DSC Des malonates **111** et **114** ainsi que des fulléro-hémidendrimères **102** et **103**.

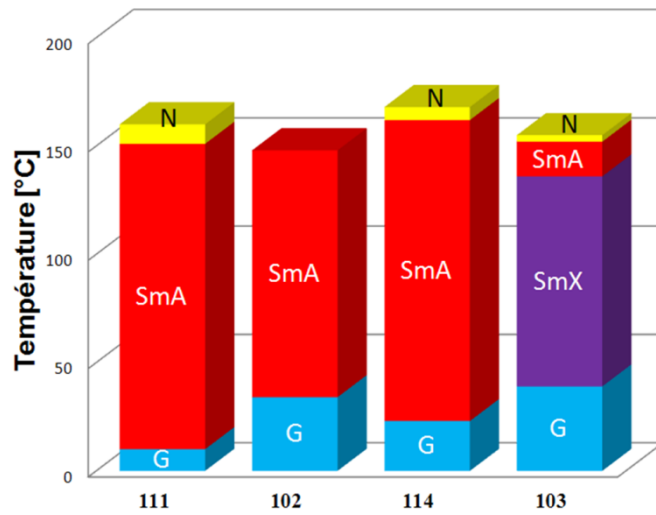
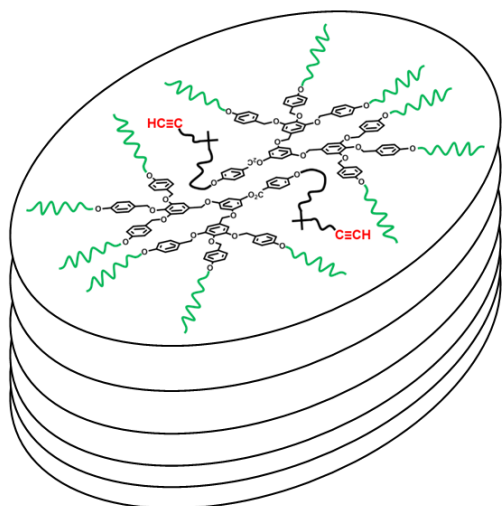


Figure 8.20 Comparatif des propriétés mésomorphes entre les malonates **111** et **114** et les fulléro-hémidendrimères **102** et **103**.

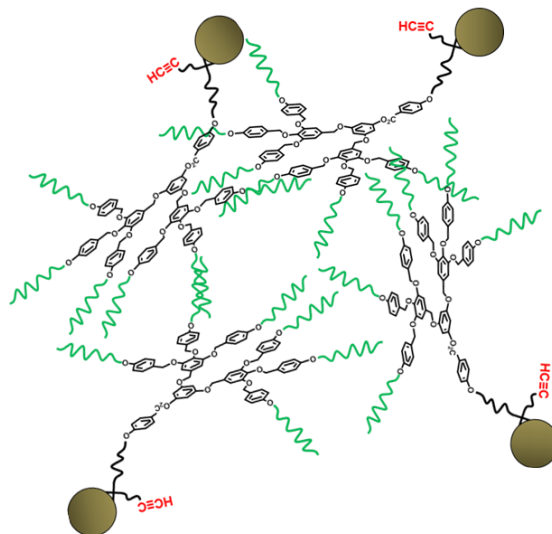
8.5 Organisation supramoléculaire

Afin de déterminer les paramètres de mailles des différentes phases mésomorphes observées, une étude de diffraction des rayons X (XRD) des malonates **106**, **108**, **111** et **114**, des fulléro-hémidendrimères **100** à **103** et des intermédiaires **104**, **105**, **110** et **113** sera effectuée.

Cependant, d'après les observations des phases présentées par cette famille de composés, il est possible de donner quelques indices quant à l'organisation supramoléculaire de ces produits. Premièrement, il a été constaté que les phases observées sont cohérentes avec le motif dendritique employé (poly(benzyléther) → Col ou Cub ; poly(arylester) cyanobiphényle → lamellaire). De plus, il a été possible de mettre en évidence la différence d'influence entre des petits mésogènes ayant une longue chaîne carbonée flexible (mésogènes cyanobiphényle) et de gros dendromésogènes ayant une liberté de mouvement plus réduite (dendrons poly(benzyléther)) face au fullerène. L'incorporation du fullerène aux systèmes poly(benzyléther) augmente significativement la gêne stérique de telle manière qu'il n'est plus possible pour les dendrons de se réorienter afin de former un arrangement supramoléculaire par interactions π intermoléculaires, conduisant ainsi à l'inhibition de mésophase (Figure 8.21). D'autre part, la présence des mésogènes cyanobiphényle à la périphérie des dendrons poly(arylester) permet de maintenir les propriétés mésomorphes, malgré l'incorporation du fullerène. Cependant, une modification des phases est observée principalement due à une altération des interactions intermoléculaires [interactions π (cycles aromatiques) et dipôle-dipôle (nitrile)]. De plus, une modification significative des propriétés mésomorphes par rapport à la génération du fulléro-hémidendrimère est observée. Cela est dû au changement du rapport C₆₀-mésogènes impliquant à nouveau une modification des interactions intermoléculaires. Un comportement similaire a été observé dans l'étude des premiers fulléro-hémidendrimères basés sur le dendron poly(arylester) cyanobiphényle.^[80] En effet, l'inhibition de la phase nématique du malonate de première génération lors de l'incorporation du fullerène a été observée (Figure 8.22). De plus, les analyses par diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence l'influence de la génération par rapport à l'espacement lamellaire au sein de la phase sméctique A (SmA) (Figure 8.23).

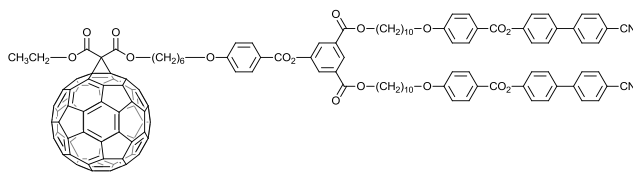


Hypothèse d'arrangement colonnaire de **108**.

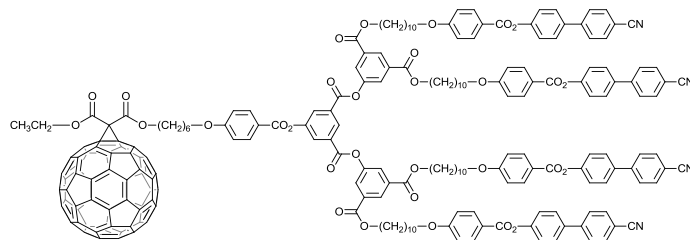


Hypothèse de l'organisation supramoléculaire du fulléro-hémidendrimère **101** (amorphe).

Figure 8.21 Représentations schématiques de l'hypothèse de l'arrangement supramoléculaire du malonate **108** (à gauche) et du fulléro-hémidendrimère **101** (à droite).



Malonate : Cr/SmA : 71 °C ; SmA/N : 138 °C ; N/I : 176 °C
Fulléro-hémidendrimère : Tg : n.d. ; SmA/I : 155 °C



Malonate : Tg : 34 °C ; SmA/I : 182 °C
Fulléro-hémidendrimère : Tg : 50 °C ; SmA/I : 161 °C

Figure 8.22 Structures des fulléro-hémidendrimères poly(arylester) cyanobiphényle synthétisés par Deschenaux et al. et leur comportement mésomorphe ainsi que celui de leur malonate correspondant.^[80]

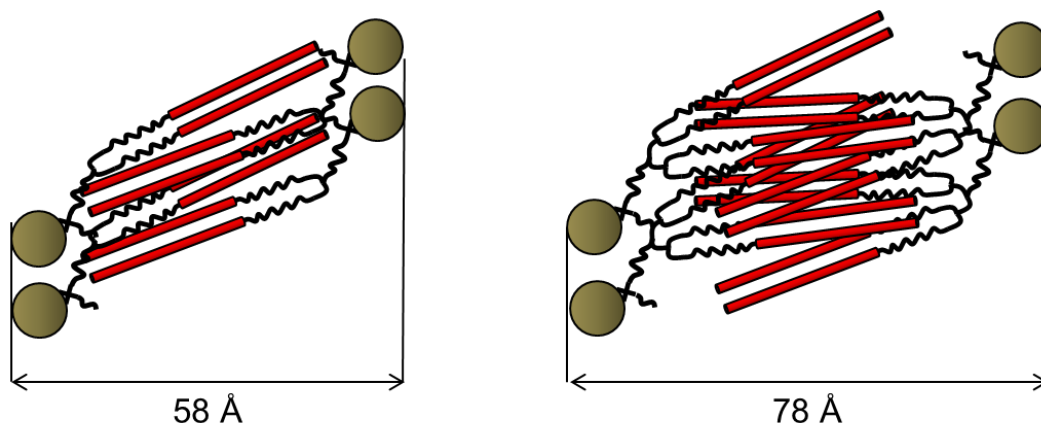


Figure 8.23 Représentation schématique de la modélisation de l'organisation supramoléculaire des fulléro-hémidendrimères poly(arylester) cyanobiphényle de première et deuxième génération synthétisés par Deschenaux et al.^[80]

8.6 Conclusions

Quatre synthons acétyléniques comportant du fullerène ont été synthétisés, isolés et caractérisés. Les fulléro-hémidendrimères basés sur le motif poly(arylester) cyanobiphényle présentent un comportement liquide-cristallin de type lamellaire et pourront être engagés dans des réactions click afin d'être greffés sur des cœurs rigides dans l'optique d'obtenir des systèmes complexes s'organisant en couche. D'autre part, bien que les fulléro-hémidendrimères basés sur le motif poly(benzyléther) ne présentent aucune propriété mésomorphe, ils ne restent pas moins intéressants. En effet, ils pourraient être employés comme promoteur de phases liquides-cristallines colonnaires ou cubiques lors d'un multi-couplage par click sur un cœur rigide. Une induction du mésomorphisme dû à l'effet de nombre pourrait être observée, comme c'est le cas pour les hexaadduits du fullerène traités dans le chapitre 6.

Ces quatre fulléro-hémidendrimères semblent être d'intéressants synthons pour l'obtention de système AuNP-C₆₀ mésomorphes, de fulléro-fullerène mésomorphe ou encore de fulléro-polymères mésomorphes.

Chapitre 9

*Synthèse et caractérisation
d'un hexaadduit du C₆₀
dodéca-métalloporphyrine
colonnaire fonctionnalisé par
click.*

9.1 Introduction

La recherche de systèmes complexes aux propriétés physico-chimiques adéquates pour des applications en ingénierie moléculaire est l'un des piliers fondamentaux des sciences des matériaux. Dans cette optique, la conception de macromolécules possédant différents domaines (donneur et accepteur d'électrons) interagissant entre eux, conduisant à des propriétés intéressantes (transfert d'électrons), devient évidente.

Les systèmes hybrides fullerène-porphyrines s'avèrent être de bons candidats pour ce type de chimie. En effet, les porphyrines et le fullerène sont des structures au comportement complémentaire. Il est connu que le fullerène est un bon accepteur d'électrons, alors que les porphyrines, plus précisément les métallo-porphyrines, ont la capacité de libérer des électrons lorsqu'elles sont irradiées par de la lumière. De ce fait, leur complémentarité devient un atout majeur pour la préparation de systèmes photosynthétiques artificiels. Par ailleurs, un transfert d'électrons photo-induits est souvent mis en évidence pour ce type de structures.^[155-161]

Connaissant les avantages de la chimie click, Nierengarten et *al.* ont synthétisé un système hybride constitué de deux bis-adduits du fullerène attachés de manière covalente à une métallo-porphyrine centrale (Figure 9.1).^[103] Les mesures de luminescence ont mis en évidence que la fluorescence de la métallo-porphyrine est largement réduite lorsque les deux bis-adduits du fullerène sont attachés, indiquant la présence de processus intramoléculaires photo-induits.

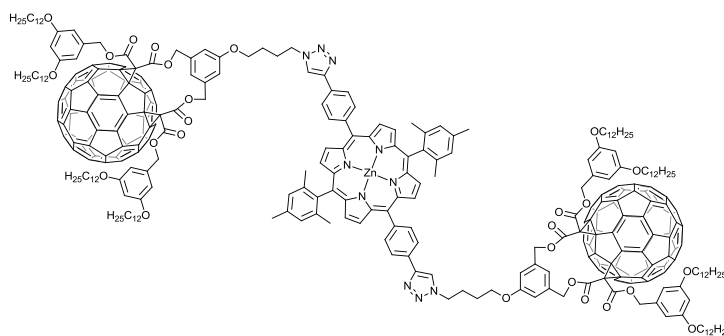


Figure 9.1 Structure du système hybride fullerènes-porphyrine synthétisé par Nierengarten et *al.*^[103]

Afin d'augmenter le nombre de porphyrines autour du fullerène, Nierengarten et *al.* ont utilisé un hexaadduit de C_{60} contenant douze fonctions azoture auquel ils ont fait réagir par click douze dérivés acétyléniques de métallo-porphyrines (Figure 9.2).^[102] Malgré la difficulté à préparer le dérivé azoture du C_{60} , principalement du à une rapide décomposition résultant de réactions de cycloaddition intramoléculaire entre le fullerène et les azotures,^[162, 163] il s'est avéré être un synthon intéressant.

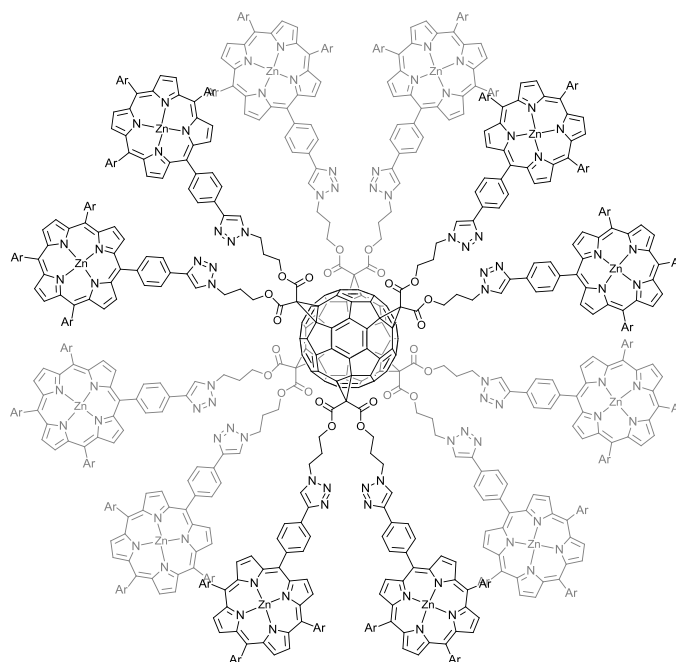


Figure 9.2 Structure d'un hexaadduit de fullerène entouré de douze métal-porphyrines.^[102]

9.2 Objectifs

Basé sur la méthodologie de synthèse des porphyrines et des hexaadduits de fullerène fonctionnalisés par click, une nouvelle famille de composés hybrides fullerène-porphyrines est synthétisée en collaboration avec Ruben C. Briceño et Jean-François Nierengarten de l'EPCM de Strasbourg. L'hexaadduit recherché est une combinaison de trois structures distinctes dont chacune contribue spécifiquement aux propriétés globales du composé. Le fullerène étant un accepteur d'électron, il constituera le centre de la macromolécule. Les douze métal-porphyrines formeront la couche périphérique interne, constituant ainsi la couche photo-active et donneuse d'électrons. Finalement, les dendrons poly(benzyléthers) de première génération seront la couche périphérique externe et serviront à promouvoir un comportement colonnaire (Figure 9.3). Les systèmes fullerène-porphyrines sont idéaux pour observer un transfert d'électron. Cependant, un défi de taille doit être surmonté pour obtenir un système applicable en photovoltaïque par exemple. La création d'une paire électron-trou est une chose, mais la recombinaison de cette paire est inéluctable dans tous les cas. L'unique moyen d'éviter cette recombinaison réside dans la séparation spatiale des charges. Dans le cas d'un système comme le notre, l'idée est de permettre un premier transfert d'électron intramoléculaire afin de générer la paire électron-trou, puis une série de transferts de charge intermoléculaire afin d'éloigner l'électron photo-induit du trou (Figure 9.4). La condition pour observer un tel comportement nécessite un alignement spatial des molécules afin de maximiser les transferts de charge intermoléculaires, ce que nous offrent les cristaux liquides, plus précisément la phase colonnaire.

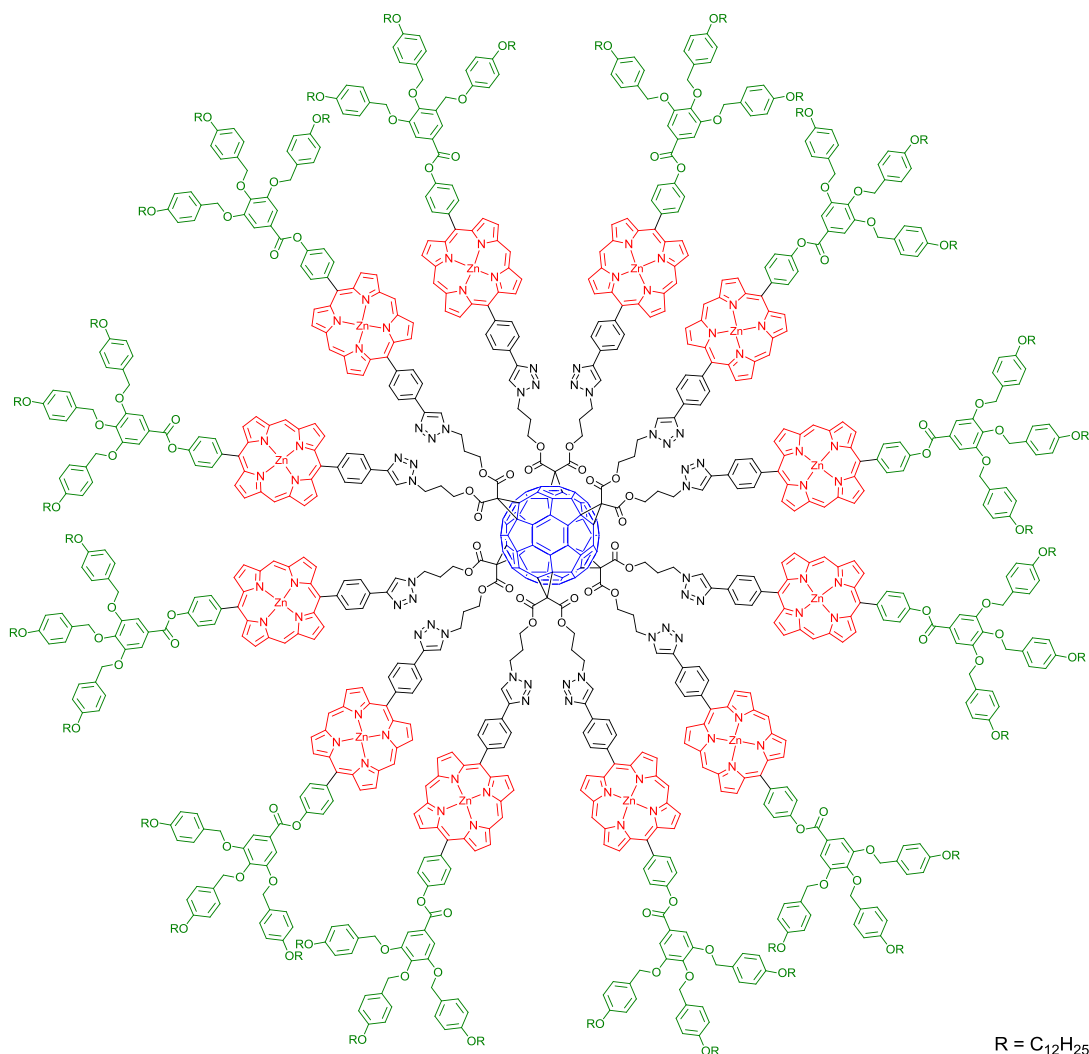
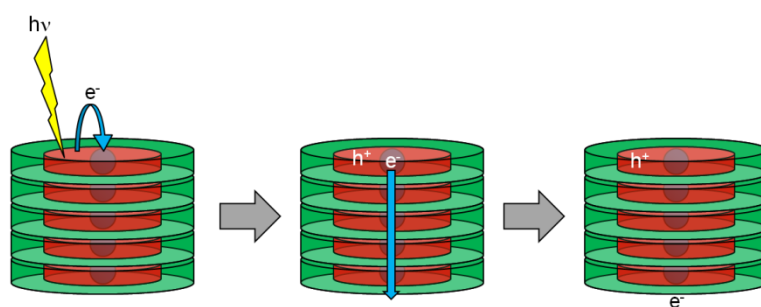


Figure 9.3 Structure du système hybride recherché avec un centre accepteur d'électron (bleu), une périphérie interne photo-active et donneuse d'électrons (rouge) et une périphérie externe pouvant privilégier la formation de colonnes (vert).



Phase 1 : Transfert intramoléculaire d'un électron photo-induit de la couche photo-active (métallo-porphyrines) au fullerène.

Phase 2 : Multi-transferts intermoléculaires unidirectionnels de l'électron photo-induit d'un fullerène à un autre → séparation des charges.

Figure 9.4 Représentations schématiques de l'hypothèse de séparation des charges dans un système hybride fullerène-porphyrines colonnaire.

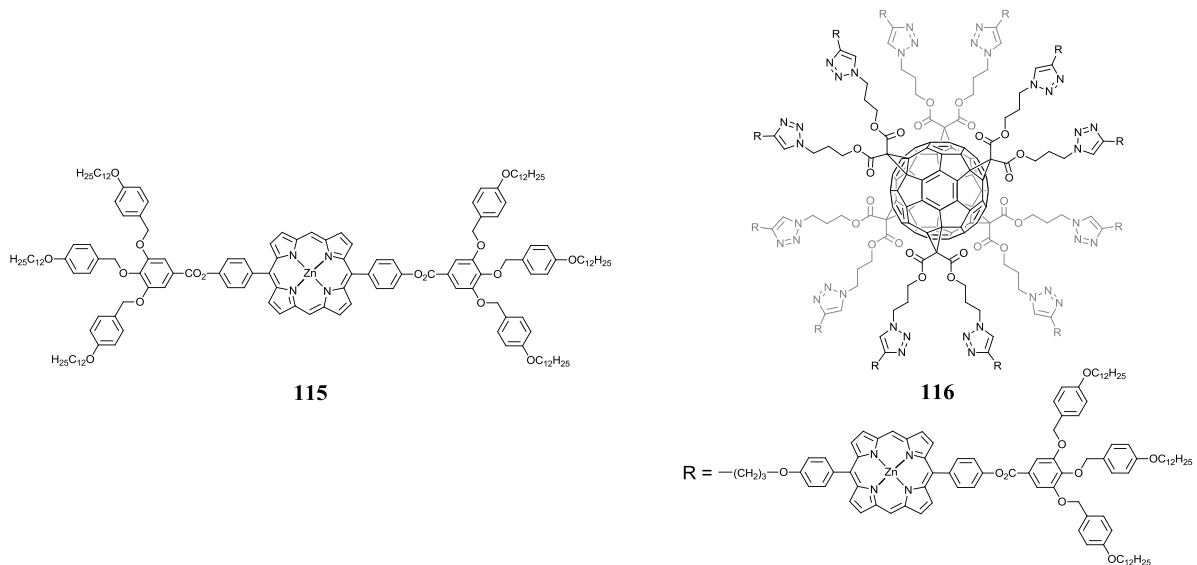


Figure 9.5 Composés cibles, soit une métallo-porphyrines dendronisée **115** et un système hybride fullerène-porphyrines dendronisées **116**.

9.3 Synthèses

9.3.1 Synthèse de l'hexaadduit du fullerène dodéca-azoture

Afin d'obtenir une plateforme de fullerène permettant de greffer par click des dérivés acétyléniques de porphyrines, un hexaadduit possédant douze azotures a été synthétisé. Cependant, vu la faible stabilité de ce composé, il est nécessaire de l'engager dans la réaction click au maximum quelques heures après son obtention.

Une réaction d'estérification entre le chlorure de malonyle et le 3-bromopropanol en présence de pyridine dans du CH_2Cl_2 sec conduit au composé **117**. Une réaction de substitution des bromures de **117** par NaN_3 dans du DMF sec conduit au malonate azoture **118**. Puis finalement, une réaction de Bingel entre le malonate **118** et du C_{60} en présence de DBU et de CBr_4 dans de l'ODCB conduit à l'hexaadduit **119** (Schéma 9.1).

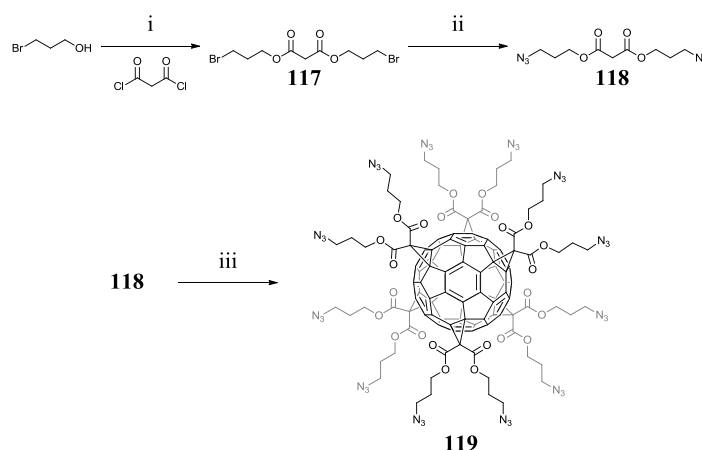


Schéma 9.1 i) CH_2Cl_2 , pyridine, t.a., 18h, 83 %, ii) DMF, NaN_3 , t.a., 16h, 95 %, iii) ODCB, C_{60} , DBU, CBr_4 , t.a., 72h, 62 %.

9.3.2 Synthèse des dérivés aldéhydes

La synthèse des porphyrines nécessite des synthons aldéhyde. Dans cette optique, un dérivé acétylénique a été synthétisé afin d'apporter à la porphyrine formée un groupement fonctionnel engageable dans une réaction click. D'autre part, un dérivé aldéhyde d'un dendron poly(benzyléther) de première génération a été synthétisé afin de former des porphyrines dendronisées susceptibles de s'organiser en phase colonnaire.

Le dérivé acétylénique **120** est obtenu par une réaction d'éthérisation de Williamson entre le 4-hydroxybenzaldéhyde et le 5-(*p*-tosyl)-1-pentyne en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans de l'acétone. Une réaction d'estérification entre l'acide **89** et le 4-hydroxybenzaldéhyde en présence de DPTS et d'EDC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'aldéhyde **121** (Schéma 9.2).

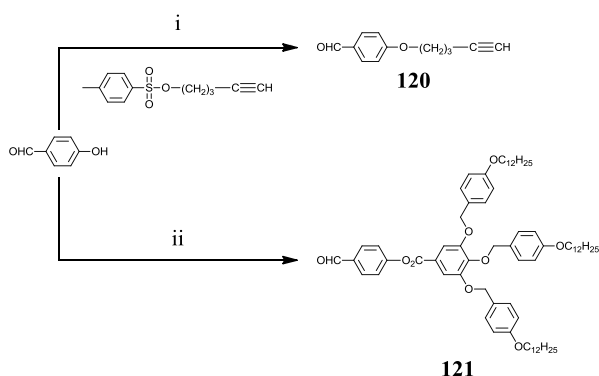


Schéma 9.2 i) Acétone, K_2CO_3 , 18C6, 59 °C, 48h, 70 %, ii) CH_2Cl_2 , **89**, DPTS, EDC, t.a., 24h, 78 %.

9.3.3 Synthèse des métallo-porphyrines dendronisées

La condensation des aldéhydes **120**, **121** et du dipyrrométhane^[164-167] en présence de $BF_3 \cdot Et_2O$, de DDQ et de NEt_3 dans du $CHCl_3$ conduit à deux porphyrines : une de type A_2BC , soit l'alcyne **122** et la seconde de type A_2B_2 , soit le composé **123** (Schéma 9.3).

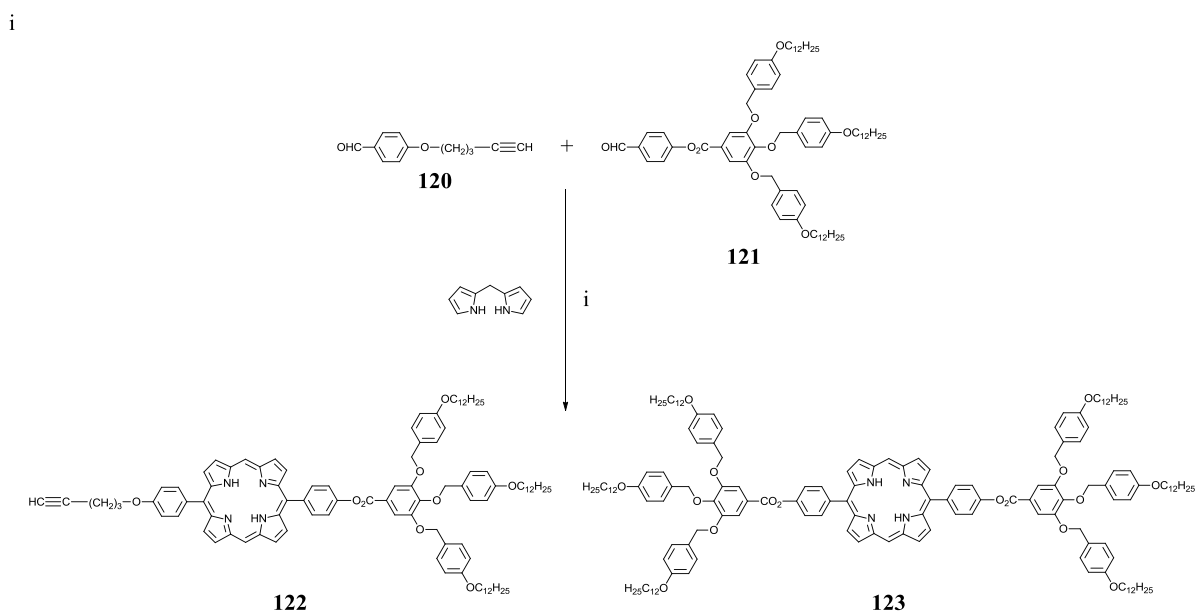


Schéma 9.3 i) $CHCl_3$, $BF_3 \cdot EtO$, DDQ, NEt_3 , t.a., 4h, 25 % (**122**) ; 20 % (**123**).

La prochaine étape consiste à métaller la porphyrine en chélatant un cation Zn^{2+} .

La réaction entre la porphyrine **122** et du $Zn(OAc)_2 \cdot 2 H_2O$ dans un mélange $CHCl_3/MeOH$ (9 : 1) conduit à la métallo-porphyrine **124**. De la même manière, la métallo-porphyrine **125** a été obtenue (Schéma 9.4).

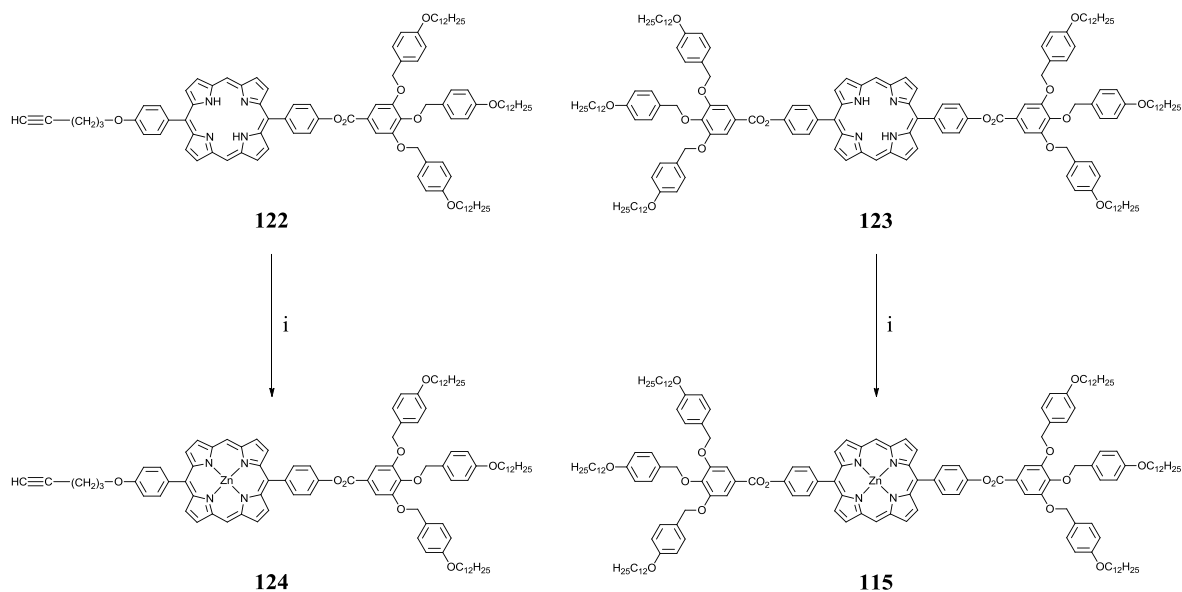


Schéma 9.4 i) $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9 : 1), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, t.a., une nuit, 85 % (**124**) ; 32 % (**115**).

La preuve de l'obtention de la métallo-porphyrine est clairement révélée par spectrométrie de masse MALDI TOF. En effet, la présence du pic $[\text{M}-\text{H}]^+$ confirme la présence de **124** (Figure 9.6). D'autre part, la disparition des résonnances des protons pyrroliques à -3,00 ppm en RMN- ^1H confirme la complexation du zinc à la porphyrine.

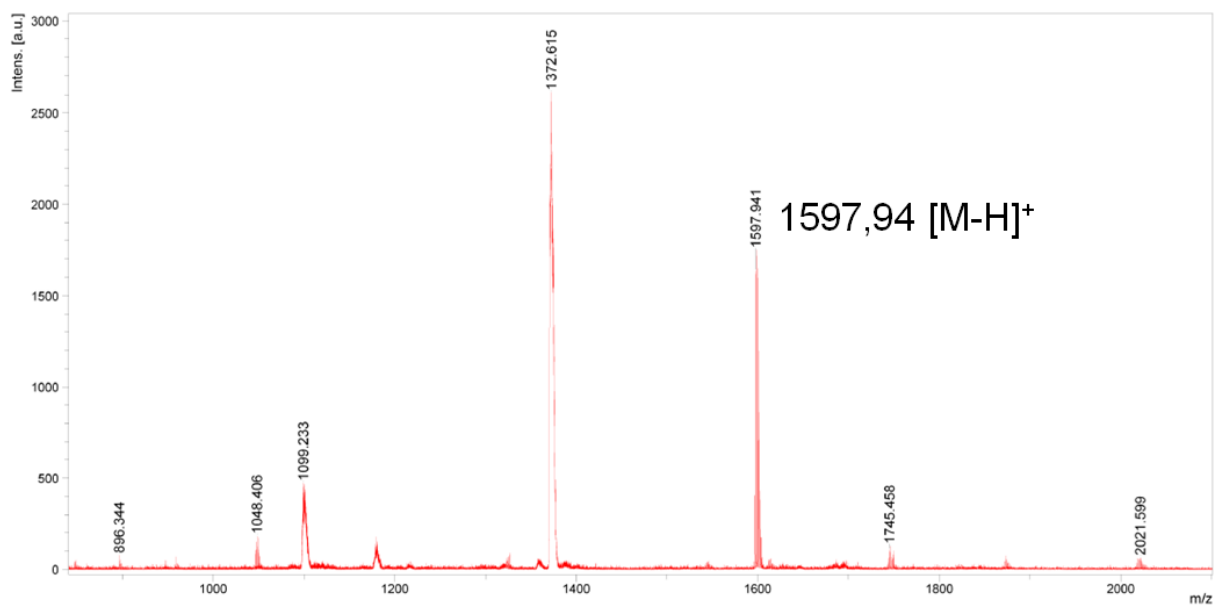


Figure 9.6 Spectre de masse obtenu par MALDI TOF de la métallo-porphyrine alcyne **124**.

9.3.4 Synthèse du système hybride hexaadduit du fullerène-porphyrines

Le couplage par click des dendro-porphyrines sur l'hexaadduit du fullerène s'est avéré difficile, à cause des faibles quantités engagées. Cependant il a été possible d'obtenir le composé **116** par multi-réaction click entre l'hexaadduit **119** et l'alcyne **124** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et de NaAsc dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (Schéma 9.5).

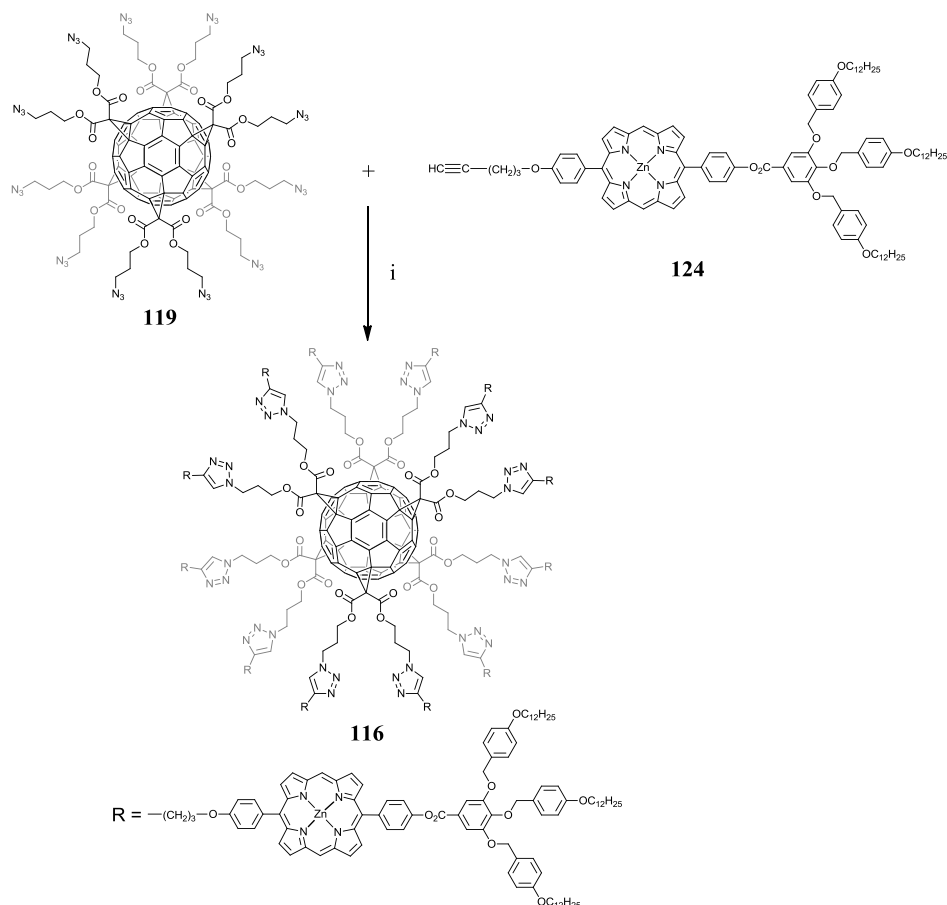


Schéma 9.5 i) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaAsc, t.a., 4 jours, 30 %.

Malgré son aspect rouge-violet, typique des hexaadduits de fullerène (rouge) et des métallo-porphyrines de zinc (violet), les analyses par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse n'ont pas permis d'identifier le composé **116**. En effet, par spectrométrie de masse, il est impossible de détecter le pic de l'ion moléculaire (théoriquement de $m/z = 21523,30$), des pics larges de masse plus faible apparaissent et pourraient être attribués à des fragmentations du composé **116** (Hypothèse A, Figure 9.7) ou à des produits secondaires issus de réactions click incomplètes (Hypothèse B, Figure 9.8).

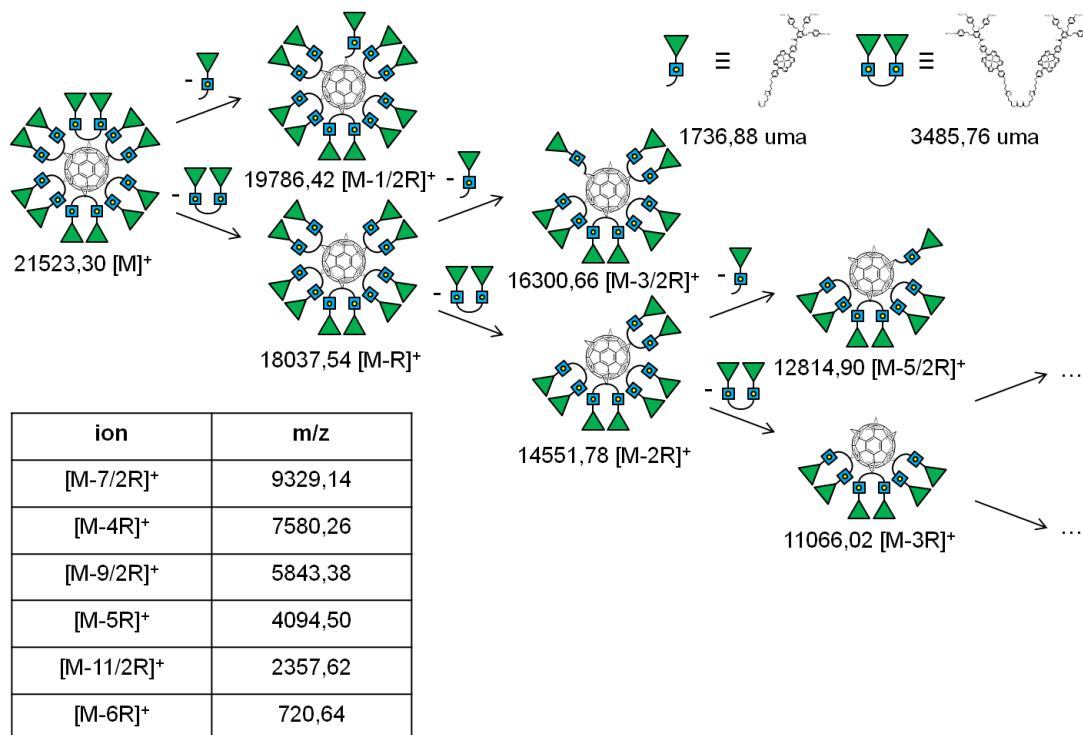


Figure 9.7 Représentations schématiques de la possible fragmentation de **116**.

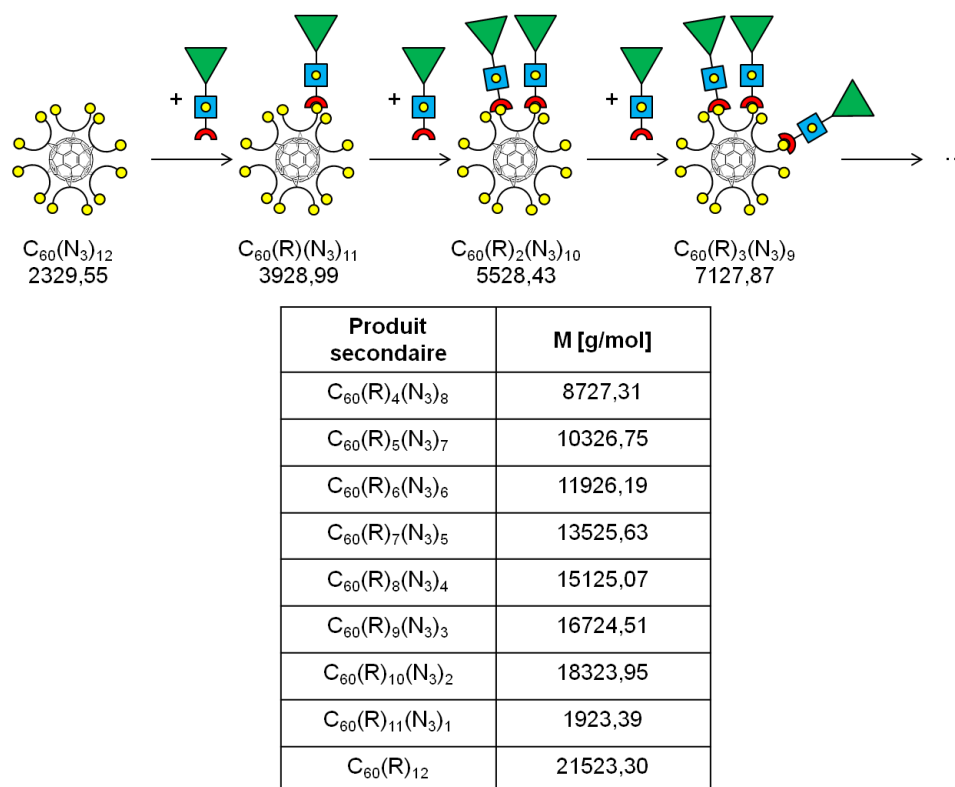


Figure 9.8 Représentations schématiques des possibles sous-produits issus d'une réaction click incomplète.

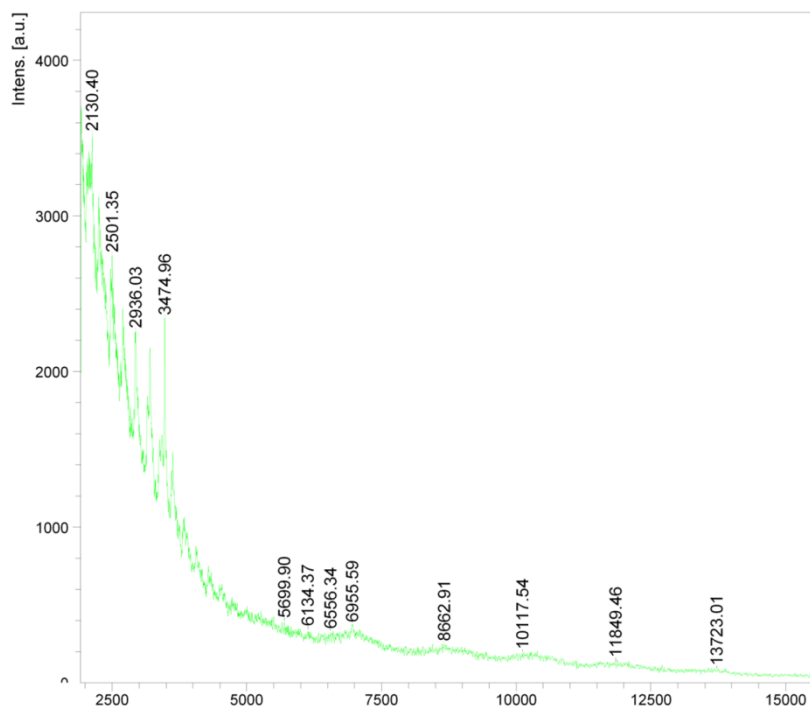


Figure 9.9 Spectre de masse (MALDI TOF) de **116**.

L'hypothèse de la fragmentation de l'hexaadduit **116**, basée sur une étude de composés similaire,^[168] n'est pas concluante. En effet, les ions fragments ne coïncident pas avec les valeurs des pics observés. De la même manière, l'hypothèse de sous-produits est écartée. La difficulté dans l'attribution des pics réside dans la faible résolution de ces derniers.

En spectroscopie RMN-¹H, un élargissement conséquent des résonances est observé. Cela est cohérent avec la taille de la molécule (~20 kDa) qui est comparable à une protéine. En effet, en spectroscopie RMN des protéines, un élargissement des signaux est souvent généré par les mouvements lents des parties rigides, causé par la limitation de la liberté de mouvement. A contrario, les parties flexibles étant plus libres apparaîtront avec des résonances fines et bien définies. De la même manière, les résonances des carbones seront fines pour les parties flexibles et élargies pour les parties rigides (Figure 9.10).

Malheureusement, il nous est impossible d'identifier la présence du fullerène par spectroscopie RMN-¹³C. En effet, dû à l'élargissement des résonances des carbones des zones rigides, il est impossible de distinguer les carbones quaternaires sp² à 159 et 152 ppm et les carbones quaternaires sp³ à 70 ppm. Seule la région des carbones secondaires et tertiaires aliphatiques est visible (Figure 9.11).

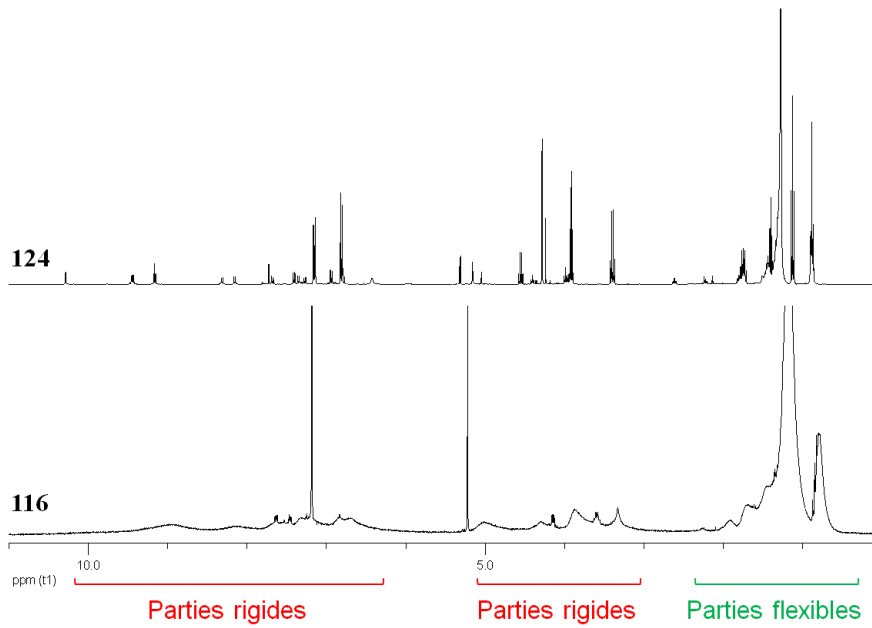


Figure 9.10 Mise en évidence de l'élargissement des résonances des protons de **116** par rapport à la dendro-porphyrine **124**.

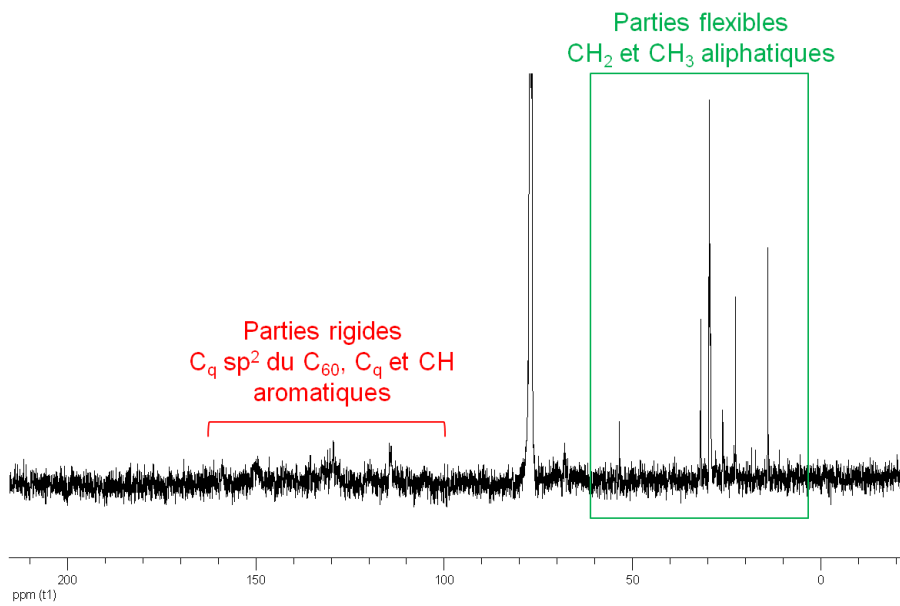


Figure 9.11 Mise en évidence de la quasi disparition des résonances des carbones des parties rigides.

9.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes de l'aldéhyde **121**, de la métallo-porphyrine dendronisée **115** ainsi que de l'hexaadduit fullerène-porphyrine **116** ont été étudiés par POM et DSC avec un gradient de température de 10 °C/min. Malheureusement, les composés **115** et **116** n'ont pas présenté de comportement mésomorphe explicite, et d'autre part, l'isotropisation n'a jamais été observée, dû à la dégradation complète de ces composés (Figure 9.12 et 9.13).

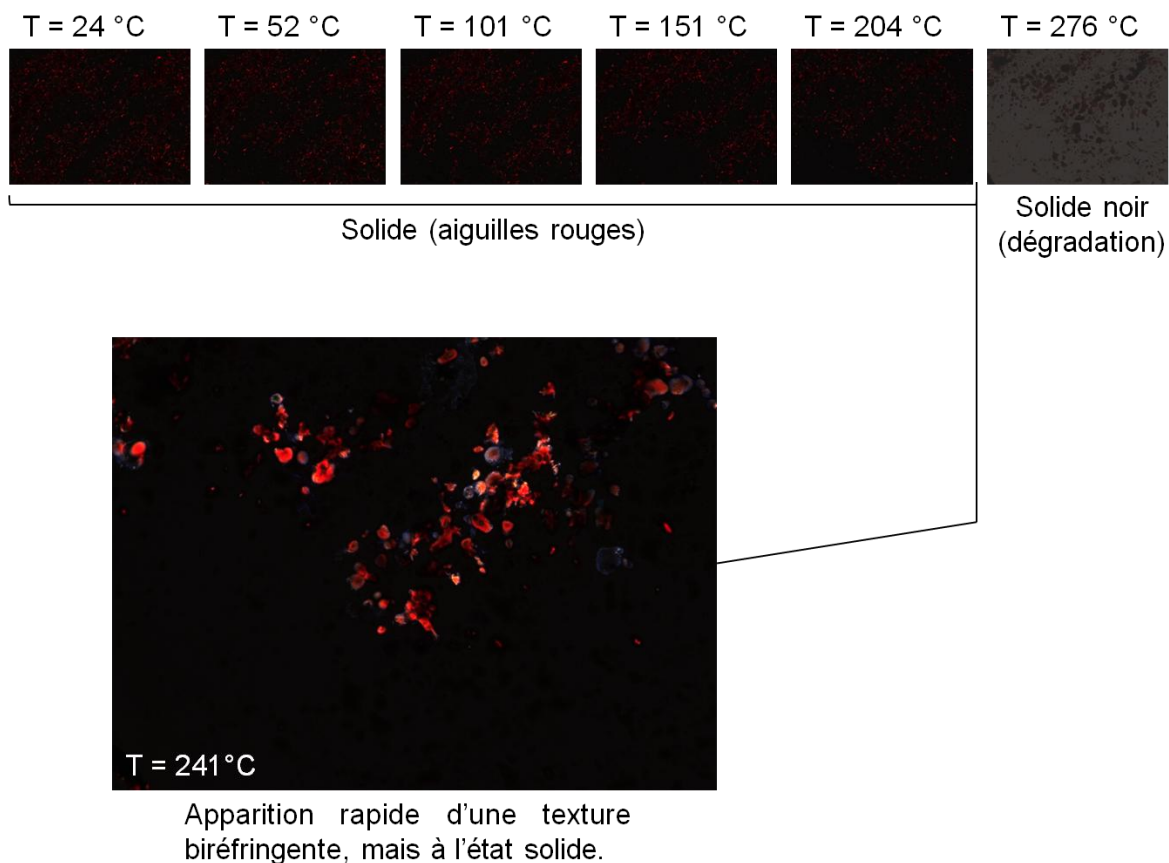


Figure 9.12 Séquence du premier chauffage de la porphyrine dendronisée **115** observée par POM et mise en évidence d'une texture non-définie à l'état solide ainsi que de la décomposition du composé.

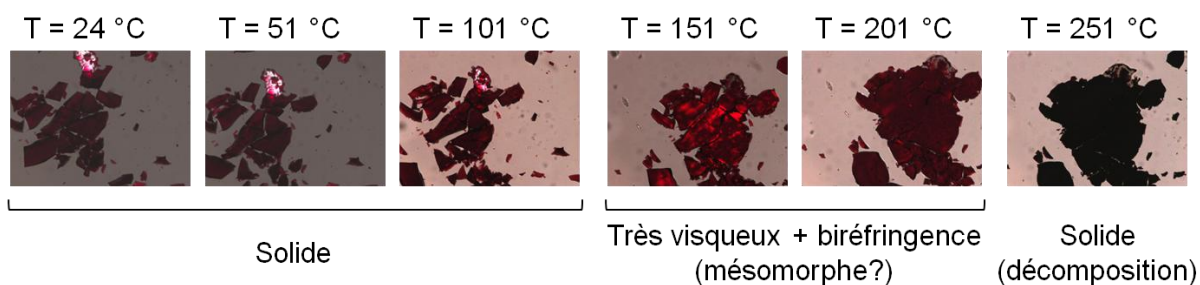


Figure 9.13 Séquence du premier chauffage du composé **116** observé par POM et mise en évidence de la décomposition par l'aspect noir et solide de l'échantillon.

Une analyse TG des composés **115** et **116** nous a permis de mettre en évidence les températures de dégradation ainsi que les pourcentages de perte de masse. La métallo-porphyrine dendronisée **115** présente un profil thermogravimétrique à deux paliers. Le premier, de 161 °C à 228 °C et représentant 14,7 % de perte de masse, peut être attribué à une dégradation des parties organiques (dendrons). Le second, de 364 °C à 433 °C pour 24,9 % de perte de masse, peut être attribué à une dégradation de la partie organométallique (métallo-porphyrine) voir même la décomplexation du zinc. Pour le fulléro-porphyrine **116**, un premier palier est identifié de 237 °C à 398 °C pour 22,2 % de perte de masse, correspondant à la dégradation des parties organiques, puis, un second non quantifiable, car l'endset est en dehors de la fenêtre de mesure (Figure 9.14).

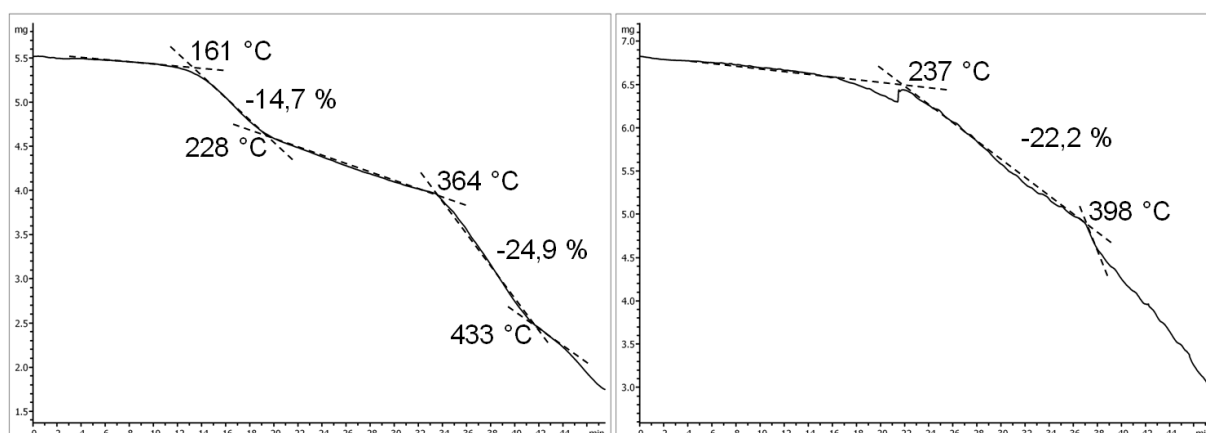


Figure 9.14 Thermogramme de la métallo-porphyrine dendronisée **115** (à gauche) et du fulléro-porphyrine **116** (à droite).

9.5 Conclusions

La conception de ce système hybride s'est avérée très complexe. En effet, des difficultés sont survenues à différentes étapes de la synthèse, telle que l'instabilité du dérivé azoture de l'hexaadduit du fullerène ou l'impossibilité de caractériser le composé hybride visé. De plus amples analyses seraient nécessaires afin d'identifier si l'hexaadduit **116** a bien été obtenu. Il serait nécessaire d'effectuer ces mesures sur un spectromètre opérant à une fréquence de 600 MHz et équipé d'une cryosonde. D'autre part, il serait intéressant de démétaller le composé **116** avec de l'acide trifluoroacétique (TFA) afin de déterminer si les cations Zn^{2+} sont responsables de l'élargissement des signaux.

Les deux composés cibles ne présentent aucun comportement mésomorphe et se dégradent vers 200 °C. Néanmoins, la métallo-porphyrine dendronisée **115** pourrait avoir des chances de devenir mésomorphe. Pour cela, il faudrait amener la température d'isotropisation en dessous du seuil de dégradation à 161 °C. Par conséquent, des dendrons de plus haute génération devraient permettre de résoudre ce problème.

Chapitre 10

Conclusions et perspectives

10.1 Conclusions

Ce travail s'articule en trois parties : une première consistant à l'intégration de la chimie click dans une nouvelle méthodologie de synthèse de composés dendritiques macromoléculaires mésomorphes et de la synthèse d'un nouveau motif dendritique utilisant l'hétérocycle 1,2,3-triazole comme point de connexion ; une seconde mettant en évidence l'application de la click pour la fonctionnalisation de cœurs rigides tels que le fullerène et les nanoparticules d'or, et une troisième traitant de la conception de nouveaux blocs clickables contenant du fullerène.

Dans la première partie, nous avons mis en place une méthodologie de synthèse fiable pour le couplage d'unités mésomorphes macromoléculaires. Deux dendrimères symétriques, un dendrimère Janus et trois dendrimères Janus chiraux ont été obtenus. Les propriétés mésomorphes observées sont en accord avec les structures employées. Seule particularité, le dendrimère Janus **3** présente une transition lamellaire/colonnaire réversible. D'autre part, un nouveau motif dendritique basé sur la chimie click a été élaboré. Il s'agit du dendron poly(benzyltriazole). Une étude approfondie des propriétés mésomorphes de dendrons poly(benzyltriazole) arborant différents mésogènes nous a permis de démontrer que la présence des cycles triazoles n'influençait en aucun cas le comportement liquide-cristallin et que, par conséquent, ce sont les mésogènes qui dictent l'organisation supramoléculaire.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation d'hexaadduits du fullerène avec des dérivés dendritiques de première et deuxième générations afin d'obtenir des hexaadduits dendronisés du fullerène. Hormis l'aspect synthétique, les propriétés mésomorphes ainsi que l'organisation supramoléculaire font que ces composés ont un avenir prometteur. En effet, leur organisation en phase colonnaire leur confère un potentiel d'application en électronique moléculaire comme matériau de transport de charge.

Par ailleurs, l'obtention de système fulléro-porphyrine dendronisé laisse entrevoir les possibles applications en photovoltaïque. En effet, un système macromoléculaire combinant à la fois une unité génératrice d'électrons photo-induits (métallo-porphyrine), un accepteur d'électrons (fullerène) et des unités orientables pouvant conduire à une organisation supramoléculaire s'avèrerait très intéressant au sein d'une cellule photovoltaïque.

Par analogie, des nanoparticules d'or ont été décorées avec des dendrons liquides-cristallins dans l'espoir d'obtenir un système homogène de particules mésomorphes. Les résultats obtenus sont prometteurs, des phases liquides-cristallines ont été observées pour certaines particules dendronisées. L'organisation de nanoparticules d'or permettrait d'obtenir des matériaux aux applications diverses et variées, allant du cristal photonique aux métamatériaux.

Dans la dernière partie, nous avons conçu des blocs macromoléculaires clickables contenant du fullerène. Cela nous a permis d'obtenir plusieurs composés présentant des comportements mésomorphes différents en fonction du dendron employé.

10.2 Perspectives

Dans le chapitre 8, nous avons synthétisé quatre familles de fulléro-hémidendrimères pouvant être greffés à différents systèmes rigides ou souples, permettant ainsi d'avoir des matériaux sur mesure en fonction des propriétés chimiques, physiques et mésomorphes désirées. Des fulléro-fullerènes mésomorphes pourraient être obtenus par click entre un hexaadduit dodécaazoture et les dérivés alcynes des fulléro-hémidendrimères de première génération, à savoir les composés **99** et **101** (Figure 10.1). L'organisation supramoléculaire de système riche en fullerène s'avérerait intéressante.

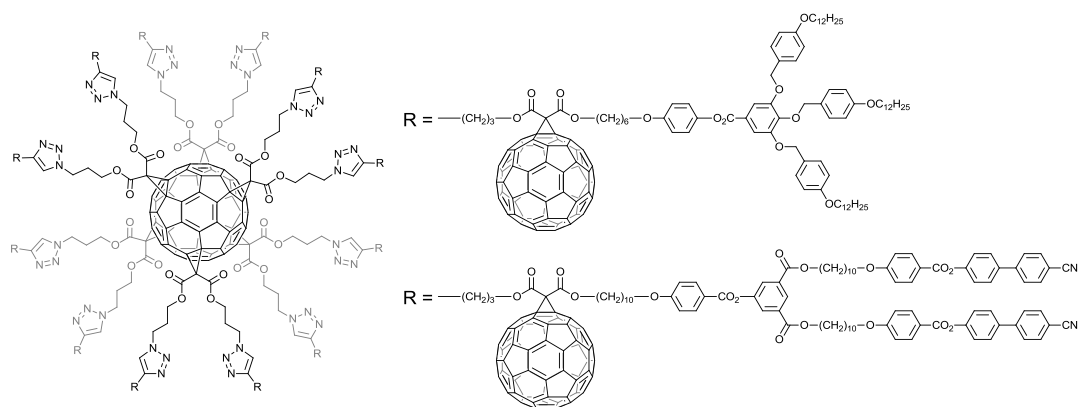


Figure 10.1 Fulléro-fullerènes dendronisés susceptibles de s'organiser en phases colonnaires ou cubiques (dérivé poly(benzyléther)) ou en phases lamellaires (dérivé poly(arylester)).

D'autre part, il serait intéressant de greffer les mêmes fulléro-hémidendrimères **99** et **101** à la surface des nanoparticules d'or afin de déterminer si une interaction entre la particule d'or riche en électrons et les fullerènes, électro-accepteurs, permet de conduire à un transfert d'électrons intramoléculaire (Figure 10.2).

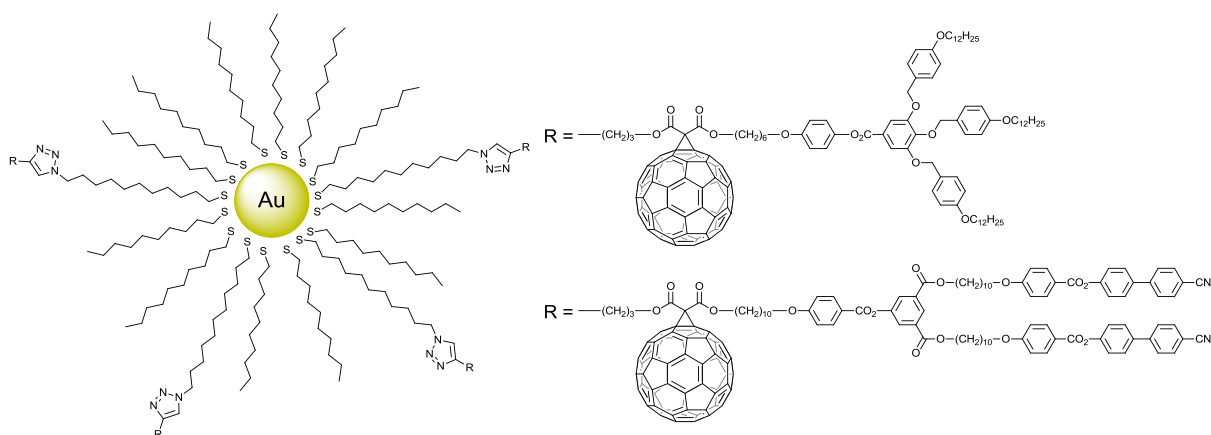


Figure 10.2 Nanoparticules d'or fulléro-dendronisées pour l'obtention de système AuNP-C₆₀ colonnaires ou lamellaires.

Finalement, les dérivés alcynes des fulléro-hémidendrimères de deuxième génération **100** et **102** pourraient être incorporés à un polymère en peigne de type poly(styrène) afin d'obtenir des fulléro-polymères mésomorphes (Figure 10.3).

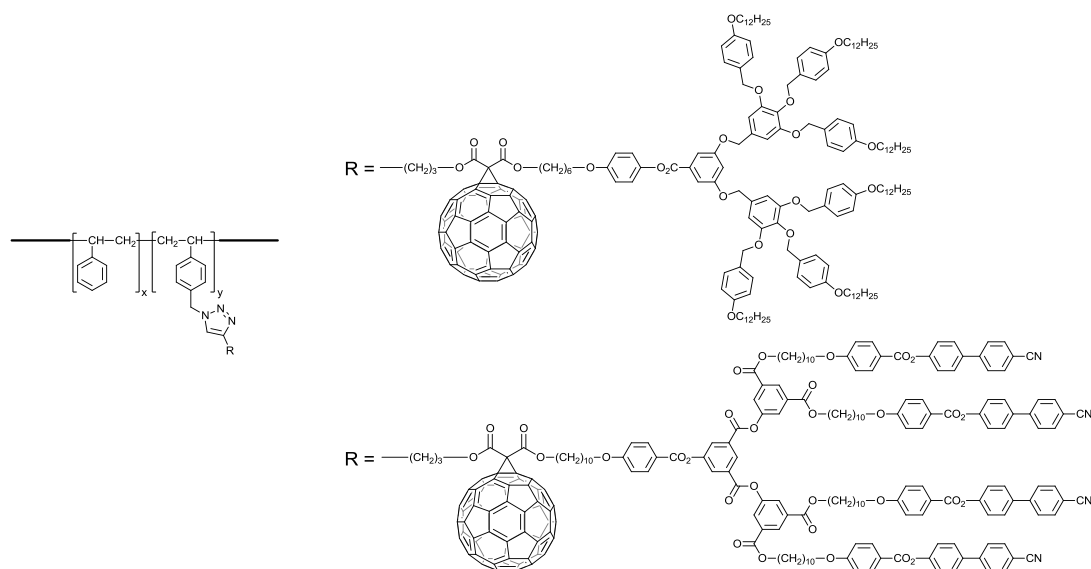


Figure 10.3 Exemples de fulléro-polymères dendronisés.

Ces composés pourraient être engagés dans l'élaboration de systèmes colonnaires photosensibles. Il suffirait de les greffer à un cœur rigide de forme discotique pour favoriser l'empilement colonnaire et entièrement délocalisé afin d'être photosensible, comme pour l'OPV. Certains précurseurs utilisés par Süss-Fink et al. dans la synthèse de métallacages pourraient être de bons candidats (Fig 10.4).

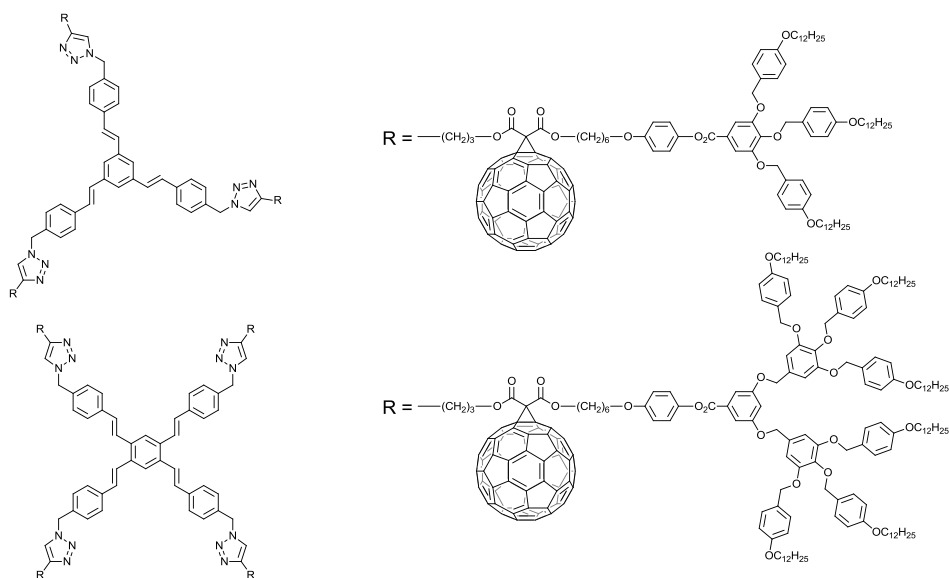


Figure 10.4 Exemples de systèmes pseudo-OPV possédant trois ou quatre unités fulléro-hémidendrimères.

Chapitre 11

Bibliographie

- [1] T. J. Sluckin, *Bunzen Magazin* **2005**, 7, 122.
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [3] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [4] R. Virchow, *Virchows Archiv.* **1854**, 6, 571.
- [5] L. Gattermann, A. Ritschke, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1890**, 22, 1738.
- [6] G. Friedel, *Ann. Physique* **1922**, 18, 273.
- [7] G. H. Heilmeyer, W. Helfrich, *Appl. Phys. Letters* **1970**, 16, 155.
- [8] D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1219.
- [9] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
- [10] J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers* **2001**.
- [11] G. R. Newkome, C. N. Moorfield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons* **2001**.
- [12] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [13] F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 896.
- [14] D. A. Tomalia, S. Uppuluri, D. R. Swanson, J. Li, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2343.
- [15] R. K. Tekade, P. V. Kumar, N. K. Jain, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 49.
- [16] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [17] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
- [18] W. R. Roush, M. A. Adam, D. J. Harris, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- [19] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10335.
- [20] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- [21] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346.
- [22] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665.
- [23] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 885.
- [24] H. F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C. W. Wan, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8543.
- [25] D. K. Smith, *Chem. Commun.* **2003**, 34.
- [26] U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegaard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3785.
- [27] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 201, 45.
- [28] B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1495.
- [29] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, 128, 1.
- [30] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2754.
- [31] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647.
- [32] K. Yonetake, T. Masuko, T. Morishita, K. Suzuki, M. Ueda, R. Nagahata, *Macromolecules* **1999**, 32, 6578.
- [33] M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1006.
- [34] M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2456.
- [35] J. H. Cameron, A. Facher, G. Latterman, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 398.
- [36] B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2002**, 35, 370.
- [37] J. Barberá, B. Donnio, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2001**, 34, 2808.
- [38] J. Barberá, B. Donnio, L. Gehringer, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4093.
- [39] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 26.
- [40] V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1992**, 25, 3843.

- [41] V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, D. Tomazos, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164.
- [42] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
- [43] S. D. Hudson, H. T. Jung, V. Percec, W. D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *278*, 449.
- [44] V. Percec, W. D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061.
- [45] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1598.
- [46] V. Percec, W. D. Cho, M. Moller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249.
- [47] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273.
- [48] G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1258.
- [49] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
- [50] V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyanovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *419*, 384.
- [51] X. B. Zeng, G. Ungar, Y. S. liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, *428*, 157.
- [52] G. Ungar, Y. S. liu, X. B. Zeng, V. Percec, W. D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208.
- [53] V. Percec, C. M. Mitchell, W. D. Cho, S. Uchida, M. Glodde, G. Ungar, X. Zeng, Y. S. liu, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6078.
- [54] V. Percec, M. N. Holerca, S. Nummelin, J. J. Morrison, M. Glodde, J. Smidrkal, M. Peterca, B. M. Rosen, S. Uchida, V. S. K. Balagurusamy, M. J. Sienkowska, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6216.
- [55] V. Percec, B. C. Won, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11265.
- [56] M. Peterca, M. R. Imam, P. Leowanawat, B. M. Rosen, D. A. Wilson, C. J. Wilson, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11288.
- [57] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [58] R. A. Evans, *Australian Journal of Chemistry* **2007**, *60*, 384.
- [59] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- [60] F. Himoto, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210.
- [61] H. Nandivada, X. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2197.
- [62] D. Díaz Díaz, K. Rajagopal, E. Strable, J. Schneider, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6056.
- [63] D. Díaz Díaz, T. Torres, R. Zentel, R. Davis, M. Brehmer, *Chem. Commun.* **2007**, 2369.
- [64] D. Díaz Díaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 4392.
- [65] V. O. Rodionov, S. I. Presolski, D. Díaz Díaz, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12705.
- [66] R. J. Thibault, K. Takizawa, P. Lowenheilm, B. Helms, J. L. Mynar, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12084.
- [67] L. M. Campos, K. L. Killips, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Dameron, E. Drockenmuller, B. W. Messmore, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7063.

- [68] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- [69] B. C. Englert, S. Bakbak, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5868.
- [70] J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2006**, *22*, 2457.
- [71] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15.
- [72] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952.
- [73] R. K. O'Reilly, M. J. Joralemon, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5976.
- [74] V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186.
- [75] C. Hua, S.-M. Peng, C.-M. Dong, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6686.
- [76] X. Feng, D. Taton, E. Ibarboure, E. L. Chaikof, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11662.
- [77] I. Bury, B. Donnio, J.-L. Gallani, D. Guillon, *Langmuir* **2007**, *23*, 619.
- [78] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9941.
- [79] N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1524.
- [80] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- [81] V. Percec, W.-D. Cho, M. Möller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249.
- [82] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273.
- [83] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1597.
- [84] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
- [85] J. Lenoble, N. Maringa, S. Campidelli, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1851.
- [86] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [87] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710.
- [88] L. W. Hartzel, F. R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 667.
- [89] J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307.
- [90] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241.
- [91] P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9070.
- [92] P. Busson, J. Oertegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221.
- [93] P. Busson, J. Oertegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, G. Andersson, A. Eriksson, M. Lindgren, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1663.
- [94] P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928.
- [95] G. Franc, A. Kakkar, *Chem. Commun.* **2008**, 5267.
- [96] M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, J. B. Matson, A. K. Nugent, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5436.
- [97] M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, J. B. Matson, A. K. Nugent, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **2006**, *39*, 900.
- [98] P. Antoni, D. Nyström, C. J. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chem. Commun.* **2007**, 2249.

- [99] L. Brauge, G. Magro, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6698.
- [100] L. Brauge, G. Magro, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8446.
- [101] A. R. Katritzky, S. K. Singh, N. K. Meher, J. Doskocz, K. Suzuki, R. Jiang, G. L. Sommen, D. A. Ciaramitaro, P. J. Steel, *ARKIVOC* **2006**, v, 43.
- [102] J. Iehl, R. Pereira de Freitas, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2008**, 2450.
- [103] J. Iehl, I. Osinka, R. Louis, M. Holler, J.-F. Nierengarten, *tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 2245.
- [104] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, *254*, 1768.
- [105] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
- [106] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [107] S. Z. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408.
- [108] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S. E. Malek, *Science* **2010**, *329*, 1180.
- [109] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 357.
- [110] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, *352*, 139.
- [111] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909.
- [112] G. Brusatin, R. Signorini, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1964.
- [113] R. S. Rouff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 337.
- [114] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957.
- [115] M. Maggini, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798.
- [116] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519.
- [117] R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.* **1998**, 537.
- [118] F. Djojo, A. Hirsch, S. Grimme, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3027.
- [119] A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 437.
- [120] F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537.
- [121] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 736.
- [122] B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193.
- [123] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501.
- [124] S. Campidelli, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 589.
- [125] T. Chuard, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1944.
- [126] S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barberá, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, R. Deschenaux, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.
- [127] S. Campidelli, L. Pérez, J. Rodríguez-López, J. Barberá, F. Langa, R. Deschenaux, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2115.
- [128] S. Campidelli, T. Brandmüller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2006**, 4282.
- [129] S. Campidelli, E. Vazquez, D. Milic, J. Lenoble, C. A. Castellanos, G. Sarova, D. M. Guldi, R. Deschenaux, M. Prato, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.
- [130] S. Campidelli, M. Séverac, D. Scanu, R. Deschenaux, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, M. Carano, M. Marcaccio, F. Paolucci, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1504.
- [131] A. K. Doolittle, *Appl. Phys. Letters* **1951**, *22*, 1471.

- [132] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141.
- [133] M. Kimura, Y. Saito, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5274.
- [134] R. J. Bushby, I. W. Hamley, Q. Liu, O. R. Lozman, J. E. Lydon, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4429.
- [135] M. Sawamura, K. Kawal, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, 419, 702.
- [136] J. Lenoble, N. Maringa, S. Campidelli, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1851.
- [137] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9941.
- [138] T. N. Y. Hoang, D. Pocięcha, M. Salamonczyk, E. Gorecka, R. Deschenaux, *Soft Matter* **2011**, 7, 4948.
- [139] S. I. Khan, A. M. Olivier, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4919.
- [140] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4093.
- [141] D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **1996**, 2009.
- [142] H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537.
- [143] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 406.
- [144] N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
- [145] F. Effenberger, G. Grube, *Synthesis* **1998**, 1372.
- [146] J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.* **1999**, 617.
- [147] N. S. Sariciftci, L. Slimowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474.
- [148] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.
- [149] R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 788.
- [150] B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4267.
- [151] L. S. Roman, M. R. Andersson, T. Yohannes, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1164.
- [152] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, R. J. Salem, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9.
- [153] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8983.
- [154] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *Chem. Commun.* **1990**, 20, 1423.
- [155] H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [156] D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 22.
- [157] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40.
- [158] H. Imahori, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 6130.
- [159] H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1425.
- [160] J.-F. Nierengarten, *J. Porphyrines Phthalocyanines* **2008**, 12, 1022.
- [161] M. A. Fazio, O. P. Lee, D. I. Schuster, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4979.
- [162] J. Iehl, R. Pereira de Freitas, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4063.
- [163] R. Pereira de Freitas, J. Iehl, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron* **2008**, 64, 11409.

- [164] F. Zhen, L. Bin, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2311.
- [165] Y. Gao, X. Zhang, C. Ma, X. Li, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17044.
- [166] A. J. F. N. Sobral, N. G. C. L. Rebanda, M. da Silva, S. H. Lampreia, L. R. Silva, A. M. Beja, J. A. Paixão, A. M. d'A Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3971.
- [167] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391.
- [168] J. Iehl, M. Holler, J.-F. Nierengarten, K. Yoosaf, J. M. Malicka, N. Armaroli, J.-M. Strub, A. Van Dorsselaer, B. Delavaux-Nicot, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 153.

Chapitre 12

Partie expérimentale

12.1 Méthodes analytiques et appareils

12.1.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les CCM sont effectuées au moyen de couches mince de gel de silice 60 F₂₅₄ de 0,2 mm d'épaisseur, avec indicateur de fluorescence, sur aluminium (Merck).

12.1.2 Chromatographie sur colonne (CC)

Les colonnes sont effectuées avec du gel de silice Brunswig 0,063 – 0,200 mm. L'éluant et les proportions du mélange utilisé sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale. Toutes les chromatographies sur colonnes s'effectuent à pression ambiante avec des solvants non séchés. Pour les produits UV actifs, un détecteur UV Detector K-2000 Knauer muni d'un traceur Kipp et Zonen est utilisé.

12.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les colonnes sur gel sont réalisées avec du gel d'exclusion Bio-Beads SX1 (Bio-Rad Laboratories) 200-400 mesg comme phase stationnaire. Le solvant employé est le toluène.

12.1.4 Chromatographie à perméation de gel (GPC)

Les chromatographies ont été effectuées avec une pompe HPLC Waters 1515 équipée d'un four thermostatisable maintenu à 35 °C, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 2414 et d'un détecteur UV Waters 2489. La colonne employée 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 d'un volume de 20 µl. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel 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.

12.1.5 Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

Les chromatographies sont effectuées avec une MOPpe HPLC Waters 600, d'un contrôleur Waters 600, d'un dégazeur Waters In-Line AF et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorption Detector. Deux colonnes différentes sont utilisées : une analytique (colonne Waters μ Porasil® Silica 10 µm 3,9 · 300 mm) et une semi-préparative (colonne Waters μ Porasil® Silica 10 µm 7,8 · 300 mm). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons d'un volume de 20 µl pour la colonne analytique et de 3 à 4

ml/min pour des échantillons de 2 ml pour la colonne semi-préparative. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower Software (Waters).

12.1.6 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN sont effectuées avec un spectromètre Bruker AMX-400 ou un Bruker Avance-400 pour les analyses ^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz, ainsi que toutes autres expériences bidimensionnelles homonucléaires (COSY, DOSY) et hétéronucléaires (HSQC, HMBC) ou des expériences spéciales unidimensionnelles (1D-ROESY, Q-DEPT, ACCOR-DEPT). Un spectromètre Bruker AC 300 (ECPM, Strasbourg) et un spectromètre Bruker DRX 600 équipé d'une cryo-sonde (EPFL, Lausanne) ont également été utilisés. La fréquence de mesure ainsi que le solvant utilisé sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. Les solvants deutérés proviennent des Cambridge Isotope Laboratories. Standards internes pour les spectres du proton : TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm), CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7,264$ ppm) ou CD_2Cl_2 ($\delta_{\text{H}} = 5,32$ ppm). Tous les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant. Les multiplicités des signaux sont abrégées par : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintuplet, sept = septuplet, oct = octuplet, m = multiplet.

12.1.7 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les mesures IR ont été réalisées avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR, ou ATI Mattson Genesis Series FT-IR. Les spectres sont traités et enregistrés par le logiciel Spectrum.

12.1.8 Spectroscopie UV-Visible (UV-VIS)

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^{-5} mol/l dans du CH_2Cl_2 de qualité HPLC.

12.1.9 Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées à l'université de Neuchâtel par le Service Analytique Facultaire (SAF) sur un spectromètre LCQ-IT Finnigan pour l'ionisation électro-spray (ESI (+/-)), et à l'université de Fribourg sur un spectromètre Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II pour l'ionisation électro-spray (ESI) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI (+)). Toutes les mesures ont été effectuées par introduction directe.

12.1.10 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 puis, traitées par le logiciel Photoshop, ou par une caméra AxioCam MRc (Zeiss) et traitées par le logiciel AxioVision Rel. 4.8.

12.1.11 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822 ou METTLER DSC 1. L'étalonnage est vérifié tous les six mois avec un échantillon d'indium ($F_{\text{In}} = 156,6 \text{ °C}$, $\Delta H_f(\text{In}) = 28,45 \text{ J/g}$) et un échantillon de zinc ($F_{\text{Zn}} = 419,6 \text{ °C}$, $\Delta H_f(\text{Zn}) = 107,5 \text{ J/g}$). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de $40 \mu\text{l}$ sous atmosphère d'azote et sous courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10 °C/min , sauf cas exceptionnels. Une mesure consiste en trois séries de chauffages et de refroidissements. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

12.1.13 Analyse élémentaire (AE)

Les analyses élémentaires sont effectuées par le Laboratoire de Microanalyses Élémentaires de l'Ecole Polytechniques Fédérale de Zürich (ETH).

12.2 Solvants

Les solvants pour les différentes réactions, extractions, chromatographies sur colonne et recristallisations sont de qualité technique et distillés à l'évaporateur rotatif avant emploi.

12.2.1 Solvants non distillés

Solvant	Abréviation	Qualité	Provenance
Chloroforme	CHCl ₃	p. a.	Acros
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Stabilisé pour HPLC	Acros
N, N'-diméthylformamide	DMF	p. a.	Acros
Méthanol	MeOH	p. a.	Acros
Isopropanol	i-PrOH	p. a.	Acros
Ethanol	EtOH	p. a.	Acros

12.2.2 Solvants distillés

Solvant	Abréviation
2-Butanone	-
Acétate d'éthyle	EtOAc
Acétone	-
Acétonitrile	CH ₃ CN
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂
Diéthyléther	Et ₂ O
Diméthylsulfoxyde	DMSO
Ethanol	EtOH
Heptane	-
o-dichlorobenzène	ODCB
Tetrahydrofurane	THF

12.2.3 Solvants séchés

Pour toutes les réactions sous atmosphère inerte, des solvants secs sont nécessaires. Les solvants standards sont distillés sur agent desséchant.

Solvant	Abréviation	Agent desséchant
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	P ₂ O ₅
Tetrahydrofurane	THF	K, benzophénone
Toluène	-	NaH

12.2.4 Solvants deutérés

Solvant	Abréviation	Qualité	Provenance	Résonnance résiduelle
Benzène	Benzène-d ₆ (C ₆ D ₆)	99,5 %	CIL	¹ H : δ = 7,15 ppm (s) ¹³ C : 128,02 ppm (t)
Chloroforme	CDCl ₂	99,8 %	CIL	¹ H : 7,264 ppm (s) ¹³ C : 77,00 ppm (t)
Dichlorométhane	CD ₂ Cl ₂	99,9 %	CIL	¹ H : 5,32 ppm (t) ¹³ C : 53,52 ppm (quint)
Diméthylsulfoxyde	DMSO-d ₆	99,9 %	CIL	¹ H : 2,50 ppm (quint) ¹³ C : 39,43 ppm (sept)

12.3 Produits chimiques

Nom	Qualité	Provenance
(S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane	99 %	Aldrich
(R)-(-)-3-bromo-2-méthyl-1-propanol	97 %	Aldrich
1,10-Décane-1,10-diol	Purum. ≥95 %	Fluka
1,12-Dodécane-1,12-diol	Purum. ≥98 %	Fluka
1,6-Hexane-1,6-diol	Purum. ≥95 %	Fluka
1-Bromobutane	Purum. ≥98 %	Fluka
1-Bromododécane	98 %	Acros
1-Bromo-octane	Purum. ≥98 %	Fluka
2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)	98 %	Aldrich
2,4-Dihydroxybenzoate de méthyle	97 %	Aldrich/Fluka
2,6-Di-tert-butylpyridine (DTBP)	97 %	Acros
3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle	97 %	Acros
4,4'-Dihydroxybiphényle	Purum. ≥98 %	Fluka
4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitrile	97 %	Aldrich
4-Hydroxybenzaldéhyde	99 %	Acros
4-Hydroxybenzoate de méthyle	Puriss. ≥99 %	Fluka
4-Pyrrolidinopyridine (4-ppy)	Purum. ≥98 %	Fluka
Acide 4'-hydroxybiphényle-4-carboxylique	99 %	Aldrich
Acide 4-hydroxybenzoïque	99 %	Aldrich
Acide 4-benzyloxybenzoïque	99 %	Aldrich
Acide 4-pentynoïque	-	Aldrich
Acide 5-hydroxyisophtalique	99 %	Acros
Acide 6-heptynoïque	90 %	Aldrich

Acide acétique glacial	99,9 %	Carlo Erba
Acide bromhydrique (HBr) 30 % dans l'acide acétique	Purum.	Aldrich
Acide bromhydrique (HBr) 48 % dans l'eau	Purum. P. a.	Acros
Acide chlorhydrique (HCl)	32 %	Reactolab
Acide de Meldrum	98 %	Aldrich
Acide sulfamique (NH ₂ SO ₃ H)	98 %	Aldrich
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	96 %	Reactolab
Ascorbate de sodium (NaASC)	-	Aldrich
Azoture de sodium (NaN ₃)	Purum.	Fluka
Bis-tétrafluoroborate de zinc(II) (Zn(BF ₄) ₂ · 6-7 H ₂ O)	-	Aldrich
Brome (Br ₂)	P. a.	Acros
Bromure de benzyle	98 %	Fluka
Carbonate de potassium (K ₂ CO ₃)	Techn.	Fluka
Chlorite de sodium (NaClO ₂)	Techn. 80 %	Aldrich
Chlorure de sodium (NaCl)	Techn.	Fluka
Chlorure de tert-butyl-diméthylsilyle (TBDMSCl)	98 %	Acros
Dichlorure de thionyle (SOCl ₂)	Puriss. ≥99 %	Fluka
Diéthylétherate de trifluorure de bore (BF ₃ · Et ₂ O)	Purum.	Aldrich
Diméthyle-5-hydroxyisophthalate	98 %	Fluka/Aldrich
Ether couronne 18C6	99 %	Acros
Ether monobenzilique de l'hydroquinone	Purum. ≥99 %	Fluka
Fluorure de tétrabutylammonium (TBAF)	98 %	Aldrich
Gallate de méthyle	Purum, anioxydant	Fluka
Hexafluorophosphate de cuivre(I)-tétraacétonitrile	98+ %	Strem

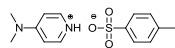
		Chemicals
Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3)	Techn.	Fluka
Hydroxyde de potassium (KOH)	Purum. P. a.	Fluka
Hydroxyde de sodium (NaOH)	>97 %	Carlo Erba
Hydruure de lithium et d'aluminium (LiAlH_4)	Purum. ≥ 97 %	Fluka
Iodure de potassium (KI)	Anhydre	-
N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC)	Purum. ≥ 97 %	Fluka
N, N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	Puriss. ≥ 99 %	Fluka / Acros
Palladium sur charbon actif (Pd/C 10 %)	-	Fluka
p-diméthylaminopyridine (DMAP)	99 %	Acros
p-toluène sulfonate (p-TsOH)	99 %	Acros
Solution de complexe de borane-tétrahydrofurane 1M ($\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$)	-	Aldrich
Sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	Purum.	Fluka
Sulfate de magnésium (MgSO_4)	Techn.	Fluka
Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	$\geq 99,5$ %	Fluka
Tribromure de phosphore (PBr_3)	Purum. ≥ 98 %	Fluka
Triéthylamine (NEt_3)	99 %	Acros
α, α' -Dibromo-p-xylène	97 %	Aldrich

12.4 Remarque sur l'utilisation des azotures.

Les composés contenant des fonctions azotures sont susceptibles d'exploser. Par conséquent, des précautions quant à leur stockage et manipulation est de rigueur. A savoir, pour tous dérivés azotures dont le pourcentage d'azote atteint 6 %, aucune évaporation à sec avec chauffage ne doit être entreprise, toute friction doit être évitée et aucune spatule métallique ne doit être utilisée.

12.4 Modes opératoires

Réactifs de départ



DPTS

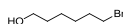
De la DMAP (19,27 g, 157,71 mmol) et du *p*-TsOH (30,00 g 157,71 mmol) sont ajoutés à du toluène (400 ml) dans un ballon recouvert d'un Dien-Stark et d'un réfrigérant. La solution est chauffée à reflux pendant 24 heures, en prenant garde d'éliminer l'eau du milieu. Cette solution est ensuite refroidie, puis filtrée sur Büchner. Le solide est recristallisé dans du CH₂Cl₂ pour donner le DPTS sous la forme d'aiguilles blanches. Après séchage à la pompe pendant 48 heures, le DPTS est obtenu avec un rendement de 69 % (31,91 g, 108,44 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO) : 8,17 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,48 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,12 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,95 (d, 2H, H_{arom.}) ; 3,16 (s, 6H, NCH₃) ; 2,28 (s, 3H, ArCH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, DMSO) : 157,48 (C_q) ; 145,99 (C_q) ; 140,00 (CH) ; 138,47 (C_q) ; 128,74 (CH) ; 126,11 (CH) ; 107,56 (CH) ; 40,20 (CH₃) ; 21,39 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 123,30 [DMAP+H]⁺.

MS (ESI(-)) : 170,90 [*p*-TsOH-H]⁻.



De l'heptane (10 ml) est introduit dans un extracteur liquide-liquide. Du HBr 48 % (241 ml) et du 1,6-hexanediol (50,00 g, 420,00 mmol) sont ajoutés. Le mélange est fortement agité, puis de l'heptane (250 ml) est ajouté. La tige frittée et le réfrigérant sont placés sur le montage. De l'heptane (500 ml) et une pierre ponce sont introduits dans le ballon de l'extracteur et chauffés à reflux. Dès l'apparition du reflux, le bain de l'extracteur est chauffé à 80 °C pendant 3 jours. Après évaporation de l'heptane, le 6-bromohexanol est obtenu sous forme d'un liquide brun orangé avec un rendement de 42 % (32,00 g, 176.73 mmol) et est utilisé sans autre purification.

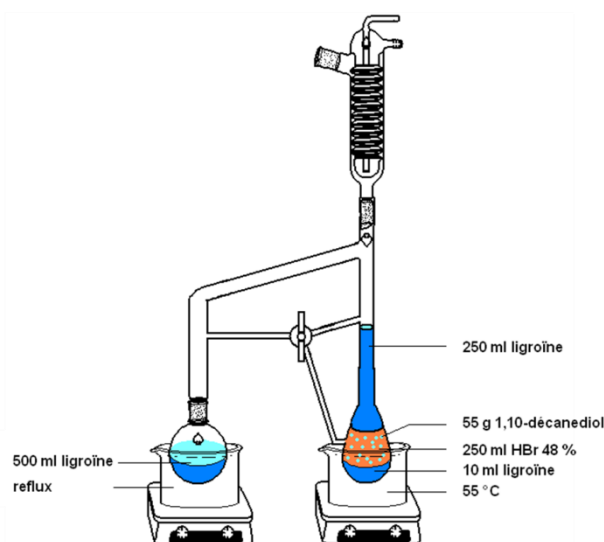
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 3,68 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,42 (t, 2H, CH₂Br) ; 1,89 (quint, 2H, CH₂CH₂Br) ; 1,63 (quint, 2H, CH₂CH₂OH) ; 1,52-1,33 (m, 4H, H_{aliph.}).



De la ligroïne 90-110 °C (10 ml) est introduite dans un extracteur liquide-liquide. Du HBr 48 % (250 ml) et du 1,10-décanediol (55,00 g, 315,57 mmol) sont ajoutés. Le mélange est fortement agité, puis de la ligroïne (250 ml) est ajoutée. La tige frittée et le réfrigérant sont

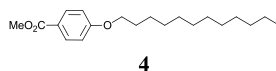
placés sur le montage. De la ligroïne (500 ml) et une pierre ponce sont introduites dans le ballon de l'extracteur et chauffées à reflux. Dès l'apparition du reflux, le bain de l'extracteur est chauffé à 55 °C pendant 3 jours. Après évaporation de la ligroïne, le 10-bromodécanol est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 55 % (41,00 g, 172,86 mmol) et est utilisé sans autre purification.

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 3,64 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,41 (t, 2H, CH₂Br) ; 1,86 (quint, 2H, CH₂CH₂Br) ; 1,57 (quint, 2H, CH₂CH₂OH) ; 1,45-1,30 (m, 12H, H_{aliph.}).



Introduire le 1,12-dodécane-1,12-diol (50 g, 247,11 mmol) et du HBr 48 % (250 ml) dans l'extracteur liquide-liquide. De la ligroïne 80-110 °C est ajoutée dans l'extracteur en quantité suffisante pour atteindre le niveau du robinet. La tige frittée et le réfrigérant sont placés sur le montage. De la ligroïne (600 ml) est également introduite dans un ballon de 1 l. Une fois la ligroïne du ballon à reflux, la solution de l'extracteur est chauffée à 50 °C durant 3 jours. Le ballon est refroidi à température ambiante 5 heures. Le 1,12-dodécane-1,12-diol entraîné cristallise et par conséquent, la solution est filtrée et la ligroïne du filtrat est évaporée. Le 12-bromododécane est obtenu sous la forme d'une huile brunâtre avec un rendement de 63 % (41,00 g, 154,58 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 3,63 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,43 (t, 2H, CH₂Br) ; 1,84 (quint, 2H, CH₂CH₂Br) ; 1,55 (quint, 2H, CH₂CH₂OH) ; 1,52-1,30 (m, 16H, H_{aliph.}).



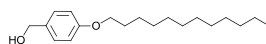
4

Une solution de 4-hydroxybenzoate de méthyle (50,00 g, 328,62 mmol), de K_2CO_3 (90,84 g, 657,24 mmol) et d'une pointe de spatule de 18C6 dans 300 ml d'acétone est agitée 30 minutes sous atmosphère d'argon. Du 1-bromododécane (159,03 ml, 163,80 g, 657,24 mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est porté à reflux (65 °C) pendant une nuit. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé à l' Et_2O , puis le solvant est évaporé. Le produit est extrait à l' Et_2O et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ puis évaporée. Le produit est recristallisé dans 300 ml d'heptane. Le composé **4** est obtenu sous la forme de solide blanc (flocons) avec un rendement de 92 % (96,50 g, 301,12 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,95 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,91(d, 2H, $H_{arom.}$); 4,00 (t, 2H, OCH_2); 3,85 (s, 3H, OCH_3); 1,82-1,75 (m, 2H, OCH_2CH_2); 1,49-1,27 (m, 18H, $H_{aliph.}$); 0,88 (t, 3H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,72 (C_q) ; 163,12 (C_q) ; 131,47 (CH) ; 122,48 (C_q) ; 114,14 (CH) ; 68,40 (CH_2) ; 51,73 (CH_3) ; 34,36 (CH_2) ; 33,02 (CH_2) ; 32,02 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 29,66 (CH_2) ; 29,55 (CH_2) ; 29,45 (CH_2) ; 29,21 (CH_2) ; 28,86 (CH_2) ; 26,04 (CH_2) ; 22,79 (CH_2) ; 13,97 (CH_3).

MS (EI(+)) : 320,11 $[M]^+$.



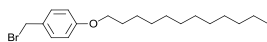
5

A une solution de $LiAlH_4$ (2,37 g, 62,40 mmol) dans 150 ml de THF sec refroidie à 0°C, est ajoutée goutte à goutte une solution de **4** (10,00 g, 31,20 mmol) dans 50 ml de THF sec. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. La solution est diluée avec 150 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec une solution de HCl 2N. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. L'alcool **5** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (9,10 g, 31,12 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,26 (d, 2H, $H_{arom.}$); 6,87 (d, 2H, $H_{arom.}$); 4,57 (d, 2H, CH_2OH); 3,94 (t, 2H, OCH_2); 1,80-1,70 (m, 2H, OCH_2CH_2); 1,48-1,28 (m, 18H, $H_{aliph.}$) ; 0,89 (t, 3H, CH_2CH_3).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 158,87 (C_q) ; 133,32 (C_q) ; 128,58 (CH) ; 114,48 (CH) ; 68,18 (CH₂) ; 64,86 (CH₂) ; 32,03 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,51 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,39 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 22,80 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).

MS (EI(+)) : 292,16 [M]⁺.



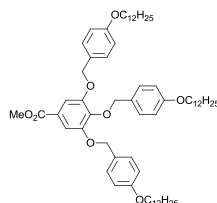
6

Un mélange de **5** (9,10 g, 31,12 mmol) et de PBr₃ (1,46 ml, 4,21 g, 15,56 mmol) dans 300 ml de CH₂Cl₂ sec est chauffé à reflux pendant 24 heures. Le PBr₃ en excès est détruit avec 150 ml d'eau déminéralisée et 200 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le composé **6** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 95 % (10,45 g, 29,41 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,31 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,85 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,52 (d, 2H, CH₂Br) ; 3,95 (t, 2H, OCH₂) ; 1,80-1,73 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,49-1,28 (m, 18H, H_{aliph.}) ; 0,89 (t, 3H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 159,48 (C_q) ; 130,50 (CH) ; 129,91 (C_q) ; 114,75 (CH) ; 68,24 (CH₂) ; 34,39 (CH₂) ; 32,04 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,69 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,31 (CH₂) ; 26,10 (CH₂) ; 22,81 (CH₂) ; 14,00 (CH₃).

MS (EI(+)) : 354,50 [M(⁷⁹Br)]⁺ ; 356,50 [M(⁸¹Br)]⁺.



7

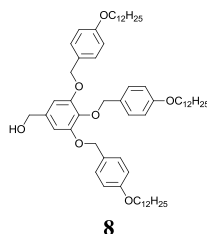
Une solution de gallate de méthyle (4,20 g, 22,80 mmol), de K₂CO₃ (25,21 g, 182,40 mmol) et d'une pointe de spatule de 18C6 dans 300 ml d'acétone est agitée pendant 30 minutes à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **6** (32,40 g, 91,20 mmol) dans 200 ml d'acétone est ajoutée. Le mélange réactionnel devient rose vif et il est chauffé à

reflux pendant une nuit. La solution est filtrée afin d'éliminer l'excès de K_2CO_3 , et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé et 125 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans 300 ml d'acétone. Le méthylester **7** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement quantitatif (25,40 g, 22,80 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,36-7,34 (m {s + d}, 6H, $H_{arom.}$) ; 7,22 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,91 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,75 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 5,04 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 4,97 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 3,99-90 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 3,87 (s, 4H, CO_2CH_3) ; 1,80-1,75 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,47-1,28 (m, 54H, $H_{aliph.}$) ; 0,89 (t, 9H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,57 (C_q) ; 159,48 (C_q) ; 159,31 (C_q) ; 159,19 (C_q) ; 152,74 (C_q) ; 142,24 (C_q) ; 130,50 (CH) ; 130,28 (CH) ; 129,91 (C_q) ; 129,60 (C_q) ; 129,48 (CH) ; 128,67 (C_q) ; 125,28 (C_q) ; 114,75 (CH) ; 114,51 (CH) ; 114,07 (CH) ; 108,74 (CH) ; 74,70 (CH_2) ; 71,05 (CH_2) ; 68,25 (CH_2) ; 68,21 (CH_2) ; 68,10 (CH_2) ; 52,12 (CH_3) ; 34,38 (CH_2) ; 32,04 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,76 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,56 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,41 (CH_2) ; 29,31 (CH_2) ; 26,15 (CH_2) ; 26,09 (CH_2) ; 22,80 (CH_2) ; 13,99 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 1029,47 $[M+Na]^+$; 1045,60 $[M+K]^+$.

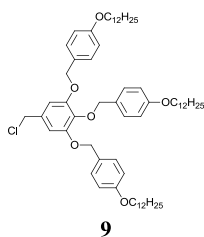


A une solution de $LiAlH_4$ (1,73 g, 45,60 mmol) dans 150 ml de THF sec refroidie à 0°C, est ajoutée goutte à goutte une solution de **7** (25,40 g, 22,80 mmol) dans 100 ml de THF sec. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. La solution est diluée avec 150 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec une solution de HCl 3N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans 200 ml d'un mélange acétone/ CH_2Cl_2 : 9/1. L'alcool **8** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 60% (13,00 g, 13,27 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,34 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 7,25 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,90 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,75 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,67 (s, 2H, $H_{arom.}$) ; 5,01 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 4,89 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 4,57 (s, 2H, CH_2OH) ; 3,99-3,91 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,82-1,73 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,51-1,23 (m, 54H, $H_{aliph.}$) ; 0,89 (t, 9H, CH_2CH_3).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 159,21 (C_q) ; 159,07 (C_q) ; 153,06 (C_q) ; 137,38 (C_q) ; 136,97 (C_q) ; 130,26 (CH) ; 130,06 (C_q) ; 129,38 (CH) ; 129,09 (C_q) ; 114,47 (CH) ; 114,04 (CH) ; 105,98 (CH) ; 74,72 (CH₂) ; 70,91 (CH₂) ; 68,21 (CH₂) ; 68,10 (CH₂) ; 65,24 (CH₂) ; 32,05 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 26,16 (CH₂) ; 22,81 (CH₂) ; 14,00 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1001,67 [M+Na]⁺ ; 1017,47 [M+K]⁺.

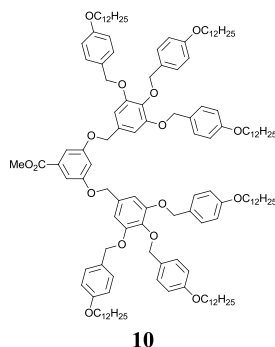


A une solution de **8** (13,00 g, 13,27 mmol) et de DTBP (4,47 ml, 3,81 g, 19,91 mmol) dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec, est ajoutée goutte à goutte une solution de SOCl₂ (0,97 ml, 1,58 g, 13,27 mmol) dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange réactionnel est agité 30 minutes à température ambiante sous atmosphère d'argon. Il est ensuite lavée deux fois avec une solution de HCl 2N et une fois avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le chlorure **9** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (13,00 g, 13,03 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,35 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,91 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,76 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,71 (s, 2H, H_{arom.}) ; 5,01 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,90 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 4,54 (s, 2H, CH₂Cl) ; 3,99-3,91 (m, 6H, OCH₂CH₂) ; 1,83-1,75 (m, 6H, OCH₂CH₂) ; 1,51-1,29 (m, 54H, H_{aliph.}) ; 0,89 (t, 9H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 159,27 (C_q) ; 159,11 (C_q) ; 153,06 (C_q) ; 138,30 (C_q) ; 133,01 (C_q) ; 130,27 (CH) ; 129,90 (C_q) ; 129,47 (CH) ; 128,84 (C_q) ; 114,49 (CH) ; 114,06 (CH) ; 107,93 (CH) ; 74,79 (CH₂) ; 71,02 (CH₂) ; 68,21 (CH₂) ; 68,09 (CH₂) ; 47,01 (CH₂) ; 32,06 (CH₂) ; 29,98 (CH₂) ; 29,81 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 26,17 (CH₂) ; 22,83 (CH₂) ; 14,02 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1019,47 [M(³⁵Cl)+Na]⁺ ; 1021,47 [M(³⁷Cl)+K]⁺.

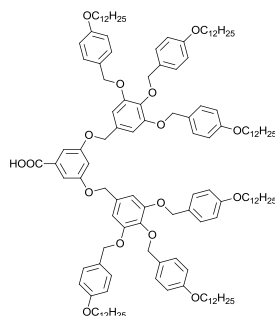


Une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,88 g, 5,21 mmol) et de K_2CO_3 (18,01 g, 130,30 mmol) dans du DMF (100 ml) est agitée pendant 45 minutes à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **9** (13,00 g, 13,03 mmol) dans du THF sec (50 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel devient rose foncé et il est chauffé à $70^\circ C$ pendant une nuit, puis dilué avec 200 ml d'eau déminéralisée. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane : (5 : 1)). L'ester **10** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 53 % (5,80 g, 2,77 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,33 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 7,29 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 7,24 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,89 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 6,80 (t, 1H, $H_{arom.}$) ; 6,76 (s, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,75 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 5,01 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,99 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 4,89 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 3,97-3,89 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 3,90 (s, 3H, CO_2CH_3) ; 1,79-1,74 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,47-1,28 (m, 108H, $H_{aliph.}$) ; 0,88 (t, 18H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,50 (C_q) ; 159,88 (C_q) ; 159,21 (C_q) ; 159,07 (C_q) ; 153,14 (C_q) ; 138,04 (C_q) ; 132,07 (C_q) ; 130,22 (CH) ; 129,98 (C_q) ; 129,42 (CH) ; 128,92 (C_q) ; 114,45 (CH) ; 114,03 (CH) ; 108,37 (CH) ; 106,86 (CH) ; 74,74 (CH_2) ; 70,99 (CH_2) ; 70,50 (CH_2) ; 68,17 (CH_2) ; 68,08 (CH_2) ; 52,25 (CH_3) ; 32,02 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 29,46 (CH_2) ; 29,40 (CH_2) ; 26,14 (CH_2) ; 22,79 (CH_2) ; 13,98 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 2108,63 $[M+H_2O+H]^+$; 2122,50 $[M+MeOH+H]^+$.



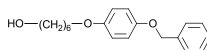
11

A une solution de **10** (110,00 mg, $5,0 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans 20 ml d'un mélange THF/EtOH (3 : 1), est ajouté du NaOH (19,95 mg, 0,50 mmol). La solution est chauffée 3 heures 30 à reflux. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans du CH_2Cl_2 . La solution est acidifiée à pH = 1 par HCl 0,5 N, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est précipité dans le MeOH. L'acide **11** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de quantitatif (100,00 mg, $5,0 \cdot 10^{-2}$).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,33 (d, 10H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,23 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,88 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,83 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,75 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,74 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,01 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,99 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 4,88 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 3,96-3,90 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,81-1,72 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,47-1,27 (m, 108H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (t, 18H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 166,09 (C_q) ; 159,29 (C_q) ; 159,18 (C_q) ; 152,66 (C_q) ; 142,14 (C_q) ; 130,27 (CH) ; 129,60 (C_q) ; 129,47 (CH) ; 128,68 (C_q) ; 125,63 (C_q) ; 114,50 (CH) ; 114,06 (CH) ; 108,86 (CH) ; 108,89 (CH) ; 74,67 (CH_2) ; 71,02 (CH_2) ; 68,19 (CH_2) ; 68,09 (CH_2) ; 65,25 (C_q) ; 51,61 (C_q) ; 32,02 (CH_2) ; 29,76 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,57 (CH_2) ; 29,53 (CH_2) ; 29,52 (CH_2) ; 29,44 (CH_2) ; 29,38 (CH_2) ; 29,24 (CH_2) ; 28,90 (CH_2) ; 28,79 (CH_2) ; 26,16 (CH_2) ; 22,80 (CH_2) ; 13,98 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 2108,50 [$\text{M} + \text{MeOH} + \text{H}$] $^+$; 2116,50 [$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}$] $^+$.



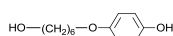
12

De l'éther monobenzilique de l'hydroquinone (10,0 g, 49,94 mmol), du K_2CO_3 (20,70 g, 149,82 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans 100 ml d'acétone. La solution est agitée 30 minutes à température ambiante sous atmosphère d'argon. Du 6-bromohexanol (9,80 ml, 13,60 g, 74,91 mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à reflux durant 3 jours. La solution est filtrée afin d'éliminer l'excès de K_2CO_3 et le

précipité est lavé au CH_2Cl_2 et le solvant est évaporé. 50 ml d'eau est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après recristallisation dans 60 ml d'isopropanol, **12** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (10,30 g, 49,0 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,37-7,30 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,85-6,75 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,93 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 3,85 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 3,59 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,73-1,67 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,56-1,37 (m, 6H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

MS (ESI(+)) : 323,07 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

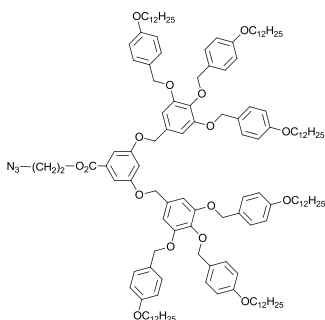


13

A une solution de **12** (10,30 g, 49,0 mmol) dans 100 ml de CH_2Cl_2 , sont ajoutés 50 ml d'EtOH et 1,03 g de Pd/C 10%. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante sous une pression de 4 bars d'hydrogène. La solution est filtrée afin d'éliminer le Pd/C, et évaporée. Après recristallisation dans du CH_2Cl_2 , **13** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 69% (7,07 g, 33,70 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 6,79-6,74 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,92 (bs, 1H, HOPh) ; 3,90 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 3,67 (t, 2H, HOCH_2) ; 1,78-1,68 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,60-1,42 (m, 6H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

MS (ESI(+)) : 233,00 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



14

Une solution de **11** (100,00 mg, $5 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de 1-azidoundécane-11-ol (10,67 mg, $5 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans du CH_2Cl_2 sec est refroidie à 0°C . Ensuite sont ajoutés dans l'ordre suivant : du DPTS (14,71 mg, $5 \cdot 10^{-2}$ mmol), une pointe de spatule de 4-ppy et de la DCC (51,58 mg, 0,25

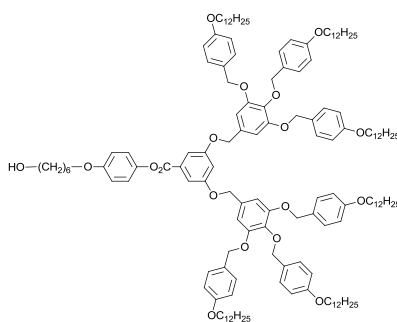
mmol). La solution est agitée 20 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution saturée de NaCl, séché sur MgSO₄ et évaporé. Le brut est purifié par deux CC (éluant : 1 : CH₂Cl₂ ; 2 : CH₂Cl₂/heptane (3 : 1)). Le composé **14** est obtenu sous la forme d'une huile blanche très visqueuse avec un rendement de 42 % (48 mg, 2 · 10⁻² mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,29 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,23 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,79 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,76 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,0 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,99 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,88 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,29 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 3,97-3,90 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 3,24 (t, 2H, N₃CH₂) ; 1,80-1,72 (m, 14H, OCH₂CH₂) ; 1,49-1,27 (m, 122H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 18H, CH₂CH₃).

IR (KBr) : 2094 (N₃), 1714 (CO₂).

MS (ESI(+)) : 2289,33 [M+H₂O+H]⁺.

Anal. calc. pour C₁₄₆H₂₁₉N₃O₁₆ (2272,31 g/mol) : C 77,17 ; H 9,71 ; N 1,85 ;
trouvé : C 77,09 ; H 9,63 ; N 1,93.

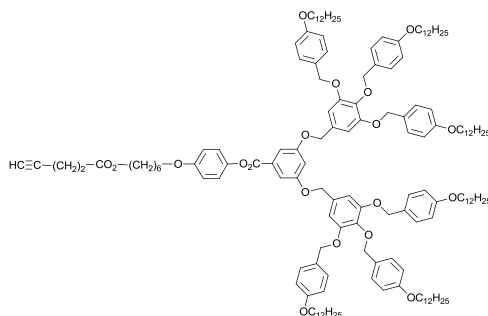


15

A une solution de 10,75 g (5,18 mmol) de **11** et de 1,09 g (5,18 mmol) de **13** dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec refroidie à 0°C, 1,52 g (5,18 mmol) de DPTS, 5,35 g (25,9 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous atmosphère d'argon durant une nuit. La solution est évaporée à sec. Le résidu est purifié sur CC (éluant : CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/AcOEt (10 :0,2)) pour fournir **15** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 64% (7,5 g, 3,31 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,45 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,34 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,25 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,13 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,94 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,90 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,89 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,79 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,77 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,05 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 5,02 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,91 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,00-3,92 (m, 14H, OCH₂CH₂) ; 3,64 (t, 2H, HOCH₂) ; 1,84-1,74 (m, 14H, OCH₂CH₂) ; 1,53-1,29 (m, 114H, H_{aliph.}) ; 0,90 (t, CH₂CH₃).

MS (ESI(+)) : 2286,25 [M+H₂O+H]⁺ ; 2300,38 [M+MeOH+H]⁺.



16

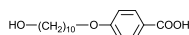
Une solution d'acide 4-pentynoïque (25,94 mg, 0,26 mmol) et de **15** (600,00 mg, 0,26 mmol) dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec est refroidie à 0°C . Ensuite sont ajoutés dans l'ordre suivant : du DPTS (76,51 mg, 0,26 mmol), une pointe de spatule de 4-ppy et de l' EDC (0,06 ml, 48,43 mg, 0,31 mmol). La solution est agitée 20 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10 : 0,2)). Le composé **16** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 69 % (423,80 mg, 0,18 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,25 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,13 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,94 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,90 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,89 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,79 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,05 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 5,02 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,91 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 4,12 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,00-3,92 (m, 14H, OCH_2CH_2) ; 2,57-2,46 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 2,02 (t, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 1,84-1,75 (m, 14H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,29 (m, 114H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,90 (t, 18H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 171,7 (C_q) ; 165,2 (C_q) ; 160,0 (C_q) ; 159,2 (C_q) ; 159,1 (C_q) ; 157,1 (C_q) ; 153,2 (C_q) ; 144,4 (C_q) ; 138,0 (C_q) ; 132,0 (C_q) ; 131,8 (C_q) ; 130,2 (CH) ; 130,0 (C_q) ; 129,4 (CH) ; 128,9 (C_q) ; 122,5 (CH) ; 115,1 (CH) ; 114,5 (CH) ; 114,1 (CH) ; 108,9 (CH) ; 107,6 (CH) ; 106,9 (CH) ; 82,8 (C_q) ; 74,8 (CH_2) ; 71,0 (CH_2) ; 70,6 (CH_2) ; 68,4 (CH_2) ; 68,2 (CH_2) ; 68,1 (CH_2) ; 64,7 (CH_2) ; 33,5 (CH_2) ; 32,0 (CH_2) ; 29,8 (CH_2) ; 29,7 (CH_2) ; 29,6 (CH_2) ; 29,5 (CH_2) ; 29,4 (CH_2) ; 29,3 (CH_2) ; 28,7 (CH_2) ; 26,2 (CH_2) ; 25,8 (CH_2) ; 22,8 (CH_2) ; 14,4 (CH_2) ; 14,0 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 2366,63 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{152}\text{H}_{218}\text{O}_{19}$ (2349,35 g/mol) : C 77,71 ; H 9,35 ; N 0,00 ; trouvé : C 77,52 ; H 9,36 ; N 0,04.



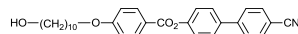
17

Un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque (38,73 g, 280,38 mmol), d'EtOH (600 ml) et d'une solution aqueuse de NaOH 4N (140 ml) est chauffé à reflux. Une solution de 10-bromodécanol (53,20 g, 224,30 mmol) dans de l'EtOH (200 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 24 heures. Après avoir été refroidi à température ambiante, le milieu réactionnel est acidifié avec une solution de HCl 3N (200 ml) et dilué dans de l'eau à 5 °C (2 l). La purification du précipité par recristallisation dans l'isopropanol (600 ml) donne **17** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 43 % (28,34 g, 96,27 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,04 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,92 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,02 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,65 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 1,85-1,77 (m, 2H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,53-1,33 (m, 14H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 169,61 (C_q) ; 163,74 (C_q) ; 132,44 (CH) ; 121,25 (C_q) ; 114,36 (CH) ; 68,42 (CH₂) ; 63,24 (CH₂) ; 32,93 (CH₂) ; 29,65 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,22 (CH₂) ; 26,11 (CH₂) ; 25,87 (CH₂).

MS (ESI (-), ESI (+), EI) : 293,20 [M-H]⁻ ; 317,20 [M+Na]⁺, 294,30 [M]⁺.



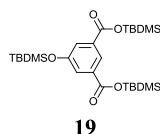
18

Un mélange de **17** (15,00 g, 50,95 mmol), de 4-hydroxycyanobiphényle (9,95 g, 50,95 mmol), de DPTS (14,99 g, 50,95 mmol) et de DCC (15,77 g, 76,43 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (500 ml) est agité à température ambiante durant 24 heures et évaporé à sec. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/EtOAc (10 : 0,2)). L'alcool **18** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 76 % (18,15 g, 38,49 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 4H, H_{arom.}) ; 7,64 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,06 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,65 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 1,87-1,80 (m, 2H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,54-1,34 (m, 14H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,01 (C_q) ; 163,86 (C_q) ; 151,75 (C_q) ; 145,05 (C_q) ; 132,81 (CH) ; 132,51 (CH) ; 128,50 (CH) ; 127,85 (CH) ; 122,72 (CH) ; 121,37 (C_q) ; 119,03 (C_q) ; 114,53 (CH) ; 111,15 (C_q) ; 68,51 (CH₂) ; 63,23 (CH₂) ; 32,94 (CH₂) ; 29,66 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,23 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 25,88 (CH₂).

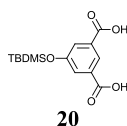
MS (ESI (+)) : 494,30 [M+Na]⁺.



A une solution d'acide 5-hydroxyisophthalique (10,00 g, 54,91 mmol), d'une pointe de spatule de DMAP et de NEt₃ (22,90 ml, 16,67 g, 164,73 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (300 ml), une solution de TBDMSCl (27,31 g, 181,19 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est lavée avec une solution de NaCl saturée. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le composé **19** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 % (28,40 g, 54,11 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,27 (t, 1H, H_{arom.}) ; 7,70 (d, 2H, H_{arom.}) ; 1,03 (s, 18H, ArCO₂SiC(CH₃)₃) ; 0,99 (s, 9H, ArCO₂SiC(CH₃)₃) ; 0,39 (s, 12H, ArCO₂Si(CH₃)₂) ; 0,23 (s, 6H, ArCO₂Si(CH₃)₂).

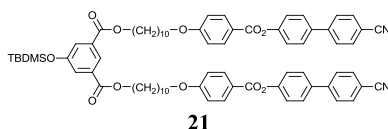
RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,81 (C_q) ; 156,08 (C_q) ; 133,33 (C_q) ; 126,10 (CH) ; 124,71 (CH) ; 25,80 (CH₃) ; 25,75 (CH₃) ; 17,97 (C_q) ; -4,32 (CH₃) ; -4,66 (CH₃).



Un mélange de **19** (28,40 g, 54,11 mmol), d'acide acétique glacial (324,33 ml, 5'411,00 mmol), d'eau (75 ml) et de THF (75 ml) est agité à température ambiante pendant 3 heures. Le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau (2 l), puis refroidi vers 5 °C. Le précipité est filtré sur Büchner, puis séché sous vide. Le composé **20** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 77 % (12,40 g, 41,84 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,31 (t, 1H, H_{arom.}) ; 7,64 (d, 2H, H_{arom.}) ; 0,95 (s, 9H, ArOSiC(CH₃)₃) ; 0,18 (s, 6H, ArOSi(CH₃)₂).

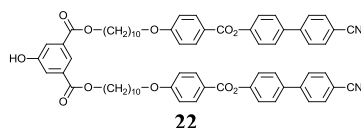
RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 167,84 (C_q) ; 155,72 (C_q) ; 132,51 (C_q) ; 125,46 (CH) ; 124,35 (CH) ; 25,65 (CH₃) ; 18,19 (C_q) ; -4,45 (CH₃).



Une solution de **20** (3,14 g, 10,60 mmol), de **18** (10,00 g, 21,21 mmol), de DPTS (3,12 g, 10,60 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (750 ml) est refroidie à 0 °C. De l'EDC (9,38 ml, 8,23g, 53,00 mmol) est ajouté et la solution est agitée à température ambiante durant 48 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **21** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88 % (11,23 g, 9,33 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,29 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,16 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom.}) ; 4,33 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,05 (t, 4H, CH₂O) ; 1,87-1,75 (m, 8H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,50-1,35 (m, 24H, H_{aliph.}) ; 1,00 (s, 9H, ArOSi(CH₃)₂) ; 0,24 (s, 6H, ArOSiC(CH₃)₃).

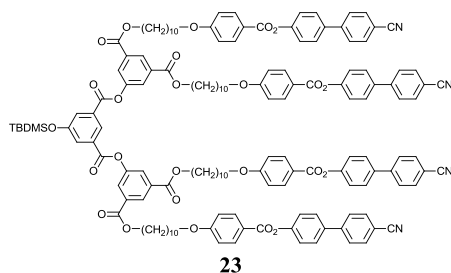
RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,89 (C_q) ; 164,99 (C_q) ; 163,84 (C_q) ; 156,01 (C_q) ; 151,73 (C_q) ; 145,03 (C_q) ; 136,86 (C_q) ; 133,80 (C_q) ; 132,80 (CH) ; 132,56 (C_q) ; 132,50 (CH) ; 132,31 (C_q) ; 128,49 (CH) ; 127,84 (CH) ; 125,34 (CH) ; 123,67 (CH) ; 122,71 (CH) ; 121,37 (C_q) ; 119,02 (C_q) ; 114,51 (CH) ; 111,15 (C_q) ; 103,92 (C_q) ; 68,49 (CH₂) ; 65,61 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,39 (CH₂) ; 29,24 (CH₂) ; 28,81 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 25,77 (CH₃) ; 18,36 (C_q) ; -4,29 (CH₃).



Une solution de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O (11,23 g, 9,33 mmol) dans de l'eau (75 ml) est ajoutée à une solution de **21** (15,61 g, 65,31 mmol) dans du THF (375 ml). Le mélange réactionnel est agité à 50 °C durant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau. Le composé **22** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 91 % (9,24 g, 8,48 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,27 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,16 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,69 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom.}) ; 4,33 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,05 (t, 4H, CH₂O) ; 1,86-1,74 (m, 8H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,50-1,35 (m, 24H, H_{aliph.}).

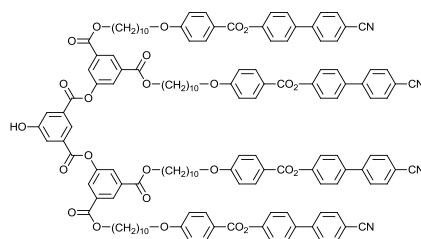
RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,54 (C_q) ; 164,40 (C_q) ; 163,43 (C_q) ; 157,52 (C_q) ; 151,29 (C_q) ; 145,00 (C_q) ; 136,27 (C_q) ; 132,41 (CH) ; 132,01 (CH) ; 131,64 (C_q) ; 128,05 (CH) ; 127,49 (CH) ; 122,35 (CH) ; 121,06 (CH) ; 120,79 (C_q) ; 120,47 (CH) ; 114,18 (CH) ; 110,55 (C_q) ; 103,77 (C_q) ; 68,06 (CH₂) ; 64,98 (CH₂) ; 29,11 (CH₂) ; 29,09 (CH₂) ; 28,97 (CH₂) ; 28,89 (CH₂) ; 28,75 (CH₂) ; 28,36 (CH₂) ; 25,67 (CH₂) ; 25,63 (CH₂).



Une solution de **20** (0,68 g, 2,29 mmol), de **22** (5,00 g, 4,59 mmol), de DPTS (0,68 g, 2,29 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0 °C. De l'EDC (0,77 ml, 1,78 g, 11,47 mmol) est ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/AcOEt (10 : 0,1)). Le composé **23** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 36 % (2,00 g, 0,82 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,64 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,63 (t, 2H, H_{arom.}) ; 8,14 (d, 8H, H_{arom.}) ; 8,10 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,92 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H_{arom.}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,97 (d, 8H, H_{arom.}) ; 4,36 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 4,04 (t, 8H, CH₂O) ; 1,85-1,76 (m, 16H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,46-1,34 (m, 48H, H_{aliph.}) ; 1,04 (s, 9H, ArOSi(CH₃)₂) ; 0,30 (s, 6H, ArOSiC(CH₃)₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,09 (C_q) ; 164,97 (C_q) ; 163,84 (C_q) ; 151,73 (C_q) ; 145,01 (C_q) ; 136,86 (C_q) ; 132,81 (CH) ; 132,49 (CH) ; 128,49 (CH) ; 127,87 (C_q) ; 127,84 (CH) ; 127,25 (CH) ; 126,96 (C_q) ; 124,85 (C_q) ; 122,71 (CH) ; 121,97 (C_q) ; 114,51 (CH) ; 111,16 (C_q) ; 68,48 (CH₂) ; 66,01 (CH₂) ; 29,62 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,38 (CH₂) ; 29,24 (CH₂) ; 28,80 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 26,08 (CH₂) ; 25,75 (CH₃) ; 18,39 (C_q) ; -4,21 (CH₃).

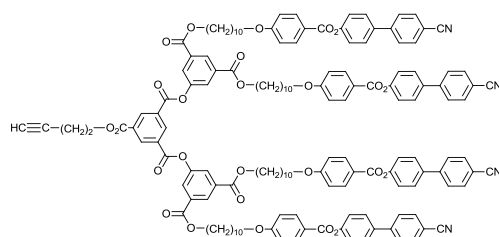


24

Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ (1,37 g, 5,74 mmol) dans de l'eau (75 ml) est ajoutée à une solution de **23** (2,00 g, 0,82 mmol) dans du THF (375 ml). Le mélange réactionnel est agité à 50 °C durant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau. Le composé **24** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (1,91 g, 0,82 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,62 (t, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,56 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,14 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,09 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,93 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,63 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,32 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,97 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,36 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4,03 (t, 8H, CH_2O) ; 1,85-1,76 (m, 16H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,46-1,34 (m, 48H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 165,11 (C_q) ; 165,07 (C_q) ; 163,85 (C_q) ; 151,68 (C_q) ; 150,81 (C_q) ; 144,96 (C_q) ; 136,84 (C_q) ; 132,78 (CH) ; 132,49 (CH) ; 128,48 (CH) ; 127,81 (C_q) ; 127,19 (CH) ; 126,96 (C_q) ; 124,85 (C_q) ; 122,67 (CH) ; 121,29 (C_q) ; 114,52 (CH) ; 111,10 (C_q) ; 68,47 (CH_2) ; 66,01 (CH_2) ; 29,56 (CH_2) ; 29,51 (CH_2) ; 29,41 (CH_2) ; 29,33 (CH_2) ; 29,18 (CH_2) ; 28,76 (CH_2) ; 26,06 (CH_2) ; 25,73 (CH_2).



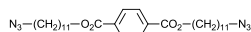
25

A une solution de **24** (1,00 g, 0,43 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (0,05 g, 0,47 mmol) et de DPTS (0,14 g, 0,47 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de la DCC (0,29 g, 1,42 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2). Après précipitation dans le MeOH, **25** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 63 % (0,65 g, 0,27 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,91 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,64 (t, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,24 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,14 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,10 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ;

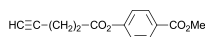
7,63 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,97 (d, 8H, H_{arom.}) ; 4,36 (t, 8H, CH₂O₂C) ; 4,04 (t, 8H, CH₂O) ; 2,90 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,68 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,08 (t, 1H, HC≡C) ; 1,83-1,78 (m, 16H, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,47-1,34 (m, 48H, H_{aliph.}).

Anal. Calc. Pour C₁₄₉H₁₄₂N₄O₂₆ (2404,77 g/mol) : C 74,42 ; H 5,95 ; N 2,33 ; trouvé : C 74,26 ; H 5,99 ; N 2,31.



26

A une solution d'acide terephthalique (1,00 g, 6,02 mmol), de 11-azidoundécaneol (2,57 g, 12,04 mmol), du DPTS (3,54 g, 12,06 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (200 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (2,73 g, 13,24 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après évaporation du solvant, le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) afin d'obtenir **26** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 72 % (2,41 g, 4,33 mmol).



27

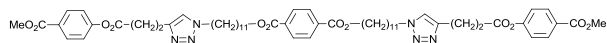
Une solution d'acide 4-pentynoïque (246,50 mg, 2,51 mmol), de 4-hydroxybenzoate de méthyle (381,89 mg, 2,51 mmol), de DPTS (738,62 mg, 2,51 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0°C. Une fois la solution refroidie, l'EDC (0,41 ml, 468,83 mg, 3,02 mmol) est ajoutée. La solution est agitée 20 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau déminéralisée, séché sur MgSO₄ et évaporé. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **27** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 54 % (316,40 mg, 1,36 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,06 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,19 (d, 2H, H_{arom.}) ; 3,89 (s, 3H, CO₂CH₃) ; 2,83 (td, 2H, CH₂CO₂Ph) ; 2,62 (tdd, 2H, C≡CCH₂) ; 2,09 (t, 1H, HC≡C).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 169,90 (C_q) ; 166,20 (C_q) ; 154,30 (C_q) ; 131,10 (CH) ; 128,10 (C_q) ; 121,70 (CH) ; 82,10 (C_q) ; 69,30 (CH) ; 52,20 (CH₃) ; 33,60 (CH₂) ; 14,37 (CH₂).

MS (ESI(+)) : 255,20 [M+Na]⁺ ; 273,20 [M+Na+H₂O]⁺.

Anal. calc. pour C₁₃H₁₂O₄ (232,23 g/mol) : C 67,23 ; H 5,21 ; trouvé : C 67,22 ; H 5,26.



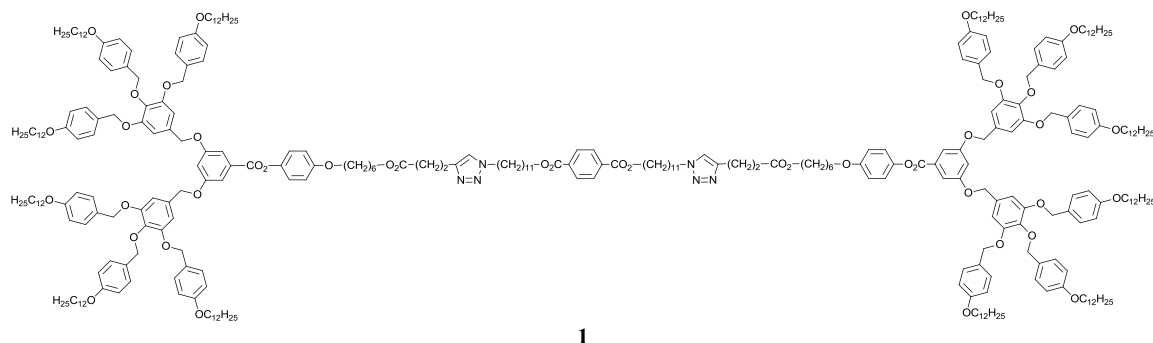
28

De l'alcyne **27** (99,60 mg, 0,42 mmol) et du diazoture **26** (110,00 mg, 0,19 mmol) sont dissous dans 2 ml de THF. Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (26,77 mg, 0,11 mmol) est dissous dans 1 ml d'eau déminéralisée, puis la solution aqueuse est ajoutée à la phase organique, colorant celle-ci en bleu. De l'ascorbate de sodium (29,74 mg, 0,15 mmol) est ajouté afin de réduire le Cu(II) en Cu(I), espèce catalytiquement active. Cette opération fait virer la solution du bleu au jaune. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. La solution est extraite au CH_2Cl_2 , et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10 : 1) \rightarrow (10 : 2)). Le composé **28** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 72 % (150,80 mg, 0,15 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,08 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,04 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,38 (s, 2H, $\text{H}_{\text{triazole}}$) ; 7,13 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,31 (t, 4H, CH_2N) ; 4,29 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,11 (t, 4H, $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,00 (td, 4H, $\text{C}=\text{CCH}_2$) ; 1,89-1,84 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) ; 1,80-1,72 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,48-1,26 (m, 28H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 171,0 (C_q) ; 166,2 (C_q) ; 165,8 (C_q) ; 154,5 (C_q) ; 145,7 (C_q) ; 134,4 (C_q) ; 131,0 (CH) ; 129,5 (CH) ; 127,9 (C_q) ; 121,8 (CH) ; 121,2 (CH) ; 65,6 (CH_2) ; 53,5 (CH_3) ; 52,2 (CH_3) ; 50,3 (CH_2) ; 33,9 (CH_2) ; 30,4 (CH_2) ; 29,6 (CH_2) ; 29,5 (CH_2) ; 29,3 (CH_2) ; 29,1 (CH_2) ; 28,7 (CH_2) ; 26,6 (CH_2) ; 26,1 (CH_2) ; 21,0 (CH_2).

MS (ESI(+), MALDI) : 1021,53 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 1043,52 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



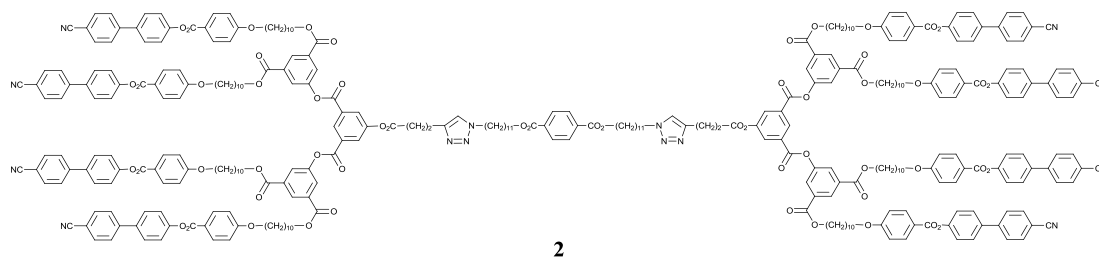
De l'alcyne **16** (100,00 mg, $4,26 \cdot 10^{-2}$ mmol) et du diazoture **26** (11,29 mg, $2,03 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans 2 ml de THF. Du $\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4\text{PF}_6$ (7,57 mg, $2,03 \cdot 10^{-2}$ mmol) est dissous dans de l'eau déminéralisée, puis la solution aqueuse est ajoutée dans la phase organique. Remarque : le THF et l'eau sont préalablement dégazés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH_2Cl_2 , et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10 : 0) \rightarrow (10 : 0,5)). Le composé **1** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 55 % (57,5 mg, $1,12 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 600 MHz, CD_2Cl_2) : 8,10 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,45 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (d, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,33 (s, 2H, $\text{H}_{\text{triazole}}$) ; 7,26 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,14 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,94 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,90 (d, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,89 (t, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,79 (s, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,05 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 5,02 (s, 16H, OCH_2Ph) ; 4,91 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,33 (t, 4H, $\text{Ph}_{\text{central}}\text{CO}_2\text{CH}_2$) ; 4,28 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 4,10 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,00-3,92 (m, 28H, OCH_2CH_2) ; 3,01 (t, 4H, CH_2CO_2) ; 2,71 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_{\text{triazole}}$) ; 1,90-1,82 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 1,82-1,74 (m, 32H, OCH_2CH_2 , $\text{Ph}_{\text{centrale}}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,71-1,64 (m, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,50-1,29 (m, 252H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,90 (t, 36H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 150 MHz, CD_2Cl_2) : 172,7 (C_q) ; 165,8 (C_q) ; 165,2 (C_q) ; 160,0 (C_q) ; 159,2 (C_q) ; 159,1 (C_q) ; 157,1 (C_q) ; 153,2 (C_q) ; 146,3 (C_q) ; 144,4 (C_q) ; 138,0 (C_q) ; 134,4 (C_q) ; 132,0 (C_q) ; 131,8 (C_q) ; 130,2 (CH) ; 130,1 (C_q) ; 130,0 (C_q) ; 129,4 (CH) ; 128,9 (C_q) ; 122,5 (CH) ; 121,0 (CH) ; 115,1 (CH) ; 144,4 (CH) ; 114,0 (CH) ; 108,9 (CH) ; 107,6 (CH) ; 106,9 (CH) ; 74,7 (CH_2) ; 71,0 (CH_2) ; 70,6 (CH_2) ; 68,4 (CH_2) ; 68,2 (CH_2) ; 68,1 (CH_2) ; 65,6 (CH_2) ; 64,5 (CH_2) ; 50,2 (CH_2) ; 33,8 (CH_2) ; 32,0 (CH_2) ; 30,4 (CH_2) ; 29,8 (CH_2) ; 29,7 (CH_2) ; 29,6 (CH_2) ; 29,5 (CH_2) ; 29,4 (CH_2) ; 29,3 (CH_2) ; 29,1 (CH_2) ; 28,7 (CH_2) ; 26,6 (CH_2) ; 26,1 (CH_2) ; 25,8 (CH_2) ; 25,5 (CH_2) ; 22,8 (CH_2) ; 21,1 (CH_2) ; 14,0 (CH_3).

IR (KBr) : 1468 ($\nu_{1,2,3\text{-triazol}}$), 1302 ($\nu_{\text{N-N=N}}$).

MS (MALDI) : 5277,35 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



De l'alcyne **25** (181,29 mg, $7,54 \cdot 10^{-2}$ mmol) et du diazoture **26** (20,00 mg, $3,59 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans 2 ml de THF. Du Cu(I)(CH₃CN)₄PF₆ (13,39 mg, $3,59 \cdot 10^{-2}$ mmol) est dissous dans 2 ml d'eau déminéralisée, puis la solution aqueuse est ajoutée à la phase organique. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O (10 : 0,5) → (10 : 1)). Le composé **2** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78 % (150,10 mg, $2,80 \cdot 10^{-2}$ mmol).

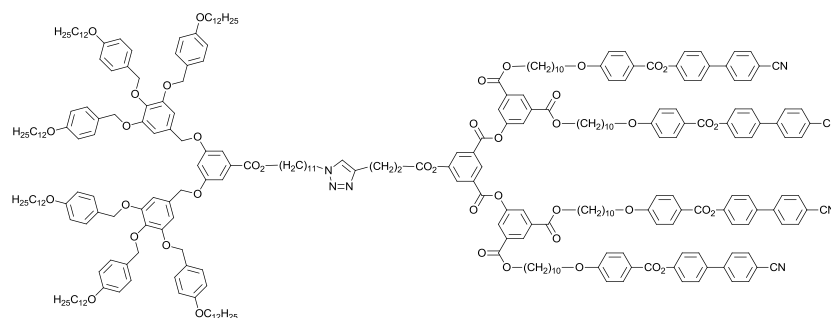
RMN-¹H (δ en ppm, 600 MHz, CD₂Cl₂) : 8,88 (t, 2H, H_{arom.}) ; 8,59 (t, 4H, H_{arom.}) ; 8,22 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,11 (d, 16H, H_{arom.}) ; 8,10 (d, 8H, H_{arom.}) ; 8,06 (s, 4H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,69 (2d, système AB, 32H, H_{arom.}) ; 7,66 (d, 16H, H_{arom.}) ; 7,39 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,31 (d, 16H, H_{arom.}) ; 6,97 (d, 16H, H_{arom.}) ; 4,34 (t, 16H, PhCO₂CH₂) ; 4,29 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 4,28 (t, 4H, N_{triazole}CH₂) ; 4,03 (t, 16H, CH₂OPh) ; 3,15 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 3,08 (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 1,85-1,82 (m, 4H, CH₂CH₂CO₂) ; 1,82-1,76 (m, 32H, PhCO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂OPh) ; 1,76-1,72 (m, 4H, N_{triazole}CH₂CH₂) ; 1,48-1,21 (m, 124H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 150 MHz, CD₂Cl₂) : 171,1 (C_q) ; 165,7 (C_q) ; 164,8 (C_q) ; 163,8 (C_q) ; 163,1 (C_q) ; 151,7 (C_q) ; 150,7 (C_q) ; 145,5 (C_q) ; 144,7 (C_q) ; 136,8 (C_q) ; 134,4 (C_q) ; 132,8 (C_q) ; 132,8 (CH) ; 132,3 (CH) ; 131,3 (C_q) ; 129,4 (CH) ; 129,0 (CH) ; 128,8 (CH) ; 128,4 (CH) ; 128,1 (CH) ; 127,7 (CH) ; 127, (C_q) ; 126,9 (CH) ; 122,6 (CH) ; 121,3 (C_q) ; 121,1 (CH) ; 118,9 (C_q) ; 114,4 (CH) ; 111,1 (C_q) ; 68,5 (CH₂) ; 65,9 (CH₂) ; 65,6 (CH₂) ; 50,3 (CH₂) ; 33,7 (CH₂) ; 30,4 (CH₂) ; 29,4 (CH₂) ; 29,3 (CH₂) ; 29,2 (CH₂) ; 29,1 (CH₂) ; 28,7 (CH₂) ; 26,6 (CH₂) ; 26,0 (CH₂) ; 20,9 (CH₂).

IR (KBr) : 2226 (ν_{C≡N}), 1468 (ν_{1,2,3-triazol}), 1302 (ν_{N-N=N}).

MS (MALDI) : 5388,38 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₃₂₈H₃₃₂N₁₄O₅₆ (5366,21 g/mol) : C 73,41 ; H 6,24 ; N 3,65 ;
trouvé : C 73,18 ; H 6,29 ; N 3,52.



3

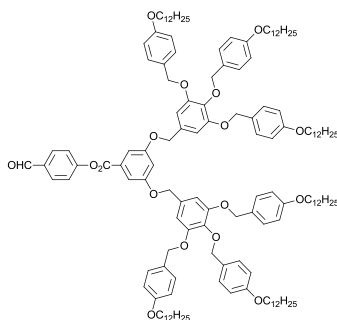
De l'alcyne **25** (116,39 mg, $4,84 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'azoture **14** (100,00 mg, $4,40 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans 2 ml de THF. Du Cu(I)(CH₃CN)₄PF₆ (16,40 mg, $4,40 \cdot 10^{-2}$ mmol) est dissous dans 2 ml d'eau déminéralisée, puis la solution aqueuse est ajoutée à la phase organique. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt (10 : 0,05) → (10 : 0,3)). Le composé **3** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 37 % (76,10 mg, $1,63 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 600 MHz, CD₂Cl₂) : 8,98 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,59 (t, 2H, H_{arom.}) ; 8,22 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,12 (d, 8H, H_{arom.}) ; 8,11 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,73 et 7,72 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,66 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,36 (s, 1H, H_{triazole}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,31 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,29 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,98 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,78 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,77 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 4H, H_{arom.}) ; 4,99 (s, 8H, OCH₂Ar) ; 4,95 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,34 (t, 8H, ArCO₂CH₂) ; 4,30 (t, 2H, ArCO₂CH₂) ; 4,25 (t, 2H, CH₂N_{triazole}) ; 4,03 (t, 8H, CH₂OAr) ; 3,95 (t, 8H, OCH₂CH₂) ; 3,92 (t, 4H, OCH₂CH₂) ; 3,15 (t, 2H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 3,05 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 1,85-1,70 (m, 32H, ArCO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂OAr) ; 1,50-1,26 (m, 170H, H_{aliph.}) ; 0,87 (t, 18H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 150 MHz, CD₂Cl₂) : 171,24 (C_q) ; 166,00 (C_q) ; 164,94 (C_q) ; 164,83 (C_q) ; 163,82 (C_q) ; 163,15 (C_q) ; 159,93 (C_q) ; 159,41 (C_q) ; 159,03 (C_q) ; 151,72 (C_q) ; 151,40 (C_q) ; 150,43 (C_q) ; 145,60 (C_q) ; 144,74 (C_q) ; 138,00 (C_q) ; 136,76 (C_q) ; 135,20 (C_q) ; 132,90 (C_q) ; 132,74 ; 132,25 ; 132,10 ; 131,25 ; 130,21 ; 130,20 ; 129,70 ; 129,42 ; 129,30 ; 129,00 ; 128,76 ; 128,14 ; 127,72 ; 126,89 ; 122,63 ; 121,60 ; 121,51 ; 118,89 ; 114,43 ; 114,41 ; 114,02 ; 111,11 ; 108,78 ; 107,00 ; 106,88 ; 74,74 ; 70,97 ; 70,52 ; 68,51 ; 68,16 ; 68,06 ; 65,94 ; 65,41 ; 50,27 ; 33,68 ; 30,40 ; 29,77 ; 29,73 ; 29,72 ; 29,55 ; 29,52 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,32 ; 29,16 ; 28,78 ; 28,70 ; 26,57 ; 26,13 ; 26,04 ; 26,02 ; 22,78 ; 20,93 ; 13,97.

IR (KBr) : 2226 (ν_{C≡N}), 1467 (ν_{1,2,3-triazole}), 1302 (ν_{N=N}).

MS (MALDI) : 4699,63 [M+Na]⁺.



32

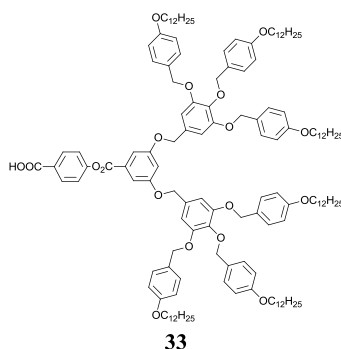
Une solution de **11** (786,00 mg, 0,38 mmol) et de 4-hydroxybenzaldehyde (46,41 mg, 0,38 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0 °C. Ensuite sont ajoutés dans l'ordre suivant : du DPTS (111,82 mg, 0,38 mmol), une pointe de spatule de 4-ppy et de l'EDC (70,50 mg, 0,08 ml, 0,45 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans le MeOH, **32** est obtenu sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 67 % (553,10 mg, 0,25 mmol)

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 10,02 (s, 1H, CHO) ; 7,97 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,45 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,43 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,88 (d+t, 9H, H_{arom.}) ; 6,77 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,75 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,04 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 5,01 (s, 8H, OCH₂Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 3,96-3,90 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,78-1,73 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,46-1,27 (m, 108H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 18H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 190,86 (C_q) ; 164,25 (C_q) ; 160,09 (C_q) ; 159,25 (C_q) ; 159,11 (C_q) ; 153,21 (C_q) ; 138,09 (C_q) ; 131,92 (C_q) ; 131,20 (CH) ; 129,98 (C_q) ; 129,41 (CH) ; 128,91 (C_q) ; 122,61 (CH) ; 114,48 (CH) ; 114,06 (CH) ; 109,10 (C_q) ; 106,96 (CH) ; 74,77 (CH₂) ; 71,05 (CH₂) ; 70,67 (CH₂) ; 68,20 (CH₂) ; 68,10 (CH₂) ; 32,03 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 22,79 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 2203,48 [M+Na]⁺.

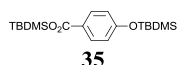
Anal. calc. pour C₁₄₂H₂₀₂O₁₇ (2181,11 g/mol) : C 78,20 ; H 9,33 ; trouvé : C 78,24 ; H 9,34.



A une solution de **32** (553,00 mg, 0,25 mmol) dans un mélange THF/H₂O (3 : 1), du NaClO₂ (46,12 mg, 0,51 mmol) et du H₂NSO₃H (49,52 mg, 0,51 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Le THF est ensuite évaporé, et la solution aqueuse résultante est diluée dans l'eau. Le produit est extrait au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après précipitation dans le MeOH, **33** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 85 % (466,10 mg, 0,21 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,18 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,45 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,36 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,90 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,78 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,75 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,01 (s, 8H, OCH₂Ar) ; 4,96 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 3,97-3,90 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,80-1,73 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,48-1,27 (m, 108H, H_{aliph.}) ; 0,87 (t, 18H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 167,89 (C_q) ; 159,24 (C_q) ; 153,21 (C_q) ; 131,83 (CH) ; 130,40 (CH) ; 130,38 (CH) ; 130,23 (CH) ; 129,50 (CH) ; 129,41 (CH) ; 129,11 (C_q) ; 128,93 (C_q) ; 122,05 (CH) ; 114,54 (CH) ; 114,52 (CH) ; 114,48 (CH) ; 114,30 (CH) ; 114,24 (CH) ; 114,07 (CH) ; 106,97 (CH) ; 74,76 (CH₂) ; 71,06 (CH₂) ; 68,21 (CH₂) ; 68,16 (CH₂) ; 68,11 (CH₂) ; 32,03 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,65 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 22,79 (CH₂) ; 13,97 (CH₃).

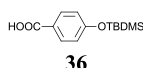


Une solution de TBDMSCl (13,64 g, 90,50 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec est ajoutée goutte à goutte à une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (5,00 g, 36,20 mmol), d'une pointe de spatule de DMAP et de NEt₃ (7,33 g, 10,06 ml, 72,40 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec. Le mélange réactionnel est agité 24 heures à température ambiante. La solution est lavée avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le composé **35** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 99 % (13,20 g, 36,00 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,92 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,87 (d, 2H, H_{arom.}) ; 1,02 (s, 9H, ArCO₂Si(CH₃)₂C(CH₃)₃) ; 0,99 (s, 9H, ArOSi(CH₃)₂C(CH₃)₃) ; 0,35 (s, 6H, ArCO₂Si(CH₃)₂) ; 0,23 (s, 6H, ArOSi(CH₃)₂).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,17 (C_q) ; 160,17 (C_q) ; 132,07 (CH) ; 124,81 (C_q) ; 119,86 (CH) ; 25,51 (CH₃) ; 25,43 (CH₃) ; 18,21 (C_q) ; 17,78 (C_q) ; -4,63 (CH₃) ; -4,94 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 367,40 [M+H]⁺ ; 389,30 [M+Na]⁺.

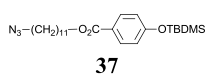


Le composé **35** (13,20 g, 36,00 mmol), du THF (400 ml), de l'acide acétique glacial (150 ml) et de l'eau déminéralisée (50 ml) sont mélangés. La solution est agitée 3 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau déminéralisée (2 l), puis refroidi à 5 °C. Après filtration sur Büchner, **36** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 81 % (7,40 g, 29,31 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,88 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,84 (d, 2H, H_{arom.}) ; 0,96 (s, 9H, ArOSi(CH₃)₂C(CH₃)₃) ; 0,20 (s, 6H, ArOSi(CH₃)₂).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 167,83 (C_q) ; 159,76 (C_q) ; 131,56 (CH) ; 124,16 (C_q) ; 119,69 (CH) ; 25,35 (CH₃) ; 18,11 (C_q) ; -4,71 (CH₃).

MS (ESI(-)) : 251,00 [M-H]⁻ ; 377,20 [(M-CO₂)-H]⁻.



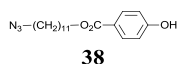
Une solution de **36** (7,40 g, 29,31 mmol), de DPTS (8,63 g, 29,31 mmol), de 1-azidoundécane-11-ol (6,25 g, 29,31 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0°C. De l'EDC (5,46 g, 6,23 ml, 35,17 mmol) est ajouté à la solution, et celle-ci est agitée durant une nuit à température ambiante. La solution est extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane (3 : 2)) et **37** est obtenu sous la forme d'une huile très fluide incolore avec un rendement de 47 % (6,11 g, 13,65 mmol)

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,94 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,86 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,28 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 3,26 (t, 2H, CH₂N₃) ; 1,78-1,71 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂) ; 1,63-1,56 (m, 2H,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) ; 1,46-1,29 (m, 14H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,99 (s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 0,23 (s, 6H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 166,64 (C_q) ; 160,11 (C_q) ; 131,63 (CH) ; 123,75 (C_q) ; 119,95 (CH) ; 64,97 (CH_2) ; 51,64 (CH_2) ; 29,63 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,29 (CH_2) ; 28,99 (CH_2) ; 28,93 (CH_2) ; 26,86 (CH_2) ; 26,20 (CH_2) ; 25,75 (CH_3) ; -4,24 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 470,07 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



Le composé **37** (6,00 g, 13,40 mmol) est dissous dans du THF. Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ (22,42 g, 93,82 mmol) dans de l'eau déminéralisée est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité 24 heures à 50°C. Le THF est évaporé et le produit filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau. Le phénol **38** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 95 % (4,26 g, 12,78 mmol).

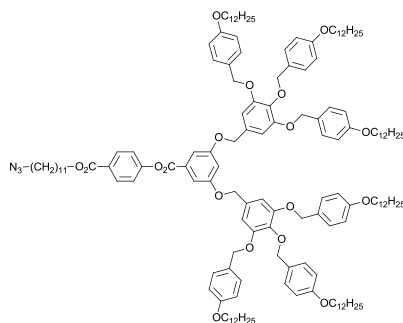
RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,96 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,86 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,28 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 3,26 (t, 2H, CH_2N_3) ; 1,79-1,71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 1,63-1,56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) ; 1,43-1,25 (m, 14H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 166,61 (C_q) ; 159,77 (C_q) ; 132,02 (CH) ; 123,36 (C_q) ; 115,28 (CH) ; 65,08 (CH_2) ; 51,65 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,58 (CH_2) ; 29,39 (CH_2) ; 29,28 (CH_2) ; 28,98 (CH_2) ; 28,89 (CH_2) ; 26,86 (CH_2) ; 26,19 (CH_2).

IR (KBr) : 3230 (phénol), 2096 (N_3), 1674 (CO ester).

MS (ESI(-)) : 304,27 $[(\text{M}-\text{N}_2)-\text{H}]^-$; 332,20 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ (333,43 g/mol) : C 64,84 ; H 8,16 ; N 12,60 ; trouvé : C 64,60 ; H 8,25 ; N 12,45.



34

Une solution de **11** (910,00 mg, 0,44 mmol), de **38** (146,09 mg, 0,44 mmol), de DPTS (128,93 mg, 0,44 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0°C. De l'EDC (82,28 mg, 0,09 ml, 0,53 mmol) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans le MeOH, **34** est obtenu sous la forme d'un solide jaune-orange avec un rendement de 75 % (786,40 mg, 0,33 mmol).

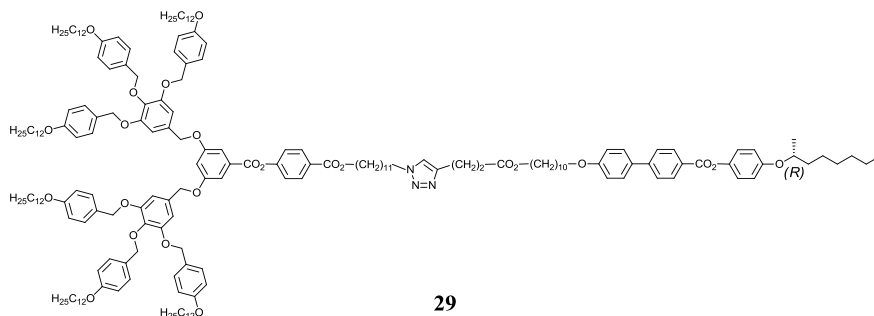
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,11 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,44 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 10H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,89 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,77 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,04 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 5,01 (s, 8H, OCH₂Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,31 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 3,96-3,90 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 3,25 (t, 2H, CH₂N₃) ; 1,80-1,73 (m, 14H, OCH₂CH₂) ; 1,60-1,56 (m, 2H, CH₂CH₂N₃) ; 1,46-1,27 (m, 122H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 18H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 160,07 (C_q) ; 159,24 (C_q) ; 153,20 (C_q) ; 131,95 (C_q) ; 131,13 (CH) ; 130,23 (CH) ; 129,99 (C_q) ; 129,47 (C_q) ; 129,42 (CH) ; 128,92 (C_q) ; 121,83 (CH) ; 114,48 (CH) ; 114,06 (CH) ; 109,05 (C_q) ; 106,95 (CH) ; 74,76 (CH₂) ; 71,05 (CH₂) ; 68,20 (CH₂) ; 68,11 (CH₂) ; 32,03 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,43 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 29,37 (CH₂) ; 29,24 (CH₂) ; 28,92 (CH₂) ; 28,82 (CH₂) ; 26,80 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 22,80 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).

IR (KBr) : 2096 (N₃), 1738 +1718 (CO ester).

MS (MALDI(+)) : 2414,67 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₁₅₃H₂₂₃N₃O₁₈ (2392,42 g/mol) : C 76,81 ; H 9,39 ; N 1,76 ; trouvé : C 76,55 ; H 9,53 ; N 1,77.



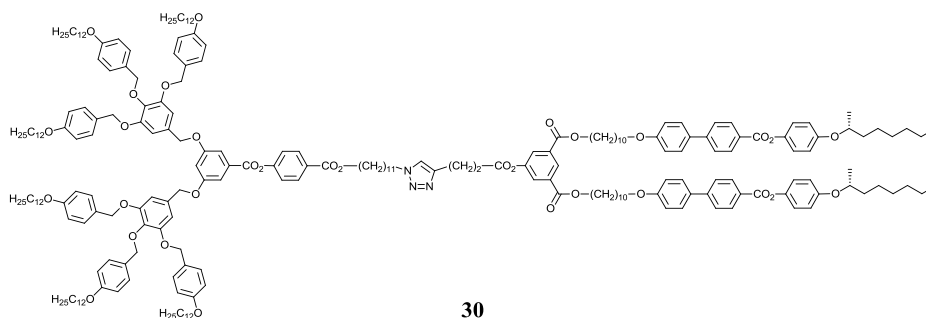
29

De l'alcyne **39** (21,42 mg, $3,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'azoture **34** (87,00 mg, $3,64 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du THF dégazé (2 ml). Une solution de $\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4\text{PF}_6$ (12,19 mg, $3,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans de l'eau dégazée (2 ml) est ajoutée dans la phase organique. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH_2Cl_2 , et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10 : 0,1) \rightarrow (10 : 0,5)). Le produit **29** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 50 % ($49,50 \text{ mg}$, $1,62 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,20 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,11 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,71 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,62 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,44 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,32 (d, 8H+2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,31 (s, 1H, $\text{H}_{\text{triazole}}$) ; 7,24 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,11 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,00 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,92 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,88 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,80 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,77 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,75 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,03 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,00 (s, 8H, OCH_2Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 4,36 (st, 1H, C^*H) ; 4,31 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,26 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 4,03 (t, 2H, CH_2OAr) ; 4,01 (t, 2H, ArCO_2CH_2) ; 3,94 (t, 8H, OCH_2CH_2) ; 3,91 (t, 4H, OCH_2CH_2) ; 2,98 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_{\text{triazole}}$) ; 2,68 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 1,83-1,79 (m, 2H, ArCH_2CH_2) ; 1,79-1,73 (m, 16H, OCH_2CH_2 et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,76-1,68 (m, système diastéréotopique, 1H, C^*CH_2) ; 1,62-1,52 (m, système diastéréotopique, 1H+2H, C^*CH_2 et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 1,50-1,27 (m, 142H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 1,30 (d, 3H, C^*CH_3) ; 0,88 (t, 21H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 159,25 (C_q) ; 159,11 (C_q) ; 153,21 (C_q) ; 138,10 (C_q) ; 131,95 (C_q) ; 131,88 (C_q) ; 131,13 (CH) ; 130,61 (CH) ; 130,23 (CH) ; 130,00 (C_q) ; 129,42 (CH) ; 128,93 (C_q) ; 128,40 (CH) ; 126,56 (CH) ; 122,58 (CH) ; 121,83 (CH) ; 116,52 (CH) ; 115,03 (CH) ; 114,49 (CH) ; 114,07 (CH) ; 106,97 (CH) ; 74,77 (CH_2) ; 74,64 (CH) ; 71,06 (CH_2) ; 70,66 (CH_2) ; 68,29 (CH_2) ; 68,21 (CH_2) ; 68,11 (CH_2) ; 65,34 (CH_2) ; 64,66 (CH_2) ; 50,23 (CH_2) ; 36,58 (CH_2) ; 33,81 (CH_2) ; 32,03 (CH_2) ; 31,94 (CH_2) ; 30,41 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,56 (CH_2) ; 29,46 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,37 (CH_2) ; 29,12 (CH_2) ; 28,82 (CH_2) ; 28,74 (CH_2) ; 26,60 (CH_2) ; 26,16 (CH_2) ; 22,80 (CH_2) ; 21,17 (CH_2) ; 22,72 (CH_2) ; 21,17 (CH_2) ; 19,59 (CH_3) ; 13,98 (CH_3).

MS (MALDI (+)) : 3322,52 [(M-N $_2$)+DCTB+MeOH+Na] $^+$.



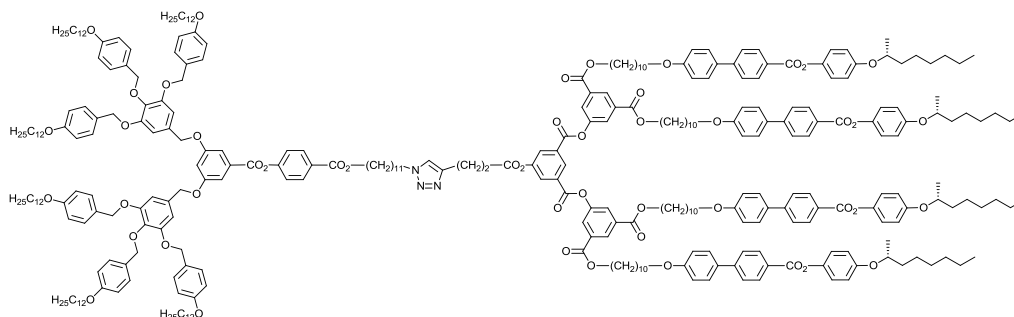
De l'alcyne **40** (57,51 mg, $4,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'azoture **34** (100,00 mg, $4,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du THF préalablement dégazé (2ml). La solution est refroidie à 0 °C et une solution de Cu(I)(CH₃CN)₄(PF₆) (15,58 mg, $4,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans de l'eau dégazée (2 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O (10 : 0,2) → (10 : 0,5)). Le composé **30** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88 % (137,80 mg, $3,66 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,51 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,19 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,11 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,70 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,61 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,44 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,38 (s, 1H, H_{triazole.}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,11 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,92 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,80 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,77 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,03 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 5,00 (s, 8H, OCH₂Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,34 (st, 2H, C*H) ; 4,34 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,30 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,29 (t, 2H, CH₂N_{triazole.}) ; 4,00 (t, 4H, CH₂OAr) ; 3,94 (t, 8H, OCH₂CH₂) ; 3,93 (t, 4H, OCH₂CH₂) ; 3,12 (t, 2H, CH₂C=CH_{triazole.}) ; 3,02 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 1,83-1,79 (m, 2H, ArCH₂CH₂) ; 1,79-1,73 (m, 20H, OCH₂CH₂ et CO₂CH₂CH₂) ; 1,76-1,68 (m, système diastéréotopique, 2H, C*CH₂) ; 1,62-1,52 (m, système diastéréotopique, 2H+2H, C*CH₂ et CH₂CH₂N_{triazole.}) ; 1,50-1,27 (m, 162H, H_{aliph.}) ; 1,30 (d, 6H, C*CH₃) ; 0,88 (t, 24H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 164,95 (C_q) ; 160,08 (C_q) ; 159,80 (C_q) ; 159,25 (C_q) ; 159,17 (C_q) ; 153,21 (C_q) ; 145,85 (C_q) ; 144,41 (C_q) ; 132,59 (C_q) ; 131,95 (C_q) ; 131,86 (C_q) ; 131,13 (CH) ; 130,61 (CH) ; 130,23 (CH) ; 130,00 (C_q) ; 129,42 (CH) ; 128,93 (C_q) ; 128,40 (CH) ; 127,83 (C_q) ; 126,96 (C_q) ; 126,55 (CH) ; 122,58 (CH) ; 121,84 (CH) ; 121,14 (CH) ; 116,52 (CH) ; 115,03 (CH) ; 114,49 (CH) ; 114,07 (CH) ; 106,97 (CH) ; 74,78 (CH₂) ; 74,64 (CH) ; 71,06 (CH₂) ; 70,66 (CH₂) ; 68,29 (CH₂) ; 68,21 (CH₂) ; 68,11 (CH₂) ; 65,87 (CH₂) ; 65,34 (CH₂) ; 50,30 (CH₂) ; 36,58 (CH₂) ; 33,76 (CH₂) ; 32,04 (CH₂) ; 31,94 (CH₂) ; 30,42 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 26,56 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 29,36 (CH₂) ; 29,12 (CH₂) ; 28,83 (CH₂) ; 28,74 (CH₂) ; 26,61 (CH₂) ; 26,16 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 26,07 (CH₂) ; 25,61 (CH₂) ; 22,80 (CH₂) ; 22,72 (CH₂) ; 20,98 (CH₂) ; 19,59 (CH₃) ; 13,98 (CH₃) ; 13,95 (CH₃).

MS (MALDI (+)) : 4042,84 [(M-N₂)+DCTB+MeOH+Na]⁺.

Anal. calc. pour $C_{240}H_{329}N_3O_{32}$ (3768,18 g/mol) : C 76,50 ; H 8,80 ; N : 1,12 ;
trouvé : C 76,51 ; H 8,80 ; N 1,11.



31

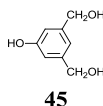
A une solution d'azoture **34** (100,00 mg, $4,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) et d'alcyne **41** (117,80 mg, $4,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans du THF dégazé (2 ml) refroidie à 0 °C, une solution de $Cu(I)(CH_3CN)_4(PF_6)$ (15,58 mg, $4,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans de l'eau dégazée (2 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH_2Cl_2 , et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2/Et_2O$ (10 : 0,5)). Le composé **31** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 24 % (52,10 mg, $1,00 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,51 (t, 1H, $H_{arom.}$) ; 8,19 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 8,11 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 7,70 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 7,61 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 7,44 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 7,38 (s, 1H, $H_{triazole.}$) ; 7,32 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 7,24 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 7,11 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,99 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,92 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,88 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 6,80 (t, 1H, $H_{arom.}$) ; 6,77 (s, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,74 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 5,03 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,00 (s, 8H, OCH_2Ar) ; 4,89 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 4,34 (st, 2H, C^*H) ; 4,34 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,30 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,29 (t, 2H, $CH_2N_{triazole.}$) ; 4,00 (t, 4H, CH_2OAr) ; 3,94 (t, 8H, OCH_2CH_2) ; 3,93 (t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,12 (t, 2H, $CH_2C=CH_{triazole.}$) ; 3,02 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 1,83-1,79 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$) ; 1,79-1,73 (m, 20H, OCH_2CH_2 et $CO_2CH_2CH_2$) ; 1,76-1,68 (m, système diastéréotopique, 2H, C^*CH_2) ; 1,62-1,52 (m, système diastéréotopique, 2H+2H, C^*CH_2 et $CH_2CH_2N_{triazole.}$) ; 1,50-1,27 (m, 162H, $H_{aliph.}$) ; 1,30 (d, 6H, C^*CH_3) ; 0,88 (t, 24H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 164,95 (C_q) ; 160,08 (C_q) ; 159,80 (C_q) ; 159,25 (C_q) ; 159,17 (C_q) ; 153,21 (C_q) ; 145,85 (C_q) ; 144,41 (C_q) ; 132,59 (C_q) ; 131,95 (C_q) ; 131,86 (C_q) ; 131,13 (CH) ; 130,61 (CH) ; 130,23 (CH) ; 130,00 (C_q) ; 129,42 (CH) ; 128,93 (C_q) ; 128,40 (CH) ; 127,83 (C_q) ; 126,96 (C_q) ; 126,55 (CH) ; 122,58 (CH) ; 121,84 (CH) ; 121,14 (CH) ; 116,52 (CH) ; 115,03 (CH) ; 114,49 (CH) ; 114,07 (CH) ; 106,97 (CH) ; 74,78 (CH_2) ; 74,64 (CH) ; 71,06 (CH_2) ; 70,66 (CH_2) ; 68,29 (CH_2) ; 68,21 (CH_2) ; 68,11 (CH_2) ; 65,87 (CH_2) ; 65,34 (CH_2) ; 50,30 (CH_2) ; 36,58 (CH_2) ; 33,76 (CH_2) ; 32,04 (CH_2) ; 31,94 (CH_2) ; 30,42 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 26,56 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,41 (CH_2) ; 29,36 (CH_2) ; 29,12 (CH_2) ; 28,83 (CH_2) ; 28,74 (CH_2) ; 26,61 (CH_2) ; 26,16

(CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 26,07 (CH₂) ; 25,61 (CH₂) ; 22,80 (CH₂) ; 22,72 (CH₂) ; 20,98 (CH₂) ; 19,59 (CH₃) ; 13,98 (CH₃) ; 13,95 (CH₃).

MS (MALDI (+)) : 5233,12 [(M-N₂)+MeOH+Na]⁺.



Procédure A

A une solution de LiAlH₄ (3,25 g, 85,64 mmol) dans du THF sec refroidie à 0 °C, est ajoutée goutte à goutte une solution de 5-hydroxyisophthalate (10,00 g, 47,58 mmol) dans du THF sec. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité 3 heures à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'une solution de HCl 2N et le THF est évaporé. La solution aqueuse est extraite avec de l'EtOAc, et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le triol **45** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 93 % (6,80 g, 44,11 mmol).

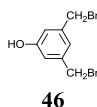
Procédure B

A une solution d'acide 5-hydroxyisophthalique (1,00 g, 5,49 mmol) dans du THF sec (35 ml), est ajouté goutte à goutte une solution de BH₃ · THF 1M (30 ml, 26,94 g, 313,48 mmol). Le mélange hétérogène résultant est agité à reflux une nuit. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante et une solution de HCl 1M est prudemment ajoutée (dégagement de H₂). La solution devient homogène et est concentrée sous pression réduite. La phase aqueuse est traitée avec du NaOH (1,4 g), puis l'eau est évaporée sous pression réduite. Le résidu est extrait à l'EtOAc (4 · 50 ml), et les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ et évaporées. Le triol **45** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement quantitatif (0,90 g, 5,43 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO-d₆) : 9,24 (br, s, 1H, ArOH) ; 6,70 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,62 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,10 (br, t, 2H, CH₂OH) ; 4,42 (d, 4H, CH₂OH).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, DMSO-d₆) : 158,07 (C_q) ; 144,62 (C_q) ; 124,88 (C_q) ; 115,96 (CH) ; 112,49 (CH) ; 63,85 (CH₂).

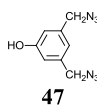
Anal. calc. pour C₈H₁₀O₃ (154,16 g/mol) : C 62,33 ; H 6,54 ; trouvé : C 62,15 ; H 6,67.



A une solution de **45** (3,00 g, 19,46 mmol) dans de l'acide acétique (15 ml), une solution de HBr 30 % (162,24 ml, 77,84 mmol) dans de l'acide acétique (15 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 48 heures. La solution est diluée avec de l'eau (50 ml), puis extraite avec de l'Et₂O. La phase organique est lavée avec de l'eau, une solution saturée en NaHCO₃, une solution saturée en NaCl, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) et le dibromo **46** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 62 % (3,40 g, 12,15 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 6,99 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,81 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,41 (s, 4H, CH₂Br).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 156,08 (C_q) ; 140,08 (C_q) ; 122,16 (CH) ; 116,27 (CH) ; 32,61 (CH₂).



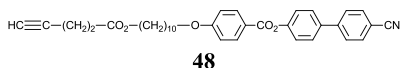
Une solution de dibromo **46** (1,00 g, 3,57 mmol) et de NaN₃ (0,93 g, 14,29 mmol) dans de l'acétonitrile (50 ml) est agitée à 70 °C durant 48 heures. La solution est ensuite diluée dans de l'eau (50 ml) puis extraite avec de l'EtOAc. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le bisazoture **47** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement quantitatif (0,73 g, 3,57 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 6,84 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,78 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,30 (bs, 1H, ArOH) ; 4,31 (s, 4H, CH₂N₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 156,65 (C_q) ; 138,20 (C_q) ; 120,34 (CH) ; 115,21 (CH) ; 54,62 (CH₂).

IR (KBr) : 3368 (phénol) ; 2101 (N₃).

MS (ESI (-)) : 203,01 [M-H]⁻.



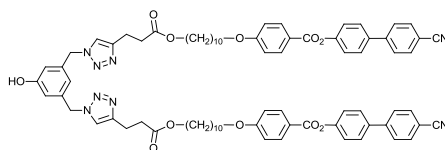
A une solution de **18** (3,00 g, 6,36 mmol), d'acide 4-pentynoïque (0,75 g, 7,63 mmol) et de DPTS (1,87 g, 6,36 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de la DCC (1,97 g, 9,54 mmol). Le mélange réactionnel est agité 1 heure à 0 °C, puis une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). L'alkyne **48** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79 % (2,77 g, 5,03 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 4H, H_{arom.}) ; 7,64 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,11 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 4,06 (t, 2H, CH₂O) ; 2,58-2,48 (m [t+td], 4H, C≡CCH₂ et C≡CCH₂CH₂) ; 1,98 (t, 1H, C≡CH) ; 1,87-1,80 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂) ; 1,68-1,60 (m, 2H, CH₂CH₂O) ; 1,52-1,45 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂) ; 1,42-1,33 (m, 10H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 172,01 165,00 (C_q) ; 163,86 (C_q) ; 151,75 (C_q) ; 145,05 (C_q) ; 136,87 (C_q) ; 132,84 (C_q) ; 132,81 (CH) ; 132,51 (CH) ; 128,50 (CH) ; 127,85 (CH) ; 122,72 (CH) ; 121,38 (C_q) ; 119,03 (C_q) ; 114,52 (CH) ; 111,16 (C_q) ; 69,11 (CH₂) ; 68,50 (CH₂) ; 65,03 (CH₂) ; 33,56 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,24 (CH₂) ; 28,73 (CH₂) ; 26,01 (CH₂) ; 14,56 (CH₂).

MS (ESI(+)) : 574,50 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₃₅H₃₇NO₅ (551,67 g/mol) : C 76,20 ; H 6,76 ; N 2,54 ; trouvé : C 76,11 ; H 6,73 ; N 2,56.



Du bisazoture **47** (100,00 mg, 0,50 mmol) et de l'alkyne **48** (606,40 mg, 1,10 mmol) sont dissous dans du THF dégazé (9 ml). Du CuSO₄ · 5H₂O (49,94 mg, 0,20 mmol) et de l'ascorbate de sodium (97,07 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans de l'eau dégazée (1 ml) et ajoutés dans la solution de THF qui devient jaune intense (formation de Cu(I)). Après une nuit d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel devient bleu-vert (retour du Cu(I) en Cu(II)). La solution est diluée avec de l'eau (50 ml), puis extraite avec du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/EtOAc (1 : 1)). Le phénol **49** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (670,00 mg, 0,50 mmol).

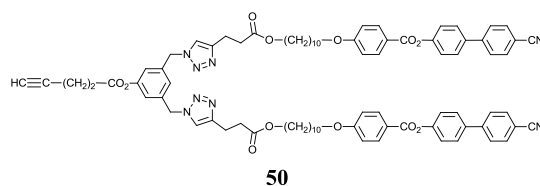
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,62 (s, 1H, ArOH) ; 8,13 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,35 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,70 (t, 1H, H_{arom.}) ; 5,40 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 4,05 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 4H, CH₂OAr) ; 2,97 (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,67 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 1,85-1,77 (m, 4H, ArCO₂CH₂CH₂) ; 1,61-1,55 (m, 4H, CH₂CH₂OAr) ; 1,51-1,31 (m, 24H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,60 (C_q) ; 164,86 (C_q) ; 163,89 (C_q) ; 151,79 (C_q) ; 144,80 (C_q) ; 137,64 (C_q) ; 136,83 (C_q) ; 132,77 (CH) ; 132,30 (CH) ; 128,40 (CH) ; 127,77 (CH) ; 122,66 (CH) ; 121,38 (C_q) ; 118,90 (C_q) ; 118,49 (CH) ; 115,12 (CH) ; 114,47 (CH) ; 111,15 (C_q) ; 68,57 (CH₂) ; 64,77 (CH₂) ; 53,71 (CH₂) ; 33,61 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,53 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 29,31 (CH₂) ; 29,19 (CH₂) ; 28,70 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 25,97 (CH₂) ; 21,04 (CH₂) .

IR (KBr) : 3430 (phénol) ; 2227 (ν_{C≡N}) ; 1728 et 1604 (esters).

MS (ESI(+)) : 1329,53 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₇₈H₈₂N₈O₁₁ (3768,18 g/mol) : C 71,65 ; H 6,32 ; N 8,57 ; trouvé : C 71,39 ; H 6,44 ; N 8,37.

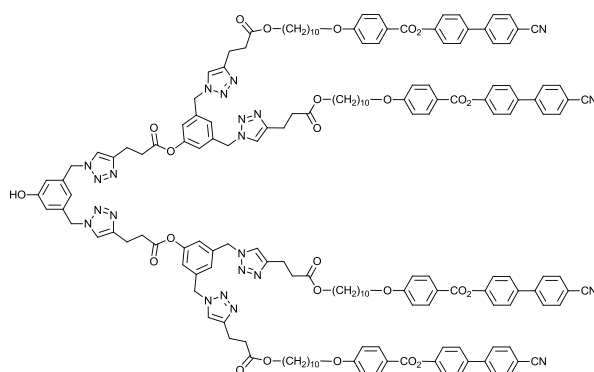


Une solution de **49** (100,00 mg, 7,65 · 10⁻² mmol), d'acide 4-pénynoïque (7,51 mg, 7,65 · 10⁻² mmol), de DPTS (22,51 mg, 7,65 · 10⁻² mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0 °C. De l'EDC (0,01 ml, 14,25 mg, 9,18 · 10⁻² mmol) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. La solution est extraite au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc (1 : 1)). L'alcyne **50** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (106,15 mg, 7,65 · 10⁻² mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,15 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,78 et 7,76 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,69 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,35 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,34 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,02 (t, 1H, H_{arom.}) ; 7,01 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,95 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,47 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 4,07 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,05 (t, 4H, CH₂OAr) ; 3,00 (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,77 (td, 2H, C≡CCH₂CH₂CO₂) ; 2,70 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 2,58 (tdd, 2H, C≡CCH₂) ; 2,08 (t, 1H, C≡CH) ; 1,87-1,79 (m, 4H, ArCO₂CH₂CH₂) ; 1,65-1,55 (m, 4H, CH₂CH₂OAr) ; 1,53-1,33 (m, 24H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,64 (C_q) ; 170,08 (C_q) ; 164,83 (C_q) ; 163,88 (C_q) ; 151,80 (C_q) ; 151,56 (C_q) ; 147,17 (C_q) ; 144,80 (C_q) ; 137,93 (C_q) ; 136,82 (C_q) ; 132,77 (CH) ; 132,29 (CH) ; 128,40 (CH) ; 128,37 (C_q) ; 127,77 (CH) ; 124,46 (CH) ; 122,66 (CH) ; 121,47 (CH) ; 121,39 (C_q) ; 121,13 (CH) ; 118,90 (C_q) ; 114,47 (CH) ; 111,14 (C_q) ; 82,06 (C_q) ; 69,33 (C_q) ; 68,57 (CH₂) ; 64,71 (CH₂) ; 53,12 (CH₂) ; 33,62 (CH₂) ; 33,44 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 29,33 (CH₂) ; 29,19 (CH₂) ; 28,72 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 25,98 (CH₂) ; 21,13 (CH₂) ; 14,33 (CH₂).

MS (ESI(+)) : 1387,40 [M+H]⁺ ; 1409,60 [M+Na]⁺.



51

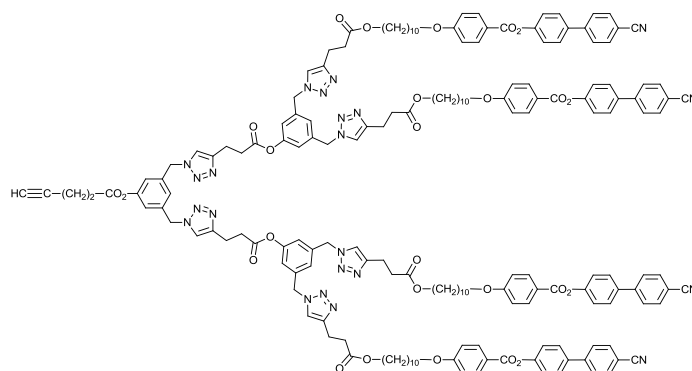
Du bisazotures **47** (32,67 mg, 0,16 mmol) et de l'alcyne **50** (500,00 mg, 0,36 mmol) sont dissous dans du THF dégazé (45 ml). Du CuSO₄ · 5 H₂O (16,36 mg, 6,55 · 10⁻² mmol) et de l'ascorbate de sodium (31,70 mg, 0,16 mmol) sont dissous dans de l'eau dégazée (5 ml) et ajoutés dans la solution de THF. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution est diluée avec de l'eau. Le milieu réactionnel est extrait au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/MeOH (10 : 0,4)) puis précipité dans de l'heptane. Le composé **51** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 63 % (300,00 mg, 0,10 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 9,86 (s, 1H, OH) ; 8,13 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 16H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,37 (s, 4H, H_{triazole}) ; 7,33 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,32 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,00 (t, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,89 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,85 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,76 (t, 1H, H_{arom.}) ; 5,44 (s, 8H, CH₂N_{triazole}) ; 5,38 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 4,05 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 8H, CH₂OAr) ; 3,04 (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,98 (t, 8H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,90 (t, 4H, CH₂CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,68 (t, 8H, CH₂CH₂C=CH_{triazole}) ; 1,84-1,77 (m, 8H, ArCO₂CH₂CH₂) ; 1,58-1,55 (m, 8H, CH₂CH₂OAr) ; 1,51-1,28 (m, 48H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,64 (C_q) ; 171,09 (C_q) ; 164,82 (C_q) ; 163,86 (C_q) ; 151,76 (C_q) ; 151,67 (C_q) ; 147,12 (C_q) ; 146,13 (C_q) ; 144,77 (C_q) ; 137,73 (C_q) ;

137,38 (C_q) ; 136,79 (C_q) ; 132,79 (C_q) ; 132,76 (CH) ; 132,28 (CH) ; 128,38 (CH) ; 127,75 (CH) ; 124,39 (C_q) ; 122,68 (C_q) ; 122,65 (CH) ; 121,72 (CH) ; 121,41 (C_q) ; 121,35 (C_q) ; 121,32 (CH) ; 118,89 (C_q) ; 115,68 (CH) ; 114,48 (C_q) ; 114,45 (CH) ; 111,11 (C_q) ; 98,49 (C_q) ; 68,55 (CH₂) ; 67,30 (CH₂) ; 64,76 (CH₂) ; 53,72 (CH₂) ; 53,18 (CH₂) ; 33,59 (CH₂) ; 33,55 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,53 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 29,32 (CH₂) ; 29,18 (CH₂) ; 28,69 (CH₂) ; 26,03 (CH₂) ; 25,97 (CH₂) ; 21,03 (CH₂) ; 21,00 (CH₂).

MS (MALDI(+)) : 3002,42 [M+Na]⁺ ; 2973,56 [M-N₂]⁺



52

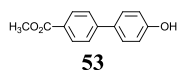
Une solution de **51** (55,00 mg, $1,85 \cdot 10^{-2}$ mmol), d'acide 4-pentynoïque (1,82 mg, $1,85 \cdot 10^{-2}$ mmol), de DPTS (5,44 mg, $1,85 \cdot 10^{-2}$ mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (25 ml) est refroidie à 0 °C. De l'EDC (0,01 ml, 3,44 mg, $2,22 \cdot 10^{-2}$ mmol) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. La solution est extraite au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/MeOH (10 : 0,4)). Après précipitation dans le MeOH, l'alkyne **52** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 71 % (40,00 mg, $1,31 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,13 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 16H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,37 (s, 4H, H_{triazole}) ; 7,34 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,33 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,00 (t+d, 10H, H_{arom.}) ; 6,96 (m, 3H, H_{arom.}) ; 6,92 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,47 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 5,43 (s, 8H, CH₂N_{triazole}) ; 4,05 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 8H, CH₂OAr) ; 3,06 (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,98 (t, 8H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,93 (t, 4H, CH₂CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,73 (t, 2H, C≡CCH₂CH₂CO₂) ; 2,68 (t, 8H, CH₂CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,55 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,06 (t, 1H, C≡CH) ; 1,85-1,78 (m, 8H, ArCO₂CH₂CH₂) ; 1,62-1,55 (m, 8H, CH₂CH₂OAr) ; 1,51-1,31 (m, 48H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,12 (C_q) ; 171,52 (C_q) ; 165,30 (C_q) ; 164,35 (C_q) ; 152,26 (C_q) ; 152,09 (C_q) ; 147,60 (C_q) ; 146,90 (C_q) ; 145,26 (C_q) ; 138,43 (C_q) ; 138,36 (C_q) ; 137,28 (C_q) ; 133,24 (C_q) ; 133,21 (CH) ; 132,76 (CH) ; 128,87 (CH) ; 128,84

(CH) ; 128,24 (CH) ; 125,02 (C_q) ; 124,81 (CH) ; 123,13 (CH) ; 122,15 (CH) ; 121,99 (CH) ; 121,96 (C_q) ; 121,85 (C_q) ; 121,68 (CH) ; 121,65 (CH) ; 119,38 (C_q) ; 114,94 (CH) ; 111,61 (C_q) ; 69,85 (CH) ; 69,04 (CH₂) ; 65,19 (CH₂) ; 53,57 (CH₂) ; 34,07 (CH₂) ; 33,88 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 30,02 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 29,66 (CH₂) ; 29,19 (CH₂) ; 26,51 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 21,61 (CH₂) ; 21,41 (CH₂) ; 14,78 (CH₂).

MS (ESI(+)) : 1552,69 [M+2Na]²⁺.

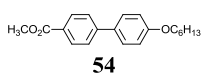


De l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (5,00 g, 23,34 mmol), du H₂SO₄ concentré (15 ml) et du MeOH (5 ml) sont agités à 65 °C pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution est évaporée et le solide obtenu est lavé avec de l'eau et filtré. Après recristallisation dans l'EtOAc, **53** est obtenu sous la forme de cristaux gris avec un rendement de 86 % (4,57 g, 20,02 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃+DMSO) : 7,94 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,49 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,38 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,83 (d, 2H, H_{arom.}) ; 3,81 (OCH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃+DMSO) : 167,02 (C_q) ; 157,78 (C_q) ; 145,53 (C_q) ; 130,81 (C_q) ; 129,96 (CH) ; 128,24 (CH) ; 127,77 (C_q) ; 126,16 (CH) ; 116,02 (CH) ; 51,96 (CH₃).

MS (ESI(-)) : 226,90 [M-H]⁻.

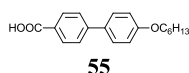


Une solution de 1-bromohexane (2,46 ml, 2,89 g, 17,53 mmol), de **53** (4,00 g, 17,53 mmol) et de K₂CO₃ sec (24,23 g, 175,30 mmol) dans du DMF (150 ml) et du THF (30 ml) est agitée à 74 °C durant une nuit. Après refroidissement, la solution est versée sur un mélange eau/glacé puis filtrée. Après recristallisation dans l'acétone, **54** est obtenu sous la forme de flocons légèrement rosés avec un rendement de 84 % (4,61 g, 14,76 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,05 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,65 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,59 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,01 (t, 2H, ArOCH₂) ; 3,90 (s, 3H, OCH₃) ; 1,80 (quint, 2H, ArOCH₂CH₂) ; 1,51-1,44 (m, 2H, ArOCH₂CH₂CH₂) ; 1,38-1,33 (m, 4H, H_{aliph.}) ; 0,91 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 167,38 (C_q) ; 160,15 (C_q) ; 145,70 (C_q) ; 132,50 (C_q) ; 130,51 (CH) ; 128,91 (C_q) ; 128,81 (CH) ; 126,91 (CH) ; 115,45 (CH) ; 68,76 (CH₂) ; 52,49 (CH₃) ; 32,18 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 26,27 (CH₂) ; 23,20 (CH₂) ; 14,37 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 313,20 [M+H]⁺.

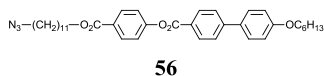


Une solution de **54** (4,00 g, 12,80 mmol) et de KOH (7,18 g, 128,00 mmol) dans du MeOH (200 ml) est agitée à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, le milieu réactionnel est acidifié à pH = 1 avec une solution de HCl 2M, versé sur un mélange eau/glace puis filtré. Le solide est recristallisé dans l'EtOAc et l'acide **55** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96 % (3,65 g, 12,23 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃+DMSO) : 7,96 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,54 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,49 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,89 (d, 2H, H_{arom.}) ; 3,92 (t, 2H, ArOCH₂) ; 1,71 (quint, 2H, ArOCH₂CH₂) ; 1,41-1,36 (m, 2H, ArOCH₂CH₂CH₂) ; 1,30-1,25 (m, 4H, H_{aliph.}) ; 0,83 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃+DMSO) : 167,57 (C_q) ; 158,77 (C_q) ; 144,19 (C_q) ; 129,67 (CH) ; 128,49 (C_q) ; 127,65 (CH) ; 125,65 (CH) ; 114,41 (CH) ; 67,47 (CH₂) ; 30,93 (CH₂) ; 28,56 (CH₂) ; 25,07 (CH₂) ; 21,96 (CH₂) ; 13,53 (CH₃).

MS (ESI(-)) : 297,20 [M-H]⁻.



Une solution de **55** (1,00 g, 3,35 mmol), de **38** (1,12 g, 3,35 mmol), de DPTS (0,99 g, 3,35 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (200 ml) est refroidie à 0 °C. De l'EDC (0,71 ml, 0,62 g, 4,02 mmol) est ensuite ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. Après extraction dans le CH₂Cl₂, la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). L'azoture **56** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78 % (1,60 g, 2,61 mmol).

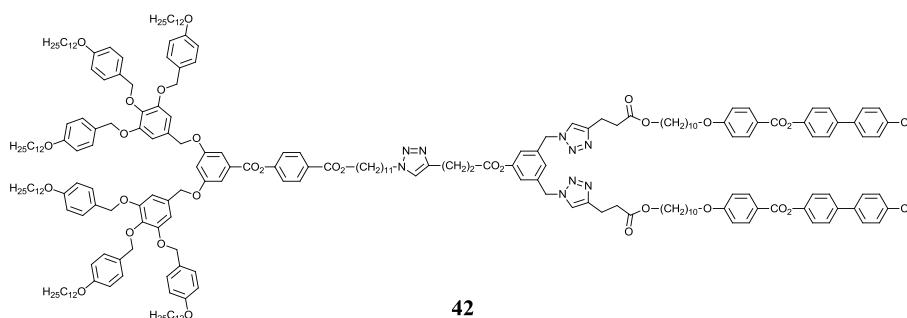
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,23 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,12 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,74 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,63 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,01 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,31 (t, 2H,

CH₂OAr) ; 4,02 (t, 2H, ArOCH₂) ; 3,25 (t, 2H, CH₂N₃) ; 1,71 (m, 4H, ArOCH₂CH₂) ; 1,62-1,55 (m, 2H, CH₂CH₂N₃) ; 1,51-1,42 (m, 2H, ArOCH₂CH₂CH₂) ; 1,40-1,31 (m, 18H, H_{aliph.}) ; 0,92 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,28 (C_q) ; 165,15 (C_q) ; 160,37 (C_q) ; 155,25 (C_q) ; 146,71 (C_q) ; 132,21 (C_q) ; 131,55 (CH) ; 131,24 (CH) ; 128,91 (CH) ; 128,85 (C_q) ; 127,70 (C_q) ; 127,14 (CH) ; 122,38 (CH) ; 115,53 (CH) ; 68,79 (CH₂) ; 65,81 (CH₂) ; 52,11 (CH₂) ; 32,18 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,39 (CH₂) ; 29,29 (CH₂) ; 27,28 (CH₂) ; 26,61 (CH₂) ; 26,27 (CH₂) ; 23,20 (CH₂) ; 14,38 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 636,40 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₃₇H₄₇N₃O₅ (613,79 g/mol) : C 72,40 ; H 7,72 ; N 6,85 ; trouvé : C 72,39 ; H 7,70 ; N 6,91.



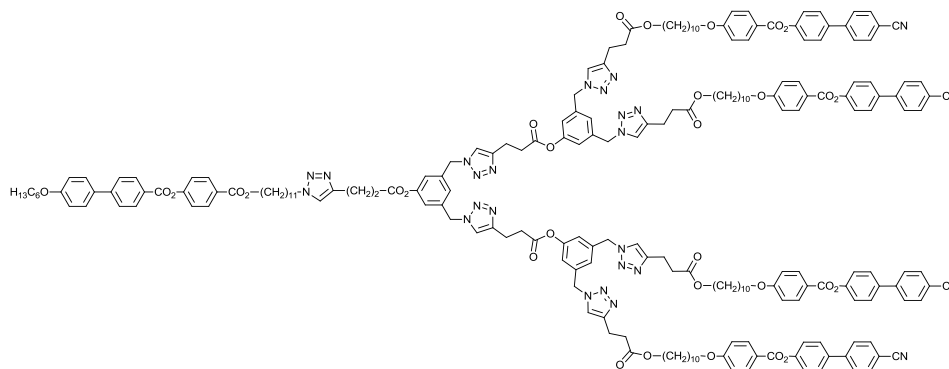
De l'azoture **34** (94,74 mg, $3,96 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'alcyne **50** (50,00 mg, $3,60 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du THF (18 ml). Du CuSO₄ · 5 H₂O (4,49 mg, $1,80 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'ascorbate de sodium (7,14 mg, $3,60 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans de l'eau dégazée (2 ml) et ajoutés dans la solution de THF qui devient jaune intense. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution devient bleue (retour du Cu(I) en Cu(II)). Le THF est évaporé et le résidu est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/EtOAc (1 : 1)). Le composé **42** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 70 % (95,00 mg, $2,54 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,13 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,10 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,45 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,35 (s, 1H, H_{triazol}) ; 7,33 (s, 2H, H_{triazol}) ; 7,32 (2d, 16H, H_{arom.}) ; 7,23 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,97 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,94 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,89 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,77 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,44 (s, 4H, ArCH₂N_{triazole}) ; 5,03 (s, 4H, ArOCH₂) ; 5,00 (s, 8H, ArOCH₂) ; 4,89 (s, 4H, ArOCH₂) ; 4,31 (t, 2H, ArCO₂CH₂) ; 4,29 (t, 2H, CH₂N_{triazole}) ; 4,05 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,04 (t, 4H, CH₂OAr) ; 3,94 (t, 8H, OCH₂) ; 3,91 (t, 4H,

OCH₂) ; 3,07 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,98 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 2,94 (t, 2H, HC≡CCH₂) ; 2,68 (t, 4H, HC≡CCH₂) ; 1,88-1,79 (2m, 6H [4+2], CH₂CH₂N_{triazole} et CO₂CH₂CH₂) ; 1,80-1,73 (m, 14H [12+2], ArCO₂CH₂CH₂ et OCH₂CH₂) ; 1,65-1,56 (m, 4H, CH₂CH₂OAr) ; 1,46-1,27 (m, 146H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 18H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,64 (C_q) ; 171,10 (C_q) ; 164,82 (C_q) ; 164,39 (C_q) ; 163,87 (C_q) ; 160,09 (C_q) ; 160,07 (C_q) ; 159,24 (C_q) ; 159,10 (C_q) ; 154,64 (C_q) ; 153,20 (C_q) ; 151,79 (C_q) ; 151,66 (C_q) ; 147,13 (C_q) ; 145,62 (C_q) ; 144,79 (C_q) ; 138,08 (C_q) ; 137,84 (C_q) ; 136,80 (C_q) ; 132,76 (CH) ; 132,28 (CH) ; 131,94 (C_q) ; 131,12 (CH) ; 130,23 (CH) ; 129,98 (C_q) ; 129,42 (CH) ; 128,92 (C_q) ; 128,39 (CH) ; 127,76 (CH) ; 124,35 (CH) ; 122,66 (CH) ; 121,83 (CH) ; 121,46 (CH) ; 121,37 (C_q) ; 121,24 (CH) ; 121,09 (CH) ; 118,90 (C_q) ; 114,48 (CH) ; 114,46 (CH) ; 114,06 (CH) ; 111,13 (C_q) ; 109,05 (CH) ; 108,71 (CH) ; 106,96 (CH) ; 74,77 (CH₂) ; 71,05 (CH₂) ; 70,66 (CH₂) ; 68,56 (CH₂) ; 68,20 (CH₂) ; 68,10 (CH₂) ; 64,70 (CH₂) ; 53,13 (CH₂) ; 50,29 (CH₂) ; 33,73 (CH₂) ; 33,60 (CH₂) ; 32,03 (CH₂) ; 30,43 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,50 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 29,37 (CH₂) ; 29,33 (CH₂) ; 29,19 (CH₂) ; 29,13 (CH₂) ; 28,82 (CH₂) ; 28,72 (CH₂) ; 26,61 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 26,10 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 25,98 (CH₂) ; 22,79 (CH₂) ; 21,13 (CH₂) ; 20,92 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 3802,62 [M+Na]⁺.



43

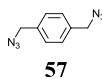
De l'azoture **56** (20,06 mg, $3,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'alcyne **52** (100,00 mg, $3,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du THF dégagé (8 ml). Du CuSO₄ · 5H₂O (3,27 mg, $1,31 \cdot 10^{-2}$ mmol) et du NaAsc (6,48 mg, $3,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans de l'eau dégagée (2 ml) et ajoutés dans la solution de THF. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le THF est évaporé et le résidu est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par chromatographie sur couche épaisse (éluant : CH₂Cl₂/MeOH (10 : 0,4)). Le composé **43** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 62 % (75,00 mg, $2,04 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,21 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,13 (d, 8H, H_{arom.}) ; 8,11 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 16H, H_{arom.}) ; 7,72 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,62 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,37 (s, 2H, H_{triazol}) ; 7,36 (s, 1H, H_{triazol}) ; 7,34 (s, 4H, H_{triazol}) ; 7,32 (2d, 8H+2H, H_{arom.}) ; 7,00 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,98 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,96 (s[t+d], 2H+2H, H_{arom.}) ; 6,92 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,46 (s, 4H, ArCH₂N_{triazole}) ; 5,43 (s, 8H, ArCH₂N_{triazole}) ; 4,30 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,28 (t, 2H, CH₂N_{triazol}) ; 4,05 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 8H, CH₂OAr) ; 4,01 (t, 2H, CH₂OAr) ; 3,05 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 3,04 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,97 (t, 8H, CH₂CO₂) ; 2,93 (t, 4H, HC≡CCH₂) ; 2,91 (t, 2H, HC≡CCH₂) ; 2,68 (t, 8H, HC≡CCH₂) ; 1,89-1,80 (m, 2H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,83-1,78 (m, 8H, CO₂CH₂CH₂) ; 1,78-1,73 (m, 2H, CH₂CH₂N_{triazol}) ; 1,62-1,53 (m, 8H, CH₂CH₂OAr) ; 1,53 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂) ; 1,49-1,41 (m, 8H, CO₂CH₂CH₂CH₂) ; 1,43-1,23 (m, 2H, CO₂CH₂CH₂CH₂) ; 1,32-1,28 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂N_{triazol}) ; 1,43-1,23 (m, 56H, H_{aliph.}) ; 0,91 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,12 (C_q) ; 171,61 (C_q) ; 171,52 (C_q) ; 166,68 (C_q) ; 166,27 (C_q) ; 165,29 (C_q) ; 164,35 (C_q) ; 161,55 (C_q) ; 152,72 (C_q) ; 152,26 (C_q) ; 152,09 (C_q) ; 147,59 (C_q) ; 146,89 (C_q) ; 145,26 (C_q) ; 138,37 (C_q) ; 137,28 (2C_q) ; 133,24 (CH) ; 132,76 (CH) ; 132,17 (C_q) ; 131,55 (CH) ; 131,24 (CH) ; 130,71 (C_q) ; 128,90 (CH) ; 128,87 (CH) ; 128,84 (C_q) ; 128,24 (CH) ; 127,68 (C_q) ; 127,13 (CH) ; 124,90 (CH) ; 124,80 (CH) ; 123,14 (CH) ; 122,39 (CH) ; 122,14 (CH) ; 122,00 (CH) ; 121,85 (C_q) ; 121,74 (CH) ; 121,68 (CH) ; 119,38 (C_q) ; 115,54 (CH) ; 114,94 (CH) ; 111,61 (C_q) ; 69,10 (CH₂) ; 68,71 (CH₂) ; 65,76 (CH₂) ; 65,28 (CH₂) ; 53,60 (CH₂) ; 53,56 (CH₂) ; 50,83 (CH₂) ; 34,17 (CH₂) ; 34,07 (2CH₂) ; 30,91 (CH₂) ; 30,05 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 29,96 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,81 (CH₂) ; 29,67 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,29 (CH₂) ; 29,20 (CH₂) ; 27,08 (CH₂) ; 26,59 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,27 (CH₂) ; 23,20 (CH₂) ; 21,61 (CH₂) ; 21,42 (CH₂) ; 21,39 (CH₂) ; 14,34 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1859,38 [M+2Na]²⁺.

Anal. calc. pour C₂₁₆H₂₃₁ N₂₅O₃₁ (3673,35 g/mol) : C 70,63 ; H 6,34 ; N 9,53 ; trouvé : C 70,41 ; H 6,43 ; N 9,44.



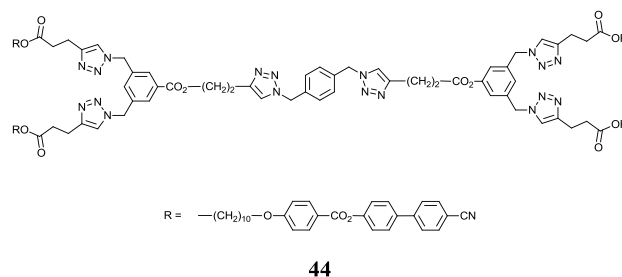
Une solution de NaN₃ (370,00 mg, 5,67 mmol) dans du DMSO (12 ml) est agitée pendant 1 heure avant d'ajouter du 1,4-bis(bromométhyl)benzène (500,00 mg, 1,89 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. De l'eau est ensuite ajoutée afin d'éliminer l'excès de NaN₃. La solution est extraite à l'Et₂O et la phase organique est lavée avec de l'eau et une solution saturée en NaCl, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après lyophilisation du résidu, afin d'éliminer les traces de DMSO, le composé **57** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (370,00 mg, 1,89 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,35 (s, 4H, H_{arom.}) ; 4,36 (s, 4H, CH₂N₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 135,60 (C_q) ; 128,70 (CH) ; 54,43 (CH₂).

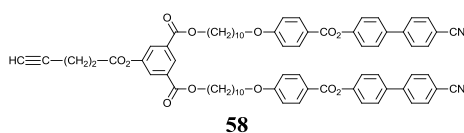
IR (KBr) : 2100 (N₃).

MS (EI) : 188,02 [M]⁺ ; 144,04 [M-N₃]⁺ ; 131,08 [M-CH₂N₃]⁺ ; 91,10 [tropylium]⁺.



Du diazoture **57** (9,25 mg, $4,91 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'alcyne **50** (150,00 mg, 0,11 mmol) sont dissous dans du THF (18 ml). Du CuSO₄ · 5 H₂O (6,13 mg, $2,46 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de l'ascorbate de sodium (9,74 mg, $4,91 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans de l'eau dégazée (2 ml) et ajoutés dans la solution de THF qui devient jaune intense. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution devient bleue (retour du Cu(I) en Cu(II)). Le THF est évaporé et le résidu est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/MeOH (10 : 0,55)). Après précipitation dans le MeOH, le composé **44** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 62 % (90,00 mg, $3,04 \cdot 10^{-2}$ mmol). Suite aux analyses par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse, il s'est avéré qu'une impureté persistait, malgré les purifications. Par conséquent, différentes techniques de purification devront être testées afin d'isoler le composé **44**.

MS (MALDI(+)) : 2986,37 [M+Na]⁺, 1329,64 [M'+Na]⁺.



Une solution de phénol **22** (1,00 g, 0,92 mmol), d'acide 4-pentynoïque (0,09 g, 0,92 mmol) et de DPTS (0,27 g, 0,92 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) est refroidie à 0 °C. De la DCC (0,29 g, 1,38 mmol) est ensuite ajoutée et le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. Le CH₂Cl₂ est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant :

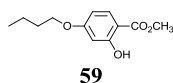
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (10 : 0,5)). Le composé **58** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 97 % (1,04 g, 0,89 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,53 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,13 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,94 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,76 et 7,73 (2d, système AB, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,68 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,33 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,00 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,34 (t, CO_2CH_2) ; 4,05 (t, 4H, CH_2OAr) ; 2,85 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 2,63 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,10 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,85-1,75 (m, 8H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$) ; 1,47-1,36 (m, 24H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 170,60 (C_q) ; 165,38 (C_q) ; 165,29 (C_q) ; 164,34 (C_q) ; 152,26 (C_q) ; 151,22 (C_q) ; 145,26 (C_q) ; 137,28 (C_q) ; 133,23 (CH) ; 133,12 (C_q) ; 132,75 (CH) ; 128,86 (CH) ; 128,31 (CH) ; 128,23 (CH) ; 127,38 (CH) ; 123,13 (CH) ; 121,84 (C_q) ; 119,37 (C_q) ; 114,92 (CH) ; 111,61 (C_q) ; 82,53 (C_q) ; 69,82 (CH_2) ; 69,02 (CH_2) ; 66,34 (CH_2) ; 33,93 (CH_2) ; 30,04 (CH_2) ; 30,01 (CH_2) ; 29,89 (CH_2) ; 29,80 (CH_2) ; 29,66 (CH_2) ; 29,19 (CH_2) ; 26,53 (CH_2) ; 26,51 (CH_2) ; 14,84 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 1191,50 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

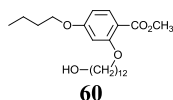
Anal. Calc. Pour $\text{C}_{73}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (1169,38 g/mol) : C 74,98 ; H 6,21 ; N 2,40 ; trouvé : C 74,93 ; H 6,12 ; N 2,37.



Une solution de 1-bromobutane (2,56 ml, 3,26 g, 23,79 mmol), de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle (4,00 g, 23,79 mmol), de K_2CO_3 (32,88 g, 237,90 mmol) et d'une pointe de spatule de 18C6 dans de l'acétone sec (150 ml) est agitée à reflux pendant une nuit. L'acétone est évaporé et une solution saturée en NaCl (~100 ml) est ajoutée. La phase aqueuse est extraite avec de l' Et_2O et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{heptane}$ (4 : 1)). Le composé **59** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80 % (4,29 g, 19,13 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,95 (s, 1H, OH) ; 7,72 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,44-6,41 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 3,98 (t, 2H, OCH_2) ; 3,91 (s, 3H, OCH_3) ; 1,77 (quint, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,49 (sex, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 0,98 (t, 3H, CH_3).

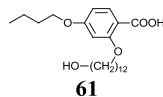
RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 170,59 (C_q) ; 165,38 (C_q) ; 163,90 (C_q) ; 131,30 (CH) ; 108,11 (CH) ; 105,35 (C_q) ; 101,28 (CH) ; 68,11 (CH_2) ; 52,08 (CH_3) ; 31,18 (CH_2) ; 19,31 (CH_2) ; 13,93 (CH_3).



Une solution de **59** (4,19 g, 18,68 mmol), de 12-bromododécanol (4,95 g, 18,68 mmol) et de K_2CO_3 (12,91 g, 93,41 mmol) dans du DMF (150 ml) est agitée à 120 °C durant 24 heures. Le DMF est évaporé (au maximum) et un mélange eau/glace (~150 ml) est ajouté. La phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2/Et_2O$ (10 : 0,5)). L'alcool **60** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80 % (6,11 g, 14,95 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,82 (d, 1H, $H_{arom.}$) ; 6,48-6,45 (m, 2H, $H_{arom.}$) ; 4,00 et 3,99 (2t, 4H, OCH_2) ; 3,85 (s, 3H, OCH_3) ; 3,64 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,84 et 1,78 (2quint, 4H, OCH_2CH_2) ; 1,60-1,45 (2m, 6H, CH_2CH_2OH et $OCH_2CH_2CH_2$) ; 1,41-1,28 (m, 14H, $H_{aliph.}$) ; 0,98 (t, 3H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, $CDCl_3$) : 166,60 (C_q) ; 163,89 (C_q) ; 161,01 (C_q) ; 133,92 (CH) ; 112,50 (C_q) ; 105,23 (CH) ; 100,48 (CH) ; 69,07 (CH_2) ; 68,05 (CH_2) ; 63,25 (CH_2) ; 51,71 (CH_3) ; 32,96 (CH_2) ; 31,34 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,56 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,26 (CH_2) ; 26,09 (CH_2) ; 25,88 (CH_2) ; 19,85 (CH_2) ; 13,98 (CH_3).

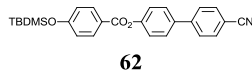


Une solution de NaOH (5,87 g, 146,90 mmol) dans de l'eau (~10 ml) est ajoutée à une solution de **60** (6,00 g, 14,69 mmol) dans du MeOH (~60 ml). Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 2 heures. La solution est versée dans un mélange eau/glace puis acidifiée avec une solution de HCl 2N (jusqu'à pH = 1). Le précipité résultant est filtré puis séché sous vide. L'acide **61** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 % (5,71 g, 14,47 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,12 (d, 1H, $H_{arom.}$) ; 6,62 (dd, 1H, $H_{arom.}$) ; 6,51 (d, 1H, $H_{arom.}$) ; 4,20 (t, 2H, OCH_2) ; 4,02 (t, 2H, OCH_2) ; 3,65 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,91 (quint, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,79 (quint, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,60-1,44 (2m, 6H, CH_2CH_2OH et $OCH_2CH_2CH_2$) ; 1,41-1,29 (m, 14H, $H_{aliph.}$) ; 0,99 (t, 3H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, $CDCl_3$) : 165,54 (C_q) ; 164,80 (C_q) ; 159,12 (C_q) ; 135,62 (CH) ; 110,38 (CH) ; 107,20 (CH) ; 99,95 (CH) ; 70,33 (CH_2) ; 68,41 (CH_2) ; 63,22 (CH_2) ;

32,93 (CH₂) ; 31,22 (CH₂) ; 29,67 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,28 (CH₂) ; 29,00 (CH₂) ; 26,00 (CH₂) ; 25,85 (CH₂) ; 19,30 (CH₂) ; 13,93 (CH₃).

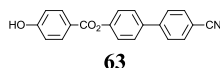


Une solution de **33** (10,00 g, 39,62 mmol) et de 4-hydroxycyanobiphényle (7,74 g, 39,62 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (600 ml) est refroidie à 0 °C. Du DPTS (11,66 g, 39,62 mmol) et de la DCC (16,35 g, 79,24 mmol) sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité 1 heure à 0 °C puis une nuit à température ambiante. La solution est évaporée et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane (4 : 1)). Le composé **62** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (17,02 g, 39,62 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,12 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 4H, H_{arom.}) ; 7,64 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,95 (d, 2H, H_{arom.}) ; 1,01 (s, 9H, OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃) ; 0,27 (s, 6H, OSi(CH₃)₂).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 164,85 (C_q) ; 160,95 (C_q) ; 151,60 (C_q) ; 144,92 (C_q) ; 132,68 (CH) ; 132,36 (CH) ; 128,39 (CH) ; 127,73 (CH) ; 122,70 (CH) ; 122,15 (C_q) ; 120,29 (CH) ; 118,91 (C_q) ; 111,04 (C_q) ; 25,74 (CH₃) ; 18,31 (C_q) ; -4,19 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 452,30 [M+Na]⁺.

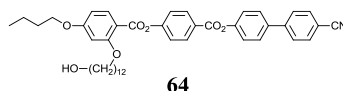


Le composé **62** (17,02 g, 39,62 mmol) est dissous dans du THF (900 ml). Une solution aqueuse de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O (47,34 g, 198,10 mmol) dans de l'eau (100 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité 24 heures à 50 °C. Le THF est évaporé et le précipité est filtré sur Büchner. Après un abondant lavage à l'eau (~2 l), puis au MeOH (~1 l), le phénol **63** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (12,49 g, 39,62 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 9,64 (bs, 1H, ArOH) ; 7,99 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,66 et 7,62 (2d, système AB, 4H, H_{arom.}) ; 7,56 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,87 (d, 2H, H_{arom.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 164,94 (C_q) ; 162,76 (C_q) ; 151,62 (C_q) ; 144,82 (C_q) ; 132,57 (CH) ; 132,40 (CH) ; 128,23 (CH) ; 127,63 (CH) ; 122,56 (CH) ; 119,85 (C_q) ; 118,84 (C_q) ; 115,62 (CH) ; 110,77 (C_q).

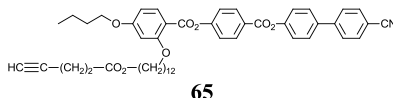
MS (ESI(-), EI) : 314,10 [M-H]⁻ ; 315,30 [M]⁺.



A une solution de **60** (3,71 g, 9,40 mmol), de **63** (2,96 g, 9,40 mmol) et de DPTS (2,77 g, 9,40 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml) refroidie à 0 °C, de la DCC (2,90 g, 14,10 mmol) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité 1 heure à 0 °C puis une nuit à température ambiante. La solution est évaporée et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O (10 : 0,4)). Le composé **64** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 59 % (3,85 g, 5,57 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,28 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,05 (d, 1H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,70 (2d, système AB, 4H, H_{arom.}) ; 7,66 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,37 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,35 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,55 (dd, 1H, H_{arom.}) ; 6,52 (d, 1H, H_{arom.}) ; 4,06 (t, 2H, OCH₂) ; 4,05 (t, 2H, OCH₂) ; 3,62 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,91-1,78 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,60-1,46 (m, 6H, CH₂CH₂OH et OCH₂CH₂CH₂) ; 1,41-1,25 (m, 14H, H_{aliph.}) ; 1,01 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 164,98 (C_q) ; 164,65 (C_q) ; 163,54 (C_q) ; 162,05 (C_q) ; 155,97 (C_q) ; 151,56 (C_q) ; 144,98 (C_q) ; 137,11 (C_q) ; 134,75 (CH) ; 132,83 (CH) ; 132,00 (CH) ; 131,95 (CH) ; 128,58 (CH) ; 127,88 (CH) ; 126,40 (C_q) ; 122,64 (CH) ; 122,48 (CH) ; 122,40 (CH) ; 119,02 (C_q) ; 111,23 (C_q) ; 110,67 (C_q) ; 105,58 (CH) ; 100,32 (CH) ; 69,10 (CH₂) ; 68,24 (CH₂) ; 63,23 (CH₂) ; 32,95 (CH₂) ; 31,31 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,67 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,28 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 26,11 (CH₂) ; 25,88 (CH₂) ; 19,35 (CH₂) ; 19,33 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).



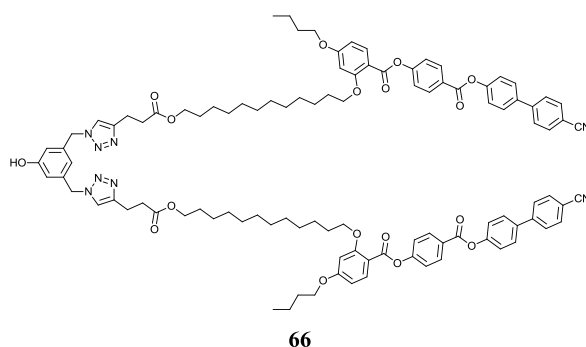
A une solution de **64** (2,00 g, 2,89 mmol), d'acide 4-pentynoïque (0,28 g, 2,89 mmol) et de DPTS (0,85 g, 2,89 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, de la DCC (0,89 g, 4,33 mmol) est ajoutée. Le milieu réactionnel est agité 1 heure à 0 °C puis une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). L'alcyne **65** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80 % (1,79 g, 2,32 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,28 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,05 (d, 1H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,70 (2d, système AB, 4H, H_{arom.}) ; 7,66 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,37 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,35 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,55 (dd, 1H, H_{arom.}) ; 6,52 (d, 1H, H_{arom.}) ; 4,08 (t, 2H, OCH₂) ; 4,06 (t, 2H, OCH₂) ; 4,05 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 2,55-2,49 (m, 4H, C≡CCH₂ et C≡CCH₂CH₂) ; 1,97 (t, 1H, C≡CH) ; 1,97-1,78 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,65-1,46 (m, 6H, CH₂CH₂OH et OCH₂CH₂CH₂) ; 1,34-1,25 (m, 14H, H_{aliph.}) ; 1,01 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 172,30 (C_q) ; 171,99 (C_q) ; 164,98 (C_q) ; 164,62 (C_q) ; 163,49 (C_q) ; 162,06 (C_q) ; 155,96 (C_q) ; 151,57 (C_q) ; 144,98 (C_q) ; 137,10 (C_q) ; 134,75 (C_q) ; 132,82 (CH) ; 131,99 (CH) ; 131,94 (CH) ; 128,58 (CH) ; 127,88 (CH) ; 122,64 (CH) ; 122,48 (CH) ; 122,40 (CH) ; 119,02 (C_q) ; 105,55 (CH) ; 100,31 (CH) ; 82,70 (C_q) ; 77,36 (CH) ; 69,10 (CH₃) ; 69,08 (CH₂) ; 68,22 (CH₂) ; 65,04 (CH₂) ; 33,55 (CH₂) ; 31,31 (CH₂) ; 29,69 (CH₂) ; 29,65 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,37 (CH₂) ; 29,28 (CH₂) ; 28,74 (CH₂) ; 26,14 (CH₂) ; 26,02 (CH₂) ; 19,35 (CH₂) ; 14,54 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 794,70 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₄₈H₅₃NO₈ (771,94 g/mol) : C 74,68 ; H 6,92 ; N 1,81 ; trouvé : C 74,67 ; H 6,91 ; N 1,89.



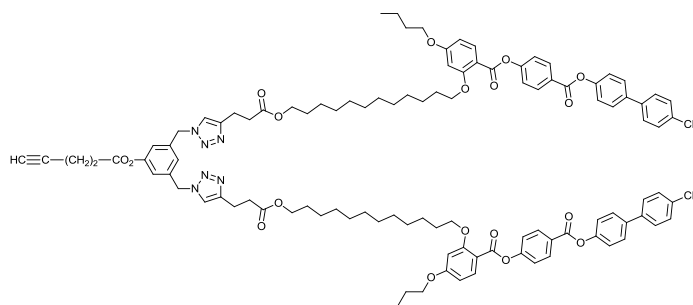
Du bisazoture **47** (100,00 mg, 0,50 mmol) et de l'alcyne **65** (830,00 mg, 1,10 mmol) sont dissous dans du THF dégazé (45 ml). Du CuSO₄ · 5H₂O (50,00 mg, 0,20 mmol) et de l'ascorbate de sodium (100,00 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans de l'eau dégazée (5 ml) et ajoutés dans la solution de THF qui devient jaune intense (formation de Cu(I)). Après une nuit d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel devient bleu-vert (retour du Cu(I) en Cu(II)). Le THF est évaporé, puis le résidu est extrait avec du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/EtOAc (1 : 1)). Le phénol **66** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement 59 % (500,00 mg, 0,29 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,94 (s, 1H, OH) ; 8,26 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,01 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,69 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,37 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,36 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,33 (s, 2H, H_{triazole}) ; 6,73 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,68 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,56 (dd, 2H, H_{arom.}) ; 6,53 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,37 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 4,04 (t, 8H, OCH₂) ; 3,99 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 2,94 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 2,63 (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 1,85-1,76 (m, 8H, OCH₂CH₂) ; 1,60-1,44 (m, 12H, CH₂CH₂OH et OCH₂CH₂CH₂) ; 1,41-1,23 (m, 28H, H_{aliph.}) ; 0,99 (t, 6H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,54 (C_q) ; 164,97 (C_q) ; 164,49 (C_q) ; 163,43 (C_q) ; 161,90 (C_q) ; 158,43 (C_q) ; 155,93 (C_q) ; 151,57 (C_q) ; 144,70 (C_q) ; 137,54 (C_q) ; 137,03 (C_q) ; 134,45 (CH) ; 132,77 (CH) ; 131,75 (C_q) ; 131,70 (CH) ; 128,47 (CH) ; 127,81 (C_q) ; 127,77 (CH) ; 127,74 (C_q) ; 126,49 (C_q) ; 122,59 (C_q) ; 122,56 (C_q) ; 122,52 (C_q) ; 122,42 (CH) ; 122,06 (C_q) ; 121,59 (C_q) ; 118,89 (C_q) ; 118,40 (C_q) ; 115,14 (CH) ; 111,15 (C_q) ; 110,59 (C_q) ; 105,65 (CH) ; 100,12 (CH) ; 69,05 (CH₂) ; 68,26 (CH₂) ; 64,74 (CH₂) ; 53,69 (CH₂) ; 33,55 (CH₂) ; 31,25 (CH₂) ; 29,66 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 29,43 (CH₂) ; 29,34 (CH₂) ; 28,67 (CH₂) ; 26,09 (CH₂) ; 25,96 (CH₂) ; 20,99 (CH₂) ; 19,27 (CH₂) ; 13,69 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1770,80 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₁₀₄H₁₁₄N₈O₁₇ (1748,06 g/mol) : C 71,46 ; H 6,57 ; N 6,41 ; trouvé : C 71,38 ; H 6,60 ; N 6,43.



67

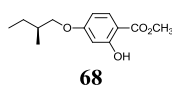
A une solution de **66** (200,00 mg, 0,11 mmol), d'acide 4-pentynoïque (11,22 mg, 0,11 mmol), de DPTS (32,37 mg, 0,11 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (0,02 ml, 20,49 mg, 0,13 mmol). La solution est agitée à température ambiante durant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc (1 : 1)). Le composé **67** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (210,00 mg, 0,11 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,26 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,01 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,76 et 7,73 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,70 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,37 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,36 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,32 (s, 2H, H_{triazole}) ; 6,99 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,92 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,56 (dd, 2H, H_{arom.}) ; 6,53 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,44 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 4,05 (t, 8H, OCH₂) ; 4,00 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 2,96 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 2,75 (t, 2H, 2,66, C≡CCH₂CH₂CO₂) ; (t, 4H, CH₂C=CH_{triazole}) ; 2,55 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,06 (t, 1H, C≡CH) ; 1,86-1,76 (m, 8H, OCH₂CH₂) ; 1,60-1,45 (m, 12H, CH₂CH₂OH et OCH₂CH₂CH₂) ; 1,37-1,24 (m, 28H, H_{aliph.}) ; 0,99 (t, 6H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,60 (C_q) ; 170,05 (C_q) ; 164,95 (C_q) ; 164,47 (C_q) ; 163,39 (C_q) ; 161,89 (C_q) ; 155,94 (C_q) ; 151,59 (C_q) ; 151,52 (C_q) ; 147,12 (C_q) ; 144,72 (C_q) ; 137,90 (C_q) ; 137,03 (C_q) ; 134,43 (CH) ; 132,77 (CH) ; 131,70 (CH) ; 128,47 (CH) ; 127,81 (C_q) ; 127,78 (CH) ; 126,49 (C_q) ; 124,44 (CH) ; 122,56 (CH) ; 122,42 (CH) ; 121,45 (CH) ; 121,10 (CH) ; 118,88 (C_q) ; 111,17 (C_q) ; 110,63 (C_q) ; 105,65 (CH) ; 100,13 (CH) ; 82,05 (C_q) ; 69,32 (CH₂) ; 69,05 (CH₂) ; 68,26 (CH₂) ; 64,70 (CH₂) ; 33,58 (CH₂) ; 31,25 (CH₂) ; 29,66 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 29,35 (CH₂) ; 29,25 (CH₂) ; 28,70 (CH₂) ; 26,08 (CH₂) ; 25,97 (CH₂) ; 21,10 (CH₂) ; 19,26 (CH₂) ; 14,30 (CH₂) ; 13,67 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1850,70 [M+Na]⁺ ; fragmentation : 1822,60 [M-N₂]⁺ ; 1794,70 [M-2N₂]⁺.

Anal. calc. pour C₁₀₉H₁₁₈N₈O₁₈ (1828,15 g/mol) : C 71,61 ; H 6,51 ; N 6,13 ; trouvé : C 71,64 ; H 6,53 ; N 6,16.

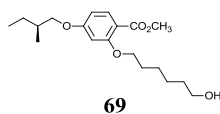


Un mélange de (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane (5,00 g, 33,10 mmol), de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle (5,57 g, 33,10 mmol), de K₂CO₃ sec (22,87 g, 165,50 mmol) et d'une pointe de spatule de 18C6 dans de la butanone (150 ml) est agité à reflux pendant 36 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et filtré. Le K₂CO₃ est lavé au CH₂Cl₂ et la solution est évaporée. Le résidu est dissous dans du CH₂Cl₂ et lavé successivement avec une solution saturée en NaCl, une solution de NaOH 5 % et de l'eau. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ et évaporées. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane (4 : 1)). Le produit **68** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 56 % (4,40 g, 18,47 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 10,95 (s, 1H, OH) ; 7,72 (d, 1H, H_{arom.}) ; 6,45-6,42 (m, 2H, H_{arom.}) ; 3,91 (s, 3H, OCH₃) ; 3,84 et 3,76 (2dd, systèmes ABX, 2H, C*CH₂O) ; 1,87 (oct, 1H, C*H) ; 1,59-1,52 (m, 1H, CH^aC*) ; 1,31-1,23 (m, 1H, CH^bC*) ; 1,01 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,93 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 170,59 (C_q) ; 165,54 (C_q) ; 163,91 (C_q) ; 131,27 (CH) ; 108,11 (CH) ; 105,32 (C_q) ; 101,32 (CH) ; 73,20 (CH₂) ; 52,07 (CH₃) ; 34,67 (CH) ; 26,21 (CH₂) ; 16,60 (CH₃) ; 11,40 (CH₃).

MS(EI(+)) : 238,07 [M]⁺.

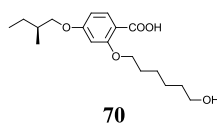


Une solution de **68** (4,40 g, 18,47 mmol), de 6-bromohexanol (5,02 g, 27,71 mmol) dans du DMF (300 ml) est préparée. Ensuite, du K₂CO₃ (12,76 g, 92,35 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à 120 °C pendant 24 heures. Le mélange est versé dans un mélange eau/glace (300 ml) avant d'être extrait avec de l'Et₂O. La phase organique est lavée avec une solution de NaOH 1N (200 ml) puis avec de l'eau (2 · 200 ml), avant d'être séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc (9 : 1)). Le produit **69** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 81 % (5,05 g, 14,89 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,82 (d, 1H, H_{arom.}) ; 6,46 (dd, 1H, H_{arom.}) ; 6,45 (d, 1H, H_{arom.}) ; 4,02 (t, 2H, OCH₂) ; 3,84 (s, 3H, OCH₃) ; 3,84 et 3,76 (2dd, système ABX, 2H, C*CH₂O) ; 3,67 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,90-1,83 (m, 3H [1H+2H], C*H et OCH₂CH₂) ; 1,65-1,44 (m, 7H [6H+1H], H_{aliph.} et CH^aC*) ; 1,33-1,24 (m, 1H, CH^bC*) ; 1,02 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,95 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,51 (C_q) ; 164,08 (C_q) ; 161,00 (C_q) ; 133,89 (CH) ; 112,37 (C_q) ; 105,35 (CH) ; 100,44 (CH) ; 73,16 (CH₂) ; 68,89 (CH₂) ; 62,98 (CH₂) ; 51,71 (CH₃) ; 34,83 (CH) ; 32,79 (CH₂) ; 29,15 (CH₂) ; 26,23 (CH₂) ; 25,93 (CH₂) ; 25,54 (CH₂) ; 16,65 (CH₃) ; 11,45 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 361,40 [M+Na]⁺



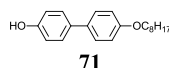
Une solution de NaOH (5,95 g, 148,90 mmol) dans de l'eau (~15 ml) est ajoutée à une solution de **69** (5,05 g, 14,89 mmol) dans du MeOH (~45 ml). Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 3 heures. Le milieu est refroidi avant d'être dilué dans de l'eau (~150 ml) et acidifié à pH = 1 avec une solution de HCl concentré. Le précipité est alors filtré sur millipore avant d'être séché à la pompe à vide pendant une nuit à 50 °C. Le produit **70** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 81 % (3,89 g, 11,99 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,12 (d, 1H, H_{arom.}) ; 6,63 (dd, 1H, H_{arom.}) ; 6,51 (d, 1H, H_{arom.}) ; 4,22 (t, 2H, OCH₂) ; 3,88 et 3,80 (2dd, système ABX, 2H, C*CH₂O) ; 3,68 (t,

2H, CH₂OH) ; 1,98-1,84 (m, 3H [1H+2H], C*H et OCH₂CH₂) ; 1,65-1,44 (m, 7H [6H+1H], H_{aliph.} et CH^aC*) ; 1,34-1,24 (m, 1H, CH^bC*) ; 1,03 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,96 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,51 (C_q) ; 164,96 (C_q) ; 159,06 (C_q) ; 135,62 (CH) ; 110,35 (C_q) ; 107,33 (CH) ; 99,93 (CH) ; 77,36 (CH₃) ; 73,48 (CH₂) ; 70,17 (CH₂) ; 62,83 (CH₂) ; 34,77 (CH) ; 32,58 (CH₂) ; 28,99 (CH₂) ; 26,18 (CH₂) ; 25,86 (CH₂) ; 25,55 (CH₂) ; 16,61 (CH₃) ; 11,43 (CH₃).

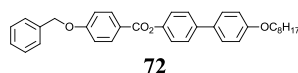
MS (ESI(-)) : 323,10 [M-H]⁻.



A une solution de 4,4'-dihydroxybiphényle (15,02 g, 80,66 mmol) dans de l'EtOH (350 ml), est ajoutée une solution de KOH (9,96 g, 177,46 mmol) dans de l'eau (35 ml). Puis du 1-bromooctane (14,03 ml, 15,58 g, 80,66 mmol) est ajouté et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 40 heures. Le milieu réactionnel est filtré à chaud et le filtrat est refroidi à 0 °C et acidifié à pH = 1 avec une solution de HCl 1N. Le précipité est filtré et la partie liquide est refroidie à 0 °C et acidifiée à pH = 1. Le nouveau précipité est filtré et recristallisé dans de l'EtOH. Le filtrat de recristallisation est acidifié et filtré, puis les deux dernières parties solides obtenues sont rassemblées et purifiées par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane (4 : 1)). Le produit **71** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 50 % (11,85 g, 39,71 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,45 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,43 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,95 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 2H, H_{arom.}) ; 3,99 (t, 2H, OCH₂) ; 1,80 (quint, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,47 (quint, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1,40-1,30 (m, 8H, H_{aliph.}) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

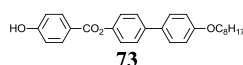
RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 158,45 (C_q) ; 154,70 (C_q) ; 133,97 (C_q) ; 133,34 (C_q) ; 128,09 (CH) ; 127,82 (CH) ; 115,72 (CH) ; 114,92 (CH) ; 68,28 (CH₂) ; 31,098 (CH₂) ; 29,53 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,40 (CH₂) ; 26,22 (CH₂) ; 22,81 (CH₂) ; 14,25 (CH₃).



A une solution de **71** (6,54 g, 21,91 mmol), d'acide 4-benzyloxybenzoïque (5,00 g, 21,91 mmol) et de DPTS (6,45 g, 21,91 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (300 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de la DCC (6,78 g, 32,87 mmol). La solution est agitée à température ambiante durant 48 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane (1 : 1)). Le produit **72** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 75 % (8,36 g, 16,43 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,18 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,58 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,51 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,47-7,35 (m, 5H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,07 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,97 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,17 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 4,00 (t, 2H, OCH₂) ; 1,81 (quint, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,52-1,44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1,40-1,30 (m, 8H, H_{aliph.}) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

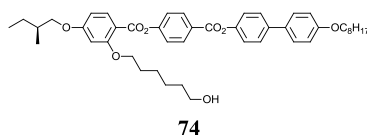
RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,12 (C_q) ; 163,19 (C_q) ; 158,92 (C_q) ; 150,11 (C_q) ; 138,75 (C_q) ; 136,30 (C_q) ; 132,95 (C_q) ; 132,49 (CH) ; 128,88 (CH) ; 128,43 (CH) ; 128,26 (CH) ; 127,85 (CH) ; 127,65 (CH) ; 122,27 (C_q) ; 122,11 (CH) ; 114,97 (CH) ; 114,86 (CH) ; 70,35 (CH₂) ; 68,28 (CH₂) ; 31,98 (CH₂) ; 29,53 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 26,23 (CH₂) ; 22,82 (CH₂) ; 14,26 (CH₃).



A une solution de **72** (5,00 g, 9,83 mmol) dans du CH₂Cl₂ (300 ml) et de l'EtOH (20 ml), du Pd/C est ajouté (1,00 g). Le mélange est agité sous 4 bars de pression d'hydrogène pendant 5 heures et demie. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur célite puis évaporé. Le phénol **73** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 % (4,05 g, 9,68 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,14 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,58 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,51 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,97 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,93 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,49 (bs, 1H, OH) ; 4,00 (t, 2H, OCH₂) ; 1,81 (quint, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,52-1,44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1,41-1,30 (m, 8H, H_{aliph.}) ; 0,90 (t, 6H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,16 (C_q) ; 160,44 (C_q) ; 158,99 (C_q) ; 150,13 (C_q) ; 138,86 (C_q) ; 133,00 (C_q) ; 132,87 (CH) ; 128,33 (CH) ; 127,93 (CH) ; 122,40 (C_q) ; 122,18 (CH) ; 115,63 (CH) ; 115,04 (CH) ; 68,35 (CH₂) ; 32,05 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 26,29 (CH₂) ; 22,89 (CH₂) ; 14,34 (CH₃).



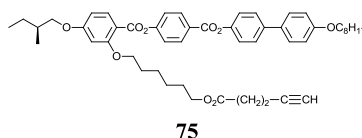
A une solution de **70** (3,89 g, 11,99 mmol), de **72** (5,12 g, 12,23 mmol), de DPTS (3,52 g, 11,99 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (~500 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de la DCC (3,71 g, 17,99 mmol). La solution est agitée à température ambiante durant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂, silice

40-63). Le solide récupéré est finalement recristallisé dans l'EtOAc. Le produit **74** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 24 % (20,7 g, 2,86 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,27 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,01 (d, 1H, H_{arom.}) ; 7,63 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,55 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,37 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,28 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,98 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,57 (dd, 1H, H_{arom.}) ; 6,54 (d, 1H, H_{arom.}) ; 4,07 (t, 2H, OCH₂) ; 4,01 (t, 2H, OCH₂) ; 3,88 (2dd, système ABX, 2H, C*CH₂O) ; 3,57 (q, 2H, CH₂OH) ; 1,93-1,77 (m, 5H [1H + 4H], C*H et OCH₂CH₂) ; 1,65-1,26 (m, 19H [2H + 16H], CH₂C* et H_{aliph.}) ; 1,03 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,97 (t, 3H, CH₃CH₂C*) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,07 (C_q) ; 164,67 (C_q) ; 163,31 (C_q) ; 161,83 (C_q) ; 159,02 (C_q) ; 155,76 (C_q) ; 150,03 (C_q) ; 138,74 (C_q) ; 134,44 (CH) ; 132,50 (C_q) ; 131,66 (CH) ; 128,15 (C_q) ; 128,10 (CH) ; 127,64 (CH) ; 126,76 (C_q) ; 122,35 (CH) ; 122,08 (CH) ; 114,85 (CH) ; 100,07 (CH) ; 79,90 (C_q) ; 73,27 (CH₂) ; 68,81 (CH₂) ; 68,67 (C_q) ; 68,23 (CH₂) ; 64,66 (CH₂) ; 34,79 (CH) ; 31,92 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,36 (CH₂) ; 29,35 (CH₂) ; 29,10 (CH₂) ; 28,60 (CH₂) ; 26,11 (CH₂) ; 25,71 (CH₂) ; 25,65 (CH₂) ; 22,77 (CH₂) ; 22,75 (CH₂) ; 16,29 (CH₃) ; 13,95 (CH₃) ; 11,16 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 747,30 [M+Na]⁺.



A une solution de **74** (1,00 g, 1,38 mmol), d'acide 4-pentynoïque (0,16 g, 1,66 mmol), de DPTS (0,41 g, 1,38 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (0,42 g, 2,07 mmol). La solution est agitée à température ambiante durant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans du MeOH, le composé **75** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 82 % (0,91 g, 1,13 mmol).

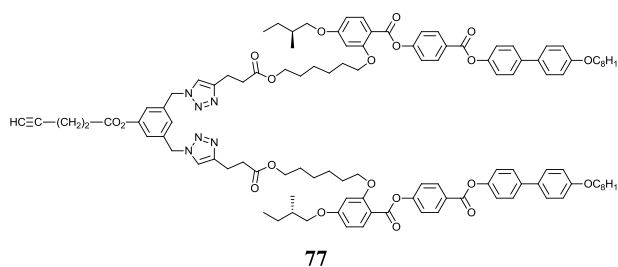
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,27 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,02 (d, 1H, H_{arom.}) ; 7,63 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,55 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,37 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,28 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,98 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,57 (dd, 1H, H_{arom.}) ; 6,54 (d, 1H, H_{arom.}) ; 4,07 (t, 2H, OCH₂) ; 4,05 (t, 2H, OCH₂) ; 4,01 (t, 2H, OCH₂) ; 3,88 (2dd, système ABX, 2H, C*CH₂O) ; 2,53-2,43 (m, 4H, C≡CCH₂ et C≡CCH₂CH₂) ; 1,99 (t, 1H, C≡CH) ; 1,95-1,78 (m, 5H [1H + 4H], C*H et OCH₂CH₂) ; 1,64-1,59 (m, 3H [1H + 2H], CH₂C* et CO₂CH₂CH₂) ; 1,58-1,26 (m, 20H, H_{aliph.}) ; 1,04 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,97 (t, 3H, CH₃CH₂C*) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 171,70 (C_q) ; 165,07 (C_q) ; 164,67 (C_q) ; 163,31 (C_q) ; 161,83 (C_q) ; 159,02 (C_q) ; 155,76 (C_q) ; 150,03 (C_q) ; 138,74 (C_q) ; 134,44 (CH) ;

(C_q) ; 73,59 (CH₂) ; 69,17 (CH₂) ; 68,53 (CH₂) ; 64,85 (CH₂) ; 54,36 (CH₂) ; 35,08 (CH) ; 33,84 (CH₂) ; 32,22 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,67 (CH₂) ; 29,65 (CH₂) ; 29,37 (CH₂) ; 28,83 (CH₂) ; 26,42 (CH₂) ; 26,02 (CH₂) ; 25,93 (CH₂) ; 23,06 (CH₂) ; 21,39 (CH₂) ; 16,59 (CH₃) ; 14,26 (CH₃) ; 11,46 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1837,40 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₁₀₈H₁₂₈N₆O₁₉ · 0,5 CH₂Cl₂ : C 70,19 ; H 7,00 ; N 4,53 ; trouvé : C 70,79 ; H 7,06 ; N 4,59.



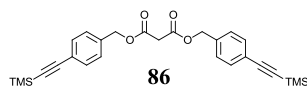
A une solution de **76** (100,00 mg, 0,06 mmol), d'acide 4-pentynoïque (5,89 mg, 0,06 mmol) et de DPTS (17,66 mg, 0,06 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,02 ml, 11,18 mg, 0,07 mmol). Le milieu réactionnel est agité 1 heure à 0 °C puis une nuit à température ambiante. Le milieu est lavé avec de l'eau, et la phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc (3 : 1)). Après précipitation dans du MeOH, **77** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 33 % (33,20 mg, 0,02 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,25 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,01 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,61 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,54 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,35 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,31 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,26 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,97 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,96 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,89 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,56 (dd, 2H, H_{arom.}) ; 6,54 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,40 (s, 4H, CH₂N_{triazole}) ; 4,05 (t, 4H, OCH₂) ; 4,00 (t, 4H, OCH₂) ; 3,99 (t, 4H, OCH₂) ; 3,87 (2dd, système ABX, 2H, C*CH₂O) ; 2,95 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 2,73 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,66 (t, 4H, C=CCH₂) ; 2,54 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,05 (t, 1H, C≡CH) ; 1,87 (oct, 2H, C*H) ; 1,85-1,76 (m, 8H, OCH₂CH₂) ; 1,63-1,26 (m, 38H [2H + 4H + 32H], CH₂C*, CO₂CH₂CH₂, H_{aliph.}) ; 1,03 (d, 6H, C*CH₃) ; 0,96 (t, 6H, CH₃CH₂C*) ; 0,89 (t, 6H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,60 (C_q) ; 170,06 (C_q) ; 165,08 (C_q) ; 164,68 (C_q) ; 163,31 (C_q) ; 161,85 (C_q) ; 159,03 (C_q) ; 155,76 (C_q) ; 151,47 (C_q) ; 150,02 (C_q) ; 147,07 (C_q) ; 138,73 (C_q) ; 137,87 (C_q) ; 134,43 (CH) ; 132,48 (C_q) ; 131,66 (CH) ; 128,09 (CH) ; 127,63 (CH) ; 126,74 (C_q) ; 124,45 (CH) ; 122,36 (CH) ; 122,09 (CH) ; 121,49 (CH) ; 121,07 (CH) ; 114,86 (CH) ; 110,54 (C_q) ; 105,70 (CH) ; 100,09 (CH) ; 82,06 (C_q) ; 73,28 (CH₂) ; 69,32 (CH₂) ; 68,84 (CH₂) ; 68,23 (CH₂) ; 64,50 (CH₂) ; 53,02 (CH₂) ; 34,79 (CH) ; 33,53 (CH₂) ; 33,36 (CH₂) ; 31,92 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,37 (CH₂) ; 29,35 (CH₂) ; 29,11 (CH₂) ; 28,60 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 25,73 (CH₂) ; 25,66 (CH₂) ; 22,76 (CH₂) ; 21,06 (CH₂) ; 16,29 (CH₃) ; 13,96 (CH₃) ; 11,17 (CH₃).

MS (ESI(+)) :

Anal. calc. pour $C_{113}H_{132}N_6O_{20}$ (1894,31 g/mol) : C 71,65 ; H 7,02 ; N 4,44 ; trouvé : C 71,37 ; H 7,02 ; N 4,42.

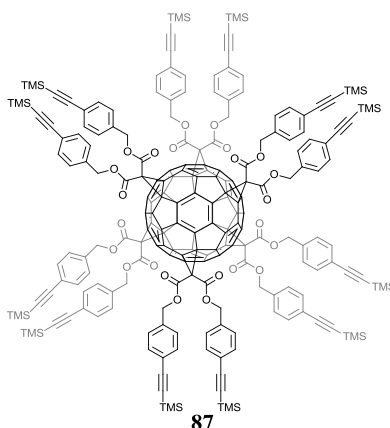


Du chlorure de malonyle (0,95 ml, 9,82 mmol) est additionné au goutte à goutte à une solution d'alcool 4-(triméthylsilyléthynyl)benzyle **85** commercial (4,02 g, 19,64 mmol) et de pyridine (1,52 ml, 19,64 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (200 ml) à 0 °C et sous argon. Après 1 heure à 0 °C, le mélange réactionnel est agité pendant 16 heures à température ambiante, filtré puis évaporé. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /hexane (3 : 2)) afin d'obtenir **86** sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 63 % (2,53 g, 0,55 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 300 MHz, $CDCl_3$) : 7,44 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 7,24 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 5,14 (s, 4H, CO_2CH_2) ; 3,47 (s, 2H, $O_2CCH_2CO_2$) ; 0,26 (s, 18H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, $CDCl_3$) : 166,00 (C_q) ; 135,40 (C_q) ; 132,10 (CH) ; 128,00 (C_q) ; 123,30 (CH) ; 104,50 (C_q) ; 94,90 (C_q) ; 66,70 (CH_2) ; 41,40 (CH_2) ; -0,10 (CH_3).

IR : 2175 ($C\equiv C$) ; 1743 (CO esters).

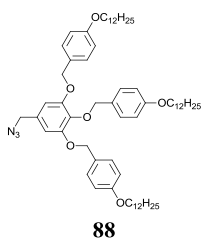


De la DBU (0,27 ml, 1,80 mmol) est ajoutée à la seringue à une solution de C_{60} (65,00 mg, 0,09 mmol), de malonate **86** (430,00 mg, 0,90 mmol) et de CBr_4 (3,00 g, 9,02 mmol) dans de l'ODCB (20 ml) maintenue sous argon. Après 72 heures d'agitation à température ambiante. Le milieu réactionnel est filtré sur silice (CH_2Cl_2) et le solvant évaporé. Le brut est purifié par

CC (éluant : CH₂Cl₂/hexane (1 : 1)) afin d'obtenir l'hexaadduit **87** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 56 % (180,00 mg, 0,30 mmol).

IR (KBr) : 2180 (C≡C) ; 1748 (CO esters).

UV-VIS (CH₂Cl₂) : λ_{max} et (ε en l · mol⁻¹ · cm⁻¹) = 254 nm (373 000) ; 266 nm (339 700) ; 278 nm (sh, 154 200) ; 288 nm (sh, 111 200) ; 298 nm (sh, 76 500) ; 319 nm (sh, 51 500) ; 338 nm (sh, 37 700).



Une solution de **9** (1,99 g, 1,92 mmol) et de NaN₃ (0,25 g, 3,84 mmol) dans du DMF est agitée à 70 °C durant 24 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et dilué dans de l'eau. La solution est extraite au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après précipitation dans le MeOH, **88** est obtenu sous la forme d'un solide grisâtre avec un rendement de 97 % (1,87 g, 1,86 mmol).

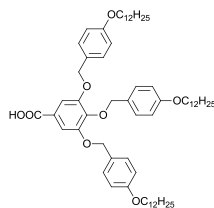
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,34 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,23 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,90 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,62 (s, 2H, H_{arom.}) ; 5,01 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,89 (s, 2H, OCH₂Ar) ; 4,26 (s, 2H, ArCH₂N₃) ; 3,97 (t, 4H, ArOCH₂) ; 3,92 (t, 2H, ArOCH₂) ; 1,81-1,71 (m, 6H, ArOCH₂CH₂) ; 1,48-1,27 (m, 54H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 9H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 159,25 (C_q) ; 153,18 (C_q) ; 130,25 (CH) ; 129,42 (CH) ; 128,88 (C_q) ; 114,49 (CH) ; 114,05 (CH) ; 107,52 (CH) ; 71,05 (CH₂) ; 68,21 (CH₂) ; 68,09 (CH₂) ; 55,10 (CH₂) ; 32,02 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,39 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 26,13 (CH₂) ; 22,79 (CH₂) ; 13,97 (CH₃).

IR (KBr) : 2101 (N₃).

MS (ESI (+)) : 1026,73 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₆₄H₉₇N₃O₆ (1004,49 g/mol) : C 76,53 ; H 9,73 ; N 4,18 ; trouvé : C 76,34 ; H 9,52 ; N 4,20.



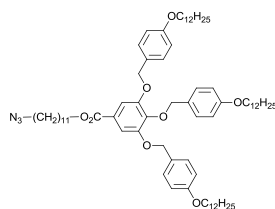
89

Du KOH (0,56 g, 9,92 mmol) et **7** (1,00 g, 0,99 mmol) sont dissous dans un mélange EtOH/THF (1 : 3). La solution est chauffée à reflux pendant 3 heures 30 minutes. Après évaporation du THF, la solution est filtrée, et le précipité est dissous dans du CH₂Cl₂. La solution est acidifiée à pH = 1 par une solution de HCl 0,5 M. La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après précipitation dans le MeOH, **89** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78 % (0,76 g, 0,77 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,42 (s, 2H, H_{arom.}) ; 7,35 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,23 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,91 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,75 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,05 (s, 4H, OCH₂Ar) ; 4,99 (s, 2H, OCH₂Ar) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂CH₂) ; 3,92 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,82-1,74 (m, 6H, OCH₂CH₂) ; 1,50-1,27 (m, 54H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 9H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 169,86 (C_q) ; 159,32 (C_q) ; 159,21 (C_q) ; 152,78 (C_q) ; 143,00 (C_q) ; 130,27 (CH) ; 129,47 (CH) ; 128,54 (C_q) ; 123,96 (C_q) ; 114,52 (CH) ; 114,08 (CH) ; 109,31 (CH) ; 74,73 (CH₂) ; 71,07 (CH₂) ; 68,20 (CH₂) ; 68,10 (CH₂) ; 32,01 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 29,38 (CH₂) ; 26,13 (CH₂) ; 22,78 (CH₂) ; 13,96 (CH₃).

MS (ESI(-)) : 991,53 [M-H]⁻.



90

Une solution de **89** (690,00 mg, 0,70 mmol) et de 1-azidoundécane-11-ol (149,32 mg, 0,70 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec est refroidie à 0 °C. Ensuite sont ajoutés dans l'ordre suivant : du DPTS (205,99 mg, 0,70 mmol), une pointe de spatule de 4-ppy et de l'EDC (130,40 mg, 0,11

ml, 0,84 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. La solution est extraite au CH_2Cl_2 , et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2). Après précipitation dans le MeOH, **90** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement 56 % (459,70 mg, 0,39 mmol).

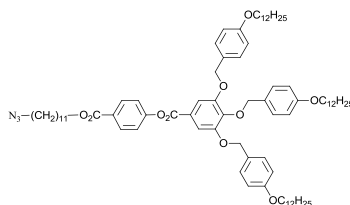
RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,35 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,22 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,90 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,75 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,04 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 4,96 (s, 2H, OCH_2Ar) ; 4,25 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 3,24 (t, 2H, CH_2N_3) ; 1,81-1,71 (m, 8H, OCH_2CH_2 et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 1,59-1,55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) ; 1,50-1,27 (m, 68H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (t, 9H, CH_2CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 159,29 (C_q) ; 152,66 (C_q) ; 130,27 (CH) ; 129,47 (CH) ; 128,68 (C_q) ; 114,50 (CH) ; 114,06 (CH) ; 108,71 (CH) ; 74,68 (CH_2) ; 71,02 (CH_2) ; 68,19 (CH_2) ; 68,09 (CH_2) ; 51,61 (CH_2) ; 32,02 (CH_2) ; 29,76 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,57 (CH_2) ; 29,53 (CH_2) ; 29,52 (CH_2) ; 29,44 (CH_2) ; 29,38 (CH_2) ; 29,24 (CH_2) ; 28,90 (CH_2) ; 26,79 (CH_2) ; 26,15 (CH_2) ; 22,80 (CH_2) ; 13,98 (CH_3).

IR (KBr) : 2096 (N_3) ; 1709 (CO ester).

MS (ESI(+)) : 1210,80 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 1226,60 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{75}\text{H}_{117}\text{N}_3\text{O}_8$ (1188,75 g/mol) : C 75,78 ; H 9,92 ; N 3,53 ; trouvé : C 76,06 ; H 9,96 ; N 3,33.



91

Une solution de **89** (720,00 mg, 0,73 mmol), de **38** (243,40 mg, 0,73 mmol), de DPTS (214,82 mg, 0,73 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec est refroidie à 0 °C. De l'EDC (136,61 mg, 0,16 ml, 0,88 mmol) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. La solution est extraite au CH_2Cl_2 , et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2), et le composé **91** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 86 % (818,90 mg, 0,63 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,11 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,52 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,36 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,30 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,24 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,91 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,08 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,02 (s, 2H, OCH_2Ar) ; 4,31 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 3,97 (t, 4H,

OCH₂CH₂) ; 3,93 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 3,25 (t, 2H, CH₂N₃) ; 1,81-1,73 (m, 8H, OCH₂CH₂ et CH₂CH₂CO₂) ; 1,60-1,55 (m, 2H, CH₂CH₂N₃) ; 1,50-1,28 (m, 68H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 9H, CH₂CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,78 (C_q) ; 164,34 (C_q) ; 159,37 (C_q) ; 159,25 (C_q) ; 154,75 (C_q) ; 154,38 (C_q) ; 152,91 (C_q) ; 143,14 (C_q) ; 131,06 (CH) ; 130,31 (CH) ; 129,53 (CH) ; 129,47 (C_q) ; 128,51 (C_q) ; 128,40 (C_q) ; 123,97 (C_q) ; 121,88 (CH) ; 114,55 (CH) ; 114,11 (CH) ; 109,46 (CH) ; 74,77 (CH₂) ; 71,20 (CH₂) ; 68,23 (CH₂) ; 68,12 (CH₂) ; 65,33 (CH₂) ; 51,63 (CH₂) ; 32,03 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,69 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,43 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 29,39 (CH₂) ; 29,36 (CH₂) ; 29,23 (CH₂) ; 28,91 (CH₂) ; 28,82 (CH₂) ; 26,80 (CH₂) ; 26,15 (CH₂) ; 26,14 (CH₂) ; 26,13 (CH₂) ; 22,80 (CH₂) ; 13,98 (CH₃).

IR (KBr) : 2096 (N₃), 1739 + 1723 (CO ester).

MS (ESI(+)) : 1330,67 [M+Na]⁺.

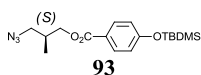
Anal. calc. pour C₈₂H₁₂₁N₃O₁₀ (1308,85 g/mol) : C 75,25 ; H 9,32 ; N 3,21 ; trouvé : C 75,27 ; H 9,46 ; N 3,08.



Une solution de R-(-)-3-bromo-2-méthyl-1-propanol (2,00 g, 13,07 mmol) et de NaN₃ (1,70 g, 26,14 mmol) dans du DMF (50 ml) est chauffée à reflux durant 24 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel, de l'eau est ajoutée afin de détruire l'excès de NaN₃. La solution est ensuite extraite au CH₂Cl₂, et la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. L'azoture **92** est obtenu sous la forme d'une huile avec un rendement de 43 % (0,64 g, 5,57 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 3,60 et 3,54 (2dd, système AB énantiotope, 2H, CH₂OH) ; 3,36 et 3,32 (2dd, système AB énantiotope, CH₂N₃) ; 1,94 (oct, 1H, C*H) ; 0,97 (d, 3H, C*CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 65,55 (CH₂) ; 54,86 (CH₂) ; 36,09 (CH) ; 14,67 (CH₃).

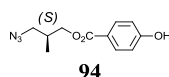


Une solution de **36** (1,41 g, 5,57 mmol), de **92** (0,64 g, 5,57 mmol) et de DPTS (1,64 g, 5,57 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) est refroidie à 0 °C. De l'EDC (1,18 ml, 1,04 g, 6,68 mmol) est ensuite ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. Après extraction dans le CH₂Cl₂, la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **93** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 57 % (1,11 g, 3,17 mmol)

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,94 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,87 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,24 et 4,20 (2dd, système AB énantiotope, 2H, CH₂O₂C) ; 3,43 et 3,34 (2dd, système AB énantiotope, CH₂N₃) ; 2,21 (oct, 1H, C*H) ; 1,09 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,99 (s, 9H, ArOSiC(CH₃)₃) ; 0,23 (s, 6H, ArOSi(CH₃)₂).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,36 (C_q) ; 160,43 (C_q) ; 131,76 (CH) ; 123,25 (C_q) ; 120,12 (CH) ; 66,49 (CH₂) ; 54,70 (CH₂) ; 33,68 (CH) ; 25,81 (CH₃) ; 18,47 (C_q) ; 15,01 (CH₃) ; -4,16 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 372,30 [M+Na]⁺.

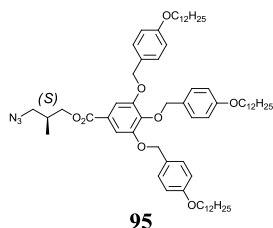


Le composé **93** (0,84 g, 2,40 mmol) est dissous dans du THF (90 ml) et une solution de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O (4,02 g, 16,82 mmol) dans de l'eau (10 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité 24 heures à 50 °C. Le THF est ensuite évaporé et le produit filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau. Le phénol **94** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement quantitatif (0,56 g, 2,40 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,95 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,31 (bs, 1H, OH) ; 4,26 et 4,21 (2dd, système AB énantiotope, 2H, CH₂O₂C) ; 3,43 et 3,36 (2dd, système AB énantiotope, CH₂N₃) ; 2,22 (oct, 1H, C*H) ; 1,09 (d, 3H, C*CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,54 (C_q) ; 159,43 (C_q) ; 131,07 (CH) ; 121,42 (C_q) ; 114,45 (CH) ; 65,56 (CH₂) ; 53,58 (CH₂) ; 32,57 (CH) ; 13,92 (CH₃).

MS (ESI(-)) : 234,10 [M-H]⁻.



Une solution de **89** (1,50 g, 1,51 mmol), de **92** (0,17 g, 1,51 mmol) et de DPTS (0,44 g, 1,51 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) est refroidie à 0 °C. De l'EDC (0,32 ml, 0,28 g, 1,81 mmol) est ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit. Après extraction dans le CH₂Cl₂, la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans l'EtOH, **95** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 91 % (1,50 g, 1,38 mmol).

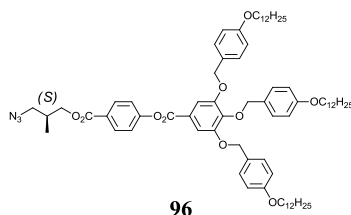
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,34 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,33 (s, 2H, H_{arom.}) ; 7,23 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,90 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,75 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,05 (s, 4H, ArOCH₂) ; 4,98 (s, 2H, ArOCH₂) ; 4,21 et 4,17 (2dd, système AB énantiotope, 2H, CH₂O₂C) ; 3,96 (t, 4H, OCH₂) ; 3,92 (t, 2H, OCH₂) ; 3,38 et 3,34 (2dd, système AB énantiotope, CH₂N₃) ; 2,20 (oct, 1H, C*H) ; 1,81-1,72 (m, 6H, OCH₂CH₂) ; 1,49-1,42 (m, 6H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1,35-1,27 (m, 48H, H_{aliph.}) ; 1,06 (d, 3H, C*CH₃) ; 0,88 (t, 9H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,34 (C_q) ; 159,79 (C_q) ; 159,70 (C_q) ; 153,19 (C_q) ; 142,88 (C_q) ; 130,77 (CH) ; 130,06 (C_q) ; 129,89 (CH) ; 129,15 (C_q) ; 125,59 (C_q) ; 115,01 (CH) ; 114,57 (CH) ; 109,31 (CH) ; 75,19 (CH₂) ; 71,55 (CH₂) ; 68,69 (CH₂) ; 68,60 (CH₂) ; 67,22 (CH₂) ; 55,07 (CH₂) ; 33,95 (CH₂) ; 32,51 (CH₂) ; 30,26 (CH₂) ; 30,23 (CH₂) ; 30,20 (CH₂) ; 30,19 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 30,01 (CH₂) ; 29,94 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,88 (CH₂) ; 26,62 (CH₂) ; 23,27 (CH₂) ; 15,13 (CH₃) ; 14,45 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1112,80 [M+Na]⁺.

IR : 2097 (N₃) ; 1702 + 1614 (CO ester).

Anal. calc. pour C₆₈H₁₀₃N₃O₈ (1090,56 g/mol) : C 74,89 ; H 9,52 ; N 3,85 ; trouvé : C 75,09 ; H 9,48 ; N 3,72.



Une solution de **94** (0,43 g, 1,81 mmol), de **89** (1,80 g, 1,81 mmol) et de DPTS (0,53 g, 1,81 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) est refroidie à 0 °C. De l'EDC (0,39 ml, 0,34 g, 2,17 mmol) est ensuite ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. Après extraction dans le CH_2Cl_2 , la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2). Le composé **96** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 71 % (1,56 g, 1,29 mmol).

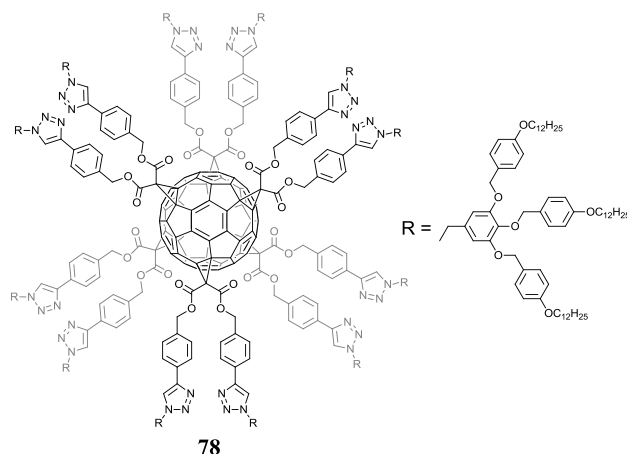
RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,12 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,52 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,36 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,31 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,24 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,91 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,08 (s, 4H, ArOCH_2) ; 5,02 (s, 2H, ArOCH_2) ; 4,28 et 4,17 (2dd, système AB énantiotope, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2) ; 3,45 et 3,39 (2dd, système AB énantiotope, CH_2N_3) ; 2,24 (oct, 1H, C^*H) ; 1,81-1,73 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,49-1,41 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,35-1,27 (m, 48H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 1,10 (d, 3H, C^*CH_3) ; 0,88 (t, 9H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,03 (C_q) ; 164,81 (C_q) ; 159,85 (C_q) ; 159,73 (C_q) ; 155,43 (C_q) ; 153,39 (C_q) ; 143,63 (C_q) ; 130,77 (CH) ; 130,06 (C_q) ; 129,89 (CH) ; 129,15 (C_q) ; 125,59 (C_q) ; 115,01 (CH) ; 114,57 (CH) ; 109,31 (CH) ; 75,19 (CH_2) ; 71,55 (CH_2) ; 68,69 (CH_2) ; 68,60 (CH_2) ; 67,22 (CH_2) ; 55,07 (CH_2) ; 33,95 (CH_2) ; 32,51 (CH_2) ; 30,26 (CH_2) ; 30,23 (CH_2) ; 30,20 (CH_2) ; 30,19 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 30,01 (CH_2) ; 29,94 (CH_2) ; 29,90 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 26,62 (CH_2) ; 23,27 (CH_2) ; 15,13 (CH_3) ; 14,45 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 1232,90 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

IR (KBr) : 2101 (N_3) ; 1729 (CO esters).

Anal. calc. pour $\text{C}_{75}\text{H}_{107}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (1210,67 g/mol) : C 74,41 ; H 8,91 ; N 3,47 ; trouvé : C 74,47 ; H 8,76 ; N 3,42.



Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,34 mg, $2,10 \cdot 10^{-3}$ mmol) et du NaAsc (1,20 mg, $6,00 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés à une solution de **87** (76,00 mg, $2,10 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de **88** (280,00 mg, 0,28 mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (1 ml). Une solution de TBAF (0,27 ml, 0,27 mmol) dans du THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16 heures. La fraction organique est diluée avec du CH_2Cl_2 , lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 :0,2)), suivie d'une SEC (Biobeads SX1, CH_2Cl_2) afin d'obtenir **78** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 64 % (64,00 mg, $4,00 \cdot 10^{-3}$ mmol).

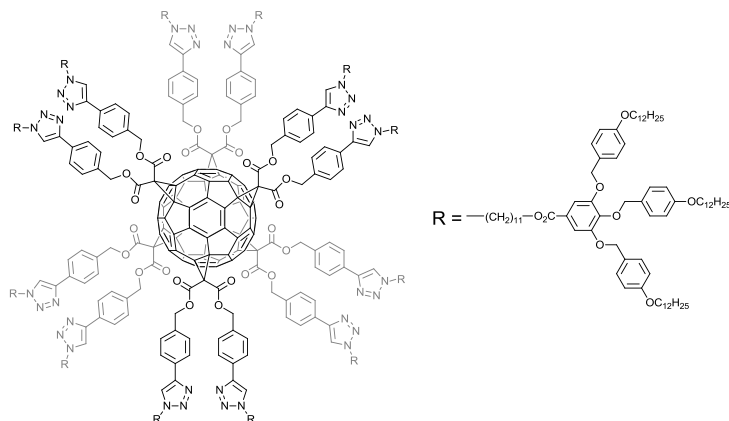
RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 7,77 (bs, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,68 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,17-7,25 (m, 96H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,81 (d, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,72 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,60 (s, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,33 (s, 24H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 5,20 (s, 24H, CO_2CH_2) ; 4,96-4,89 (m, 48H, OCH_2) ; 4,83-4,88 (m, 24H, OCH_2) ; 3,94-3,84 (m, 72H, OCH_2) ; 1,80-1,70 (m, 72H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,20 (m, 648H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (m, 108H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl_3) : 163,40 ; 158,95 ; 158,90 ; 153,30 ; 147,40 ; 146,00 ; 142,90 ; 141,00 ; 138,70 ; 134,20 ; 130,80 ; 130,10 ; 129,70 ; 129,40 ; 129,20 ; 129,10 ; 128,50 ; 126,50 ; 126,30 ; 125,70 ; 120,40 ; 114,30 ; 114,00 ; 107,70 ; 74,80 ; 71,00 ; 69,10 ; 68,30 ; 68,00 ; 54,10 ; 45,20 ; 31,90 ; 29,70 ; 29,60 ; 29,40 ; 29,30 ; 26,00 ; 22,70 ; 14,10.

IR : 1744 (CO esters).

UV-VIS (CH_2Cl_2) : λ_{max} et (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 269 nm (sh, 2 237 100) ; 278 nm (2 434 400) ; 326 nm (2200) ; 384 nm (16 400).

Anal. calc. pour $\text{C}_{972}\text{H}_{1248}\text{N}_{36}\text{O}_{96} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (14972,49 g/mol) : C 77,26 ; H 8,33 ; N 3,33 ; trouvé : C 77,14 ; H 8,03 ; N 3,15.



79

Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,19 mg, $1,20 \cdot 10^{-3}$ mmol) et du NaAsc (0,72 mg, $3,60 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés à une solution de **87** (45,00 mg, $1,20 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de **90** (195,00 mg, 0,16 mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (1 ml). Une solution de TBAF (0,17 ml, 0,17 mmol) dans du THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16 heures. La fraction organique est diluée avec du CH_2Cl_2 , lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 :0,2)), suivie d'une SEC (Biobeads SX1, CH_2Cl_2) afin d'obtenir **79** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 85 % (181,00 mg, $1,00 \cdot 10^{-2}$ mmol).

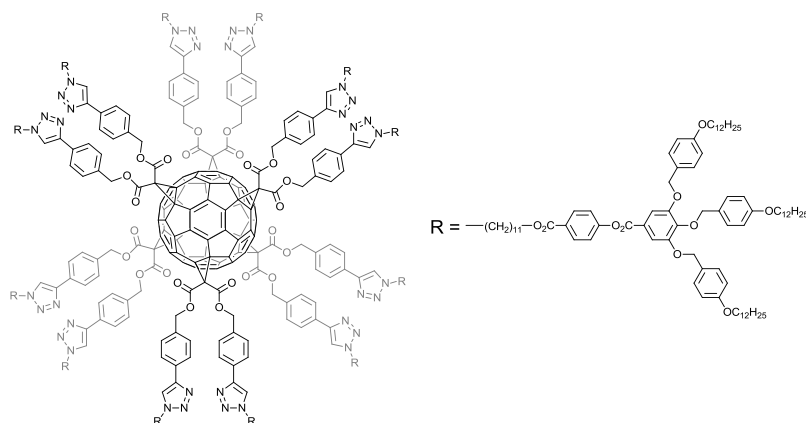
RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 7,84 (bs, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,70 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,35 (s, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,32 (m, 72H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,23 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,87 (d, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,74 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,24 (bs, 24H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 5,02 (s, 48H, CO_2CH_2) ; 4,98 (s, 24H, OCH_2) ; 4,40-4,30 (m, 24H, CO_2CH_2) ; 4,25 (t, 24H, OCH_2) ; 3,94 (t, 48H, OCH_2) ; 3,90 (t, 24H, OCH_2) ; 2,00-1,86 (m, 24H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,82-1,68 (m, 96H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,20 (m, 816H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,87 (t, 108H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl_3) : 166,20 ; 163,50 ; 159,00 ; 158,90 ; 152,60 ; 147,00 ; 146,00 ; 142,50 ; 141,10 ; 134,10 ; 131,00 ; 130,20 ; 129,50 ; 129,30 ; 129,10 ; 128,60 ; 125,80 ; 125,30 ; 120,10 ; 144,40 ; 114,10 ; 109,20 ; 74,70 ; 71,10 ; 69,10 ; 68,00 ; 67,90 ; 65,10 ; 54,10 ; 50,40 ; 45,20 ; 43,40 ; 31,90 ; 30,40 ; 30,10 ; 29,70 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,55 ; 29,50 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,10 ; 28,70 ; 26,90 ; 26,60 ; 26,10 ; 26,00 ; 22,70 ; 14,10.

IR : 1744 + 1713 (CO esters).

UV-VIS (CH_2Cl_2) : λ_{max} et (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 262 nm (sh, 449 700) ; 275 nm (sh, 368 400) ; 283 nm (sh, 269 600) ; 307 nm (sh, 88 700) ; 337 nm (sh, 35 600).

MS (MALDI-TOF (+)) : 16970,90 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



80

Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,18 mg, $9,80 \cdot 10^{-4}$ mmol) et du NaAsc (0,59 mg, $2,94 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés à une solution de **87** (35,00 mg, $9,80 \cdot 10^{-3}$ mmol) et de **91** (140,00 mg, 0,13 mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (1 ml). Une solution de TBAF (0,14 ml, 0,14 mmol) dans du THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16 heures. La fraction organique est diluée avec du CH_2Cl_2 , lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 :0,1)), suivie d'une SEC (Biobeads SX1, CH_2Cl_2) afin d'obtenir **80** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 89 % (192,00 mg, $1,00 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 8,12 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,87 (bs, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,72 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,51 (s, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (d, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,30-7,24 (m, 72H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,89 (d, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,77 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,25 (bs, 24H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 5,07 (s, 48H, CO_2CH_2) ; 4,05 (s, 24H, OCH_2) ; 4,42-4,35 (m, 24H, CO_2CH_2) ; 4,32 (t, 24H, OCH_2) ; 3,96 (t, 48H, OCH_2) ; 3,91 (t, 24H, OCH_2) ; 2,00-1,90 (m, 24H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,84-1,70 (m, 96H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,20 (m, 816H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,89 (t, 108H, CH_3).

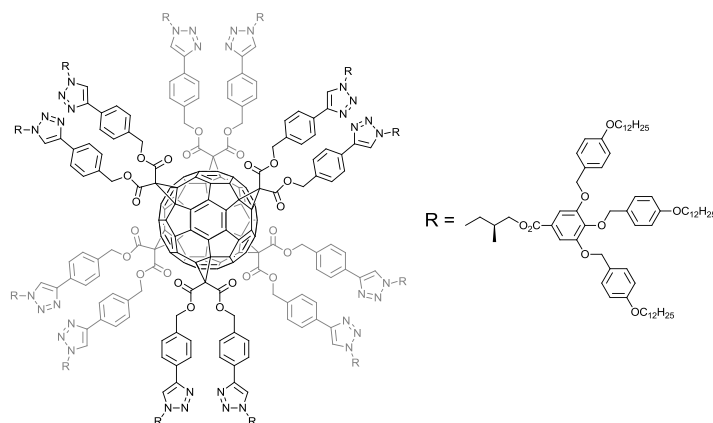
RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl_3) : 165,80 ; 164,20 ; 163,50 ; 159,10 ; 159,00 ; 154,60 ; 152,80 ; 147,00 ; 146,00 ; 143,40 ; 141,00 ; 138,10 ; 134,20 ; 131,10 ; 130,20 ; 129,35 ; 129,30 ; 129,10 ; 128,40 ; 128,10 ; 125,80 ; 123,70 ; 121,70 ; 120,10 ; 114,50 ; 114,10 ; 109,90 ; 74,70 ; 71,20 ; 69,10 ; 68,30 ; 68,05 ; 68,00 ; 65,20 ; 50,40 ; 45,30 ; 31,90 ; 30,30 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,55 ; 29,50 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,30 ; 29,00 ; 28,70 ; 26,50 ; 26,00 ; 25,90 ; 22,60 ; 14,00.

IR : 1737 + 1718 (CO esters).

UV-VIS (CH_2Cl_2) : λ_{max} et (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 275 nm (sh, 489 600) ; 282 nm (sh, 413 800) ; 308 nm (sh, 141 900) ; 336 nm (sh, 44 500).

MS (MALDI-TOF (+)) : 18408,20 $[\text{M}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{1170}\text{H}_{1536}\text{N}_{36}\text{O}_{144}$ (18408,87 g/mol) : C 76,34 ; H 8,41 ; N 2,74 ; trouvé : C 76,34 ; H 8,80 ; N 2,65.



81

Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,19 mg, $1,20 \cdot 10^{-3}$ mmol) et du NaAsc (0,72 mg, $3,60 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés à une solution de **87** (42,00 mg, $1,20 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de **95** (200,00 mg, 0,15 mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (1 ml). Une solution de TBAF (0,17 ml, 0,17 mmol) dans du THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16 heures. La fraction organique est diluée avec du CH_2Cl_2 , lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 :0,2)), suivie d'une SEC (Biobeads SX1, CH_2Cl_2) afin d'obtenir **81** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 63 % (98,00 mg, $6,20 \cdot 10^{-2}$ mmol).

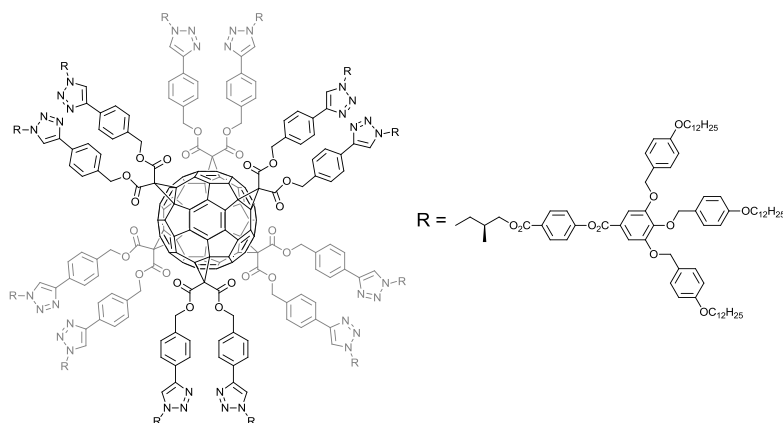
RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 7,98 (bs, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,78-7,65 (m, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (s, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,32-7,18 (m, 96H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,90-6,80 (m, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,78-6,70 (m, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,30-5,15 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 5,05-4,90 (m, 72H, CO_2CH_2 et OCH_2) ; 4,52-4,40 (m, 12H, OCH_2C^*) ; 4,38-4,15 (m, 36H, OCH_2 et OCH_2C^*) ; 3,95-3,85 (t, 72H, OCH_2) ; 2,70-2,54 (m, 12H, CH_2C^*) ; 1,80-1,68 (m, 72H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,18 (m, 648H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 1,01 (m, 36H, C^*CH_3) ; 0,87 (t, 108H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl_3) : 165,90 ; 163,40 ; 159,00 ; 152,60 ; 147,20 ; 146,00 ; 142,90 ; 141,00 ; 138,70 ; 134,30 ; 134,10 ; 130,80 ; 130,40 ; 130,20 ; 129,40 ; 129,20 ; 128,90 ; 128,50 ; 126,50 ; 125,90 ; 124,60 ; 121,00 ; 120,40 ; 114,40 ; 114,10 ; 109,30 ; 74,70 ; 71,10 ; 69,10 ; 68,30 ; 68,00 ; 67,90 ; 66,50 ; 66,30 ; 53,40 ; 53,10 ; 45,20 ; 34,30 ; 31,90 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,40 ; 29,30 ; 26,00 ; 22,70 ; 14,60 ; 14,10.

IR : 1744 + 1716 (CO esters).

UV-VIS (CH_2Cl_2) : λ_{max} et (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 263 nm (550 300) ; 275 nm (sh, 475 300) ; 282 nm (sh, 370 900) ; 297 nm (sh, 169 300) ; 338 nm (sh, 49 900).

Anal. calc. pour $\text{C}_{1002}\text{H}_{1320}\text{N}_{36}\text{O}_{120}$ (15789,37 g/mol) : C 76,22 ; H 8,43 ; N 3,19 ; trouvé : C 76,08 ; H 8,25 ; N 2,82.



82

Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,16 mg, $8,40 \cdot 10^{-4}$ mmol) et du NaAsc (0,50 mg, $2,52 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés à une solution de **87** (30,00 mg, $8,40 \cdot 10^{-3}$ mmol) et de **96** (133,00 mg, 0,11 mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (0,5 ml). Une solution de TBAF (0,12 ml, 0,12 mmol) dans du THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16 heures. La fraction organique est diluée avec du CH_2Cl_2 , lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 :0,2)), suivie d'une SEC (Biobeads SX1, CH_2Cl_2) afin d'obtenir **82** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 62 % (90,00 mg, $5,20 \cdot 10^{-3}$ mmol).

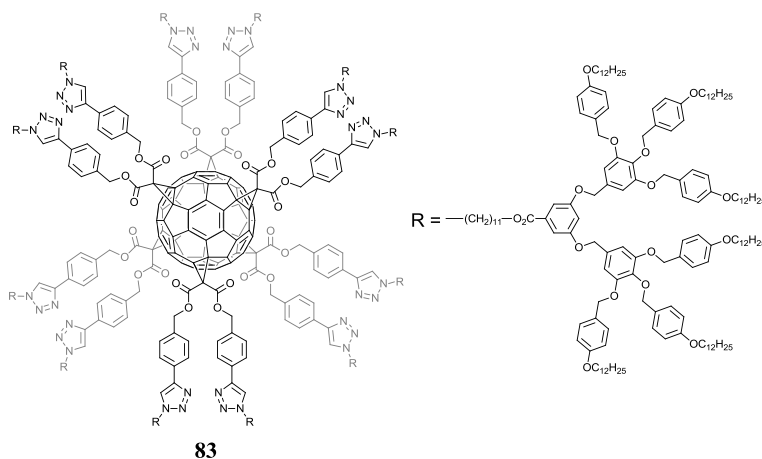
RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 8,11 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,01 (bs, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,80-7,68 (m, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,49 (s, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,36-7,20 (m, 120H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,88 (d, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,74 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,32-5,15 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 5,08-4,90 (m, 72H, CO_2CH_2 et OCH_2) ; 4,60-4,45 (m, 12H, OCH_2C^*) ; 4,40-4,20 (m, 36H, OCH_2 et OCH_2C^*) ; 4,00-3,85 (t, 72H, OCH_2) ; 2,72-2,55 (m, 12H, CH_2C^*) ; 1,82-1,70 (m, 72H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,20 (m, 648H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 1,07 (m, 36H, C^*CH_3) ; 0,87 (t, 108H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl_3) : 165,50 ; 164,20 ; 163,40 ; 159,10 ; 159,00 ; 154,90 ; 152,80 ; 147,20 ; 145,90 ; 143,40 ; 142,90 ; 141,00 ; 138,70 ; 134,30 ; 134,10 ; 131,20 ; 130,80 ; 130,20 ; 129,30 ; 129,10, 128,90 ; 128,30 ; 127,40 ; 126,50 ; 125,90 ; 123,60 ; 121,90 ; 121,10 ; 120,50 ; 114,40 ; 114,10 ; 109,80 ; 74,80 ; 71,20 ; 69,00 ; 68,30 ; 68,00 ; 67,90 ; 66,50 ; 66,40 ; 66,30 ; 53,00 ; 45,20 ; 34,30 ; 31,90 ; 29,70 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,30 ; 26,00 ; 22,60 ; 14,60 ; 14,10.

IR : 1733 (CO esters).

UV-VIS (CH_2Cl_2) : λ_{max} et (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 275 nm (sh, 516 800) ; 282 nm (sh, 435 900) ; 297 nm (sh, 225 000) ; 336 nm (sh, 49 600).

Anal. calc. pour $\text{C}_{1086}\text{H}_{1368}\text{N}_{36}\text{O}_{144}$ (17230,64 g/mol) : C 75,70 ; H 8,00 ; N 2,93 ; trouvé : C 75,47 ; H 7,84 ; N 2,67.



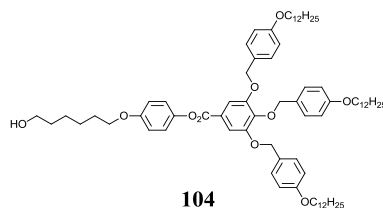
Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,13 mg, $7,00 \cdot 10^{-4}$ mmol) et du NaAsc (0,42 mg, $2,10 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés à une solution de **87** (25,00 mg, $7,00 \cdot 10^{-3}$ mmol) et de **14** (200,00 mg, $8,80 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (0,5 ml). Une solution de TBAF (98,00 μl , $9,80 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans du THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16 heures. La fraction organique est diluée avec du CH_2Cl_2 , lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 : 0,15)), suivie d'une SEC (Biobeads SX1, CH_2Cl_2) afin d'obtenir **83** sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 66 % (137,00 mg, $4,60 \cdot 10^{-3}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 7,86 (bs, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,71 (d, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,35-7,25 (m, 192H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,87 (d, 96H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,80-6,70 (m, 108H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,38-5,12 (bs, 24H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 5,00 (bs, 96H, CO_2CH_2 et OCH_2) ; 4,92 (bs, 96H, OCH_2) ; 4,40-4,24 (m, 48H, OCH_2) ; 3,98-3,86 (m, 144H, OCH_2) ; 2,00-1,86 (m, 24H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,85-1,70 (m, 168H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,20 (m, 1464H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,89 (t, 216H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl_3) : 166,20 ; 163,50 ; 159,70 ; 158,90 ; 158,80 ; 153,10 ; 147,00 ; 146,00 ; 143,00 ; 141,00 ; 138,40 ; 134,10 ; 132,60 ; 132,40 ; 132,30 ; 131,70 ; 131,00 ; 130,30 ; 130,20 ; 130,05 ; 130,00 ; 129,90 ; 129,50 ; 129,30 ; 129,20 ; 128,80 ; 128,10 ; 126,50 ; 125,70 ; 120,10 ; 119,50 ; 114,60 ; 114,40 ; 114,10 ; 108,90 ; 108,40 ; 107,40 ; 106,60 ; 74,80 ; 71,10 ; 70,50 ; 69,20 ; 68,30 ; 68,00 ; 67,90 ; 65,30 ; 50,40 ; 45,20 ; 31,90 ; 30,40 ; 30,10 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,30 ; 29,10 ; 28,70 ; 26,90 ; 26,10 ; 26,00 ; 22,70 ; 14,10.

IR : 1743 + 1717 (CO esters).

UV-VIS (CH_2Cl_2) : λ_{max} et (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 275 nm (sh, 444 100) ; 282 nm (sh, 362 200) ; 317 nm (sh, 130 000) ; 341 nm (sh, 71 400).



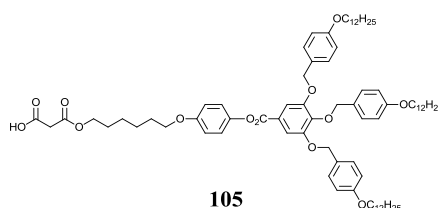
A une solution de **13** (130,00 mg, 0,63 mmol), de **89** (630,00 mg, 0,63 mmol) et de DPTS (190,00 mg, 0,63 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,14 ml, 120,00 mg, 0,76 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage du milieu réactionnel avec de l'eau, la phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (3 : 1)). Après précipitation dans le MeOH, **104** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 70 % (520,00 mg, 0,44 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,50 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,36 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,24 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,09 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,93 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,91 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,77 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,07 (s, 4H, ArOCH_2) ; 5,01 (s, 2H, ArOCH_2) ; 3,98 (t, 2H, CH_2OAr) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2) ; 3,62 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,84-1,73 (m, 8H, OCH_2CH_2) , 1,62-1,57 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 1,51-1,26 (m, 58H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (t, 9H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,51 (C_q) ; 159,68 (C_q) ; 159,57 (C_q) ; 157,39 (C_q) ; 153,17 (C_q) ; 144,83 (C_q) ; 143,14 (C_q) ; 130,63 (CH) ; 129,85 (CH) ; 128,92 (C_q) ; 128,06 (C_q) ; 124,92 (C_q) ; 122,87 (CH) ; 115,41 (CH) ; 114,87 (CH) ; 114,43 (CH) ; 109,64 (CH) ; 75,07 (CH_2) ; 71,49 (CH_2) ; 68,81 (CH_2) ; 68,56 (CH_2) ; 68,45 (CH_2) ; 63,12 (CH_2) ; 33,21 (CH_2) ; 32,35 (CH_2) ; 30,10 (CH_2) ; 30,07 (CH_2) ; 30,04 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 26,48 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,28 (CH_2) ; 25,97 (CH_2) ; 23,13 (CH_2) ; 14,31 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 1207,80 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{76}\text{H}_{112}\text{O}_{10}$ (1185,71 g/mol) : C 76,99 ; H 9,52 ; trouvé : C 76,92 ; H 9,48.



Une solution de **104** (400,00 mg, 0,34 mmol) et d'acide de Meldrum (486,23 mg, 3,40 mmol) dans du toluène sec (100 ml) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le

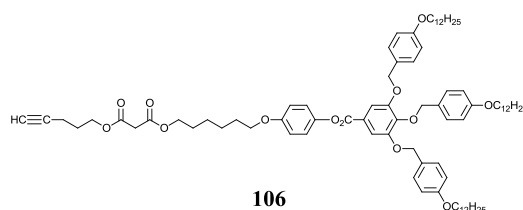
toluène, le résidu est précipité dans le MeOH. Le composé **105** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88 % (375,00 mg, 0,30 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,50 (s, 2H, H_{arom.}) ; 7,36 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,09 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,93 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,91 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,76 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,07 (s, 4H, ArOCH₂) ; 5,01 (s, 2H, ArOCH₂) ; 4,21 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 3,98 (t, 2H, CH₂OAr) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 3,92 (t, 2H, OCH₂) ; 3,41 (s, 2H, HOOCCH₂CO₂) ; 1,82-1,68 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1,55-1,27 (m, 58H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 9H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 168,90 (C_q) ; 167,16 (C_q) ; 165,27 (C_q) ; 159,33 (C_q) ; 157,00 (C_q) ; 152,83 (C_q) ; 130,30 (CH) ; 129,52 (CH) ; 128,56 (C_q) ; 122,56 (CH) ; 115,08 (CH) ; 114,52 (CH) ; 114,08 (CH) ; 109,26 (CH) ; 74,74 (CH₂) ; 71,13 (CH₂) ; 68,30 (CH₂) ; 68,21 (CH₂) ; 68,10 (CH₂) ; 66,28 (CH₂) ; 39,49 (CH₂) ; 32,02 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,41 (CH₂) ; 29,39 (CH₂) ; 29,15 (CH₂) ; 28,39 (CH₂) ; 26,13 (CH₂) ; 25,69 (CH₂) ; 25,58 (CH₂) ; 13,97 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1293,80 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₇₉H₁₁₄O₁₃ (1271,74 g/mol) : C 74,61 ; H 9,04 ; trouvé : C 74,55 ; H 9,27.



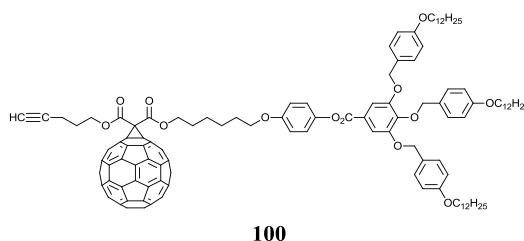
A une solution de **105** (250,00 mg, 0,19 mmol), de 4-pentyn-1-ol (0,02 ml, 15,90 mg, 0,19 mmol) et de DPTS (55,93 mg, 0,19 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,04 ml, 37,72 mg, 0,23 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage du milieu réactionnel avec de l'eau, la phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans le MeOH, **106** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79 % (200,00 mg, 0,15 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,50 (s, 2H, H_{arom.}) ; 7,36 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,09 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,93 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,91 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,76 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,07 (s, 4H, ArOCH₂) ; 5,01 (s, 2H, ArOCH₂) ; 4,23 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,15 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 3,98 (t, 2H, CH₂OAr) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 3,92 (t, 2H, OCH₂) ; 3,38 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 2,29 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,01 (t, 1H, HC≡C) ; 1,86 (quint, 2H, C≡CCH₂CH₂) ; 1,82-1,66 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1,50-1,28 (m, 58H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 9H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,94 (C_q) ; 165,50 (C_q) ; 159,68 (C_q) ; 159,56 (C_q) ; 157,36 (C_q) ; 153,17 (C_q) ; 144,84 (C_q) ; 130,63 (CH) ; 129,85 (CH) ; 128,92 (C_q) ; 124,92 (C_q) ; 122,88 (CH) ; 115,40 (CH) ; 114,87 (CH) ; 114,43 (CH) ; 109,63 (CH) ; 75,07 (CH₂) ; 71,49 (CH₂) ; 69,19 (CH) ; 68,72 (CH₂) ; 68,55 (CH₂) ; 68,45 (CH₂) ; 65,88 (CH₂) ; 64,26 (CH₂) ; 41,98 (CH₂) ; 32,35 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,07 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,85 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 28,86 (CH₂) ; 27,91 (CH₂) ; 26,48 (CH₂) ; 26,47 (CH₂) ; 26,09 (CH₂) ; 26,03 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 15,41 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 1360.00 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₈₄H₁₂₀O₁₃ (1337,84 g/mol) : C 75,41 ; H 9,04 ; trouvé : C 75,45 ; H 9,04.



A une solution de C₆₀ (26,91 mg, 3,74 · 10⁻² mmol), I₂ (11,40 mg, 4,49 · 10⁻² mmol) et de **106** (50,00 mg, 3,74 · 10⁻² mmol) dans du toluène sec (60 ml) est ajoutée de la DBU (0,01 ml, 11,39 mg, 7,48 · 10⁻² mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré à travers une fine couche de SiO₂ (CH₂Cl₂) et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par SEC (Biorad SX1, toluène) et précipité dans du MeOH afin d'obtenir **100** sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 78 % (60,00 mg, 2,92 · 10⁻² mmol).

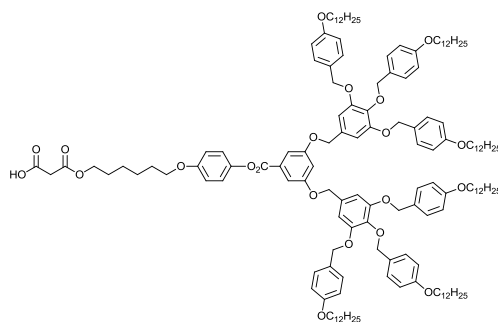
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,50 (s, 2H, H_{arom.}) ; 7,36 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,08 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,92 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,91 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,76 (d, 2H, H_{arom.}) ; 5,07 (s, 4H, ArOCH₂) ; 5,01 (s, 2H, ArOCH₂) ; 4,59 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,52 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 3,99 (t, 2H, CH₂OAr) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 3,92 (t, 2H, OCH₂) ; 2,43 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,08 (t, 1H, HC≡C) ; 2,07 (quint, 2H, C≡CCH₂CH₂) ; 1,94-1,73 (m, 10H, OCH₂CH₂) ; 1,59-1,27 (m, 58H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 9H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 145,91 (C_q) ; 145,88 (C_q) ; 145,67 (C_q) ; 145,59 (C_q) ; 145,55 (C_q) ; 145,28 (C_q) ; 145,09 (C_q) ; 145,02 (C_q) ; 144,87 (C_q) ; 144,29 (C_q) ; 143,49 (C_q) ; 143,41 (C_q) ; 143,40 (C_q) ; 142,62 (C_q) ; 141,39 (C_q) ; 139,44 (C_q) ; 139,41 (C_q) ; 130,63 (CH) ; 129,86 (CH) ; 128,91 (C_q) ; 124,92 (C_q) ; 122,91 (CH) ; 115,44 (CH) ; 114,91 (C_q) ; 114,87 (CH) ; 114,43 (CH) ; 109,63 (CH) ; 75,07 (CH₂) ; 72,17 (C_q) ; 71,50 (CH₂) ; 69,71 (CH) ; 68,68 (CH₂) ; 68,56 (CH₂) ; 68,45 (CH₂) ; 67,88 (CH₂) ; 66,16 (CH₂) ; 32,35 (CH₂) ; 30,11 (CH₂) ; 30,07 (CH₂) ; 30,05 (CH₂) ; 29,88 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,78

(CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 28,98 (CH₂) ; 27,91 (CH₂) ; 26,47 (CH₂) ; 26,28 (CH₂) ; 26,11 (CH₂) ; 23,12 (CH₂) ; 15,58 (CH₃).

MS (ESI(+)) : 2078,70 [M+Na]⁺ ; 2094,70 [M+K]⁺.

Anal. calc. pour C₈₄H₁₂₀O₁₃ (1337,84 g/mol) : C 84,10 ; H 5,78 ; trouvé : C 83,81 ; H 5,81.

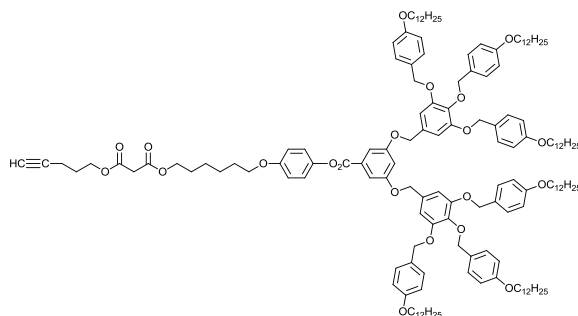


107

Une solution de **15** (0,52 g, 0,23 mmol) et d'acide de Meldrum (0,33 g, 2,30 mmol) dans du toluène sec (100 ml) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le toluène, le résidu est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **107** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96 % (0,51 mg, 0,22 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,44 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,23 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,11 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,93 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,89 (t, 1H, H_{arom.}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom.}) ; 6,77 (s, 4H, H_{arom.}) ; 6,74 (d, 4H, H_{arom.}) ; 5,03 (s, 4H, ArOCH₂) ; 5,00 (s, 8H, ArOCH₂) ; 4,89 (s, 4H, ArOCH₂) ; 4,21 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 3,98 (t, 2H, CH₂OAr) ; 3,95 (t, 8H, OCH₂) ; 3,91 (t, 4H, OCH₂) ; 3,42 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 1,84-1,68 (m, 16H, OCH₂CH₂) ; 1,54-1,27 (m, 112H, H_{aliph.}) ; 0,88 (t, 18H, CH₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,74 (C_q) ; 165,56 (C_q) ; 160,71 (C_q) ; 160,28 (C_q) ; 159,51 (C_q) ; 159,37 (C_q) ; 157,35 (C_q) ; 153,46 (C_q) ; 144,70 (C_q) ; 138,33 (C_q) ; 132,01 (C_q) ; 130,50 (CH) ; 130,28 (C_q) ; 129,70 (CH) ; 129,22 (C_q) ; 122,78 (CH) ; 115,41 (CH) ; 114,75 (CH) ; 114,34 (CH) ; 109,20 (CH) ; 107,96 (CH) ; 107,22 (CH) ; 75,04 (CH₂) ; 71,32 (CH₂) ; 70,90 (CH₂) ; 68,59 (CH₂) ; 68,48 (CH₂) ; 68,38 (CH₂) ; 66,60 (CH₂) ; 39,66 (CH₂) ; 32,30 (CH₂) ; 30,05 (CH₂) ; 30,02 (CH₂) ; 29,92 (CH₂) ; 29,88 (CH₂) ; 29,82 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,68 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 28,67 (CH₂) ; 26,42 (CH₂) ; 25,97 (CH₂) ; 25,86 (CH₂) ; 23,06 (CH₂) ; 14,25 (CH₃).



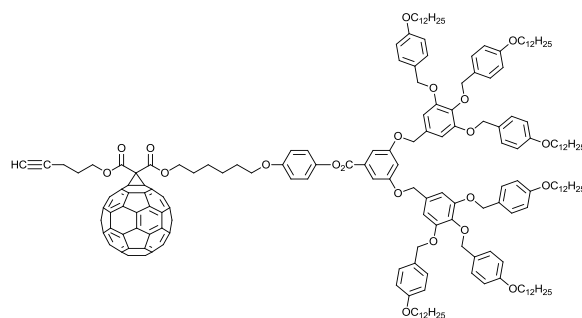
108

A une solution de **107** (400,00 mg, 0,17 mmol), de 4-pentyn-1-ol (0,02 ml, 14,30 mg, 0,17 mmol) et de DPTS (50,03 mg, 0,17 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,04 ml, 31,64 mg, 0,20 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO_4 , la phase organique est évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) puis précipité dans du MeOH. Le composé **108** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 77 % (310,00 mg, 0,13 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,26 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,14 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,95 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,90 (d+(t), 9H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,79 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,77 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,05 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,03 (s, 8H, OCH_2Ar) ; 4,91 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 4,25 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,17 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,99 (t, 2H, CH_2OAr) ; 3,97 (t, 8H, ArOCH_2) ; 3,94 (t, 4H, ArOCH_2) ; 3,39 ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 2,31 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,03 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,88 (quint, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$) ; 1,82-1,66 (m, 16H, OCH_2CH_2) ; 1,53-1,29 (m, 112H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,90 (t, 18H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,93 (C_q) ; 166,89 (C_q) ; 165,49 (C_q) ; 160,29 (C_q) ; 159,52 (C_q) ; 159,37 (C_q) ; 157,38 (C_q) ; 153,47 (C_q) ; 144,71 (C_q) ; 138,33 (C_q) ; 132,31 (C_q) ; 132,06 (C_q) ; 130,50 (CH) ; 130,40 (C_q) ; 130,38 (C_q) ; 130,35 (C_q) ; 130,29 (C_q) ; 129,78 (C_q) ; 129,70 (CH) ; 129,22 (C_q) ; 122,77 (CH) ; 115,38 (CH) ; 114,76 (CH) ; 114,34 (CH) ; 109,20 (CH) ; 107,93 (CH) ; 107,22 (CH) ; 83,30 (C_q) ; 75,04 (CH_2) ; 71,32 (CH_2) ; 70,89 (CH_2) ; 69,15 (CH_2) ; 68,67 (CH_2) ; 68,48 (CH_2) ; 68,38 (CH_2) ; 65,83 (CH_2) ; 64,21 (CH_2) ; 41,92 (CH_2) ; 32,31 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,02 (CH_2) ; 30,01 (CH_2) ; 29,82 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 28,81 (CH_2) ; 27,86 (CH_2) ; 26,43 (CH_2) ; 26,05 (CH_2) ; 25,99 (CH_2) ; 23,07 (CH_2) ; 15,34 (CH_2) ; 14,26 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 2443,66 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.



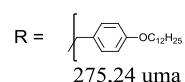
101

A une solution de C_{60} (49,06 mg, $6,81 \cdot 10^{-2}$ mmol), I_2 (18,88 mg, $7,44 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de **108** (150,00 mg, $6,20 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans du toluène sec (150 ml), est ajoutée de la DBU (18,50 μ l, 18,88 mg, 0,12 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré à travers une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé. Le résidu est purifié par SEC (Biorad SX1, toluène), puis précipité dans le MeOH. Le composé **101** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 41 % (80,00 mg, $2,55 \cdot 10^{-2}$ mmol).

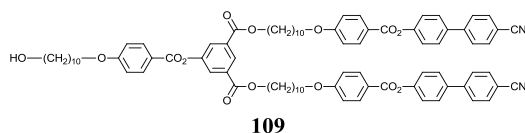
RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,44 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 7,33 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 7,25 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 7,12 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,93 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,89 (d+(t), 9H, $H_{arom.}$) ; 6,79 (s, 4H, $H_{arom.}$) ; 6,76 (d, 4H, $H_{arom.}$) ; 5,04 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,02 (s, 8H, OCH_2Ar) ; 4,90 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 4,60 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,53 (t, 2H, CH_2O_2C) ; 3,99 (t, 2H, CH_2OAr) ; 3,96 (t, 8H, $ArOCH_2$) ; 3,93 (t, 4H, $ArOCH_2$) ; 2,43 (td, 2H, $C\equiv CCH_2$) ; 2,09 (t, 1H, $HC\equiv C$) ; 2,08 (quint, 2H, $C\equiv CCH_2CH_2$) ; 1,92-1,73 (m, 16H, OCH_2CH_2), 1,47-1,28 (m, 112H, $H_{aliph.}$) ; 0,89 (t, 18H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,93 (C_q) ; 166,89 (C_q) ; 165,49 (C_q) ; 160,29 (C_q) ; 159,52 (C_q) ; 159,37 (C_q) ; 157,38 (C_q) ; 153,47 (C_q) ; 144,71 (C_q) ; 138,33 (C_q) ; 132,31 (C_q) ; 132,06 (C_q) ; 130,50 (CH) ; 130,40 (C_q) ; 130,38 (C_q) ; 130,35 (C_q) ; 130,29 (C_q) ; 129,78 (C_q) ; 129,70 (CH) ; 129,22 (C_q) ; 122,80 (CH) ; 115,43 (CH) ; 114,76 (CH) ; 114,34 (CH) ; 109,19 (CH) ; 107,24 (CH) ; 83,30 (C_q) ; 75,04 (CH_2) ; 71,32 (CH_2) ; 70,93 (CH_2) ; 70,91 (CH_2) ; 68,48 (CH_2) ; 68,38 (CH_2) ; 67,82 (CH_2) ; 66,75 (CH_2) ; 66,10 (CH_2) ; 32,31 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 30,01 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 28,93 (CH_2) ; 26,43 (CH_2) ; 23,07 (CH_2) ; 15,29 (CH_2) ; 14,26 (CH_3).

MS (MALDI(+)) : 2862,25 $[M-R]^+$; 2586,15 $[M-2R]^+$; 2311,95 $[M-3R]^+$.



Anal. calc. pour $C_{215}H_{220}O_{21} \cdot CH_2Cl_2$: C 80,44 ; H 6,94 ; trouvé : C 80,91 ; H 7,08.



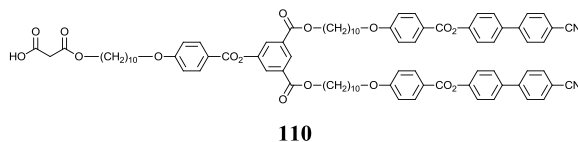
A une solution de **17** (0,41 g, 1,38 mmol), **22** (1,50 g, 1,38 mmol) et de DPTS (0,41 g, 1,38 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,29 ml, 0,26 g, 1,66 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO_4 , la phase organique est évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (10 : 0,3)), puis précipité dans du MeOH. Le composé **109** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 57 % (1,06 g, 0,77 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,14 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,13 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,05 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,76 et 7,73 (2d, système AB, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,67 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,33 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,00 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,99 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,35 (t, 4H, ArCO_2CH_2) ; 4,05 (t, 2H, CH_2OAr) ; 4,04 (t, 4H, CH_2OAr) ; 3,59 (q, 2H, CH_2OH) ; 3,42 (d, 1H, OH) ; 1,84-1,76 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,49-1,32 (m, 36H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,36 (C_q) ; 165,13 (C_q) ; 164,90 (C_q) ; 164,37 (C_q) ; 164,18 (C_q) ; 152,09 (C_q) ; 151,62 (C_q) ; 145,11 (C_q) ; 137,11 (C_q) ; 133,08 (CH) ; 132,89 (C_q) ; 132,69 (CH) ; 132,59 (CH) ; 128,70 (CH) ; 128,07 (CH) ; 127,94 (C_q) ; 127,52 (CH) ; 122,97 (CH) ; 121,67 (C_q) ; 121,19 (C_q) ; 119,22 (C_q) ; 114,84 (CH) ; 114,76 (CH) ; 111,44 (C_q) ; 68,91 (CH_2) ; 68,86 (CH_2) ; 66,17 (CH_2) ; 63,23 (CH_2) ; 33,29 (CH_2) ; 29,94 (CH_2) ; 29,89 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,04 (CH_2) ; 26,38 (CH_2) ; 26,34 (CH_2) ; 26,16 (CH_2).

MS (ESI(+)) : 1387,80 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{85}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{14}$ (1364,65 g/mol) : C 74,76 ; H 6,79 ; N 2,05 ; trouvé : C 74,49 ; H 6,74 ; N 2,07.



Une solution de **109** (800,00 mg, 0,59 mmol) et d'acide de Meldrum (844,32 mg, 5,90 mmol) dans du toluène sec (100 ml) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le toluène, le résidu est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le

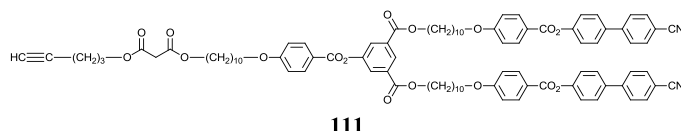
composé **110** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90 % (770,00 mg, 0,53 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,55 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,14 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,13 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,05 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,76 et 7,73 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,00 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 4H, H_{arom.}) ; 4,34 (t, 4H, ArCO₂CH₂) ; 4,18 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,05 (t, 2H, CH₂OAr) ; 4,04 (t, 4H, CH₂OAr) ; 3,43 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 1,84-1,75 (m, 12H, CH₂CH₂O) ; 1,48-1,33 (m, 36H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 169,58 (C_q) ; 166,76 (C_q) ; 165,33 (C_q) ; 164,31 (C_q) ; 164,15 (C_q) ; 152,09 (C_q) ; 151,62 (C_q) ; 144,94 (C_q) ; 137,10 (C_q) ; 133,03 (CH) ; 132,86 (C_q) ; 132,66 (CH) ; 132,55 (CH) ; 128,69 (CH) ; 128,03 (CH) ; 127,51 (C_q) ; 127,48 (CH) ; 122,92 (CH) ; 121,67 (C_q) ; 121,19 (C_q) ; 119,76 (C_q) ; 114,81 (CH) ; 114,73 (CH) ; 111,41 (C_q) ; 72,12 (CH₂) ; 68,85 (CH₂) ; 66,15 (CH₂) ; 32,07 (CH₂) ; 29,81 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,67 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,00 (CH₂) ; 26,35 (CH₂) ; 26,29 (CH₂) ; 26,16 (CH₂).

MS (ESI(-)) : 1449,80 [M-H]⁻.

Anal. calc. pour C₈₈H₉₄N₂O₁₇ · 1/3 CH₂Cl₂ : C 71,45 ; H 6,50 ; N 1,91 ; trouvé : C 72,19 ; H 6,56 ; N 1,87.



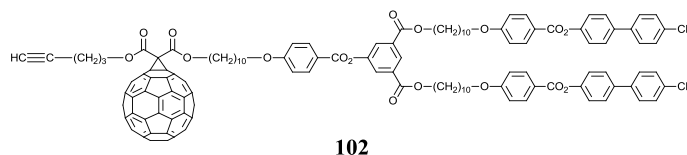
A une solution de **110** (600,00 mg, 0,41 mmol), de 4-pentyn-1-ol (0,03 ml, 37,94 mg, 0,45 mmol), de DPTS (121,63 mg, 0,41 mmol) et d'une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (101,51 mg, 0,49 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄, la phase organique est évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc (5 : 1)), puis précipité dans du MeOH. Le composé **111** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 84 % (520,00 mg, 0,34 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,55 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,14 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,13 (d, 4H, H_{arom.}) ; 8,04 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,73 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,67 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,00 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 4H, H_{arom.}) ; 4,34 (t, 4H, ArCO₂CH₂) ; 4,22 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,11 (t, 2H, CH₂O₂C) ; 4,05 (t, 2H, CH₂OAr) ; 4,04 (t, 4H, CH₂OAr) ; 3,35 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 2,28 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,01 (t, 1H, HC≡C) ; 1,86 (quint, 2H, HC≡CCH₂CH₂) ; 1,82-1,75 (m, 10H, CH₂CH₂O) ; 1,49-1,32 (m, 36H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,92 (C_q) ; 165,32 (C_q) ; 165,09 (C_q) ; 164,15 (C_q) ; 152,06 (C_q) ; 145,07 (C_q) ; 137,08 (C_q) ; 133,39 (C_q) ; 133,04 (CH) ; 132,86 (C_q) ; 132,65 (CH) ; 132,55 (CH) ; 128,66 (C_q) ; 128,03 (CH) ; 127,89 (C_q) ; 127,48 (CH) ; 123,39 (C_q) ; 122,92 (CH) ; 122,50 (C_q) ; 121,64 (C_q) ; 119,17 (C_q) ; 114,89 (CH) ; 114,80 (CH) ; 114,72 (CH) ; 111,41 (C_q) ; 69,12 (CH₂) ; 68,83 (CH₂) ; 66,12 (CH₂) ; 65,97 (CH₂) ; 64,19 (CH₂) ; 30,37 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,68 (CH₂) ; 29,64 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 29,04 (CH₂) ; 29,00 (CH₂) ; 28,84 (CH₂) ; 28,82 (CH₂) ; 26,34 (CH₂) ; 26,29 (CH₂).

MS (ESI(+)) : 1540,71 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₉₃H₁₀₀N₂O₁₇ (1516,70 g/mol) : C 73,59 ; H 6,64 ; N 1,85 ; trouvé : C 73,78 ; H 6,64 ; N 1,87.



A une solution de **111** (50,00 mg, 3,29 · 10⁻² mmol), C₆₀ (25,70 mg, 3,29 · 10⁻² mmol) et I₂ (10,02 mg, 3,29 · 10⁻² mmol) dans du toluène sec (50 ml), est ajoutée de la DBU (0,01 ml, 10,02x mg, 6,58 · 10⁻² mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO₂ (EtOAc) et évaporé. Le résidu est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène) et précipité dans du MeOH afin d'obtenir **102** sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 68 % (50,00 mg, 2,24 · 10⁻² mmol).

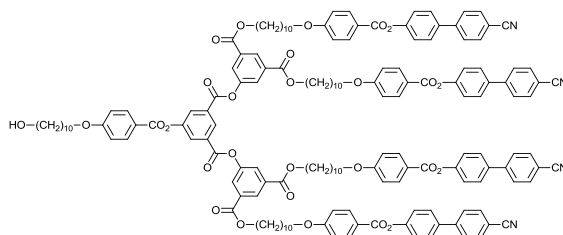
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,55 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,13 (d, 6H, H_{arom.}) ; 8,04 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,76 et 7,72 (2d, système AB, 8H, H_{arom.}) ; 7,68 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,32 (d, 4H, H_{arom.}) ; 6,99 (d, 6H, H_{arom.}) ; 4,59 (t, 2H, CH₂O₂C) ; 4,49 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,34 (t, 4H, ArCO₂CH₂) ; 4,04 (t, 6H, CH₂OAr) ; 2,41 (td, C≡CCH₂) ; 2,07 (t, 1H, HC≡C) ; 2,06 (quint, 2H, HC≡CCH₂CH₂) ; 1,86-1,75 (m, 12H, CH₂CH₂O) ; 1,51-1,29 (m, 36H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,32 (C_q) ; 165,19 (C_q) ; 165,08 (C_q) ; 164,15 (C_q) ; 152,07 (C_q) ; 145,52 (C_q) ; 145,22 (C_q) ; 145,07 (C_q) ; 145,04 (C_q) ; 145,02 (C_q) ; 144,99 (C_q) ; 144,95 (C_q) ; 144,21 (C_q) ; 143,46 (C_q) ; 143,36 (C_q) ; 143,34 (C_q) ; 142,83 (C_q) ; 142,57 (C_q) ; 142,54 (C_q) ; 142,50 (C_q) ; 142,23 (C_q) ; 141,56 (C_q) ; 141,45 (C_q) ; 141,33 (C_q) ; 141,25 (C_q) ; 137,07 (C_q) ; 134,70 (C_q) ; 133,64 (C_q) ; 133,07 (C_q) ; 133,04 (CH) ; 132,86 (C_q) ; 132,69 (CH) ; 132,55 (CH) ; 130,20 (C_q) ; 128,72 (C_q) ; 128,66 (CH) ; 128,52 (C_q) ; 128,03 (CH) ; 127,89 (C_q) ; 127,48 (CH) ; 126,61 (C_q) ; 126,11 (C_q) ; 125,86 (C_q) ; 125,40 (C_q) ; 122,93 (CH) ; 121,74 (C_q) ; 121,64 (C_q) ; 119,17 (C_q) ; 114,83 (CH) ; 114,80 (CH) ; 114,73 (CH) ; 111,41 (C_q) ; 103,42 (C_q) ; 68,86 (CH₂) ; 68,83 (CH₂) ; 66,16 (CH₂) ; 66,13 (CH₂) ; 65,55 (CH₂) ; 30,72 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,81 (CH₂) ; 29,69 (CH₂) ;

29,66 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,46 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 29,01 (CH₂) ; 26,34 (CH₂) ; 26,30 (CH₂).

MS (MALDI(+)) : 2258,71 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₁₅₃H₉₈N₂O₁₇ (2234,69 g/mol) : C 82,17 ; H 4,42 ; N 1,25 ; trouvé : C 81,92 ; H 4,49 ; N 1,30.6



112

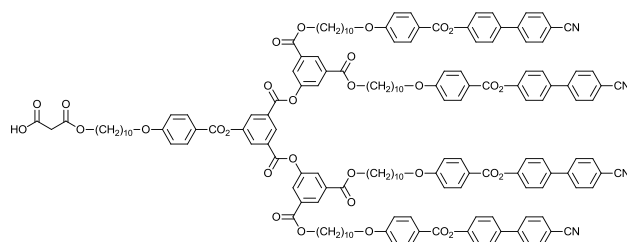
A une solution de **24** (1,50 g, 0,65 mmol), de **17** (0,23 g, 0,77 mmol) et de DPTS (0,20 g, 0,65 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (0,20 g, 0,98 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄, la phase organique est évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc (10 : 1)), puis précipité dans du MeOH. Le composé **112** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 93 % (1,57 g, 0,60 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,95 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,62 (t, 2H, H_{arom.}) ; 8,38 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,19 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,14 (d, 8H, H_{arom.}) ; 8,14 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,78 et 7,74 (2d, système AB, 16H, H_{arom.}) ; 7,69 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,35 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,04 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,00 (d, 8H, H_{arom.}) ; 4,38 (t, 8H, ArCO₂CH₂) ; 4,08 (t, 2H, CH₂OAr) ; 4,06 (t, 8H, CH₂OAr) ; 3,60 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,87-1,78 (m, 20H, CH₂CH₂O) ; 1,53-1,35 (m, 60H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,17 (C_q) ; 165,13 (C_q) ; 165,07 (C_q) ; 164,13 (C_q) ; 163,54 (C_q) ; 152,05 (C_q) ; 151,14 (C_q) ; 151,05 (C_q) ; 145,05 (C_q) ; 137,06 (C_q) ; 133,63 (C_q) ; 133,11 (C_q) ; 133,03 (CH) ; 132,77 (C_q) ; 132,54 (CH) ; 129,30 (C_q) ; 128,65 (CH) ; 128,02 (CH) ; 127,19 (CH) ; 122,92 (CH) ; 121,64 (C_q) ; 119,17 (C_q) ; 114,90 (CH) ; 114,71 (CH) ; 111,41 (C_q) ; 68,81 (CH₂) ; 66,23 (CH₂) ; 63,18 (CH₂) ; 60,38 (CH₂) ; 33,25 (CH₂) ; 30,33 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,68 (CH₂) ; 29,62 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,50 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,09 (CH₂) ; 28,99 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,30 (CH₂).

MS (MALDI(+)) : 2623,13 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₁₆₁H₁₆₂N₄O₂₈ · 1/3 CH₂Cl₂ : C 73,70 ; H 6,24 ; N 2,13 ; trouvé : C 73,74 ; H 6,38 ; N 2,29.



113

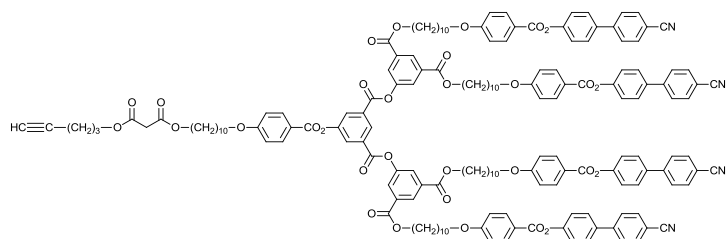
Une solution de **112** (1,00 g, 0,39 mmol) et d'acide de Meldrum (0,44 g, 3,84 mmol) dans du toluène sec (100 ml) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le toluène, le résidu est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **113** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 76 % (0,78 g, 0,29 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,92 (t, 1H, H_{arom.}) ; 8,59 (t, 2H, H_{arom.}) ; 8,35 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,16 (d, 2H, H_{arom.}) ; 8,14 (d, 8H, H_{arom.}) ; 8,13 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,75 et 7,71 (2d, système AB, 16H, H_{arom.}) ; 7,66 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,31 (d, 8H, H_{arom.}) ; 7,00 (d, 2H, H_{arom.}) ; 6,98 (d, 8H, H_{arom.}) ; 4,35 (t, 8H, ArCO₂CH₂) ; 4,17 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,05 (t, 2H, CH₂OAr) ; 4,03 (t, 8H, CH₂OAr) ; 3,41 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 1,82-1,75 (m, 20H, CH₂CH₂O) ; 1,47-1,32 (m, 60H, H_{aliph.}).

RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,15 (C_q) ; 165,08 (C_q) ; 164,13 (C_q) ; 163,55 (C_q) ; 163,24 (C_q) ; 161,04 (C_q) ; 152,05 (C_q) ; 151,27 (C_q) ; 151,05 (C_q) ; 145,05 (C_q) ; 137,08 (C_q) ; 133,13 (C_q) ; 133,11 (C_q) ; 133,03 (CH) ; 132,77 (C_q) ; 132,54 (CH) ; 129,31 (C_q) ; 128,65 (CH) ; 128,02 (CH) ; 127,19 (CH) ; 122,92 (CH) ; 121,64 (C_q) ; 119,17 (C_q) ; 114,90 (CH) ; 114,72 (CH) ; 111,40 (C_q) ; 69,70 (CH₂) ; 69,67 (CH₂) ; 68,82 (CH₂) ; 66,24 (CH₂) ; 62,32 (CH₂) ; 33,65 (CH₂) ; 30,33 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,82 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,67 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,54 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 28,99 (CH₂) ; 27,77 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,30 (CH₂).

MS (MALDI(+)) : 2709,96 [M+Na]⁺.

Anal. calc. pour C₁₆₄H₁₆₄N₄O₃₁ · ½ CH₂Cl₂ : C 72,33 ; H 6,16 ; N 2,05 ; trouvé : C 72,31 ; H 6,39 ; N 2,15.



114

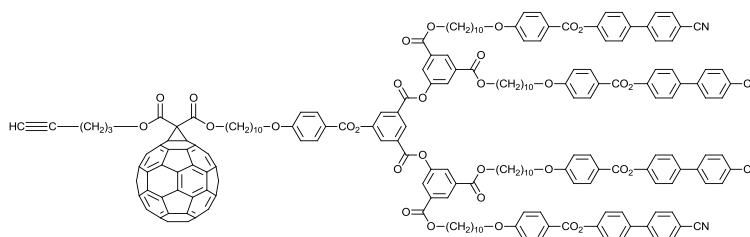
A une solution de **113** (600,00 mg, 0,22 mmol), de 4-pentyn-1-ol (0,03 ml, 20,19 mg, 0,24 mmol) et de DPTS (64,74 mg, 0,22 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (68,09 mg, 0,33 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec de l'eau, séché sur MgSO_4 et évaporé. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2), puis précipité dans du MeOH. Le composé **114** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78 % (470 mg, 0,17 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,92 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,59 (t, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,36 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,16 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,12 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,11 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,67 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,32 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,01 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,97 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,35 (t, 8H, ArCO_2CH_2) ; 4,21 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,11 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,05 (t, 2H, CH_2OAr) ; 4,03 (t, 8H, CH_2OAr) ; 3,35 (s, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 2,28 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,00 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,85 (quint, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$) ; 1,83-1,75 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,46-1,32 (m, 60H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,20 (C_q) ; 165,14 (C_q) ; 165,07 (C_q) ; 164,13 (C_q) ; 163,54 (C_q) ; 152,06 (C_q) ; 145,06 (C_q) ; 137,06 (C_q) ; 134,30 (C_q) ; 133,11 (C_q) ; 133,03 (CH) ; 132,77 (CH) ; 132,54 (CH) ; 131,58 (C_q) ; 129,30 (CH) ; 128,65 (CH) ; 128,44 (CH) ; 128,02 (CH) ; 127,19 (CH) ; 122,92 (CH) ; 121,87 (C_q) ; 121,64 (C_q) ; 119,16 (C_q) ; 114,91 (CH) ; 114,78 (CH) ; 114,71 (CH) ; 111,41 (C_q) ; 68,91 (CH_2) ; 68,81 (CH_2) ; 66,24 (CH_2) ; 65,97 (CH_2) ; 64,20 (CH_2) ; 30,05 (CH_2) ; 29,82 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 29,48 (CH_2) ; 29,45 (CH_2) ; 29,37 (CH_2) ; 28,99 (CH_2) ; 28,87 (CH_2) ; 28,83 (CH_2) ; 27,84 (CH_2) ; 26,33 (CH_2) ; 26,30 (CH_2).

MS (MALDI(+)) : 2775,13 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{169}\text{H}_{170}\text{N}_4\text{O}_{31}$ (2751,18 g/mol) : C 73,73 ; H 6,22 ; N 2,03 ; trouvé : C 73,65 ; H 6,20 ; N 2,02.



103

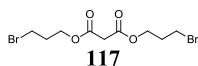
A une solution de **114** (150 mg, $5,45 \cdot 10^{-2}$ mmol), C_{60} (43,16 mg, $6,00 \cdot 10^{-2}$ mmol) et I_2 (16,60 mg, $6,54 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans du toluène sec (150 ml), est ajoutée de la DBU (16,30 μ l, 16,59 mg, 0,11 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé. Le résidu est purifié par CPP (Biorad SX1, toluène) et précipité dans du MeOH. Le composé **103** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 32 % (60,00 mg, $1,73 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,84 (t, 1H, $H_{arom.}$) ; 8,51 (t, 2H, $H_{arom.}$) ; 8,28 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 8,07 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 8,04 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 8,03 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 7,67 et 7,63 (2d, système AB, 16H, $H_{arom.}$) ; 7,58 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 7,23 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 6,91 (d, 2H, $H_{arom.}$) ; 6,89 (d, 8H, $H_{arom.}$) ; 4,50 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,41 (t, 2H, CH_2O_2C) ; 4,27 (t, 8H, $ArCO_2CH_2$) ; 3,95 (t, 2H, CH_2OAr) ; 3,94 (t, 8H, CH_2OAr) ; 2,32 (td, 2H, $C\equiv CCH_2$) ; 1,98 (t, 1H, $HC\equiv C$) ; 1,97 (quint, 2H, $C\equiv CCH_2CH_2$) ; 1,75-1,67 (m, 20H, CH_2CH_2O) ; 1,46-1,26 (m, 60H, $H_{aliph.}$).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,13 (C_q) ; 165,06 (C_q) ; 164,74 (C_q) ; 164,51 (C_q) ; 164,13 (C_q) ; 163,54 (C_q) ; 152,13 (C_q) ; 152,05 (C_q) ; 151,05 (C_q) ; 145,90 (C_q) ; 145,78 (C_q) ; 145,56 (C_q) ; 145,52 (C_q) ; 145,48 (C_q) ; 145,18 (C_q) ; 145,09 (C_q) ; 145,05 (C_q) ; 144,99 (C_q) ; 144,95 (C_q) ; 144,92 (C_q) ; 144,09 (C_q) ; 144,17 (C_q) ; 143,45 (C_q) ; 143,39 (C_q) ; 143,31 (C_q) ; 143,28 (C_q) ; 142,87 (C_q) ; 142,52 (C_q) ; 142,50 (C_q) ; 142,24 (C_q) ; 142,22 (C_q) ; 141,30 (C_q) ; 141,28 (C_q) ; 139,38 (C_q) ; 139,30 (C_q) ; 137,06 (C_q) ; 133,12 (C_q) ; 133,04 (CH) ; 132,84 (CH) ; 132,55 (CH) ; 131,59 (C_q) ; 129,32 (CH) ; 128,65 (CH) ; 128,47 (CH) ; 128,07 (C_q) ; 128,03 (CH) ; 127,24 (CH) ; 122,93 (CH) ; 121,63 (C_q) ; 119,17 (C_q) ; 114,94 (CH) ; 114,72 (CH) ; 111,40 (C_q) ; 72,11 (C_q) ; 69,64 (CH_2) ; 68,88 (CH_2) ; 68,82 (CH_2) ; 67,89 (CH_2) ; 66,24 (CH_2) ; 66,08 (CH_2) ; 30,07 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,81 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 29,46 (CH_2) ; 29,00 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 27,84 (CH_2) ; 26,45 (CH_2) ; 26,43 (CH_2) ; 26,40 (CH_2) ; 26,34 (CH_2) ; 26,31 (CH_2) ; 26,15 (CH_2).

MS (MALDI(+)) : 3494,14 $[M+Na]^+$

HRMS (MALDI(+)) calc. pour $C_{229}H_{168}N_4O_{31}Na^+$ $[M+Na]^+$ (3494,16512) ; trouvé : 3494,15891 ; erreur : $1,52 \cdot 10^{-4}$.

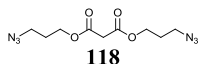


Du chlorure de malonyle (1,75 ml, 18,00 mmol) est additionné goutte à goutte à une solution de 3-bromopropanol (5,00 g, 35,96 mmol) et de pyridine (2,90 ml, 35,96 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (250 ml) à 0 °C et sous argon. Après 1 heure, le mélange est laissé revenir à température ambiante puis agité pendant 18 heures, filtré et évaporé. Après purification par CC (éluant : CH₂Cl₂/hexane (4 : 1)), le produit **117** est obtenu sous la forme d'une huile jaune pâle avec un rendement de 83 % (5,17 g, 14,94 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl₃) : 4,29 (t, 4H, CH₂O) ; 3,45 (t, 4H, CH₂Br) ; 3,39 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 2,19 (quint, 4H, OCH₂CH₂CH₂Br).

RMN-¹³C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl₃) : 166,20 (C_q) ; 63,20 (CH₂) ; 41,30 (CH₂) ; 31,40 (CH₂) ; 29,10 (CH₂).

IR : 1729 (CO esters).



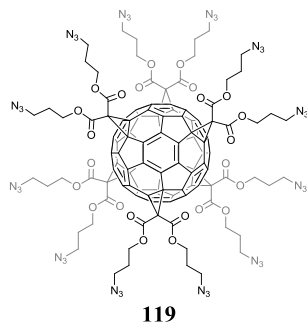
Une solution de **117** (5,00 g, 14,45 mmol) et de NaN₃ (3,76 g, 57,81 mmol) dans du DMF sec (50 ml) est agitée à température ambiante et sous argon durant 16 heures. Le milieu réactionnel est ensuite extrait à l'Et₂O, lavé avec de l'eau, puis une solution saturée de NaCl pour finalement être séché sur MgSO₄ et évaporé. Après purification sur CC (éluant : CH₂Cl₂), l'azoture **118** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 95 % (3,71 g, 13,73 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl₃) : 4,20 (t, 4H, CH₂O) ; 3,36 (t, 6H, CH₂N₃ et O₂CCH₂CO₂) ; 1,88 (quint, 4H, OCH₂CH₂CH₂N₃).

RMN-¹³C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl₃) : 166,20 (C_q) ; 62,30 (CH₂) ; 47,90 (CH₂) ; 41,20 (CH₂) ; 27,90 (CH₂).

IR : 2092 (N₃) ; 1729 (CO esters).

Anal. calc. pour C₉H₁₄N₆O₄ (270,25 g/mol) : C 40,00 ; H 5,22 ; N 31,10 ; trouvé : C 39,84 ; H 4,92 ; N 30,59.

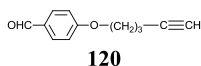


De la DBU (2,61 ml, 17,44 mmol) est ajoutée à une solution de C₆₀ (0,63 g, 0,87 mmol), de malonate **118** (2,36 g, 8,72 mmol) et de CBr₄ (28,92 g, 87,20 mmol) dans de l'ODCB (200 ml) maintenue sous argon. Après 72 heures d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur SiO₂ (CH₂Cl₂) et le solvant évaporé. Après purification sur CC (éluant : CH₂Cl₂/hexane (9 : 1)), le produit **119** est obtenu sous la forme d'un solide vitreux orange avec un rendement de 62 % (1,62 g, 0,69 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl₃) : 4,31 (t, 24H, CH₂O) ; 3,33 (t, 24H, CH₂N₃) ; 1,91 (quint, 24H, OCH₂CH₂CH₂N₃).

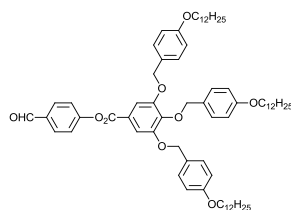
RMN-¹³C (δ en ppm, 75 MHz, CDCl₃) : 163,50 (C_q) ; 145,80 (C_q) ; 141,10 (C_q) ; 69,00 (C_q) ; 63,80 (CH₂) ; 47,90 (CH₂) ; 45,20 (C_q) ; 28,00 (CH₂).

IR : 2092 (N₃) ; 1739 (CO esters).



Une solution de 4-hydroxybenzaldéhyde (0,51 g, 4,20 mmol), de 5-(*p*-tosyl)-1-pentyne (1,00 g, 4,20 mmol), de K₂CO₃ (1,93 g, 14 mmol) et d'une pointe de spatule de 18C6 dans de l'acétone (50 ml) est agitée à 59 °C durant 48 heures. Après avoir été dilué avec de l'eau, le milieu réactionnel est extrait à l'Et₂O. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : cyclohexane/EtOAc (7 : 3)) pour conduire au composé **120** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 70 % (0,55 g, 2,92 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl₃) : 9,90 (s, 1H, CHO) ; 7,85 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,02 (d, 2H, H_{arom.}) ; 4,18 (t, 2H, OCH₂) ; 2,44 (td, 2H, C≡CCH₂) ; 2,25 (quint, 2H, C≡CCH₂CH₂) ; 2,04 (t, 1H, C≡CH).



121

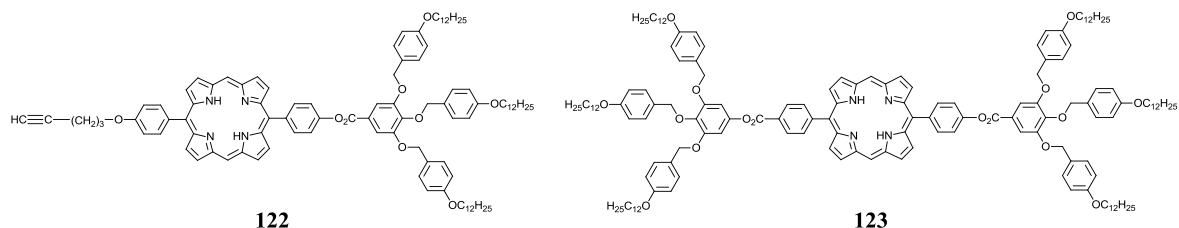
A une solution de **88** (400,00 mg, 0,40 mmol), de 4-hydroxybenzaldéhyde (53,73 mg, 0,44 mmol) et de DPTS (118,49 mg, 0,40 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,08 ml, 74,52 mg, 0,48 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO_4 , la phase organique est évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2), puis précipité dans du MeOH afin d'obtenir **121** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78 % (335,00 mg, 0,31 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 10,02 (s, 1H, CHO) ; 7,97 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,52 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,41 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,36 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,24 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,91 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,08 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,03 (s, 2H, OCH_2Ar) ; 3,97 (t, 4H, ArOCH_2) ; 3,93 (t, 2H, ArOCH_2) ; 1,81-1,71 (m, 6H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$) ; 1,51-1,27 (m, 54H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (t, 9H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 191,23 (CH) ; 164,53 (C_q) ; 159,71 (C_q) ; 159,59 (C_q) ; 156,21 (C_q) ; 153,25 (C_q) ; 143,58 (C_q) ; 134,61 (C_q) ; 131,47 (CH) ; 130,63 (CH) ; 129,85 (CH) ; 129,77 (C_q) ; 128,81 (C_q) ; 124,10 (C_q) ; 122,99 (CH) ; 114,89 (CH) ; 114,44 (CH) ; 109,85 (CH) ; 75,10 (CH_2) ; 71,54 (CH_2) ; 68,56 (CH_2) ; 68,45 (CH_2) ; 32,35 (CH_2) ; 30,09 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,04 (CH_2) ; 30,02 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 26,48 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,29 (CH_3).

MS (ESI(+)) : 1119,90 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Anal. calc. pour $\text{C}_{71}\text{H}_{100}\text{O}_9$ (1096,74 g/mol) : C 77,70 ; H 9,18 ; trouvé : C 77,60 ; H 9,23.



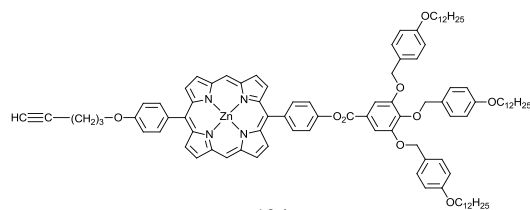
A une solution de **120** (36,00 mg, 0,19 mmol), de **121** (210,00 mg, 0,19 mmol) et de dipyrométhane (56 mg, 0,38 mmol) dans du CHCl_3 (38 ml), est ajouté du $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}$ (160 μl). Après 3 heure d'agitation à température ambiante, de la DDQ (216,00 mg, 1,00 mmol) est ajoutée et le milieu réactionnel est agité une heure de plus. Puis, de la NEt_3 (1 ml) est additionnée. Le mélange réactionnel est filtré sur SiO_2 (CH_2Cl_2) et évaporé. Après purification sur CC (éluant : CH_2Cl_2), la porphyrine **122** est obtenue sous la forme d'un solide pourpre avec un rendement de 25 % (75,00 mg, 0,05 mmol) et la porphyrine **123** sous la forme d'un solide pourpre avec un rendement de 20 % (49 mg, 0,02 mmol).

Porphyrine **122**

RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 10,32 (s, 2H, $\text{H}_{\text{mésO}}$) ; 9,42 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,41 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,15 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,14 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,35 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,20 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,75 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,68 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,45 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,26 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,97 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,87 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,45 (s, 6H, OCH_2) ; 4,41 (m, 2H,) ; 4,02 (t, 2H, OCH_2) ; 3,95 (t, 4H, OCH_2) ; 2,64 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,25 (quint, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$) ; 2,12 (t, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 1,79-1,61 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,51-1,29 (m, 54H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,91 (t, 9H, CH_3) ; -3,04 (s, 2H, NH).

Porphyrine **123**

RMN- ^1H (δ en ppm, 300 MHz, CDCl_3) : 10,31 (s, 2H, $\text{H}_{\text{mésO}}$) ; 9,40 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,12 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,20 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,36 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,27 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,26 (d, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,88 (d, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,44 (s, 12H, OCH_2) ; 3,96 (t, 6H, OCH_2) ; 3,52 (m, 8H, OCH_2) ; 1,81-1,64 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,47-1,28 (m, 108H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,91 (t, 9H, CH_3) ; -3,04 (s, 2H, NH).



124

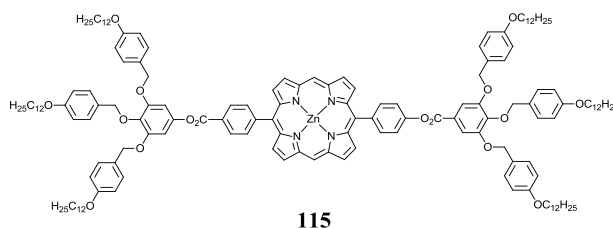
A une solution de **122** (73,00 mg, $4,70 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9 : 1) (10 ml), est ajouté $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (103,00 mg, 0,50 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit sous argon. Puis, le milieu est lavé avec de l'eau, séché sur MgSO_4 et évaporé. Une purification sur CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{toluène}$ (7 : 1)) conduit à la métallo-porphyrine **124** sous la forme d'un solide rose avec un rendement de 85 % (64,00 mg, 0,04 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 10,29 (s, 2H, $\text{H}_{\text{mésO}}$) ; 9,45 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,43 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,17 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,16 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,31 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,16 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,73 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,68 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,41 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,15 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 5,16 (d, 4H, OCH_2) ; 5,05 (d, 2H, OCH_2) ; 4,41 (m, 2H) ; 4,02 (t, 2H, OCH_2) ; 3,99 (t, 2H, OCH_2) ; 3,91 (t, 4H, OCH_2) ; 2,61 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,22 (quint, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$) ; 2,14 (t, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 1,75-1,61 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,51-1,28 (m, 54H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,89 (t, 9H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 158,80 ; 158,70 ; 154,50 ; 154,40 ; 152,90 ; 150,90 ; 150,50 ; 150,10 ; 150,00 ; 149,50 ; 149,40 ; 147,30 ; 143,10 ; 142,90 ; 135,70 ; 135,50 ; 131,80 ; 131,60 ; 130,60 ; 130,20 ; 129,50 ; 129,10 ; 128,50 ; 124,80 ; 122,80 ; 120,00 ; 119,40 ; 114,50 ; 114,10 ; 114,03 ; 112,77 ; 72,03 ; 71,70 ; 71,10 ; 68,70 ; 68,10 ; 68,00 ; 65,23 ; 62,32 ; 31,90 ; 29,70 ; 29,60 ; 29,40 ; 29,30 ; 28,50 ; 26,10 ; 26,00 ; 22,70 ; 15,00 ; 14,90 ; 13,90.

IR : 3292 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ; 1674 (CO esters).

MS (MALDI TOF) : 1597,94 [M-H] $^+$.

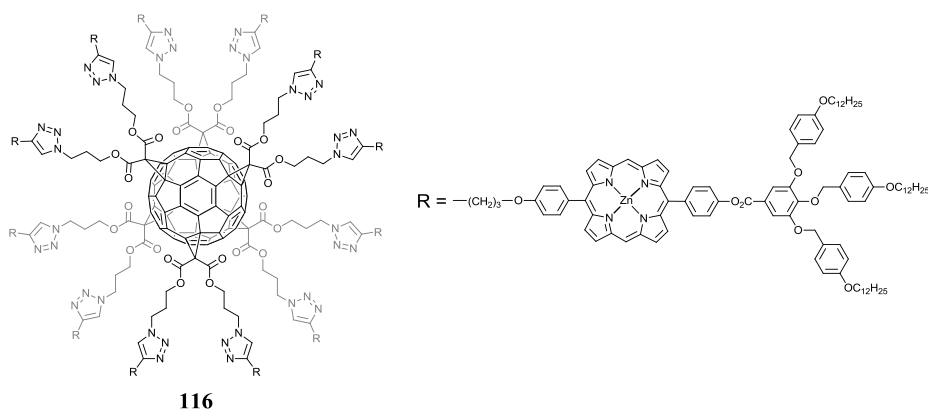


A une solution de **123** (49,00 mg, 0,02 mmol) dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9 : 1) (5 ml), est ajouté $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (22,00 mg, 0,10 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit sous argon. Puis, le milieu est lavé avec de l'eau, séché sur MgSO_4 et évaporé. Une purification sur CC (éluant : CH_2Cl_2) conduit à la métallo-porphyrine **115** sous la forme d'un solide rose avec un rendement de 32 % (16,00 mg, $6,03 \cdot 10^{-3}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,28 (s, 2H, $\text{H}_{\text{mésO}}$) ; 9,42 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 9,17 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 8,17 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,27 (s, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 7,22 (d, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 6,86 (d, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) ; 4,38 (s, 12H, OCH_2) ; 3,94 (t, 4H, OCH_2) ; 3,46 (m, 8H, OCH_2) ; 1,77-1,64 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,47-1,22 (m, 108H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$) ; 0,89 (t, 9H, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 158,70 ; 150,50 ; 149,40 ; 135,60 ; 135,10 ; 132,50 ; 131,60 ; 130,50 ; 130,40 ; 129,20 ; 127,70 ; 114,40 ; 112,80 ; 72,30 ; 69,00 ; 68,00 ; 66,50 ; 65,30 ; 31,90 ; 29,70 ; 29,60 ; 29,40 ; 29,30 ; 26,90 ; 26,00 ; 22,70 ; 15,40 ; 15,20 ; 14,12.

IR : 1737 (CO esters).

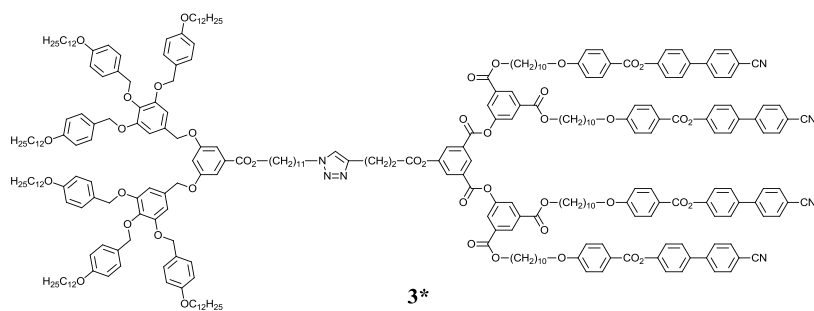
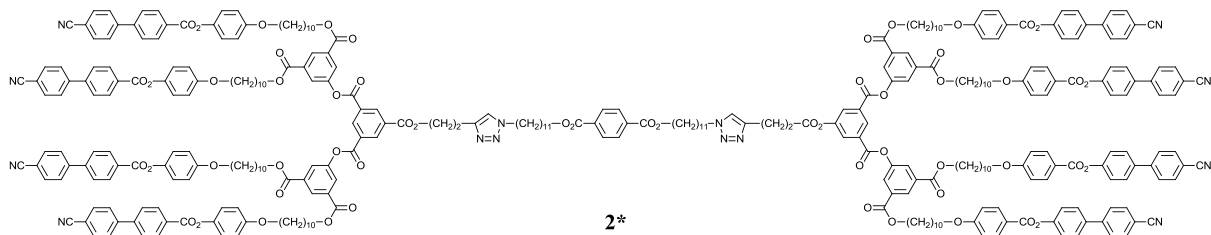
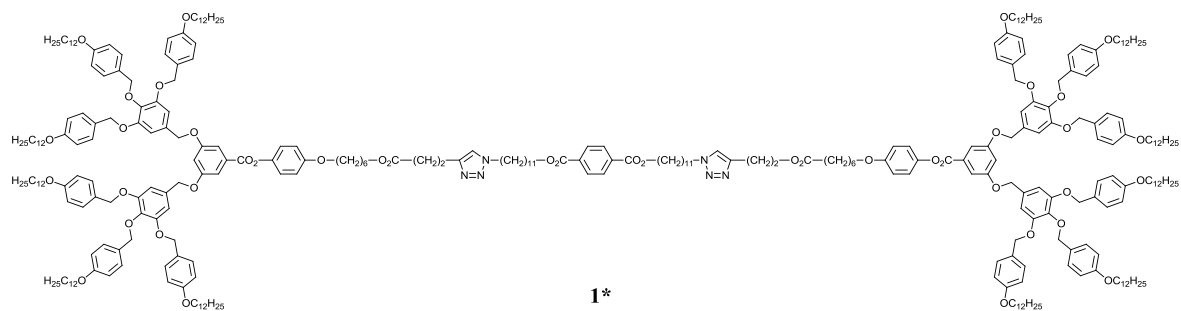


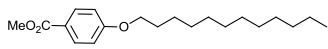
Du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (1,00 mg, $4,00 \cdot 10^{-3}$ mmol) est ajouté à une solution d'hexaadduit **119** (0,67 mg, $2,90 \cdot 10^{-4}$ mmol), de porphyrine **124** (60,00 mg, $3,70 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de NaAsc (2,00 mg, $1,00 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (1 ml). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 jours. Le milieu est repris dans du CH_2Cl_2 , puis la phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur Na_2SO_4 et évaporée. Après purification par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 : 0,2)), le composé **116** est obtenu sous la forme d'un solide rouge-violet avec un rendement de 30 % (18,00 mg, $8,70 \cdot 10^{-5}$ mmol).

Annexe I

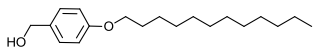
Structure des composés

Remarque : les composés dont le numéro de code est suivi d'un astérisque (*), correspondent à des composés nouveaux.

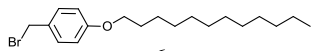




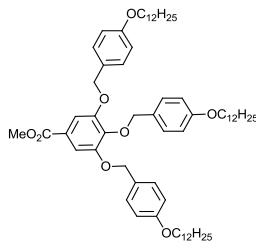
4



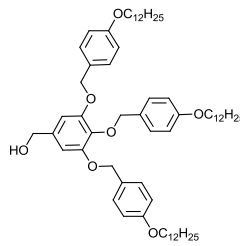
5



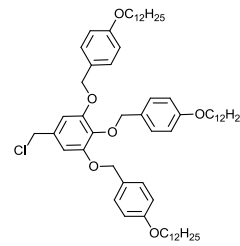
6



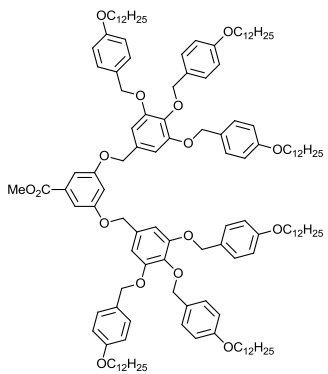
7



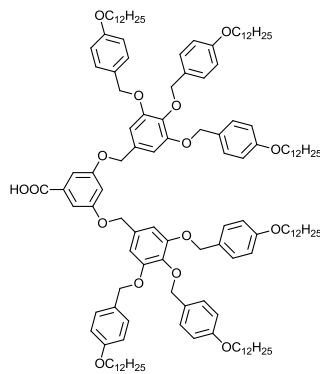
8



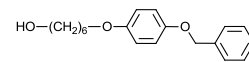
9



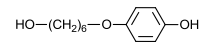
10



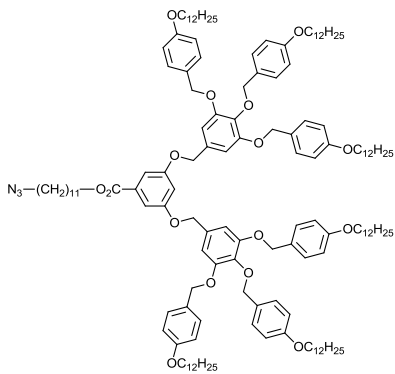
11



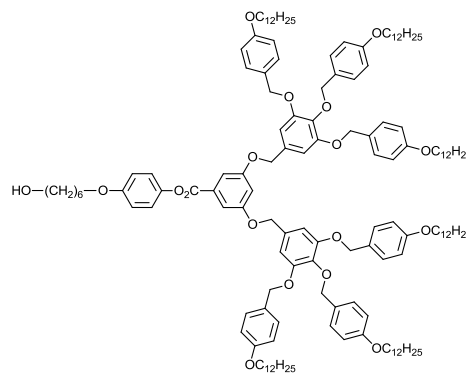
12



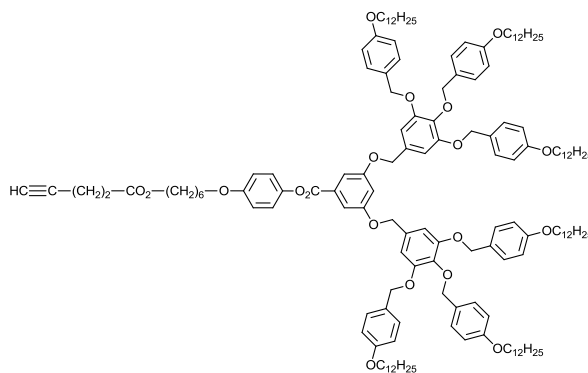
13



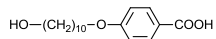
14*



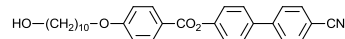
15



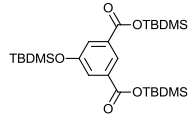
16*



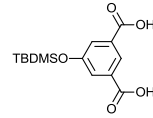
17



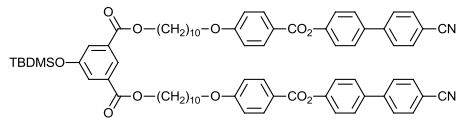
18



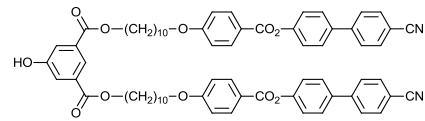
19



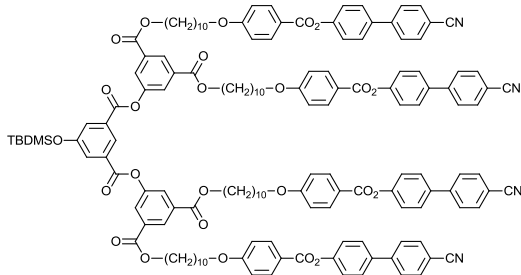
20



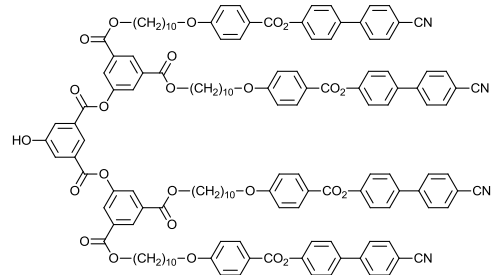
21



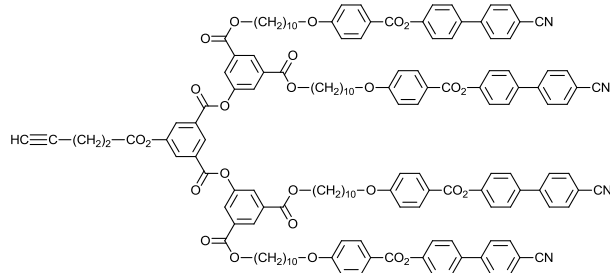
22



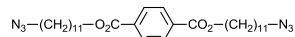
23



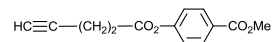
24



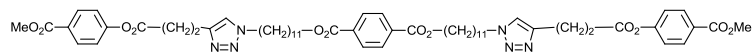
25



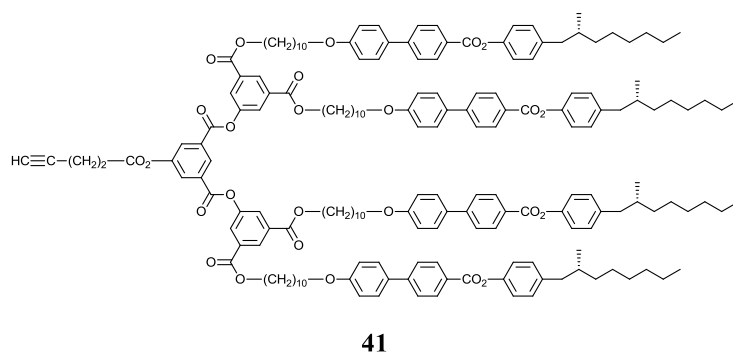
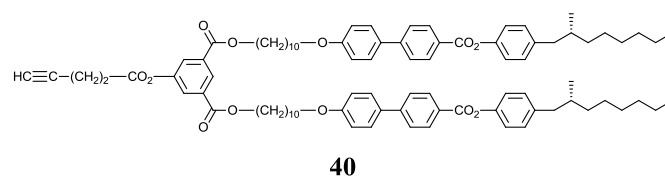
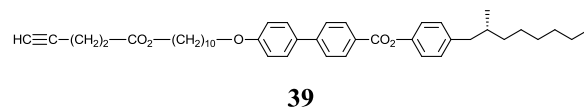
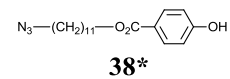
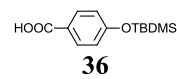
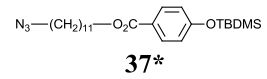
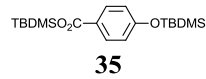
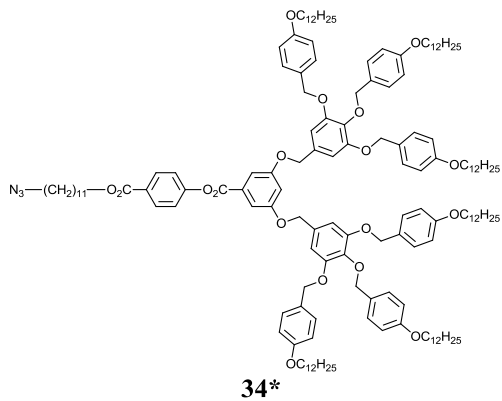
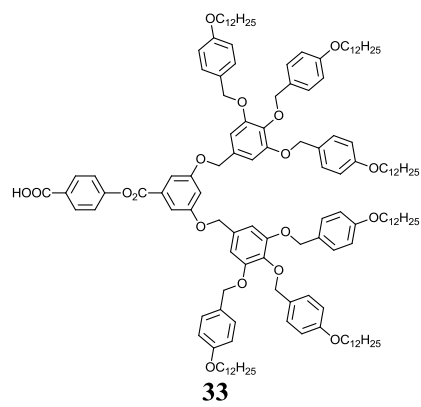
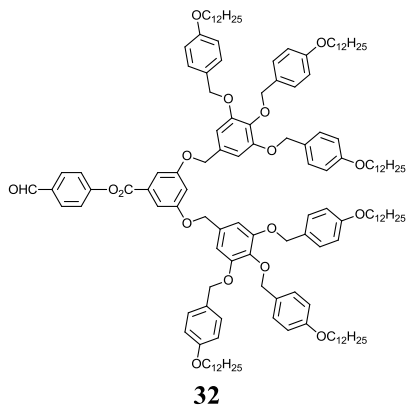
26*

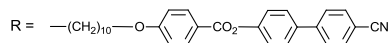
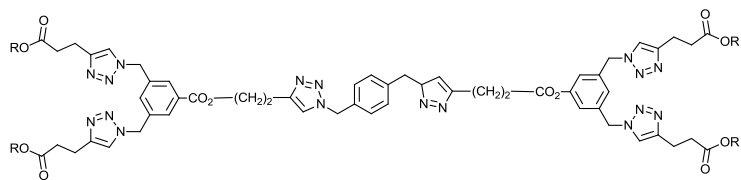
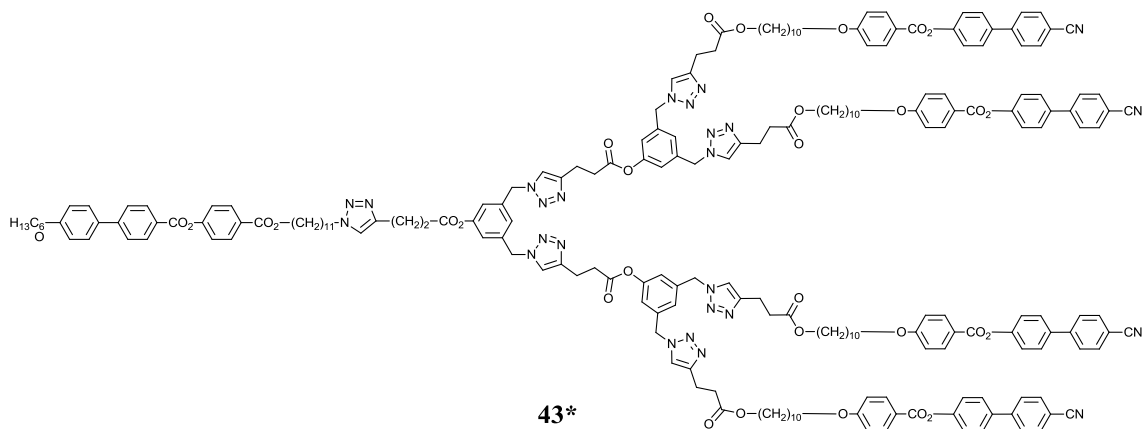
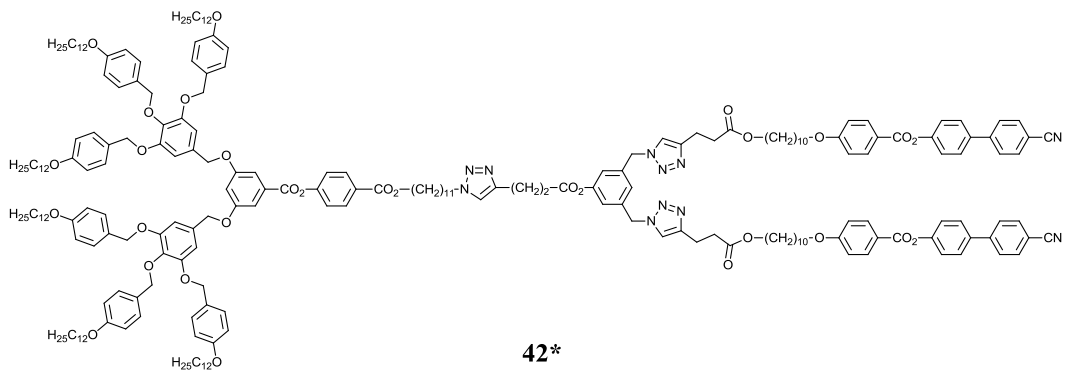


27*

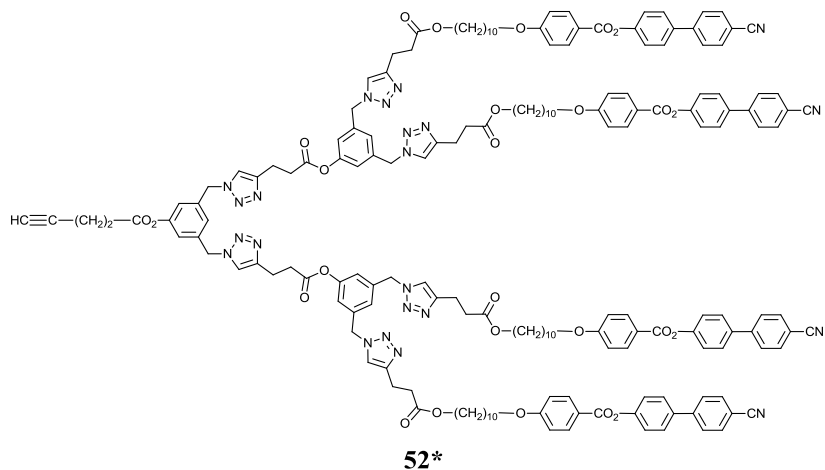
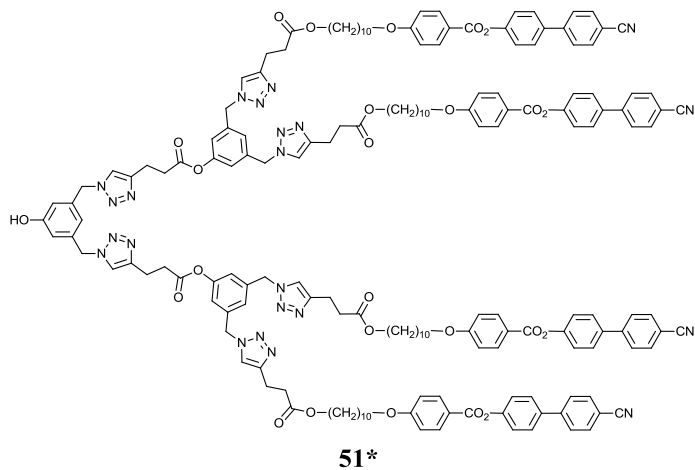
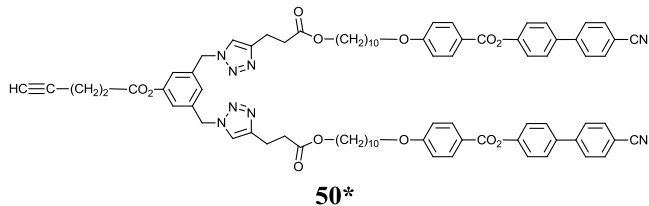
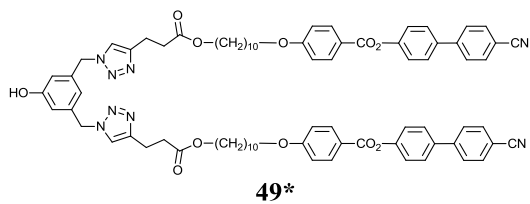
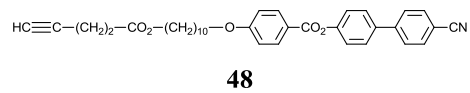
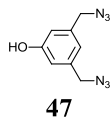
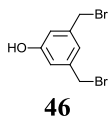
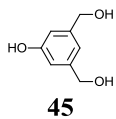


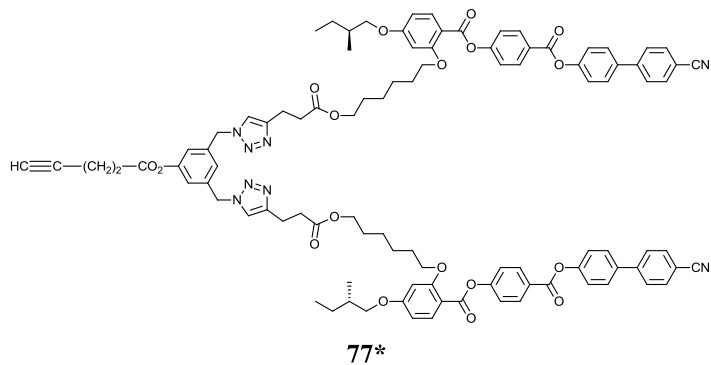
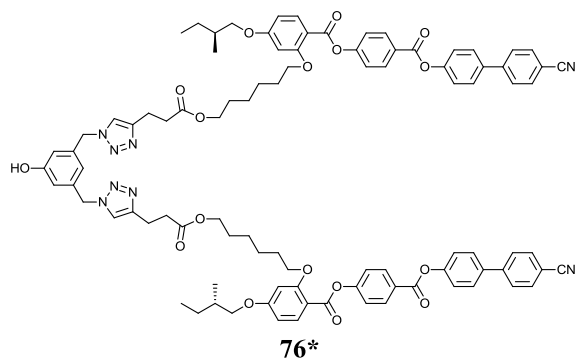
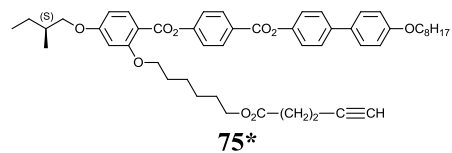
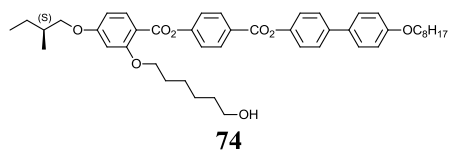
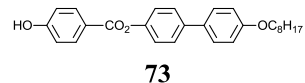
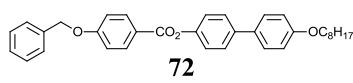
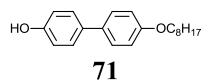
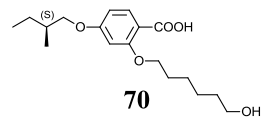
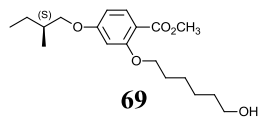
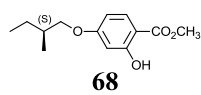
28*

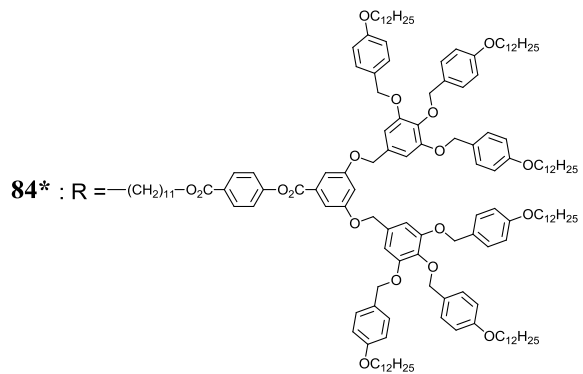
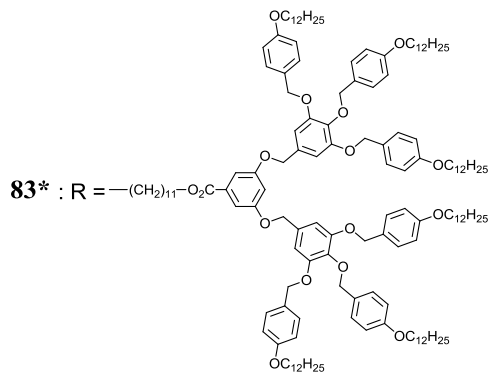
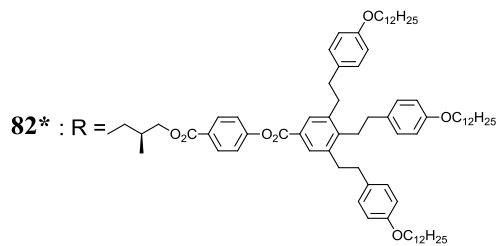
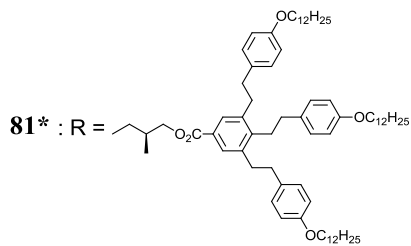
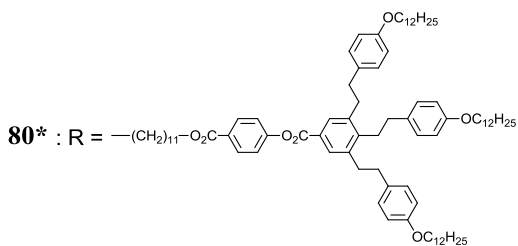
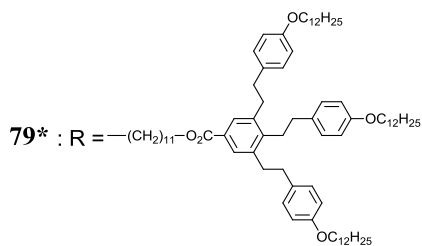
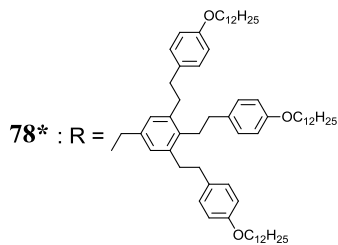
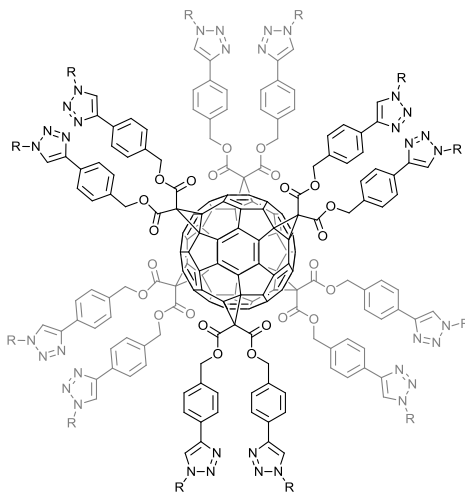


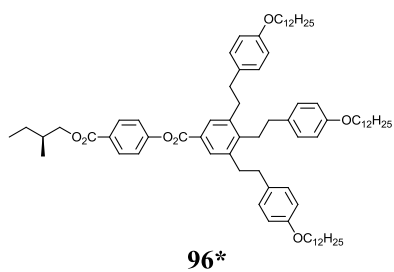
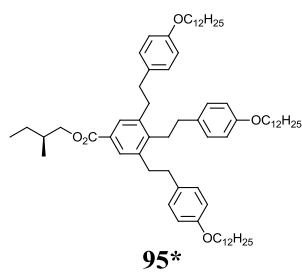
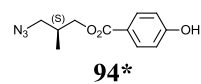
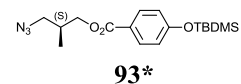
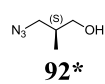
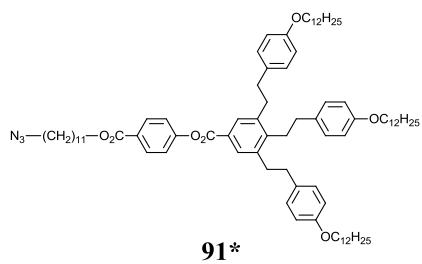
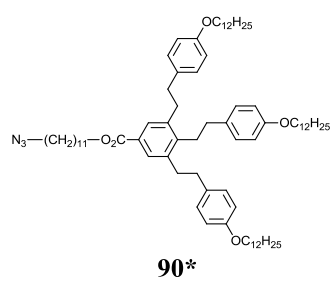
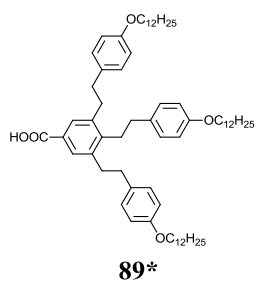
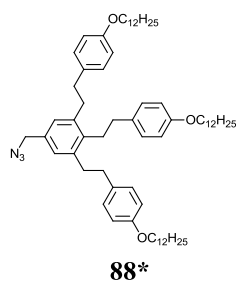
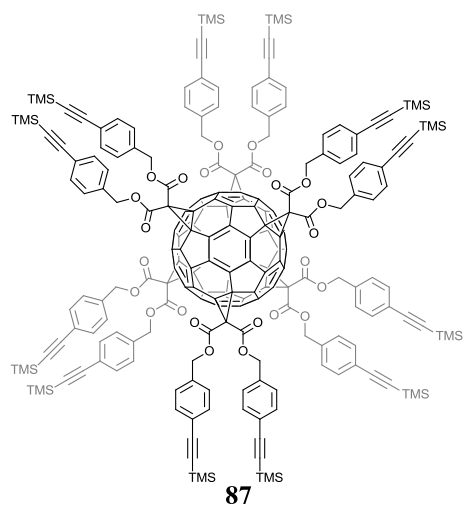
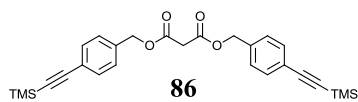


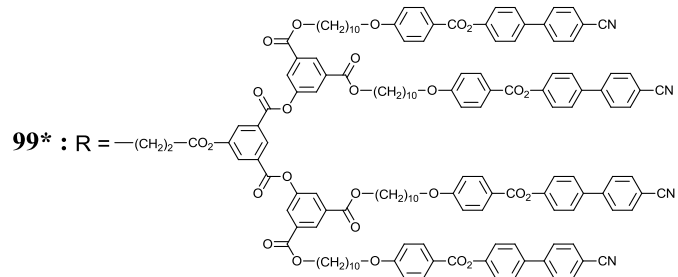
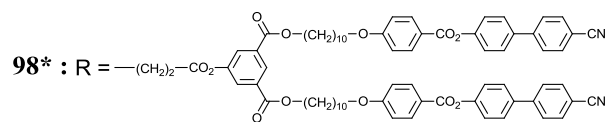
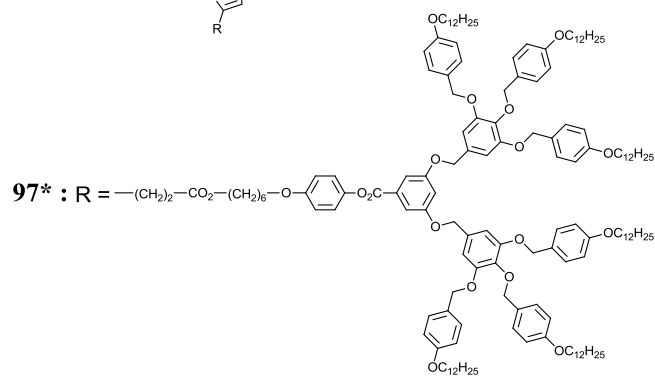
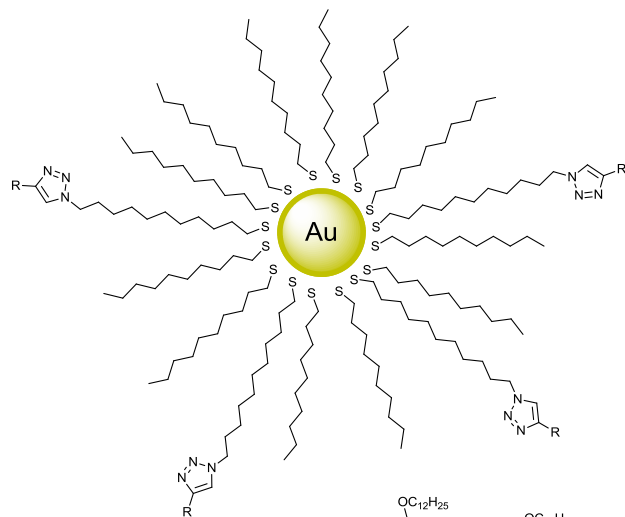
44*

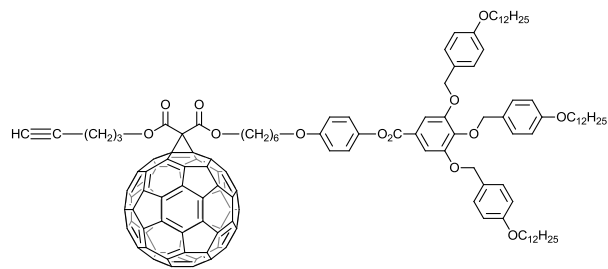




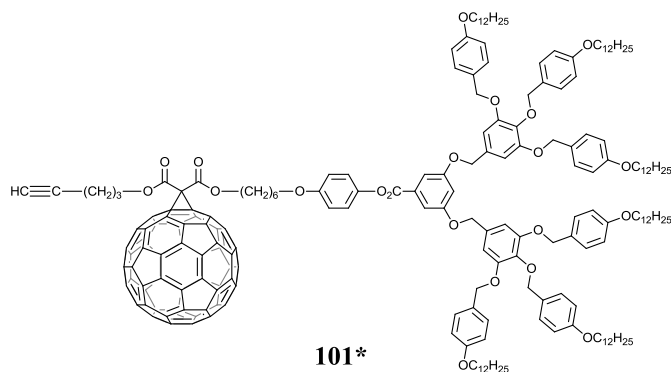




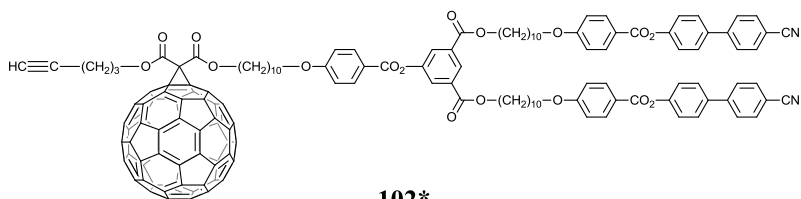




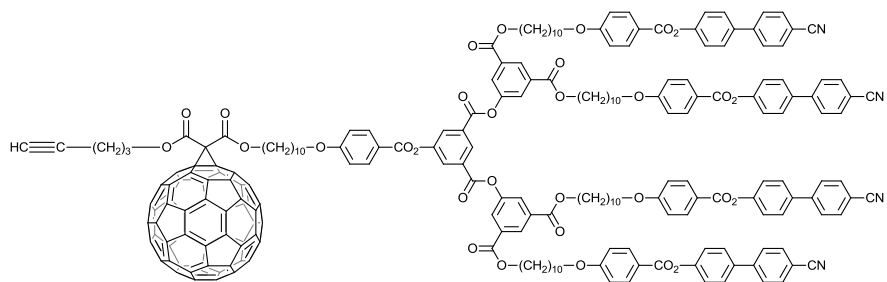
100*



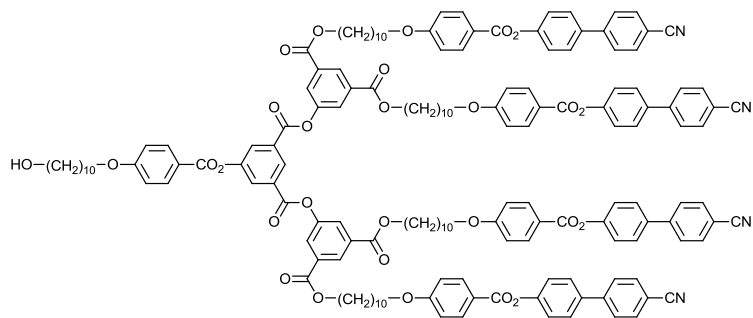
101*



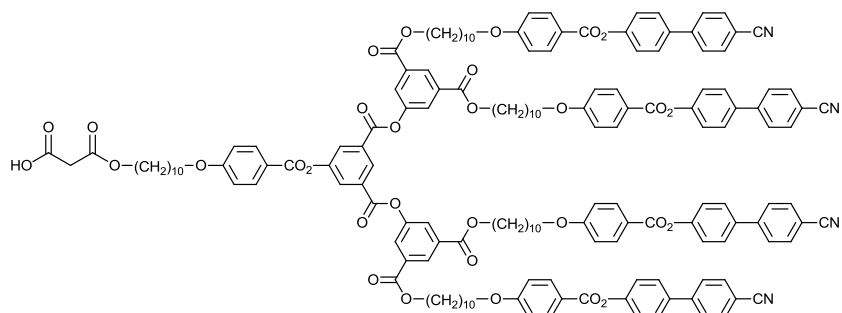
102*



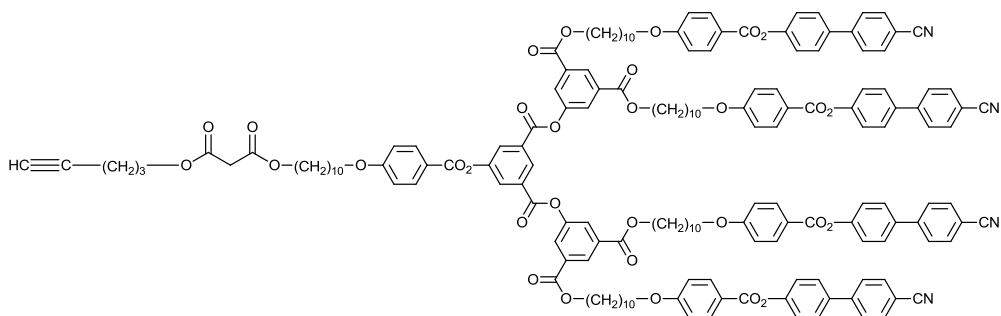
103*



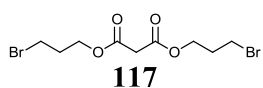
112



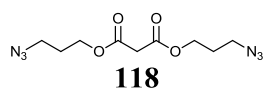
113



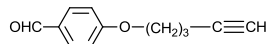
114*



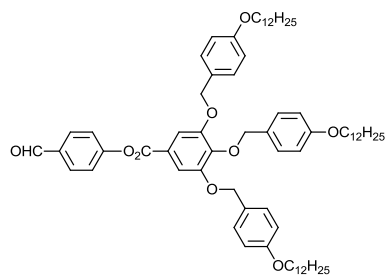
117



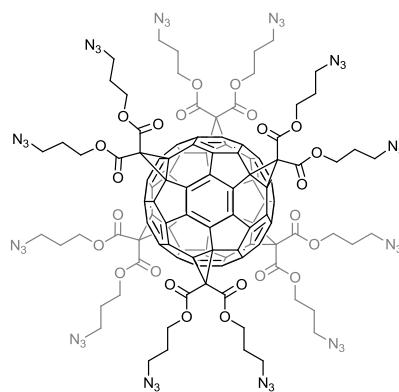
118



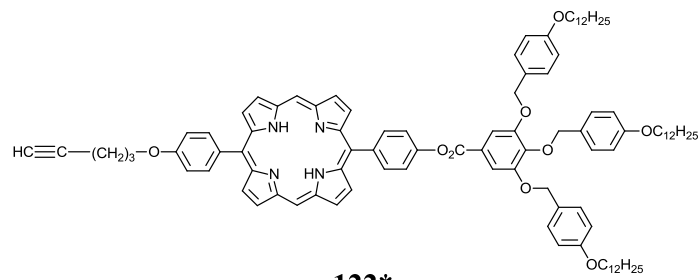
120



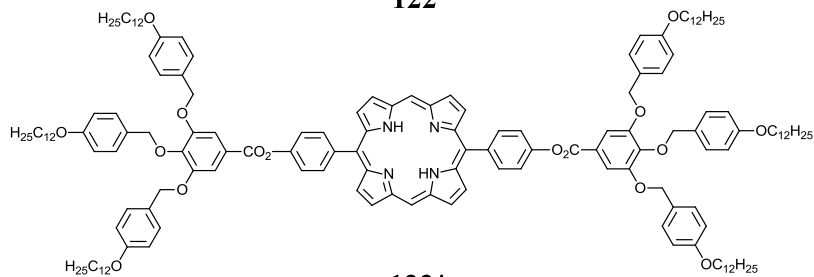
121*



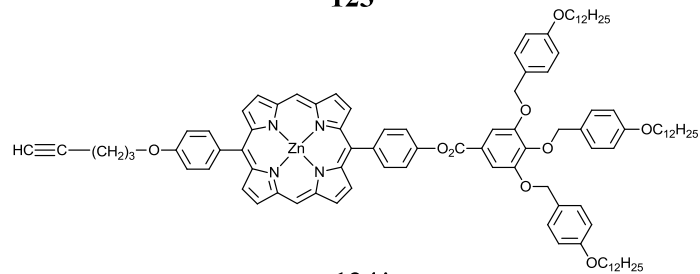
119



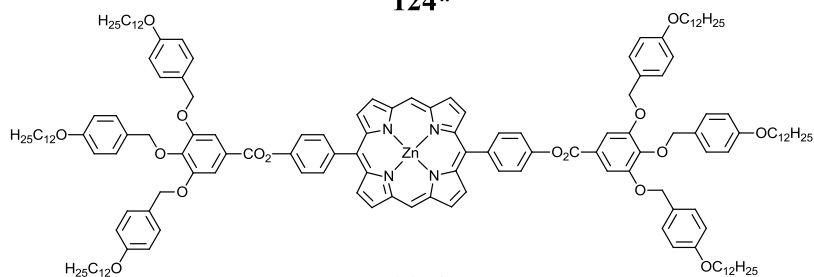
122*



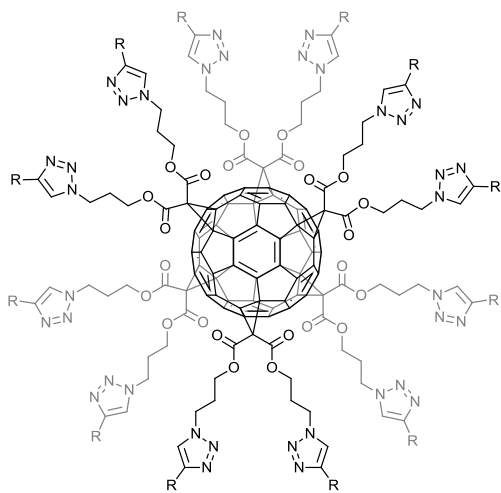
123*



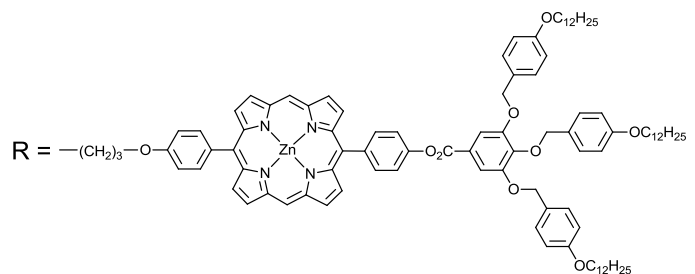
124*



115*



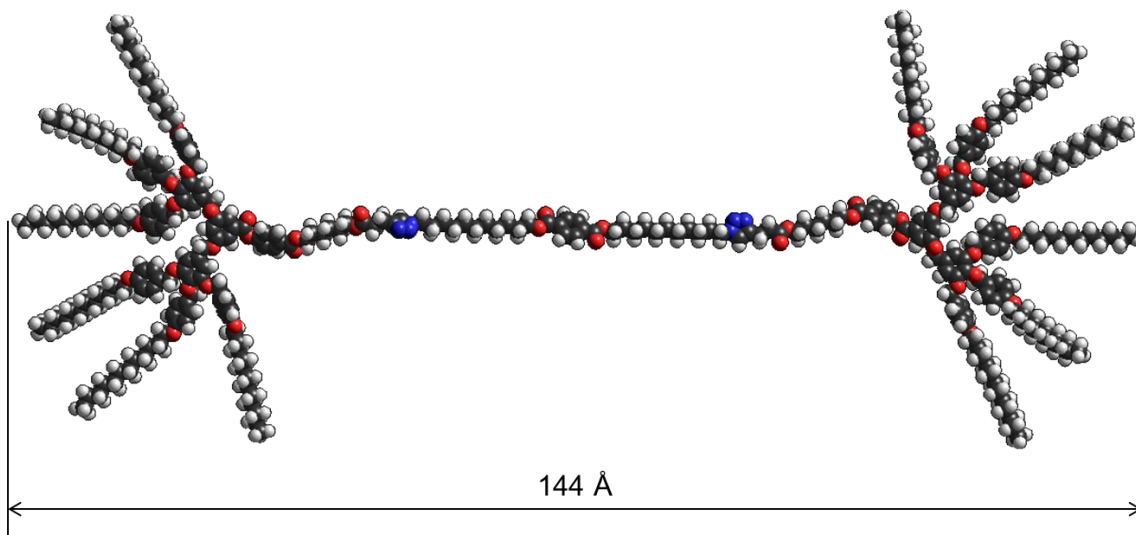
116*



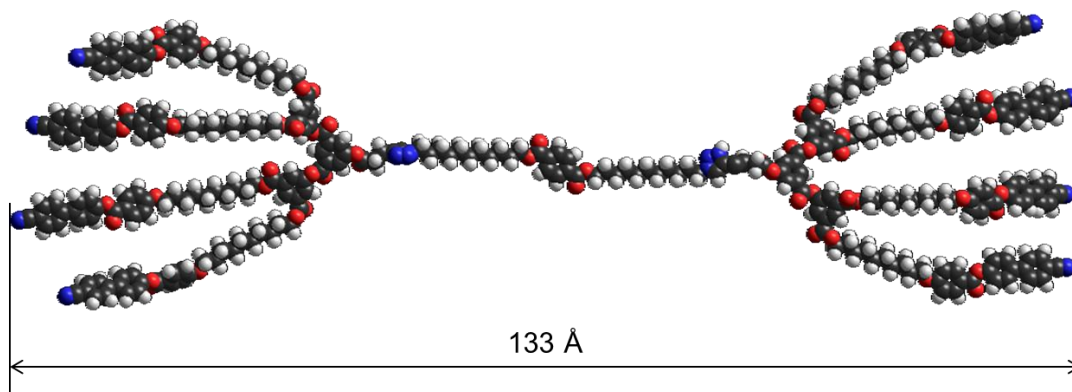


Annexe II

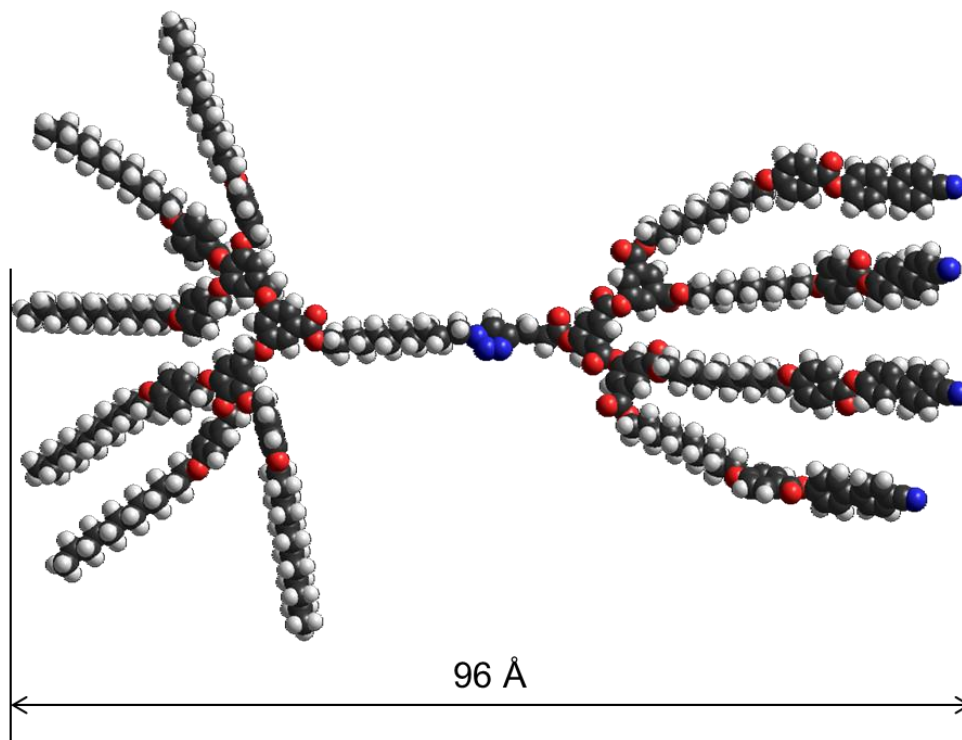
Simulations Hyperchem



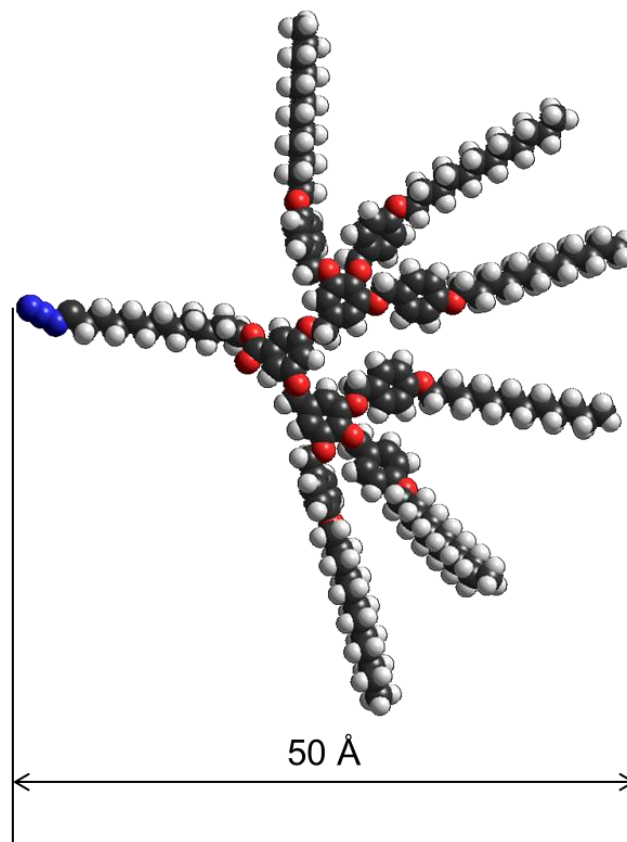
Modélisation Hyperchem du dendrimère symétrique 1.



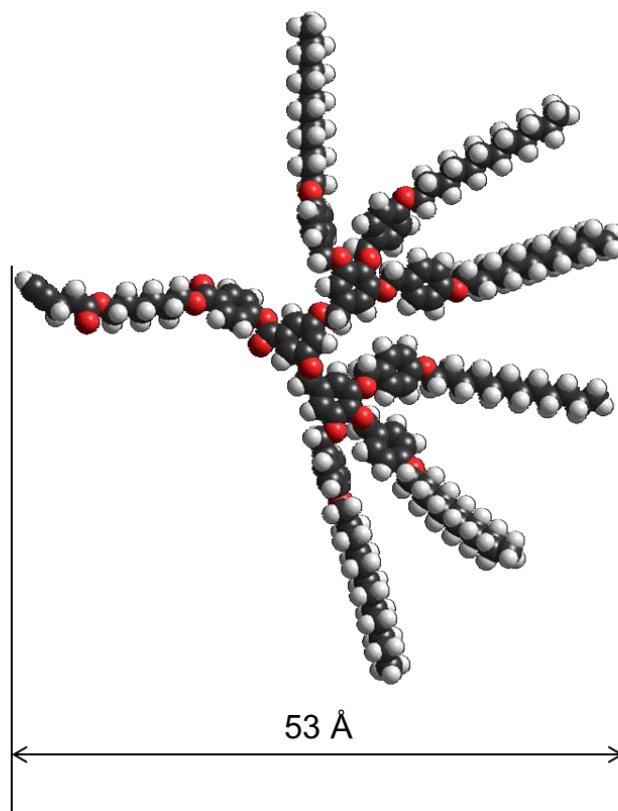
Modélisation Hyperchem du dendrimère symétrique 2.



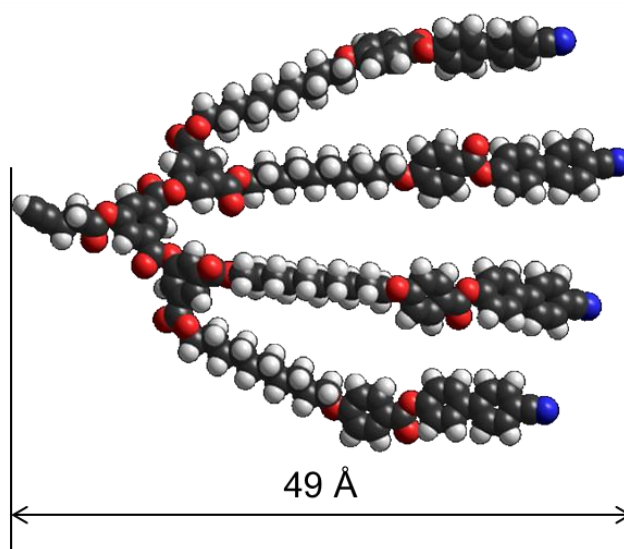
Modélisation Hyperchem du dendrimère Janus **3**.



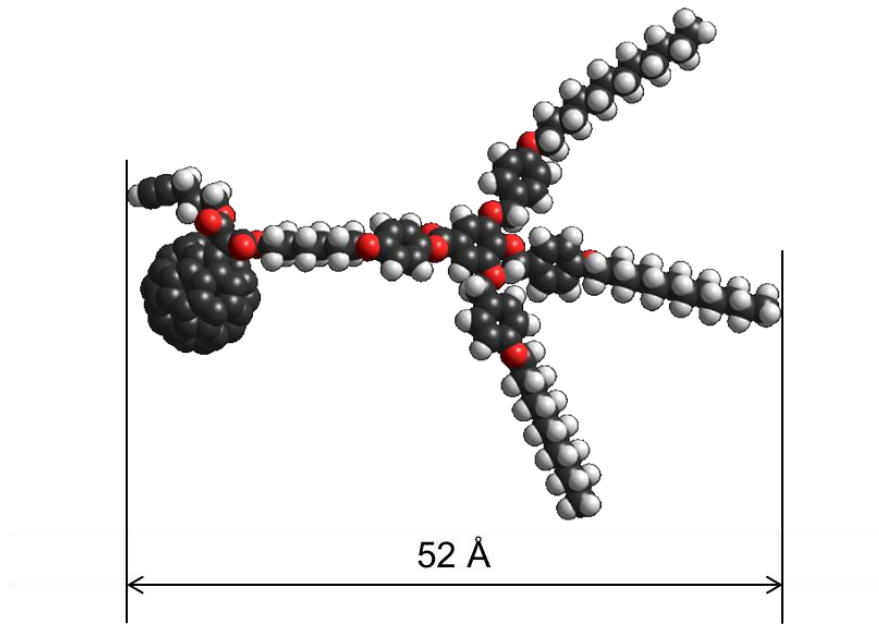
Modélisation Hyperchem du dérivé azoture du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération **14**.



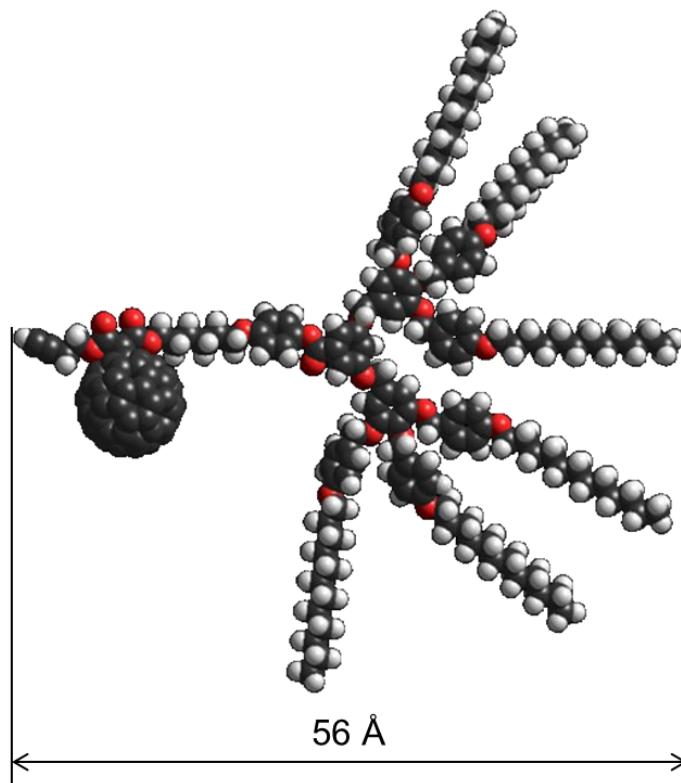
Modélisation Hyperchem du dérivé acétylénique du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération **16**.



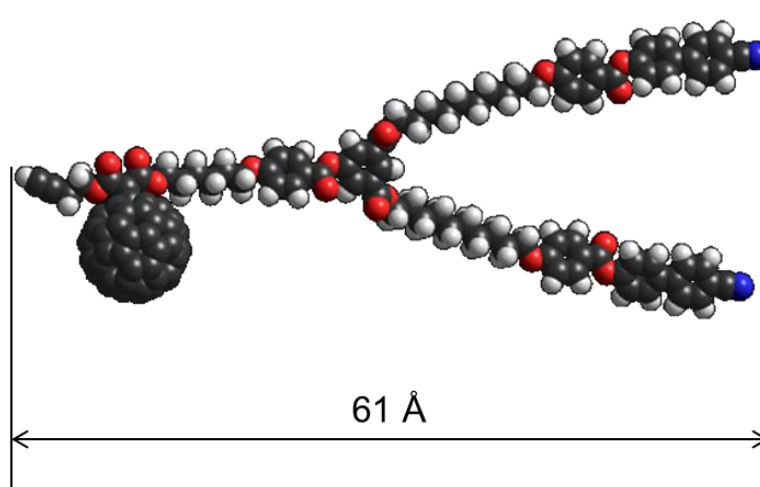
Modélisation Hyperchem du dérivé acétylénique du dendron poly(arylester) de deuxième génération **25**.



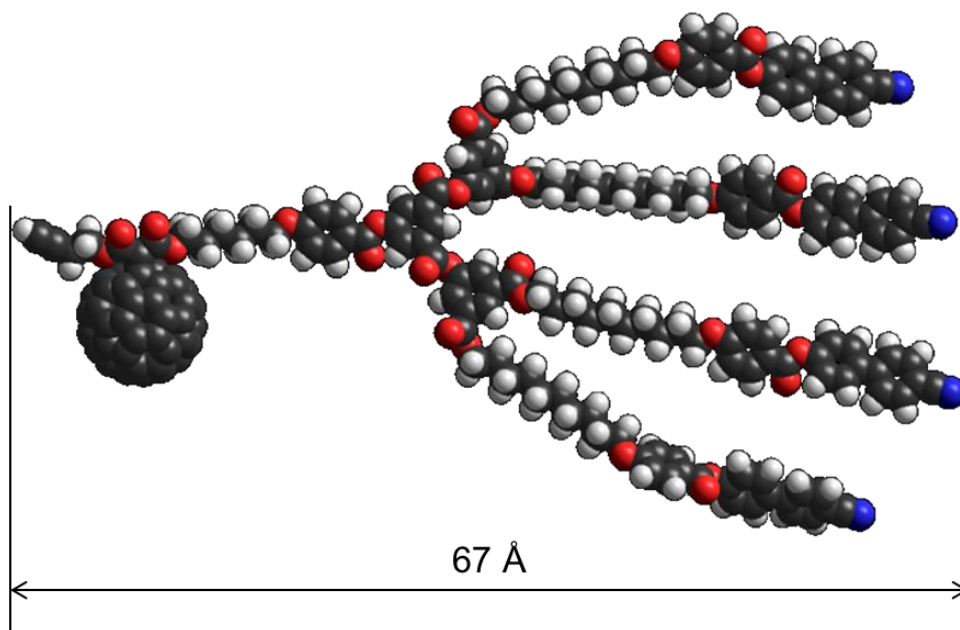
Modélisation Hyperchem du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(benzyléther) de première génération **100**.



Modélisation Hyperchem du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(benzyléther) de deuxième génération **101**.



Modélisation Hyperchem du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(arylester) de première génération **102**.



Modélisation Hyperchem du fulléro-hémidendrimère alcyne poly(arylester) de deuxième génération **103**.



Annexe III Liste des publications

- « *Accordion-optimized DEPT experiments* », Furrer, J., Guerra, S., Deschenaux, R., *Magn. Reson. Chem.*, **2011**, 49, 16-22.

- « *Design of Liquid-Crystalline Gold Nanoparticles by Click Chemistry* », Mischler, S., Guerra, S. and Deschenaux, R., *Chem. Commun.*, accepted for publication.