

Pitto-Barry Anaïs

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, France

Propriétés mésomorphes ou biologiques d'assemblages dendritiques et métallogendritiques

Thèse présentée à la Faculté des Sciences
Pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

Membres du jury :

Prof. R. Deschenaux

Prof. B. Therrien

Prof. J.-B. Regnouf-de-Vains

Directeur de thèse, Université de Neuchâtel

Rapporteur interne, Université de Neuchâtel

Rapporteur externe, Université de Lorraine

UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

Soutenue le 2 mai 2012

unine

UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat-Décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11
CH-2000 Neuchâtel

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Propriétés mésomorphes ou biologiques d'assemblages dendritiques et métallodendritiques

Anaïs PITTO-BARRY

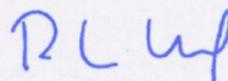
UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

MM. Robert Deschenaux (directeur de thèse),
Bruno Therrien, Université de Neuchâtel,
Jean-Bernard Regnouf-de-Vains, Université de Lorraine

autorise l'impression de la présente thèse.



Neuchâtel, le 14 mai 2012

Le doyen :
P. Kropf

Remerciements

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

Je souhaite remercier en premier lieu le Professeur Robert Deschenaux pour m'avoir permis de réaliser ce doctorat au sein de son laboratoire. Je le remercie particulièrement pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées tout au long de ces années.

Je remercie également les Professeurs Jean-Bernard Regnouf-de-Vains et Bruno Therrien pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie du temps qu'ils ont consacré à la lecture du manuscrit et aux commentaires dont ils m'ont fait part lors de mon examen de thèse.

Je tiens à remercier les chercheurs avec qui j'ai collaboré. Je remercie le Professeur Bruno Therrien et le Docteur Nicolas Barry (Unine) pour la partie organométallique, le Professeur Paul Dyson et le Docteur Olivier Zava (EPFL) pour les tests biologiques et les Docteurs Bertrand Donnio et Benoît Heinrich (Université de Strasbourg, France) pour les études de diffraction de rayons X. Je remercie particulièrement le Professeur Bruno Therrien pour son implication dans mon travail et Nicolas pour m'avoir initié à la synthèse des cages.

Je remercie les Docteurs Armelle Vallat et Julien Furrer du service analytique facultaire pour les analyses de masse et les expériences de RMN.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire pour les agréables conditions de travail. Je tiens à remercier tout particulièrement mes voisines de paillasse : Y qui a pris le temps de me montrer comment fonctionnait le laboratoire quand je suis arrivée et Yo à qui j'ai essayé de transmettre ce que j'avais reçu. Je remercie également Cyril qui a géré mon projet de master et Romain pour le travail qu'il a fourni à mes côtés dans le cadre de son apprentissage. Je remercie également Maude pour les quelques semaines qu'elle a passé à mes côtés, principalement pour effectuer les analyses de mes produits.

Je remercie également tous les collègues de l'institut pour les bons moments passés ensemble. Je souhaite remercier en particulier Armelle, pour toutes nos discussions sur le monde du travail et sur des domaines plus personnels ; Mona, pour nos nombreux échanges scientifiques ou non et Anne-Flore, pour son soutien au jour le jour. Je pense également à Luyen et Nguyet pour m'avoir fait partager leur culture.

Je tiens également à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenue même si mes choix pouvaient leur paraître particuliers. Je remercie Auriane pour son regard, critique ou non et à juste titre, sur mon choix de parcours et de vie.

Enfin, je terminerai mes remerciements par Nicolas, avec qui je parle de chimie depuis bientôt une décennie. Merci mille fois pour ton support inconditionnel et pour davantage croire en moi que je ne suis capable de le faire.

Résumé

Ce travail traite de l'incorporation de métaux dans des assemblages dendritiques pour obtenir des propriétés liquides-cristallines ou biologiques.

L'arrangement spatial des nanoparticules d'or est actuellement un défi pour obtenir des métamatériaux. Les associer à des dendrimères liquides-cristallins est une possibilité pour les organiser dans des mésophases. Nous avons mis en place une nouvelle méthodologie de synthèse basée sur la réaction de métathèse croisée. Le greffage de dendrons par métathèse croisée a permis d'obtenir des dendrimères symétriques ou non symétriques qui présentent des phases liquides-cristallines. L'influence de cette fonction chimique sur les propriétés mésomorphes a pu être étudiée. Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant le greffage de nanoparticules d'or par les dendrons utilisés précédemment. Il a été possible d'échanger à la surface de l'or des ligands, introduisant de nouveaux sites réactionnels pour de futures réactions de métathèse croisée. La dernière étape s'est avérée difficile à réaliser. Cependant, les premiers essais ont montré des résultats encourageants dans la synthèse de tels édifices moléculaires.

Des métallodendrimères ont été synthétisés par encapsulation dans des complexes organométalliques hydrosolubles à base d'arènes ruthénium. Pour cela, divers dendrimères ont été fonctionnalisés au niveau du cœur par une unité pyrényle. L'encapsulation de ces dérivés par l'unité pyrényle a été caractérisée par de nombreuses techniques analytiques. Les composés à base de cages de forme rectangulaire ont permis de développer une nouvelle famille de métallomésogènes. Des phases cubiques ont été obtenues. L'influence de la flexibilité du complexe organométallique et de ses contre-ions s'est révélée déterminante. Le comportement antiprolifératif des composés à base de cages de forme prismatique a été étudié *in vitro* envers différentes lignées de cellules cancéreuses. Il a ainsi été possible de véhiculer des dendrimères insolubles dans l'eau jusque dans les cellules.

Mots-clés : dendrimères, métallodendrimères, cristaux liquides, activité anticancéreuse, métathèse croisée, chimie supramoléculaire.

Abstract

The aim of this thesis is to combine metals and dendrimers to obtain mesomorphic or biological properties.

The design of metamaterials from gold nanoparticles is still a challenge as the spatial organisation is difficult to control. Thus, the combination of gold nanoparticles with liquid-crystalline dendrimers is a way to explore the organisation of such systems in mesophases. We have developed a new synthetic methodology based on the well known cross-metathesis reaction. Some symmetric or non-symmetric dendritic materials have been synthesised and were used to study the influence of this chemical function on the liquid-crystalline properties. Preliminary results have been obtained for the functionalisation of gold nanoparticles by dendrons. It has been possible to exchange ligands on the surface of gold nanoparticles in order to add new functional sites for further metathesis reaction. The graft of dendrons on gold nanoparticles has been unsuccessful; however, the first trials have shown interesting results in the synthesis of such molecular assemblies.

Metallodendritic assemblies have been synthesised *via* encapsulation in water-soluble arene ruthenium metalla-complexes. A pyrenyl unit has been grafted on the apex of dendrimers and has then been encapsulated in the cavity of the cages. Many analytical techniques have been used to study these host-guest systems. A new family of metallomesogens has been observed with the complexes based on a rectangular cage. Cubic mesophases have been obtained. The influence of the flexibility of the organometallic complex and of the counterions has been decisive. The antiproliferative behaviour of the compounds based on prismatic cages has been established *in vitro* towards different cancer cell lines. It has been possible to transport non water-soluble dendrimers inside cells.

Key words: dendrimers, metallodendrimers, liquid crystals, anticancer activity, cross-metathesis, host-guest chemistry, supramolecular chemistry.

Liste des abréviations

18C6	18-Crown-6, éther couronne
4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
ACN	Acétonitrile
AcOEt	Acétate d'éthyle
AgTf	Triflate d'argent
AMP	Acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique
Anal.	Analyse élémentaire
APTS	Acide <i>para</i> -toluènesulfonique
Arom.	Aromatique
AuNPs	Nanoparticules d'or
Bis-MPA	Acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique
Bpe	1,2-Bis(4-pyridyl)éthylène
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
Col	Phase colonnaire
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Cr	Solide ou solide cristallin
Cub	Cubique
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
ΔH	Gradient d'enthalpie
Dhnq	5,8-Dihydroxy-1,4-naphthoquinonato
Dhtq	6,11-dihydroxy-5,12-naphtacènedione
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DOSY	Diffusion-ordered NMR spectroscopy, spectroscopie par mesure de diffusion
DPTS	4-(Diméthylamino)pyridine <i>para</i> -toluènesulfonate
DS ⁻	Ion dodécylsulfate ou laurylsulfate
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridine
EDC	<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide
EI	Ionisation par impact électronique
EPR	enhanced permeability and retention effect
ESI	Ionisation par électro-spray

Et ₃ N	Triéthylamine
EtOH	Ethanol
G	Etat vitreux
GPC	Chromatographie par gel de perméation
H ₂	Hydrogène
HAuCl ₄	Acide tetrachloroaurique
HBr	Bromure d'hydrogène
HCl	Acide chlorhydrique
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Chemical Shift Correlation spectroscopy
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
K ₂ CO ₃	Carbonate de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium
LiAlH ₄	Aluminohydrure de lithium
M	Phase non-identifiée
MALDI	Matrix assisted laser desorption/ionisation, ionisation/désorption assistée par matrice
MgSO ₄	Sulfate de magnésium
MeOH	Méthanol
MS	Spectroscopie de masse
N	Phase nématique
Na	Nombre d'Avogadro (6,022 x 10 ²³)
NaBH ₄	Tetrahydroborate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH ₃	Ammoniac
NPs	Nanoparticules
PAMAM	Poly(amido amine)
PBr ₃	Tribromure de phosphore
Pd/C	Palladium sur charbon
PGLSA-OH	Poly(glycérol acide succinique)
POM	Microscope à lumière polarisée
PPI	Poly(propylèneimine)
RI	Index de réfraction
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
Sm	Phase smectique

SmA	Phase smectique A
SmC	Phase smectique C
SOCl ₂	Chlorure de thionyle
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tetrabutylammonium
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane
TEM	Microscopie à transmission électronique
Tf	Ion triflate
TG	Thermogravimétrie
Tg	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TOAB	Bromure de tetraoctylammonium
Tpt	2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine
UV-Vis	Ultraviolet-visible
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
XRD	Diffraction aux rayons X
Zn(BF ₄) ₂ · 6·7 H ₂ O	Tetrafluoroborate de zinc hydraté

Table des matières

1. INTRODUCTION.....	17
1.1. LES CRISTAUX LIQUIDES	19
1.1.1. <i>L'état liquide-cristallin.....</i>	19
1.1.2. <i>Propriétés des cristaux liquides</i>	20
1.1.3. <i>Les mésophases</i>	20
1.1.3.1. La phase nématique.....	20
1.1.3.2. Les phases smectiques.....	21
1.1.3.3. La phase nématique réentrante.....	22
1.1.3.4. Les phases colonnaires	22
1.1.3.5. Les phases cubiques	22
1.2. LES DENDRIMERES	23
1.2.1. <i>Généralités</i>	23
1.2.2. <i>Méthodes de synthèses.....</i>	24
1.2.3. <i>Application : les dendrimères liquides-cristallins.....</i>	26
1.2.3.1. Les dendromésogènes	26
1.2.3.2. Les dendrimères à mésogènes internes	27
1.2.3.3. Les dendrimères fonctionnalisés à la périphérie par des mésogènes	29
1.2.4. <i>Application : les dendrimères hydrosolubles</i>	32
1.3. LES METALLODENDRIMERES.....	34
1.3.1. <i>Généralités</i>	34
1.3.2. <i>Application : les métallomésogènes</i>	35
2. BUT DU TRAVAIL	39
3. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES DENDRIMÈRES	45
3.1. DENDRIMERE POLY(ARYLESTER)	47
3.1.1. <i>Synthèses</i>	47
3.1.1.1. Construction du mésogène cyanobiphényle.....	47
3.1.1.2. Construction des générations du dendrimère	47
3.1.1.3. Construction des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle	52
3.1.2. <i>Caractérisations et propriétés mésomorphes.....</i>	53
3.1.2.1. Analyses	53
3.1.2.2. Propriétés mésomorphes	59
3.2. DENDRIMERE POLY(BENZYLETHER)	64
3.2.1. <i>Synthèses</i>	64
3.2.1.1. Construction des générations du dendrimère	64
3.2.1.2. Construction des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle	66
3.2.2. <i>Caractérisations et propriétés mésomorphes.....</i>	68

3.2.2.1.	Analyses	68
3.2.2.2.	Propriétés mésomorphes	71
3.3.	DENDRIMERE POLYESTER	75
3.3.1.	<i>Synthèses</i>	75
3.3.1.1.	Construction des générations du dendrimère	75
3.3.1.2.	Construction des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle	76
3.3.2.	<i>Caractérisations</i>	79
3.4.	CONCLUSION	83
4.	SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX PAR MÉTATHÈSE CROISÉE	85
4.1.	BUT DU TRAVAIL	87
4.2.	LES NANOPARTICULES D'OR	87
4.2.1.	<i>Généralités</i>	87
4.2.2.	<i>Les nanoparticules d'or liquides-cristallines</i>	88
4.3.	METATHESE CROISEE SUR LES DENDRIMERES	90
4.3.1.	<i>Synthèses et caractérisations des oléfines terminales</i>	90
4.3.1.1.	Oléfines de type I	90
4.3.1.2.	Oléfines de type II	94
4.3.2.	<i>Fonctionnalisation par métathèse croisée</i>	96
4.4.	METATHESE CROISEE SUR LES NANOPARTICULES D'OR	99
4.4.1.	<i>Synthèses et caractérisations des NPs oléfiniques</i>	99
4.4.1.1.	Synthèses et caractérisations des NPs de départ	99
4.4.1.2.	Synthèses et caractérisations du ligand thiol-oléfine	103
4.4.1.3.	Echange de ligands sur les NPs	105
4.4.2.	<i>Fonctionnalisation par métathèse croisée</i>	107
4.4.2.1.	Avec des dendrimères	107
4.4.2.2.	Avec l'acrylate de 2-hydroxyéthyle	108
4.5.	PROPRIETES MESOMORPHES	109
4.6.	CONCLUSION	113
5.	SYNTHÈSE DE MÉTALLOMÉSOGÈNES PAR CHIMIE HOST-GUEST	115
5.1.	BUT DU TRAVAIL	117
5.2.	L'ENCAPSULATION DANS DES ASSEMBLAGES METALLIQUES ARENE RUTHENIUM	117
5.2.1.	<i>La chimie supramoléculaire</i>	117
5.2.2.	<i>La chimie host-guest</i>	119
5.3.	SYNTHESES DES METALLOMESOGENES	120
5.3.1.	<i>Synthèses des assemblages métalliques</i>	120
5.3.2.	<i>Assemblage par chimie host-guest</i>	122
5.4.	CARACTERISATIONS DES METALLOMESOGENES	125

5.4.1.	<i>Analyse par RMN</i>	125
5.4.1.1.	Analyse par proton	125
5.4.1.2.	DOSY	126
5.4.1.3.	Dosage RMN.....	126
5.4.2.	<i>Analyse par UV-Vis</i>	128
5.4.2.1.	Spectre UV-Vis	128
5.4.2.2.	Dosage UV-Vis	128
5.5.	PROPRIETES MESOMORPHES.....	129
5.6.	ANALYSES PAR RAYONS X.....	130
5.6.1.	<i>Composés dendritiques</i>	130
5.6.2.	<i>Complexes organométalliques</i>	134
5.6.3.	<i>Méthodologie pour déterminer le groupe d'espace</i>	138
5.7.	CONCLUSION	141
6.	SYNTHÈSE DE MÉTALLODENDRIMÈRES ANTI-CANCÉREUX	143
6.1.	BUT DU TRAVAIL	145
6.2.	LES METALLODENDRIMÈRES EN MÉDECINE	145
6.3.	SYNTHÈSES DES METALLODENDRIMÈRES.....	146
6.3.1.	<i>Synthèses des assemblages métalliques</i>	146
6.3.2.	<i>Assemblage par chimie host-guest</i>	147
6.4.	CARACTÉRISATION DES METALLODENDRIMÈRES	150
6.4.1.	<i>Analyse par RMN</i>	150
6.4.1.1.	Analyse par proton	150
6.4.1.2.	DOSY.....	151
6.4.1.3.	Dosage RMN.....	153
6.4.2.	<i>Analyse par UV-Vis</i>	155
6.4.2.1.	Spectres UV-Vis	155
6.4.2.2.	Dosage UV-Vis	156
6.4.3.	<i>Constantes d'association obtenues</i>	158
6.5.	PROPRIETES BIOLOGIQUES	160
6.6.	CONCLUSION	164
7.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	165
7.1.	CONCLUSIONS.....	167
7.2.	PERSPECTIVES	168
8.	PARTIE EXPÉRIMENTALE	171
8.1.	REACTIFS, GAZ ET SOLVANTS	173
8.1.1.	<i>Réactifs</i>	173
8.1.2.	<i>Gaz</i>	175

8.1.3.	<i>Solvants</i>	175
8.1.3.1.	<i>Solvants distillés</i>	175
8.1.3.2.	<i>Solvants séchés</i>	175
8.1.3.3.	<i>Solvants deutérés</i>	175
8.2.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	176
8.2.1.	<i>Chromatographie sur couche mince (CCM)</i>	176
8.2.2.	<i>Chromatographie sur colonne (CC)</i>	176
8.2.3.	<i>Ultrafiltration</i>	176
8.2.4.	<i>Résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	176
8.2.5.	<i>Microscope à lumière polarisée (POM)</i>	176
8.2.6.	<i>Microscopie à transmission électronique (TEM)</i>	176
8.2.7.	<i>Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)</i>	177
8.2.8.	<i>Thermogravimétrie (TG)</i>	177
8.2.9.	<i>Analyse élémentaire</i>	177
8.2.10.	<i>Spectrométrie de masse</i>	177
8.2.11.	<i>Spectrométrie UV-Visible</i>	177
8.2.12.	<i>Chromatographie par perméation de gel (GPC)</i>	178
8.2.13.	<i>Spectrométrie infrarouge (IR)</i>	178
8.2.14.	<i>Diffraction des rayons X (RX)</i>	178
8.2.15.	<i>Etudes biologiques</i>	178
8.3.	SYNTHESES	179
9.	BIBLIOGRAPHIE	275
10.	ANNEXE	289

1. INTRODUCTION

1.1. Les cristaux liquides

1.1.1. L'état liquide-cristallin

La matière est généralement considérée comme existant sous trois états : solide, liquide et gazeux. En réalité, d'autres états existent et en particulier l'état liquide-cristallin. Cet état est intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Il possède à la fois l'organisation du solide et la fluidité du liquide. Cet état a été découvert à la fin du dix-neuvième siècle par le botaniste autrichien Reinitzer^[1] et le physicien allemand Lehmann en observant le benzoate de cholestéryle. Le terme cristal liquide est alors employé. En 1922, Friedel propose le terme mésomorphe, du grec *mesos*, intermédiaire et de *morphe*, forme.^[2] De nos jours, les deux expressions sont toujours employées. Entre-temps, la première molécule mésomorphe synthétique, le *p*-azoxyanisole, est créée par Gatterman et Ritschke.^[3]

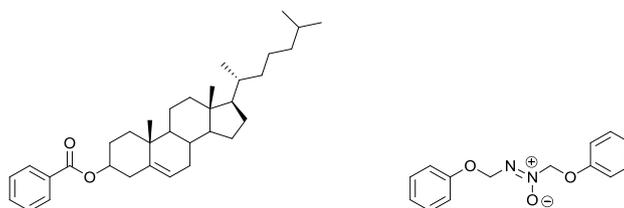


Figure 1. Structures du benzoate de cholestéryle et du *p*-azoxyanisole.

Il existe trois familles de molécules liquides-cristallines : les lyotropes, les thermotropes et les amphotropes.

Les cristaux liquides lyotropes sont habituellement constitués de molécules amphiphiles (lipides, phospholipides, protéines) en solution dans un solvant, généralement l'eau. Les différentes mésophases sont obtenues en modifiant la concentration des molécules dans le solvant et la température du milieu. Ces phases sont présentes dans de nombreux systèmes biologiques.

Les cristaux liquides thermotropes présentent une ou plusieurs phases mésomorphes apparaissant par modification de la température de l'échantillon. Les ordres de position et d'orientation ainsi que les corrélations à courtes et longues distances caractérisent les différentes mésophases. Dans ce travail, seul ce type de cristaux liquides sera étudié.

Enfin, certaines molécules présentent à la fois des phases lyotropes et thermotropes. Elles sont appelées amphotropes.

1.1.2. Propriétés des cristaux liquides

Un cristal liquide présente une anisotropie géométrique. L'anisotropie des mésogènes (molécules étant à l'origine de l'état liquide-cristallin) varie selon la température et donne ainsi des degrés d'ordres intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide. Ces molécules possèdent une partie rigide, composée habituellement de cycles aromatiques et une partie souple, faite de chaînes aliphatiques (Figure 2). Ainsi, le cristal liquide garde une certaine fluidité grâce à la perte partielle ou totale de l'ordre de position des molécules tout en gardant un ordre d'orientation au niveau supramoléculaire.^[4]



Figure 2. Représentation schématique d'un mésogène.

En plus de l'anisotropie géométrique, une anisotropie chimique peut exister. C'est le cas lorsque la partie rigide est polaire et la partie flexible apolaire (Figure 2). Une ségrégation peut alors avoir lieu, due à des interactions faibles comme les forces de Van der Waals ou le π -stacking.^[5] Des systèmes auto-organisés s'assemblent alors en édifices supramoléculaires et donnent des mésophases.^[6]

Les différents types de mésophases sont étudiés par microscopie à lumière polarisée (POM), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction aux rayons X (XRD). Les études par POM permettent d'obtenir des textures pour chaque type de mésophases. Les changements chimiques et physiques peuvent être observés (température de transition de phases, changement de textures, décomposition). La DSC permet de mesurer les changements thermodynamiques (enthalpie et capacité thermique massique), cela donne une indication sur le type de mésophase. Enfin, les RX donnent la densité électronique de la mésophase et suivant les raies obtenues permettent l'identification de la mésophase.

1.1.3. Les mésophases

Les mésophases s'organisent suivant la géométrie des molécules. Deux modèles sont utilisés pour représenter le volume des molécules. Les molécules calamitiques (du grec *calamos*, roseau) représentent une des deux classes les plus courantes pour les mésogènes^[7] et sont plus longues que larges avec un axe d'orientation unique. Les molécules discotiques ont une forme de disque ou de portion de disque.

1.1.3.1. La phase nématique

La phase nématique (N) (du grec *nêmatos*, fil) est la phase la moins ordonnée. Elle possède un seul axe d'orientation dirigé selon l'axe principal des molécules. Ainsi, une distribution angulaire des molécules a lieu le long de cet axe. Le vecteur directeur \vec{n} suit la direction moyenne de l'axe principal des molécules et correspond à l'axe optique du système. Les

centres de gravité des molécules sont dispersés par translation dans toutes les directions. La phase nématique possède ainsi un ordre d'orientation à longue distance avec une symétrie de rotation autour du vecteur directeur (Figure 3).

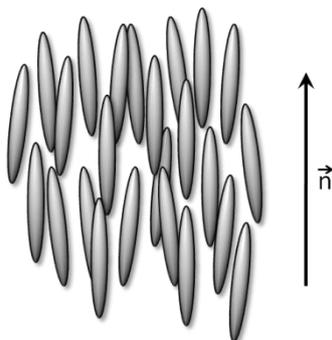


Figure 3. Modèle structurel de la phase nématique.

1.1.3.2. Les phases smectiques

Les phases smectiques (du grec *smectos*, savon) ou lamellaires sont plus ordonnées que la phase nématique. Elles sont donc moins fluides. L'ordre d'orientation à longue distance est complété par un ordre de position à courte distance. Les centres de gravité des molécules sont alors arrangés en couches et les molécules s'orientent de façon parallèle entre elles selon le vecteur directeur \vec{n} . Cette structure stratifiée possède des espaces inter-couches bien définis, qui varient suivant les molécules et la température. Les interactions entre molécules au sein d'une couche sont plus importantes que celles entre les couches. De nombreuses phases smectiques existent, différenciées par leur groupe de symétrie.

La phase smectique A (SmA) est la plus simple et donc la moins ordonnée de toutes les phases smectiques. L'orientation moléculaire est en moyenne parallèle au vecteur directeur \vec{n} (Figure 4). La phase smectique C (SmC) est plus ordonnée que la phase SmA puisque le vecteur directeur \vec{n} forme un angle θ par rapport à l'axe orthogonal au plan des couches (Figure 4). Dans ces deux phases, la distribution des centres de masse au sein d'une couche reste aléatoire : il n'y a pas d'ordre positionnel à l'intérieur des couches.

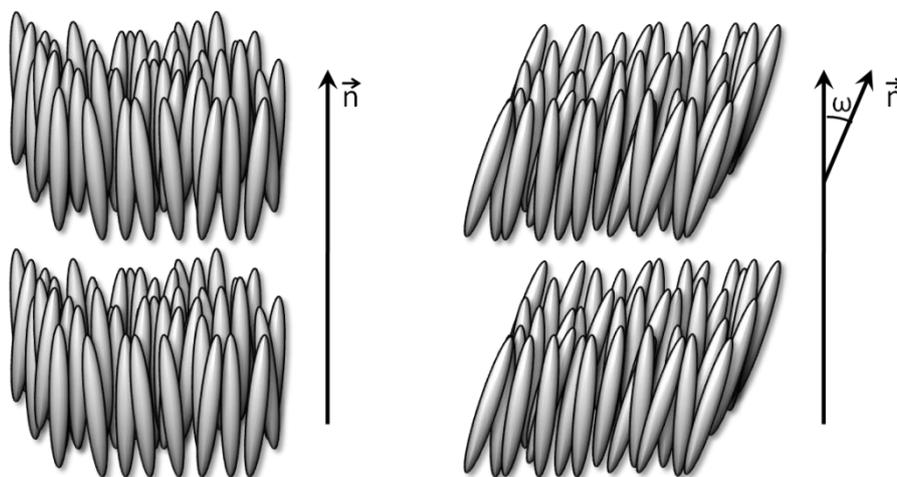


Figure 4. Modèles structurels des phases smectiques A (à gauche) et C (à droite).

1.1.3.3. *La phase nématique rééminente*

Les mésophases se succèdent habituellement dans un ordre bien défini, de la phase la moins ordonnée à la phase la plus ordonnée. Il arrive cependant qu'une phase rééminente soit observée en refroidissant l'échantillon. La première phase rééminente a été observée en 1975 par Cladis^[8] avec un mélange de deux composés portant des groupements cyanobiphényles. Cependant, un composé seul peut donner une phase rééminente sous l'application d'une pression extérieure^[9] ou non.^[10]

Les systèmes liquides-cristallins présentant des phases rééminentes peuvent être polaires^[11] ou non.^[12] Les premiers sont habituellement composés de molécules poly-aromatiques avec des liaisons esters et des groupements terminaux cyano ou nitro. Ces observations indiquent que les forces dipôle-dipôle jouent un rôle crucial dans l'obtention de telles phases. La mésophase obtenue est généralement une phase nématique (confirmation par POM et RX) monotrope qui apparaît lors du refroidissement après une première phase N et une phase Sm. Cette phase rééminente est différente de la phase N classique. L'une des théories les plus acceptées propose le modèle du dimère. En refroidissant l'échantillon, les molécules s'associent sous forme de dimères. Un excès de ces dimères peut alors déstabiliser la phase Sm en raison de leur encombrement et conduire à une phase nématique qui minimise ainsi l'énergie de la phase.^[13]

1.1.3.4. *Les phases colonnaires*

Les phases colonnaires (Col) sont formées par l'empilement de disques les uns au-dessus des autres formant des colonnes suivant le vecteur directeur \vec{n} . Les différentes colonnes forment un réseau bidimensionnel. Suivant la symétrie du réseau et l'organisation des disques au sein des colonnes, différentes phases colonnaires existent. La phase colonnaire hexagonale (Col_h) présente un arrangement hexagonal des colonnes alors que la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) montre une symétrie rectangulaire (Figure 5). Les disques empilés de façon aléatoire dans les colonnes conduisent à une phase désordonnée ; dans le cas d'un empilement équidistant entre tous les disques dans les colonnes, la phase est dite ordonnée. Enfin, les disques peuvent être inclinés par rapport au vecteur directeur tout en respectant l'empilement.

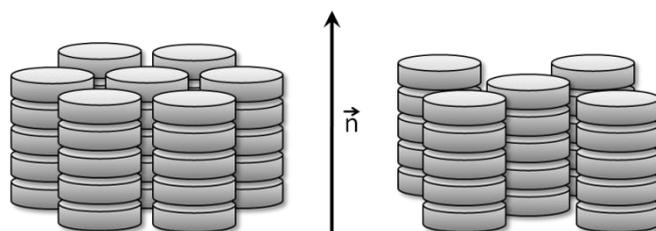


Figure 5. Modèles structurels des phases colonnaires hexagonale (à gauche) et rectangulaire (à droite).

1.1.3.5. *Les phases cubiques*

Les phases cubiques sont très ordonnées puisqu'elles possèdent une organisation tridimensionnelle. Ces phases sont définies suivant la symétrie de la maille. La phase cubique Pm $\bar{3}$ m possède une maille élémentaire cubique compacte alors que la phase cubique à corps

centré $Im\bar{3}m$ est basée sur une maille élémentaire à corps centré (Figure 6). Les phases cubiques ne présentent pas de biréfringence puisqu'elles sont isotropes.

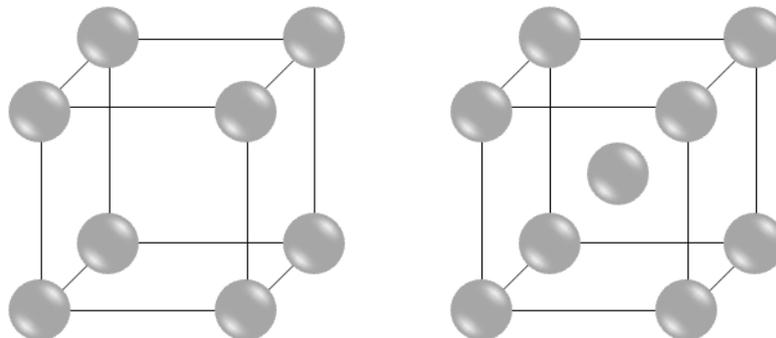


Figure 6. Modèles structurels des phases cubiques compacte (à gauche) et à corps centré (à droite).

Les phases cubiques discontinues ou micellaires présentent une organisation régulière de sphères proches les unes des autres situées sur les nœuds de la maille cubique. Chaque sphère est composée d'une ou quelques molécules.

Les phases cubiques continues possèdent une structure macroscopique cubique, avec une maille élémentaire composée de plusieurs centaines de molécules. La structure est composée de plusieurs réseaux interpénétrés contenant chacun une partie des molécules (les chaînes fondues d'un côté et les parties rigides de l'autre).^[14-15] Les systèmes sont habituellement décrits en termes de surfaces.

1.2. Les dendrimères

1.2.1. Généralités

Les dendrimères^[16] représentent un cas particulier dans la famille des polymères. Alors qu'ils sont constitués d'unités répétitives, leur synthèse ne fait pas appel aux réactions de polymérisation mais à une synthèse répétitive par étape. Ces macromolécules ramifiées forment ainsi une structure hyperbranchée qui suit une architecture précise comme les branches d'un arbre, *dendros* en grec. Cette architecture est présente à la fois dans le monde vivant (neurones, branches d'arbres) et dans le monde abiotique (cristaux de neige).

Un dendrimère est constitué de trois parties : (i) le centre, cœur multivalent, (ii) l'enveloppe, composée de couches répétitives appelées générations et (iii) la périphérie, portant des groupes fonctionnels (Figure 7). Les dendrimères sont monodisperses, leurs propriétés résultent principalement de la nature des groupements terminaux et ils forment une structure globulaire liée à la croissance radiale des générations.^[17] Leur croissance est cependant limitée par un facteur de gêne stérique, prédit par de Gennes.^[18]

Les dendrimères possèdent des propriétés physico-chimiques bien précises.^[19] Ainsi, suivant le solvant utilisé, le dendrimère se recroquevillera plus ou moins et sa solubilité variera. La viscosité, contrairement à celle des polymères linéaires, n'augmente pas indéfiniment avec la masse molaire mais atteint rapidement un palier.^[20] Les dendrimères,^[21] grâce à la variabilité de leurs dimensions, architecture ou groupements fonctionnels représentent des molécules de choix pour des applications en catalyse,^[22-23] dans les matériaux^[23] (fluorescence,^[24] capteurs,^[25] adhésifs) ou dans la recherche biomédicale^[26-28] (délivrance de médicaments,^[23, 29-30] transfection de gènes,^[31] effet bactéricide,^[32] imagerie médicale,^[33-34] théranostique^[35] par exemple).

1.2.2. Méthodes de synthèses

Le premier polymère dendritique fortement ramifié a été synthétisé par Vögtle en 1978.^[36] Quelques années après, deux méthodes de synthèse sont apparues (Figure 7),^[37] permettant l'obtention de nouvelles structures.

La synthèse divergente, développée par les groupes de Tomalia^[38] et Newkome,^[39-41] présente plusieurs avantages (un nombre limité d'étapes, une augmentation rapide du nombre de générations), ce qui conduit à l'obtention d'importantes quantités de produits. Cependant son défaut principal réside dans le nombre exponentiel de sites réagissant à chaque étape, menant habituellement à des défauts, comme un nombre inexact de groupes terminaux ou des problèmes de pureté. De plus, la probabilité d'une réaction incomplète augmente avec le nombre de générations. Il est également nécessaire d'utiliser de larges excès de réactifs, posant des problèmes de purification. Le cœur est d'abord fonctionnalisé pour obtenir la première génération qui est ensuite activée avant de pouvoir réagir à son tour pour former la deuxième génération. Ce processus itératif de couplage-activation est répété jusqu'à l'obtention de la génération souhaitée (Figure 7).

L'approche convergente a été introduite par Hawker et Fréchet^[42-43] puis par Miller^[44] la même année. Son concept repose sur la nature symétrique des structures formées. Les dendrimères synthétisés sont de grande pureté même si cette méthode est plus exigeante en termes de synthèse. Une autre difficulté réside dans l'encombrement stérique autour du point focal, ce qui limite l'accès à des générations élevées. Cette méthode permet la synthèse de dendrons qui seront ensuite utilisés comme tels ou comme blocs de construction pour des dendrimères asymétriques.^[45] La construction commence par la synthèse de ce qui sera la périphérie. Puis les générations sont rajoutées une par une de l'extérieur vers le cœur (Figure 7). Un nombre limité de sites réactifs est ainsi mis en jeu à chaque étape.

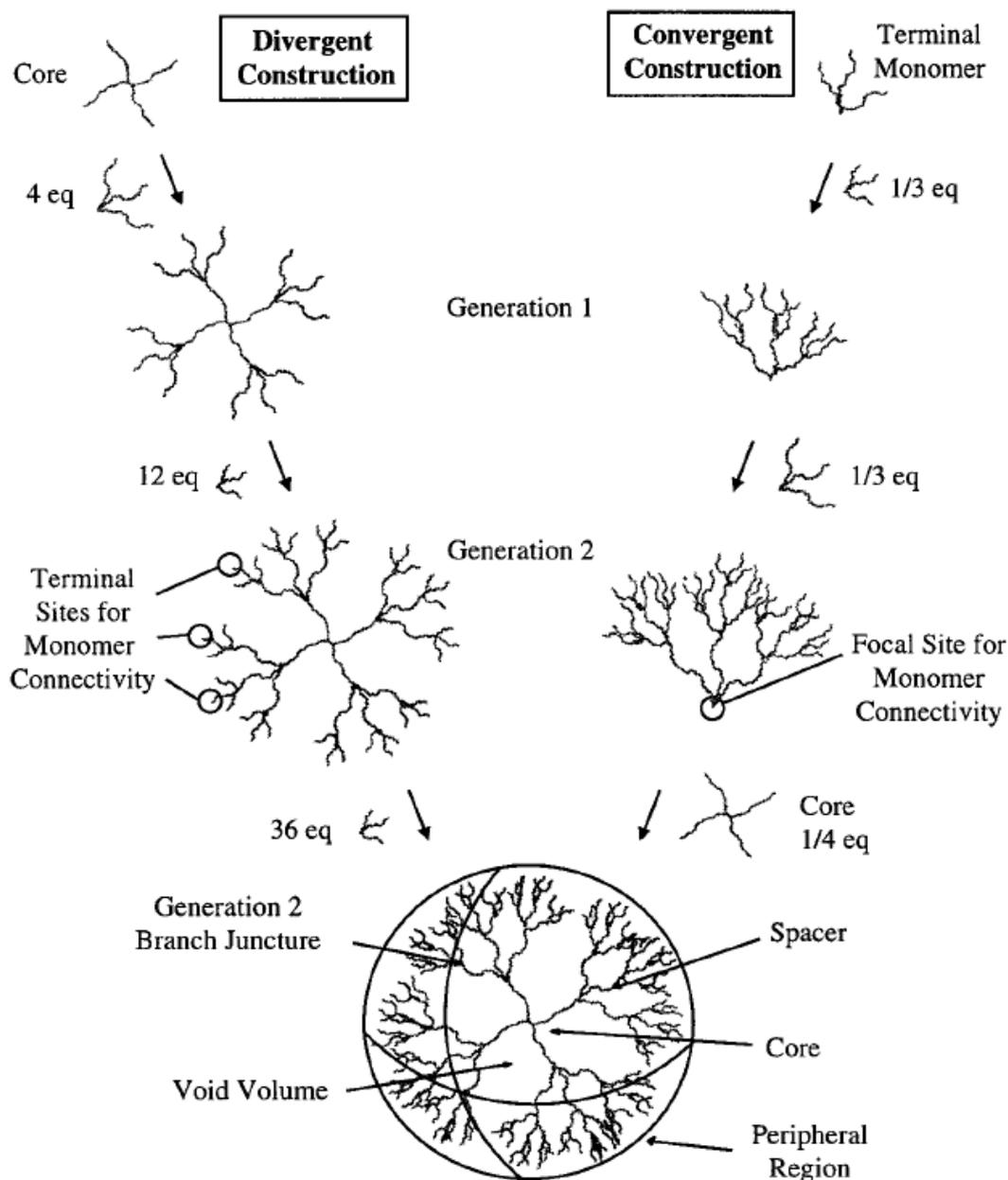


Figure 7. Représentation schématique de la structure d'un dendrimère et de ses synthèses divergente et convergente.^[46]

Pour pallier les inconvénients de ces deux méthodes et réussir à produire des dendrimères monodisperses de haut poids moléculaire à l'échelle du gramme, de nouvelles voies de synthèse ont été développées.^[47] La méthode introduite par le groupe de Fréchet^[48-50] est dite synthèse convergente à deux étapes. Une molécule dendritique portant au moins une fonction réactionnelle à chacune de ses extrémités est synthétisée par l'approche convergente avant d'être utilisée comme le cœur sur lequel sont greffés d'autres fragments dendritiques par leur point focal.

1.2.3. Application : les dendrimères liquides-cristallins

L'utilisation de dendrimères liquides-cristallins^[51] permet de combiner à la fois les propriétés des dendrimères (génération, rigidité, groupements connecteurs) à celles des cristaux liquides (auto-organisation).^[52] Les mésophases seront donc influencées par la génération dendritique, la nature du point focal, les groupements en périphérie et le degré de substitution.^[53]

Les dendrimères liquides-cristallins peuvent être classifiés en trois groupes.^[54-55]

- les dendromésogènes, dendrimères mésomorphes sans groupes mésomorphes,^[6, 56]
- les dendrimères à mésogènes internes (Figure 8),
- les dendrimères fonctionnalisés à la périphérie par des mésogènes (Figure 8).

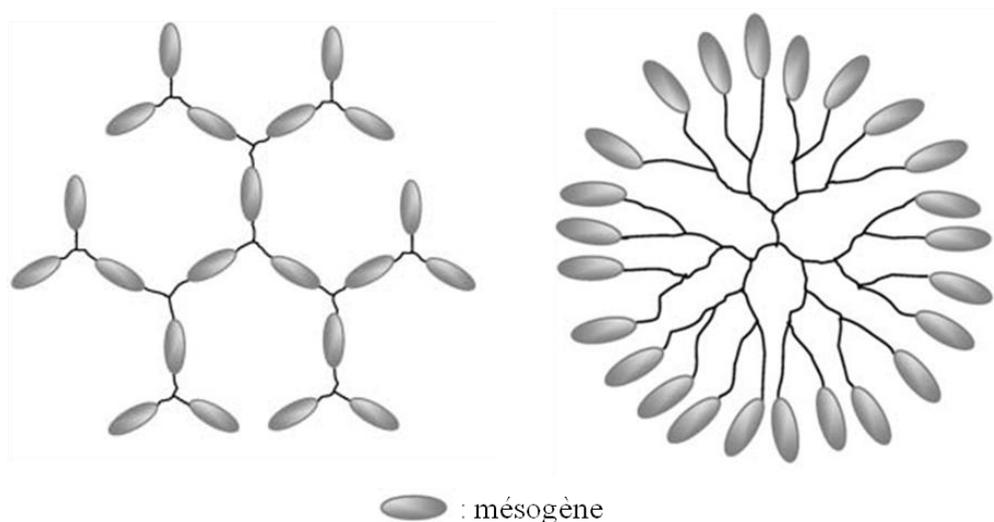


Figure 8. Représentations schématiques de dendrimères à mésogènes internes (à gauche) et à mésogènes en périphérie (à droite).^[55]

1.2.3.1. Les dendromésogènes

Dès 1990, Percec commence à travailler sur des polymères dendritiques liquides-cristallins.^[57] Il développe à partir de 1997^[58] une famille de dendrons à base d'unités benzyléthers par la méthode convergente jusqu'à la cinquième génération pour des cœurs di-substitués^[59] ou tri-substitués.^[60-62] Il suppose qu'il est possible d'obtenir des entités sphériques à partir de dendrons en forme de cônes d'après des travaux précédents réalisés sur des dendrons en forme de fragments de disques conduisant à des entités cylindriques.^[63] Ces dendrimères cylindriques ou sphériques s'auto-assemblent à leur tour pour former des phases liquides-cristallines colonnaires ou cubiques (Figure 9).^[64] Les phases obtenues sont fonction de la génération du dendrimère,^[60] la structure de l'unité répétitive,^[65] la longueur des chaînes aliphatiques à la périphérie,^[66] la nature du point focal (avec différents contre-ions,^[67] groupements fonctionnels^[68] ou l'utilisation d'unités biphenyléthers^[69]) et l'encombrement des chaînes aliphatiques à la périphérie (en utilisant des groupements fluorés).^[70]

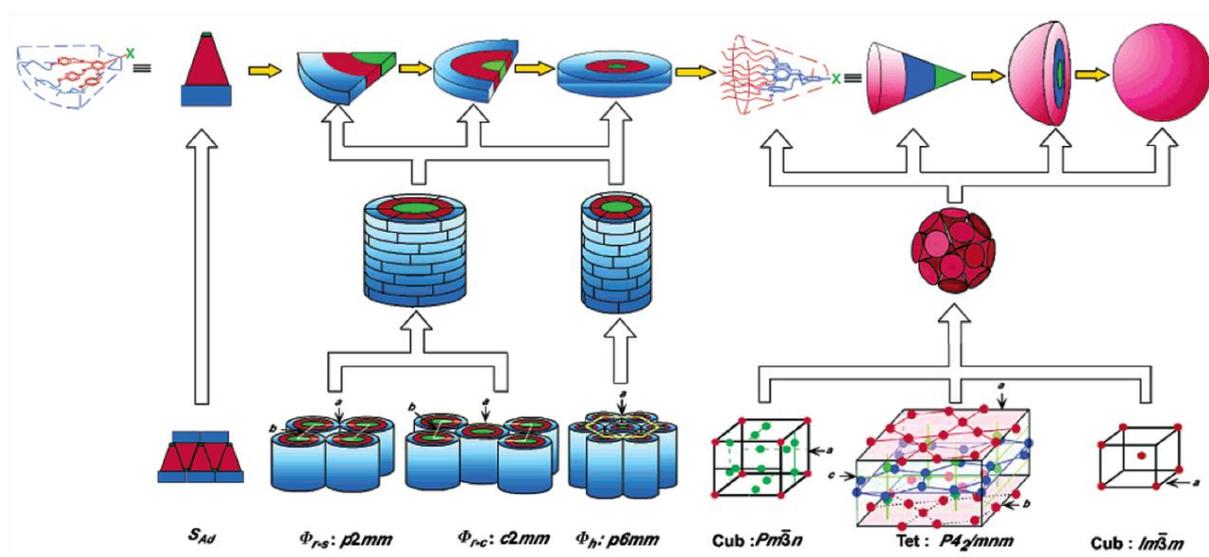


Figure 9. Représentation schématique de l'auto-assemblage des dendrons décrits par Percec.^[71]

Une découverte intéressante révèle en plus d'une phase liquide-cristalline la présence d'une phase liquide-quasi-cristalline (par analogie avec les quasi-cristaux^[72]) pour un dendron de deuxième génération di-substitué.^[73-74] Plus récemment Percec s'est intéressé à la construction de nouveaux dendrons afin d'obtenir des édifices supramoléculaires jusqu'à trois fois plus importants que les précédents : de nouveaux réseaux polymorphes ont été observés, notamment des phases smectiques A interdigitées et des phases smectiques modulées (Figure 9).^[71, 75] Enfin, l'auto-assemblage de dendrons hybrides portant des unités benzyléther, naphtyl(méthyléther) ou biphénylméthyléther permet la formation d'assemblages supramoléculaires bicouches ou vésiculaires pour une éventuelle encapsulation.^[76] Finalement, des dendrons ou dendrimères sont utilisés pour du transport de charge à travers les colonnes formées.^[77-78]

D'autres dendromésogènes ont été décrits dans la littérature. Des assemblages à forme persistante avec un cœur à base de stilbènes avec chaînes aliphatiques^[79-80] ou un cœur portant trois phénylacétylènes avec des groupes éthoxy^[81] présentent un comportement mésomorphe pour les premières générations. Les travaux de Lattermann montrent un cœur dendritique à base de propylèneimine portant des groupements aliphatiques donnant un mésomorphisme colonnaire.^[82]

1.2.3.2. Les dendrimères à mésogènes internes

Ces dendrimères présentent comme unités répétitives des groupements mésogènes. Les points de jonction ne sont donc plus de simples chaînes d'atomes mais des entités anisotropes. Ces dernières sont séparées par de longues chaînes flexibles pour permettre l'obtention de structures régulières et contraintes stériquement. Les groupes anisotropes sont présents au sein même de la matrice dendritique, ce qui réduit le degré de liberté de conformation.^[51] Deux grandes familles ont été décrites : les dendrimères arborescents et les dendrimères à huit branches, dits octopus.^[53, 55]

Cette première famille s'approche des travaux rapportés par Percec sur des polymères hyperbranchés.^[83] Pour éviter une trop forte polydispersité liée à la synthèse des polymères, Percec utilise ensuite des dendrimères basés sur un motif terphénylène.^[84] Les phases obtenues sont de nature calamitique et peuvent être expliquées par l'organisation parallèle des sous-unités rendue possible grâce à la flexibilité des nœuds du dendrimère (Figure 10).^[85-86]

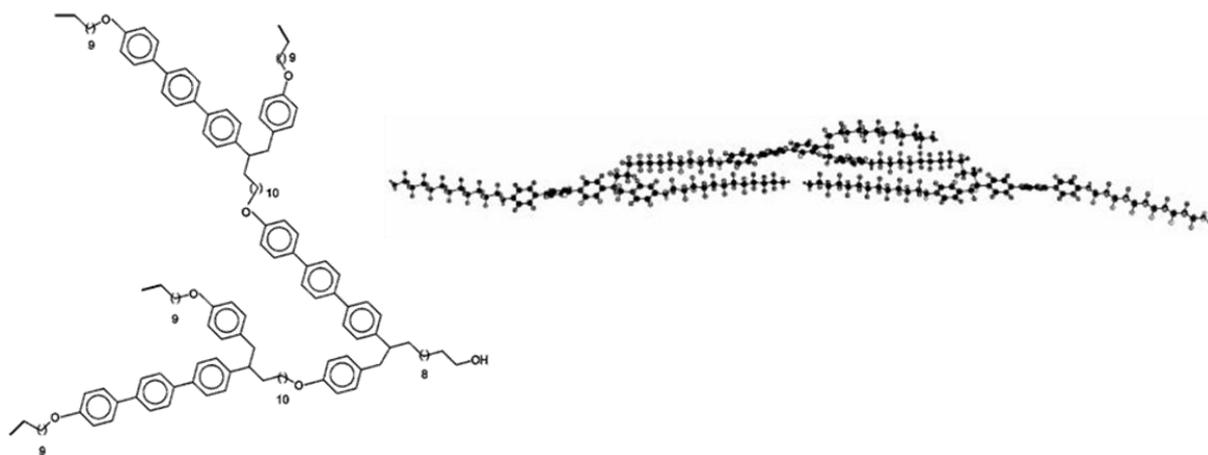


Figure 10. Représentations du dendrimère de deuxième génération montrant l'organisation parallèle.^[86]

Les dendrimères « octopus » décrits par Donnio sont construits sur un cœur tétravalent. L'unité élémentaire anisotrope rigide à double bras est un groupe stilbène^[87] ou une alternance de groupes stilbènes et tolanes ou diphenyle acétylène (fonctions X et Y des molécules) (Figure 11).^[88]

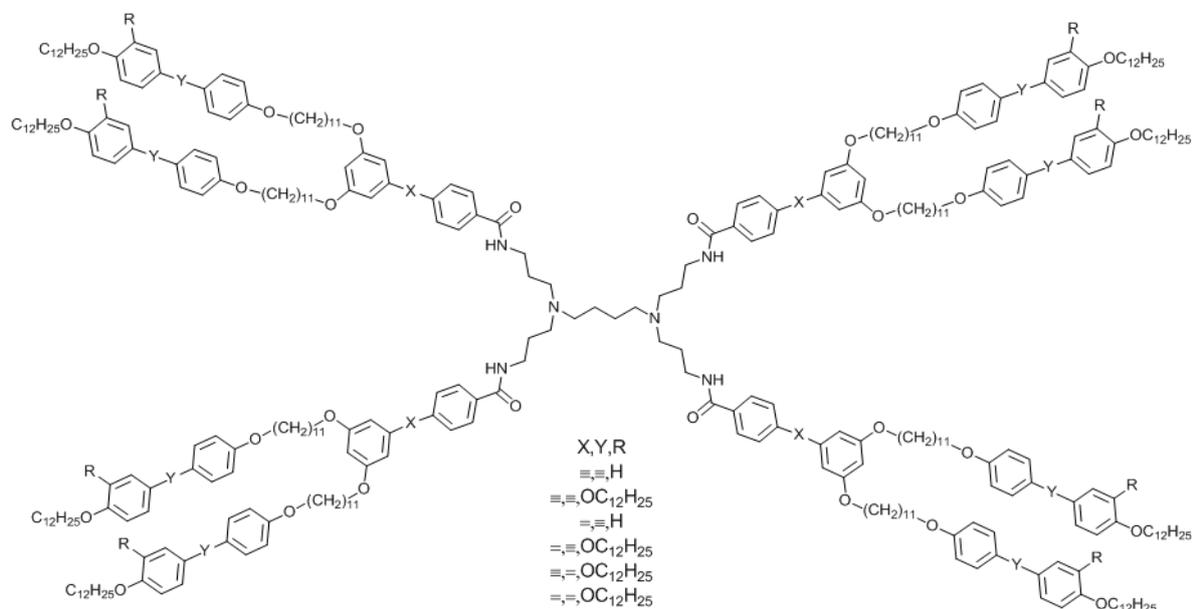


Figure 11. Exemples de dendrimères à mésogènes internes synthétisés par Donnio.^[88]

Ces dendrimères homolytiques (X et Y identiques) et hétérolytiques (X et Y différents) présentent des phases smectiques ou colonnaires suivant le nombre de chaînes en périphérie. Les phases smectiques montrent une organisation moléculaire à deux niveaux qui sont indépendants : la sous-couche interne est composée de segments rigides inclinés selon un angle sans lien avec la couche et la sous-couche externe est constituée de mésogènes organisés perpendiculairement à cette couche (Figure 12). Les phases colonnaires présentent une organisation interne en oignons due à la micro-ségrégation des segments constitutifs des molécules (Figure 12).

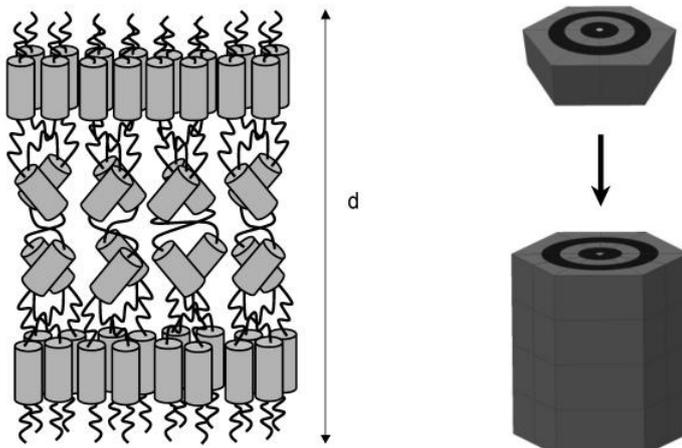


Figure 12. Représentations schématiques des phases smectique (à gauche) et colonnaire (à droite).^[88]

1.2.3.3. Les dendrimères fonctionnalisés à la périphérie par des mésogènes

Cette catégorie de dendrimères présente des mésogènes attachés à la périphérie de la molécule, de façon latérale ou terminale (Figure 13). Les mésogènes attachés de façon latérale donnent principalement des phases nématiques alors que ceux attachés de façon terminale donnent plutôt des phases smectiques.^[6] Le nombre de groupements périphériques dépend à la fois de la multiplicité des branches, de la valence du cœur et de la génération du dendrimère.^[51] Les propriétés liquides-cristallines sont dues à une micro-ségrégation entre les mésogènes, plutôt rigides, et la partie dendritique, plutôt souple qui peut se déformer. Les espaceurs jouent également un rôle important puisqu'ils permettent plus ou moins de flexibilité aux mésogènes : plus l'espaceur sera long, plus les propriétés individuelles des mésogènes seront prédominantes sur celles de l'entité moléculaire.^[53]

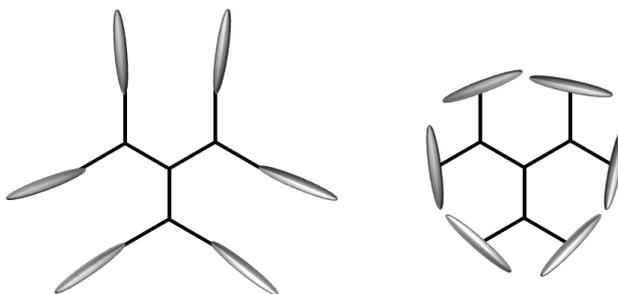


Figure 13. Représentations schématiques de dendrimères fonctionnalisés en périphérie par des mésogènes en position terminale (à gauche) et latérale (à droite).

Les dendrimères basés sur des motifs à base de silicium^[89] (carbosilanes,^[90-91] siloxanes^[92] et carbosilazanes^[93-94]) de poly(propylèneimines) (PPI),^[95-97] de poly(amidoamines) (PAMAM),^[98-99] et de polyesters^[100-101] sont les plus utilisés pour obtenir des phases liquides-cristallines (Figure 14).

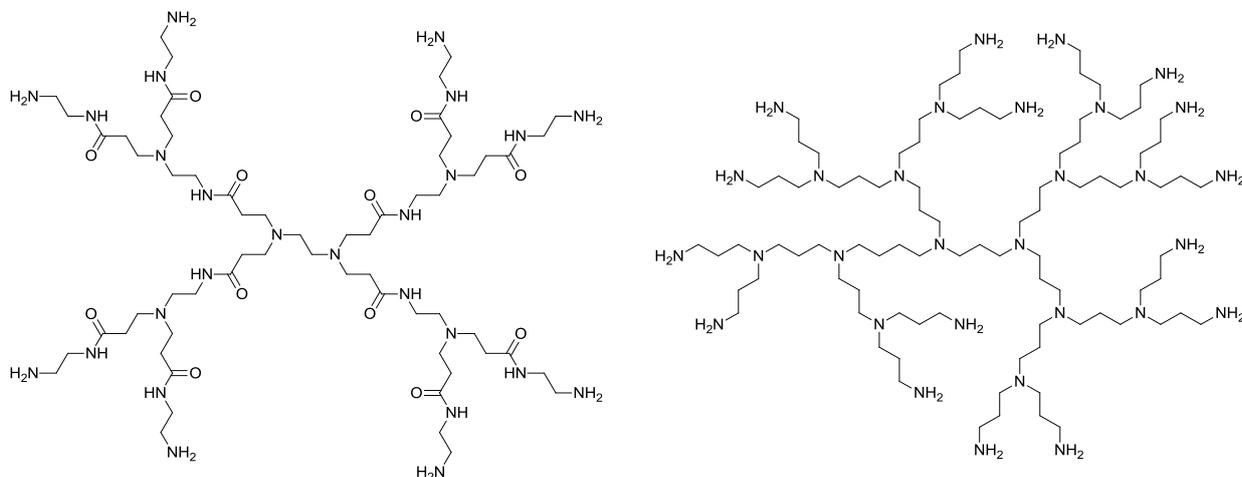


Figure 14. Dendrimères PAMAM (à gauche) de deuxième génération et PPI (à droite) de troisième génération.

Les travaux de Meijer mettent en évidence la déformation importante du noyau dendritique.^[95] Des dendrimères poly(propylèneimines) fonctionnalisés par les mésogènes pentyloxy- et décylloxycyanobiphényles ont été synthétisés jusqu'à la cinquième génération et présentent des phases lamellaires. Il est intéressant de remarquer que la distance interlamellaire ne croît pas avec les générations mais reste constante (Figure 15). Les mésogènes se placent perpendiculairement au plan des couches, avec le cœur dendritique compris entre les couches qui se déforme de plus en plus au fur et à mesure que la génération augmente.

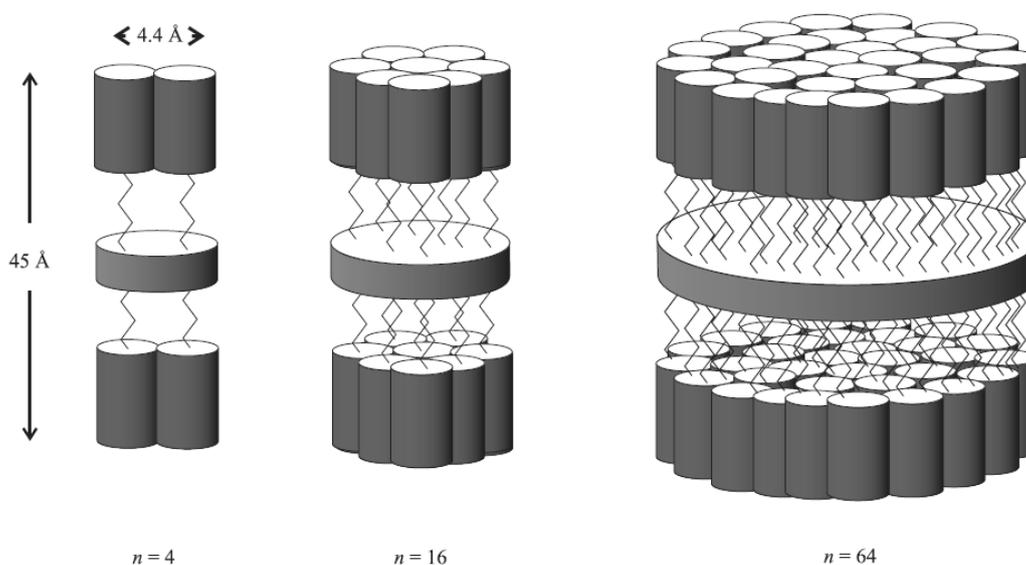


Figure 15. Modèle d'organisation dans la phase SmA pour les générations 1, 3 et 5 du dendrimère PPI fonctionnalisé par le mésogène décylloxycyanobiphényle.^[95]

Une étude plus systématique a ensuite été réalisée par Serrano pour étudier l'influence des mésogènes sur les propriétés des dendrimères PAMAM et PPI (Figure 16).^[102-103]

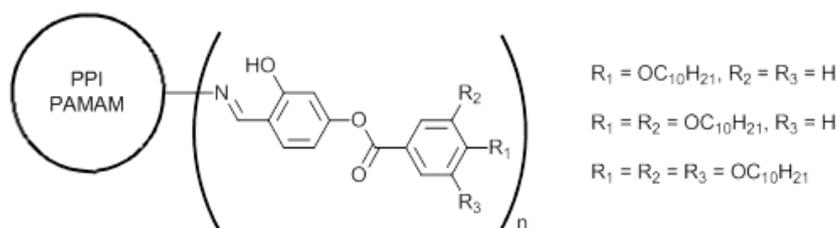


Figure 16. Dendrimères PPI et PAMAM portant des mésogènes à une ou plusieurs chaînes aliphatiques.

L'interaction entre les mésogènes polaires combinée à la micro-ségrégation permet de stabiliser les couches. Un comportement lamellaire est observé pour les dendrimères dont les mésogènes ne possèdent qu'une chaîne alkyle. En revanche, lorsque le mésogène contient deux ou trois chaînes terminales, la phase obtenue est colonnaire. L'introduction de ces chaînes supplémentaires modifie le rapport entre la partie rigide (les mésogènes) et la partie souple (le cœur dendritique et les chaînes alkyles terminales). Les interactions moléculaires ne sont plus les mêmes ; l'important volume des chaînes aliphatiques ne permet plus l'organisation en cylindres mais oblige une orientation radiale autour du noyau dendritique qui conduit à une phase colonnaire (Figure 17).^[102]

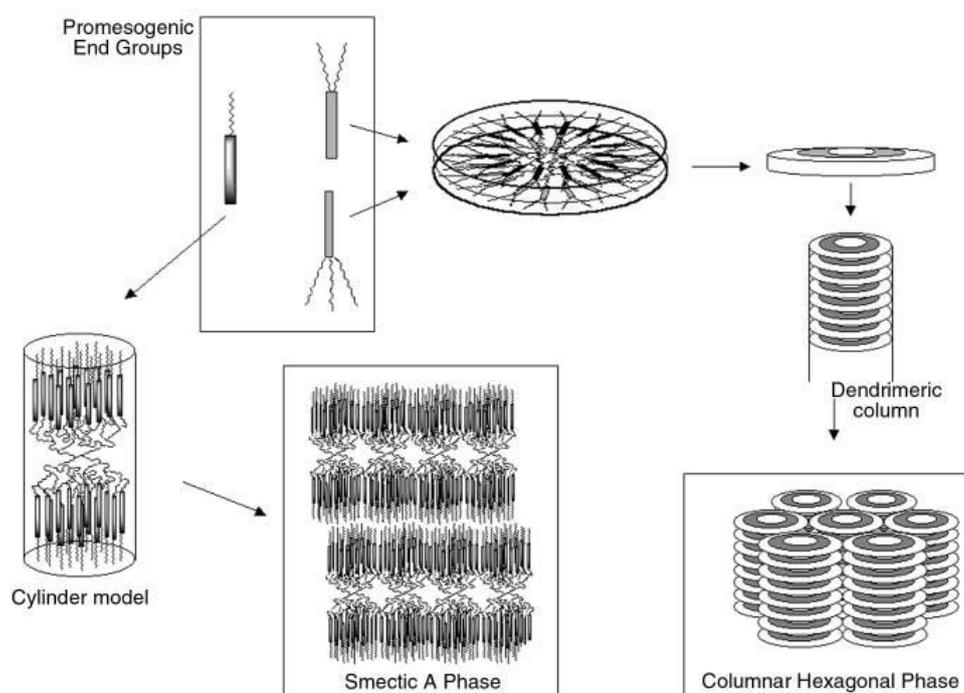


Figure 17. Modèles d'organisation proposés suivant le nombre de chaînes aliphatiques.^[102]

1.2.4. Application : les dendrimères hydrosolubles

Depuis la mise sur le marché et l'utilisation clinique de molécules à base de poly(éthylène glycol) et de protéines en 1990,^[104] le domaine des polymères thérapeutiques est en plein essor.^[105] Parmi eux, les dendrimères retiennent tout particulièrement l'attention en raison de leurs propriétés intrinsèques.^[106-107] Leur caractère covalent donne des systèmes plus stables que les liposomes ou les micelles. Leur monodispersité est un atout pour l'utilisation en chimie médicinale : les études de pharmacocinétiques peuvent ainsi être reproductibles.^[108] La flexibilité de fonctionnalisation de la périphérie les rend très attractifs puisque cela permet d'optimiser les propriétés désirées (solubilité, liaison covalente avec des médicaments^[109]). Les dendrimères peuvent jouer deux rôles : être un composant inerte d'un matériau conjugué ou jouer un rôle comme molécule bioactive. Dans le premier cas, les dendrimères devront être inertes et non-toxiques alors que dans le deuxième cas, une activité biologique est indispensable.

Une bonne solubilité dans l'eau est nécessaire. La force ionique et le pH affectent la conformation des dendrimères suivant les groupes chargés à la périphérie. Les PAMAM terminés par des amines montrent ainsi des structures globulaires à pH basique alors que la conformation étendue prédomine à pH inférieur à 5 en raison des répulsions électrostatiques entre les amines tertiaires protonées ($pK_a \sim 5$) à l'intérieur du dendrimère et les amines primaires en périphérie ($pK_a \sim 9-11$).^[110] Les PPI fonctionnalisés par des groupements carboxylates présentent une conformation étendue à pH acide et basique (< 4 et > 11) à cause des répulsions électrostatiques entre respectivement les amines protonées internes et les acides carboxyliques déprotonés à la périphérie. A pH intermédiaire, une forme globulaire est observée, résultant des liaisons hydrogènes intramoléculaires.^[111] Après l'entrée dans la cellule par endocytose, les molécules sont relarguées dans les endosomes qui présentent un pH autour de 5. Les dendrimères hydrosolubles, jusqu'à présent sous forme globulaire, vont alors changer de conformation et permettre l'éclatement de ces endosomes et donc la libération des actifs dans la cellule.

Les dendrimères ioniques sont habituellement responsables de la lyse des cellules, notamment les polycations qui sont connus pour être plus cytotoxiques que les polyanions (les protéines étant la plupart du temps chargées négativement, les polyanions sont donc moins adsorbés).^[112] Pour limiter cette cytotoxicité,^[113] il est possible de fonctionnaliser la périphérie des dendrimères par des groupements chimiques inertes comme les poly(éthylène glycol)^[114] ou les acides gras.^[115]

Le caractère biodégradable des dendrimères est une propriété importante mais non indispensable. Administrer des dendrimères non biodégradables dans les cellules ou les tissus peut conduire à une accumulation intracellulaire et à des problèmes d'élimination par les lysosomes.^[116] Les dendrimères polyesters comme le poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique^[117] (bis-MPA) développé par Hult et le poly(glycérol acide succinique)^[118] (PGLSA-OH) développé par Grinstaff (Figure 18) sont des matériaux biodégradables puisque les fonctions esters peuvent être détruites par hydrolyse enzymatique.

Les dendrimères non biodégradables comme les PAMAM peuvent cependant être utilisés sans risque : les reins les éliminent rapidement en particulier en raison de leur petite taille (< 5 nm).^[119]

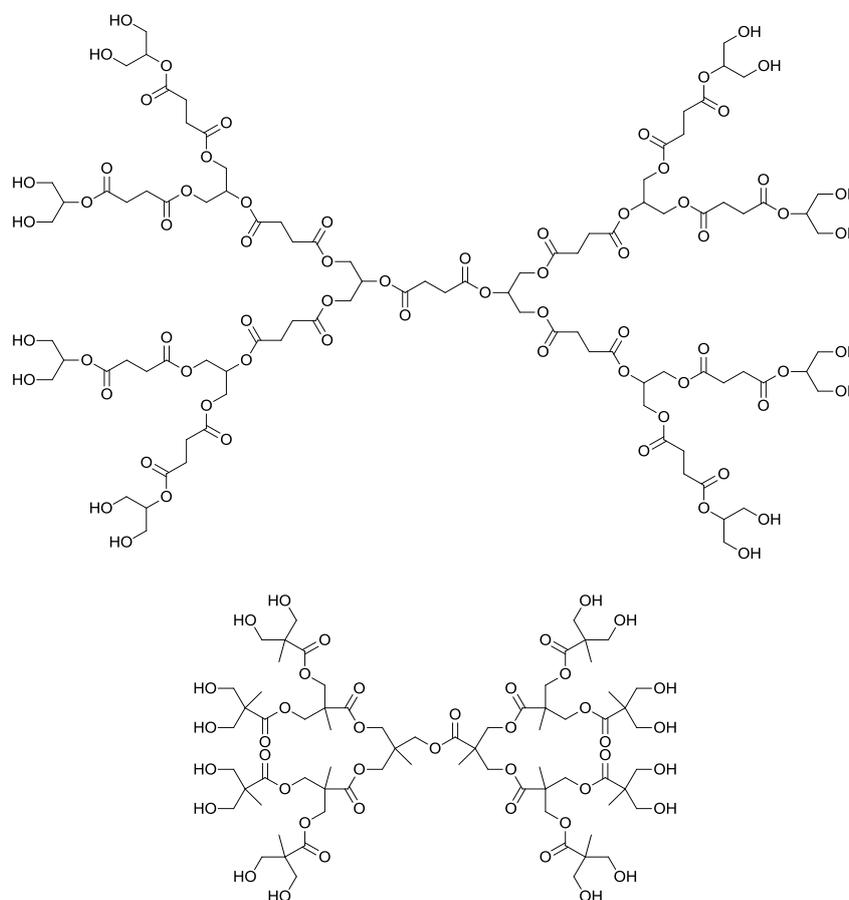


Figure 18. Dendrimères PGLSA-OH (en haut) et bis-MPA (en bas) de deuxième génération.

La forme générale du dendrimère et sa capacité à se déformer lui permettent de circuler plus ou moins longtemps dans le sang.^[120] Une forme allongée et flexible facilite l'élimination par les reins contrairement à une forme sphérique et plutôt rigide qui aura davantage de difficultés à passer à travers les pores du système rénal.

Enfin, l'utilisation de dendrimères comme transporteurs permet d'améliorer la sélectivité par rapport à des médicaments de faibles masses molaires.^[121] La perméabilité des cellules cancéreuses est très importante en raison de l'hyper vascularisation et des défauts dans l'architecture des vaisseaux sanguins de la couche endothéliale.^[122] De plus, le système de drainage lymphatique est fortement modifié dans les cellules cancéreuses et n'est plus aussi efficace que dans les cellules saines.^[123-126] La combinaison de ce drainage déficient et de cette perméabilité vasculaire renforcée est appelée effet EPR (enhanced permeability and retention effect) (Figure 19). Cet effet permet de retenir les macromolécules dans les tissus malades pendant des périodes beaucoup plus longues que pour des tissus sains. Cet effet joue aussi un rôle majeur dans la sélectivité des médicaments qui peuvent atteindre des concentrations jusqu'à cent fois plus élevées que celles dans les cellules saines.^[127]

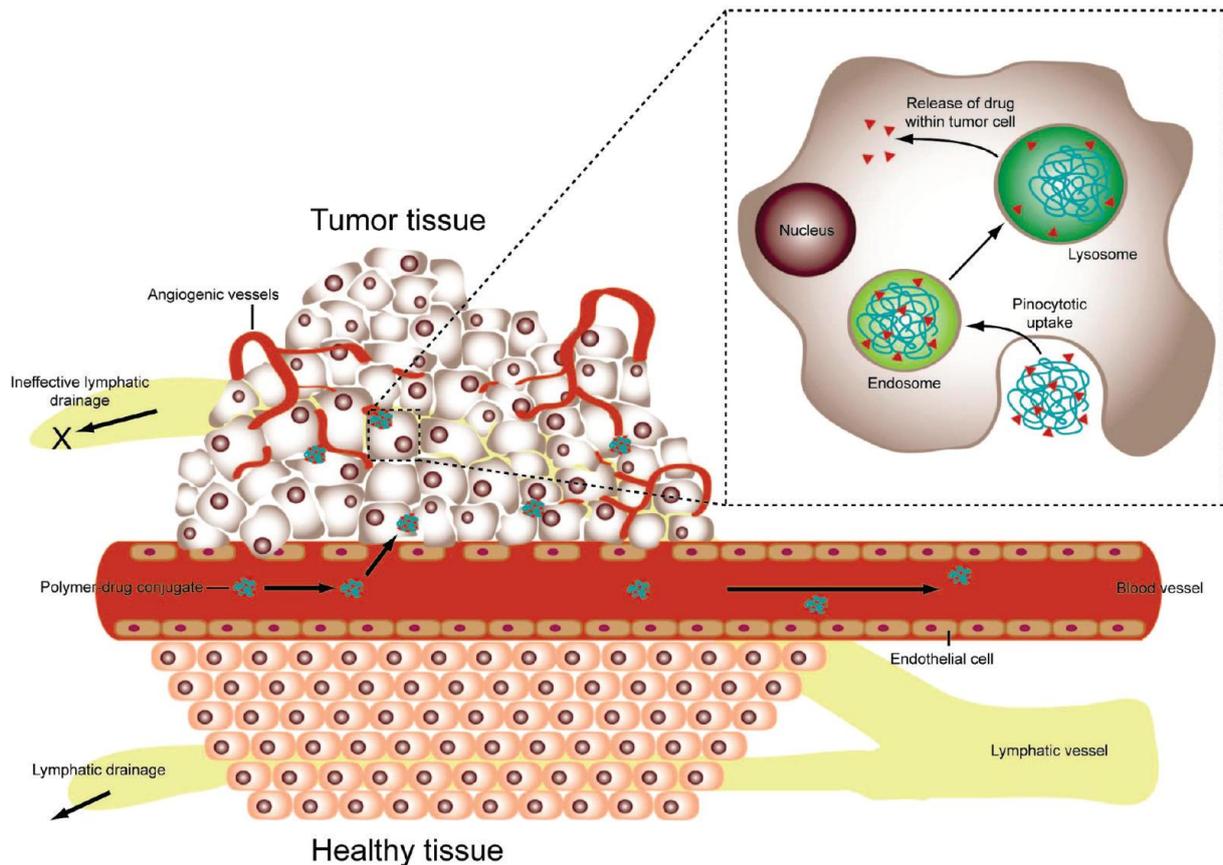


Figure 19. Représentation schématique de l'effet EPR : le ciblage passif dans les tissus cancéreux est assuré par l'extravasation des macromolécules à travers le réseau vasculaire fortement perméable et par un drainage lymphatique déficient.^[120]

1.3. Les métallo-dendrimères

1.3.1. Généralités

Les métallo-dendrimères représentent une classe à part dans la famille des dendrimères puisqu'ils ne sont pas constitués uniquement de briques organiques mais contiennent des métaux de transitions. Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par Balzani (pour augmenter les générations du dendrimère)^[128-129] et Newkome (par coordination et encapsulation)^[46, 130] au début des années 1990. Les métaux peuvent servir de noyaux, de connecteurs entre les branches ; ils peuvent aussi être placés dans les branches, à l'extrémité des branches ou être inclus dans la structure, de façon aléatoire ou non (Figure 20).^[46, 131] De récents travaux font même état de métaux utilisés dans la structure de contre-ions.^[132]

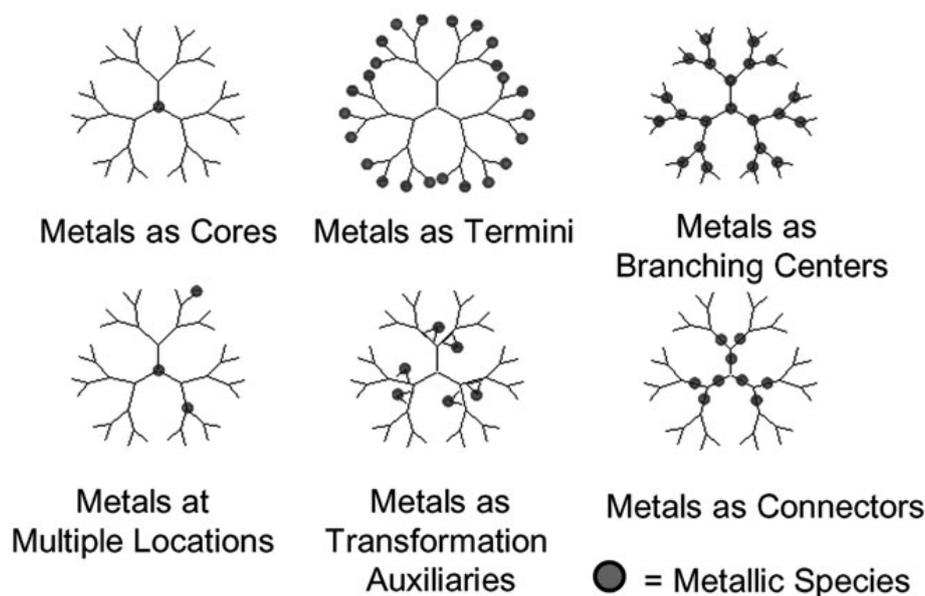


Figure 20. Représentations schématiques des différentes occupations des métaux dans les métallodendrimères.^[133]

Les atomes de métal peuvent être ajoutés à la structure dendritique soit au cours de la synthèse de cette dernière à partir de composés organiques contenant déjà des ions métalliques soit par coordination à des groupements fonctionnels après la synthèse du dendrimère.^[134-135] De nombreux exemples de synthèse sont décrits dans la littérature.^[136-137] Les principales applications^[133] se rencontrent dans les domaines de la catalyse,^[138] la luminescence,^[139] les capteurs, les interrupteurs moléculaires^[140] et la médecine. En catalyse homogène ou hétérogène, la taille suffisante des dendrimères permet une séparation par nanofiltration du catalyseur dendritique et des autres espèces. Il est donc aisé de le recycler.^[141-142]

Dans le cas de l'électrochimie, un dendrimère possédant des métaux en périphérie n'a pas les mêmes applications que la même structure dendritique ne portant qu'un atome métallique au centre. Le premier présente de multiples interactions avec des récepteurs adaptés alors que le second permet d'étudier le degré d'encapsulation ou d'isolation du métal.^[143] Les molécules obtenues sont habituellement stables pour les différents degrés d'oxydation du métal, ce qui permet de les utiliser comme capteurs ou pour doser des ions.^[144] Les complexes métalliques les plus utilisés pour l'électrochimie sont les métallocènes puisque ceux-ci présentent une grande stabilité face aux phénomènes d'oxydo-réduction.

1.3.2. Application : les métallomésogènes

Les métallomésogènes^[145-146] sont des complexes métalliques présentant des propriétés liquides-cristallines. Il est ainsi possible de combiner les propriétés mésomorphes à celles des métaux. De nouvelles géométries sont également possibles grâce à la coordination entre le métal et ses ligands. Les atomes de métal sont disposés au cœur ou dans les branches de tous les métallomésogènes synthétisés jusqu'à présent.^[147] Les premiers métallomésogènes

organométalliques ont été synthétisés en 1976 par Malthête et présentent des phases liquides-cristallines nématiques.^[148] Le ferrocène, groupement volumineux, est attaché perpendiculairement à l'axe des mésogènes (Figure 21).

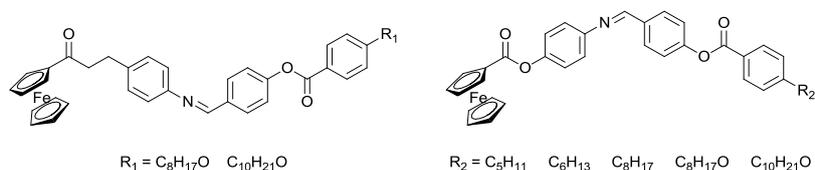


Figure 21. Premiers métallomésogènes décrits en 1976.

Dans la famille des métallomésogènes à cœur métallique, l'apparition des propriétés mésomorphes peut être liée à la complexation des parties organiques avec le métal.^[51, 149-150] Le point focal du dendron perd de sa flexibilité une fois complexé, et la molécule ainsi formée adopte une conformation rigide.

Serrano a développé une approche différente puisque les dendrimères organiques basés sur un squelette PPI sont déjà mésomorphes. Le métal est ajouté dans les branches dendritiques et modifie alors le mésomorphisme (Figure 22).^[151] L'alignement parallèle des mésogènes de part et d'autre du cœur de la molécule est perdu : les chaînes alkyles des mésogènes s'interdigitent alors, ce qui réduit la périodicité entre les couches de la mésophase.

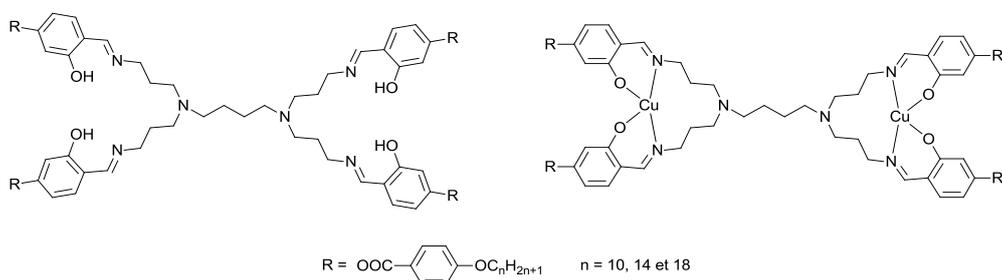


Figure 22. Influence du métal sur la géométrie du dendrimère.

Une nouvelle famille de métallomésogènes a été décrite par Deschenaux en 1997.^[152] Un promoteur liquide-cristallin constitué d'un ferrocène portant un groupement cholestérol est attaché sur un squelette poly(arylester) *via* une chaîne carbonée. L'influence du ferrocène sur le comportement liquide-cristallin a ensuite été étudiée, en association ou non (Figure 23) avec du fullerène.^[153]

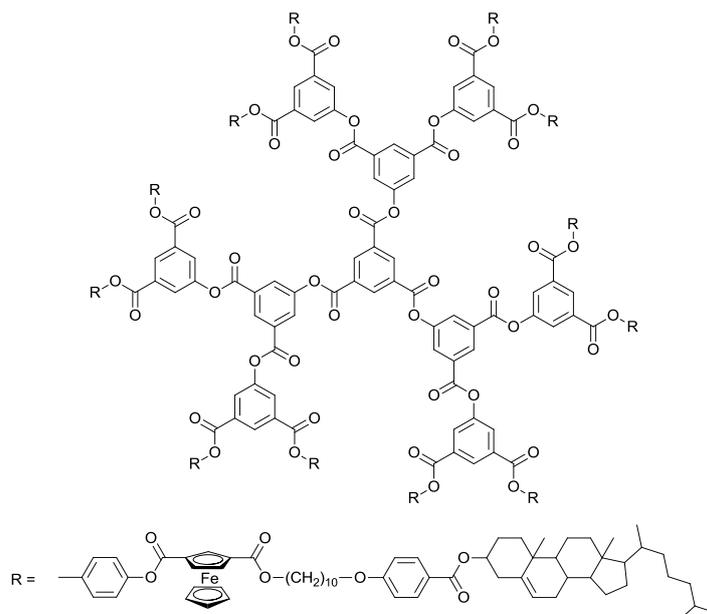


Figure 23. Métallomésogène à base de ferrocène décrit par Deschenaux.

Les métallomésogènes dinucléaires sont encore peu étudiés. Le premier exemple de dimères de platine(III) a été décrit par Bruce en 2010.^[154] Des complexes de ruthénium(II) de type chevalet ont été décrits par Deschenaux et Süß-Fink en 1997.^[155] Le mésomorphisme peut être induit à deux endroits de la molécule : *via* les ligands L en positions axiales ou *via* des substituants sur les groupes pontants carboxylato (Figure 24).

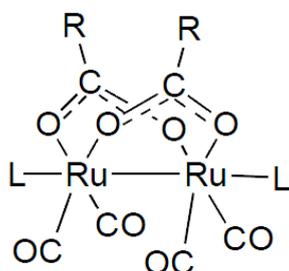


Figure 24. Métallomésogènes de type chevalet décrits par Deschenaux et Süß-Fink.^[155]

En revanche, de nombreux groupes travaillent sur les métallomésogènes à base de clusters. Les travaux de Rogez et Donnio font état en 2008 de clusters de manganèse portant seize ligands de type cyanobiphényle (Figure 25). Il s'agit du premier exemple de clusters métalliques liquides-cristallins. Des phases cubiques ou smectiques sont obtenues.^[156-157]

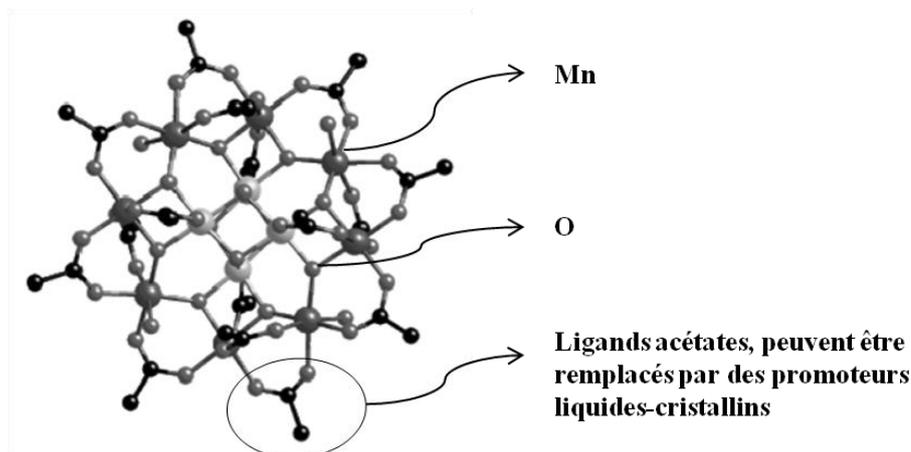


Figure 25. Clusters mésomorphes développés par Rogez et Donnio.

Le groupe de Molard et Cordier a présenté des clusters octaédriques de molybdène.^[158] Les précurseurs mésomorphes sont en position apicale. De récents travaux sur des clusters octaédriques de rhénium font état de contre-ions organiques mésomorphes, rendant ainsi le complexe liquide-cristallin (Figure 26).^[159]

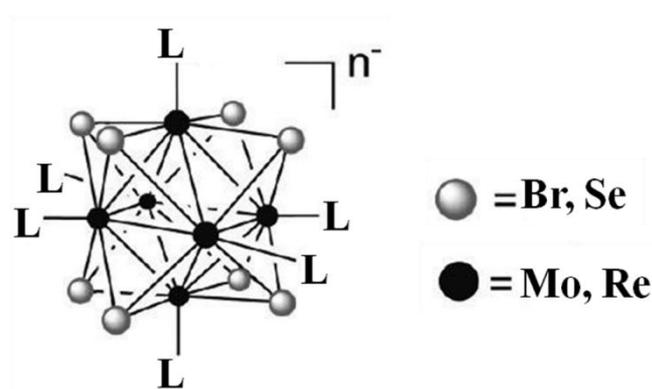


Figure 26. Clusters mésomorphes développés par Molard et Cordier.

Ces différents exemples illustrent les multiples possibilités d'obtenir des métallomésogènes, en travaillant sur le nombre d'atomes métalliques, les ligands, le degré d'oxydation du métal, les contre-ions si les complexes sont chargés.^[160] Les métallomésogènes permettent d'obtenir des propriétés intéressantes notamment en optique (phosphorescence,^[161] luminescence^[162-165]) mais aussi en résonance de spin électronique.^[166-167]

2. BUT DU TRAVAIL

Ce travail de doctorat a pour objectif de combiner des métaux et des dendrimères pour obtenir de nouveaux assemblages possédant des propriétés mésomorphes et biologiques.

Deux approches sont utilisées pour synthétiser ces assemblages de dimensions finies :

- la synthèse de nanoparticules d'or fonctionnalisées en périphérie par des promoteurs liquides-cristallins,
- la synthèse de cages à partir de ruthénium dans lesquelles viennent s'encapsuler les points focaux fonctionnalisés des dendrimères.

L'organisation des nanoparticules d'or selon un arrangement tridimensionnel résonne actuellement comme un défi. L'agencement de ces assemblages peut être réalisé en utilisant des cristaux liquides. La stratégie adoptée consiste à greffer des dendrimères mésomorphes à la surface des nanoparticules (Figure 27). Nous avons choisi d'utiliser une réaction de métathèse croisée pour ce greffage (Schéma 1).

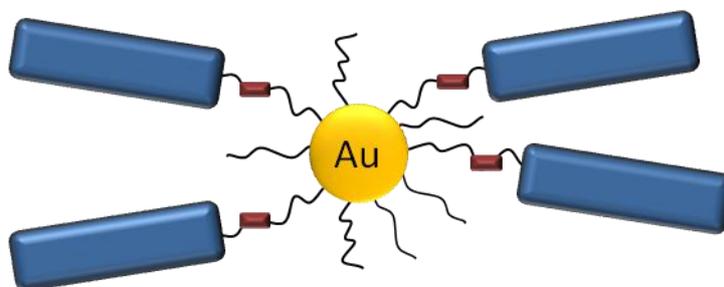


Figure 27. Représentation schématique des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des dendrimères liquides-cristallins *via* la réaction de métathèse croisée.

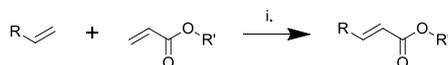


Schéma 1. Réaction de métathèse croisée. i. solvant, catalyseur.

Cette réaction, qui connaît un véritable essor depuis une décennie, est d'abord étudiée sur des composés modèles pour déterminer les conditions de réaction et l'influence de la fonction oléfine sur des composés Janus liquides-cristallins (Figure 28).



Figure 28. Représentation schématique des dendrimères Janus obtenus par la réaction de métathèse croisée.

La deuxième partie de ce doctorat consiste à assembler des cages organométalliques à base de ruthénium avec des dendrimères. Deux types de cages ont été construits : des rectangles et des prismes (Figure 29).

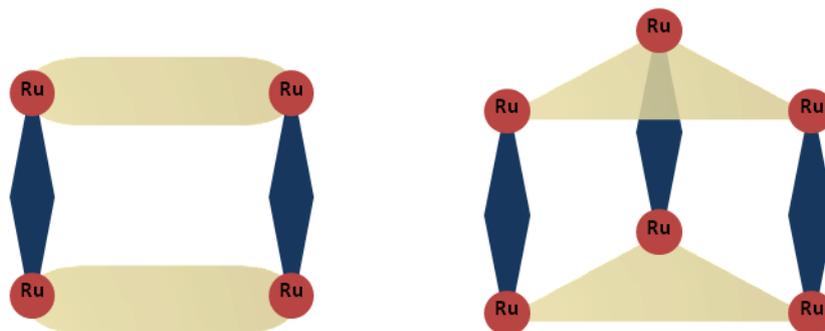


Figure 29. Représentation schématique des rectangles (à gauche) et des prismes (à droite). Les contre-ions sont omis.

Cette approche combine différents aspects de la chimie supramoléculaire puisque les cages organométalliques sont construites par auto-assemblage et l'assemblage de la cage et du dendrimère a lieu par chimie host-guest (Figure 30).

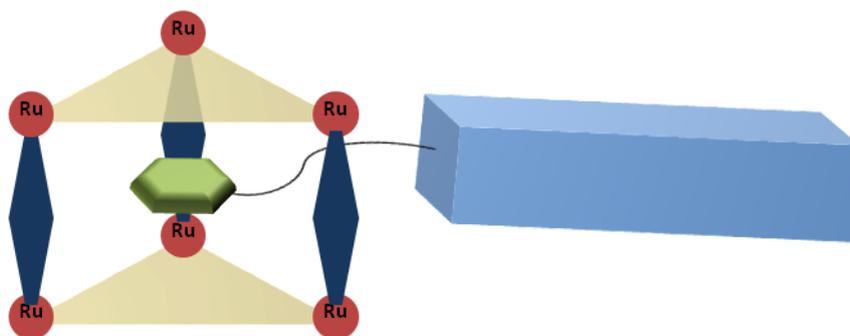


Figure 30. Représentation schématique du complexe host-guest formé. Les contre-ions sont omis.

Les complexes à base de rectangles sont synthétisés afin d'obtenir une nouvelle famille de métallomésogènes. Les dendrimères jouent le rôle de promoteurs liquide-cristallins. L'influence des contre-ions est également étudiée et s'avère déterminante.

Les complexes à base de prismes sont synthétisés pour étudier les propriétés anticancéreuses sur les lignées cellulaires A2780 et A2780cisR. Les dimensions des dendrimères, leur polarité et leur caractère biodégradable sont des facteurs à prendre en compte pour obtenir des composés intéressants d'un point de vue biologique.

Les dendrimères utilisés au cours de ce travail présentent trois squelettes différents (Figure 31). Deux d'entre eux, associés à des groupements terminaux présentent un comportement liquide-cristallin. Il s'agit du dendrimère poly(arylester) portant des mésogènes cyanobiphényles et du dendrimère poly(benzyléther) portant des chaînes dodécyloxy. Enfin, le troisième dendrimère est basé sur un squelette polyester avec des terminaisons acétals ou alcools.

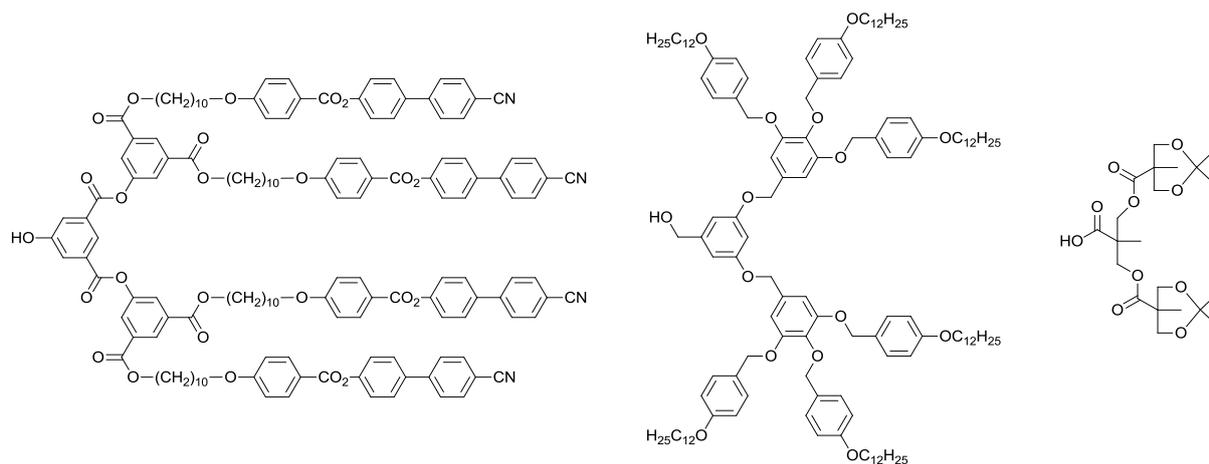


Figure 31. Dendrimères de deuxième génération utilisés : poly(arylester), poly(benzyléther) et polyester (de gauche à droite).

Le point focal de ces dendrimères est ensuite modifié pour que les dendrimères puissent être utilisés dans les différentes parties de ce travail.

3. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES DENDRIMÈRES

3.1. Dendrimère poly(arylester)

3.1.1. Synthèses

3.1.1.1. Construction du mésogène cyanobiphényle

Le mésogène cyanobiphényle a été décrit par Deschenaux en 2001.^[168] Le 1,10-décandiol réagit avec de l'acide hydrobromique (HBr) concentré dans de l'éther de pétrole en utilisant un extracteur liquide-liquide.^[169] Le 10-brodécanol **1** est obtenu après trois jours de chauffage à reflux. Une éthérisation de Williamson entre le composé **1** et l'acide 4-hydroxybenzoïque en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'éthanol (EtOH) à reflux conduit au composé **2**. L'estérification entre ce dernier et le 4-hydroxycyanobiphényle en présence de 4-(diméthylamino)pyridine *para*-toluènesulfonate (DPTS) et de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans du dichlorométhane (CH₂Cl₂) sec donne le mésogène **3** (Schéma 2).

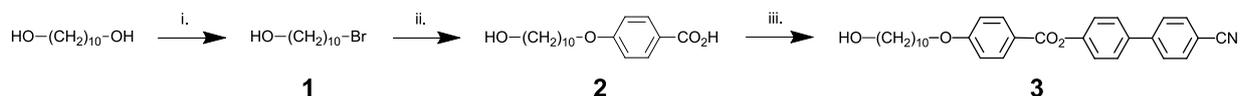


Schéma 2. i. HBr, éther de pétrole, reflux 3 jours, 69% ; ii. Acide 4-hydroxybenzoïque, NaOH 4N, EtOH, reflux 24h, HCl, 60% ; iii. 4-Hydroxycyanobiphényle, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t.a. 1 nuit, 82%.

3.1.1.2. Construction des générations du dendrimère

Le dendrimère poly(arylester) portant des mésogènes cyanobiphényles est synthétisé de façon convergente grâce à une séquence répétitive de couplage/déprotection. Le couplage consiste en une estérification avec de la DCC et du DPTS sur un diacide.^[170] Le groupement protecteur utilisé est un éther silylé, le *tert*-butyldiméthylchlorosilane (TBDMSCl).^[171]

Les groupements alcool et acides carboxyliques de l'acide 5-hydroxyisophthalique sont protégés avec le TBDMSCl en présence de diméthylaminopyridine (DMAP) et de triéthylamine (Et₃N) dans du dichlorométhane sec pour donner du 5-(*tert*-butyldiméthylsiloxy)isophthalate de bis(*tert*-butyldiméthylsilyle), composé **4**. Les groupements esters sont ensuite sélectivement hydrolysés avec de l'acide acétique glacial dans un mélange eau/tétrahydrofurane (H₂O/THF) (1/1) pour donner le composé **5**, l'acide 5-(*tert*-butyldiméthylsiloxy)isophthalique (Schéma 3).

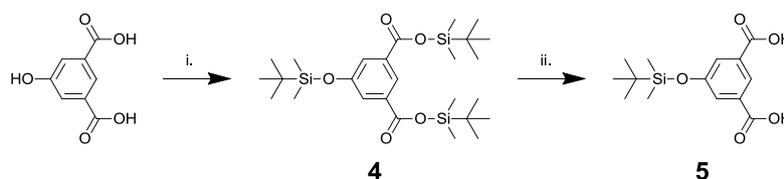


Schéma 3. i. TBDMSCl, DMAP, Et₃N, CH₂Cl₂ sec, t.a. 1 nuit, 95% ; ii. Acide acétique glacial, H₂O/THF (1/1), t.a. 3h, 89%.

Une estérification entre les deux fonctions acides carboxyliques du cœur dendritique **5** et la fonction alcool du mésogène **3** donne le dendrimère protégé de première génération **6**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. La déprotection de la fonction phénol a ensuite lieu en présence de l'hydrure $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{ H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O (5/1) à 50°C pendant 20 heures et donne le dendrimère phénol de première génération **7**. Une estérification entre ce dernier et le composé **2** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé **8**, dendrimère alcool de première génération portant une chaîne aliphatique (Schéma 4).

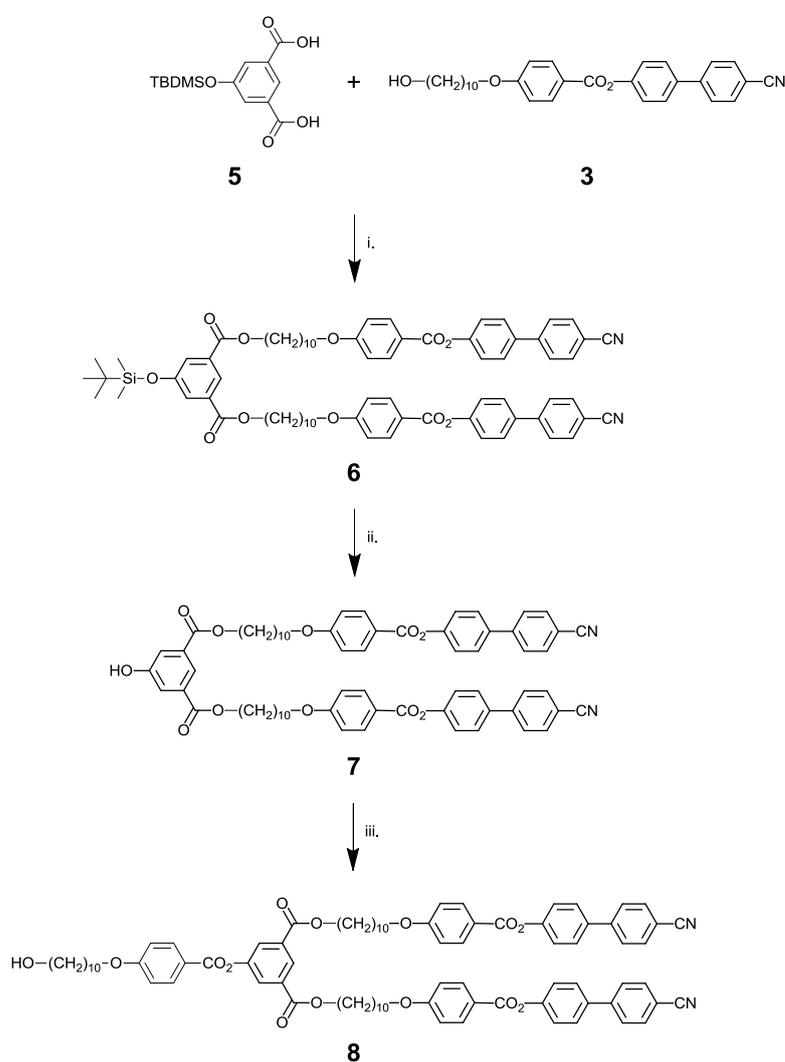


Schéma 4. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 99% ; ii. $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{ H}_2\text{O}$, THF/ H_2O (5/1), 50°C 20h, 100% ; iii. Composé **2**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 68%.

Une réaction d'estérification entre les deux fonctions acides carboxyliques du cœur dendritique **5** et la fonction phénol du composé **7** donne le dendrimère protégé de deuxième génération **9**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. La déprotection de la fonction phénol a ensuite lieu en présence de l'hydrure $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O (5/1) à 50°C pendant 20 heures et donne le dendrimère phénol de deuxième génération **10** (Schéma 5).

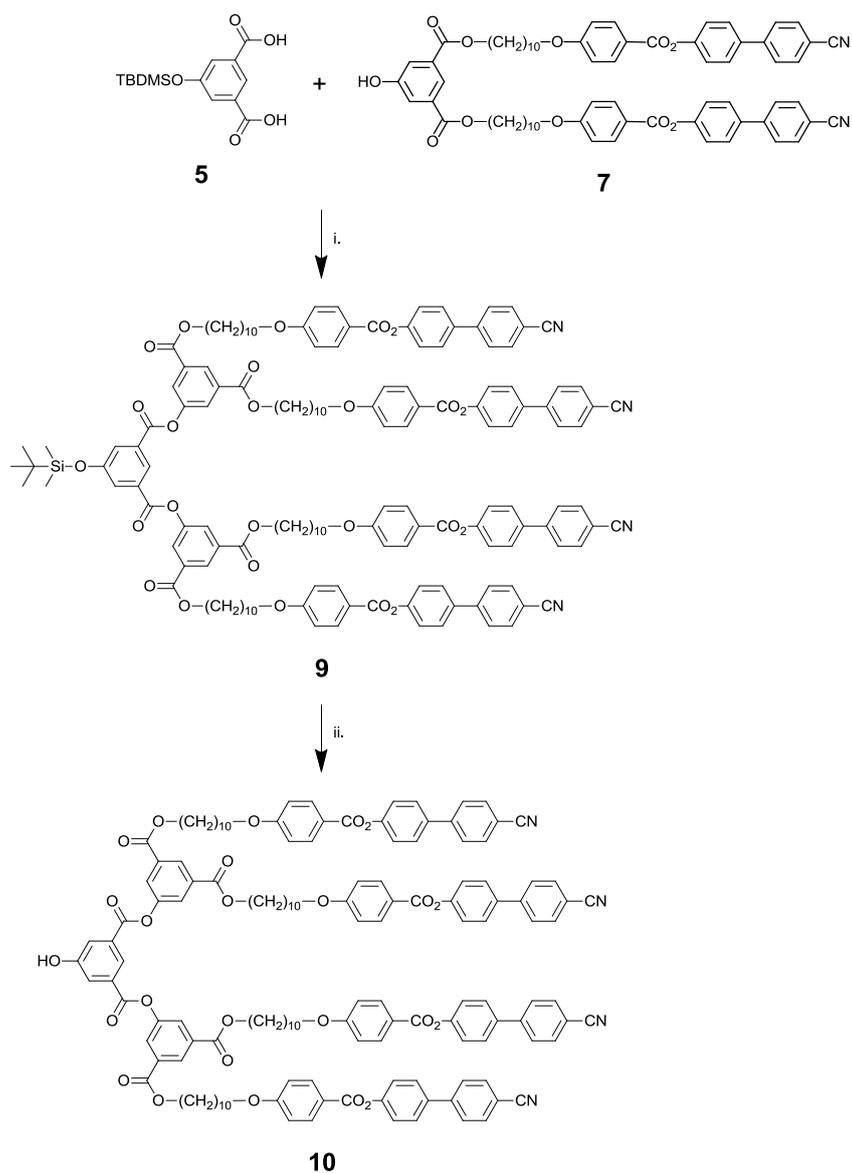


Schéma 5. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 95% ; ii. $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, THF/ H_2O (5/1), 50°C 20h, 99%.

Une estérification entre le composé **2** et le dendrimère phénol de deuxième génération **10** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé **11**, dendrimère alcool de deuxième génération portant une chaîne aliphatique (Schéma 6).

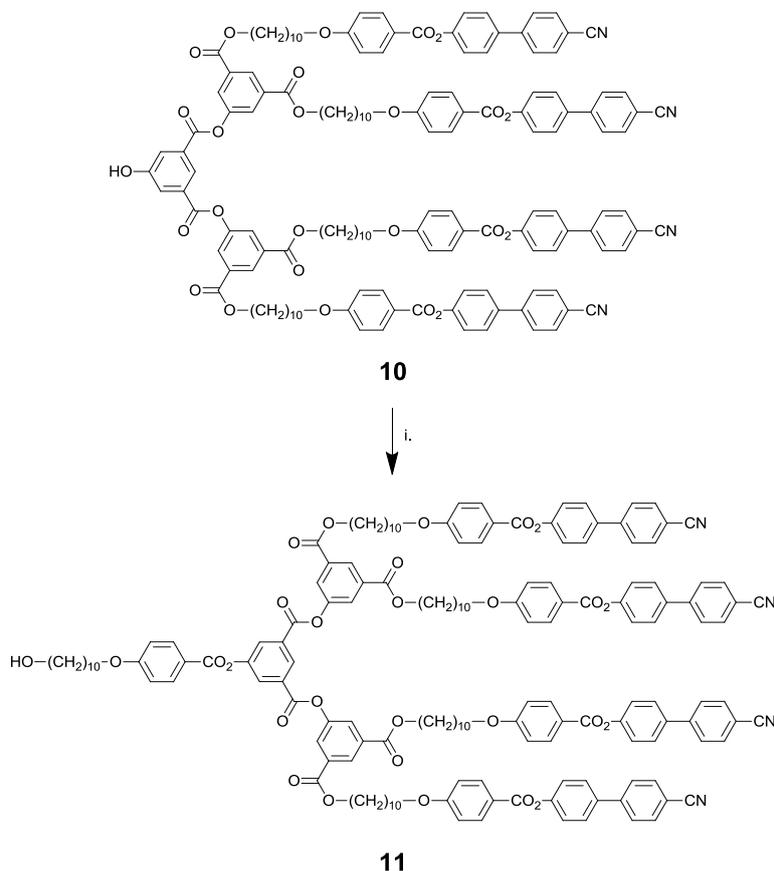


Schéma 6. i. Composé **2**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 94%.

Une réaction d'estérification entre les deux fonctions acides carboxyliques du cœur dendritique **5** et la fonction phénol du composé **10** donne le dendrimère protégé de troisième génération **12**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. La déprotection de la fonction phénol a ensuite lieu en présence de l'hydruure $\text{Zn(BF}_4\text{)}_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O (5/1) à 50°C pendant 20 heures et donne le dendrimère phénol de troisième génération **13**. Enfin, par estérification entre les composés **2** et **13** en présence de DCC, DPTS et de 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy) dans le dichlorométhane sec pendant deux jours, le dendrimère protégé de quatrième génération **14** est obtenu avec un rendement de 90% (Schéma 7).

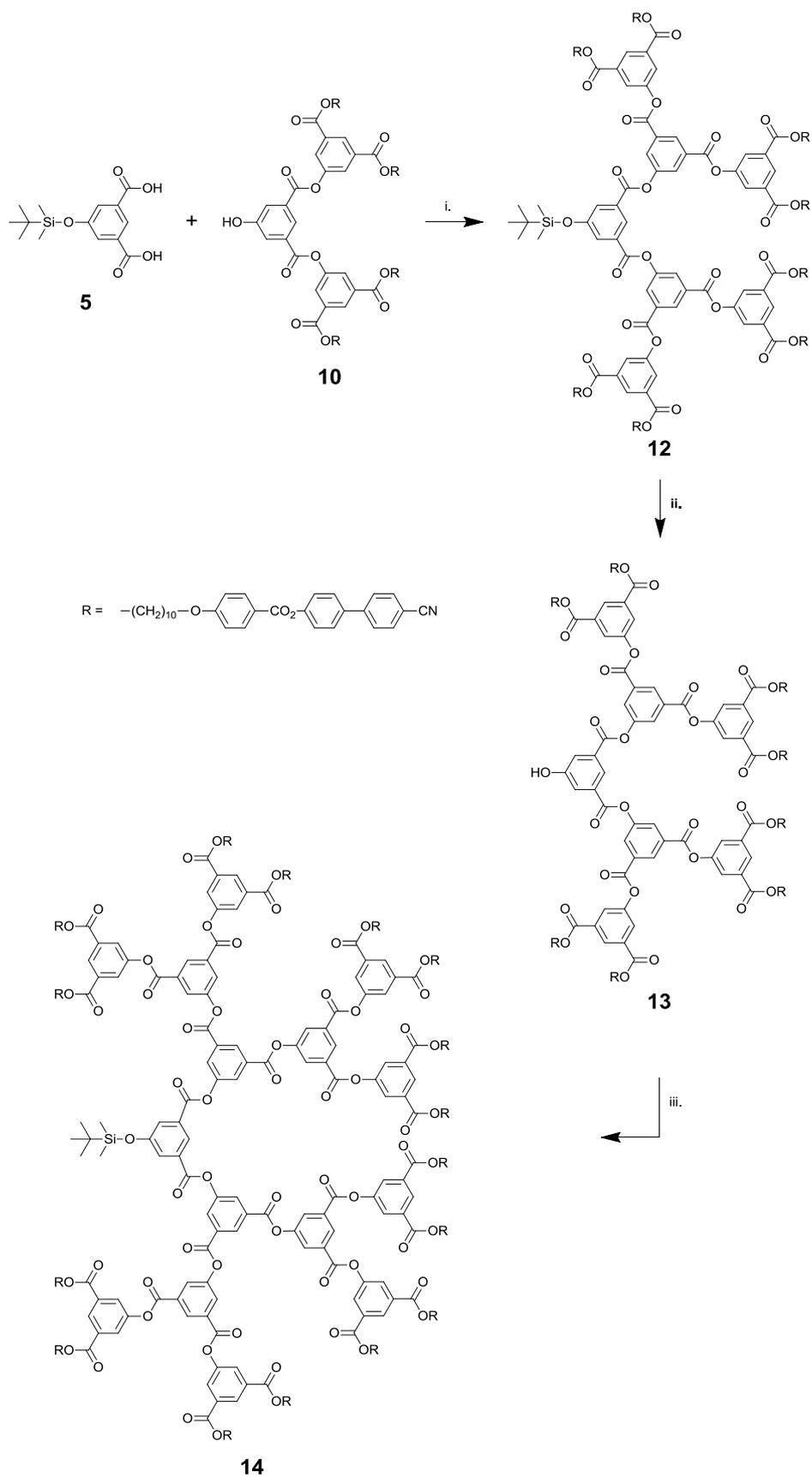


Schéma 7. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 90% ; ii. $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, THF/ H_2O (5/1), 50°C 20h, 78% ; iii. DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 sec, t.a. 2 jours, 90%.

3.1.1.3. Construction des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle

Tous les dendrimères alcools ou phénols présentés ci-dessus ainsi que le mésogène cyanobiphényle sont fonctionnalisés pour porter une unité pyrényle au niveau du point focal. Ces nouveaux composés sont synthétisés en utilisant une réaction d'estérification avec l'acide 1-pyrènebutyrique en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. Les dendrimères fonctionnalisés **15**, **16** et **17** sont ainsi obtenus à partir des dendrimères alcools ou phénol correspondants (Schéma 8).

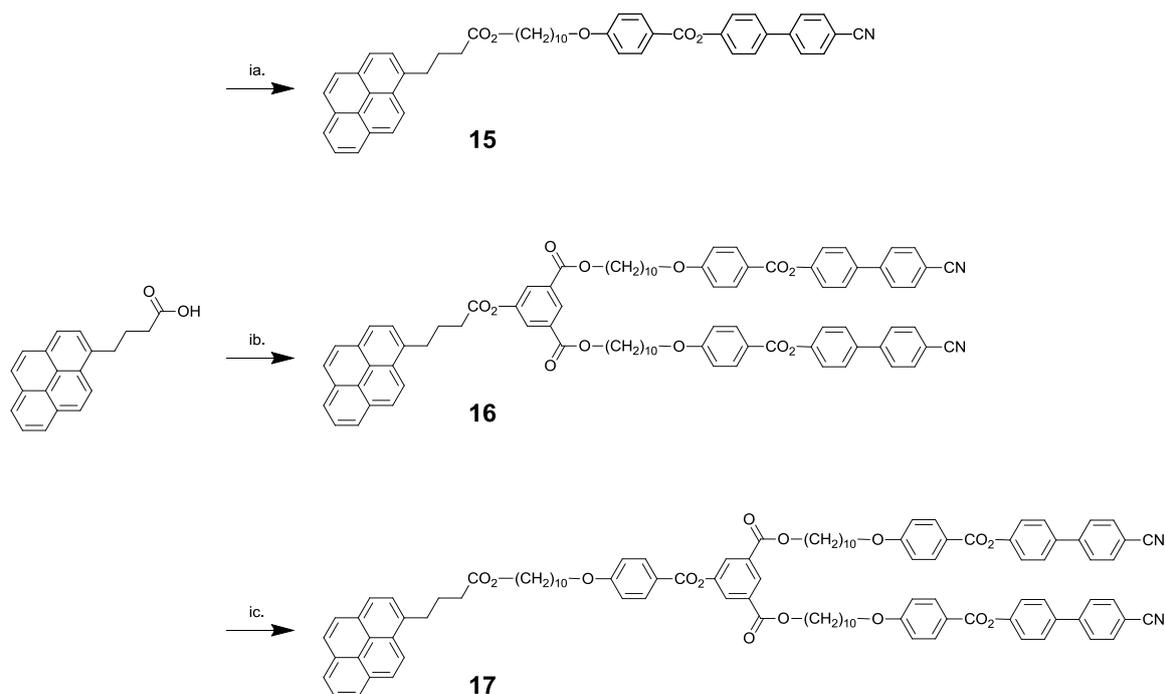


Schéma 8. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit ; a. Composé **3**, 88% ; b. Composé **7**, 89% ; c. Composé **8**, 54%.

Deux voies ont été testées pour obtenir le dendrimère de deuxième génération portant une chaîne aliphatique et l'unité pyrényle. Dans le premier cas, la chaîne est d'abord greffée sur le dendrimère phénol de deuxième génération **10** pour donner le composé **11** (Schéma 5) qui est à son tour estérifié pour donner le produit final **18** (Schéma 9). Suite aux mauvais rendements obtenus pour cette dernière étape (inférieurs à 20% pour les trois essais réalisés), une deuxième voie est testée puisque la difficulté réside dans l'estérification de l'acide 1-pyrènebutyrique : cet acide est d'abord estérifié avec la chaîne **2** pour donner le composé **19**. Ce dernier réagit ensuite avec le dendrimère phénol de deuxième génération **10** par estérification et le composé **18** est synthétisé. Cette deuxième voie permet d'obtenir des rendements beaucoup plus satisfaisants à la fois globalement et sur l'étape incluant le dendrimère. Suite à ces résultats, la fonctionnalisation du dendrimère de troisième génération s'est faite uniquement par la deuxième méthode pour limiter la perte de dendrimère : le dendrimère phénol de troisième génération **13** est estérifié avec le composé **19** pour donner le composé **20** (Schéma 9).

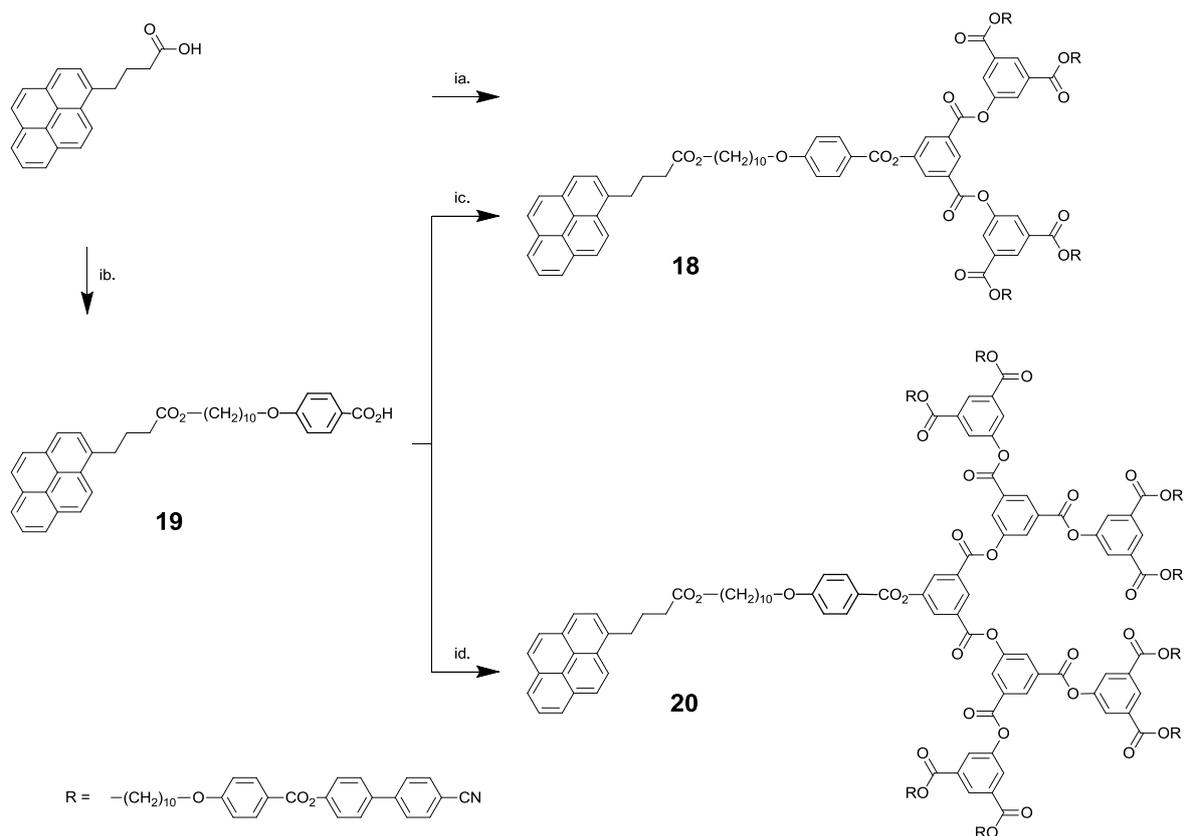


Schéma 9. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit ; a. Composé 11, 18% ; b. Composé 2, 48% ; c. Composé 10, 89% ; d. Composé 13, 81%.

3.1.2. Caractérisations et propriétés mésomorphes

3.1.2.1. Analyses

Le spectre ^1H -RMN du mésogène cyanobiphényle **3** est présenté à la figure 32. Les signaux des protons aromatiques apparaissent chacun sous forme d'un doublet entre 8,16 et 6,99 ppm. Les signaux des protons aromatiques 3 et 4 présentent un système A_2B_2 à 7,72 ppm. Le signal du proton 15 apparaît sous forme d'un triplet à 4,06 ppm alors que celui du proton 24 apparaît sous la forme d'un doublet de triplet à 3,65 ppm puisqu'il est couplé à la fois avec les protons de la chaîne aliphatique et avec le proton de la fonction alcool. Le couplage ^1H - ^1H permet ensuite d'attribuer les protons aliphatiques : les protons 16, 23 et 17 présentent comme signal chacun un multiplet à 1,83 ppm, 1,57 ppm et 1,48 ppm, respectivement ; les protons 18 à 22 sont groupés sous un signal en forme de multiplet de 1,41 à 1,29 ppm. Finalement, le signal du proton de la fonction alcool est visible sous forme d'un triplet à 1,24 ppm. Tous ces signaux ne montrent pas de déplacement chimique lors du greffage par estérification sur le cœur dendritique excepté ceux des protons 23 et 24 qui rencontrent une modification profonde de leur environnement chimique. Bien entendu, le signal du proton de l'alcool n'est plus visible puisque la fonction est transformée en ester.

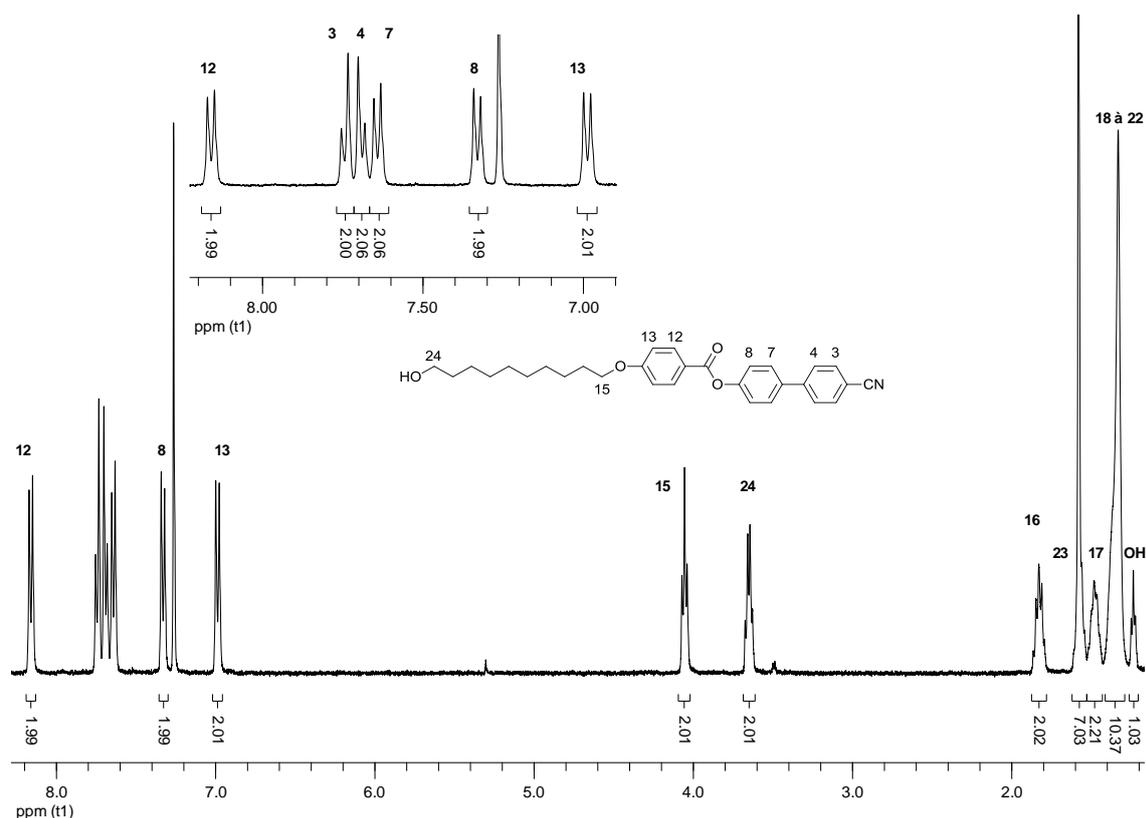


Figure 32. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **3**.

Le spectre ^1H -RMN du dendrimère protégé de première génération **6** est présenté à la figure 33. Les déplacements chimiques des signaux des protons 3 à 22 ne présentent pas de modification par rapport au mésogène **3** seul. Au niveau des aromatiques, le triplet à 8,29 ppm correspond à la résonance du proton 26 et le doublet à 7,67 ppm correspond à celle du proton 28. Le signal du proton 24 apparaît sous forme d'un triplet à 4,33 ppm. Le signal du proton 23 possède un déplacement chimique désormais identique à celui du proton 16 : ils apparaissent sous forme d'un multiplet à 1,81 ppm. Enfin, les protons 32 et 30 du groupement protecteur TBDMS montrent une résonance sous forme de singulet à 1,00 ppm et 0,24 ppm, respectivement.

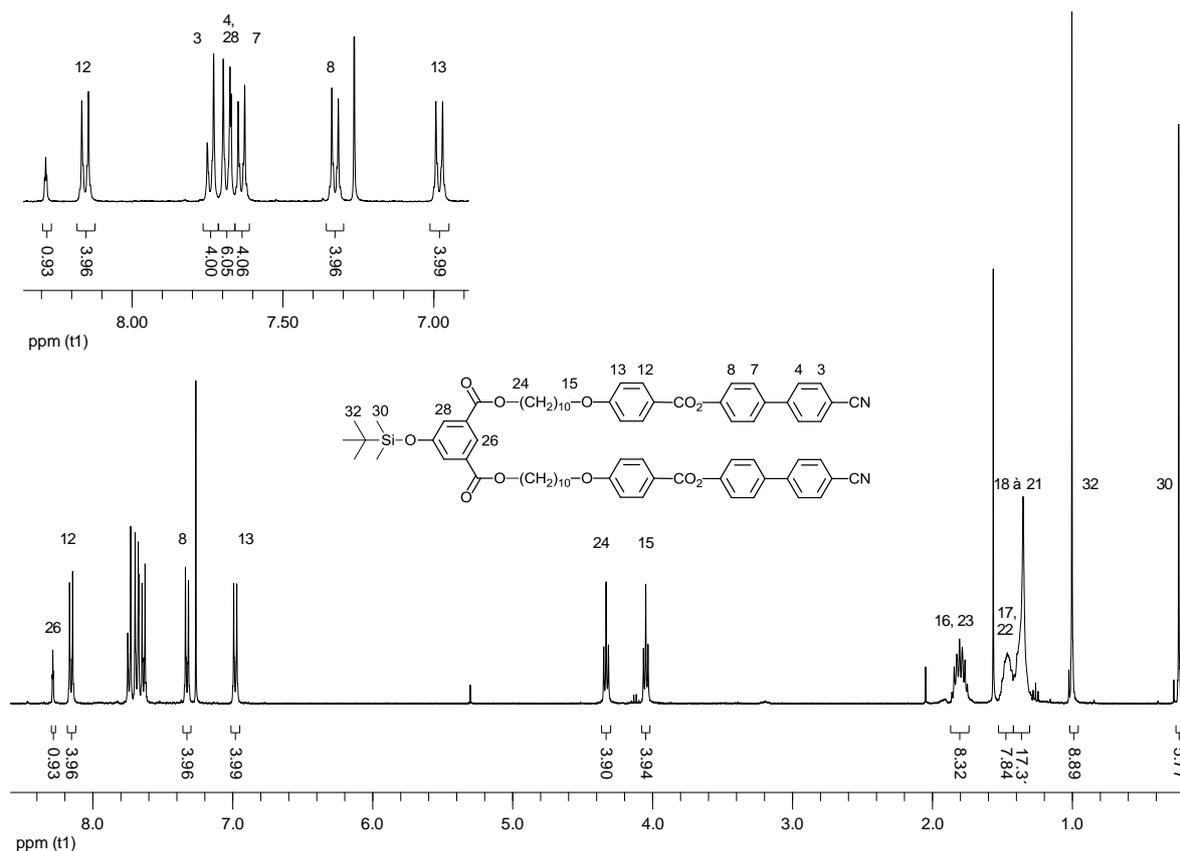


Figure 33. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **6**.

Au fur et à mesure que la génération augmente, il est possible de suivre tous les signaux des protons des cycles aryles. Il est intéressant de noter que les protons isophtaliques sont différents, à la fois au sein d'une molécule et suivant les différentes molécules (Figure 34). Chaque cycle benzénique possède trois protons. Ces protons montrent deux signaux en ^1H -RMN, un triplet (qui correspond au proton 26 du composé **6** par exemple) et un doublet qui intègre pour deux protons (qui correspondent aux deux protons 28 du composé **6** par exemple).

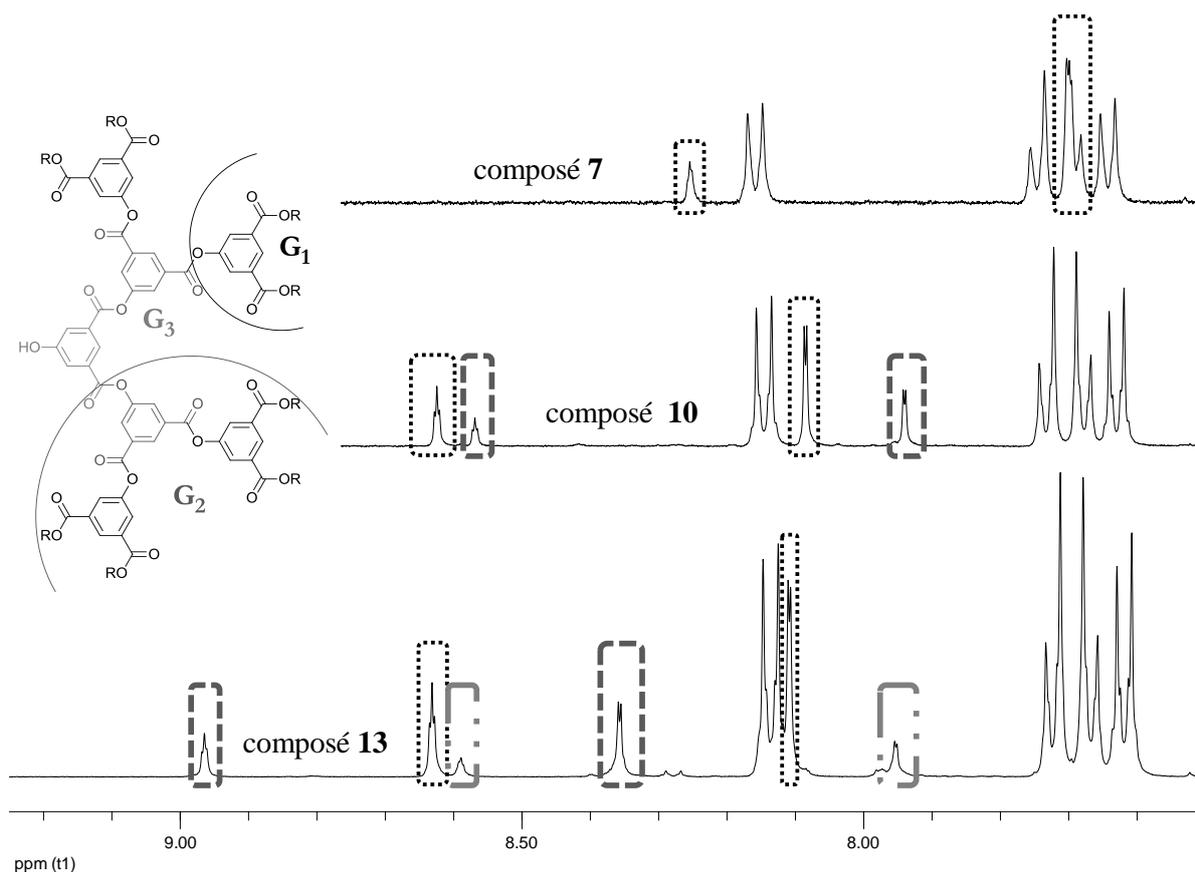


Figure 34. Spectres ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) des composés 7, 10 et 13 (1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération, respectivement) montrant les déplacements chimiques de la partie dendritique.

Les spectres ^1H - ^1H -RMN et ^1H -RMN de l'acide 1-pyrènebutyrique sont présentés aux figures 35 et 36. Ces deux spectres RMN permettent d'attribuer les différents protons. Le proton 8 est facilement identifiable puisqu'il est le seul à être entouré de deux voisins quasiment équivalents : sa résonance apparaît donc sous la forme d'un triplet à 7,99 ppm. Le spectre 2D indique ses deux voisins, les protons 7 et 9, dont les signaux apparaissent sous forme de deux doublets autour de 8,17 ppm. Le proton 15 possède une résonance à 8,31 ppm sous forme d'un doublet et son voisin 14 sous forme d'un doublet à 8,13 ppm. Le proton 4 est le plus blindé des protons aromatiques, son doublet possède un déplacement chimique à 7,88 ppm. Le signal de son voisin 5 apparaît sous forme d'un doublet à 8,14 ppm. Enfin, les résonances des protons 11 et 12 apparaissent sous la forme d'un système AB de deux doublets. Le barycentre des deux doublets est à 8,03 ppm. Le système est très proche d'un système A_2 puisque les pics extérieurs présentent une intensité très faible par rapport aux deux pics centraux qui sont par ailleurs quasiment confondus. Enfin, les protons de la chaîne aliphatique sont aisément différenciables. Le signal du proton à 3,45 ppm est considéré comme un triplet même si l'intégration des raies n'est pas exactement celle attendue pour un triplet. Il s'agit donc du proton 17 qui est couplé à la fois avec 18 et avec un proton aromatique. Le signal du proton 19 apparaît sous forme d'un triplet à 2,52 ppm. Le proton 18, qui est couplé à la fois avec les protons 17 et 19, montre une résonance sous forme d'un quintuplet ou d'un triplet de triplet à 2,22 ppm.

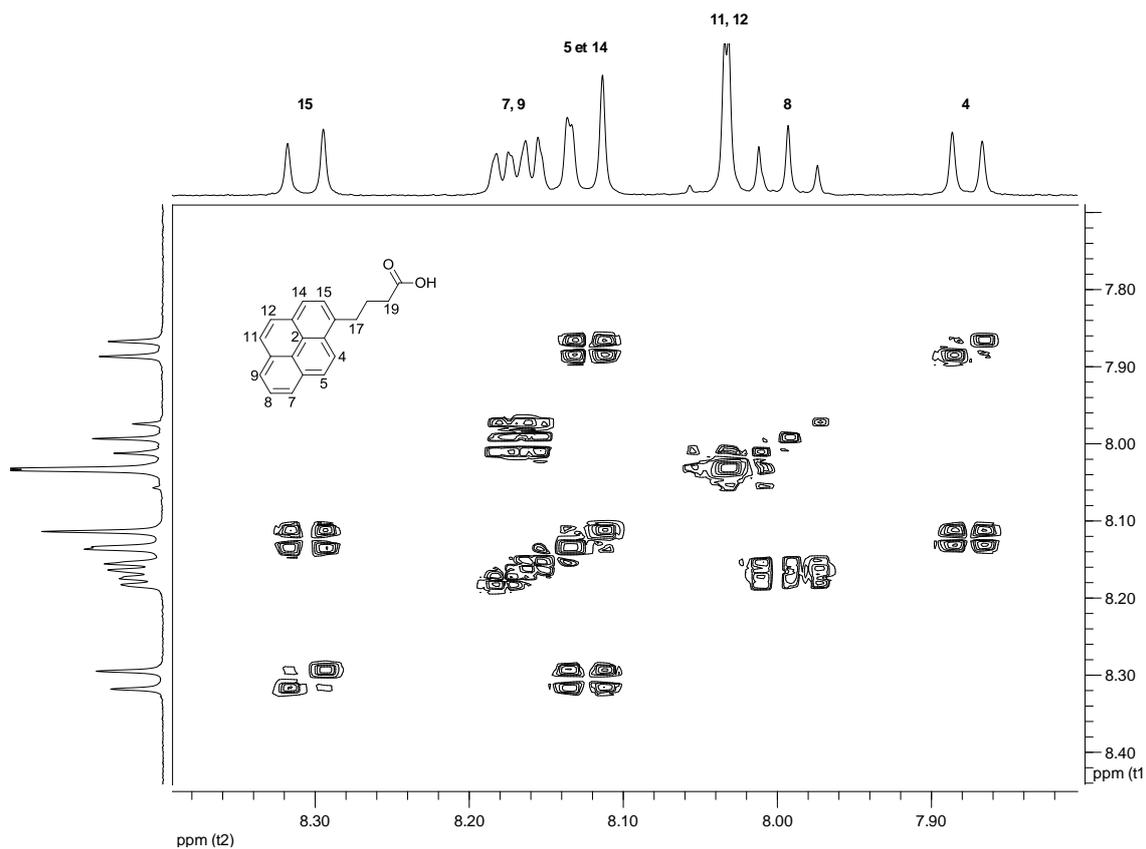


Figure 35. Spectre ^1H - ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) de la partie aromatique de l'acide 1-pyrènebutyrique.

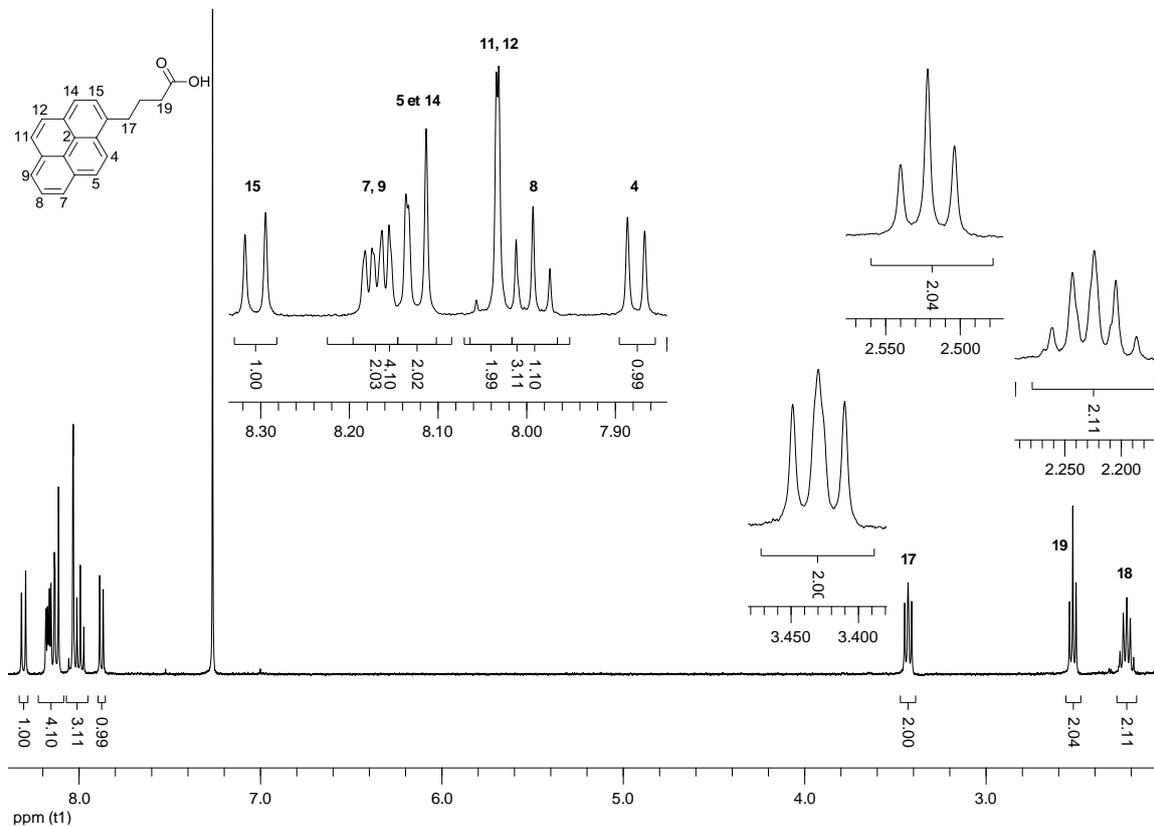


Figure 36. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) de l'acide 1-pyrènebutyrique.

L'estérification entre l'acide 1-pyrènebutyrique et les différents dendrimères phénols ou alcools n'apporte pas de grandes modifications au niveau des spectres RMN excepté au niveau des protons proches des sites réagissant. Le spectre ^1H -RMN du composé **16** en est l'illustration (Figure 37). Les seuls protons à subir une modification de leur environnement sont les protons 46 avec un blindage du signal de 0,4 ppm (en alpha d'un acide carboxylique à un ester), 43 avec un déblindage du signal de 0,1 ppm (en beta d'un alcool à un ester) et bien évidemment 44 avec un déblindage du signal de 0,5 ppm (en alpha d'un alcool à un ester). De plus, la résonance du proton de l'alcool disparaît.

Il est également intéressant de constater que les protons 32 à 44 de la chaîne entre le dendrimère et l'unité pyrényle sont quasiment équivalents d'un point de vue chimique à ceux situés sur le mésogène, les protons 12 à 24. Ainsi les signaux des protons aromatiques 32 et 33 présentent un léger blindage de 0,02 ppm par rapport à ceux des protons 12 et 13 et le proton 35 présente une résonance blindée de 0,04 ppm.

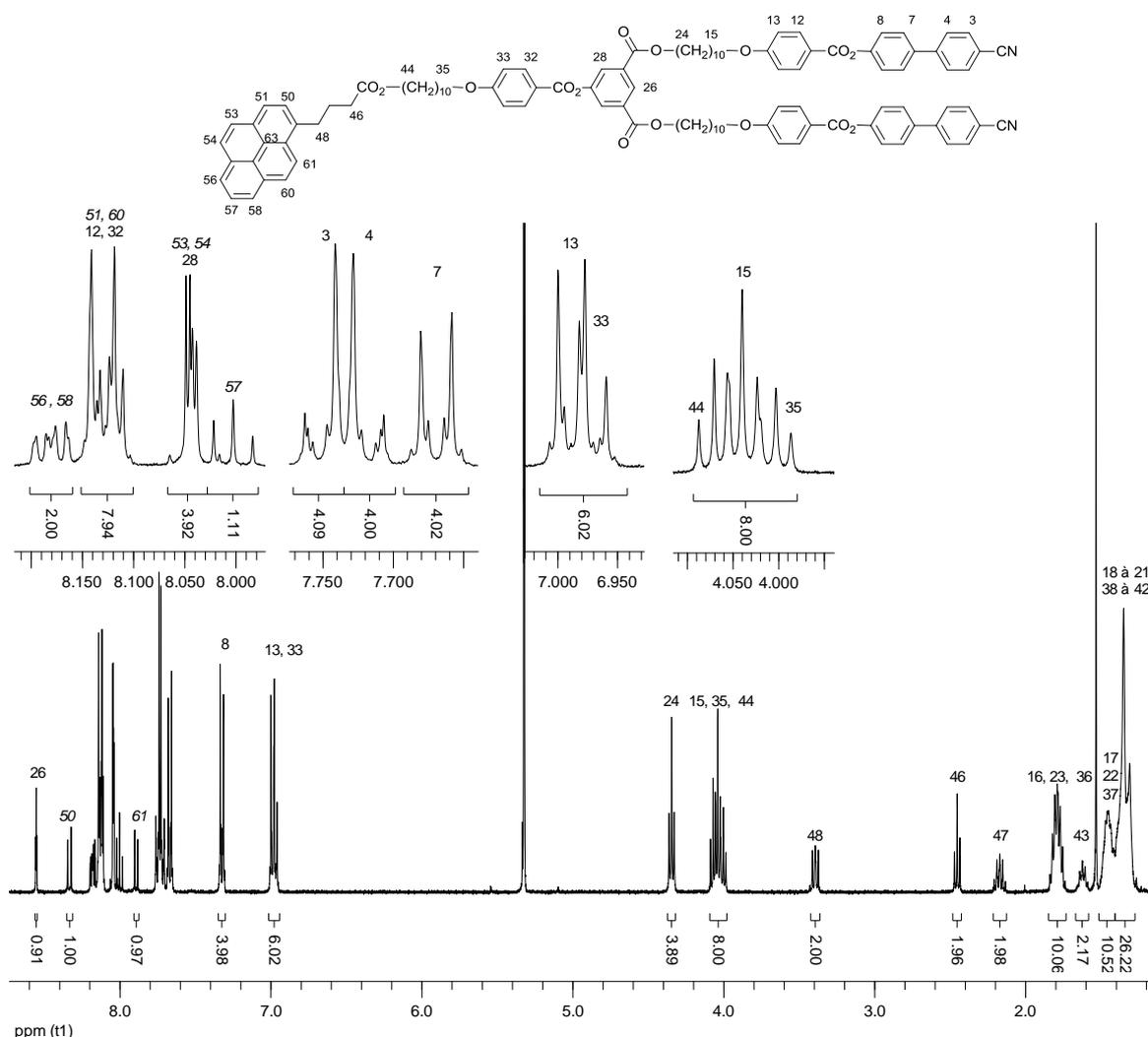


Figure 37. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **16**.

Ces quelques exemples de spectres ^1H -RMN permettent de comprendre qu'il est relativement facile d'attribuer les différents signaux aux protons correspondant même si ce travail

d'attribution est long. Les spectres présentés ci-dessus ont été choisis pour permettre une lecture aisée en raison de la génération peu élevée du dendrimère.

3.1.2.2. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les températures et enthalpies de transition du mésogène cyanobiphényle **3** et du composé **15** sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1. Températures et enthalpies de transition des composés **3** et **15**.

Composé	T _g (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹) /mésogène
3	-	Cr → N	114	39,5	-
		N → I	222	0,7	0,7
15	51 ^b	N → I	138	0,7	0,7

^a Cr : solide ou cristallin, N : nématique, I : isotrope ; ^b Détermination au deuxième refroidissement.

Le mésogène cyanobiphényle **3** présente une phase nématique entre 114 et 222°C. Le composé **15** présente également une phase nématique mais la température d'isotropisation est plus basse (138°C). En effet, l'alcool terminal du mésogène peut créer des liaisons hydrogènes qui vont stabiliser davantage la mésophase que les interactions de type empilement π - π entre les différentes unités pyrényles (Figure 38).

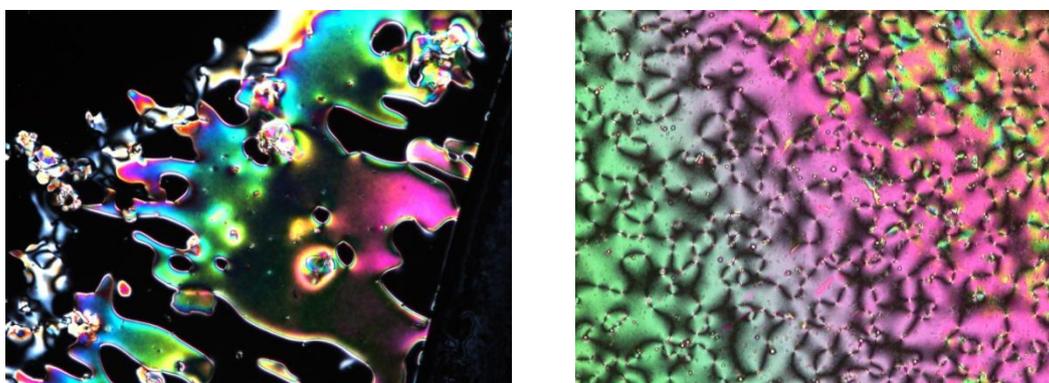


Figure 38. Textures de la phase nématique du composé **3** à 186,6°C (à gauche) et du composé **15** à 131,7°C (à droite).

Les températures et enthalpies de transition des composés de première génération sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2. Températures et enthalpies de transition des composés de première génération.

Composé	T _g (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹) /mésogène
6	23 ^b	SmA → I	192	7,9	3,9
7	-	Cr → N	145 ^c	69,4	-
		N → I	239 ^c	2,6	1,3
8	-	Cr → N	123 ^c	67,2	-
		N → I	190	3,0	1,5
16	43	N → I	191	2,7	1,4
17	46	N → I	167	4,6	2,3

^a Cr : solide ou cristallin, N : nématique, I : isotrope ; ^b Détermination au deuxième refroidissement ; ^c Détermination au premier chauffage.

Le composé **6** présente une phase smectique A jusqu'à 192°C. Le composé **7** présente quant à lui une phase nématique entre 145 et 239°C. La simple déprotection du phénol conduit ainsi à une importante modification des propriétés mésomorphes. Le phénol permet de créer des liaisons hydrogènes, contrairement au groupement silylé. Le composé **8** présente une phase nématique entre 123 et 190°C. L'introduction de la chaîne portant un alcool terminal sur le dendrimère de première génération ne modifie pas la mésophase obtenue mais influence sa stabilité puisque la température d'isotropisation diminue (de 239 à 190°C). En revanche, l'enthalpie de transition est peu modifiée par l'introduction de cette chaîne (Figure 39).

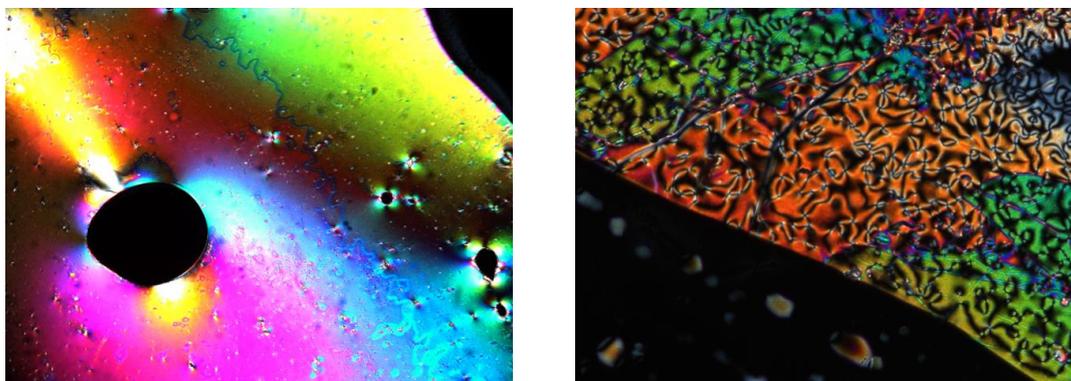


Figure 39. Textures de la phase nématique du composé **7** à 198,8°C (à gauche) et du composé **8** à 182,7°C (à droite).

Les composés **16** et **17** présentent tous les deux une phase nématique jusqu'à 191 et 167°C, respectivement. Il est intéressant de remarquer que sur ces cinq composés de première génération, les molécules portant un groupe phénol ou alcool terminal (composés **7** et **8**) ne présentent pas de transition vitreuse, au contraire des trois autres molécules (composés **6**, **16** et **17**). Enfin, l'ajout de l'unité pyrényle déstabilise la mésophase avec une température d'isotropisation plus basse (Figure 40).

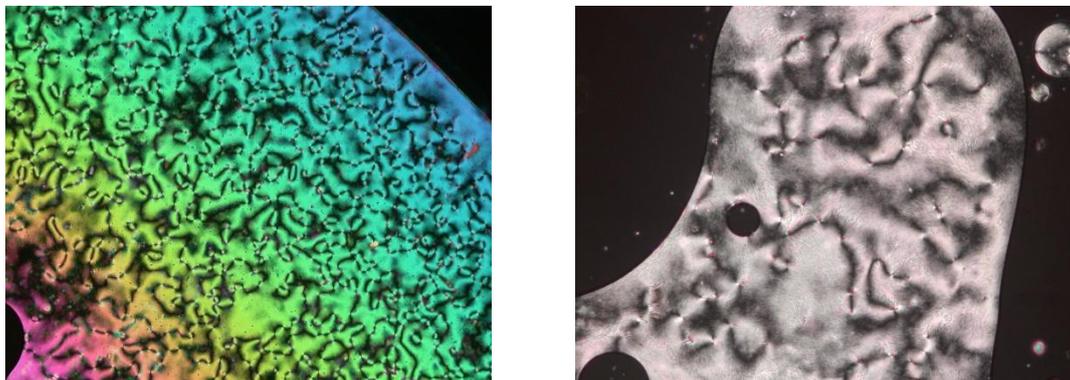


Figure 40. Textures de la phase nématique du composé **16** à 185,7°C (à gauche) et du composé **17** à 72,9°C (à droite).

Les températures et enthalpies de transition des composés de deuxième génération sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3. Températures et enthalpies de transition des composés de deuxième génération.

Composé	T _g (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹) /mésogène
9	46	SmA → I	215	15,8	4,0
10	53	SmA → N	223	10,2 ^b	2,6
		N → I	236		
11	37	SmA → I	188	14,7	3,7
18	33	SmA → I	165	9,4	2,4

^a Cr : solide ou cristallin, SmA : smectique A, N : nématique, I : isotrope ; ^b Enthalpie totale.

Le dendrimère de deuxième génération silylé **9** présente une phase smectique A jusqu'à 215°C. Le dendrimère phénol **10** développe une phase smectique A jusqu'à 223°C puis une phase nématique jusqu'à 236°C. L'introduction de la chaîne portant un alcool terminal sur le dendrimère de deuxième génération modifie le comportement mésomorphe et déstabilise la mésophase smectique A puisque la température d'isotropisation diminue (de 236 à 188°C).

Cette mésophase se développe mal puisqu'il est difficile d'observer des coniques focales bien définies. Le composé **18** présente une phase smectique A jusqu'à 165°C ; l'introduction de l'unité pyrényle déstabilise la mésophase (Figure 41).

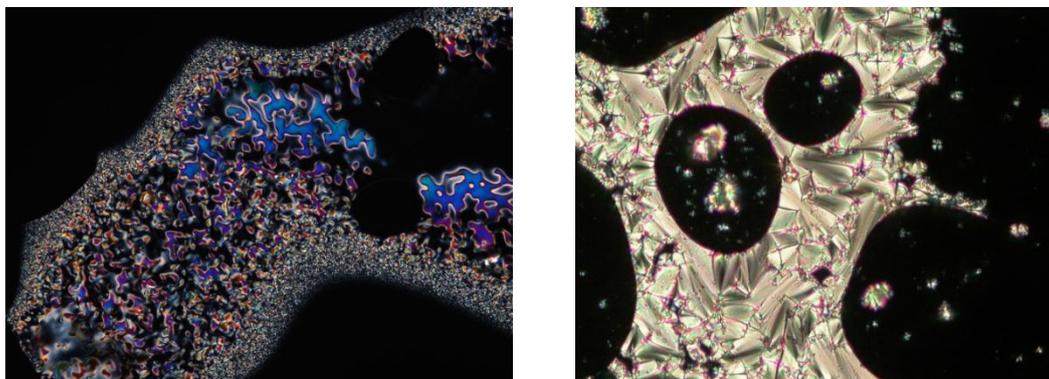


Figure 41. Textures de la phase smectique du composé **11** à 182,7°C (à gauche) et du composé **18** à 149,9°C (à droite).

Les températures et enthalpies de transition des composés de troisième génération sont indiquées dans le tableau 4.

Tableau 4. Températures et enthalpies de transition des composés de troisième génération.

Composé	T _g (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹) /mésogène
12	55	SmA → I	229	31,3	3,9
13	58	SmA → I	247	29,1	3,6
G₃-chaîne-OH^[172]	41	SmA → I	231	42,7	5,3
20	60	SmA → I	219	39,6	5,0

^a Cr : solide ou cristallin, SmA : smectique A, I : isotrope.

Tous les composés de troisième génération présentent une phase smectique A. L'introduction de la chaîne portant un alcool terminal stabilise légèrement la mésophase. Comme précédemment l'unité pyrényle déstabilise la mésophase (de 12°C) (Figure 42).

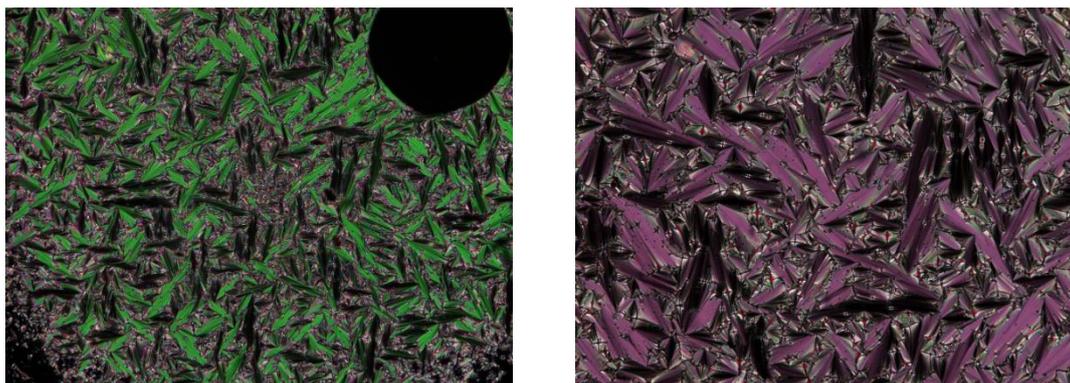


Figure 42. Textures de la phase smectique du composé **13** à 194,5°C (à gauche) et du composé **20** à 115,9°C (à droite).

Plusieurs observations sont possibles. L'ajout de l'unité pyrényle préserve le mésomorphisme du dendrimère correspondant. Il conduit systématiquement à une diminution de la température d'isotropisation par rapport au dendrimère phénol ou alcool correspondant (Figure 43).

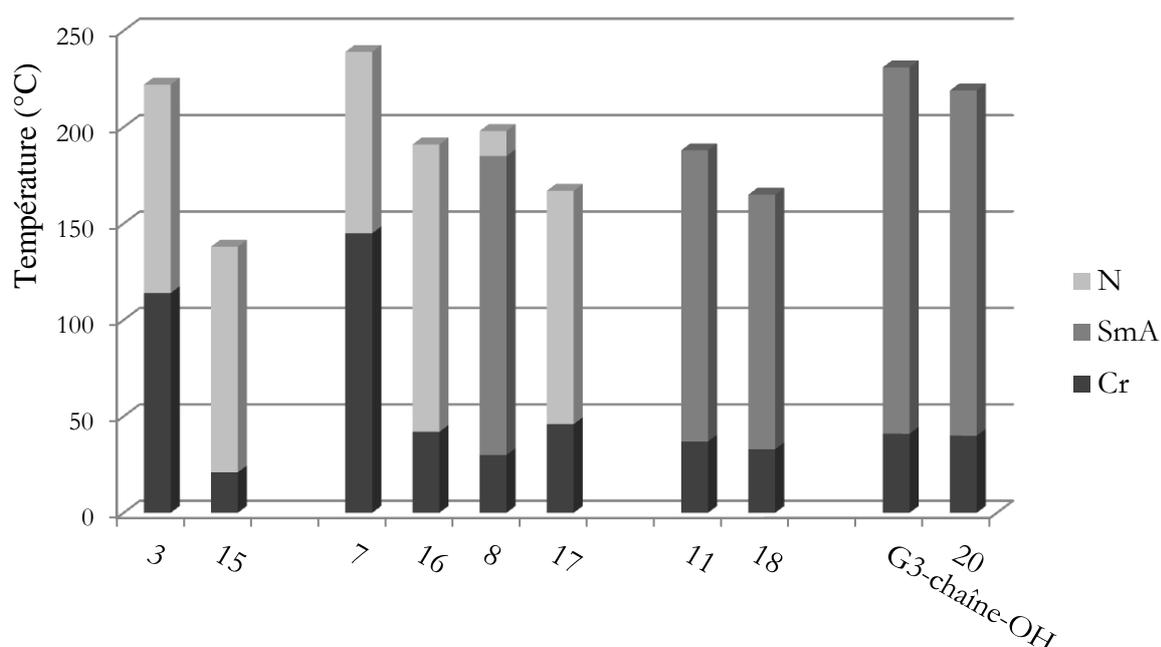


Figure 43. Variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération du dendrimère et de la présence de l'unité pyrényle.

Enfin, il est possible de comparer l'énergie libérée rapportée au nombre d'unités mésogéniques par molécules suivant les générations des composés. Cette énergie a tendance à augmenter avec la génération (de 0,7 à 6,1 kJ·mol⁻¹ pour le mésogène **3** et le composé de quatrième génération **14**, respectivement) montrant la grande influence que le mésogène exerce sur les propriétés mésomorphes.

3.2. Dendrimère poly(benzyléther)

3.2.1. Synthèses

3.2.1.1. Construction des générations du dendrimère

La synthèse du dendrimère poly(benzyléther) a été décrite par Percec.^[59, 62, 65] Le composé **21** est obtenu par étherification de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromododécane en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3) et d'éther couronne (18C6) dans l'acétone. La réduction de l'ester du composé **21** par l'aluminohydruure de lithium ($LiAlH_4$) dans le tétrahydrofurane sec donne le composé **22**. Une bromation de ce dernier par le tribromure de phosphore (PBr_3) donne le composé **23** (Schéma 10).

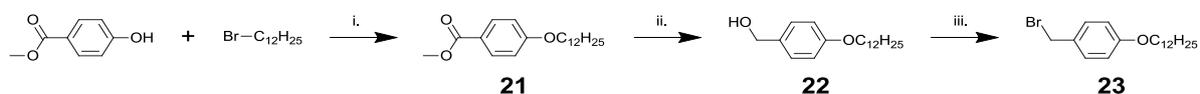


Schéma 10. i. 1-bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, 1 nuit Δ , 94% ; ii. $LiAlH_4$, THF sec, t.a. 2h, 94% ; iii. PBr_3 , CH_2Cl_2 sec, 1 nuit Δ , 95%.

Le composé **24** est obtenu par étherification de Williamson entre le gallate de méthyle et le composé **23**. La réaction a lieu en présence de carbonate de potassium et d'éther couronne dans l'acétone. La fonction ester du composé **24** est réduite en alcool par l'aluminohydruure de lithium dans le tétrahydrofurane, conduisant au composé **25** qui subit une chloration par le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) en présence d'une base non nucléophile, la di-*tert*-butylpyridine (DTBP)^[58] dans le dichlorométhane sec pour donner le composé **26** (Schéma 11).

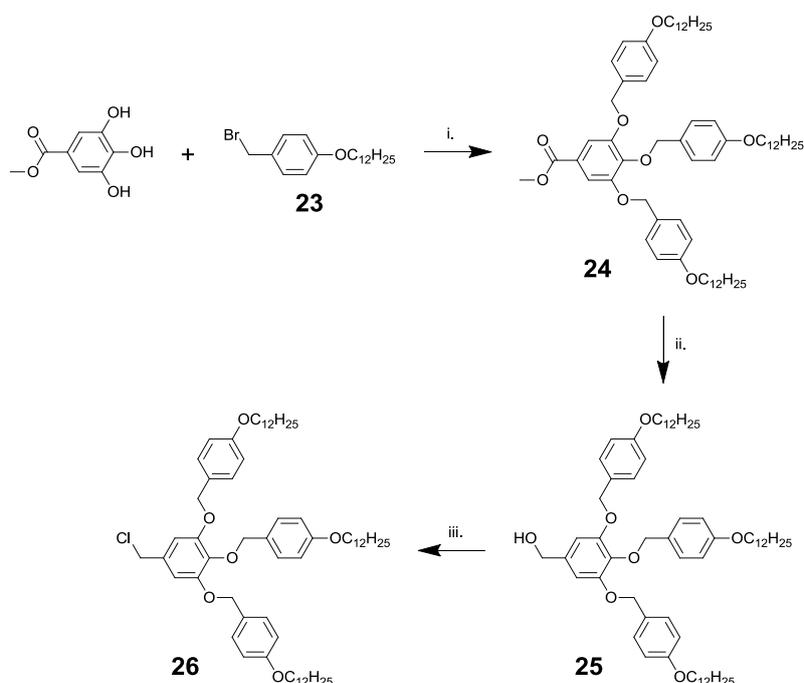


Schéma 11. i. K_2CO_3 , 18C6, acétone, 1 nuit Δ , 87% ; ii. $LiAlH_4$, THF sec, t.a. 2h, 88% ; iii. DTBP, $SOCl_2$, CH_2Cl_2 sec, t.a. 45 min, 98%.

Le composé **27**, dendrimère de deuxième génération, est obtenu par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et le composé **26**. La réaction a lieu en présence de carbonate de potassium dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) et le tétrahydrofurane à reflux pendant une nuit. La fonction ester du composé **27** est réduite en alcool par l'aluminohydrure de lithium dans le tétrahydrofurane, conduisant au composé **28** qui subit une chloration par le chlorure de thionyle en présence d'une base non nucléophile, la di-*tert*-butylpyridine dans le dichlorométhane sec pour donner le composé **29** (Schéma 12).

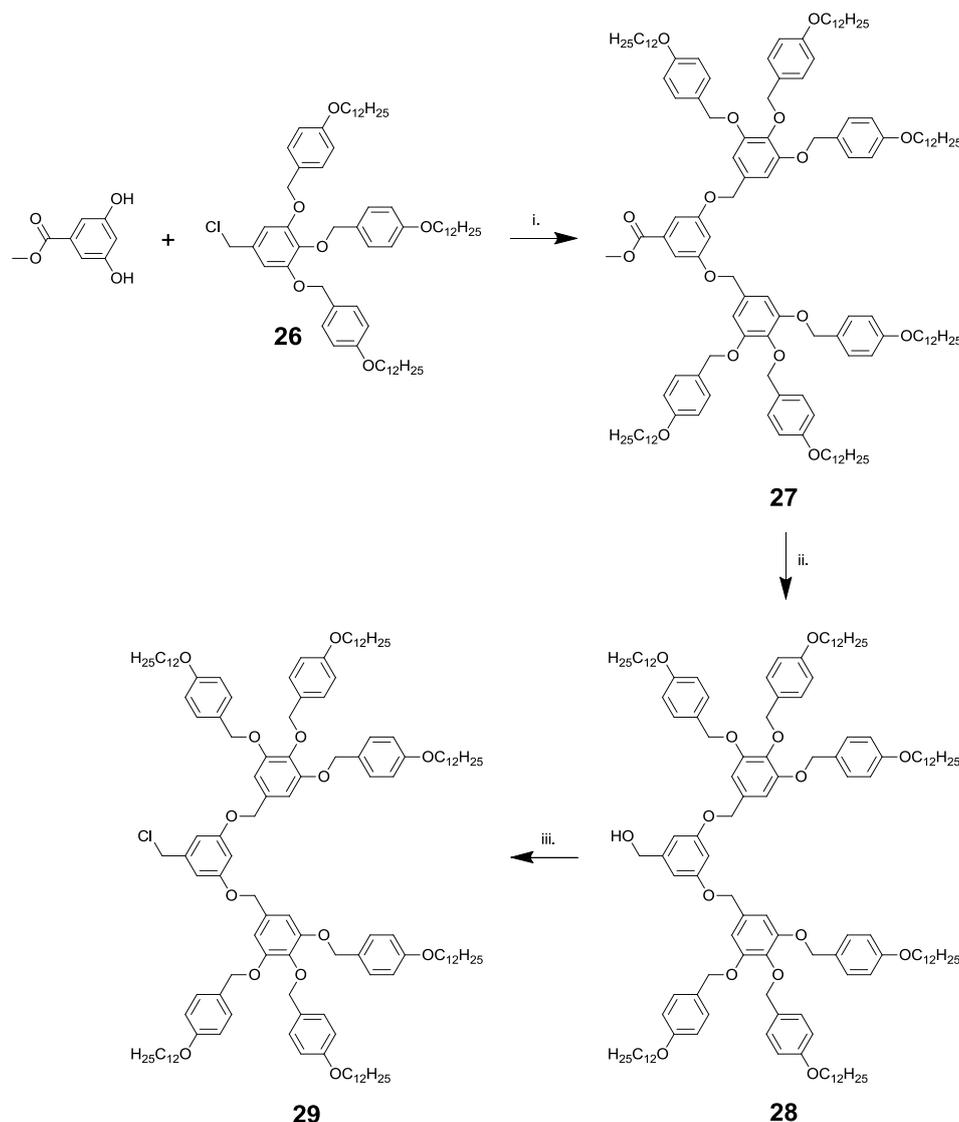


Schéma 12. i. K_2CO_3 , DMF, THF, 1 nuit Δ , 75% ; ii. $LiAlH_4$, THF sec, t.a. 2h, 84% ; iii. DTBP, $SOCl_2$, CH_2Cl_2 sec, t.a. 45 min, 62%.

Le composé **30**, dendrimère de troisième génération, est obtenu par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et le composé **29**. La réaction a lieu en présence de carbonate de potassium dans le *N,N*-diméthylformamide et le tétrahydrofurane à reflux pendant une nuit. La fonction ester du composé **30** est réduite en fonction alcool par l'aluminohydrure de lithium dans le tétrahydrofurane, conduisant au composé **31** (Schéma 13).

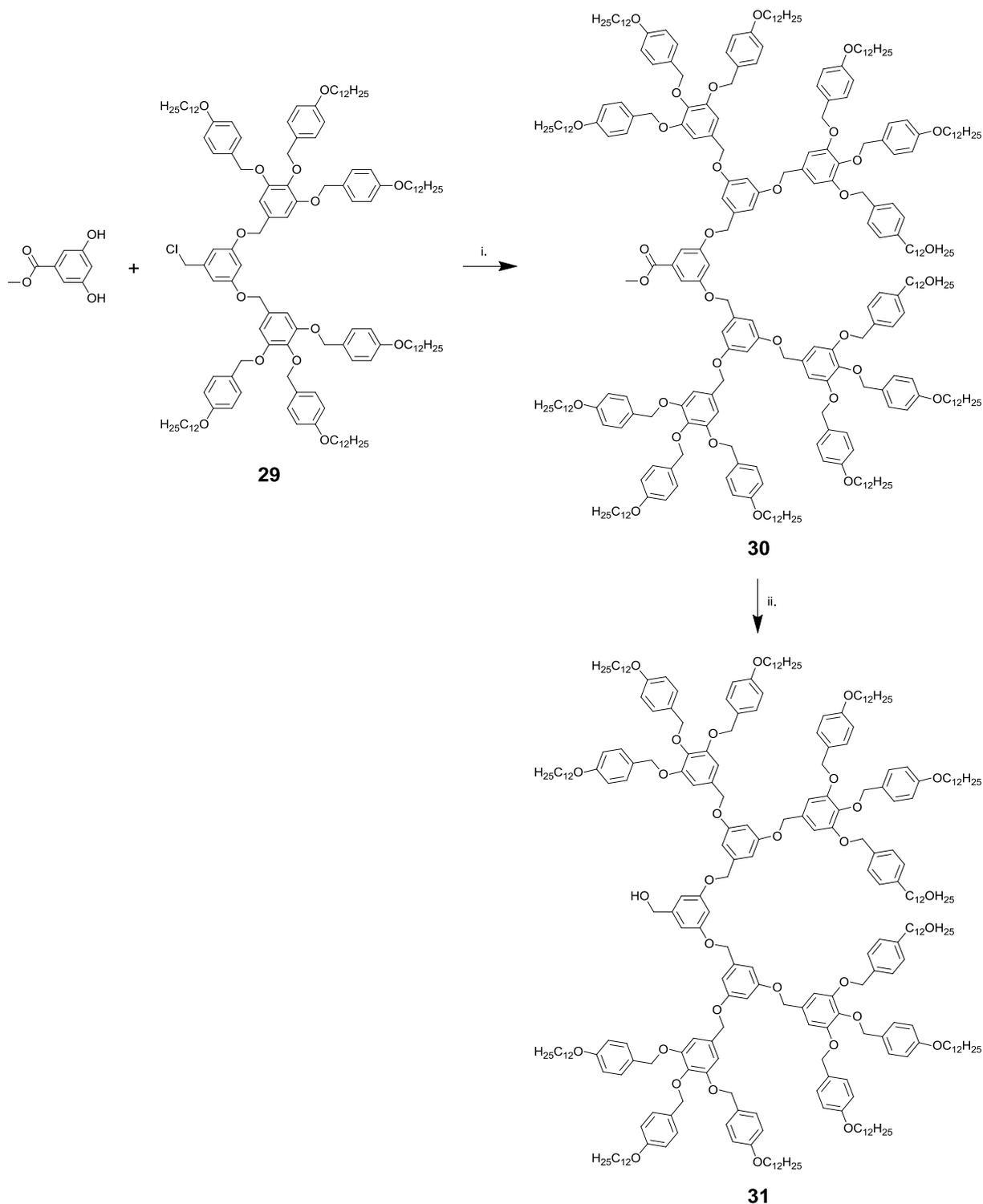


Schéma 13. i. K_2CO_3 , DMF, THF, 1 nuit Δ , 37% ; ii. $LiAlH_4$, THF sec, t.a. 3h, 84%.

3.2.1.2. Construction des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle

Les trois dendrimères alcools présentés ci-dessus sont fonctionnalisés pour porter une unité pyrényle au niveau du point focal. Ces nouveaux composés sont synthétisés en utilisant une réaction d'estérification avec l'acide 1-pyrènebutyrique en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec (Schéma 14). Les rendements décroissent fortement avec l'augmentation de la génération. Un tel phénomène a déjà été observé précédemment avec la

fonctionnalisation des dendrimères poly(arylester). Ces faibles rendements s'expliquent probablement par une faible réactivité de l'acide 1-pyrènebutyrique.

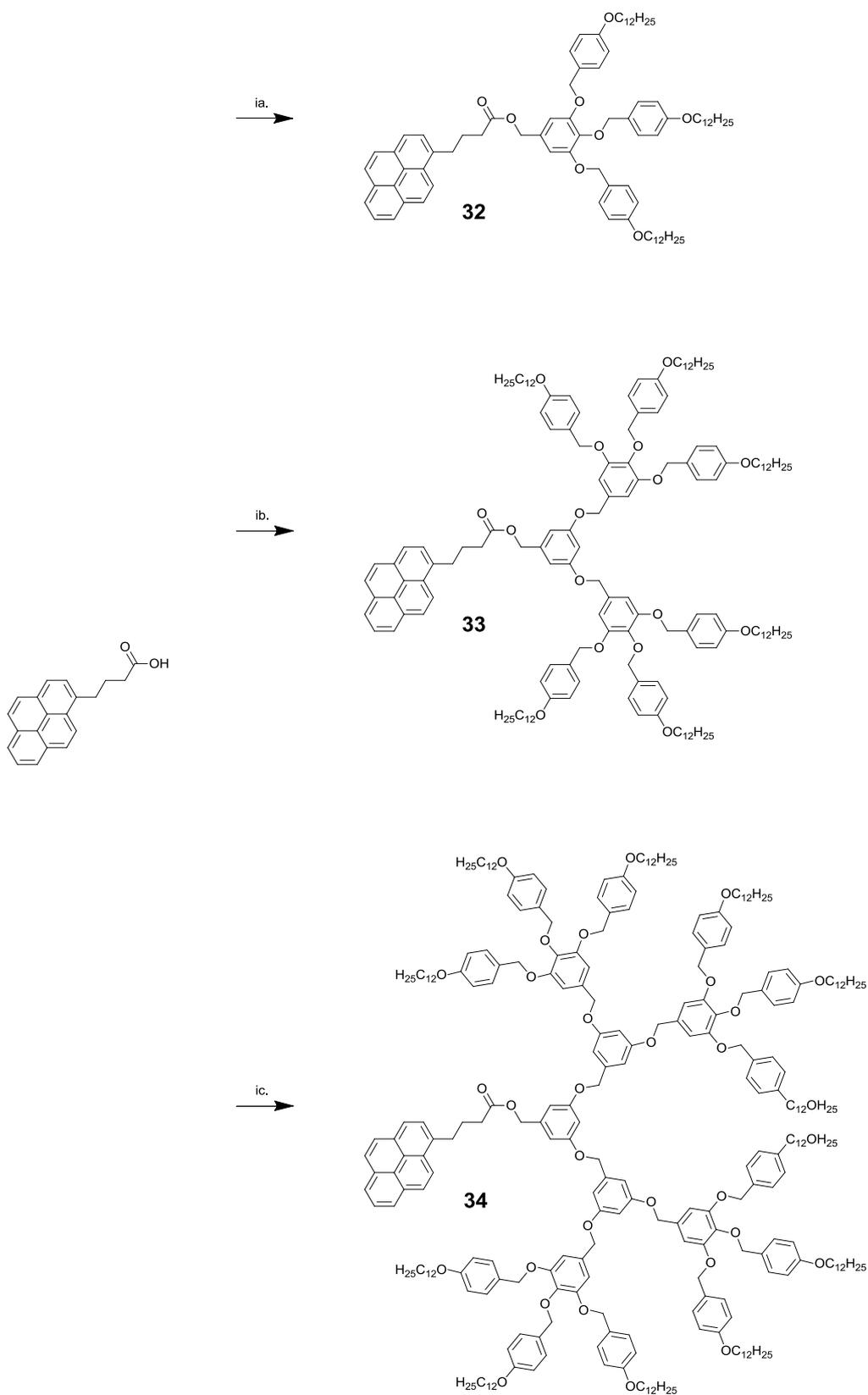


Schéma 14. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit ; a. Composé 25, 86% ; b. Composé 28, 70% ; c. Composé 31, 15%.

3.2.2. Caractérisations et propriétés mésomorphes

3.2.2.1. Analyses

Le spectre ^1H -RMN du composé **23** est présenté à la figure 44. Les signaux des protons aromatiques apparaissent sous la forme de deux doublets à 7,31 et 6,85 ppm. Le signal des protons 17 en alpha du brome apparaît sous forme d'un singulet à 4,51 ppm. Les protons 12 en alpha de l'oxygène montrent une résonance sous forme d'un triplet à 3,95 ppm. Les signaux des protons 11 et 10 apparaissent sous forme de multiplets à 1,77 et 1,45 ppm. Les signaux des protons 2 à 9 apparaissent sous forme d'un multiplet très élargi entre 1,43 et 1,21 ppm. Enfin, le signal des protons terminaux de la chaîne alkoxy apparaît sous forme d'un triplet à 0,89 ppm.

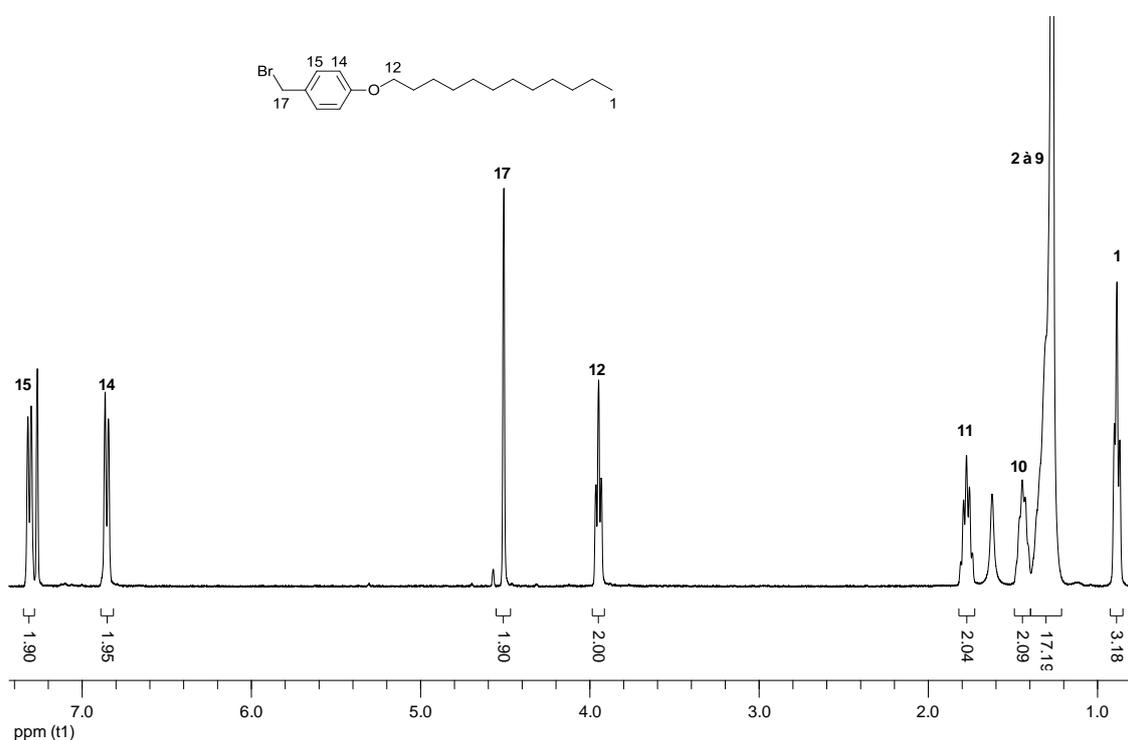


Figure 44. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **23**.

Le spectre ^1H -RMN du composé **24** est présenté à la figure 45. Les trois branches alkoxy ne sont pas toutes équivalentes. Celle du milieu présente un environnement chimique légèrement différent des deux branches extérieures, conduisant à un blindage des déplacements chimiques des protons de la branche intérieure. Les protons aromatiques 20 montrent une résonance sous la forme d'un singulet à 7,36 ppm. Les signaux des protons aromatiques 15 et 15' apparaissent sous forme de doublets à 7,35 et 7,22 ppm, respectivement. Les signaux des protons aromatiques 14 et 14' apparaissent sous forme de doublets à 6,91 et 6,74 ppm, respectivement. Les protons 17 et 17' sont à la fois en alpha d'un cycle aromatique et d'un phénoxy : leurs résonances sont fortement déblindées et apparaissent sous la forme de singulets à 5,04 et 4,97 ppm, respectivement. Les signaux des protons 12 et 12' apparaissent sous la forme de deux triplets à 3,97 et 3,92 ppm, respectivement. Les signaux des protons 23

apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,86 ppm. La fin du spectre est ensuite identique à celle du composé **23**, il n'y a plus de différence entre les branches terminales.

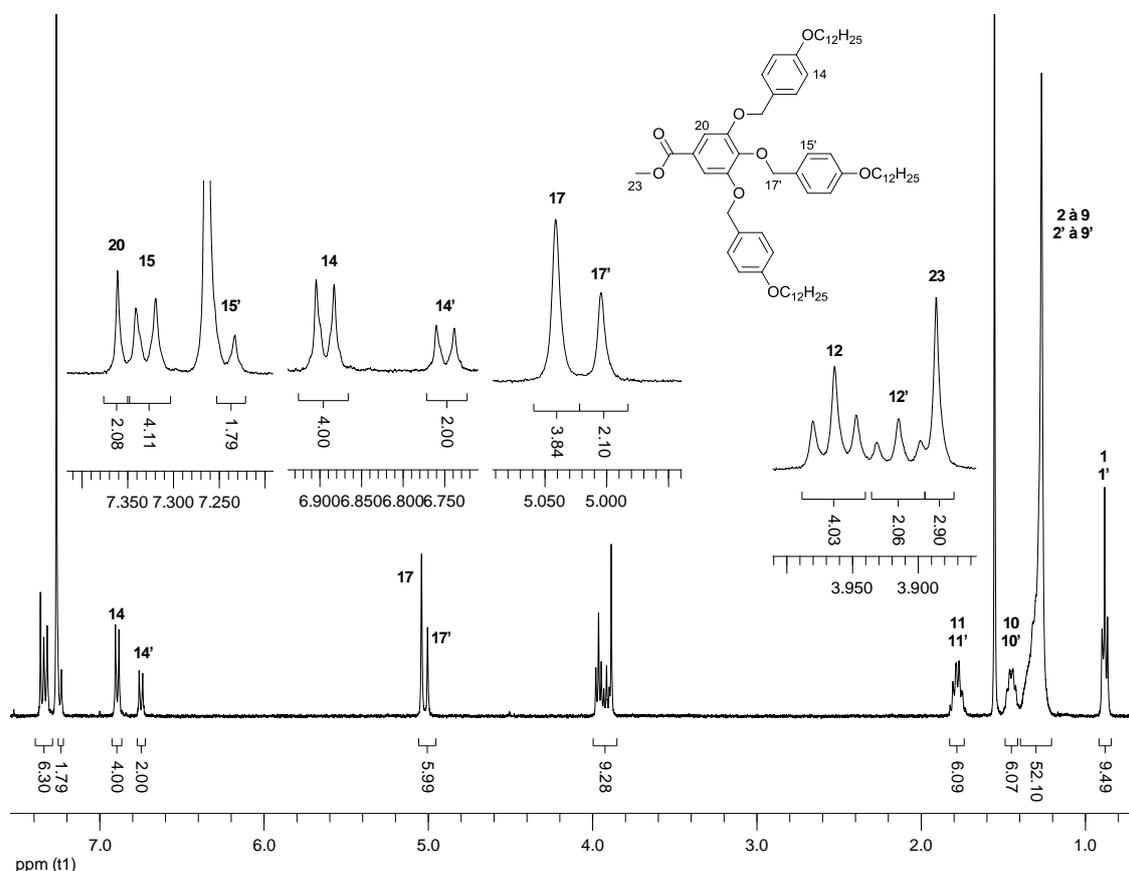


Figure 45. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **24**.

L'effet des générations sur le déplacement chimique des protons en ^1H -RMN peut être observé (Tableau 5). Au fur et à mesure que la génération augmente, les signaux des protons sont blindés : pour le proton 17 un blindage de 0,05 ppm a lieu entre les composés **25** et **31**. Une lecture linéaire du tableau montre que plus le groupement CH_2 est proche du point focal de la molécule, plus le signal correspondant est blindé : pour le dendrimère alcool de deuxième génération **28**, le signal du proton 22 est plus blindé que celui du proton 17. Cette même tendance se remarque pour les protons situés sur les cycles benzyléther des différentes générations (un écart jusqu'à 0,13 ppm est observé pour le dendrimère alcool de deuxième génération **28**).

Tableau 5. Déplacements chimiques des signaux des protons RO-CH₂-Phénoxy (spectres ¹H-RMN à 400 MHz dans le CD₂Cl₂).

Proton Composé	17	22	27	32
23	4,62	-	-	-
25	5,02	4,57	-	-
28	5,01	4,96	4,62	-
31	4,97	4,92	5,01	4,55

Les déplacements chimiques en italique font référence aux protons en alpha de l'alcool au niveau du point focal des molécules.

L'estérification entre l'acide 1-pyrènebutyrique et les différents dendrimères alcools n'apporte pas de grandes modifications au niveau des spectres RMN excepté au niveau des signaux des protons proches des sites réagissant. Les spectres ¹H-RMN des composés **28** et **33** en sont l'illustration (Figure 46). Les seuls protons de la partie dendritique à subir une modification de leur environnement sont les protons 27 avec un signal déblindé de 0,48 ppm (en alpha d'un alcool à un ester). De plus, le signal du proton de l'alcool disparaît. Les déplacements chimiques des signaux des protons aliphatiques de l'unité pyrényle ne sont pas ou très peu affectés par la formation de l'ester (0,07 ppm pour le plus grand blindage).

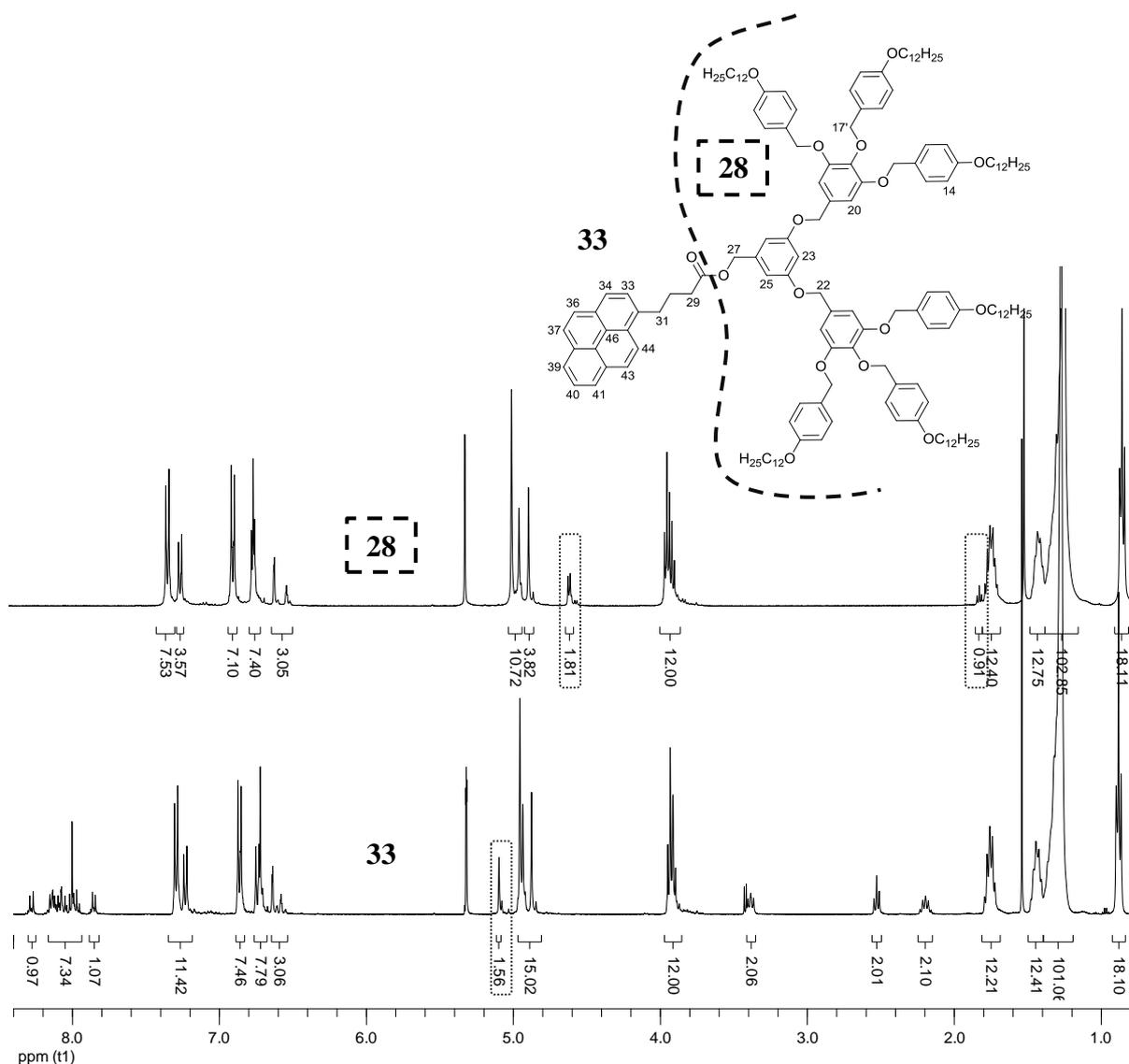


Figure 46. Spectres ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés 28 et 33.

L'attribution des protons est assez aisée avec des signaux fins et bien définis puisque les molécules utilisées, des dendrimères, présentent des éléments de symétrie. Ce travail d'attribution nécessite pour les générations élevées le recours aux spectres en deux dimensions pour observer les corrélations entre les différents atomes. Enfin, il faut noter que les dendrimères poly(benzyléther) de générations élevées présentent un comportement dans les tubes RMN proche de celui des solides, ce qui ne facilite pas l'obtention de spectres bien phasés.

3.2.2.2. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf

indication contraire, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les propriétés mésomorphes des dendrimères ester méthylique et alcool de première,^[60] deuxième^[65, 71] et troisième génération^[65] ont été étudiées par Percec.

Les températures et enthalpies de transition des dendrimères de première génération sont indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6. Températures et enthalpies de transition des composés de première génération.

Composé	Tg (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
24^b	-	Cr → I	66	121,2
25^b	-	Cr → Col _h	75	126,4
		Col _h → I	82	4,7
32	53	M → I	60	5,7

^a Cr : solide ou cristallin, Col_h : colonnaire hexagonal, M : mésophase non identifiée, I : isotrope ; ^b Détermination des propriétés mésomorphes par Percec.

Le composé **24** n'est pas mésomorphe. En revanche, le dendrimère alcool **25** présente une phase colonnaire hexagonale sur quelques degrés. Concernant le composé **32**, une phase biréfringente et visqueuse apparaît entre 53 et 60°C sans texture caractéristique lors des trois chauffages. Aucune transition n'est visible au refroidissement (Figure 47).

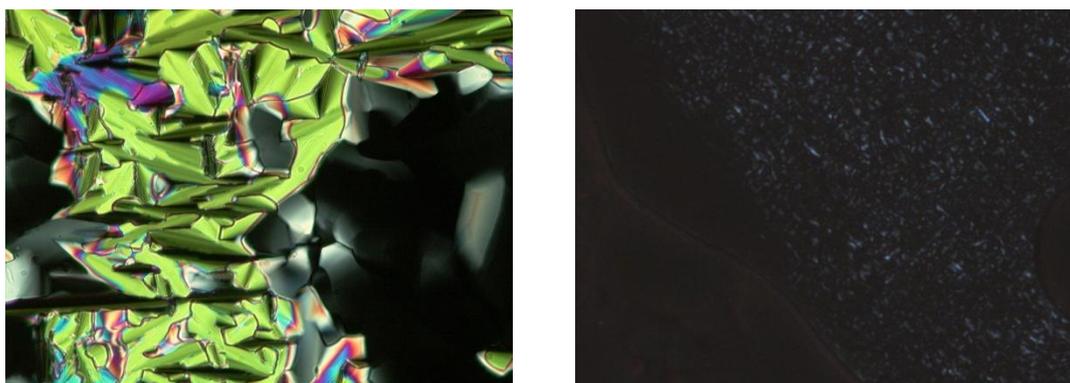


Figure 47. Textures de la phase colonnaire hexagonale du composé 25 à 77,2°C (à gauche) et de la mésophase non caractéristique du composé 32 à 57,7°C (à droite).

Les températures et enthalpies de transition des dendrimères de deuxième génération sont indiquées dans le tableau 7.

Tableau 7. Températures et enthalpies de transition des composés de deuxième génération.

Composé	T _g (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
27^b	-	Cr → Col _h	-19	33,3
		Col _h → I	71	8,9
28^b	28	Col _h → Cub	87	2,5
		Cub → I	101	0,8
33	59 ^c	M → I	74 ^c	17,3
	34	M → I	44	3,0

^a Cr : solide ou cristallin, Col_h : colonnaire hexagonal, Cub : cubique, M : mésophase non identifiée, I : isotrope ; ^b Détermination des propriétés mésomorphes par Percec ; ^c Détermination au premier chauffage.

Le dendrimère ester méthylique **27** présente une phase colonnaire hexagonale (Figure 48).

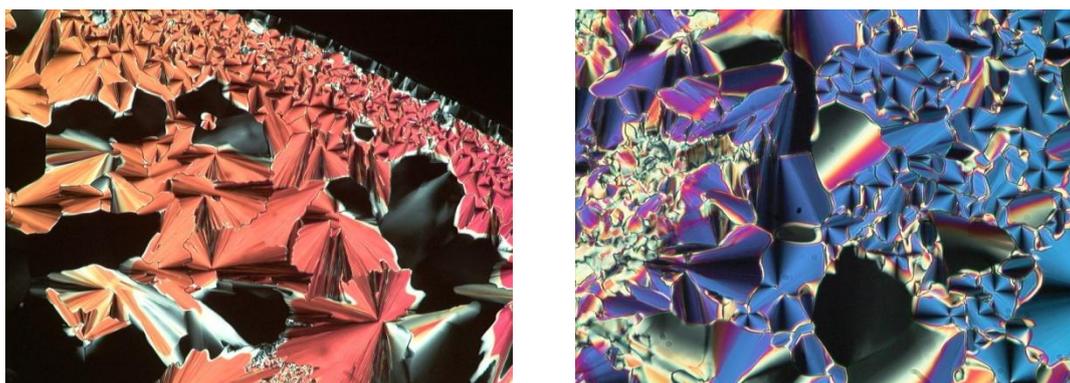


Figure 48. Textures de la phase colonnaire hexagonale du composé **27** à 70,8°C (à gauche) et à 60,2°C (à droite).

Le dendrimère alcool **28** présente, en plus d'une phase colonnaire hexagonale, une phase cubique entre 87 et 101°C (Figure 49). Ce changement de mésophase découle d'une modification de la conformation de la molécule : à basse température, le composé **28** a la forme d'un tiers de cercle ; en chauffant, la molécule devient conique et un arrangement en sphères devient alors possible, permettant d'obtenir une mésophase cubique.

Le dendrimère fonctionnalisé **33** présente une phase biréfringente et visqueuse de 59 à 74°C (Figure 49). Cette phase n'est pas identifiable mais répond aux critères d'une mésophase. Une transition est détectée à 33°C lors des trois refroidissements.

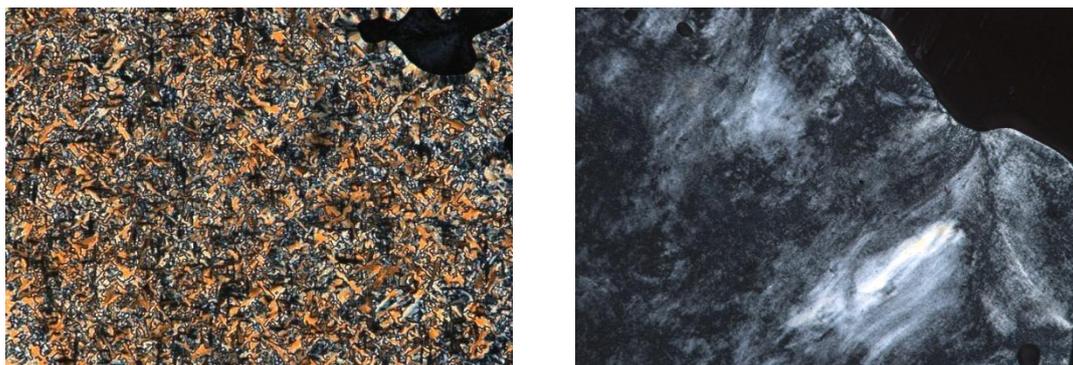


Figure 49. Textures de la phase colonnaire du composé 28 à 43,3°C (à gauche) et de la mésophase non déterminée du composé 33 à 68,9°C (à droite).

Les températures et enthalpies de transition des dendrimères de troisième génération sont indiquées dans le tableau 8.

Tableau 8. Températures et enthalpies de transition des composés de troisième génération.

Composé	Tg (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
30^b	-	Cr → Col _h	-17	184,7
		Col _h → I	108	14,1
31	41 ^c	M → I	105 ^c	2,8
34	46	M → I	93	7,5

^a Cr : solide ou cristallin, Col_h : colonnaire hexagonal, M : mésophase non identifiée, I : isotrope ; ^b Détermination des propriétés mésomorphes par Percec ; ^c Détermination au premier chauffage.

Le dendrimère ester méthylique **30** présente une phase colonnaire de -17 à 108°C (Figure 50). Les dendrimères alcool **31** et fonctionnalisé **34** présentent une phase sans texture au POM. Il peut s'agir d'une phase cubique et des études aux rayons X permettraient de le confirmer.



Figure 50. Texture de la phase colonnaire du composé 30 à 89,1°C.

3.3. Dendrimère polyester

3.3.1. Synthèses

3.3.1.1. Construction des générations du dendrimère

La synthèse des dendrimères polyester est effectuée ici de façon divergente et a été initialement décrite dans la littérature par Hult^[50, 117] et Hedrick.^[173] L'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (AMP), qui possède deux groupements fonctionnels différents, sert de brique de départ. Les fonctions alcools sont protégées par trans-éthérification en faisant réagir l'AMP avec le 2,2-diméthoxypropane en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) comme catalyseur dans l'acétone pour former l'acide isopropylidène-2,2-bis(méthoxy)propionique **35**. La fonction acide carboxylique est protégée par un groupement benzylester en faisant réagir l'AMP avec de l'hydroxyde de potassium (KOH) puis du bromure de benzyle dans le DMF pour donner le 2,2-bis(méthylol)propionate de benzyle **36** (Schéma 15).

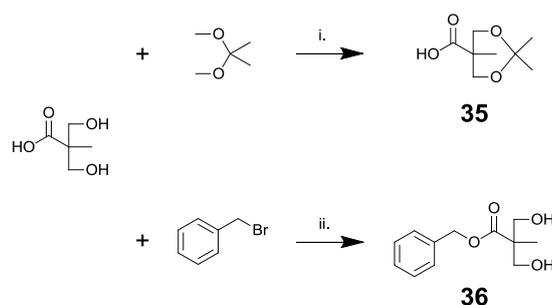


Schéma 15. i. APTS, acétone, t.a. 2h, 75% ; ii. KOH, DMF, 100°C 1 nuit, 39%.

Le composé **37**, dendrimère de deuxième génération doublement protégé, est obtenu par estérification des composés **35** et **36** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. La déprotection de l'ester benzylester en acide carboxylique a lieu par hydrogénéolyse en présence de palladium sur charbon (Pd/C) dans l'acétate d'éthyle (AcOEt) sous une pression de quatre bars d'hydrogène. Le composé **38** est ainsi obtenu. La déprotection des fonctions acétals a lieu par hydrolyse dans le méthanol (MeOH) en présence d'une résine acide Dowex H⁺ et donne le composé **39** (Schéma 16).

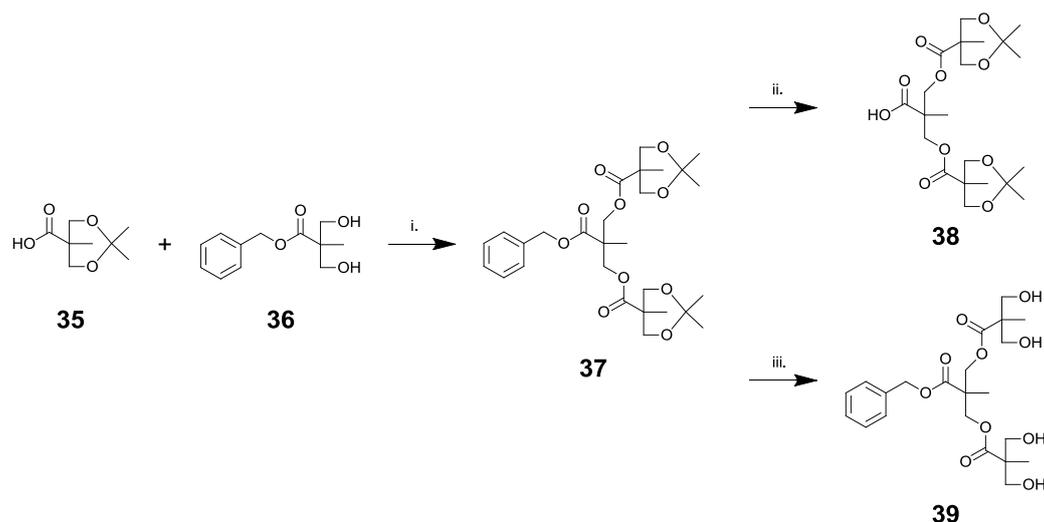


Schéma 16. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 36% ; ii. H_2 , Pd/C, AcOEt, t.a. 1 nuit, 99% ; iii. Dowex H^+ , MeOH, t.a. 3h, 100%.

Le composé **40**, dendrimère de deuxième génération doublement protégé, est obtenu par estérification des composés **35** et **39** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. La déprotection de l'ester benzylique en acide carboxylique a lieu par hydrogénolyse en présence de palladium sur charbon dans l'acétate d'éthyle sous une pression de quatre bars d'hydrogène. Le composé **41** est ainsi obtenu (Schéma 17).

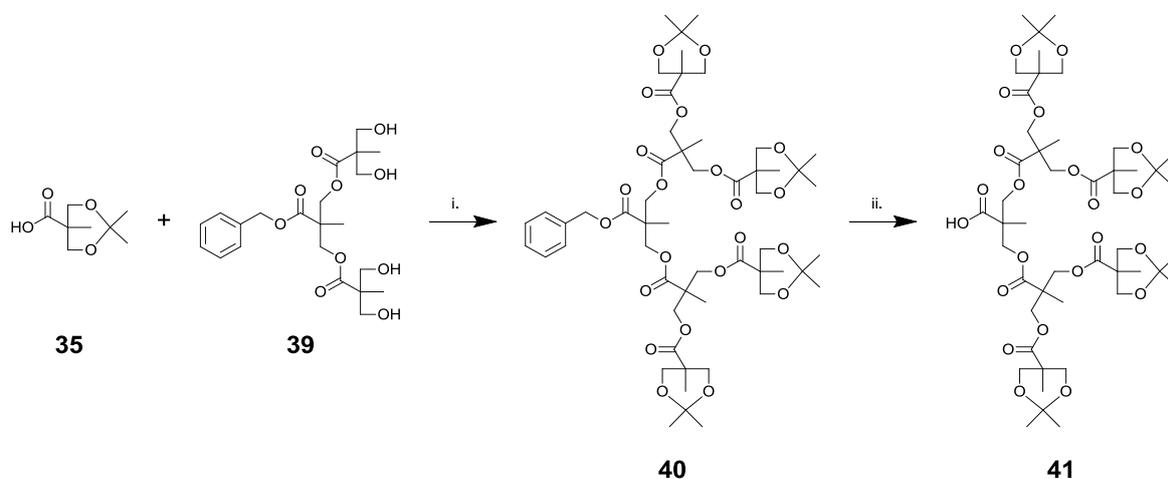


Schéma 17. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 63% ; ii. H_2 , Pd/C, AcOEt, t.a. 1 nuit, 98%.

3.3.1.2. Construction des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle

Deux approches ont été utilisées pour synthétiser ces nouveaux composés. La première consiste à utiliser les dendrimères synthétisés ci-dessus avec les fonctions alcools protégées. Une estérification a lieu entre le 1-pyrènebutanol et les trois dendrimères portant une fonction acide carboxylique **35**, **38** et **41**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec et donne les composés **42**, **43**, et **44** de première, deuxième et troisième générations, respectivement. Les acétals sont déprotégés par hydrolyse acide dans le méthanol

en présence de résine Dowex H⁺ pour donner les dendrimères alcools **45**, **46** et **47** de première, deuxième et troisième générations, respectivement (Schéma 18).

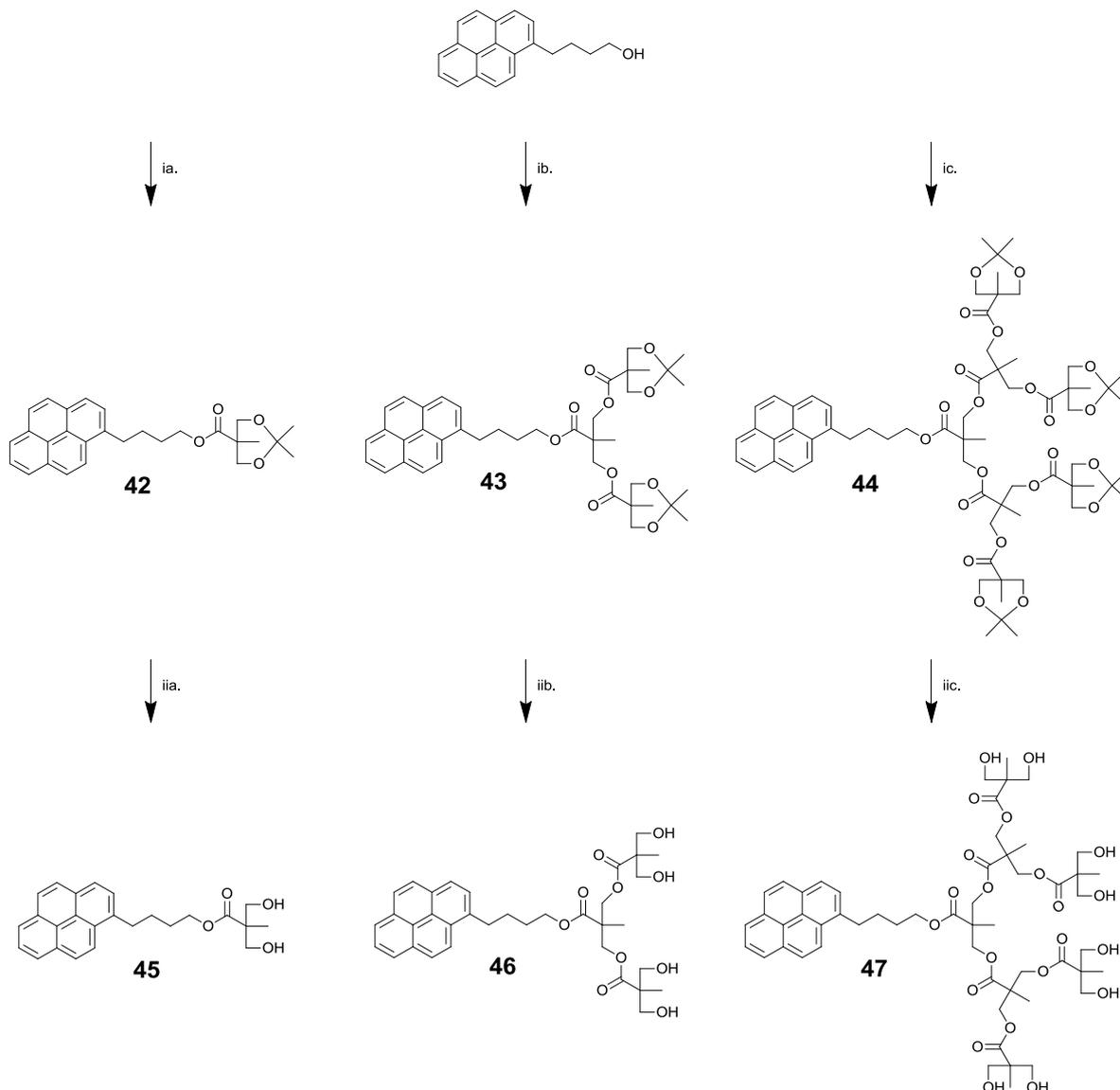


Schéma 18. i. DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t.a. 1 nuit ; a. Composé 35, 89% ; b. Composé 38, 40% ; c. Composé 41, 59% ; ii. Dowex H⁺, MeOH, t.a. 3h ; a. 91% ; b. 100% ; c. 93%.

La deuxième approche consiste à utiliser le groupement pyrényle comme groupement protecteur de l'acide carboxylique. Le 1-pyrènebutanol réagit par estérification avec l'AMP pour donner le dendrimère pyrényle protégé **42**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. La déprotection de l'acétal se fait en milieu acide avec de la résine Dowex H⁺ dans le méthanol pour conduire au composé **45**. Cette série de deux réactions est ensuite utilisée deux autres fois pour obtenir les composés de deuxième génération **43** et **46** et de troisième génération **44** et **47** (Schéma 19) à partir des dendrimères correspondants. Cette méthode par synthèse divergente permet d'obtenir tous les composés en sept étapes et trois colonnes chromatographiques alors que la première méthode requiert treize

étapes et cinq colonnes chromatographiques. Elle est donc plus avantageuse en termes de temps.

Enfin, une dernière méthode a été utilisée pour synthétiser le composé **44** inspirée de la synthèse convergente à deux étapes (Schéma 19). Ce composé est obtenu par estérification du dérivé pyrényle de première génération **45** et du dendrimère acide carboxylique de deuxième génération **41** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. Cette méthode permet d'obtenir un rendement global plus élevé.

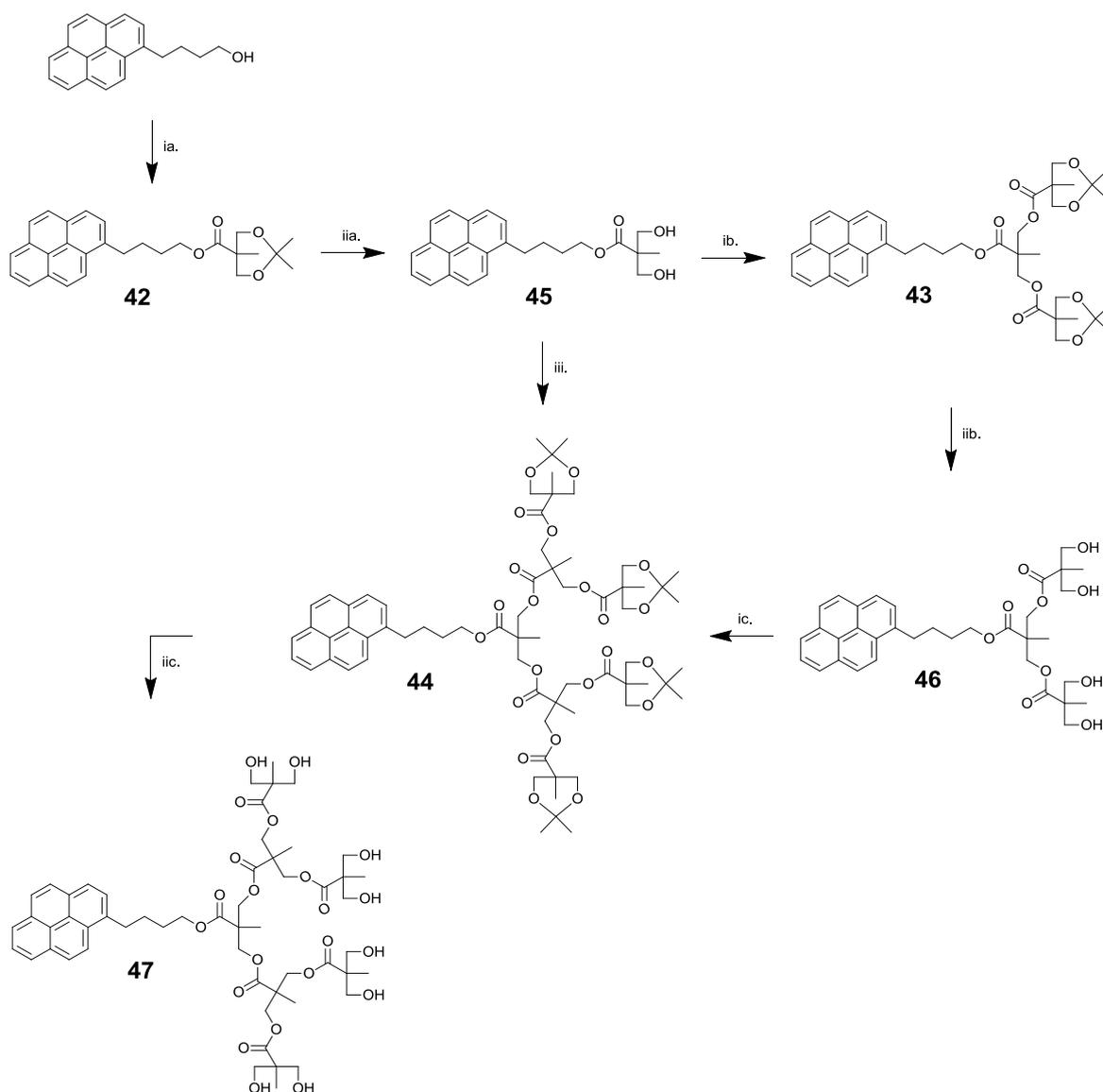


Schéma 19. i. Composé 35, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit ; a. 89% ; b. 48% ; c. 28% ; ii. Dowex H^+ , MeOH, t.a. 3h ; a. 91% ; b. 100% ; c. 93% ; iii. Composé 41, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit 42%.

3.3.2. Caractérisations

La caractérisation du dendrimère polyester par RMN est un peu plus compliquée que celle des dendrimères poly(arylester) et poly(benzyléther). La figure 51 montre le cycle à six atomes présent sur toutes les molécules portant la fonction acétal en conformation chaise. Des protons diastéréotopiques sont présents (H_a et H_b ; H'_a et H'_b) : les protons a sont en position équatoriale alors que les protons b sont en position axiale. De plus, les deux carbones portant ces protons peuvent ne pas avoir le même déplacement chimique puisque l'un des deux peut être situé plus proche de la fonction ester. Ils seront notés C et C'. Il en est de même pour les deux carbones primaires de l'acétal. Les protons de ces carbones présentent des résonances différentes d'un carbone à l'autre mais identiques sur un même carbone. Les protons diastéréotopiques peuvent parfois être différenciés sur les molécules portant les alcools libres.

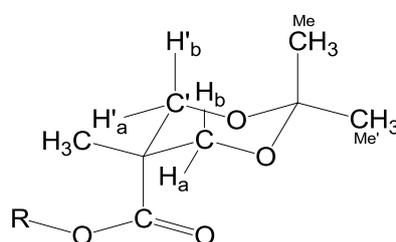


Figure 51. Conformation chaise du cycle à six atomes du dendrimère polyester.

Le spectre ^1H -RMN du composé **35** est présenté à la figure 52. Les signaux des protons 4 en alpha des atomes d'oxygène apparaissent sous forme de deux doublets à 4,18 et 3,69 ppm. Les protons des méthyles de l'acétal résonnent à 1,46 et 1,43 ppm sous forme de deux singulets. Enfin le signal des protons 3 apparaît à 1,21 ppm sous la forme d'un singulet.

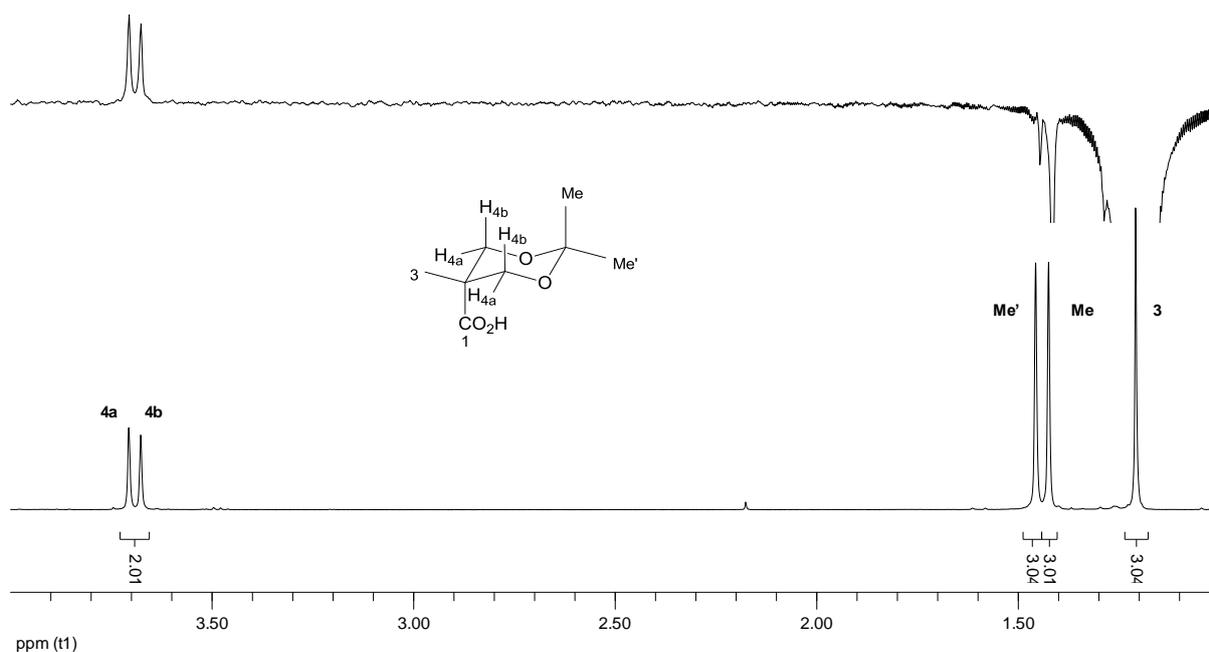


Figure 52. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **35**.

Le spectre ^1H -RMN du composé **36** est présenté à la figure 53. Le signal des protons aromatiques apparaît sous forme d'un multiplet entre 7,41 et 7,32 ppm. La résonance des protons 5 apparaît sous forme d'un singulet à 5,22 ppm. Les protons 9a et 9b montrent une résonance à 3,95 et 3,75 ppm chacun sous forme de doublet de doublet (chaque proton voit l'autre proton diastéréotopique et le proton de l'alcool). Les protons des alcools montrent une résonance sous forme de triplet à 2,78 ppm. Enfin, le signal des protons 8 apparaît à 1,09 ppm sous forme d'un singulet.

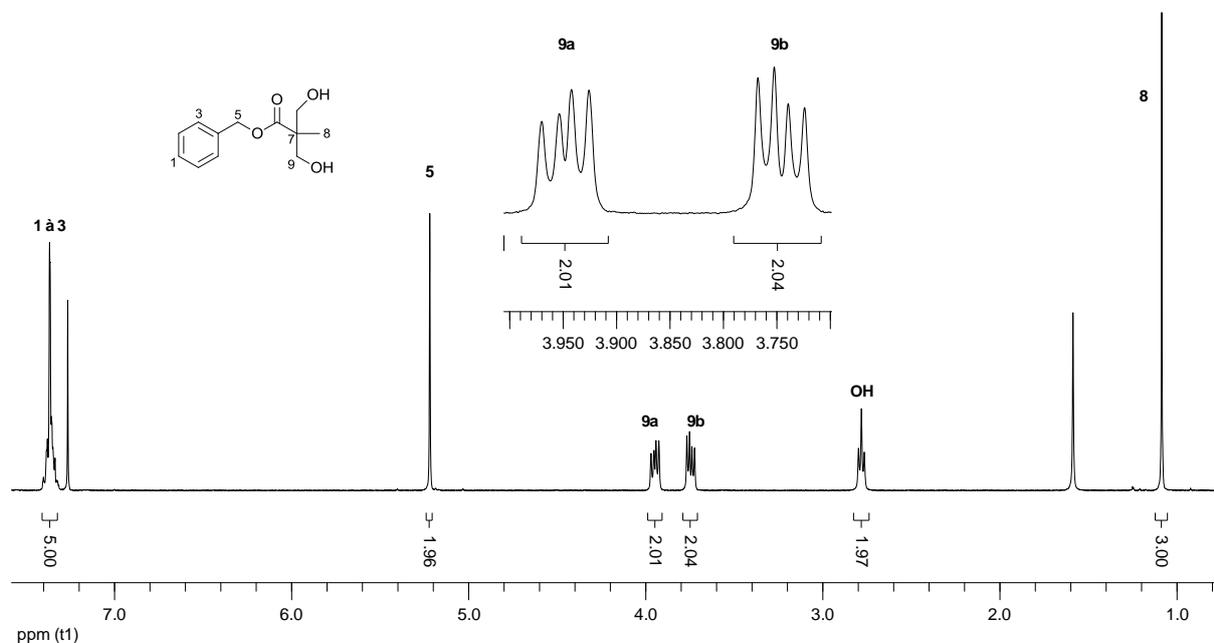


Figure 53. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **36**.

Le spectre ^1H -RMN du composé **46** est présenté à la figure 54. Le signal du proton 15 apparaît à 8,29 ppm sous forme d'un doublet. Les signaux des protons 7 et 9 apparaissent sous forme de deux doublets entremêlés à 8,19 et 8,18 ppm. Il en est de même pour les signaux des protons 5 et 14 à 8,14 et 8,13 ppm. Les protons 11 et 12 constituent un système AB avec une résonance de barycentre à 8,05 ppm. Le proton 8 présente une résonance sous forme d'un triplet à 8,01 ppm. Le dernier proton aromatique 4 présente une résonance à 7,90 ppm sous la forme d'un doublet. Tous les protons en alpha des hétéroatomes sont différenciables. Le plus déblindé, le proton 24a, présente une résonance à 4,39 ppm sous forme d'un doublet. Le massif suivant est composé des signaux des protons 24b et 20 : la résonance à 4,24 ppm sous la forme d'un doublet correspond aux protons 24b et celle à 4,21 ppm sous la forme d'un doublet correspond aux protons 20. Les signaux des protons 28a et 28b apparaissent sous la forme de deux multiplets de barycentres à 3,74 et 3,64 ppm. Les protons 17 présentent une résonance sous forme d'un multiplet entre 3,44 et 3,36 ppm. Les signaux des protons des quatre alcools sont visibles sous la forme d'un multiplet entre 2,94 et 2,81 ppm. Les signaux des protons 18 et 19 apparaissent sous la forme de deux multiplets à respectivement 1,94 et 1,84 ppm. Enfin, les protons 23 et 27 montrent une résonance sous forme de singulet à 1,27 ppm et 0,96 ppm, respectivement.

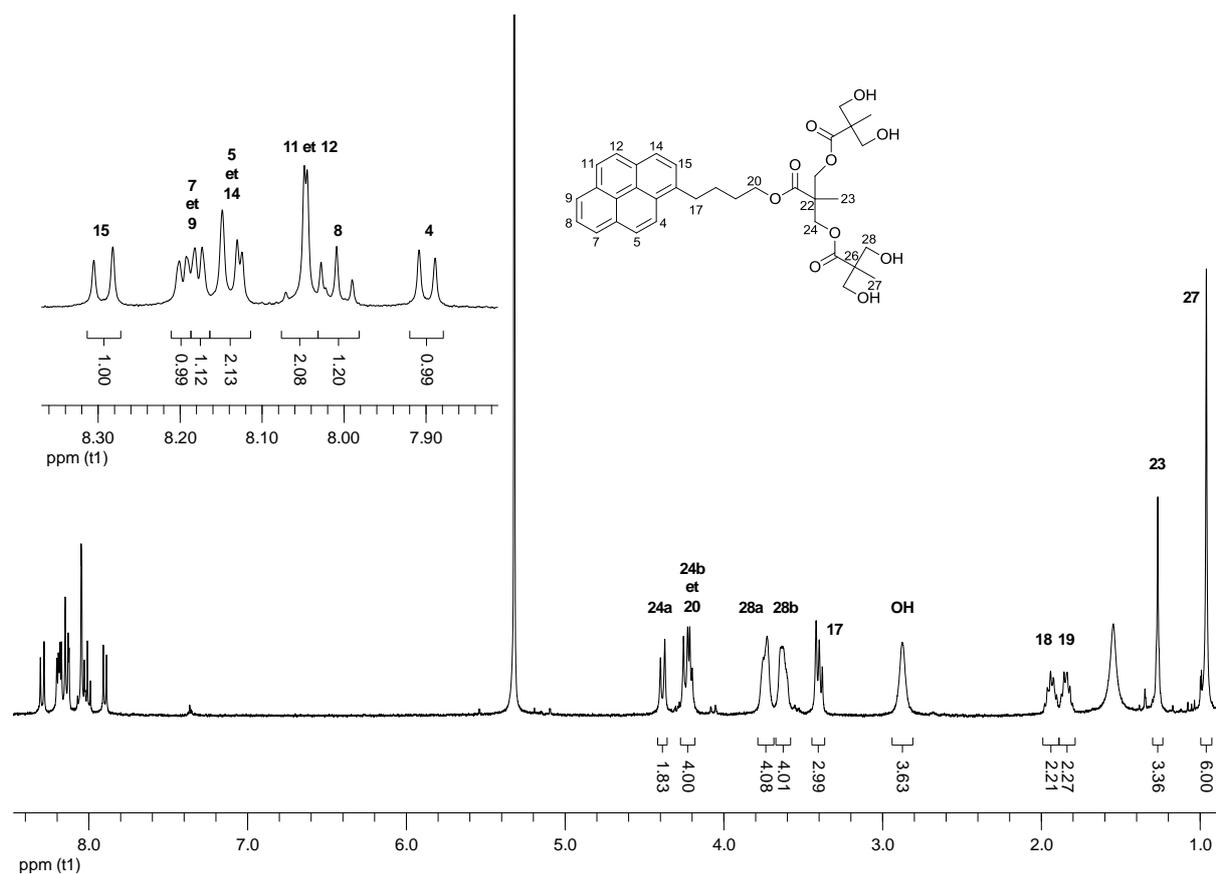


Figure 54. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **46**.

Le spectre ^1H -RMN du composé **44** est présenté à la figure 55. Les signaux des protons aromatiques apparaissent aux mêmes déplacements chimiques que ceux du composé **46** : un doublet à 8,31 ppm pour le proton 15, deux séries de deux doublets enchevêtrés à 8,19 et 8,18 ppm pour les protons 7 et 9 et à 8,14 et 8,13 ppm pour les protons 5 et 14, un système AB à 8,04 ppm pour les protons 11 et 12, un triplet à 8,01 ppm pour le proton 8 et un doublet à 7,91 ppm pour le proton 4. Les signaux des protons 24 et 28 sont regroupés au sein d'un large multiplet entre 4,30 et 4,22 ppm. Le proton 20 présente une résonance sous forme d'un triplet à 4,20 ppm. Les protons 32a et 32b sont différenciés : la résonance des premiers est visible à 4,09 ppm sous la forme d'un doublet et celle des seconds apparaît à 3,58 ppm sous la forme d'un doublet. Le signal du proton 17 apparaît à 3,41 ppm sous la forme d'un triplet, les protons 18 et 19 possèdent une résonance sous forme de multiplets de barycentre 1,94 et 1,86 ppm, respectivement. Enfin, les quatre groupes de protons méthyliques sont différenciés : le signal des protons 34' est visible à 1,37 ppm, celui des protons 34 à 1,25 ppm, les protons 23 montrent une résonance à 1,22 ppm et les protons 27 une résonance à 1,07 ppm. Ces quatre signaux apparaissent sous la forme de singulets.

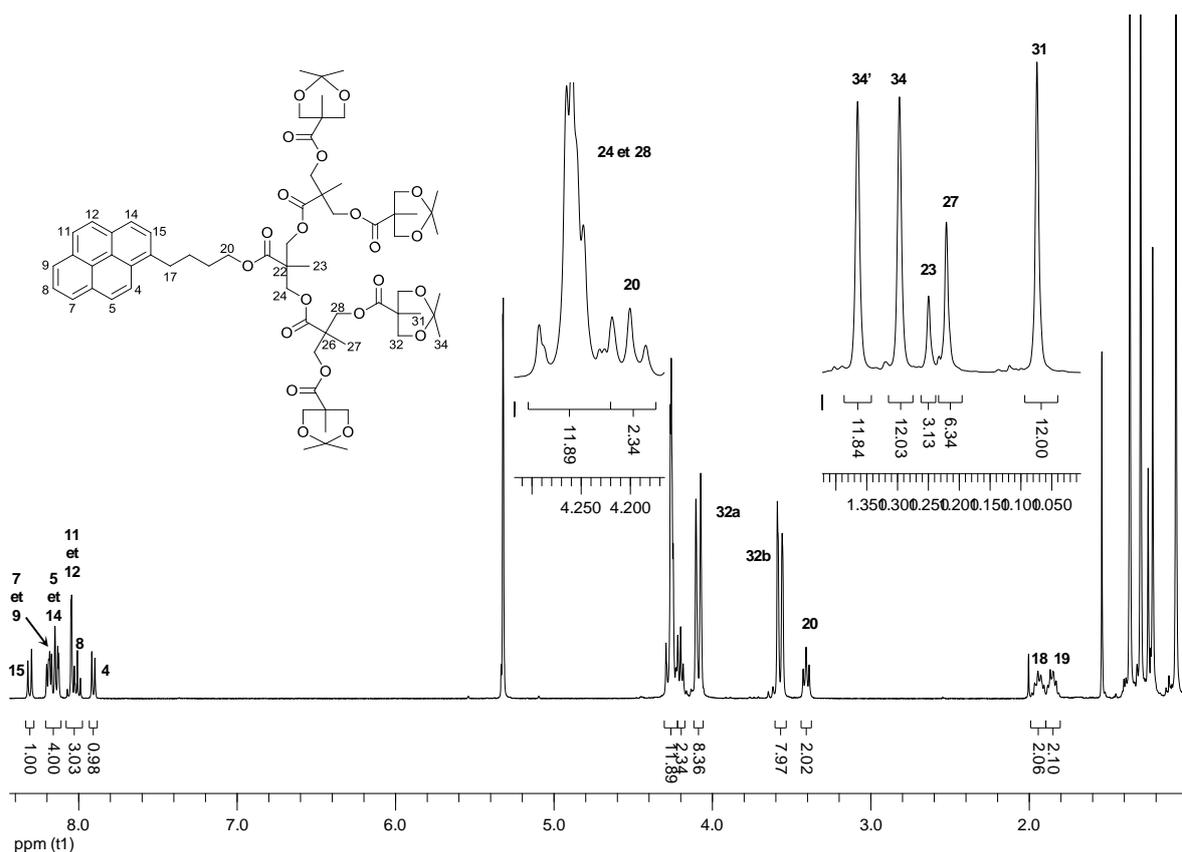


Figure 55. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **44**.

L'effet des générations sur le déplacement chimique des protons en ^1H -RMN peut être observé (Tableau 9). Les signaux des protons méthyliques **8** sont déblindés avec l'augmentation de la génération jusqu'à un déblindage de 0,23 ppm entre les composés **36** et **39**. En revanche les signaux des protons méthyliques de la fonction acétal ne montrent qu'un léger blindage de l'ordre de 0,02 ppm entre les deux générations **37** et **40**. Une lecture linéaire du tableau montre que plus le groupement CH_3 est proche du point focal de la molécule, plus le signal correspondant est déblindé : pour le dendrimère alcool de deuxième génération **37**, le signal du proton **8** est plus déblindé que celui du proton **12**.

Quelques observations peuvent être réalisées sur le déplacement chimique des carbones en ^{13}C -RMN (Tableau 9). Le groupement méthyle terminal qui possède le plus petit déplacement chimique en ^1H -RMN possède en revanche le plus grand déplacement chimique en ^{13}C -RMN. Les protons **8**, **12** et **16** montrent systématiquement un déplacement chimique plus petit que ceux des protons Me et Me' terminaux. Plus le groupement CH_3 est proche du point focal de la molécule protégée avec les acétals, plus le signal correspondant est blindé : pour le dendrimère acétal de deuxième génération **37**, le signal du carbone **8** est plus blindé que celui du carbone **12** de 0,75 ppm. Concernant les dendrimères alcools libres, la même tendance est observée exceptée pour le carbone méthylique le plus à l'extérieur de la molécule : ce carbone très proche des fonctions alcools libres est au contraire plus déblindé que les autres carbones méthyliques. C'est le cas du carbone **16** du composé **40** qui a une résonance déblindée de 0,85 ppm par rapport à celle des carbones **8** et **12**.

Tableau 9. Déplacements chimiques des signaux des protons CH₃ (spectres ¹H-RMN à 400 MHz et 100 MHz dans le CD₂Cl₂ ou le CDCl₃).

Composé	Proton (Carbone)				
	8	12	16	Me	Me'
<i>36</i>	1,09 (17,25)	-	-	-	-
<i>37</i>	1,31 (17,87)	1,10 (18,62)	-	1,35 (25,08)	1,41 (22,44)
<i>39</i>	1,32 (18,31)	0,98 (17,25)	-	-	-
<i>40</i>	1,28 (17,85)	1,20 (17,85)	1,10 (18,69)	1,31 (25,16)	1,39 (22,01)

Les composés en italique représentent les dendrimères alcools, les autres les dendrimères avec la fonction acétal.

3.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différents dendrimères utilisés et leur fonctionnalisation avec une unité pyrényle. Les synthèses, la caractérisation par RMN et les propriétés mésomorphes ont été détaillées. Les propriétés mésomorphes des composés pyrényles basés sur le squelette poly(arylester) sont conformes à celles attendues, à savoir que la même mésophase est observée. Une diminution systématique de la température d'isotropisation est observée, certainement liée à la modification des interactions entre les points focaux des dendrimères. En revanche, les composés pyrényles basés sur le squelette poly(benzyléther) n'ont pas présenté de phases clairement identifiables. Les trois phases observées pour les trois générations laissent cependant penser que la mésophase ne peut se former que si le dendrimère est suffisamment important par rapport à l'unité pyrényle. Il serait donc intéressant de synthétiser des générations supérieures.

Les composés pyrényles seront par la suite utilisés pour de l'encapsulation dans la cavité d'assemblages organométalliques, à la fois pour obtenir des propriétés anti-cancéreuses que pour fonder une nouvelle famille de métallomésogènes.

4. SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX PAR MÉTATHÈSE CROISÉE

4.1. But du travail

Concevoir des matériaux liquides-cristallins par une réaction de métathèse croisée est le but de ce travail. La mise en place de cette nouvelle méthode a d'abord été testée sur des dendrimères avant de passer à des nanoparticules d'or (AuNPs). Cette stratégie permet ainsi de disposer d'un outil supplémentaire pour la conception de matériaux liquides-cristallins.

La réaction de métathèse est utilisée en synthèse organique depuis une dizaine d'années puisqu'elle permet d'obtenir des architectures très variées.^[174-177] Le prix Nobel de chimie 2005 a récompensé Chauvin, Grubbs et Schrock pour leur contribution au développement de cette réaction : le premier a suggéré le mécanisme^[178-179] tandis que les deux derniers ont développé des catalyseurs efficaces^[180] et non sensibles à l'air.^[181]

La métathèse croisée permet de maîtriser la sélectivité et la stéréo-sélectivité.^[174] La réaction entre les oléfines de type I (alcènes terminaux) et II (oléfines insaturées déficientes en électrons) permet d'obtenir un seul produit de configuration *trans* sans homodimérisation des réactifs en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération (Schéma 20).^[182]

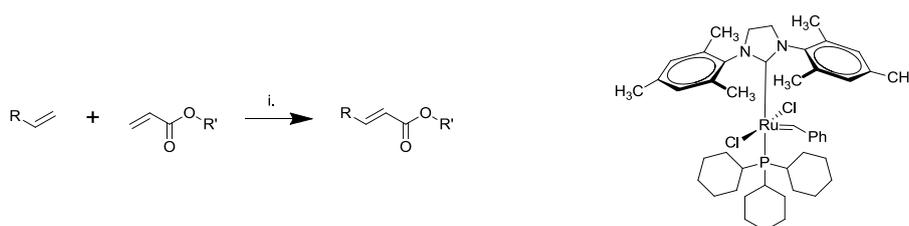


Schéma 20. A gauche : i. Catalyseur de Grubbs II, CH₂Cl₂ sec. A droite : catalyseur de Grubbs II.

4.2. Les nanoparticules d'or

4.2.1. Généralités

Les nanoparticules d'or possèdent un nombre fini d'atomes et présentent des caractéristiques différentes de celles du métal massif. L'or métallique est un bon conducteur thermique et électrique, sa résistance à l'oxydation est importante et ce métal inerte est de couleur jaune. L'or sous forme de nanoparticules possède des propriétés électroniques différentes, intermédiaires entre celles de l'atome et des molécules. Les nanoparticules d'or présentent des couleurs variées – du bleu au rouge – suivant la taille et la forme de l'assemblage mais aussi suivant les interactions entre les particules et le milieu dans lequel elles sont plongées.^[183]

Les nanoparticules métalliques peuvent être préparées selon deux approches. L'approche dite descendante (top-down) implique une subdivision mécanique d'agrégats métalliques. Il est alors facile de contrôler l'organisation des NPs dans les trois dimensions. Cette approche

physique est opposée à l'approche ascendante^[184] (bottom-up) ou approche chimique. Cette dernière repose sur la nucléation et la croissance d'atomes métalliques dans un milieu liquide ou gazeux.

Les nanoparticules d'or présentent de nombreuses applications, notamment dans le domaine des capteurs^[185], pour des applications biologiques^[186] et biomédicales^[187], de la catalyse,^[188] ou des matériaux composites à base de polymères.^[189]

4.2.2. Les nanoparticules d'or liquides-cristallines

Les nanoparticules liquides-cristallines peuvent être obtenues par deux méthodes. La première consiste à utiliser une matrice mésomorphe, et ne sera pas présentée ici. La seconde requiert l'utilisation de ligands mésomorphes.

Les premières nanoparticules d'or liquides-cristallines ont été obtenues en 2001 par Ikeda.^[190] Des mésogènes sont greffés sur des nanoparticules d'or de 3 nm de diamètre. Ces nanoparticules contiennent 920 atomes d'or et 270 ligands. Un comportement mésomorphe est observé à des températures supérieures à celles relevées pour le mésogène seul mais le type de phase n'a pas pu être identifié. Des travaux similaires de Kim^[191] en 2005 ont permis d'observer un comportement mésomorphe ; aucune texture caractéristique n'a été observée.

Une avancée importante a été réalisée par Mehl dès 2006.^[192] Les premières nanoparticules d'or présentant une phase thermotrope nématique ont été obtenues. Un premier essai avec un recouvrement total par des ligands liquides-cristallins n'a pas permis d'obtenir un système mésomorphe. En effet, la forme sphérique des NPs conduit à une répartition sur toute la surface des mésogènes nématiques, et ces derniers, trop nombreux et donc gênés stériquement, sont alors dans l'impossibilité de s'organiser. Un recouvrement partiel par les mésogènes de ces mêmes nanoparticules a en revanche conduit à l'obtention d'une phase nématique thermotrope entre -3 et 44°C. Ces nanoparticules d'or ont un diamètre de 1,6 nm, possèdent 140 atomes d'or et 53 ligands dont la moitié sont des ligands mésomorphes (Figure 56). En utilisant un mésogène plus rigide, les travaux réalisés en 2007^[193] confirment ces premiers résultats ainsi que ceux de 2009^[194] qui démontrent l'obtention d'une phase plus complexe, avec des arrangements en colonnes.

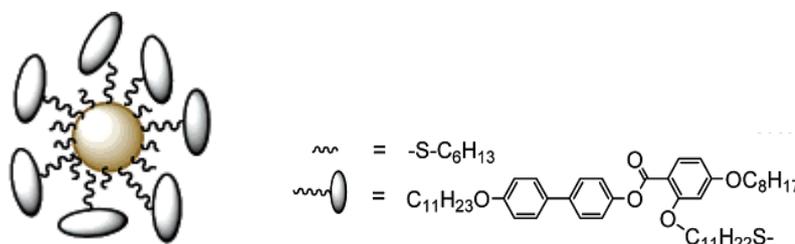


Figure 56. Représentation schématique des nanoparticules d'or liquides-cristallines synthétisées par Mehl en 2006.^[192]

Donnio et Terazzi ont obtenu en 2007^[195] les premières nanoparticules d'or liquides-cristallines fonctionnalisées par des dendrimères (Figure 57). Les nanoparticules ont un diamètre de 2,1 nm, possèdent 356 atomes d'or et 97 ligands dont 41 sont des dendrimères. Ces dendrimères ne sont pas mésomorphes et sont constitués de la façon suivante : un espaceur permettant une certaine flexibilité du dendrimère autour de la nanoparticule, une partie aromatique rigide adoptant une conformation conique et favorisant les interactions entre les particules et quatre chaînes aliphatiques à la périphérie assurant la fluidité du système. Ces objets de grandes dimensions présentent une phase cubique entre 70 et 120°C.

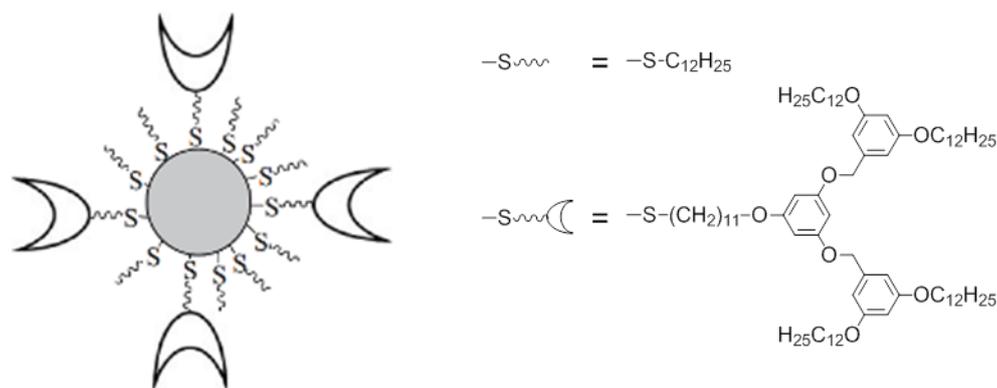


Figure 57. Représentation schématique des nanoparticules d'or liquides-cristallines synthétisées par Donnio et Terazzi en 2007.^[195]

Les travaux de Gorecka en 2009^[196] et 2010^[197] ont montré que la structure moléculaire des mésogènes ainsi que celle des chaînes alkyles thiols modifie le type de mésophase observé. Ainsi des phases smectiques ou colonnaires peuvent être obtenues suivant la micro-ségrégation des mésogènes et des ligands non fonctionnalisés à la surface de la nanoparticule d'or. A partir d'un mésogène donnant des phases smectiques, des nanoparticules présentant des phases smectiques ou colonnaires sont obtenues en modifiant la longueur de la chaîne des thiols non fonctionnalisés. Dans cette nouvelle approche, les chaînes alkyles thiols restantes après fonctionnalisation des nanoparticules d'or ne servent pas uniquement à limiter la gêne stérique entre les mésogènes.

Enfin, Kanie et Ungar ont obtenu en 2011 les premières nanoparticules d'or présentant une phase liquide-cristalline cubique compacte.^[198] Les nanoparticules d'or, d'un diamètre de 6,8 nm, portent des ligands alkyles thiols et des ligands thiols fonctionnalisés par un acide carboxylique. Ces derniers réagissent ensuite avec les amines portées par le point focal des dendrimères. Cette nouvelle approche avait déjà été décrite par Deschenaux et Bürgi en 2008, avec une réaction d'estérification, mais aucun mésomorphisme n'avait été obtenu.^[199] Des travaux plus récents de Deschenaux ont permis d'observer un comportement liquide-cristallin pour des nanoparticules fonctionnalisées par la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, toujours selon cette même approche.^[200]

Goodby a également synthétisé des nanoparticules d'or en 2011.^[201] Celles-ci ne portent que des ligands mésomorphes, contrairement aux travaux réalisés précédemment. Les différentes

nanoparticules synthétisées ont, en moyenne, un diamètre de 2,4 nm, possèdent 420 atomes d'or et 194 ligands liquides-cristallins. Ces ligands, des (4-cyanobiphényl-4'-yloxy)alkylthiols avec des chaînes de 8 à 12 carbones, présentent tous des phases nématiques. Les nanoparticules présentent des transitions de phase en accord avec celles observées habituellement pour des phases nématiques mais il n'est pas possible de conclure que ces nanoparticules sont mésomorphes.

4.3. Métathèse croisée sur les dendrimères

4.3.1. Synthèses et caractérisations des oléfines terminales

4.3.1.1. Oléfines de type I

Une estérification entre l'acide 10-undécénoïque et la fonction phénol du dendrimère cyanobiphényle de première génération **7** donne le dendron oléfinique **48**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec (Schéma 21).

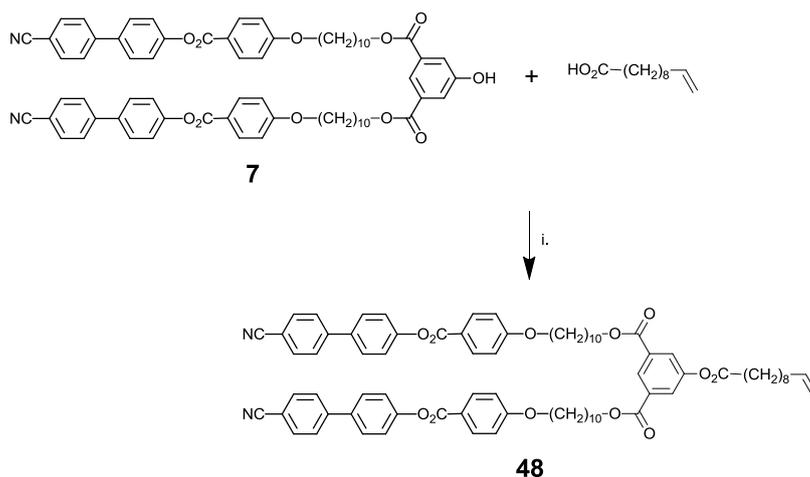


Schéma 21. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 75%.

Trois oléfines de type I basées sur un squelette poly(benzyléther) ont été synthétisées. Il faut d'abord rendre actif le point focal des dendrimères de première et deuxième générations **24** et **27** en transformant l'ester méthylique en acide carboxylique. Cette réaction a lieu en présence d'un large excès d'hydroxyde de sodium dans un mélange THF/EtOH. Les composés **49** et **50** sont ainsi obtenus (Schéma 22).

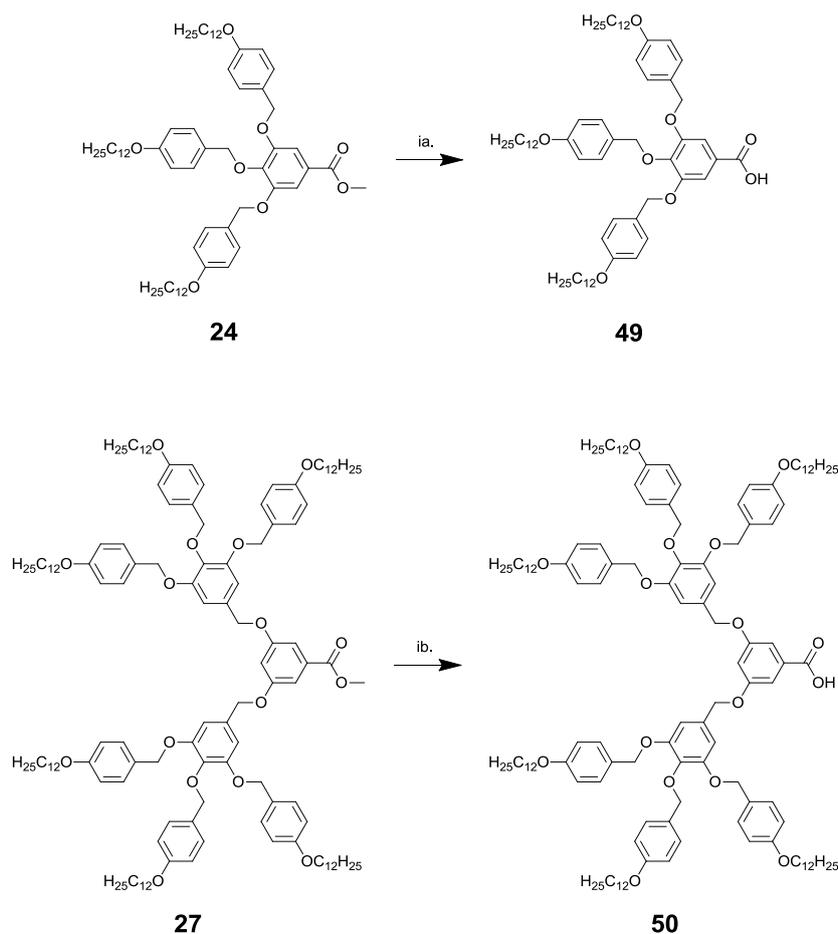


Schéma 22. i. NaOH, THF/EtOH, 80°C 3h30, HCl ; a. 58% ; b. 88%.

Une chaîne portant une oléfine de type I et une fonction phénol à l'autre extrémité a ensuite été synthétisée à partir de l'acide 4-hydroxybenzoïque et du 9-décène-1-ol. Deux voies de synthèse ont été testées : une voie indirecte, en protégeant la fonction phénol et une voie directe, sans protection de la fonction phénol (Schéma 23). La première voie requiert quatre étapes. Les fonctions phénol et acide carboxylique de l'acide 4-hydroxybenzoïque sont protégées avec du TBDMSCl en présence de triéthylamine et de diméthylaminopyridine dans le dichlorométhane sec pour donner le composé **51**. La fonction acide carboxylique de celui-ci est déprotégée sélectivement avec de l'acide acétique glacial dans un mélange THF/H₂O pour conduire au composé **52**. Une estérification entre l'acide carboxylique de ce composé et la fonction alcool du 9-décène-1-ol donne le composé **53**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec. Enfin, la fonction phénol est déprotégée par du fluorure de tetrabutylammonium (TBAF) dans un mélange THF/H₂O pour conduire au composé **54**. La deuxième voie ne comporte qu'une étape, l'estérification entre l'acide 4-hydroxybenzoïque et le 9-décène-1-ol en présence de DCC et de DPTS dans le THF sec. Le rendement global de la première voie est de 55% alors que celui de la seconde étape est de 38%. La première voie, bien que plus longue, est préférée à la seconde en raison des purifications par colonnes chromatographiques plus aisées.

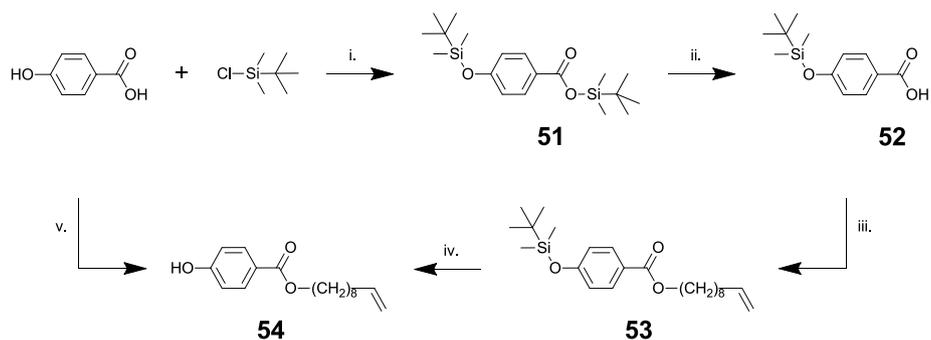


Schéma 23. i. Et_3N , DMAP, CH_2Cl_2 sec, t.a. 20h, 100% ; ii. Acide acétique glacial, THF/ H_2O , t.a. 3h, 92% ; iii. 9-décène-1-ol, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 94% ; iv. TBAF, THF/ H_2O , 50°C 16h, 64% ; v. 9-décène-1-ol, DCC, DPTS, THF sec, t.a. 1 nuit, 38%.

Le dendrimère de première génération **49** est estérifié avec le composé **54**. La réaction a lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec et donne l'oléfine de type I **55** (Schéma 24).

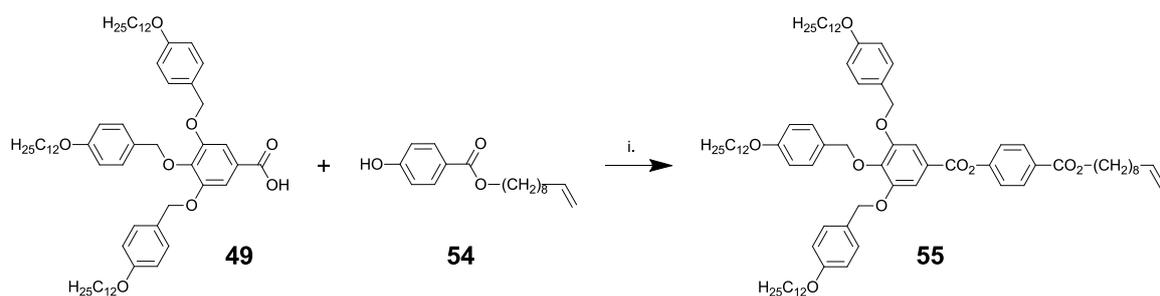


Schéma 24. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit, 50%.

Le dendrimère de deuxième génération **50** est estérifié avec deux chaînes oléfiniques, à savoir le composé **54** et le 9-décène-1-ol. Les réactions ont lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec et donnent les composés **56** et **57** (Schéma 25).

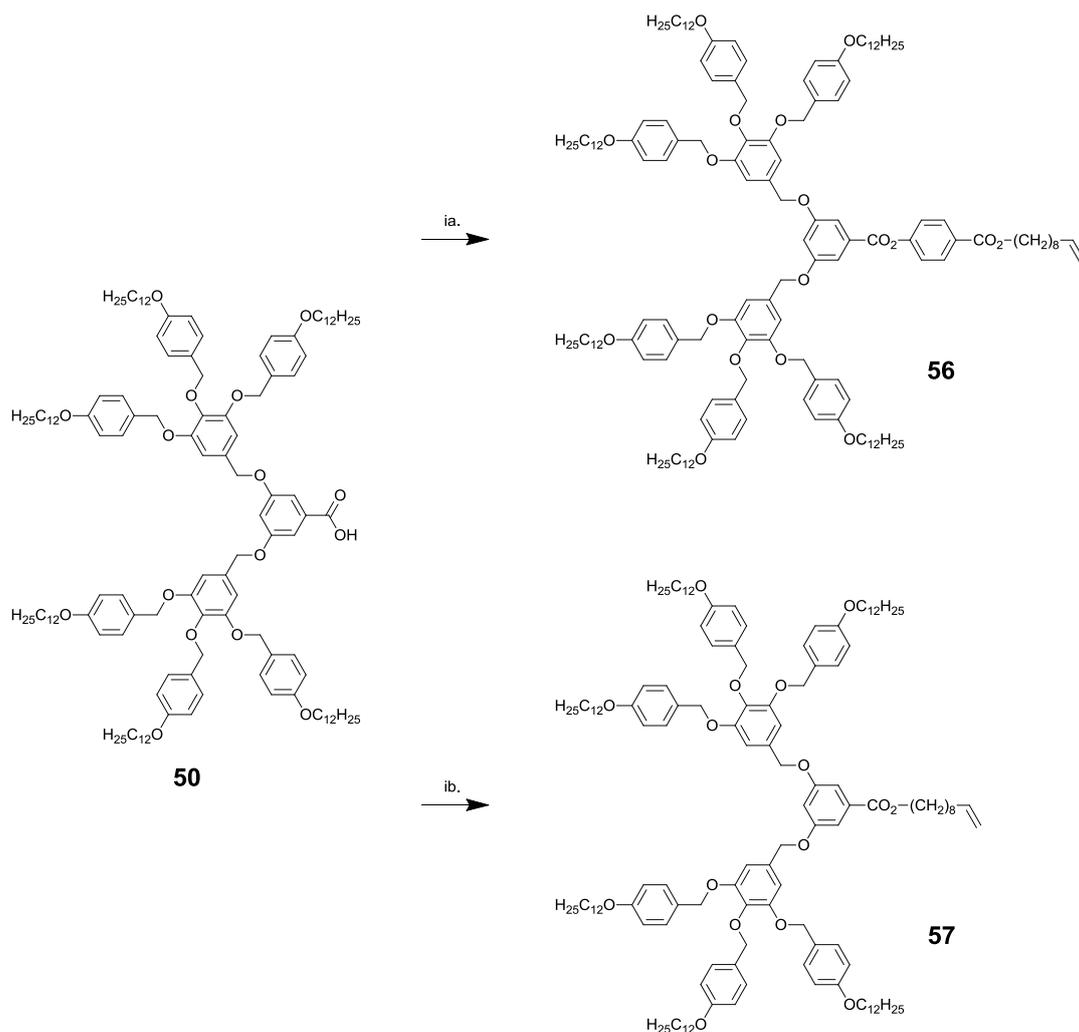


Schéma 25. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit ; a. Composé **54**, 31% ; b. 9-décène-1-ol, 75%.

La caractérisation des différentes oléfines synthétisées est proche de celle des dendrimères précurseurs. La seule différence réside dans l'attachement de la chaîne oléfinique. Un exemple d'analyse est donné, il s'agit du spectre ^1H -RMN du composé **48**, présenté à la figure 58. Les protons de l'oléfine sont tous différenciables suivant les constantes de couplage observées. Les protons 39, 40 *trans* et 40 *cis* présentent des résonances sous forme de ddt à 5,81, 5,00 et 4,93 ppm, respectivement. Enfin, le proton 38 présente une résonance sous la forme d'un multiplet à 2,45 ppm.

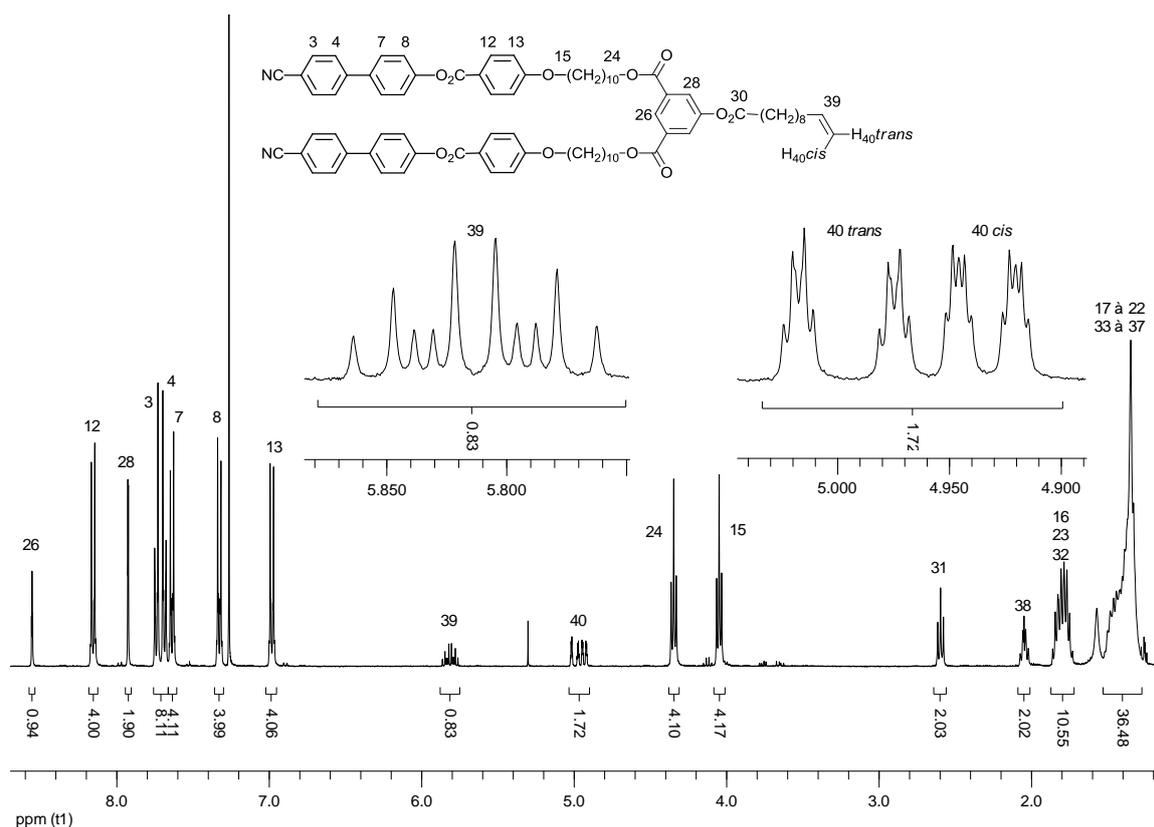


Figure 58. Spectre ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) du composé 48.

4.3.1.2. Oléfines de type II

Trois oléfines de type II ont été synthétisées. L'acide acrylique a été ajouté sur le mésogène cyanobiphényle **3** et sur le dendrimère poly(benzyléther) alcool de première génération **25** pour obtenir les composés **58** et **59**. Pour obtenir un système plus flexible, l'acrylate de 4-hydroxybutyle a été ajouté sur le dendrimère poly(benzyléther) acide de deuxième génération **50** et donne le composé **60**. Toutes ces réactions ont lieu en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec (Schéma 26).

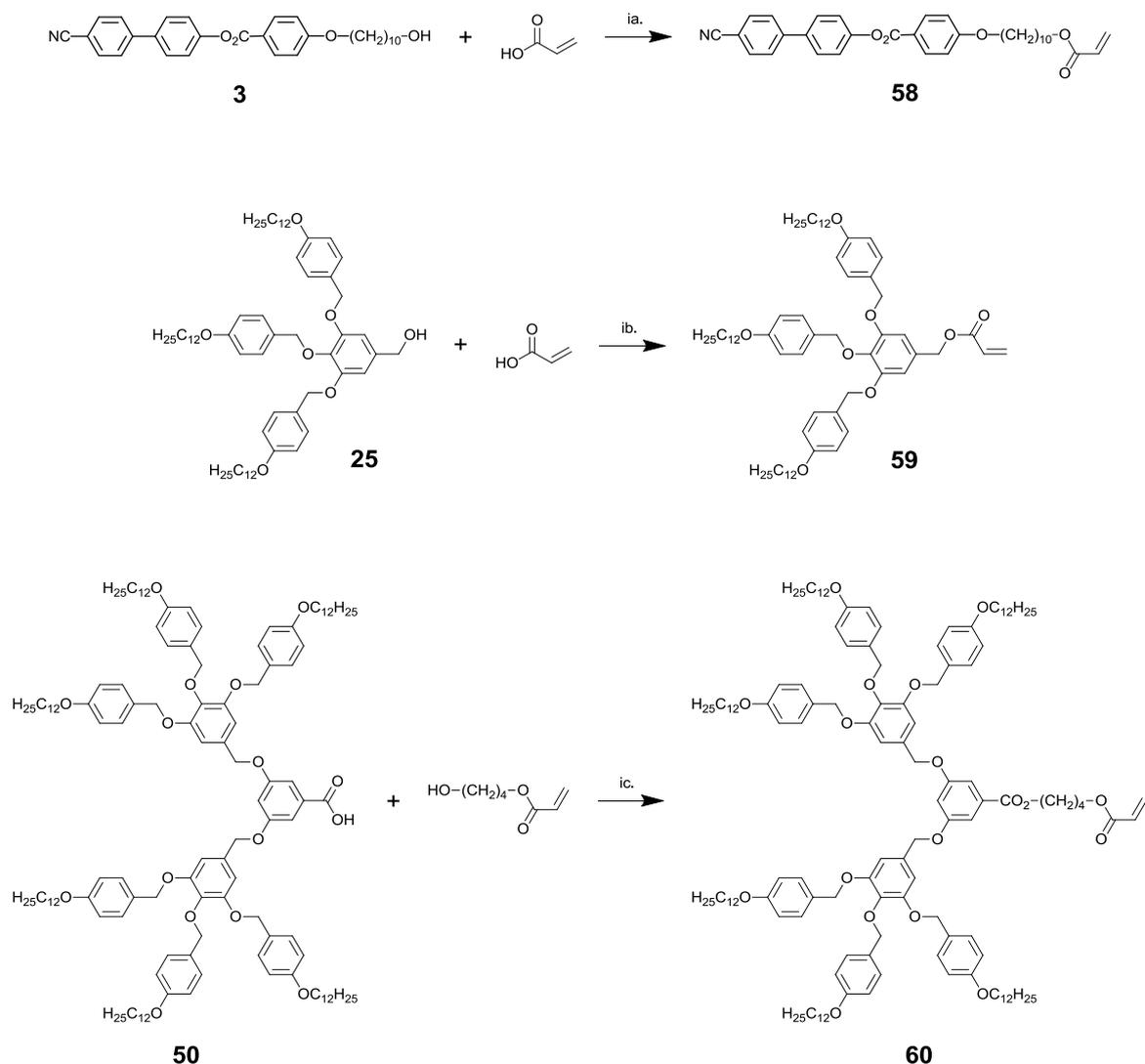


Schéma 26. i. DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t.a. 1 nuit ; a. 67% ; b. 8% ; c. 29%.

Un unique exemple d'analyse est donné puisque la différence avec les dendrimères précurseurs est minime, il s'agit du spectre ^1H -RMN du composé **60**, présenté à la figure 59. Les protons de l'oléfine sont tous différenciables suivant les constantes de couplage observées. Les protons 34 *cis*, 33 et 34 *trans* présentent des résonances sous forme de dd à 6,35, 6,11 et 5,79 ppm, respectivement. Les signaux des protons 28 et 31, des triplets, sont différents : le premier apparaît à 4,34 ppm alors que le second apparaît à 4,21 ppm.

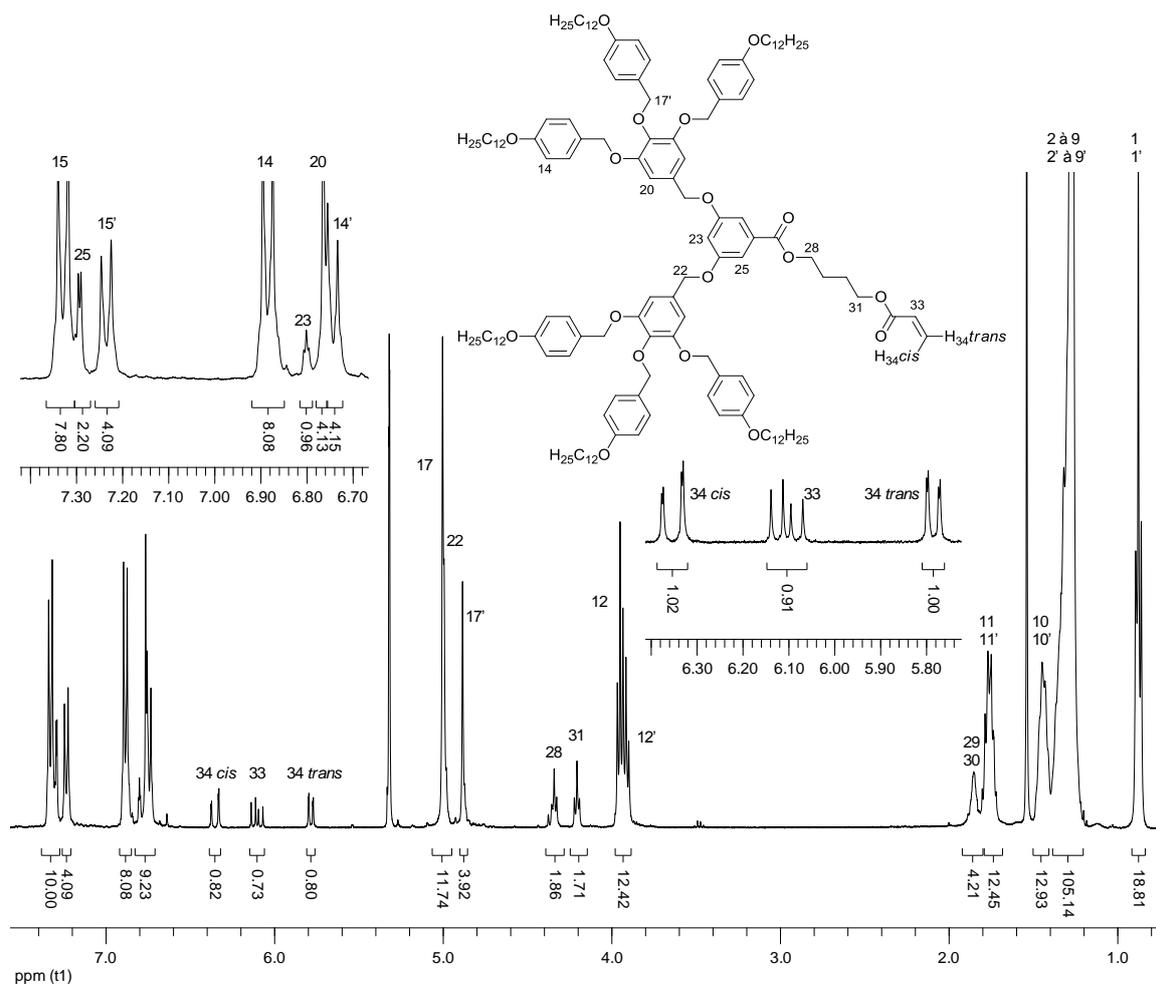


Figure 59. Spectre ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) du composé 60.

4.3.2. Fonctionnalisation par métathèse croisée

Quatre réactions de métathèse croisée ont été testées avec des dendrimères (Schéma 27) pour former les composés **61**, **62**, **63** et **64**. Les réactions ont lieu dans le dichlorométhane sec à reflux pendant 24 heures avec 0,1 équivalent de catalyseur. Ce dernier est éliminé en fin de réaction pendant la purification sur colonne chromatographique. Le composé **61** n'est pas obtenu avec une pureté suffisante pour étudier le comportement mésomorphe.

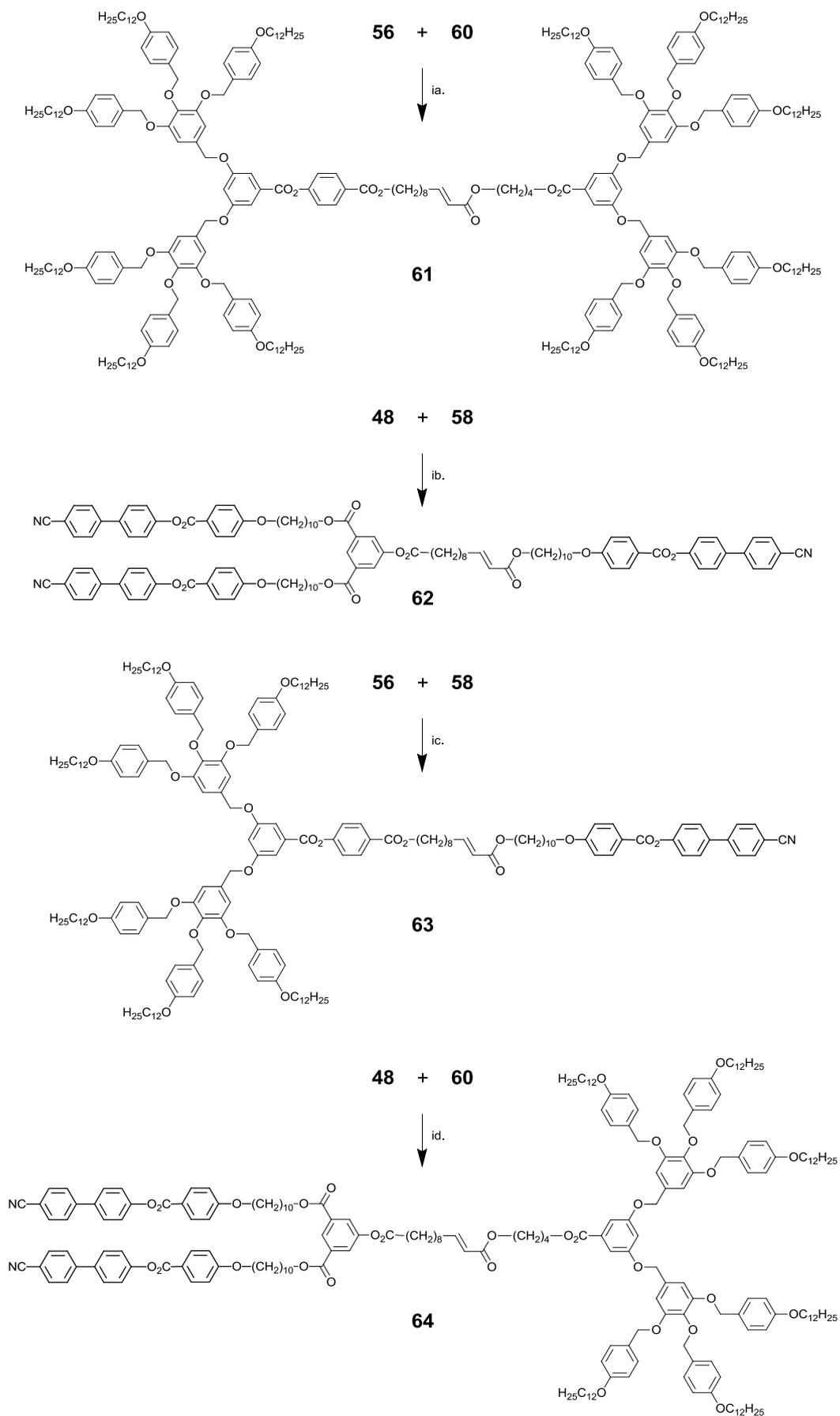


Schéma 27. i. Catalyseur de Grubbs II, CH_2Cl_2 sec, 40°C 24h ; a. 54% ; b. 46% ; c. 28% ; d. 57%.

Un agrandissement des spectres ^1H -RMN des composés **48**, **58** et **62** est présenté à la figure 60. La multiplicité des signaux est bien définie et permet d'attribuer les protons Ha et Hb du composé **62**. De plus, le spectre ^1H - ^1H -RMN permet de voir la corrélation entre le proton Ha et son voisin aliphatique en position α . Le proton Ha de l'oléfine de type I **48** subit un déblindage important lors de la réaction de métathèse (1,16 ppm) alors que le proton Hb de l'oléfine de type II **58** subit un blindage (0,30 ppm).

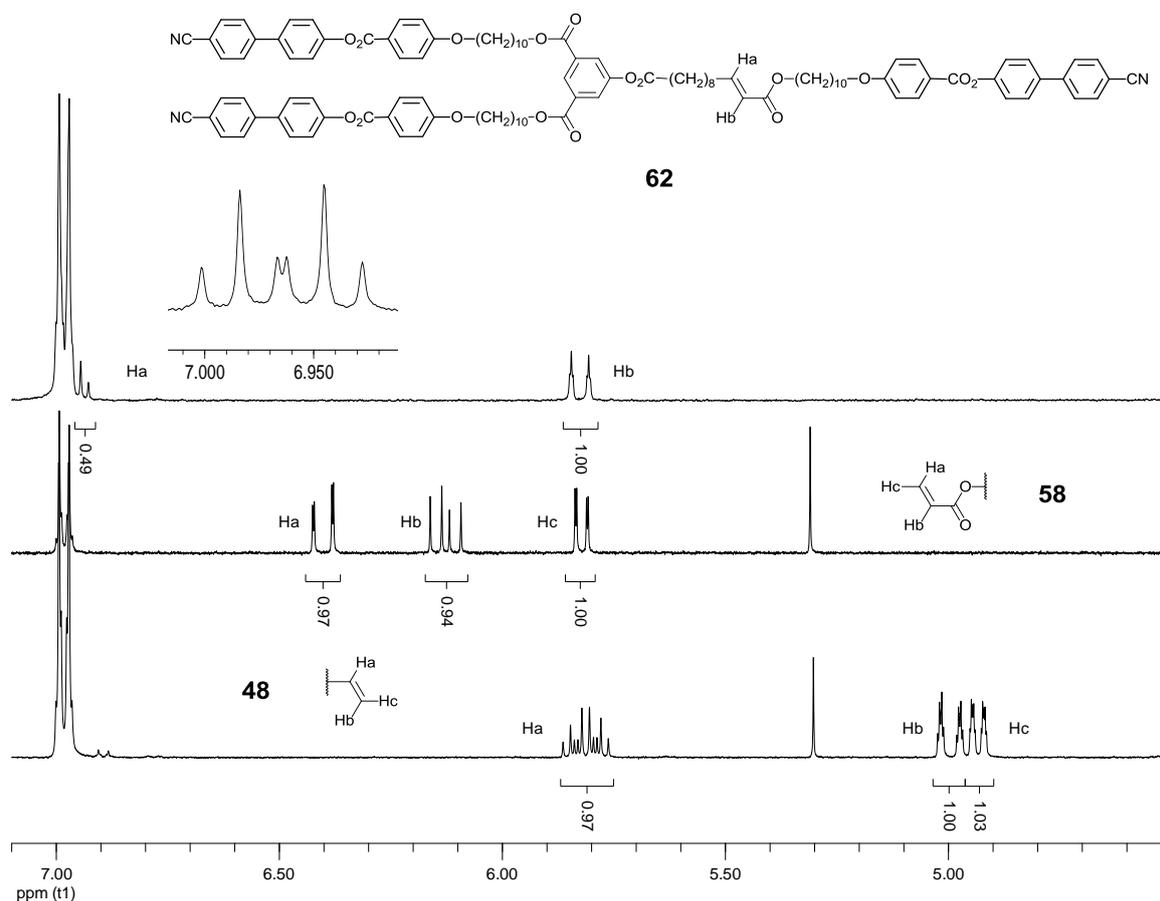


Figure 60. Spectres ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 ou CD_2Cl_2) de **48** (bas), **58** (milieu) et **70** (haut).

Un deuxième niveau de difficulté a ensuite été testé avec une double réaction de métathèse croisée pour former le composé **65** (Schéma 28). La réaction a lieu partiellement, puisqu'il est possible de suivre par ^1H -RMN la diminution des signaux des oléfines de départ. En revanche, les quantités engagées et la faible conversion n'ont pas permis d'isoler une quantité correcte de produit pour effectuer plus d'analyses.

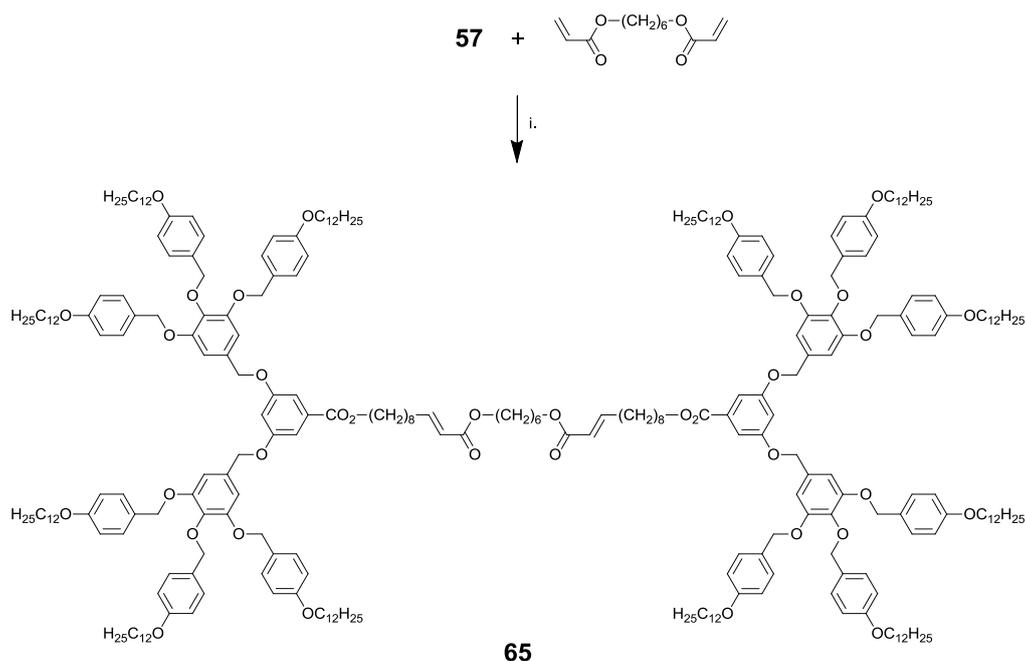


Schéma 28. i. Catalyseur de Grubbs II, CH_2Cl_2 sec, 40°C 24h, 5%.

4.4. Métathèse croisée sur les nanoparticules d'or

4.4.1. Synthèses et caractérisations des NPs oléfiniques

4.4.1.1. Synthèses et caractérisations des NPs de départ

Les nanoparticules d'or sont synthétisées selon la méthode de Brust et Schiffrin.^[202-203] La réduction simultanée des ions tetrachloroaurate et le greffage des ligands thiols sur les noyaux d'or en croissance permettent d'obtenir des nanoparticules d'or stables, fonctionnalisées et de dimensions contrôlables. Cette méthode consiste à dissoudre l'acide tetrachloroaurique (HAuCl_4) dans de l'eau puis à ajouter une solution de bromure de tetraoctylammonium (TOAB), un agent de transfert de phase, dans du toluène. Une agitation mécanique vigoureuse permet de transférer les ions AuCl_4^- dans la phase organique. Un ligand thiol est ensuite ajouté et une solution aqueuse de tetrahydroborate de sodium (NaBH_4), un réducteur, est additionnée goutte à goutte. La phase organique change alors de couleur et passe de l'orange au brun foncé (Schéma 29).

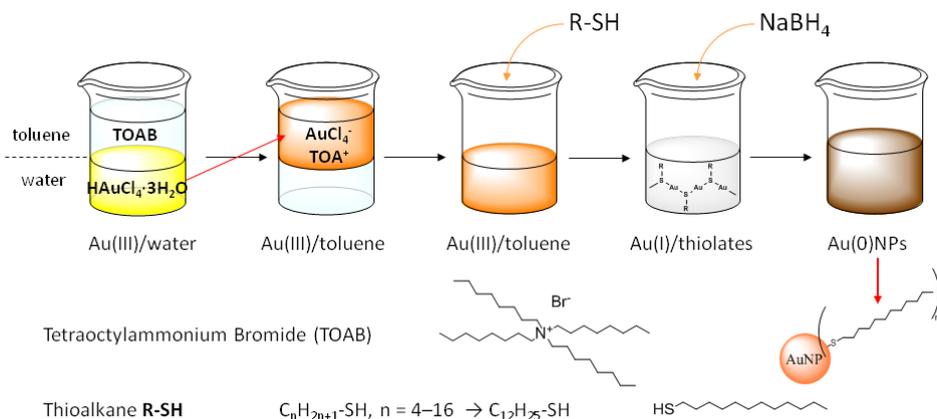
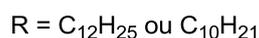
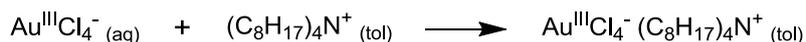


Schéma 29. Procédure décrite par Brust et Schiffrin pour synthétiser des nanoparticules d'or. Certains contre-ions ont volontairement été omis pour une meilleure clarté (haut). Représentation schématique de cette procédure (bas).^[204]

Des nanoparticules portant des ligands décanethiol, composé **66** ou dodécaneethiol, composé **67**, ont été synthétisées selon cette méthode (Figure 61).



Figure 61. Nanoparticules d'or portant des ligands décanethiol (à gauche) ou dodécaneethiols (à droite).

La figure 62 montre les spectres $^1\text{H-RMN}$ du ligand dodécaneethiol libre et attaché aux nanoparticules. Les signaux des protons 4 à 9 et des protons 12 restent visibles après la synthèse des nanoparticules (la numérotation est indiquée à la figure 62). Ils sont considérablement élargis et leurs déplacements chimiques ne changent pas. Les signaux des protons en α et β de la fonction thiol, définis sous forme d'un quadruplet et d'un multiplet pour le ligand libre, sont tellement élargis qu'ils ne sont plus visibles une fois le ligand attaché.^[205-206] Le signal des protons en γ de la fonction thiol, défini sous forme d'un multiplet pour le ligand libre, est englobé dans le pied du signal des protons méthyles. La disparition du signal des protons α permet d'affirmer qu'il ne reste pas de ligand libre dans le composé **67**.

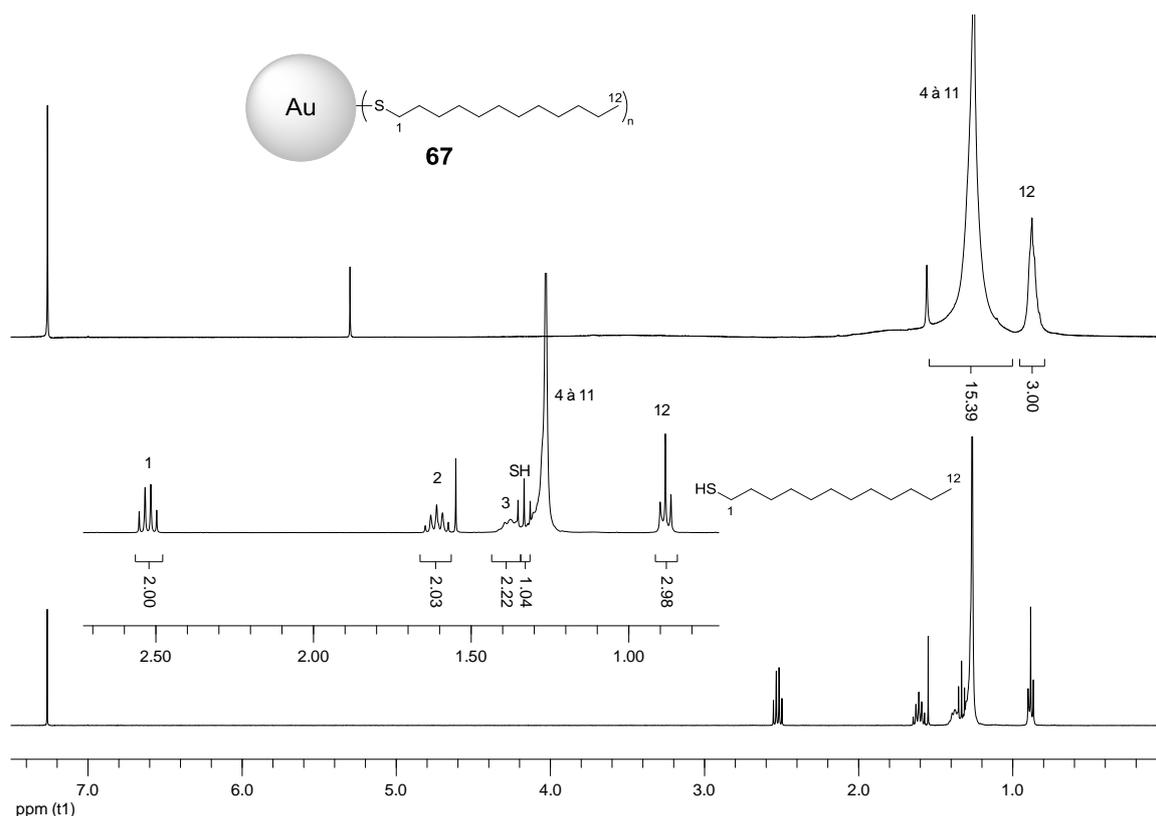


Figure 62. Spectres ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **67** (en haut) et du dodécane-thiol (au milieu et en bas).

La taille des nanoparticules est déterminée par les conditions de synthèse : le rapport molaire Au/thiol,^[207] la vitesse d'ajout du réducteur^[208] et la température du milieu réactionnel^[209]. Une première approximation de cette taille peut être déterminée par spectroscopie UV-Vis.^[210] En effet, les nanoparticules d'or dont le diamètre est supérieur à 2 nanomètres présentent une bande plasmonique.^[188, 211-212] Cette bande est générée par la polarisation des électrons à la surface des particules lorsque la composante champ électrique de la lumière entre en contact avec les particules. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, cette bande disparaît.

Des analyses par microscopie à transmission électronique (TEM) permettent de déterminer les dimensions des nanoparticules ainsi que la distribution de tailles. Enfin, des analyses thermogravimétriques (TG) permettent de déterminer la fraction massique organique des nanoparticules.^[205] Il est alors possible de calculer le nombre d'atomes d'or (Equation 1), la masse d'or (Equation 2), la masse de la partie organique (Equation 3) et le nombre de ligands (Equation 4) par particule.

$$N_{Au} = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3 / Vg$$

$$r = \frac{d}{2}$$

r : rayon des nanoparticules, Å

d : diamètre des nanoparticules, Å

Vg : volume d'un atome d'or, 17Å^3

Équation 1. Calcul du nombre d'atomes d'or par particule.

$$m_{Au} = \frac{N_{Au} \times M_{Au}}{Na}$$

Équation 2. Calcul de la masse d'or par particule.

$$m_{particule} = m_{Au} + m_{orga}$$

$$m_{orga} = f_m \times m_{particule}$$

f_m : pourcentage de masse perdue lors de l'analyse TG

$$m_{orga} \left(\frac{1}{f_m} - 1 \right) = m_{Au}$$

Équation 3. Calcul de la masse de la partie organique par particule.

$$N_{ligand} = \frac{Na \times m_{orga}}{M_{ligand}}$$

Équation 4. Calcul du nombre de ligands par particule.

Le tableau 10 présente les caractéristiques du composé **67** calculées d'après les équations ci-dessus.

Tableau 10. Caractéristiques du composé 67.

Composé	Diamètre (nm)	Nombre d'atomes d'or	Nombre de ligands
67	1,70	151	64

4.4.1.2. Synthèses et caractérisations du ligand thiol-oléfine

Le ligand undéc-10-ène-1-thiol, composé **68**, a été choisi pour fonctionnaliser les nanoparticules d'or. La voie classique par les thiourées a d'abord été testée.^[213-214] Le 11-bromo-1-undécène réagit avec la thio-urée dans l'éthanol à reflux. De l'hydroxyde de sodium est ensuite ajouté et transforme le bromure d'*iso*-thiouronium en thiolate et en uronium. Une acidification de la solution permet ensuite d'obtenir le composé sulfuré voulu. En réalité, un mélange de deux composés a été obtenu : le composé **68** et le disulfure **69** (Schéma 30). Ce sous-produit est souvent formé par oxydation du thiol lorsque le milieu réactionnel n'est pas sous atmosphère inerte ou présente des conditions basiques drastiques. La fonction disulfure peut être réduite en thiol. Il convient cependant de ne pas réduire la fonction alcène par la même occasion. Une méthode douce consiste à ajouter du zinc métallique (Zn) en présence d'acide acétique.^[215-216] Cependant, il n'a pas été possible d'éliminer entièrement le disulfure.

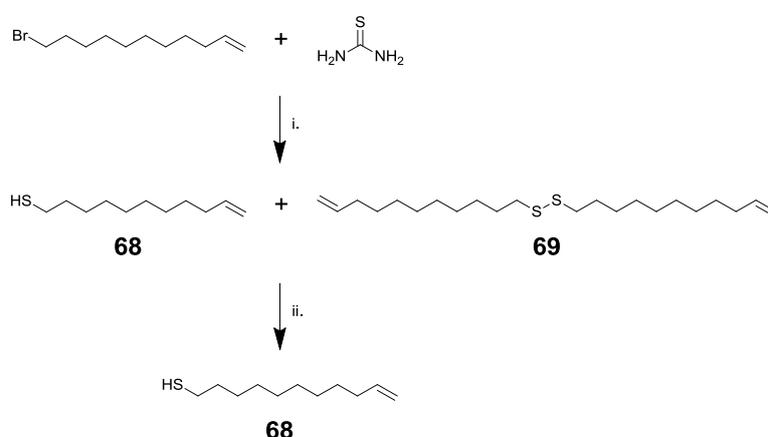


Schéma 30. i. EtOH, Δ 42h, NaOH 2N, Δ 42h ; ii. Zn, acide acétique, CH_2Cl_2 , t.a. 4h ; rendement global 51%.

Une autre voie de synthèse a été utilisée.^[197] Le composé bromé réagit avec l'hexaméthylidisilthiane en présence de TBAF dans le THF sec pour donner le thiol correspondant (Schéma 31). Le produit formé n'est pas le composé voulu.



Schéma 31. TBAF, THF sec, 0°C 45 min puis t.a. 30 min, 0%.

Une synthèse indirecte des thiols a été mise en place pour limiter la formation de disulfure.^[215] Une attaque nucléophile du 11-bromo-1-undécène sur le thioacétate de potassium dans le DMF sec donne le thioester correspondant, composé **70**.^[217] La déprotection de la fonction thiol s'effectue dans des conditions neutres en présence d'acétate d'hydrazonium dans le DMF dégazé et donne le composé **68** (Schéma 32).

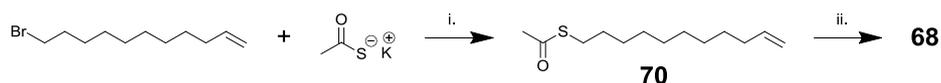


Schéma 32. i. DMF sec, 0°C 30 min puis t.a. 4h, 77% ; ii. H₂N-NH₂, AcOH, DMF dégazé, t.a. 2h, 81%.

Des trois méthodes utilisées, la dernière est celle qui permet d'obtenir le moins de disulfure. Les spectres ¹H-RMN du 11-bromo-1-undécène et des composés **70** et **68** sont présentés à la figure 63. Les résonances des protons 3 à 11 sont identiques pour tous les composés. Les signaux des protons de l'oléfine sont bien différenciés, la résonance du proton 10 consiste en un ddt et celles des protons 11 sont des dd. Le proton 9 montre une résonance sous forme d'un doublet de triplet. Le blindage du signal du proton 1 est significatif lorsque son environnement chimique est modifié d'un brome à un thioester (0,54 ppm) jusqu'à un thiol (0,33 ppm). La même influence est relevée pour le proton 2 entre le composé bromé et le thioester : son déplacement chimique subit un blindage de 0,22 ppm. Enfin, il est possible de différencier les composés **68** et **69**. Le déplacement chimique et la multiplicité du proton en α du soufre diffèrent selon les composés, avec un quadruplet à 2,53 ppm pour le thiol et un triplet à 2,68 ppm pour le disulfure. Il en est de même pour le proton 2 de ces deux molécules.

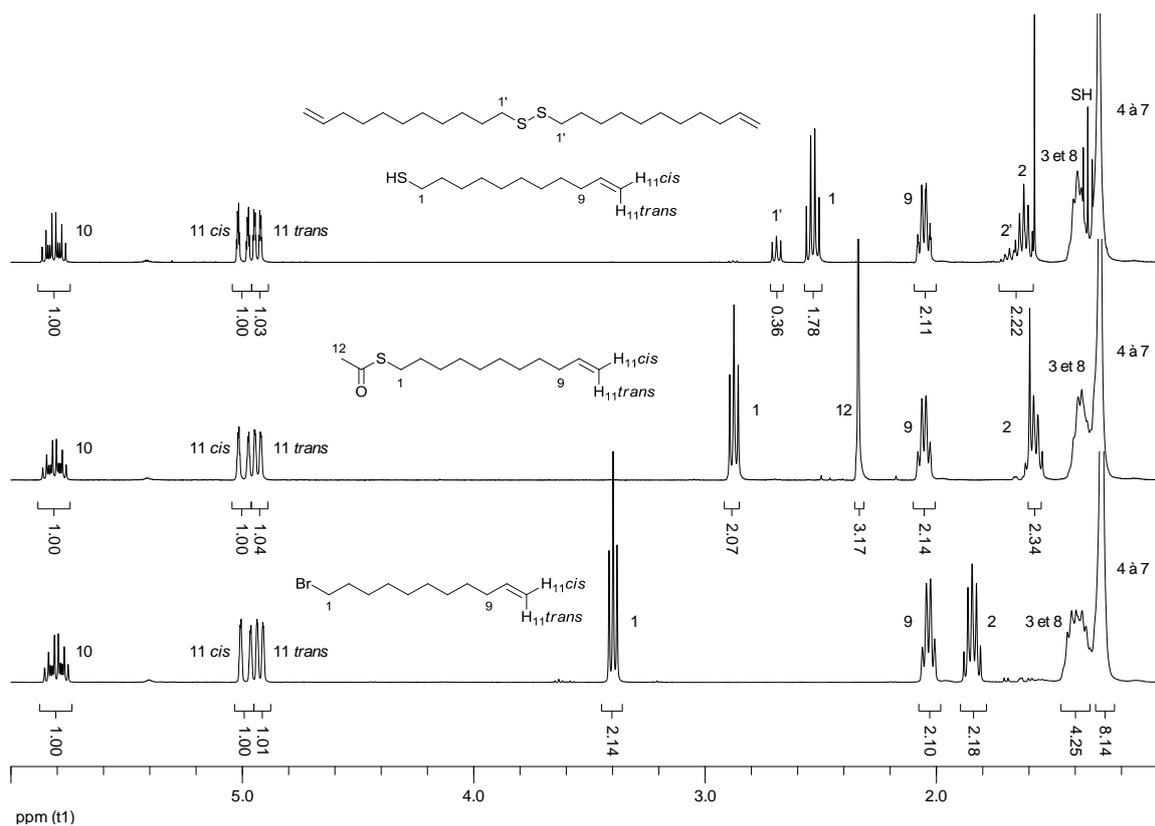


Figure 63. Spectres ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) du 11-bromo-1-undécène (en bas), du composé **70** (au milieu) et du composé **68** et de son impurité **69** (en haut).

4.4.1.3. Echange de ligands sur les NPs

La réaction d'échange de ligands est une approche simple et adaptée à de nombreux ligands. Elle permet de garder les dimensions de la partie métallique et ne modifie pas la distribution de tailles.^[218-219] La méthode d'échange de ligands est plus appropriée que la méthode de synthèse directe pour greffer des ligands portant des groupements sensibles à la réduction. En effet, les travaux de Yonezawa et Nishihara montrent une réduction des ligands portant une oléfine terminale lors de la synthèse des nanoparticules d'or (jusqu'à 50%).^[220] La synthèse des composés **71**, **72** et **73** (Figure 64) a lieu par échange entre les ligands thiols non fonctionnalisés déjà présents sur l'or (composé **66** pour les deux premiers et composé **67** pour le dernier) et le ligand **68** dans du dichlorométhane. Un exemple de synthèse est présenté au schéma 33.

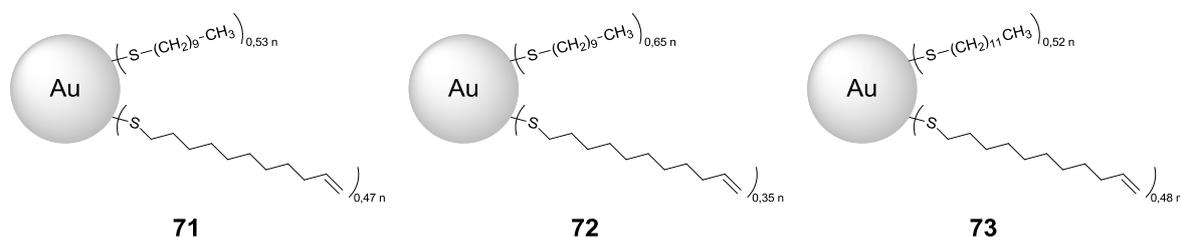


Figure 64. Représentation des composés **71**, **72** et **73**.

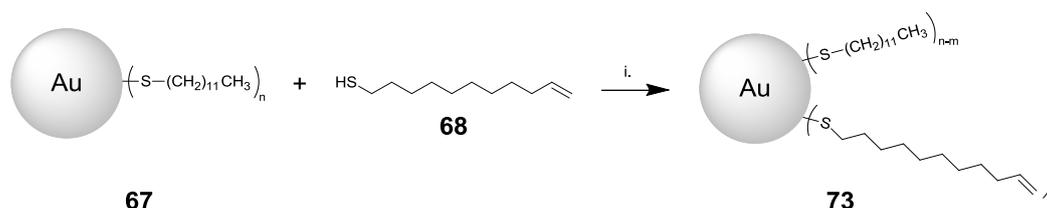


Schéma 33. i. CH₂Cl₂, t.a. 67h.

Suivant le nombre d'équivalents de ligand libre, le temps de réaction et la longueur de la chaîne des ligands initiaux,^[221] des taux de recouvrement différents sont obtenus. Le taux de recouvrement est calculé par intégration des signaux de protons caractéristiques en RMN,^[196] suivant la formule présentée à l'équation 5.

$$\% \text{ recouvrement} = \frac{s(Hf)}{n(Hf)} / \left(\frac{s(Hf)}{n(Hf)} + \frac{s(Hnf)}{n(Hnf)} \right)$$

$s(Hf)$: intégration d'un signal spécifique du ligand fonctionnalisé

$n(Hf)$: nombre de protons attribués au signal spécifique du ligand fonctionnalisé

$s(Hnf)$: intégration d'un signal spécifique du ligand non fonctionnalisé

$n(Hnf)$: nombre de protons attribués au signal spécifique du ligand non fonctionnalisé

Équation 5. Calcul du taux de recouvrement des NPs par le ligand fonctionnalisé.

La figure 65 montre les spectres ^1H -RMN des composés **68**, **66** et **71**. Les signaux des protons de l'oléfine sont élargis, signe que le ligand **68** est bien attaché à l'or.

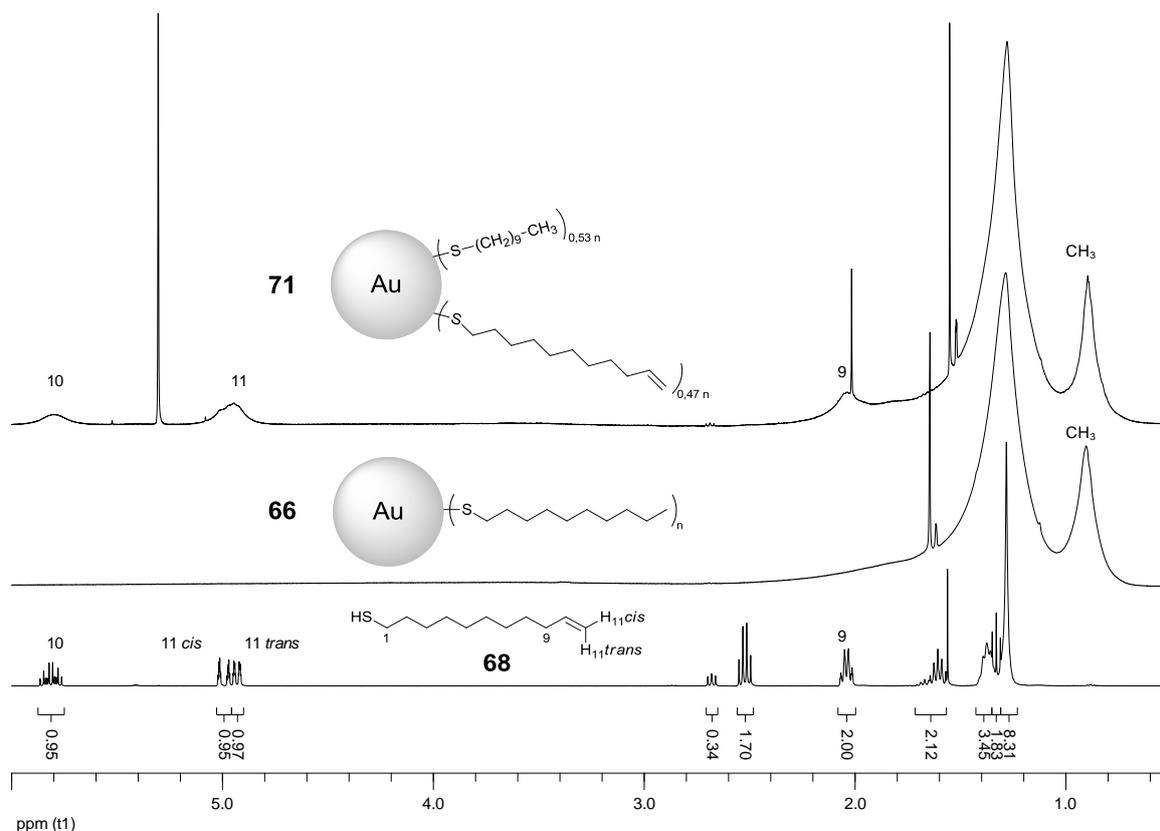


Figure 65. Spectres ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 ou CD_2Cl_2) du undéc-10-ène-1-thiol (en bas), du composé **61** (au milieu) et du composé **66** (en haut).

Les résultats obtenus pour les composés **71**, **72** et **73** sont présentés dans le tableau 11. Les composés **71** et **72** présentent des taux de recouvrement différents liés à un nombre d'équivalents de ligands **68** divisé par 4. Un taux de recouvrement supérieur pour le composé **73** par rapport au composé **71** aurait pu être observé en raison du plus grand nombre de ligands engagés dans la réaction. Le taux obtenu, identique pour les deux composés, peut s'expliquer par la longueur différente du ligand déjà présent sur l'or.

Tableau 11. Caractéristiques des composés **71**, **72** et **73**.

Composé	Nombre d'équivalents de ligands 68	Temps de réaction	% de recouvrement par 68
71	2	66 heures	47
72	0,5	69 heures	35
73	3	66 heures	48

4.4.2. Fonctionnalisation par métathèse croisée

4.4.2.1. Avec des dendrimères

Malgré les mauvais résultats obtenus pour la double réaction de métathèse (voir ci-dessus, paragraphe 4.3.2), des essais sur les nanoparticules d'or ont été réalisés. Une première série de réactions a été testée avec des dendrimères oléfines de type II (Schéma 34 et Tableau 12). Les deux réactifs sont mis en solution dans le dichlorométhane sec en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération et la solution est chauffée à reflux. Le dendrimère est ajouté en excès (1,5 équivalent par ligand fonctionnalisé).

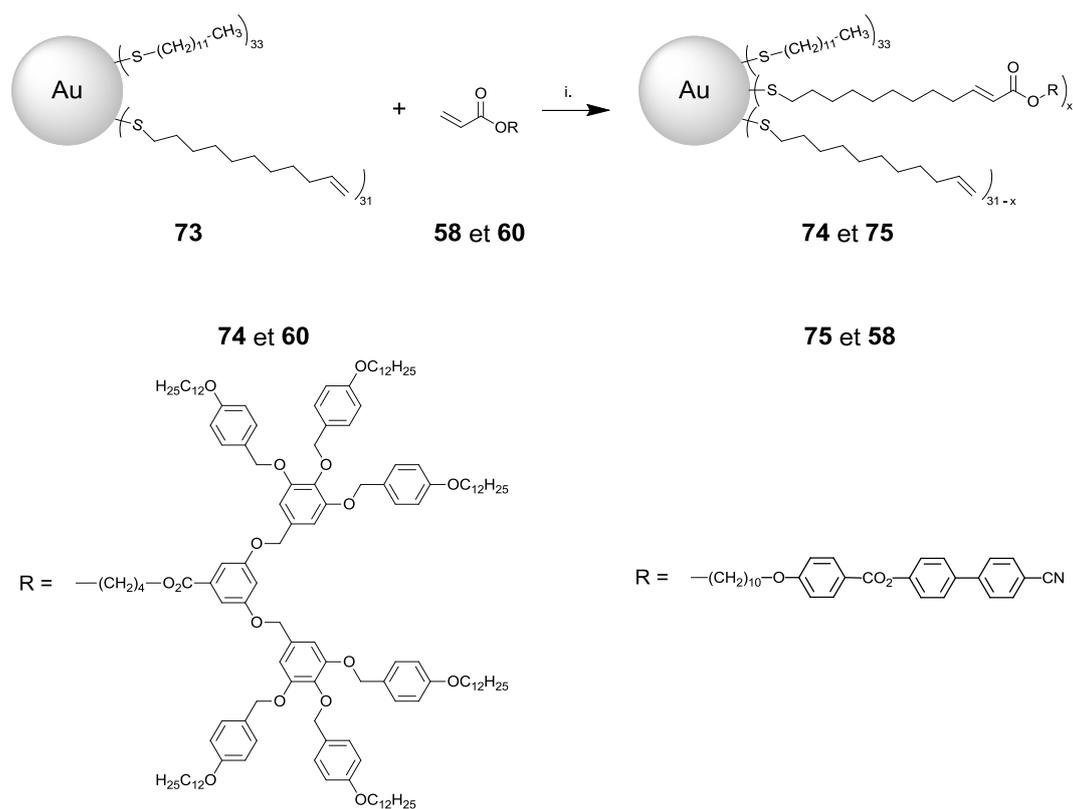


Schéma 34. i. CH_2Cl_2 sec, catalyseur de Grubbs de deuxième génération, $40^\circ C$.

Tableau 12. Réactions de métathèse croisée entre les nanoparticules 73 et les dendrimères 60 et 58.

Oléfine	Produit attendu	Temps de réaction
60	74	70 heures
58	75	41 heures

Aucun résultat probant n'a été obtenu pour le composé **74**. Il a été impossible de purifier le mélange réactionnel. Des résidus de catalyseur et de dendrimère libre **60** n'ont pas pu être éliminés. Le deuxième essai a été réalisé avec un dendrimère de masse molaire plus faible, le composé **58**. Cela a permis d'effectuer les lavages avec une membrane à pores plus petits. Une quinzaine de lavages au dichlorométhane a été réalisée pour obtenir 11 mg du composé **75**, soit un rendement massique par rapport aux nanoparticules de départ de 28%. Le spectre ^1H -RMN du composé **75** est présenté à la figure 66. Les protons aromatiques du mésogène sont facilement identifiables ainsi qu'un des deux protons de l'oléfine à 5,79 ppm.

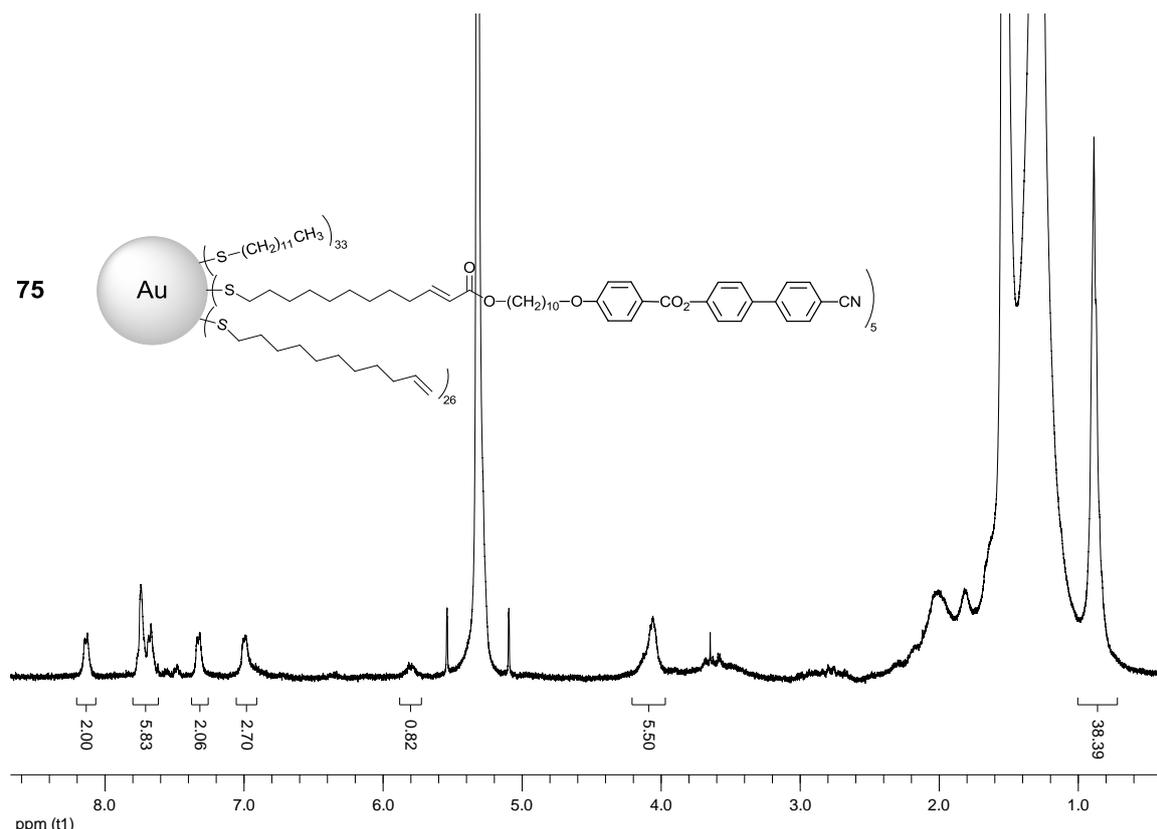


Figure 66. Spectre ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) de **75**.

D'après l'équation 5, 7% de tous les ligands sont des ligands fonctionnalisés par le mésogène cyanobiphényle. Les nanoparticules sont donc composées de 33 ligands thiols non fonctionnalisés, 26 ligands thiols oléfines terminales et 5 ligands portant un mésogène. Ainsi, un taux de conversion de 16% a été enregistré pour cet essai. Malheureusement, il n'a pas été possible de le refaire avec succès.

4.4.2.2. Avec l'acrylate de 2-hydroxyéthyle

Une oléfine plus simple et moins encombrée stériquement a ensuite été utilisée, il s'agit de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle. La réaction générale est présentée dans le schéma 35. Les conditions des réactions sont décrites dans le tableau 13 et auraient dû conduire à la formation des composés **76** et **77** (Figure 67).

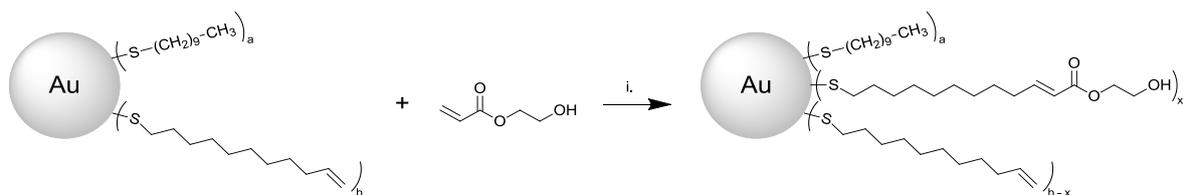
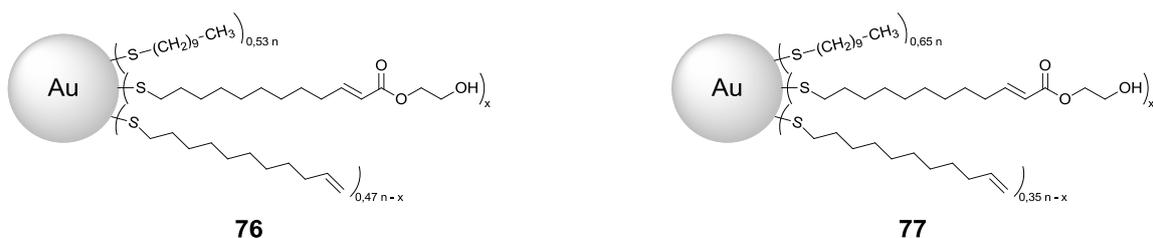
Schéma 35. i. CH_2Cl_2 sec, catalyseur de Grubbs de deuxième génération, 40°C .

Figure 67. Représentation des composés 76 et 77.

Tableau 13. Conditions de réactions de métathèse croisée.

Oléfine I	Nombre d'équivalents d'oléfine II	Nombre d'équivalents de catalyseur	Temps de réaction
66	4	0,05	3 jours
66	10	0,05	5 jours
67	2,6	5	5 jours
67	2,6	5	7 jours

Ces quatre essais n'ont pas permis d'obtenir des produits purs. Une première série de lavages au dichlorométhane a permis d'éliminer l'acrylate de 2-hydroxyéthyle en excès. L'élimination du catalyseur reste problématique. Des lavages à l'acétonitrile ont permis d'en éliminer une partie.

4.5. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage

(DSC). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les températures et enthalpies de transition des dendrimères portant des oléfines de type I sont indiquées dans le tableau 14.

Tableau 14. Températures et enthalpies de transition des oléfines de type I.

Composé	Tg (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
48	92 ^b	SmA → N	175	0,8
		N → I	182	1,2
55	-	Cr → M	32	56,2
		M → I	37	0,2
56	39	Col → I	81	6,3
57	-	Cr → M	51	7,4
		M → I	83	4,0

^a Cr : solide ou cristallin, SmA : smectique A, N : nématique, M : mésophase non identifiée, I : isotrope ; ^b détermination au premier chauffage.

Les températures et enthalpies de transition des dendrimères portant des oléfines de type II sont indiquées dans le tableau 15.

Tableau 15. Températures et enthalpies de transition des oléfines de type II.

Composé	Tg (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
58	-	Cr → SmA	109 ^b	74,0
		SmA → polymérisation	-	
59	-	Cr → I	49	65,5
60	-	Cr → I	71	0,5

^a Cr : solide ou cristallin, SmA : smectique A, I : isotrope ; ^b détermination au premier chauffage.

Enfin, les températures et enthalpies de transition des produits de métathèse croisée sont indiquées dans le tableau 16.

Tableau 16. Températures et enthalpies de transition des produits de métathèse croisée.

Composé	Tg (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
62	-	Cr → SmA	27	4,1
		SmA → N	204	1,0
		N → I	209	2,0
63	-	Cr → I	51	2,7
64		Cr → M	84	0,4
		M → I	97	15,3

^a Cr : solide ou cristallin, SmA : smectique A, N : nématique, M : mésophase non identifiée, I : isotrope.

Les composés **48** et **58** présentent des propriétés liquides-cristallines en accord avec le mésogène cyanobiphényle utilisé. Des phases smectiques ou nématiques sont obtenues (Figure 68). L'isotropisation du composé **58** n'a pas pu être observée en raison de la polymérisation du composé lors du chauffage.

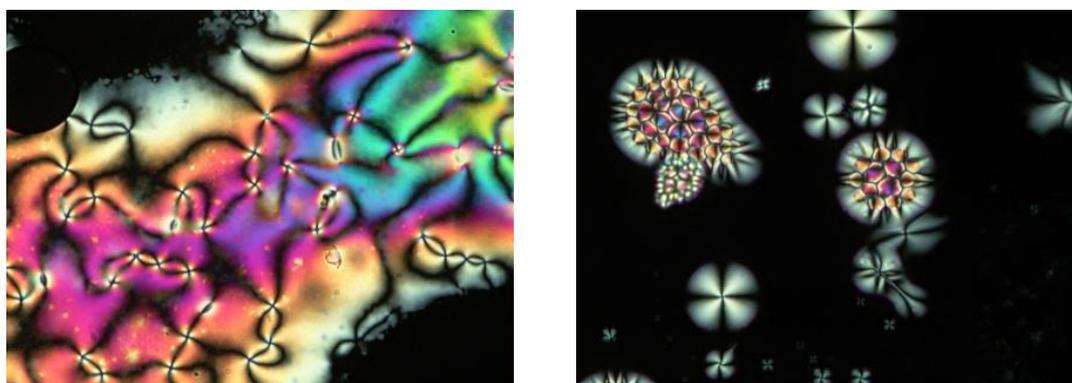


Figure 68. Textures de la phase nématique à 151,9°C (à gauche) et de la phase smectique A à 177,3°C (à droite) du composé 48.

Les composés **59** et **60**, oléfines de type II basées sur un squelette poly(benzyléther), ne présentent pas de propriétés mésomorphes. Le composé **56**, oléfine de type I basée sur ce même squelette présente une phase colonnaire (Figure 69). En revanche, les composés **55** et **57** possèdent une phase non identifiée. Celle-ci pourrait être une phase cubique, phase souvent observée pour les dendrimères poly(benzyléther).

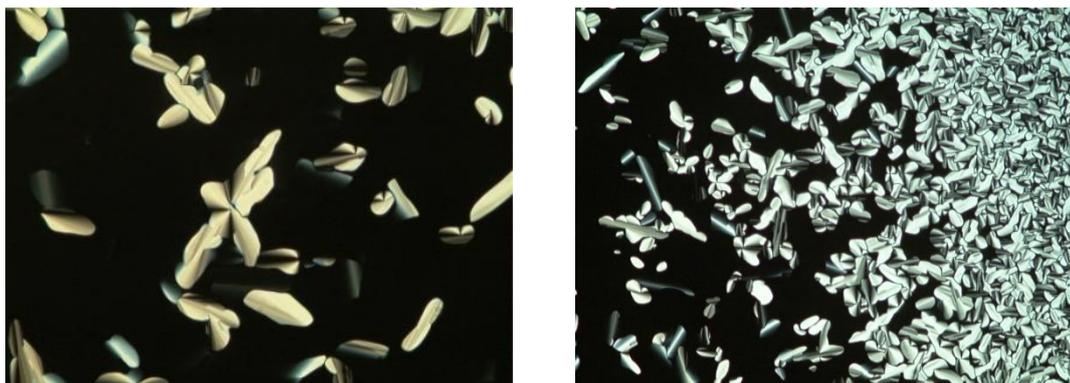


Figure 69. Textures de la phase colonnaire à 79,6°C (à gauche) et à 75,9°C (à droite) du composé 56.

Le composé final **62** présente une phase smectique et une phase nématique (Figure 70), en accord avec les deux dendrimères constitutifs.

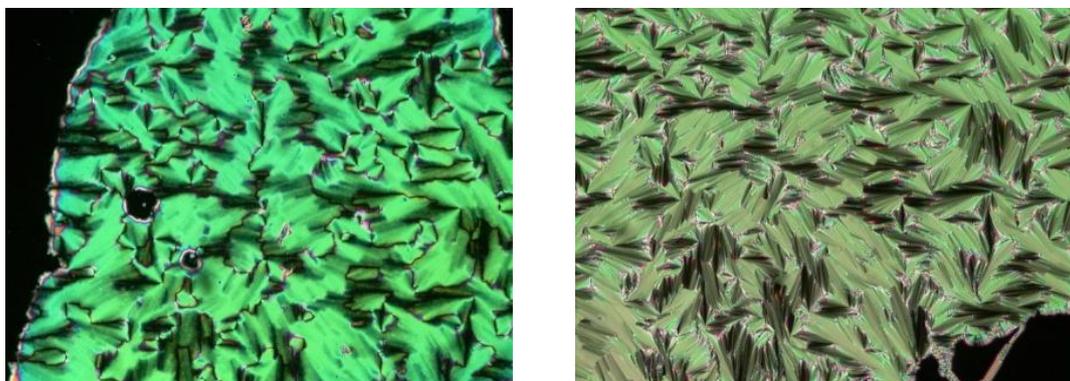


Figure 70. Textures de la phase nématique à 203,0°C (à gauche) et de la phase smectique A à 194,9°C (à droite) du composé 62.

Le composé **63**, basé sur un dendrimère poly(benzyléther) et le mésogène cyanobiphényle, ne présente pas de propriétés liquides-cristallines. Le dendrimère Janus **64** présente une phase non-identifiée, qui paraît être de type lamellaire (Figure 71). Ce résultat serait contraire à celui observé pour les deux mêmes dendrons reliés par une chaîne plus flexible, à savoir que la mésophase observée était la même que celle du dendron de génération supérieure.^[222]

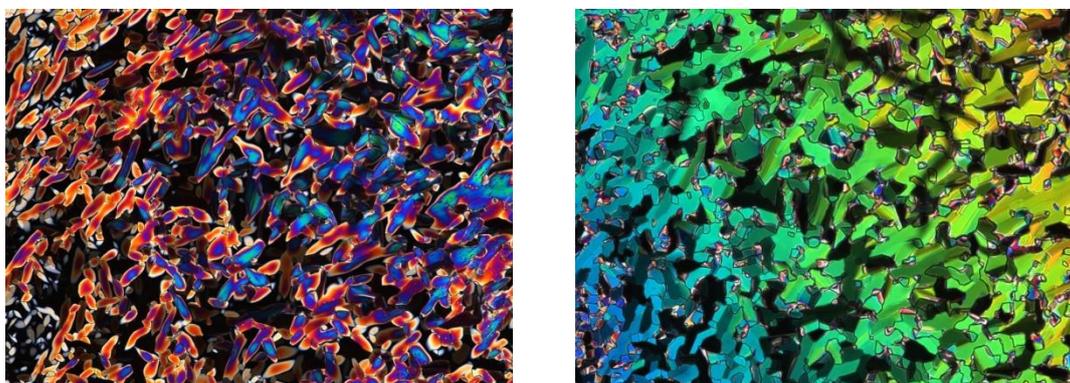


Figure 71. Textures de la phase lamellaire à 94,2°C (à gauche) et à 91,8°C (à droite) du composé 64.

4.6. Conclusion

La mise en place d'une nouvelle méthodologie de synthèse de matériaux liquides-cristallins basée sur la réaction de métathèse croisée s'est avérée décevante. La première partie du travail, la synthèse de dendrimères Janus par métathèse croisée, a fourni des résultats intéressants puisque des propriétés mésomorphes ont été obtenues. En revanche, la deuxième partie du travail sur les nanoparticules s'est révélée beaucoup plus ardue. Synthétiser le ligand thiol-oléfine a été un travail fastidieux et tester la réaction de métathèse croisée sur les nanoparticules d'or n'a pas présenté beaucoup de réussite.

Plusieurs points positifs ressortent néanmoins de ce travail. La synthèse et la fonctionnalisation des nanoparticules d'or par échange de ligands ont été accomplies avec succès et sans difficulté majeure. Travailler sur une nouvelle méthodologie même si les objectifs ont été revus à la baisse a permis de mesurer le potentiel de la réaction de métathèse croisée pour développer de nouveaux matériaux liquides-cristallins.

5. SYNTHÈSE DE METALLOMÉSOGÈNES PAR CHIMIE HÔTE-GUEST

5.1. But du travail

Le but de ce travail est de synthétiser des systèmes host-guest qui soient liquides-cristallins pour créer une nouvelle famille de métallomésogènes. Ces composés peuvent être décrits comme une combinaison :

- d'un promoteur liquide-cristallin,
- d'un assemblage rectangulaire de type arène ruthénium dans lequel vient s'encapsuler une partie du promoteur par des interactions hydrophobes et par empilement π - π ,
- d'un contre-ion.

De plus, il est intéressant de combiner différents types d'interactions moléculaires, l'auto-assemblage des cages arène ruthénium, les interactions entre les cages et la partie encapsulée du dendrimère et l'auto-organisation dans la phase liquide-cristalline.

Ce travail a fait l'objet de deux collaborations, l'une avec le Prof. Bruno Therrien et Nicolas Barry (Unine) pour la synthèse et la caractérisation des cages et l'autre avec les Dr Bertrand Donnio et Benoît Heinrich (IPCMS, Strasbourg) pour les analyses par rayons X.

5.2. L'encapsulation dans des assemblages métalliques arène ruthénium

5.2.1. La chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire, décrite par Lehn comme le domaine des assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire^[223-225] repose sur des interactions faibles comme les liaisons hydrogènes, les empilements π - π , les forces électrostatiques et de van der Waals ou les interactions hydrophobes et hydrophiles.^[226-227] Ces interactions, utilisées à toutes les échelles,^[228-229] permettent d'obtenir des systèmes formés spontanément à partir des composés de départ par auto-assemblage.

Les interactions entre les métaux et les ligands sont étudiées depuis le dix-neuvième siècle.^[230] Il a cependant fallu attendre le début des années 1990 pour voir les premiers auto-assemblages de métaux de transition avec des ligands réalisés par Fujita,^[231-232] Stang,^[233-234] Lehn^[235] et Raymond^[236] puis d'autres groupes.^[237-238] Deux conditions doivent être réunies pour obtenir des assemblages de géométries précises : les précurseurs doivent être rigides avec des angles de liaisons et une symétrie définis pour obtenir la bonne forme ; la stœchiométrie des précurseurs est également essentielle (Figure 72).^[233] Le métal est généralement déficient en électrons tandis que les ligands sont riches en électrons, comme des pyridines par exemple. L'expression utilisée pour définir ce domaine de la chimie

supramoléculaire est l'auto-assemblage guidé par la coordination.^[239] Cette stratégie, basée sur une approche bottom-up, permet de synthétiser des systèmes discrets et de dimensions connues.^[240]

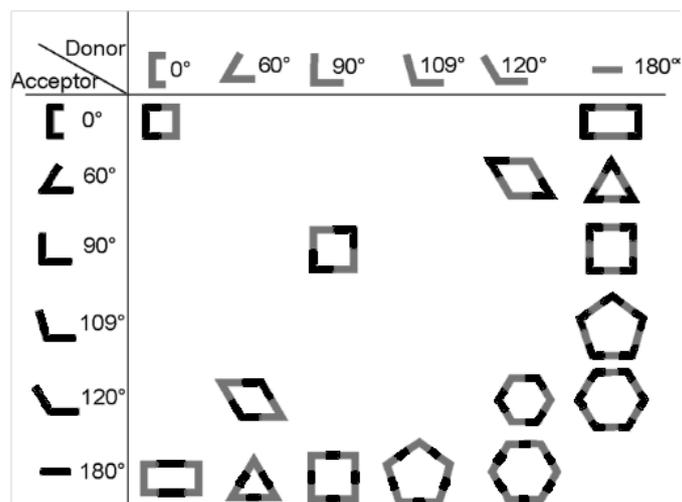


Figure 72. Combinaison de différents blocs de construction donnant des assemblages en deux dimensions.

Les complexes arène ruthénium sont largement utilisés pour créer de tels assemblages. En effet, ces complexes sont robustes et ne nécessitent pas de précaution particulière lors du stockage. Le composé de départ, le complexe dimérique arène ruthénium à ligands chlorido, $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, est synthétisé à partir de trichlorure de ruthénium hydraté ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et d'un cyclohexadiène par la méthode de Winkhaus et Singer^[241-243] et les dimères sont bien solubles dans les solvants organiques standards. Une réaction d'échange de ligands LX permet ensuite de former des métalla-clips dinucléaires en présence de ligands tétradentates, comme des dérivés des quinones par exemple.^[244-246] Les clips, considérés comme des accepteurs d'après la figure 72 sont ensuite associés à des ligands de différentes géométries pour obtenir des rectangles,^[247-249] des prismes^[248, 250-252] ou des cubes^[253-255] (Schéma 36).

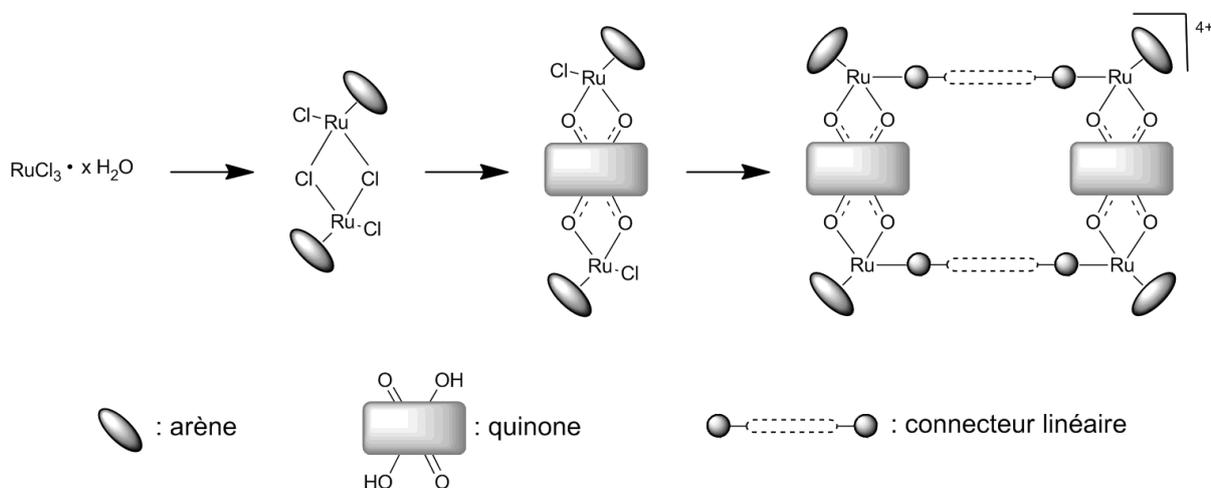


Schéma 36. Voie de synthèse des assemblages arène ruthénium rectangulaires.

5.2.2. La chimie host-guest

La chimie host-guest^[256] fait partie intégrante de la chimie supramoléculaire. Basée sur la reconnaissance moléculaire, elle est présente dans de nombreux systèmes biologiques, comme les systèmes enzymes-substrats. Elle a d'abord été développée avec des récepteurs organiques comme les éthers couronnes,^[257] les composés macrocycliques^[258] ou les cyclodextrines.^[259] Le nom de carceplexe a été donné à des systèmes irréversibles par Cram en 1983.^[260] L'encapsulation irréversible dans des assemblages métalliques doit beaucoup aux travaux de Stang,^[240, 261] Fujita^[232, 262] et Raymond.^[236, 263]

La cavité hydrophobe des assemblages arène ruthénium autorise l'encapsulation de petites molécules poly-aromatiques. Cette aromaticité est indispensable puisqu'elle permet des interactions intermoléculaires relativement fortes par de l'empilement π - π entre la molécule encapsulée (qui donne des électrons π) et les panneaux des cages arène ruthénium (qui acceptent des électrons π). Le caractère irréversible de l'encapsulation est dicté à la fois par les dimensions de la molécule invitée et celles de la cavité. L'encapsulation ne peut parfois avoir lieu que lors de la synthèse de la cage^[250] alors qu'une cavité plus volumineuse permettra un système host-guest pour la même molécule invitée^[251] (Figure 73).

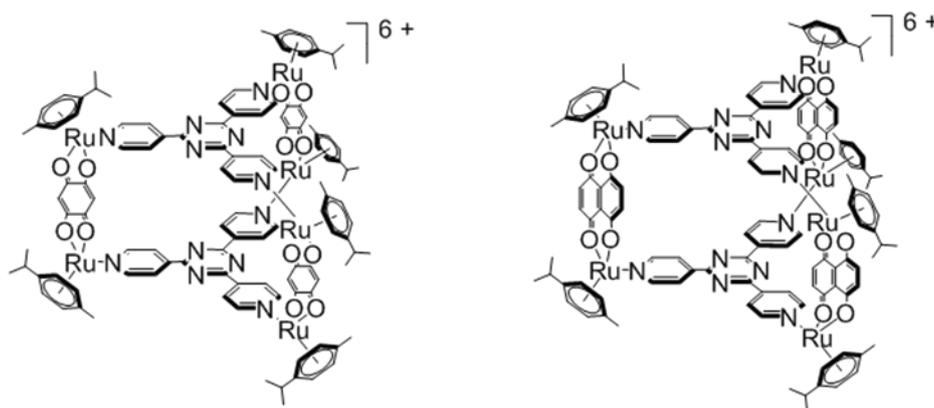


Figure 73. Assemblages arène ruthénium prismatiques permettant une encapsulation irréversible (à gauche) et réversible (à droite).

L'encapsulation dépend également de l'accès à cette cavité, c'est-à-dire de l'espace laissé libre entre les clips.^[264] Bien entendu, il faut que la cavité ait des dimensions minimales pour accueillir une molécule. Si ce n'est pas le cas, des interactions pourront avoir lieu mais sur l'extérieur des panneaux (Figure 74).^[265]

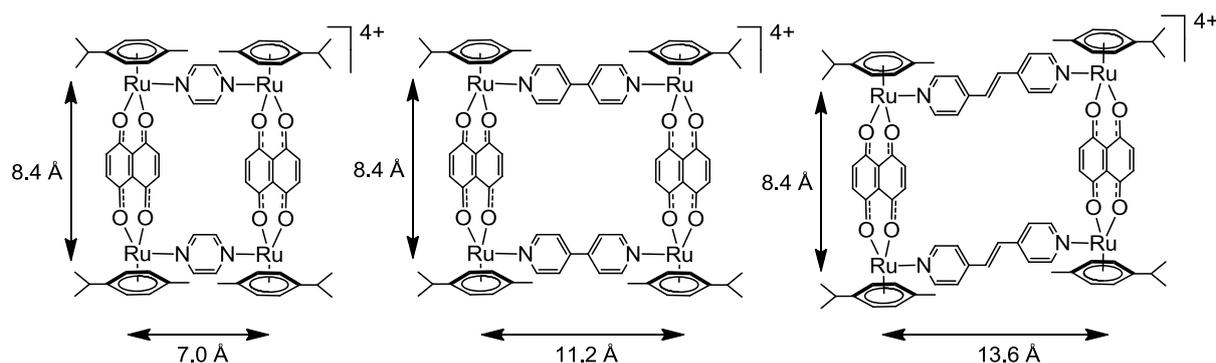


Figure 74. Assemblages arène ruthénium rectangulaires sans encapsulation ni interaction (à gauche), avec interactions (au milieu), avec encapsulation (à droite) d'une molécule de pyrène.^[265]

5.3. Synthèses des métallomésogènes

5.3.1. Synthèses des assemblages métalliques

Trois cages rectangulaires ont été synthétisées.

Il faut d'abord synthétiser les clips (Schéma 37). La première étape consiste à réduire le nonylbenzène suivant une réaction de Birch en présence de sodium solide dans l'ammoniaque gazeux et l'éthanol. Le composé **78** est obtenu.^[266] Le diène (composé **78** ou l' α -phellandrène) réagit ensuite avec du trichlorure de ruthénium hydraté pour former l'espèce dinucléaire correspondante (**79** et **80**) par une réaction de déhydrogénation.^[266-267] Enfin, par échange des ligands chlores pontants avec la 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone (dhnq) en présence d'acétate de sodium anhydre, les clips **81** et **82** sont obtenus.^[251, 266]

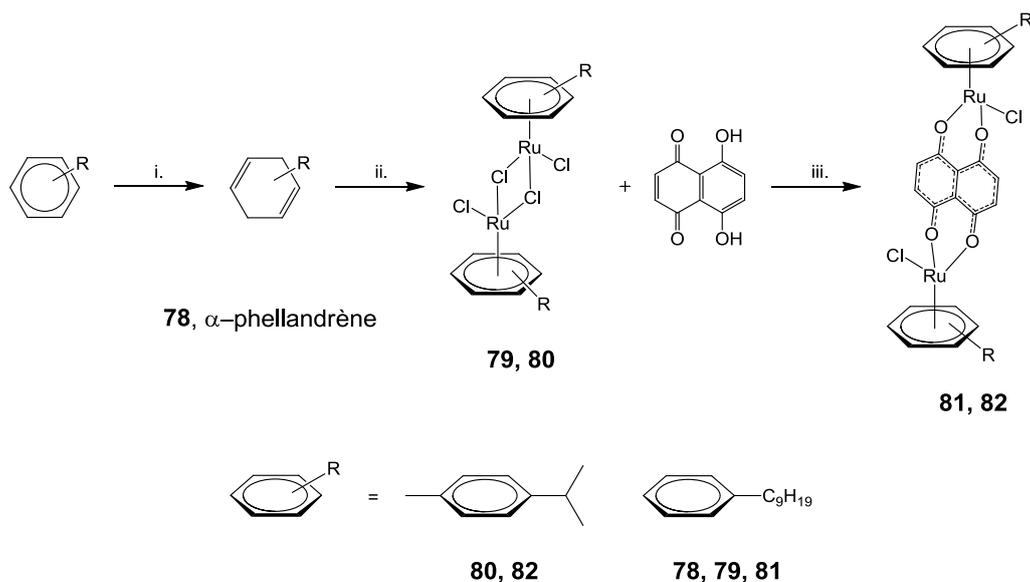


Schéma 37. i. Na_(s), NH_{3(g)}, EtOH, 89% ; ii. RuCl₃ · nH₂O, EtOH, 70°C, **79** et 89% ; iii. CH₃COO⁻, EtOH, 90°C 24h, **98** et 92%.

Les rectangles sont formés en deux étapes, le produit intermédiaire n'étant pas isolé. L'ajout d'un capteur d'halogénure sur les métalla-clips **81** et **82** permet d'enlever les ligands chlores. Le complexe intermédiaire formé est une espèce chargée qui adopte une géométrie *syn* lors de l'ajout des panneaux 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (bpe) sous l'effet de la coordination avec les unités pyridyles. Le composé **83** est ainsi obtenu à partir de triflate d'argent (AgTf) et du métalla-clip **82** sous forme d'un complexe tetracationique avec quatre contre-ions triflates (Tf). Les composés **84** et **85** sont obtenus à partir de laurylsulfate ou dodécylsulfate d'ammonium ($\text{DS}^- \text{NH}_4^+$) et des métalla-clips **82** et **81**, respectivement. La synthèse du composé **83** est donnée en exemple dans le schéma 38.

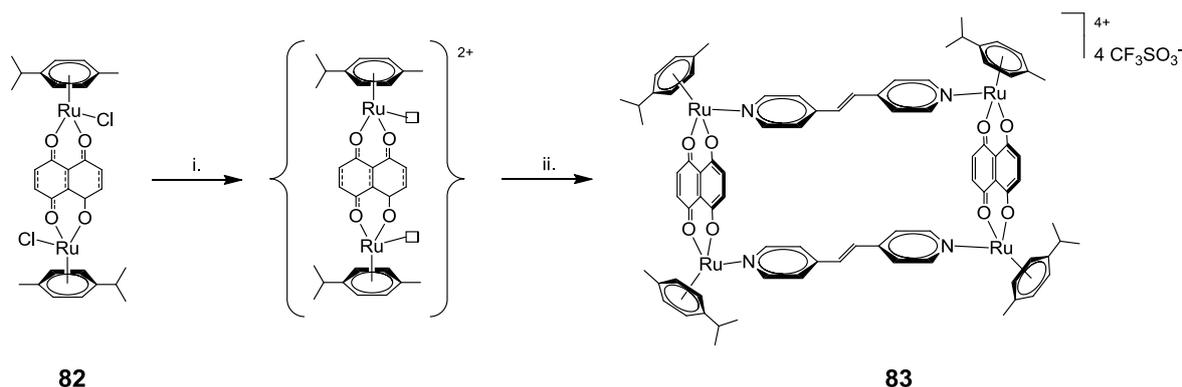


Schéma 38. i. AgCF_3SO_3 , MeOH ; ii. 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène, MeOH, 60°C 24h, 73%.

La représentation générale des trois rectangles **83**, **84** et **85** est donnée à la figure 75 et les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 17.

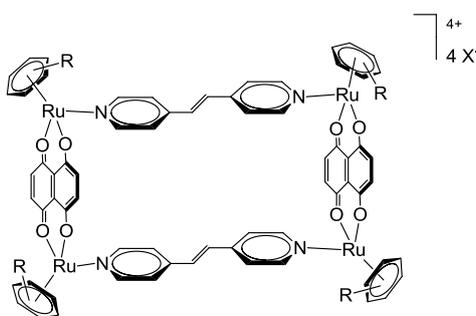


Figure 75. Représentation générale des cages rectangulaires formées à partir de deux clips dinucléaires de ruthénium et de deux panneaux bpe.

Tableau 17. Caractéristiques des composés **83**, **84** et **85**.

Composé	Arène	Contre-ion
83	<i>p</i> -cymène	triflate
84	<i>p</i> -cymène	laurylsulfate
85	nonylbenzène	laurylsulfate

triflate : CF_3SO_3^- ; laurylsulfate : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-OSO}_3^-$

5.3.2. Assemblage par chimie host-guest

Les rectangles utilisés permettent l'encapsulation de façon réversible de molécules planes comme le pyrène, le pérylène ou la coronène.^[245] L'encapsulation des dendrimères a donc été réalisée en fonctionnalisant le point focal de ces derniers par une unité pyrényle.

Six systèmes host-guest ont été synthétisés à partir des trois cages **83**, **84** et **85** et des différentes générations du dendrimère poly(arylester) portant le mésogène cyanobiphényle, à savoir le mésogène **15**, la première génération **17**, la deuxième génération **18** et la troisième génération **20**. L'encapsulation a lieu dans le dichlorométhane à température ambiante en ajoutant les composés en quantités stœchiométriques. Le solvant est ensuite évaporé lentement et le système host-guest est obtenu. La synthèse du composé **86** à partir des composés **83** et **15** est présentée comme exemple dans le schéma 39.

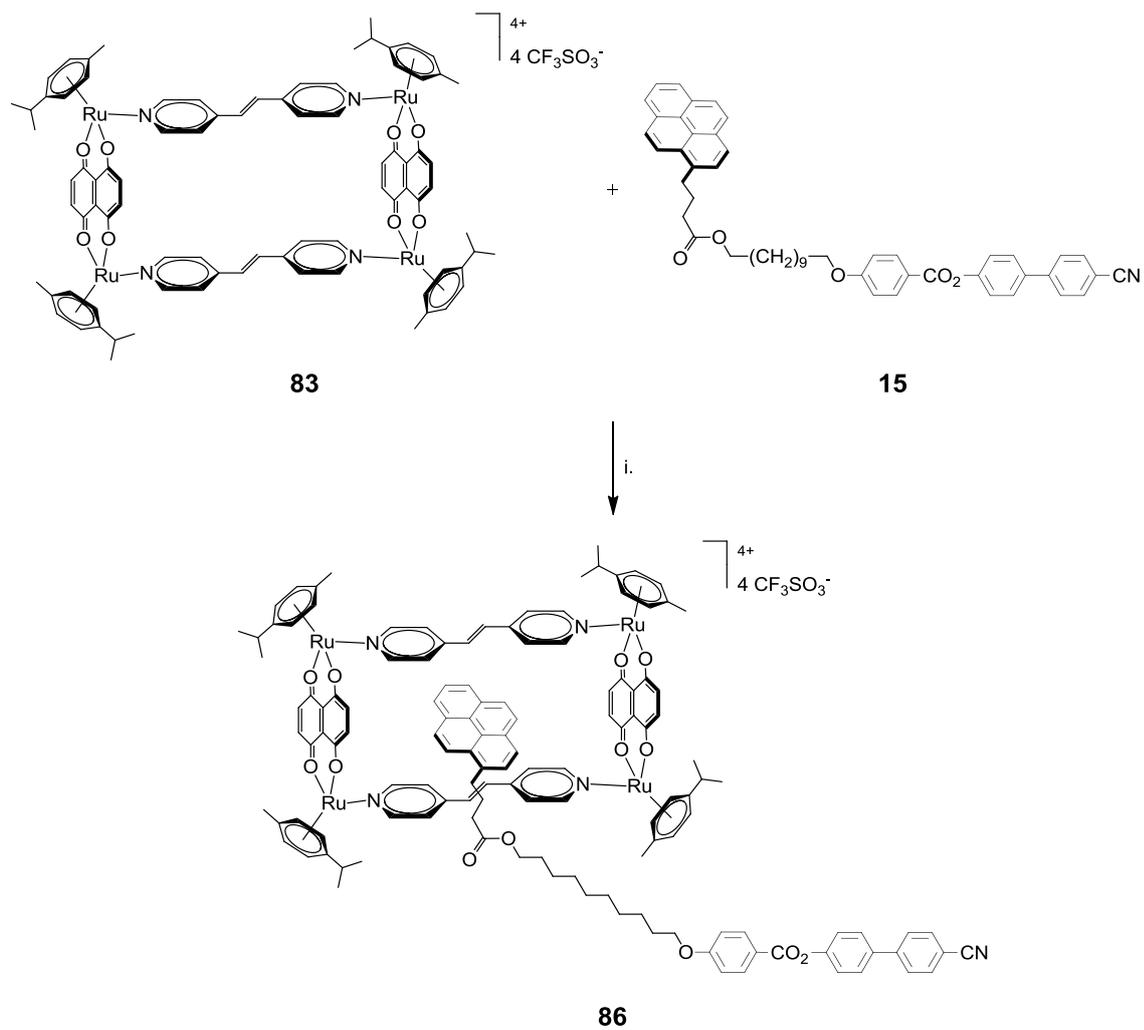


Schéma 39. i. CH₂Cl₂, t.a. 1 jour, 100%.

Les six complexes host-guest obtenus sont présentés dans la figure 76.

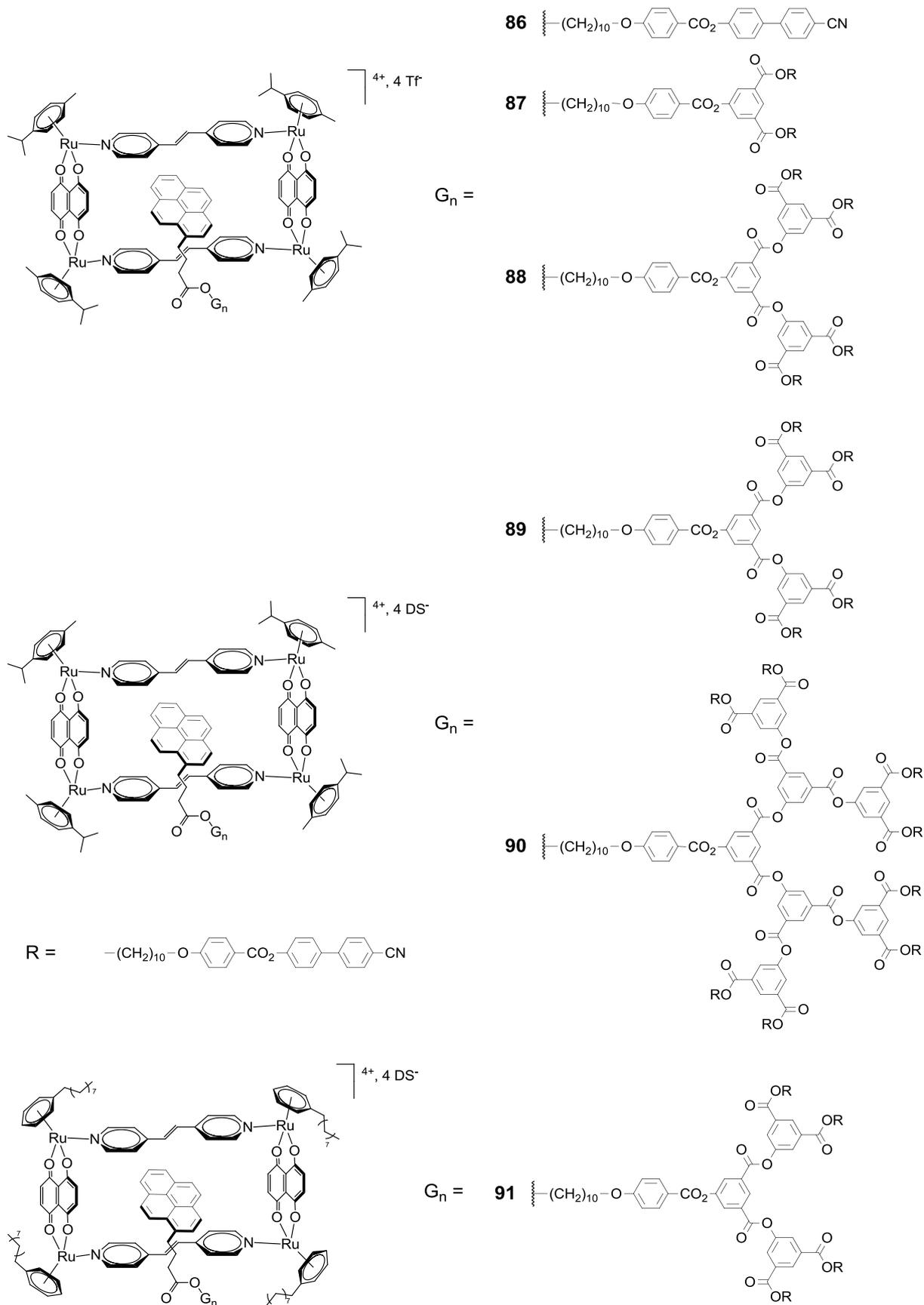


Figure 76. Complexes 86, 87, 88, 89, 90 et 91 obtenus par encapsulation.

5.4. Caractérisations des métallomésogènes

La caractérisation des systèmes host-guest s'effectue en plusieurs étapes. Il faut d'abord étudier s'il y a des interactions entre les deux molécules de départ. Si tel est le cas, il convient de déterminer si la molécule invitée est bien encapsulée dans la cavité. Enfin, une fois l'encapsulation confirmée, il reste à déterminer la stœchiométrie du système et la constante de stabilité associée.

5.4.1. Analyse par RMN

5.4.1.1. Analyse par proton

Les spectres ^1H -RMN des composés **20**, **84** et **90** sont présentés à la figure 77. Des interactions entre les deux molécules de départ sont établies sans difficulté. En effet, les signaux des protons des panneaux bpe subissent des déplacements chimiques ainsi que ceux des protons de la chaîne aliphatique du pyrène (voir les lignes pointillées dans la figure). Il y a donc des interactions entre la partie pyrényle du dendrimère **20** et le métalla-rectangle **84**. Il est également possible d'observer les signaux du contre-ion, à savoir un triplet à 3,88 ppm pour les protons en α du groupement sulfate, un multiplet à 1,40 ppm pour les protons en β de ce même groupement, un multiplet très large entre 1,34 et 1,06 ppm pour tous les autres méthyles et un triplet à 0,86 ppm pour le groupement méthylène terminal.

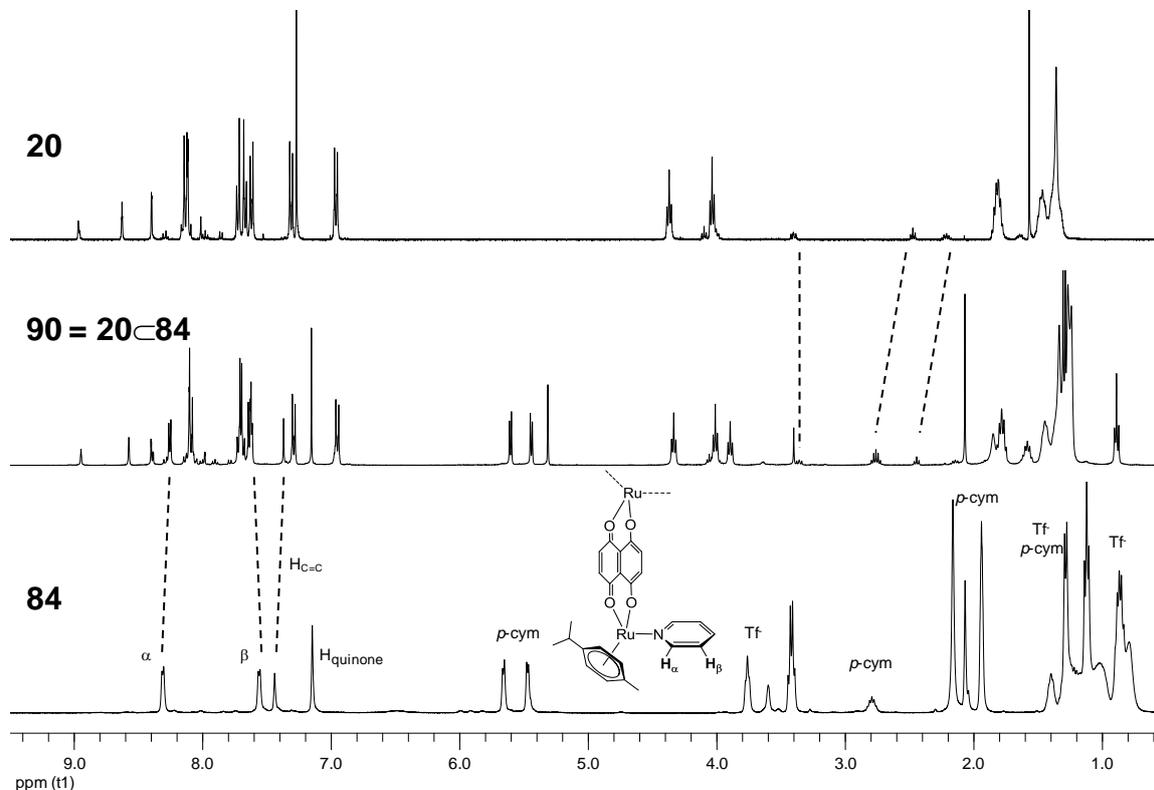


Figure 77. Spectres ^1H -RMN (400 MHz) des composés **20** (haut), **84** (bas) et **90** (milieu).

5.4.1.2. DOSY

La DOSY^[268] (diffusion-ordered NMR spectroscopy) est un outil de RMN utile pour étudier, par exemple, les systèmes associatifs en solution.^[269] Le coefficient de diffusion dépend de la taille et de la forme des molécules, dans un solvant et à une température donnés. Pour des molécules sphériques, la loi de Stokes-Einstein permet ensuite de déterminer le rayon hydrodynamique des molécules. Ce rayon n'est pas déterminé ici puisque les molécules ne sont pas sphériques.

Un exemple de DOSY est présenté pour le composé **89**, résultant de l'encapsulation du dendrimère de deuxième génération **18** dans le rectangle **84**. Les coefficients de diffusion des deux réactifs sont mesurés seuls puis la mesure du coefficient de diffusion du complexe **89** est effectuée (Figure 78). Ce dernier est sans conteste différent de ceux obtenus pour les composés de départ, ce qui confirme l'encapsulation de la partie pyrényle du dendrimère dans la cavité du rectangle.

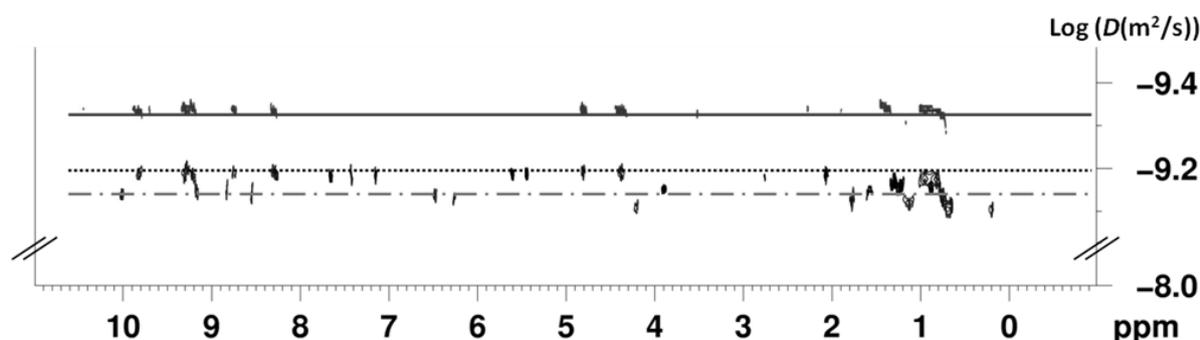


Figure 78. DOSY des composés **18** (----), **84** (.....) et **89** (—) dans l'acétonitrile deutéré.

Les coefficients de diffusion sont calculés pour les systèmes host-guest **86** et **87** (Tableau 18). Le composé **15**, de masse molaire la plus faible parmi les composés dans le tableau, possède le plus grand coefficient de diffusion alors que le coefficient de diffusion le plus petit correspond au composé **87**, de masse molaire la plus importante.

Tableau 18. Coefficients de diffusion pour les composés **15**, **17**, **83**, **86** et **87** déterminés dans l'acétonitrile deutéré.

Composé	15	17	83	86	87
D ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	9,33	6,31	7,08	6,76	4,88

5.4.1.3. Dosage RMN

L'étude des propriétés host-guest a lieu de la façon suivante : à chaque ajout de la molécule encapsulée dans une solution du rectangle, les deux solutions ayant des concentrations

connues, un spectre RMN ^1H est enregistré. Le déplacement chimique du signal d'un des protons de la cage est suivi (Figure 79), permettant de réaliser un graphe de ce déplacement en fonction du nombre d'équivalent de la molécule encapsulée (Figure 80). Le graphe obtenu est typique d'un système host-guest de stœchiométrie 1:1. ^[270-271]

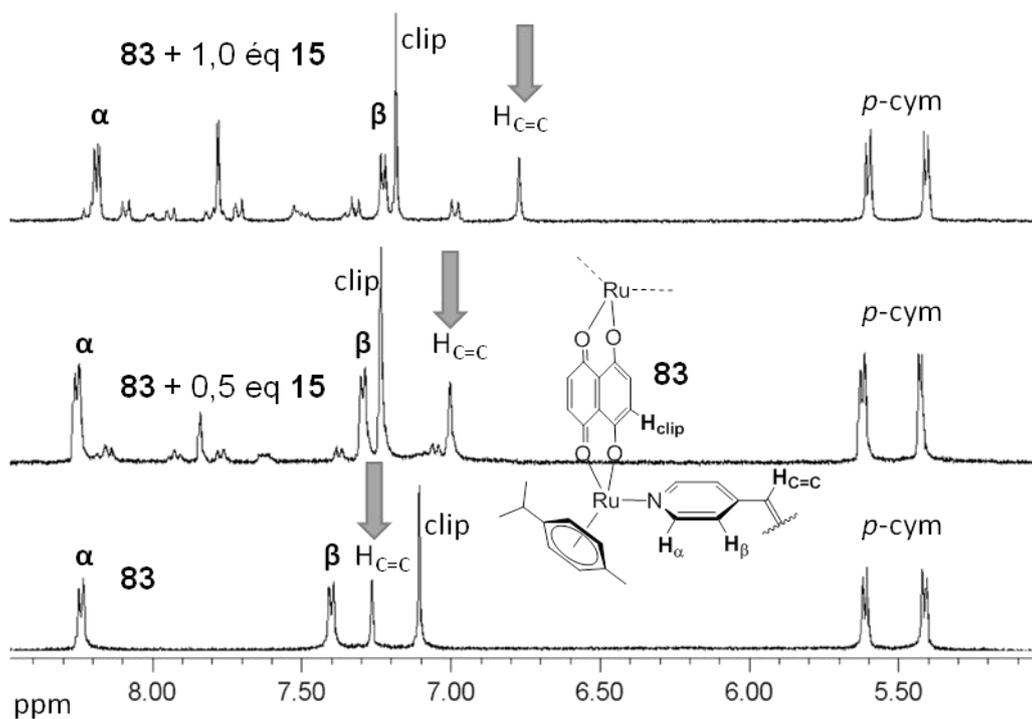


Figure 79. Dosage RMN ^1H (400 MHz, ACN) du composé 83 par le composé 15.

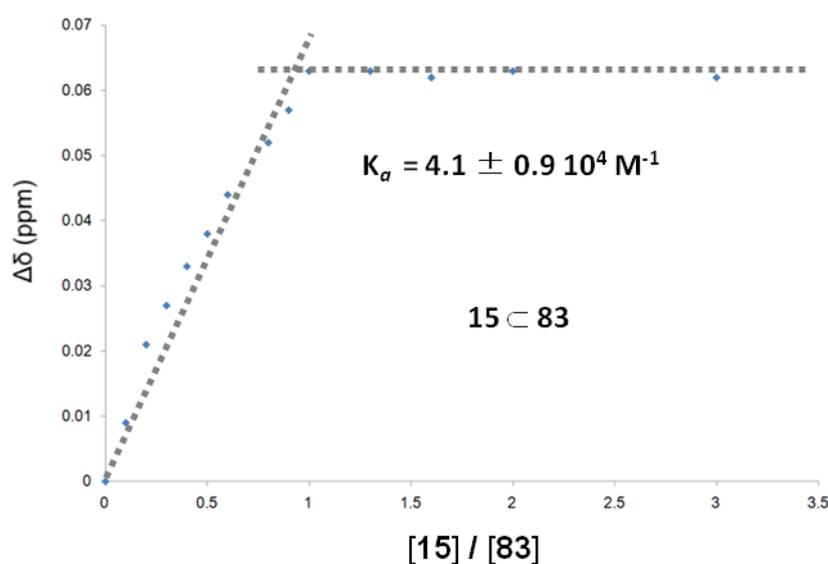


Figure 80. Déplacement chimique des protons $\text{H}_{\text{C}=\text{C}}$ des panneaux bpe en fonction du ratio molaire de dendrimer 15 encapsulé dans le rectangle 83.

Enfin, en utilisant un programme de calcul non linéaire par la méthode des moindres carrés, winEQNMR2,^[272] les constantes d'association (K_a) de certains systèmes host-guest sont calculées. Les valeurs obtenues, élevées, indiquent une affinité forte entre les deux composantes du système host-guest. Le dosage RMN n'est cependant pas possible pour tous les systèmes host-guest puisqu'il faut pouvoir suivre le déplacement chimique du signal d'un proton bien spécifique. Il arrive que ce signal, en plus de se déplacer, connaisse un élargissement tel qu'il n'est plus possible de suivre le dosage. D'autres techniques de dosage sont alors utilisées, comme les dosages par spectroscopie UV-Vis.

5.4.2. Analyse par UV-Vis

5.4.2.1. Spectre UV-Vis

L'analyse UV-Vis des cages permet de mettre en évidence certaines caractéristiques électroniques (Figure 81). Une bande intense de haute énergie centrée à 320 nm est observée, correspondant à une interaction $\pi \rightarrow \pi^*$ au niveau des ligands. Des bandes larges de basse énergie associées à des transferts de charge entre les ligands et le métal sont également observées, vers 650 et 450 nm.^[273]

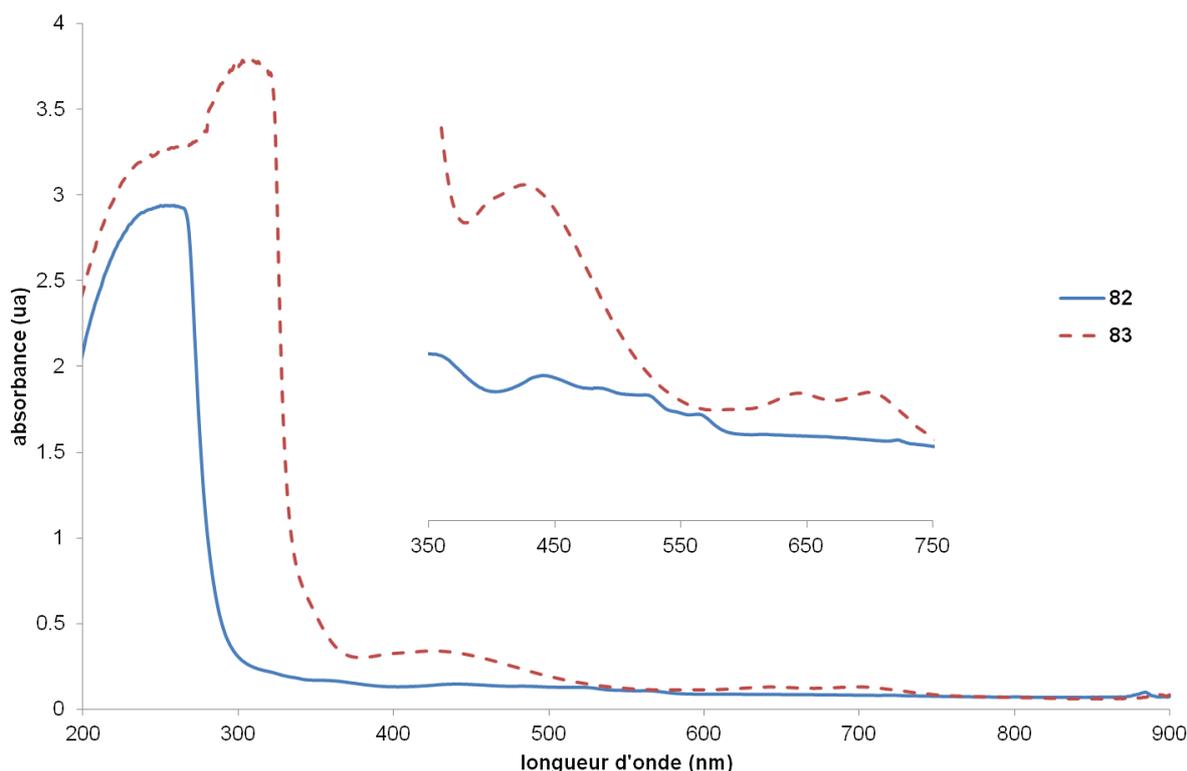


Figure 81. Spectres UV-Vis des composés 82 et 83 dans le dichlorométhane à une concentration égale à $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.4.2.2. Dosage UV-Vis

L'étude des interactions entre l'unité pyrényle et la cage a lieu de la façon suivante : à chaque ajout de la molécule encapsulée dans une solution du rectangle, les deux solutions ayant des

concentrations connues, un spectre UV-Vis est réalisé. La concentration en rectangle dans la cuve reste constante tout au long de l'expérience pour éviter une erreur due à des changements de concentration. En pratique, la solution contenant le dendrimère contient également du rectangle à la même concentration que celle de la solution de rectangle seul. L'intensité de l'absorbance à différentes longueurs d'onde est suivie (Figure 82), permettant de déterminer par un programme de calcul non linéaire développé par Thordarson^[274] et faisant appel au logiciel MatLab les constantes d'association (K_a) des différents systèmes.

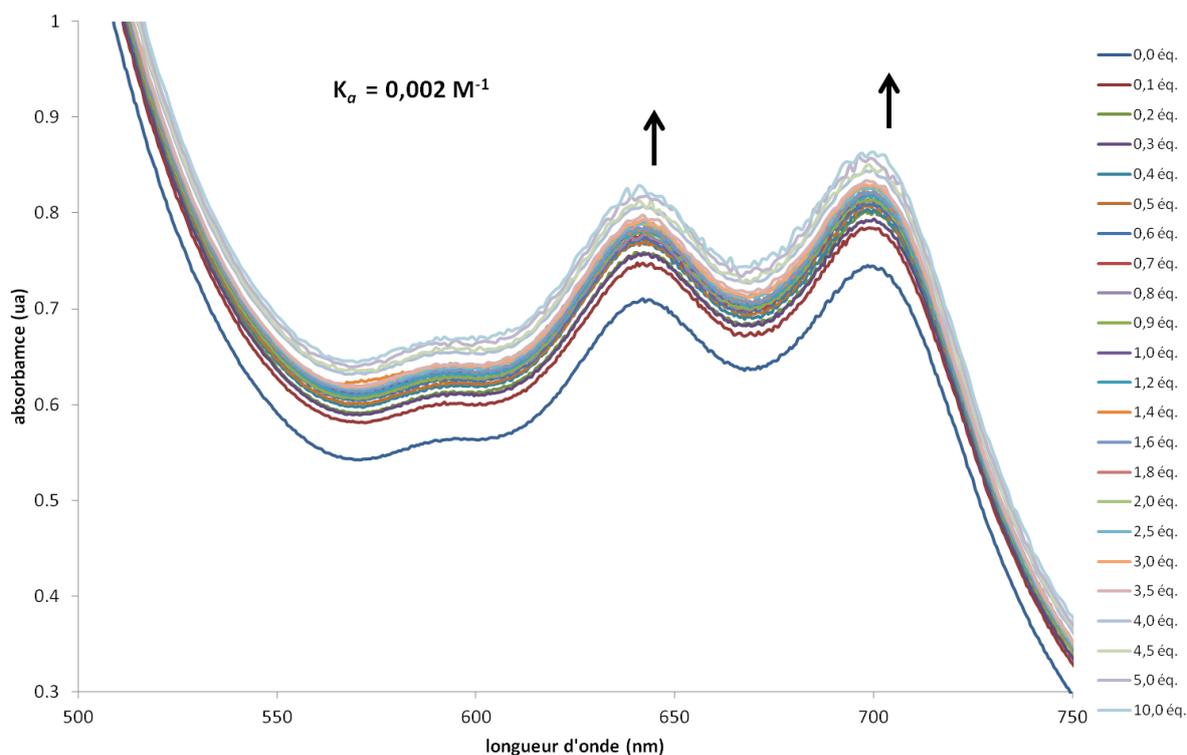


Figure 82. Dosage UV de la cage 84 par le dendrimère 18 dans le dichlorométhane avec une concentration en cage égale à $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.5. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les températures et enthalpies de transition des systèmes host-guest sont indiquées dans le tableau 19. Les composés avec le contre-ion triflate (**86**, **87** et **88**) ne présentent pas de comportement liquide-cristallin. Les composés avec le contre-ion organique présentent tous

une phase visqueuse mais non biréfringente. Les composés **89** et **90** ont donc été étudiés par rayons X pour déterminer la nature de cette phase.

Tableau 19. Températures et enthalpies de transition des complexes **86** à **91**.

Composé	Tg (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
86	-	Cr → dégradation	-	-
87	-	Cr → dégradation	-	-
88	-	Cr → dégradation	-	-
89	-	Cr → Cub ^b	45	9,5
		Cub → dégradation	100	-
90	-	Cr → Cub ^b	50	-
		Cub → dégradation	100	-
91	-	Cr → M ^c	45	17,9
		M → dégradation	100	-

^a Cr : solide ou cristallin, Cub : cubique bicontinue, M : mésophase non identifiée ; ^b détermination aux XRD ; ^c détermination au premier chauffage.

5.6. Analyses par rayons X

5.6.1. Composés dendritiques

Les échantillons ont été analysés à toutes les températures entre la température ambiante et 140°C pour le composé **18**, dendrimère de deuxième génération, et 200°C pour le composé **20**, dendrimère de troisième génération. Le même type de diffractogramme a été obtenu pour toutes les températures, indiquant la présence d'une unique mésophase de type smectique.

Le diffractogramme du composé **18** montre deux réflexions fines de faible intensité détectées aux petits angles à 53,82 et 26,67 Å avec un ratio 1:2, caractéristique d'une structure smectique de périodicité égale à 53,58 Å. A la fois aux petits et aux grands angles, une diffusion large autour de 4,4-4,5 Å est observée (h_{ch}), correspondant aux chaînes fondues et aux mésogènes. De plus, à 20,8 Å, une autre réflexion est observée qui correspond à l'arrangement, assez fluide, des segments des molécules au sein des couches (Figure 83).

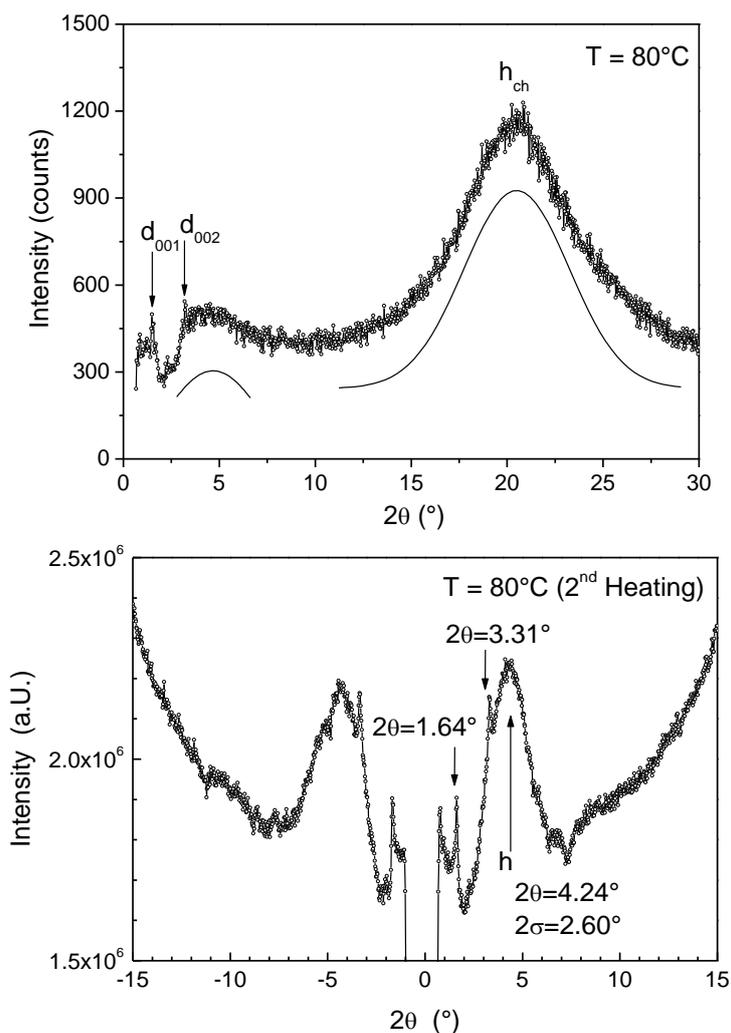


Figure 83. Diffractogrammes aux petits angles du composé **18** (géométries Debye-Scherrer en haut et à film plat en bas).

Les diffractogrammes obtenus pour le composé **20**, dendrimère de troisième génération, montrent également une phase smectique au-dessus de 40-50°C. Quatre réflexions fines aux petits angles avec un ratio 1:2:3:4 attestent de la structure smectique (55,2, 27,5, 18,4 et 13,8 Å) avec une périodicité de 55,2 Å. La réflexion très large autour de 4,4-4,5 Å (h_{ch}) est caractéristique de l'état fondu des chaînes et des mésogènes et une réflexion à environ 3,54 Å (h_0) montre un alignement à courte distance de type π - π . Enfin, une diffusion large aux petits angles est également observée à 25,66 Å, caractéristique d'un arrangement assez fluide des entités moléculaires dans l'empilement des couches de la structure smectique (Figure 84).

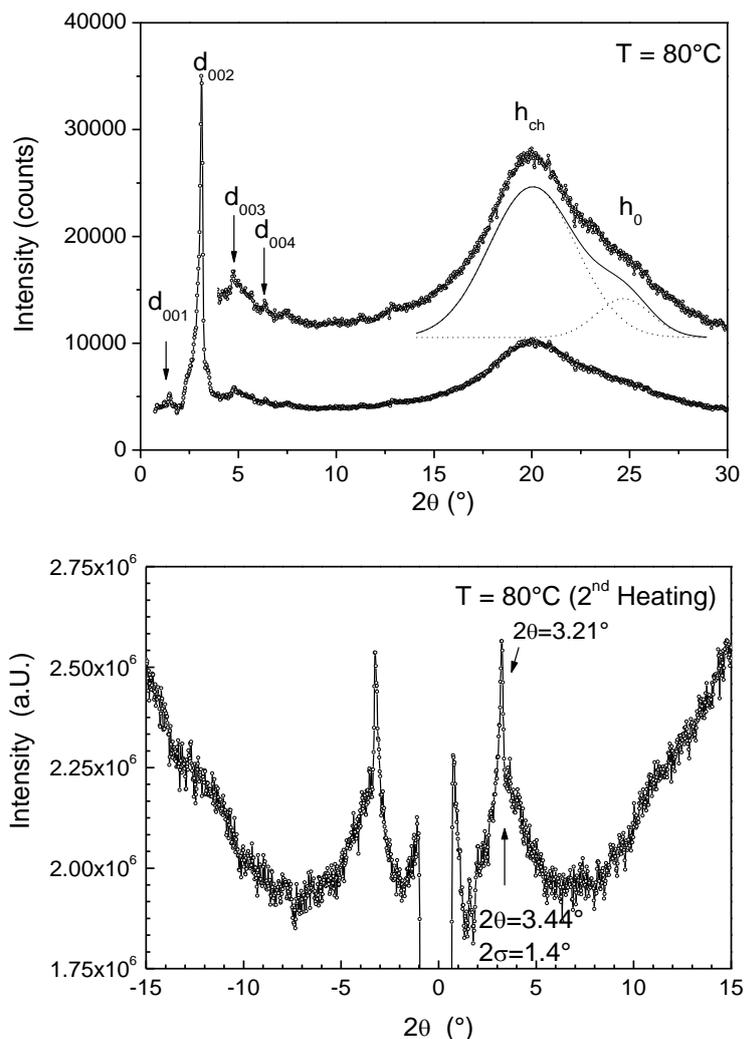


Figure 84. Diffractogrammes aux petits angles du composé 20 (géométries Debye-Scherrer en haut et à film plat en bas).

Le profil d'intensité inhabituel obtenu pour les réflexions aux petits angles, avec un premier ordre peu visible (001) et un second ordre très visible (002), révèle l'alternance de sous-couches de forte densité électronique associées aux groupements terminaux des mésogènes, au pyrène et aux nœuds dendritiques avec des sous-couches de faible densité électronique correspondant aux espaceurs aliphatiques. Pour de tels systèmes lamellaires, l'aire moléculaire A_{mol} (calculée en divisant le volume moléculaire V_{mol} par la périodicité des couches d) donne des informations sur l'arrangement des molécules dans les couches, et notamment l'aire occupée par un mésogène A_{mes} (Tableau 20).

Tableau 20. Caractéristiques de la phase smectique des composés 18 et 20.

Composé	$V_{\text{mol}} (\text{Å}^3)$	$A_{\text{mol}} (\text{Å}^2)$	$A_{\text{mes}} (\text{Å}^2)$	$A_{\text{lam}} (\text{Å}^2)$
18	4768	89	22,25	178
20	8870	160	20	320

Tout d'abord, l'aire moléculaire augmente avec la génération, en accord avec le doublement d'unités cyanobiphényles (4 pour la deuxième génération, 8 pour la troisième) alors que la périodicité entre les lamelles reste presque constante. Un arrangement similaire peut ainsi être proposé pour les deux composés. De plus, la nature amphiphile des molécules impose une ségrégation entre les unités cyanobiphényles et pyrényles. Une monocouche faite de molécules alignées de façon anti-parallèle ne paraît donc pas envisageable puisque les deux extrémités des molécules devraient se mélanger. La périodicité principale correspond donc à deux couches de molécules, avec une aire moléculaire par lamelle A_{lam} correspondant à deux fois l'aire moléculaire A_{mol} . Dans cette structure en bicouches, l'alignement des unités terminales cyanobiphényles prédomine aux extrémités des lamelles, emprisonnant les unités pyrényles et les parties dendritiques à l'intérieur. Enfin, les valeurs élevées de l'aire moléculaire indiquent des inclinaisons aléatoires des segments périphériques.

L'organisation proposée pour un tel arrangement smectique est le suivant. Les molécules sont organisées de façon parallèle par paires et forment des cylindres symétriques de longueur d et de section A_{lam} . Ces cylindres s'auto-assemblent en s'alignant les uns à côtés des autres pour former des bicouches smectiques. Les unités pyrényles et dendritiques sont confinées au milieu de la bicouche. Entre ces unités et les extrémités cyanobiphényles se situent les espaceurs aliphatiques. Les diffusions larges aux petits angles indiquent que les groupements pyrényles s'organisent de façon planaire au milieu de la lamelle et les faibles signaux correspondant à l'empilement π - π suggèrent qu'ils s'empilent pour former une fine colonne d'axe principal différent de celui du vecteur directeur de la phase smectique (Figure 85).

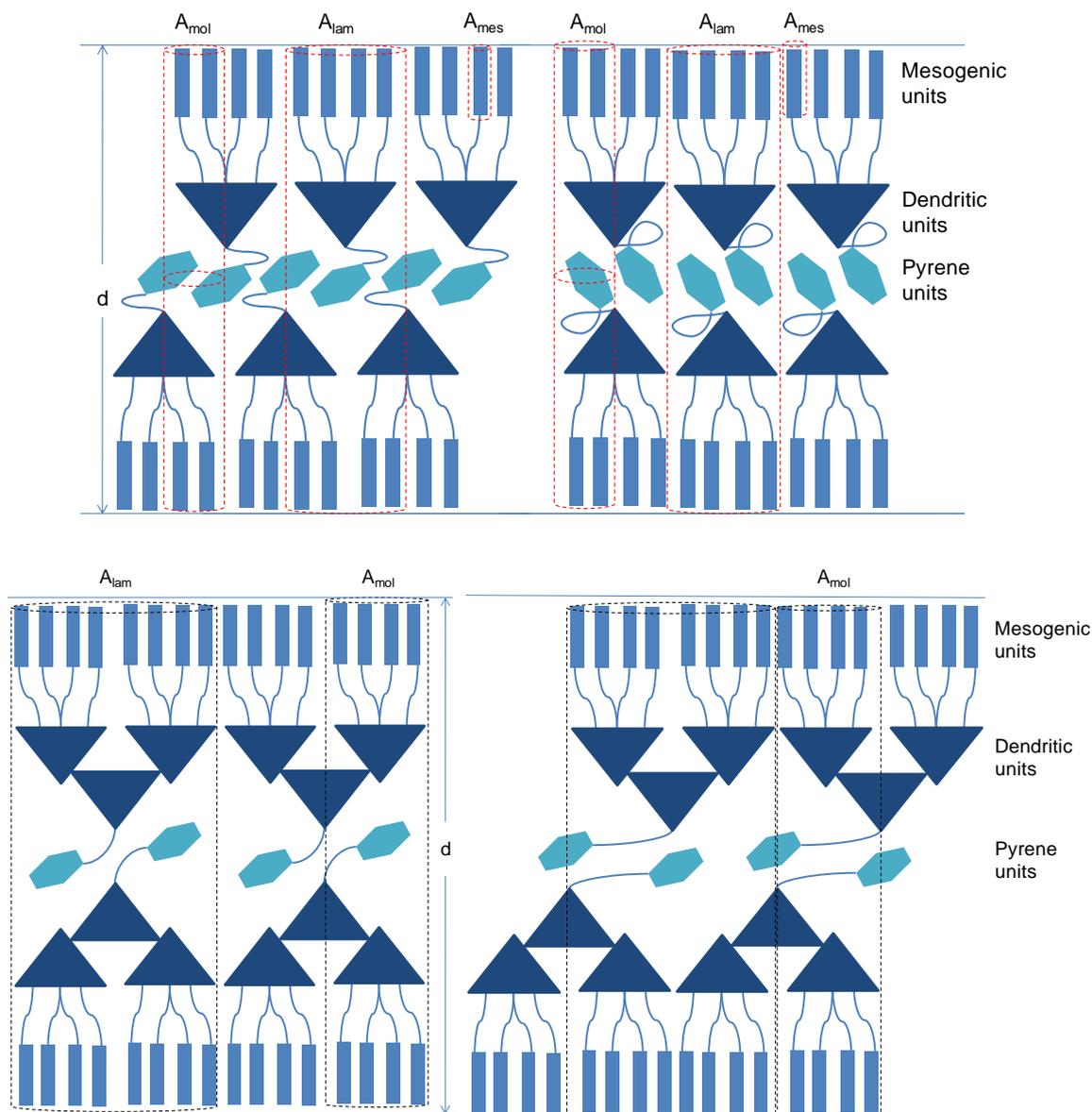


Figure 85. Modèles proposés pour la phase smectique des composés 18 (haut) et 20 (bas).

5.6.2. Complexes organométalliques

Les complexes **89** et **90** présentent une phase thermotrope de la température ambiante à environ 100°C pour le premier et de 50 à environ 100°C pour le second. Au-dessus de 100°C , les deux systèmes se décomposent. La phase retenue est une phase cubique de symétrie $\text{Im}\bar{3}\text{m}$.

Les deux systèmes montrent des diffusions larges aux grands angles caractéristiques de l'état fondu des chaînes à $4,4\text{-}4,5 \text{ \AA}$ (h_{ch}) et deux halos faibles (plus ou moins visibles suivant les composés) à $3,5$ (h_0) ou à $6,8\text{-}7,0 \text{ \AA}$ ($2h_0$) correspondant à des interactions $\pi\text{-}\pi$ (avec un empilement alterné des noyaux aromatiques). Une autre diffusion large est observée dans la région des petits angles à $32,5 \text{ \AA}$.

Le complexe **89** montre une série de trois pics fins aux petits angles à 24,73, 22,81 et 20,50 Å avec un réseau réciproque correspondant aux valeurs $\sqrt{6}:\sqrt{7}:\sqrt{9}$ (les valeurs théoriques correspondantes sont égales à 24,82, 22,98 et 20,26 Å). Le faible nombre de réflexions ne permet pas d'assigner de façon formelle la phase. Cependant cette séquence de réflexions ($\sqrt{12}:\sqrt{14}:\sqrt{18}$ soit la même multipliée par deux) est habituelle de la symétrie cubique simple, *cs*, ou corps centrée, *bcc*, et de l'indexation des réflexions qui en découle (222), (321) et (411/330), respectivement. Le paramètre de maille de la phase cubique *a* est égal à 85,99 Å, avec $a = \sum_{hkl}(h^2+k^2+l^2)^{0,5} \times d_{hkl} / N_{hkl}$ (Figure 86).

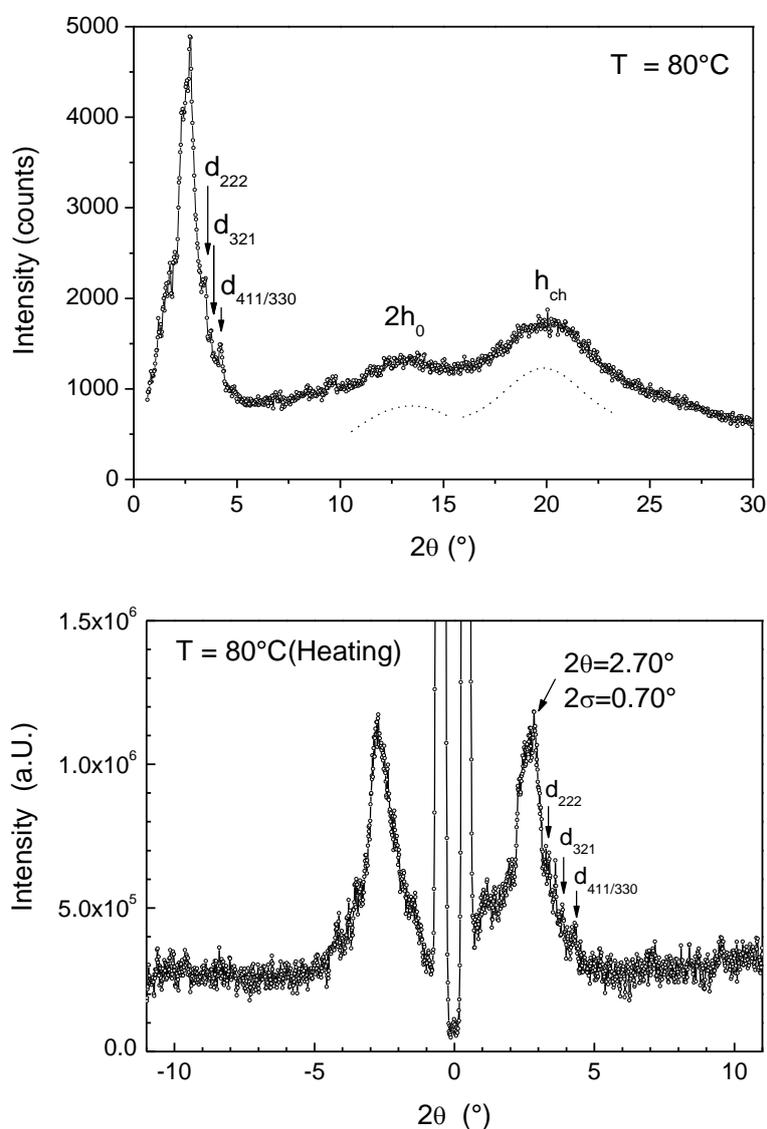


Figure 86. Diffractogrammes aux petits angles du composé 89 (géométries Debye-Scherrer en haut et à film plat en bas).

Le complexe **90** présente un diffractogramme avec onze fines réflexions aux petits angles avec un ratio $\sqrt{10}:\sqrt{12}:\sqrt{14}:\sqrt{18}:\sqrt{22}:\sqrt{24}:\sqrt{40}:\sqrt{48}:\sqrt{88}:\sqrt{128}:\sqrt{144}:\sqrt{148}:\sqrt{216}$ (Figure 87).

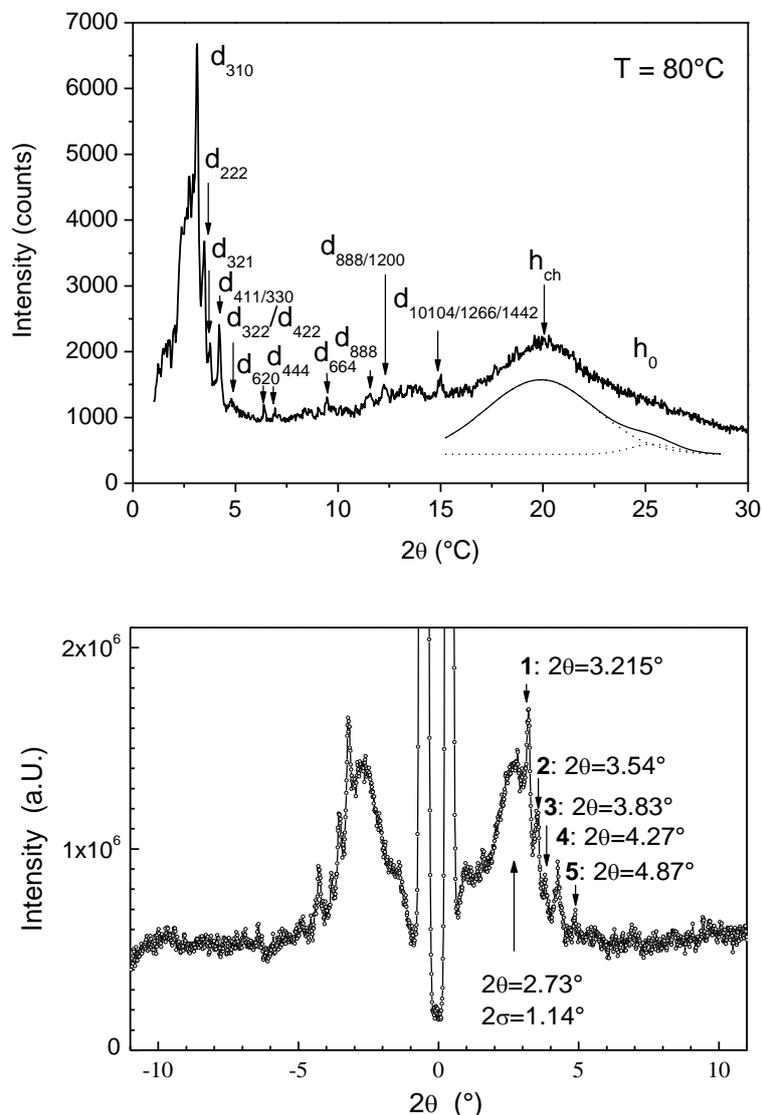


Figure 87. Diffractogrammes aux petits angles du composé **90** (géométries Debye-Scherrer en haut et à film plat en bas).

Ces réflexions sont théoriquement compatibles avec les règles requises pour les groupes d'espace cubiques $Im\bar{3}$ et $Im\bar{3}m$ ($0kl : k+l = 2n$, $hhl : l = 2n$, $h00 : h = 2n$).^[275] Dans le cas des cristaux liquides, la géométrie de plus haute symétrie est habituellement retenue. Par conséquent, le groupe d'espace à corps centré $Im\bar{3}m$ est attribué avec les réflexions suivantes (310), (222), (321), (330/411), (332)/(422), (620), (444), (664), (880), (884/1200) ou (1220) et (10104/1266/1442) et un paramètre de maille a de 86,65 Å (Tableau 21).

Tableau 21. Réflexions indexées pour le composé **90**.

N°	2θ (°)	I ^a	d (Å)	hkl	d _{théo} (Å)	d _{théo} (Å)
					pour (884/1200) a = 86,65 Å	pour (1220) a = 86,91 Å
1	3,215	FF	27,4575	310	27,4031	27,4827
2	3,54	F	24,9373	222	25,0155	25,0881
3	3,83	M	23,0498	321	23,1598	23,2271
4	4,275	F	20,6514	330/411	20,4251	20,4844
5*	4,87	M	18,1295	332	18,4752	18,5288
				422	17,6886	17,7400
6	6,47	M	13,6493	620	13,7015	13,7413
7	7,00	P	12,7170	444	12,5077	12,5441
8	9,51	P	9,2919	664	9,3253	9,2644
9	11,57	P	7,6417	880	7,6588	7,6816
10	12,32	P	7,1781	884/1200	7,2208	
				ou 1220		7,1438
11	15,02	P	5,8933	10 ₁₀ 4/1266/1442	5,8978	5,9133

^aIntensité : FF (très forte), F (forte), M (moyen) et P (faible).

En estimant le volume moléculaire (dendrimère et cage) à 9325 Å³ pour le composé **89** et à 13430 Å³ pour le composé **90** (avec une densité de 1,0 g.cm⁻³), la maille élémentaire de la phase cubique de volume a³ contient ainsi 48 à 60 entités. Un modèle micellaire discontinu consistant en l'assemblage de deux réseaux discrets polyédriques selon un réseau périodique et ordonné en trois dimensions^[5, 276-278] est peu probable en raison du nombre important de molécules dans la maille élémentaire. Un autre modèle plus satisfaisant pour la description de l'organisation en trois dimensions est le modèle cubique continu.^[279-280] Dans le cas d'une phase *bcc*, la structure consiste en l'enchevêtrement de deux réseaux infinis (montrés par des surfaces en jaunes) séparés par une surface minimale (en violet) qui correspond à l'interface entre les groupements cyanobiphényles provenant des deux réseaux (Figure 88).^[15]

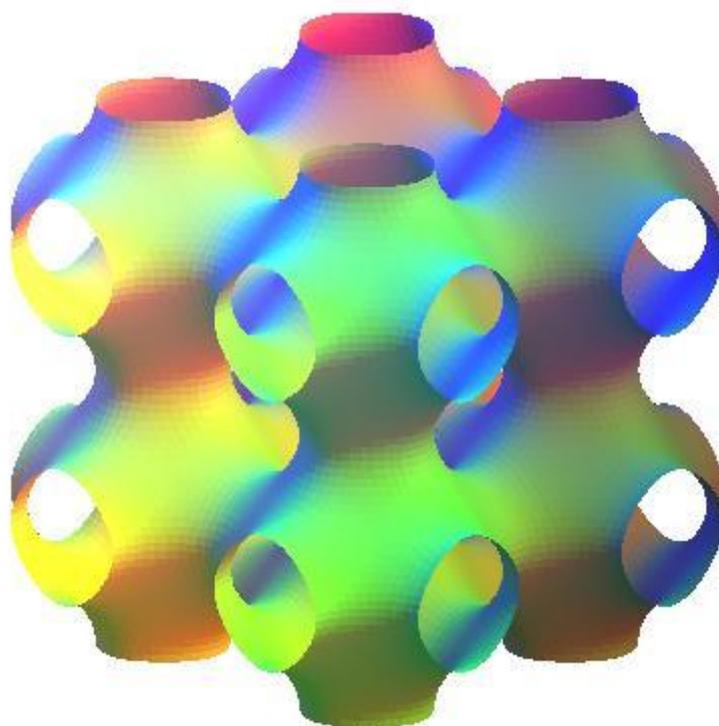


Figure 88. Représentations de la phase cubique centrée.

5.6.3. Méthodologie pour déterminer le groupe d'espace

La méthodologie pour déterminer le groupe d'espace est présentée ici pour le composé **90**.

Onze réflexions ont été mesurées. L'assignation des quatre premières réflexions ne fait aucun doute, même en tenant compte de l'incertitude de la mesure fixée à $0,1^\circ$. La cinquième réflexion est en fait constituée de deux réflexions mal résolues, comme l'atteste l'importante largeur du pic de diffraction par rapport à celles des pics précédents. Ces deux réflexions sont attribuées sans hésitation. Les réflexions 6 et 7 peuvent être attribuées de deux façons

différentes. Trois attributions sont possibles pour la réflexion 8, quatre pour la réflexion 9 et cinq pour les réflexions 10 et 11.

Pour les systèmes fluides et non-chiraux, tous les groupes d'espaces de symétrie non centrée sont éliminés, ce qui laisse 17 groupes d'espace cubiques parmi les 36 initiaux. La séquence des réflexions observée ici est compatible avec à la fois les groupes cubiques simples, *cs*, et les cubiques centrés, *bcc*, mais exclue totalement les cubiques faces centrés, *cfc*. En supposant un groupe simple, soit avec un réseau primitif de Bravais *P*, l'absence d'un certain nombre de réflexions ne peut pas être expliquée par les conditions des extinctions de groupes. Les groupes centrés ($Pm\bar{3}$, $Pn\bar{3}$, $Pm\bar{3}m$, $Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$) sont donc éliminés. Pour les cinq premières réflexions, la condition $h+k+l = 2n$ s'applique, indiquant une forte probabilité d'avoir un réseau cubique de type centré. Pour la réflexion 6, cette condition s'applique pour une seule des deux attributions possibles. Cette règle permet ainsi de diviser par deux ou trois le nombre de possibilité pour les réflexions 7 à 11. Le diffractogramme aux grands angles révèle peu de réflexions, ce qui suggère que les réflexions visibles correspondent à des harmoniques de plus hautes périodicités et non à un alignement à plus longue distance (Tableau 22).

Tableau 22. Réflexions des 20 (3,19, 3,54, 3,83, 4,275, 4,87, 6,47, 7,00, 9,51, 11,57, 12,32 et 15,02).

N°	20 (°)	I ^a	d (Å)	h ² +k ² +l ²	hkl ^b sans condition	hkl ^c avec h+k+l = 2n	Harmoniques hkl ^d
1	3,215	FF	27,4575	10	310	310	310
2	3,54	F	24,9373	12	222	222	222
3	3,83	M	23,0498	14	321	321	321
4	4,275	F	20,6514	18	330/411	330/411	330/411
5*	4,87	M	18,1295	22	332	332	332
				24	422	422	422
6	6,47	M	13,6493	40	620	620	620
				41	443/540/621	-	-
7	6,94	P	12,7170	46	631	631	-
				48	444	444	444
8	9,51	P	9,2919	86	655/761/921	655/761/921	-
				88	664	664	664
				89	762/843/850/922	-	-
9	11,57	P	7,6417	128	880	880	880
				129	874/881/1052/1122	-	-
				130	970/1130	970/1130	-
				131	971/1131/955	-	-
10	12,32	P	7,1781	144	884/1200	884/1200	884/1200
				145	980/1063/1210	-	-
				146	1211/974/982/1143/1150	1211/974/982/1143/1150	-
				147	777/1151	-	-
				148	1220	1220	1220
				149	982/876/1221/1070	-	-
11	15,02	P	5,8933	214	1363/1433	1363/1433	-
				216	10104/1266/1442	10104/1266/1442	10104/1266/1442
				217	1283/1096	-	-
				218	1194/1275/1370	1194/1275/1370	-
				219	1177/1355/1371	-	-

^a Intensité : FF (très forte), F (forte), M (moyen) et P (faible) ; ^b Incertitudes sur 20 à ±0,1° ; ^c Condition supplémentaire pour un réseau centré bcc ; ^d harmoniques (cf le texte).

5.7. Conclusion

La mise en place d'un nouveau type d'assemblages par chimie host-guest a révélé un fort potentiel d'exploitation. Les premiers résultats ont permis de développer les méthodes de caractérisation des complexes puis la modification structurale des rectangles a permis l'obtention d'un nouveau type de métallomésogènes. Des analyses par rayons X ont permis de caractériser la phase liquide-cristalline obtenue et de proposer un modèle pour l'organisation des métallomésogènes dans la mésophase.

Ce type d'assemblages étant nouveau, la majorité du travail a consisté à mettre en place des méthodes de caractérisation des systèmes, à la fois en UV et en RMN et d'exploitation des données obtenues, méthodes qui n'avaient pas encore été utilisées dans le laboratoire.

**6. SYNTHÈSE DE
METALLODENDRIMÈRES
ANTI-CANCÉREUX**

6.1. But du travail

Le but de ce travail est de synthétiser de nouveaux systèmes présentant des activités biologiques contre des lignées cellulaires cancéreuses. Ces composés peuvent être décrits comme une combinaison :

- d'un dendrimère, de solubilité dans les milieux biologiques et de dimensions variables,
- d'un assemblage prismatique de type arène ruthénium dans lequel vient s'encapsuler une partie du dendrimère par des interactions hydrophobes et par empilement π - π , accompagné de contre-ions. Ces cages sont solubles dans les milieux biologiques.

Utiliser des dendrimères présente plusieurs intérêts. Un effet de taille peut être observé, c'est l'effet EPR (enhanced permeability and retention effect). La solubilité du dendrimère peut aussi influencer les activités biologiques.

Ce travail a fait l'objet de deux collaborations, l'une avec le Prof. Bruno Therrien et Nicolas Barry (Unine) pour la synthèse et la caractérisation des cages et l'autre avec le Prof. Paul Dyson et le Dr Olivier Zava (EPFL) pour déterminer les activités biologiques. Ces résultats ont fait l'objet de trois publications.^[281-283]

6.2. Les métallo dendrimères en médecine

Les métaux sont employés pour soigner depuis des siècles : l'or était utilisé en Chine contre les ulcères, l'argent servait d'antibactérien dans la Rome antique.^[284] En 1978, le premier médicament contre le cancer à base de métal a été autorisé : il s'agit du *cis*-platine ou *cis*-diaminedichloroplatine(II), complexe de platine (II) de géométrie plan carré, synthétisé dès 1845 par Peyrone et connu dès 1965 pour son activité anti-proliférative.^[285] De nombreux effets secondaires sont observés dus à un manque de sélectivité, poussant de nombreux groupes à travailler dans ce domaine. Pour pallier le manque de sélectivité, les dendrimères sont un outil adapté comme cela a été vu dans la partie concernant les dendrimères hydrosolubles. La recherche de nouveaux agents anticancéreux s'est ainsi tournée vers l'utilisation des dendrimères et de nouveaux métaux. C'est le cas du ruthénium,^[286] moins toxique que le platine puisqu'il est mieux toléré par l'organisme, et tout aussi fonctionnalisable comme l'ont montré les groupes de Dyson,^[287] Keppler,^[288] Sadler,^[289] Sava,^[290] Stang,^[291] Süss-Fink^[247] et Therrien.^[292] Le ruthénium associé à des dendrimères fait également l'objet de recherches de la part de Smith et Therrien.^[293]

6.3. Synthèses des métallob dendrimères

6.3.1. Synthèses des assemblages métalliques

Deux cages de forme prismatique ont été synthétisées.

Deux clips ont été utilisés. L'un a déjà été présenté, il s'agit du composé **82**. Le schéma 40 présente la synthèse du deuxième clip, le composé **92** à partir du ruthénium *para*-cymène dimère **80** et de la 6,11-dihydroxy-5,12-naphtacènedione (dhtq).^[245]

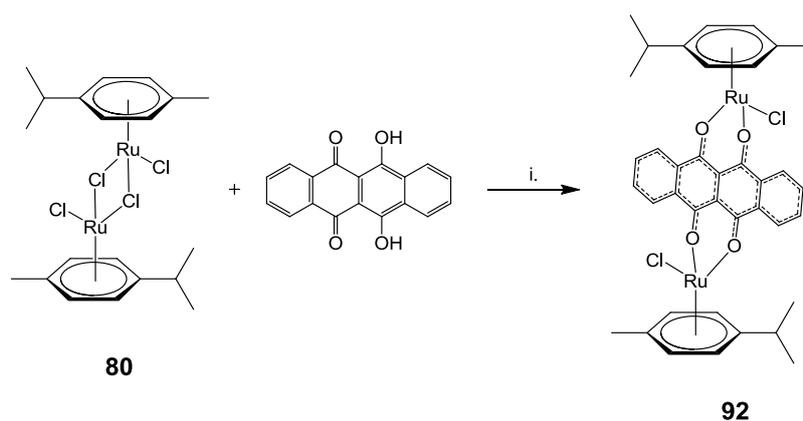


Schéma 40. CH_3COO^- , EtOH, 90°C 24h, 93%.

Les prismes sont ensuite formés en deux étapes. L'ajout d'un capteur d'halogénure sur les métalla-clips **82** et **92** permet d'enlever les ligands chlores. Le complexe intermédiaire formé, qui est une espèce chargée, adopte une configuration *syn* lors de l'ajout des panneaux 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (tpt) sous l'effet de la coordination avec les unités pyridyles. Les deux métalla-prismes **93** et **94** sont obtenus sous la forme d'un complexe hexacationique avec six contre-ions triflates (Tf).^[251-252] La synthèse de composé **93** est donnée en exemple dans le schéma 41.

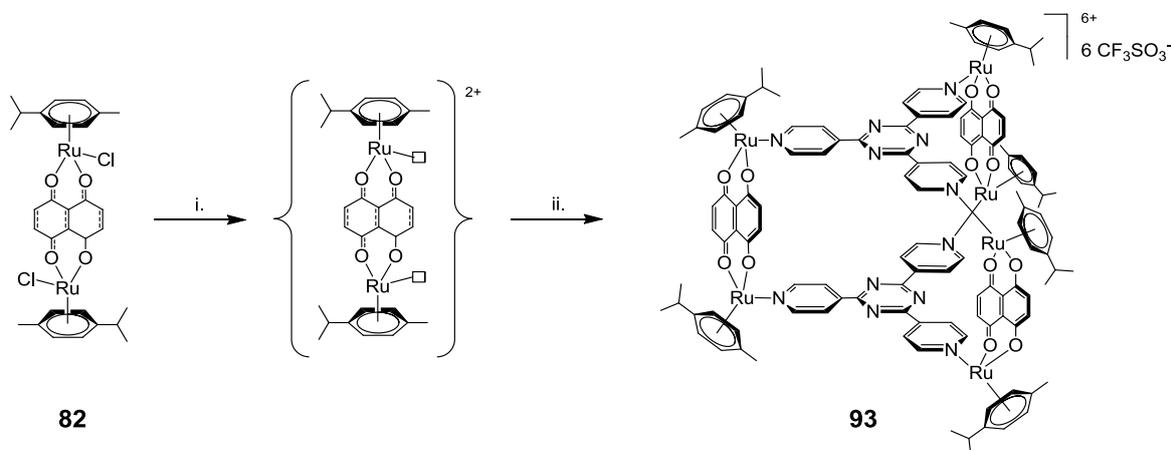


Schéma 41. i. AgCF_3SO_3 , MeOH ; ii. 2,4,6-tri(pyridine-4-yl)-1,3,5-triazine, MeOH, 60°C 24h, 80%.

Les deux cages synthétisées de formule $[\text{Ru}_6(p\text{-cymène})_6(\text{OO}\cap\text{OO})_3(\text{tpt})_2]^{6+} 6\text{Tf}^-$ ($\text{OO}\cap\text{OO} =$ 5,8-dioxydo-1,4-naphtaquinonato (donq) **93** ; 6,11-dioxydo-5,12-naphtacènedionato (dotq) **94**) sont présentées à la figure 89.

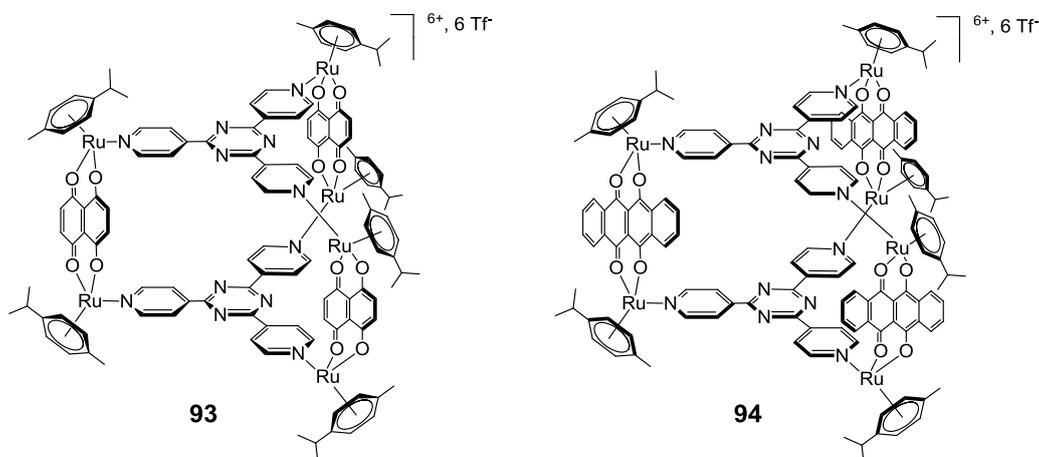


Figure 89. Représentation des cages prismatiques **93** et **94**.

6.3.2. Assemblage par chimie host-guest

L'encapsulation par chimie host-guest des dendrimères a été réalisée en fonctionnalisant le point focal de ces derniers par une unité pyrényle. Le pyrène est en effet un composé aromatique, même s'il ne suit pas la règle de Hückel, ce qui autorise son encapsulation dans la cavité du prisme.

Les systèmes host-guest ont été synthétisés à partir des deux cages **93** et **94** et des différentes générations du dendrimère poly(arylester) portant le mésogène cyanobiphényle, du dendrimère poly(benzyléther) portant les chaînes flexibles et du dendrimère polyester. L'encapsulation peut avoir lieu de deux façons : lors de la synthèse du prisme ou après la synthèse du prisme. La première méthode est préférée : un mélange de triflate d'argent et de clips **82** ou **92** est agité pendant six heures dans le méthanol puis le panneau tpt et la molécule à encapsuler sont ajoutés et la solution est agitée à 60°C pendant vingt-quatre heures avant d'être concentrée. Le résidu est repris dans le dichlorométhane, filtré pour éliminer le chlorure d'argent formé et lavé avec de l'éther diéthylique et du pentane. La synthèse générale à partir du clip **82** est présentée dans le schéma 42.

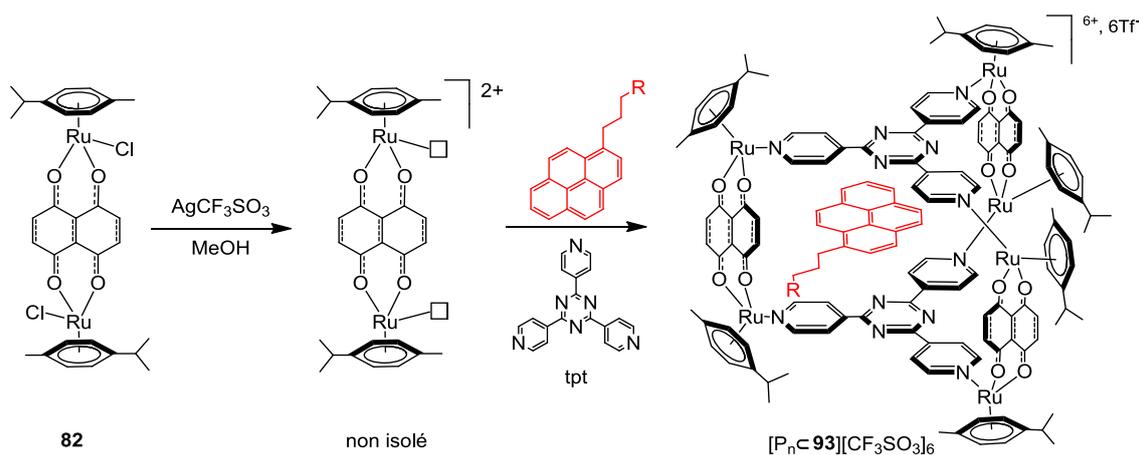


Schéma 42. Encapsulation des dérivés pyrényles dans la cage métallique 93.

Les différents complexes obtenus sont présentés dans les tableaux 23, 24, 25 et 26.

Tableau 23. Complexes prismatiques host-guest synthétisés avec les dendrimères poly(benzyléther) et le métalla-prisme 93.

Complexe	Dendrimère fonctionnalisé utilisé	Type de dendrimère	Génération du dendrimère	Prisme utilisé
95	32	Poly(benzyl ester)	1	93
96	33		2	

Tableau 24. Complexes prismatiques host-guest synthétisés avec les dendrimères poly(arylester) et le métalla-prisme 93.

Complexe	Dendrimère fonctionnalisé utilisé	Type de dendrimère	Génération du dendrimère	Prisme utilisé
97	15	Poly(aryl ester)	0	93
98	16		1	
99	18		2	

Tableau 25. Complexes prismatiques host-guest synthétisés avec les dendrimères polyester et le métalla-prisme 93.

Complexe	Dendrimère fonctionnalisé utilisé	Type de dendrimère	Génération du dendrimère	Prisme utilisé
100	42	Polyester	1-acétal	93
101	45		1-OH	
102	43		2-acétal	
103	46		2-OH	
104	44		3-acétal	
105	47		3-OH	

Tableau 26. Complexes prismatiques host-guest synthétisés avec les dendrimères polyester et le métalla-prisme 94.

Complexe	Dendrimère fonctionnalisé utilisé	Type de dendrimère	Génération du dendrimère	Prisme utilisé
106	42	Polyester	1-acétal	94
107	45		1-OH	
108	43		2-acétal	
109	46		2-OH	
110	44		3-acétal	
111	47		3-OH	

6.4. Caractérisation des métallo dendrimères

La caractérisation des systèmes host-guest s'effectue en plusieurs étapes. Il faut d'abord étudier s'il y a des interactions entre les deux molécules de départ. Si tel est le cas, il convient de déterminer si l'encapsulation a bien lieu et déterminer la stœchiométrie du système et la constante de stabilité associée.

6.4.1. Analyse par RMN

6.4.1.1. Analyse par proton

Les spectres ^1H -RMN des composés **32**, **93** et **95** sont présentés à la figure 90. Des interactions entre les deux molécules de départ sont établies sans difficulté. En effet, les signaux des protons des panneaux tpt et de la quinone subissent des déplacements chimiques (voir les lignes pointillées dans la figure). Des signaux du dendrimère fonctionnalisé présentent aussi des déplacements chimiques. C'est le cas des protons de la chaîne aliphatique du pyrène et également des protons aromatiques et aliphatiques de la partie dendritique (voir les lignes pointillées dans la figure). Il y a donc des interactions entre la partie pyrényle du dendrimère **32** et le métalla-prisme **93**. En revanche, les signaux des différents protons du *p*-cymène ne sont pas déplacés. Les signaux de la partie pyrényle ne sont plus visibles dans le système encapsulé **95** car ils sont trop élargis.

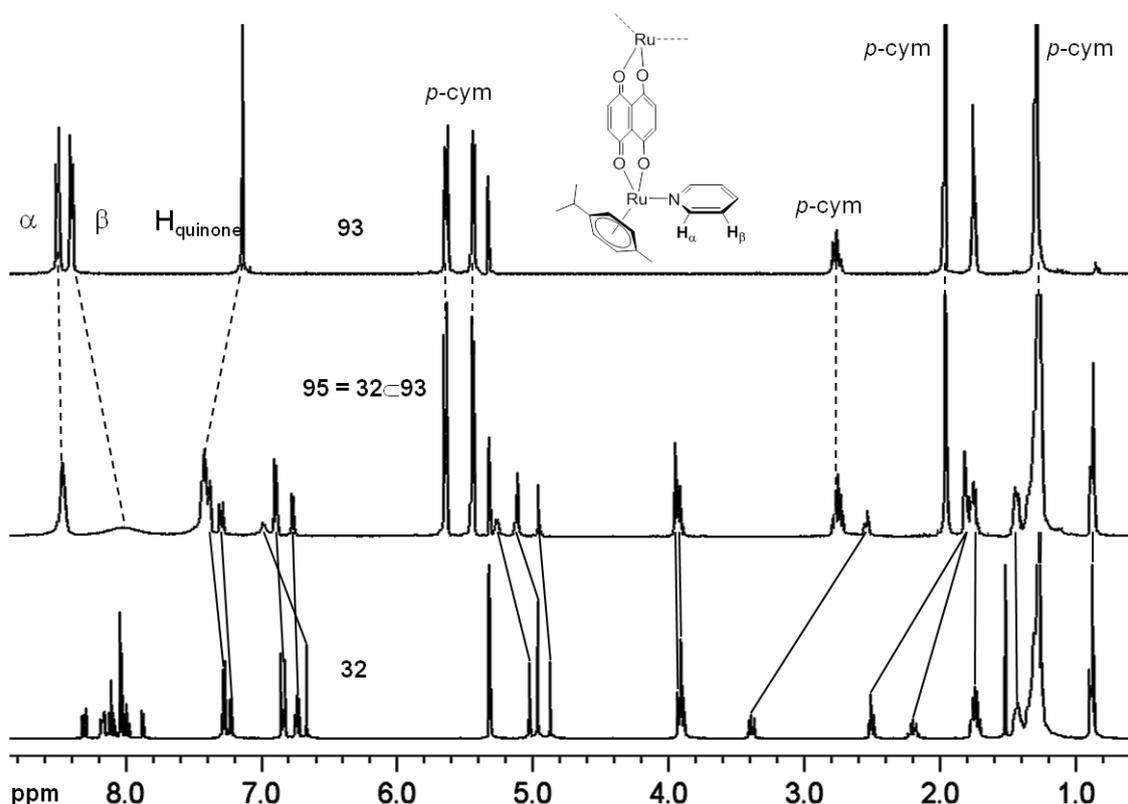


Figure 90. Spectres ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés **93** (haut), **32** (bas) et **95** (milieu).

6.4.1.2. DOSY

La DOSY^[268] (diffusion-ordered NMR spectroscopy) est un outil de RMN utile pour étudier, par exemple, les systèmes associatifs en solution.^[269] Le coefficient de diffusion dépend de la taille et de la forme des molécules, dans un solvant et à une température donnés. Pour des molécules sphériques, la loi de Stokes-Einstein permet ensuite de déterminer le rayon hydrodynamique des molécules (Equation 6).

$$r = \frac{k \times T}{6 \times \pi \times \eta \times D}$$

r : rayon de la molécule, en m

k : constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température, en K

η : viscosité dynamique, en $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$, ou $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

D : coefficient de diffusion, en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Équation 6. Equation de Stokes-Einstein.

Un exemple de DOSY est présenté pour le composé **103** à la figure 91, résultant de l'encapsulation du dendrimère polyester de deuxième génération portant les groupements alcools **46** dans le prisme **93**. Les coefficients de diffusion des deux réactifs sont mesurés seuls puis la mesure du coefficient de diffusion du complexe **103** est effectuée (Figure 91). Ce dernier est sans conteste différent de ceux obtenus pour les composés de départ, ce qui confirme l'encapsulation de la partie pyrényle du dendrimère dans la cavité du prisme.

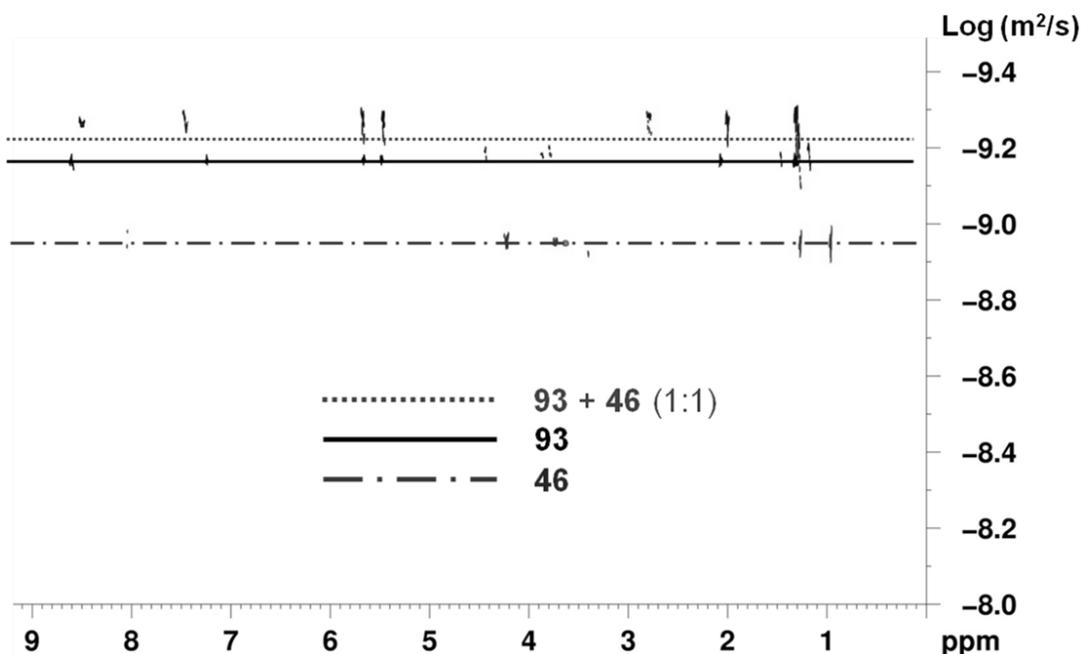


Figure 91. DOSY des composés **46**, **93** et **103** dans l'acétonitrile deutéré.

Les coefficients de diffusion sont calculés pour les systèmes host-guest **100** à **111** (Tableau 27). Les rayons de ces molécules supposées sphériques sont déterminés par la loi de Stokes-Einstein (Tableau 27).

Tableau 27. Coefficients de diffusion et rayons des composés 100 à 111 déterminés dans le DMSO ou l'acétonitrile deutéré.

Composé	100	101	102	103	104	105
D ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	5,0 ^a	5,3 ^a	7,6 ^a	5,4 ^a	5,3 ^a	1,7
r (10^{-10} m)	12,1	11,6	8,0	11,3	11,6	6,2
Composé	106	107	108	109	110	111
D ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7,9	8,7	7,9	7,9	8,3	8,3
r (10^{-10} m)	13,5	12,3	13,5	13,5	12,9	12,9

^aMesures effectuées dans l'acétonitrile.

Les coefficients de diffusion et les rayons déterminés par la loi de Stokes-Einstein mettent en évidence le fait que tous ces complexes possèdent la même géométrie en dépit des différentes générations de dendrimères. Les valeurs de rayon permettent d'établir des tendances puisque les molécules ne sont pas sphériques (Figure 92) et les valeurs de viscosité sont celles des solvants non deutérés.

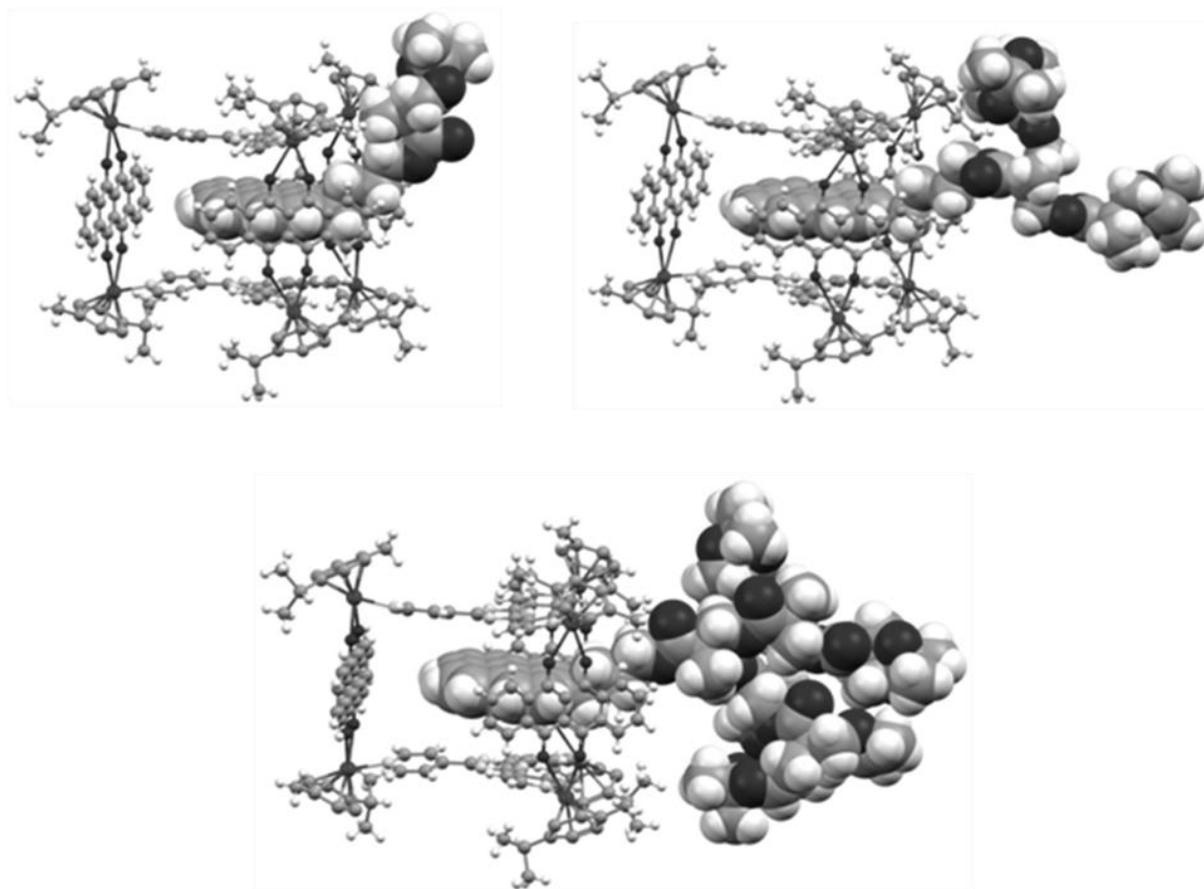


Figure 92. Simulation Hyperchem des complexes 106, 108 et 110.

6.4.1.3. Dosage RMN

L'étude des propriétés host-guest a lieu de la façon suivante : à chaque ajout de la molécule encapsulée dans une solution du rectangle, les deux solutions ayant des concentrations connues, un spectre RMN $^1\text{-H}$ est enregistré. Le déplacement chimique du signal d'un des protons de la cage est suivi au fur et à mesure du dosage (Figure 93), permettant de réaliser un graphe de ce déplacement en fonction du nombre d'équivalent de la molécule encapsulée (Figure 94). Le graphe obtenu est typique d'un système host-guest de stœchiométrie 1:1.^[270-271] Il est intéressant d'observer la légère différence entre les deux graphes obtenus pour les molécules portant l'unité pyrényle et mésogène cyanobiphényle **15** ou le dendrimère correspondant de première génération **16** : les interactions sont plus fortes entre le prisme **93** et la plus petite molécule (composé **15**).

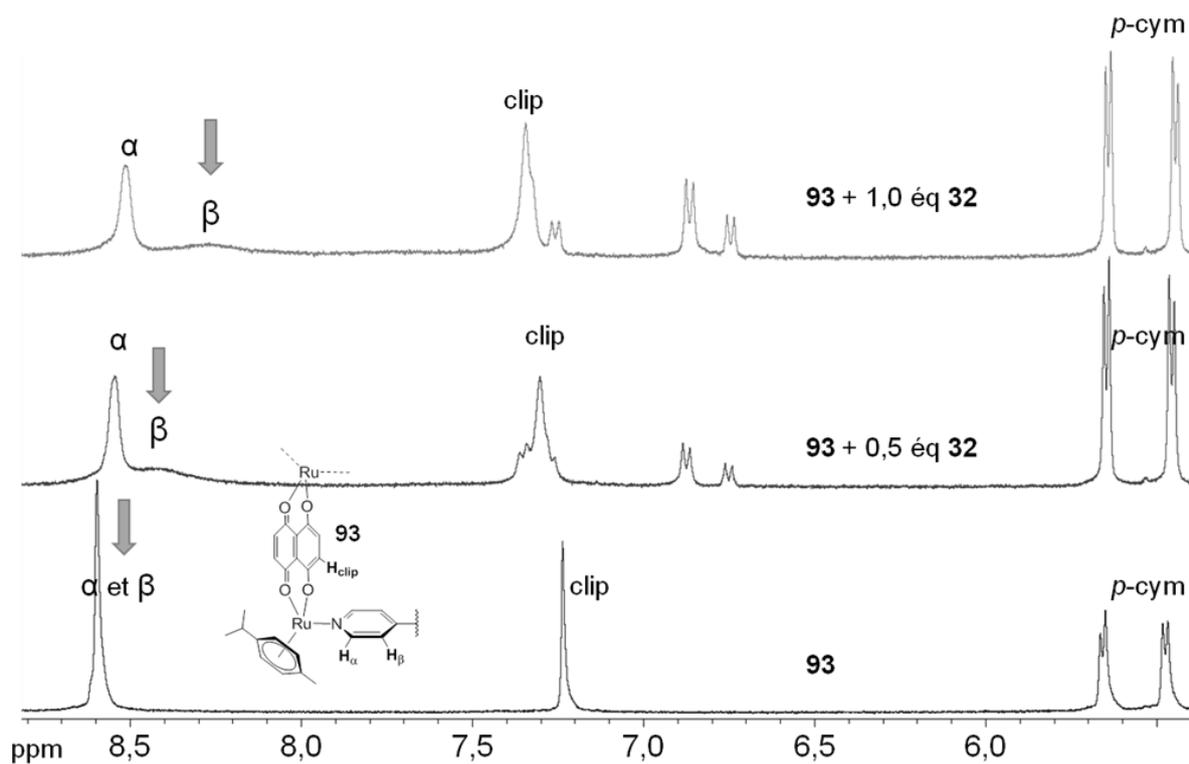


Figure 93. Dosage $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **93** par le composé **32**.

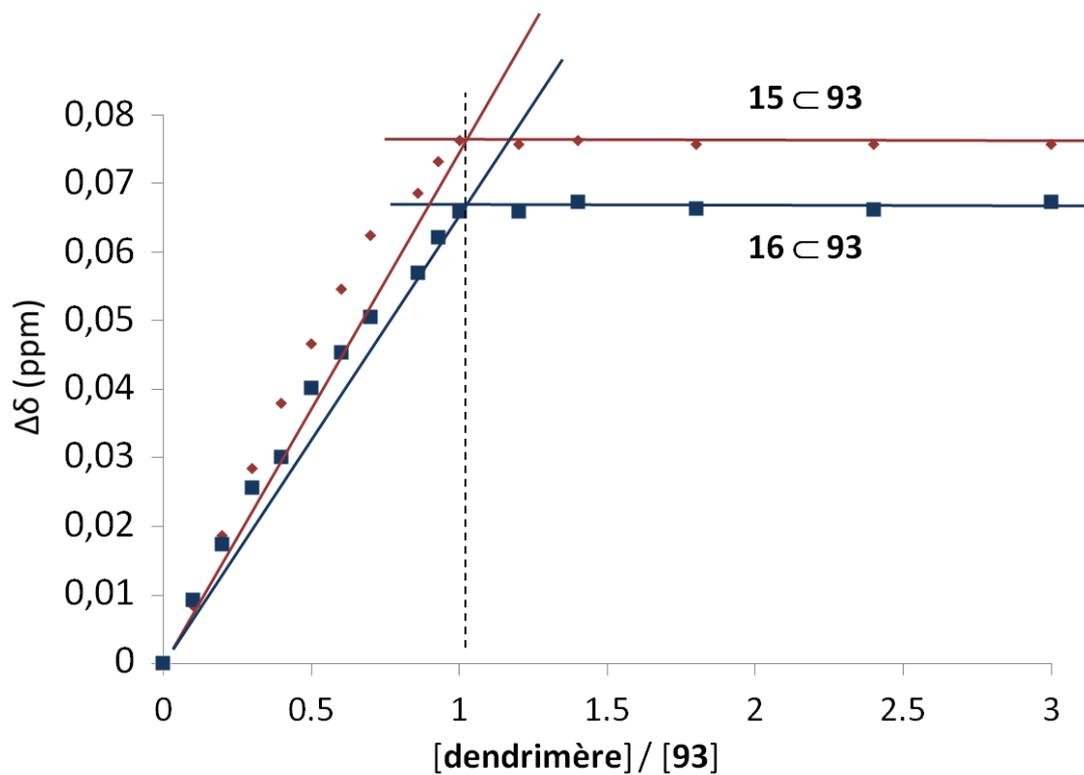


Figure 94. Déplacement chimique des protons H_{β} des panneaux tpt en fonction du ratio molaire des dendrimères **15** et **16** encapsulés dans le prisme **93**.

Enfin, en utilisant un programme de calcul non linéaire par la méthode des moindres carrés, winEQNMR2,^[272] les constantes d'association (K_a) des systèmes host-guest peuvent être calculées. Le dosage RMN n'est cependant pas possible pour tous les systèmes host-guest puisqu'il faut pouvoir suivre le déplacement chimique du signal d'un proton bien spécifique. Il arrive que ce signal, en plus de se déplacer, connaisse un élargissement tel qu'il n'est plus possible de suivre le dosage. D'autres techniques de dosage sont alors utilisées, comme les dosages par spectroscopie UV-Vis.

6.4.2. Analyse par UV-Vis

6.4.2.1. Spectres UV-Vis

L'analyse UV-Vis des cages permet de mettre en évidence certaines caractéristiques électroniques. Quatre bandes situées entre 290 et 390 nm sont caractéristiques du pyrène.^[294-297] Le complexe host-guest est caractérisé par une bande intense de haute énergie à 260 nm et une bande d'absorption centrée vers 450 nm qui correspondent au processus de transfert de charge entre le métal et le ligand.^[298] Les bandes observées entre 500 et 700 nm sont dues à la partie quinone de l'assemblage.^[245] Les spectres UV-Vis des systèmes host-guest **100**, **101**, **102**, **103**, **104** et **105** sont présentés à la figure 95 à titre d'exemple.

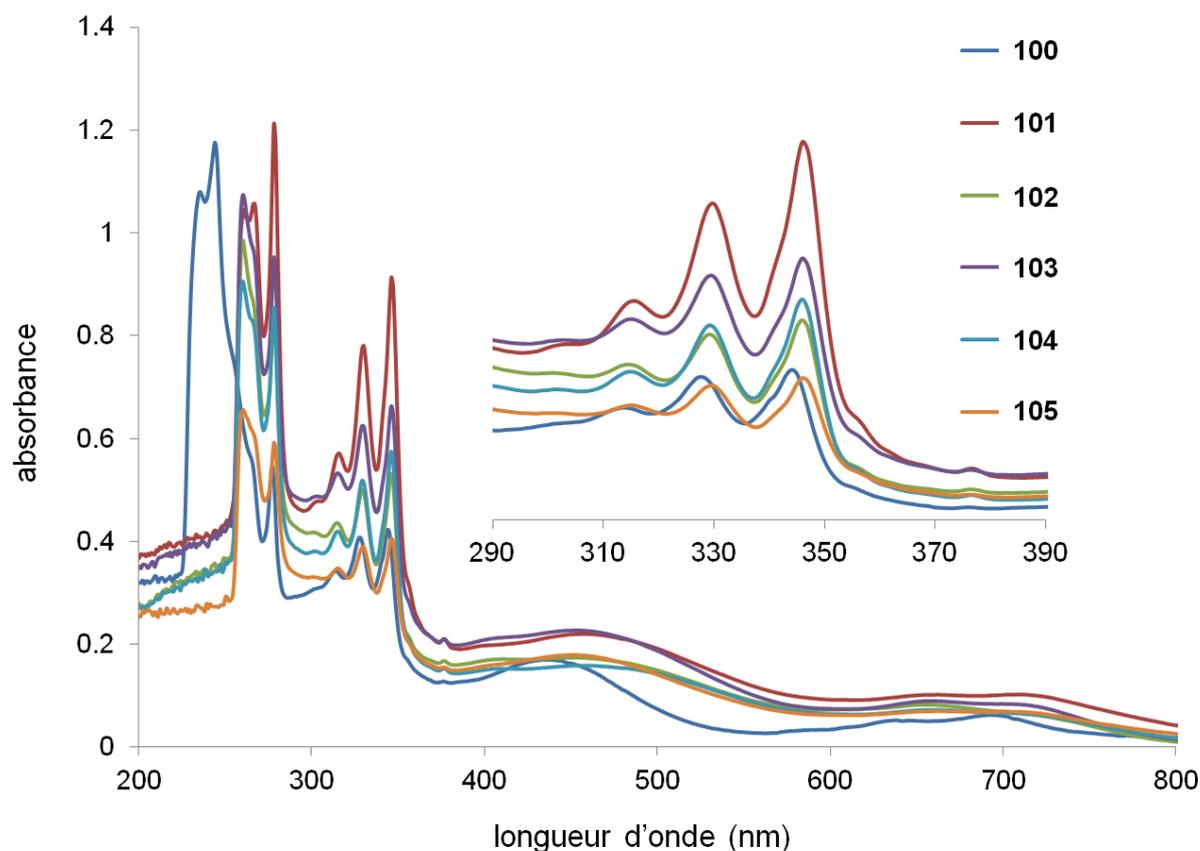


Figure 95. Spectres UV-Vis des systèmes host-guest **100**, **101**, **102**, **103**, **104** et **105** dans le DMSO à une concentration égale à 10^{-4} mol·L⁻¹.

La stabilité des systèmes est étudiée dans le milieu biologique utilisé pour la culture des cellules. Les systèmes ne montrent pas de signe de dégradation ou de perte de la molécule encapsulée même après vingt-quatre heures à 40°C. Les spectres UV-Vis des systèmes host-guest **95** et **96** après une heure ou vingt-quatre heures à 40°C dans le milieu biologique contenant 10% volumique de DMSO sont présentés à la figure 96. Les spectres UV-Vis de la cage vide **93** et des dendrimères fonctionnalisés libres **32** et **33** sont également présentés dans cette figure.

Les différents spectres UV-Vis permettent également d'observer que l'absorbance des bandes caractéristiques de la partie pyrényle augmente fortement lorsque les dendrimères sont encapsulés. Par exemple, le coefficient d'extinction molaire de la bande à 316 nm du composé **47** est égal à $10700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et atteint la valeur de $34000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour ce dendrimère encapsulé dans la cage **93**. Cette augmentation des coefficients d'extinction molaire des bandes dues à la partie pyrényle indique une synergie des absorptions électroniques du prisme métallique et du dérivé pyrényle, typique des systèmes host-guest contenant du pyrène.^[299]

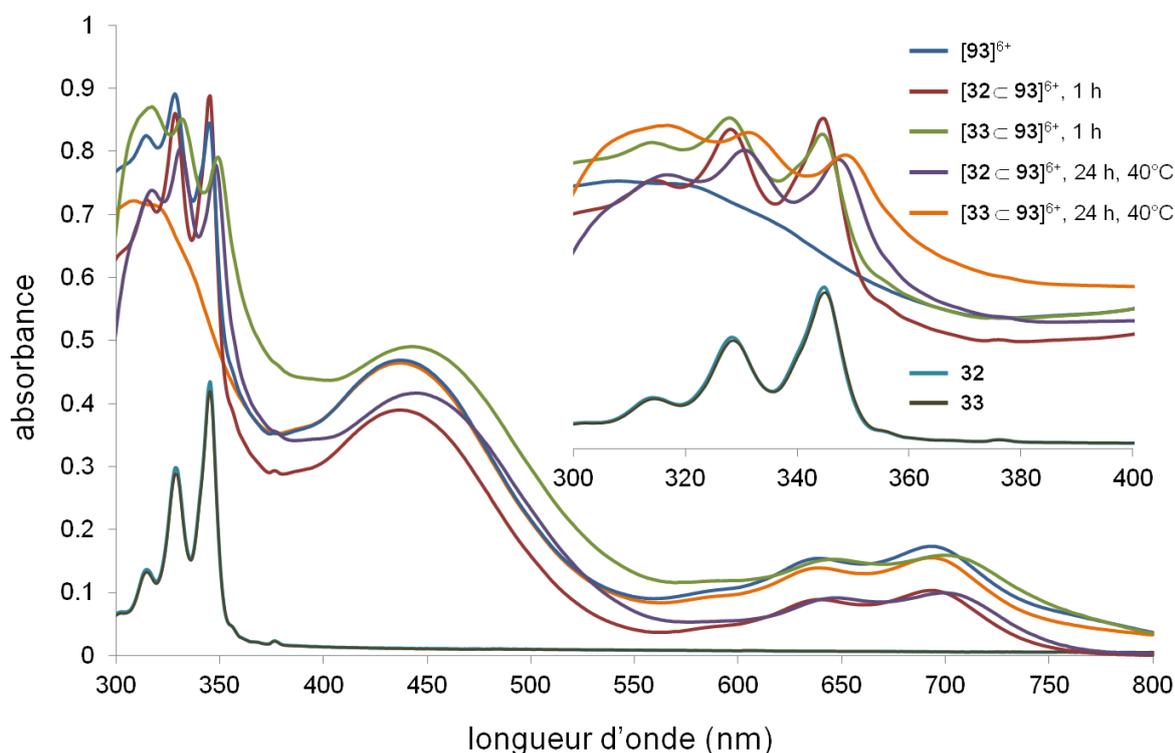


Figure 96. Spectres UV-Vis de la cage **93**, des systèmes host-guest **95** et **96** dans le milieu biologique à une concentration de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des dendrimères fonctionnalisés **32** et **33** dans le dichlorométhane à la même concentration.

6.4.2.2. Dosage UV-Vis

i. Détermination de la constante d'association par l'équation de Rose & Drago

L'étude des propriétés host-guest a lieu de la façon suivante : à chaque ajout de la molécule encapsulée dans une solution du rectangle, les deux solutions ayant des concentrations

connues, un spectre UV-Vis est réalisé. La constante d'association est calculée en appliquant l'équation de Rose & Drago (Equation 7).^[300] En pratique, une série de solutions avec différentes couples de concentrations en dendrimère et en cage {[H];[G]} est préparée. Une fois les spectres enregistrés, les courbes du coefficient d'extinction molaire de la solution $\Delta\epsilon_{HG}$ en fonction de $1/K$ sont tracées pour des valeurs arbitraires de K jusqu'à trouver le point d'intersection de ces courbes.

$$\frac{1}{K} = \frac{l \times \Delta\epsilon_{HG} \times [H^{\circ}] \times [G^{\circ}]}{\Delta A} - [H^{\circ}] - [G^{\circ}] + \frac{\Delta A}{l \times \Delta\epsilon_{HG}}$$

l : longueur de la cellule $\Delta\epsilon_{HG}$: coefficient d'extinction molaire de la solution

$[H^{\circ}]$ et $[G^{\circ}]$: concentrations initiales en host et guest

ΔA : absorbance de la solution, déduction faite de l'absorbance initiale en host

Équation 7. Equation de Rose & Drago.

Cette méthode est utilisée pour déterminer les constantes d'association des complexes **95** à **99**. Nous avons ensuite cherché une autre méthode pour déterminer la constante d'association qui ne soit pas linéaire, ceci afin d'obtenir des résultats plus fiables.

ii. Détermination de la constante d'association par une méthode non linéaire

L'étude des interactions entre l'unité pyrényle et la cage a lieu de la façon suivante : à chaque ajout de la molécule invitée dans une solution du prisme, les deux solutions ayant des concentrations connues, un spectre UV-Vis est réalisé. La concentration en prisme dans la cuve reste constante tout au long de l'expérience pour éviter une erreur due à des changements de concentration. En pratique, la solution contenant le dendrimère contient également du prisme à la même concentration que celle de la solution de prisme seul. L'intensité de l'absorbance à différentes longueurs d'onde est suivie (Figure 97), permettant de déterminer par un programme de calcul non linéaire développé par Thordarson^[274] utilisant le logiciel MatLab les constantes d'association (K_a) des différents systèmes.

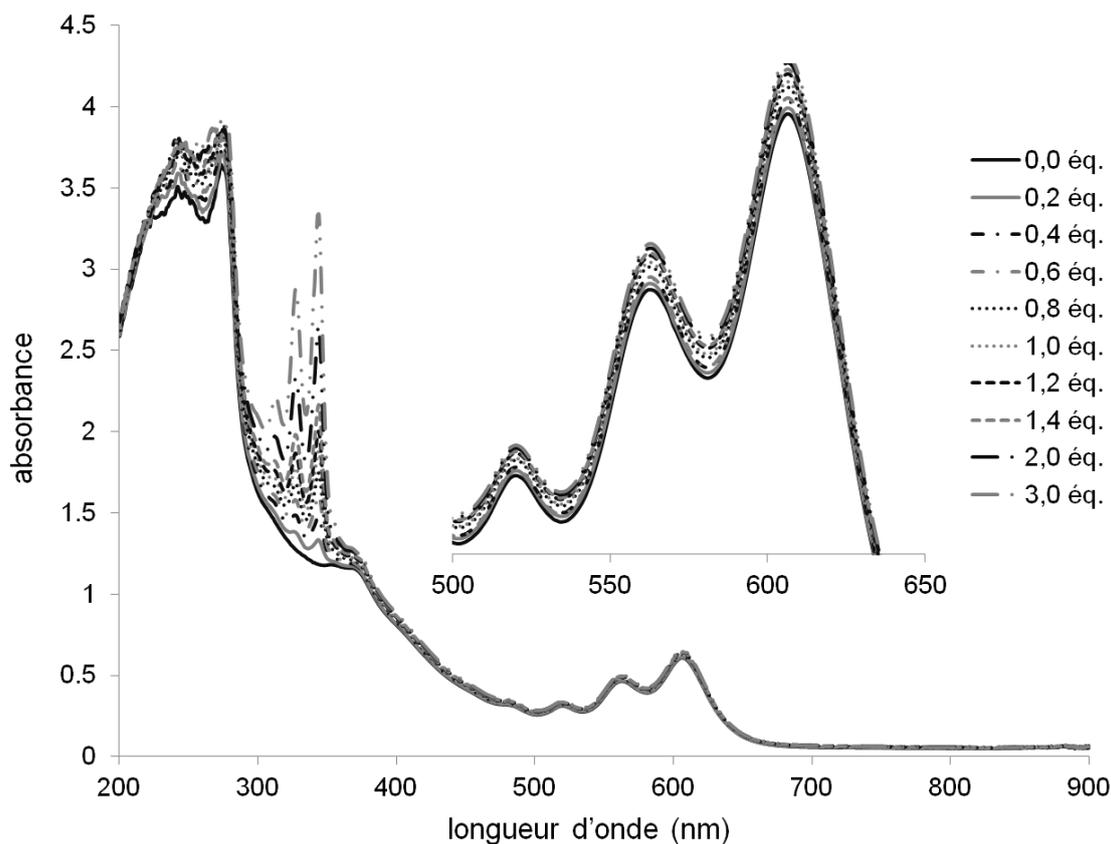


Figure 97. Spectres UV-Vis du dosage de la cage **94** (concentration de 10^{-4} mol·L⁻¹) par le dendrimère fonctionnalisé **43** dans le dichlorométhane à 21°C.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer les constantes d'association des complexes **100** à **111**.

6.4.3. Constantes d'association obtenues

Les constantes d'association des complexes **95** à **111** sont présentées dans le tableau 28 ci-dessous. Les valeurs obtenues, élevées, indiquent une affinité forte entre les deux composantes de tous les systèmes host-guest synthétisés.

Tableau 28. Constantes d'association obtenues pour les complexes 95 à 111, déterminées par dosage ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 21°C , concentration des cages 93 et 94 à $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et par dosage UV-Vis (CH_2Cl_2 , mêmes températures et concentrations).

Entrée	Complexes	Dendrimère utilisé	K_a [10^4 M^{-1}]	
			RMN	UV
1	95	PBE-G1	4,2	4,9
2	96	PBE-G2	3,5	3,9
3	97	PAE-G0	4,1	7,8
4	98	PAE-G1	1,9	2,7
5	99	PAE-G2	n.d.	0,8
6	100	PE-G1-Ac	9,5	n.d.
7	101	PE-G1-OH	0,5	0,5
8	102	PE-G2-Ac	1,5	n.d.
9	103	PE-G2-OH	n.d.	0,6
10	104	PE-G3-Ac	13,1	n. d.
11	105	PE-G3-OH	n.d.	0,6
12	106	PE-G1-Ac	2,0	0,4
13	107	PE-G1-OH	9,6	1,7
14	108	PE-G2-Ac	0,5	n.d.
15	109	PE-G2-OH	n.d.	3,3
16	110	PE-G3-Ac	0,2	n.d.
17	111	PE-G3-OH	n.d.	6,2

n.d. : valeur non déterminable ; PBE : poly(benzyléther) ; PAE : poly(arylester) ; PE : polyester ; G0 : mésogène ; G1 : première génération ; G2 : deuxième génération ; G3 : troisième génération ; Ac : acétal.

Il est intéressant de constater que pour les dendrimères non solubles dans l'eau, plus la génération augmente et plus la constante d'association obtenue dans le dichlorométhane diminue (entrées 1 et 2 ; 3 à 5 ; 12, 14 et 16). En effet, la partie pyrényle du dendrimère est de moins en moins accessible pour l'encapsulation en raison de l'encombrement stérique ou du repliement des molécules en solution. En revanche, pour les constantes d'association obtenues dans le DMSO, la tendance est opposée : plus la génération du dendrimère augmente et plus la constante d'association augmente également (entrées 7, 9 et 11 ; 13, 15, 17). Ce deuxième résultat peut certainement être expliqué par le caractère de plus en plus soluble de ces molécules.

6.5. Propriétés biologiques

Les propriétés biologiques des complexes **95** à **111** sont présentées dans les quatre tableaux suivants :

- tableau 29 : prismes vides et cis-platine
- tableau 30 : dendrimère poly(benzyléther) et complexes host-guest correspondants
- tableau 31 : dendrimère poly(arylester) et complexes host-guest correspondants
- tableau 32 : dendrimère polyester et complexes host-guest correspondants.

Les valeurs d' IC_{50} obtenues correspondent à la concentration requise en composé pour inhiber 50% de la viabilité des cellules.

Tableau 29. Valeurs d' IC_{50} obtenues pour le cis-platine et les prismes vides 93 et 94.

Entrée	Composés	IC_{50} [μ M]	
		A2780	A2780cisR
1	93	3,1	4,6
2	94	4,1	6,5
3	cis-platine	1,6	8,6

Ce premier tableau permet de relever plusieurs points importants. Les cytotoxicités des cages envers les deux lignées de cellules sont similaires, ce qui n'est pas le cas pour le cis-platine. Un mode d'action différent peut donc être envisagé.^[301] Les deux cages ne présentent pas la même cytotoxicité. Cette différence peut s'expliquer par la différence de solubilité des deux prismes. En effet, le prisme **94** a été observé comme moins soluble au cours des différentes réactions.

Tableau 30. Valeurs d'IC₅₀ obtenues pour les composés poly(benzyléther) 32, 33, 95 et 96.

Entrée	Composés	IC ₅₀ [μM]	
		A2780	A2780cisR
4	32	n.d.	n.d.
5	33	n.d.	n.d.
6	95	2,4	2,9
7	96	2,5	3,2

n.d. : valeur non déterminable

L'activité biologiques des dendrimères poly(benzyléther) n'a pas pu être testée en raison du manque de solubilité dans l'eau des composés.

Obtenir des IC₅₀ plus faibles pour les systèmes encapsulés que pour la cage seule (entrées 6 et 7 et entrée 1) montre que le système host-guest utilisé permet de délivrer des molécules hydrophobes de haut poids moléculaire dans les cellules cancéreuses. En effet, si la molécule encapsulée était libérée dans le milieu extracellulaire, des IC₅₀ identiques à celles de la cage vide auraient dues être obtenues, ce qui n'est pas le cas ici.

Tableau 31. Valeurs d'IC₅₀ obtenues pour les composés poly(arylester) 15, 16, 18 et 97 à 99.

Entrée	Composés	IC ₅₀ [μM]	
		A2780	A2780cisR
8	15	n.d.	n.d.
9	16	n.d.	n.d.
10	18	n.d.	n.d.
11	97	0,4	0,5
12	98	2,2	2,4
13	99	2,6	2,8

n.d. : valeur non déterminable

L'activité biologique des dendrimères poly(arylester) n'a pas pu être testée en raison du manque de solubilité dans l'eau des composés. Comme précédemment, l'encapsulation des dendrimères fonctionnalisés perdure au moins jusqu'à l'entrée dans la cellule puisque les IC_{50} obtenues sont meilleures pour les systèmes host-guest que pour le prisme vide (entrées 11 à 13 et entrée 1).

Ces systèmes host-guest ont été testés en espérant observer un effet dû aux dimensions du dendrimère (Figure 98).



Figure 98. Simulation Hyperchem des systèmes host-guest 97 (en haut à gauche), 98 (en haut à droite) et 99 (en bas). Les contre-ions ont été omis pour une meilleure clarté.

Plus le dendrimère poly(arylester) est petit et plus l'activité biologique est meilleure (entrées 11, 12 et 13). Cet effet peut être expliqué par une meilleure pénétration dans la cellule des molécules plus petites qui sont un peu moins hydrosolubles que les molécules plus grandes.

Tableau 32. Valeurs d'IC₅₀ obtenues pour les composés polyester 42 à 47 et 100 à 111.

Entrée	Composés	IC ₅₀ [μM]	
		A2780	A2780cisR
14	42	n.d.	n.d.
15	45	n.d.	n.d.
16	43	n.d.	n.d.
17	46	5,9	7,4
18	44	n.d.	n.d.
19	47	8,7	8,7
20	100	1,2	0,9
21	101	1,4	0,9
22	102	0,3	0,2
23	103	2,0	1,3
24	104	0,7	0,8
25	105	0,7	0,8
26	106	2,1	1,6
27	107	0,8	2,2
28	108	1,9	0,9
29	109	4,1	1,9
30	110	1,1	1,5
31	111	1,5	1,5

n.d. : valeur non déterminable

L'activité biologique des dendrimères polyester portant des fonctions acétals n'a pas pu être déterminée en raison de l'absence de solubilité de ces composés dans les milieux aqueux. Les deux dendrimères solubles dans l'eau présentent des IC_{50} du même ordre de grandeur que celle du cis-platine (entrées 17, 19 et 1). La cytotoxicité du dendrimère de deuxième génération **46** est plus intéressante que celle du dendrimère de troisième génération **47** (entrées 17 et 19). Cette différence peut s'expliquer par la meilleure solubilité du premier composé observée expérimentalement dans les milieux aqueux.

Les dérivés pyrényles encapsulés dans la cage **93** sont légèrement plus toxiques que ceux encapsulés dans la cage **94** (entrées 20 et 26 par exemple). Cette caractéristique a déjà été observée pour les deux prismes vides (entrées 1 et 2).

Contrairement aux complexes avec les dendrimères poly(benzyléther) et poly(arylester), la cytotoxicité des complexes avec les dendrimères polyester n'est pas équivalente à celle des cages vides. En effet, la combinaison des deux éléments du système permet d'obtenir un système beaucoup plus actif que les éléments pris seuls (entrées 1, 16 et 22 par exemple). Le dendrimère a donc un rôle actif dans l'inhibition de la viabilité des cellules.

Le complexe le plus actif est le composé **102** (entrée 22). Le dendrimère utilisé n'est cependant pas celui qui respecte le plus la règle établie par Lipinski,^[302] puisque son logP est supérieur à 5 (8,39 calculé par simulation^[303]) et sa masse molaire est supérieure à 500 (703 $g \cdot mol^{-1}$). En revanche, il possède moins de cinq liaisons H-O ou H-N et 10 atomes accepteurs de liaisons hydrogènes.

6.6. Conclusion

Les assemblages composés d'un prisme arène ruthénium et d'un dendrimère fonctionnalisé par une unité pyrényle possèdent de nombreux atouts. Les propriétés anticancéreuses de ces complexes ont été étudiées sur deux lignées cellulaires. Les premiers dendrimères encapsulés ont permis de démontrer l'existence de complexes host-guest de stœchiométrie 1:1. De nombreuses méthodes de caractérisation ont été menées, avec une évolution vers des méthodes plus fiables. Une fois les procédés de caractérisation mis en place, nous nous sommes tournés vers des dendrimères plus solubles et biodégradables, ceci afin d'augmenter l'efficacité des systèmes formés.

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7.1. Conclusions

Ce travail de doctorat est articulé autour d'une thématique : concilier des assemblages métalliques avec des dendrimères. Pour cela, trois voies ont été explorées : la synthèse de nanoparticules d'or liquides-cristallines par réaction de métathèse croisée, la synthèse de métallomésogènes et la synthèse de nouveaux composés anticancéreux par chimie host-guest.

La première partie de ce doctorat a consisté à utiliser la réaction de métathèse croisée pour former dans un premier temps des dendrimères Janus liquides-cristallins puis selon la même méthodologie obtenir des nanoparticules d'or mésomorphes. Le premier objectif a été atteint puisque sept dendrons fonctionnalisés par des oléfines et cinq dendrimères symétriques ou Janus ont été synthétisés. Trois de ces composés présentent un comportement liquide-cristallin en accord avec les structures utilisées. Deux autres présentent une phase non identifiable par DSC et POM qui pourrait être une phase cubique en raison de la structure utilisée. Enfin, un des composés Janus présente une mésophase non identifiée qui paraît être de nature lamellaire. Ces résultats nous ont permis d'étudier l'influence de la fonction acrylate sur les propriétés mésomorphes qui s'avère ne pas jouer de rôle dans l'organisation supramoléculaire dictée par les mésogènes. Le deuxième objectif n'a pas pu être atteint. La synthèse du ligand thiol-oléfine a été extrêmement difficile et il n'a pas été possible de le purifier totalement. La synthèse de nanoparticules d'or entourées de ligands thiols non fonctionnalisés et l'échange de ligands se sont déroulés sans difficulté majeure. En revanche, effectuer la réaction de métathèse croisée entre les nanoparticules d'or et des dendrons s'est révélé impossible. Fonctionnaliser des nanoparticules d'or pour les rendre liquides-cristallines n'a donc pas été réalisable.

La deuxième partie de ce doctorat a permis d'obtenir une nouvelle famille de métallomésogènes. Les métaux ne sont incorporés ni dans la structure dendritique ni dans les contre-ions : des cages rectangulaires organométalliques à base de ruthénium ont permis d'encapsuler des dendrimères liquides-cristallins fonctionnalisés au niveau du point focal par une unité pyrényle. Trois rectangles ont été synthétisés par modification de l'arène ou du contre-ion pour apporter plus de flexibilité *via* l'ajout de chaînes aliphatiques. Ces modifications structurales ont été déterminantes puisqu'elles ont permis d'obtenir des propriétés liquides-cristallines pour deux complexes. Une mésophase de nature cubique a été observée et présente deux réseaux infinis enchevêtrés et séparés par une surface minimale en énergie. Ce résultat montre que l'influence de la cage organométallique et de ses contre-ions est déterminante puisque les dendrimères utilisés présentent des mésophases lamellaires.

De plus, les propriétés liquides-cristallines des dendrimères fonctionnalisés par une unité pyrényle ont été étudiées et montrent une influence de cette unité qui permet des interactions faibles différentes de celles observées pour des fonctions polaires. Les mésophases obtenues restent de même nature alors que les températures de transition subissent des variations assez importantes.

Enfin, la dernière partie de ce doctorat a permis de développer de nouveaux actifs anticancéreux testés sur les lignées cellulaires A2780 et A2780cisR. Pour cela, différents dendrimères possédant une unité pyrényle au niveau du point focal ont été encapsulés par chimie host-guest dans des cages prismatiques organométalliques à base de ruthénium. Ces cages sont suffisamment solubles dans les milieux cellulaires pour s'y déplacer et pénétrer dans les cellules. Dix-sept systèmes host-guest ont été synthétisés et caractérisés avant d'être testés. Pour les complexes encapsulant des dendrimères non solubles, des résultats comparables à ceux des cages vides sont observés. En revanche, les complexes encapsulant les dendrimères solubles et biodégradables sont jusqu'à dix fois plus actifs que les cages vides.

7.2. Perspectives

Le chapitre 4 a montré les premiers dendrimères symétriques ou Janus synthétisés à partir de deux dendrons par métathèse croisée. Il serait intéressant de synthétiser un dendron à partir de cette réaction (Schéma 43).

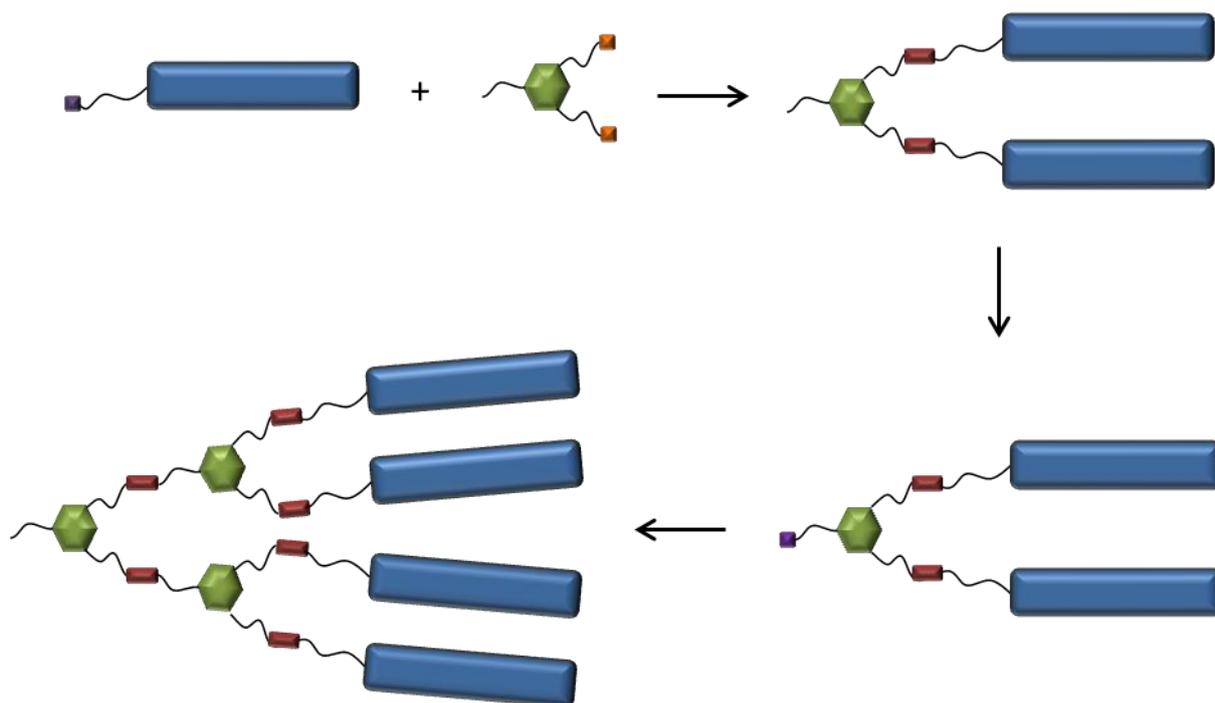


Schéma 43. Représentation schématique de la construction d'un dendron par réaction de métathèse croisée.

Le chapitre 3 a montré l'influence de l'unité pyrényle sur le comportement mésomorphe des dendrimères. Il serait intéressant de synthétiser des dendrimères symétriques ou Janus possédant une unité poly-aromatique à deux bras (anthracène^[304] ou pyrène^[305]) ou quatre bras (pérylène^[306] ou pyrène^[307]) et d'étudier les modifications de l'organisation supramoléculaire qu'entraînerait cette rigidité (Figure 99).

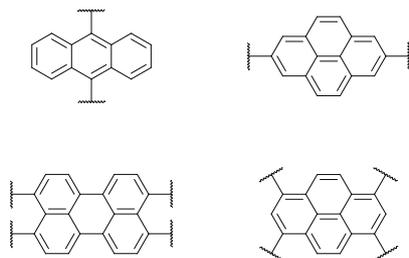


Figure 99. Unités poly-aromatique à deux (en haut) et quatre (en bas) bras.

Développer une nouvelle famille de métallomésogènes basée sur l'encapsulation de dendrimères liquides-cristallins dans une cage organométallique serait une perspective intéressante. Plusieurs approches sont possibles :

- changer le dendrimère encapsulé en gardant une unité poly-aromatique à un bras,
- fonctionnaliser l'arène^[308] par un promoteur liquide-cristallin,
- fonctionnaliser le contre-ion par un promoteur liquide-cristallin.

Une unité poly-aromatique à plusieurs bras fonctionnalisée par des dendrimères liquides-cristallins pourrait également être encapsulée dans les cages organométalliques présentées dans les chapitres 5 et 6 (Figure 100). L'encapsulation par chimie host-guest n'étant certainement plus envisageable, il faudrait alors la réaliser lors de la synthèse de l'assemblage organométallique.

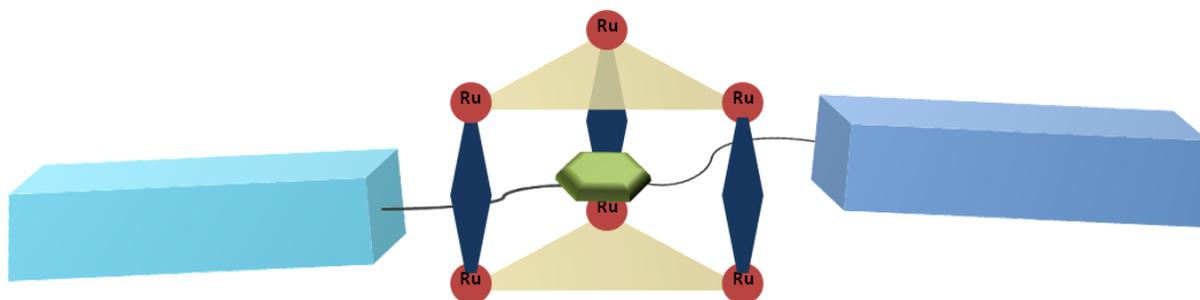


Figure 100. Encapsulation d'une unité poly-aromatique dans une cage prismatique. Les contre-ions sont omis.

8. PARTIE EXPERIMENTALE

8.1. Réactifs, gaz et solvants

8.1.1. Réactifs

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité
Acétate d'hydrazonium		Aldrich	97%
Acétate de sodium		Aldrich	-
Acide 10-undécénoïque		Riedel-de-Haën	98%
Acide 1-pyrènebutyrique		Aldrich	98%
Acide 2,2'-bis(hydroxyméthyl)-propionique		Fluka	97%
Acide 4-hydroxybenzoïque		Fluka	≥ 99%
Acide 5-hydroxyisophtalique		Aldrich	97%
Acide acétique glacial		Carlo Erba	99,9%
Acide acrylique anhydre		Aldrich	99%
Acide chlorhydrique	HCl	Reactolab	32%
Acide <i>para</i> -toluènesulfonique	APTS	Aldrich	98,5%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Reactolab	96%
Acide tetrachloroaurique	HAuCl ₄	Aldrich	≥ 99,9%
1,2-Bis-(4-pyridyl)éthylène	bpe	Aldrich	97%
1-Bromododécane		Acros	98%
11-Bromoundécène		Fluorochem	98%
Bromure de benzyle		Fluka	98%
Bromure de tetraoctylammonium	TOAB	Fluka	≥ 98%
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Fluka	Technique
Catalyseur de Grubbs de 2 ^{ème} génération		Aldrich	-
Chlorure de sodium	NaCl	Fluka	Technique
Chlorure de thionyle	SOCl ₂	Fluka	≥ 99%
1,10-Décane-1,10-diol		Fluka	≥ 95%
Décane-1-thiol		Aldrich	96%
9-Décène-1-ol		Aldrich	97%
Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	≥ 99%
6,11-Dihydroxy-5,12-naphtacènedione	Dhtq	Aldrich	96%
5,8-Dihydroxy-1,4-naphtoquinone	Dhnq	Aldrich	Technique
3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%

2,2'-Diméthoxypropane		Fluka	96%
4-Diméthylaminopyridine	DMAP	Acros	99%
2,6-Di- <i>tert</i> -butylpyridine	DTBP	Acros	97%
Dodécane-thiol		Acros	98%
Ether couronne	18C6	Acros	99%
Ether monobenzyle d'hydroquinone		Fluka	≥ 99%
Fluorure de tetrabutylammonium	TBAF	Aldrich	98%
Gallate de méthyle		Fluka	≥ 98%
Hexaméthyl-disilthiane		Aldrich	Synthesis grade
1,6-Hexanediol diacrylate		Alfa Aesar	99%
Hydrogencarbonate de sodium	NaHCO ₃	Fluka	Technique
4-Hydroxybenzoate de méthyle		Fluka	≥ 99%
4-Hydroxybutyl acrylate		Aldrich	90%
4-Hydroxy-4'-cyanobiphényle		Aldrich	97%
Hydroxyde de potassium	KOH	Fluka	Purum
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	>97%
Hydruure de lithium et d'aluminium	LiAlH ₄	Aldrich	≥ 97%
Laurylsulfate d'ammonium		Aldrich	30% dans l'eau
<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide	EDC	Fluka	≥ 97%
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	>99%
Palladium(0) sur charbon actif	Pd/C	Fluka	10% Pd
α-Phellandrène		Aldrich	-
1-Phénylnonane		Aldrich	96%
1-Pyrènebutanol		Aldrich	99%
4-Pyrrolidinopyridine	4-ppy	Fluka	> 98%
Sodium métallique	Na		
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Fluka	Technique
<i>Tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane	TBDMSCl	Acros	98%
Tetrafluoroborate de zinc hydraté	Zn(BF ₄) ₂ 6·7 H ₂ O	Aldrich	-
Tetrahydroborate de sodium	NaBH ₄	Acros	99%
Thioacétate de potassium		Aldrich	98%
Thiourée		Riedel-de Haën	≥ 98,5%
Tribromure de phosphore	PBr ₃	Aldrich	99%
Trichlorure de ruthénium hydraté	RuCl ₃ , x H ₂ O	Johnson Matthey	-
Triéthylamine	Et ₃ N	Acros	99%

Trifluorométhanesulfonate d'argent AgTf Aldrich $\geq 99\%$

8.1.2. Gaz

L'argon (type 46), l'azote (type 45), l'ammoniac et l'hydrogène (technique, 99,99%) sont fournis par la société Carbagas.

8.1.3. Solvants

Les solvants utilisés pour les réactions, extractions et chromatographies sont de qualité technique et sont distillés à l'évaporateur rotatif avant utilisation sauf indication contraire.

8.1.3.1. Solvants distillés

Acétate d'éthyle : Thommen Furler

Acétone : Thommen Furler

Acétonitrile : Acros, p.a.

Dichlorométhane : Acros, stabilisé avec de l'aniline

Ethanol : Acros, p.a.

Ether diéthylique : VWR, technique

Heptane : Reactolab

Isopropanol : Reactolab, 99,9%

Ether de pétrole : Reactolab, puriss

Méthanol : Acros, p.a.

N,N'-Diméthylformamide : Acros, p.a.

Diméthylsulfoxyde : Acros, p.a.

Tetrahydrofurane : VWR, 100%

Toluène : Thommen Furler

8.1.3.2. Solvants séchés

Acétone : distillé sur K_2CO_3

Dichlorométhane : préséché sur $CaCl_2$ puis distillé sur P_2O_5

Ether diéthylique : distillé sur NaH

Tétrahydrofurane : préséché sur KOH puis distillé sur K/benzophénone

8.1.3.3. Solvants deutérés

$CDCl_3$: Cambridge Isotope Laboratories, D : 99,8%

CD_2Cl_2 : Cambridge Isotope Laboratories, D : 99,9%

CD_3CN : Cambridge Isotope Laboratories, D : 99,8%

D₂O : Cambridge Isotope Laboratories, D : 99,9%

DMSO-d₆ : Cambridge Isotope Laboratories, D : 99,9%

8.2. Techniques expérimentales

8.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies sur couches minces sont réalisées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F254 avec indicateur de fluorescence.

8.2.2. Chromatographie sur colonne (CC)

Les chromatographies sur colonne sont effectuées à l'aide de gel de silice Brunschwig 0,063-0,200 mm ou 0,040-0,063 mm. Pour les produits UV actifs, un détecteur UV Detector K-2000 Knauer muni d'un traceur Kipp et Zonen est utilisé.

8.2.3. Ultrafiltration

Les purifications par ultrafiltration sont effectuées au moyen d'un système Millipore Solvent-Resistant Stirred Cells et de membranes en cellulose régénérée (76 mm, 10 et 30 kDa). Un flux d'azote de 0,6 bar est appliqué.

8.2.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectromètre Brüker AMX-400 (400 et 100 MHz) ou un Brüker Avance-400 pour toutes les analyses mono et bidimensionnelles. Le standard interne correspond aux solvants résiduels non deutérés : CDCl₃ ($\delta = 7,264$ ppm), CD₂Cl₂ ($\delta = 5,32$ ppm), d₆-DMSO ($\delta = 2,49$ ppm), d₆-acétone ($\delta = 2,04$ ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), sept (septuplet) et m (multiplet). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hz.

8.2.5. Microscope à lumière polarisée (POM)

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 91. Les photographies sont réalisées à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z et du logiciel Photoshop ou d'une caméra AxioCam MRc (Zeiss) et du logiciel AxiVision Rel. 4.8..

8.2.6. Microscopie à transmission électronique (TEM)

Les échantillons sont préparés par dépôt de deux gouttes d'une solution diluée de nanoparticules d'or dans du dichlorométhane sur une grille (300-mesh carbon-coated cooper grid). Les analyses sont effectuées au CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique) sur un microscope électronique Philips C200 fonctionnant à 200 kV. Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Image J.

8.2.7. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les DSC sont effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC822e ou DSC1. L'étalonnage est effectué tous les six mois avec un échantillon d'indium ($F_{In} = 156,6^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_f(\text{In}) = 28,45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium 40 μL sous atmosphère et courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Une mesure consiste en trois séries de chauffages et de refroidissements. Les données sont traitées avec le logiciel STAR^e. Les températures et les enthalpies de transition sont déterminées au deuxième chauffage, respectivement par la méthode des tangentes (onset) et par l'intégration des pics.

8.2.8. Thermogravimétrie (TG)

Les mesures de thermogravimétrie sont effectuées au moyen d'une balance thermique Mettler TG50 munie d'un contrôleur de température Mettler TG10A/TC15. Les analyses ont lieu dans des creusets en oxyde d'aluminium de 70 μL sous un flux d'azote. La vitesse de chauffe est de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les données sont traitées avec le logiciel STAR^e. Les températures de dégradation sont traitées par la méthode des tangentes (onset).

8.2.9. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par le Laboratoire Pharmaceutique de l'Université de Genève (service de microchimie) et par les Laboratoires de Microanalyse Élémentaire de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich).

8.2.10. Spectrométrie de masse

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées à l'Université de Fribourg sur un spectromètre Brüker FTMS 4,7T BioAPEX II pour l'ionisation electro-spray (ESI) et au Service Analytique Facultaire de l'Université de Neuchâtel sur un spectromètre LCQIT – Finnigan avec ionisation electro-spray (ESI). Débit de gaz principal : 70%, débit de gaz auxiliaire : 15%, tension appliquée sur le spray : 4,5 kV, température du capillaire : 230°C , tension appliquée sur le capillaire : 45 V. Toutes les mesures sont effectuées par introduction directe.

8.2.11. Spectrométrie UV-Visible

Les spectres UV-Visible sont enregistrés avec un spectromètre Uvikon 930 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

8.2.12. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

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

8.2.13. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres IR sont enregistrés avec un spectromètre Perkin Elmer FT-IR 1720X en mode transmission. Les fréquences d'absorption sont données en cm^{-1} . Les échantillons sont analysés en mode liquide (plaques de CaF_2) ou solide (pastille de KBr). L'intensité des pics est indiquée de la façon suivante : s (fort), m (moyen) et w (faible).

8.2.14. Diffraction des rayons X (RX)

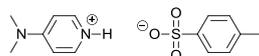
Les mesures de diffraction des rayons X sont réalisées sur deux instruments différents, l'un utilisant une géométrie de type Debye-Scherrer et l'autre une géométrie à film plat. Dans les deux cas, la chambre utilisée est traversée par un faisceau linéaire $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) issu d'un générateur à tube scellé équipé (900 W) et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée. Les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de 1 mm de diamètre et de 10 µm d'épaisseur et les temps d'exposition varient entre 1 et 24 heures. Les diffractogrammes sont d'abord enregistrés avec un compteur courbe CPS 200 de Inel relié à un ordinateur. Des périodicités jusqu'à 40 Å peuvent être mesurées et la température de l'échantillon est contrôlée à 0.01°C près entre 20 et 200°C. Les diffractogrammes sont également enregistrés sur un film plat (scanné par STORM 820 de Molecular Dynamics avec une résolution de 50 µm). Des périodicités jusqu'à 80 Å peuvent être mesurées. Enfin, la deuxième série de mesures est effectuée sur film plat, avec des périodicités jusqu'à 350°C et un contrôle de la température à 0.01°C près entre 20 et 200°C.

8.2.15. Etudes biologiques

Les lignées cellulaires des carcinomes ovariens humains A2780 et A2780cisR ont été obtenues par l'European Centre of Cell Cultures (ECACC, Porton Down, Salisbury,

Royaume-Uni). Ces cellules sont cultivées dans un milieu RPMI 1640 contenant 10% de sérum fœtal de veau et des antibiotiques. Les composés testés sont dissous dans du DMSO à une concentration donnée puis dilués dans le milieu complet à la concentration désirée. Le volume de DMSO ne dépasse pas ainsi 5% du volume total et n'influence ainsi pas la cytotoxicité cellulaire. Les cellules sont cultivées sur des plaques de culture à 96 puits (Corning, New York, Etats Unis) avec une densité de $25 \cdot 10^3$ cellules par puits. Les milieux de culture sont remplacés par des milieux frais contenant les composés testés à des concentrations entre 0 et 300 μM et les cellules restent exposées pendant 72 heures. Le milieu est ensuite remplacé par un nouveau milieu frais et les cellules survivantes sont comptées en utilisant le test MTT (bromure de 3-(4,5-diméthyl-2-thiazoyl)-2,5-diphényltétrazolium, Merck). Ce test consiste à ajouter du produit MTT à une concentration de 250 $\mu\text{g/mL}$ et à laisser incuber deux heures. Les surnageants cellulaires sont ensuite retirés, les cellules restantes sont dissoutes dans le DMSO et l'absorbance à 540 nm est mesurée grâce à un lecteur de plaques multipuits (IEMS Reader MF, Labsystems, Bioconcept, Suisse). Par comparaison avec des puits témoins contenant uniquement des cellules, le nombre de cellules mortes peut être déterminé. Les expériences sont répétées au moins deux fois.

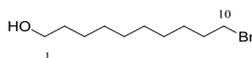
8.3. Synthèses



DPTS

Dans un ballon surmonté d'un Dean-Starck et d'un réfrigérant sont introduits de la DMAP (32,10 g, 0,26 mol), de l'APTS monohydraté (50,00 g, 0,26 mol) et 800 mL de toluène. Le milieu est chauffé à reflux durant 24 heures en éliminant l'eau. Après refroidissement, le milieu est filtré sur Büchner. Des aiguilles blanches sont obtenues avec un rendement de 98,6% (76,26 g, 0,26 mol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3 + DMSO) : 8,22 (d, 2H, CH_{arom}) ; 7,83 (d, 2H, CH_{arom}) ; 7,17 (d, 2H, CH_{arom}) ; 6,74 (d, 2H, CH_{arom}) ; 3,21 (d, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 2,35 (s, 3H, $\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_3$).



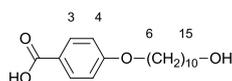
1

De la ligroïne (10 mL) est introduite dans un extracteur liquide-liquide. Un mélange de HBr 48% (250 mL) et de 1,10-décanediol (55,00 g, 0,32 mol) est ajouté et 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 composé **1** ou 10-bromodécanol est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 69% (51,72 g, 0,22 mol) et est utilisé sans purification.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 3,34 (t, 2H, H₁) ; 3,53 (t, 2H, H₁₀) ; 2,67 (s, 1H, OH) ; 1,78 (q, 2H, H₉) ; 1,48 (q, 2H, H₂) ; 1,40-1,31 (m, 2H, H₈) ; 1,30-1,17 (m, 10H, H₃ à H₇).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 62,66 (C₁) ; 33,99 (C₁₀) ; 32,81 (C₉) ; 32,70 (C₂) ; 29,49 (C₅) ; 29,39 (C₄) ; 29,37 (C₆) ; 28,74 (C₇) ; 28,14 (C₈) ; 25,75 (C₃).

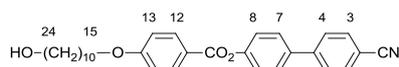


2

De l'hydroxyde de sodium 4N (54 mL) est ajouté à une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (19,68 g, 142,50 mmol) dans de l'éthanol (200 mL). A la solution à reflux est ajoutée au goutte à goutte une solution du composé **1** (15,00 g, 63,24 mmol) dans de l'éthanol (50 mL). Après 24 heures d'agitation, de l'acide chlorhydrique 3N (80 mL) est ajouté pour acidifier et l'ensemble est dilué avec de l'eau (600 mL). Après filtration sur Büchner et recristallisation dans l'isopropanol (300 mL), le composé **2** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 60% (11,13 g, 37,81 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃ + DMSO) : 8,04 (d, 2H, H₃) ; 6,93 (d, 2H, H₄) ; 4,02 (t, 2H, H₆) ; 3,65 (t, 2H, H₁₅) ; 1,86-1,76 (m, 2H, H₇) ; 1,65-1,52 (m, 2H, H₁₄) ; 1,52-1,42 (m, 2H, H₈) ; 1,42-1,24 (m, 10H, H₉ à H₁₃).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃ + DMSO) : 167,68 (C₁) ; 162,24 (C₅) ; 131,18 (C₄) ; 122,54 (C₂) ; 113,47 (C₃) ; 67,64 (C₆) ; 61,69 (C₁₅) ; 32,36 (C₁₄) ; 28,99 (C₁₂) ; 28,92 (C₁₀ et C₁₁) ; 28,77 (C₇) ; 28,56 (C₉) ; 25,42 (C₈) ; 25,35 (C₁₃).

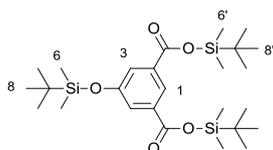
**3**

A une solution refroidie à 0°C du composé **2** (9,00 g, 30,57 mmol) et du 4-hydroxy-4'-cyanobiphényle (5,94 g, 30,57 mmol) dans du dichlorométhane sec (700 mL) sont ajoutés du DPTS (4,50 g, 15,29 mmol) et de la DCC (9,46 g, 45,86 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 24 heures et évaporation, le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Après lavage dans du MeOH glacé (500 mL), le composé **3** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 82% (11,80 g, 25,02 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, H₁₂) ; 7,74 (d, 2H, H₃) ; 7,69 (d, 2H, H₄) ; 7,64 (d, 2H, H₇) ; 7,33 (d, 2H, H₈) ; 6,99 (d, 2H, H₁₃) ; 4,06 (t, 2H, H₁₅) ; 3,65 (dt, 2H, H₂₄) ; 1,83 (q, 2H, H₁₆) ; 1,62-1,53 (m, 2H, H₂₃) ; 1,48 (q, 2H, H₁₇) ; 1,41-1,29 (m, 10H, H₁₈ à H₂₂) ; 1,24 (t, 1H, OH).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 165,01 (C₁₀) ; 163,86 (C₁₄) ; 151,75 (C₉) ; 145,05 (C₅) ; 136,87 (C₆) ; 132,81 (C₃) ; 132,51 (C₁₂) ; 128,50 (C₇) ; 127,85 (C₄) ; 122,72 (C₈) ; 121,37 (C₁₁) ; 119,03 (C₁) ; 114,53 (C₁₃) ; 111,15 (C₂) ; 68,51 (C₁₅) ; 63,23 (C₂₄) ; 32,94 (C₂₃) ; 29,66 (C₂₁) ; 29,61 (C₁₉ ou C₂₀) ; 29,55 (C₁₉ ou C₂₀) ; 29,48 (C₁₈) ; 29,23 (C₁₆) ; 26,12 (C₁₇) ; 25,88 (C₂₂).

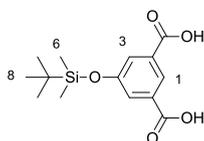
MS (ESI(+)) : 494,5 [M+Na]⁺.

**4**

De l'acide 5-hydroxyisophtalique (3,64 g, 19,98 mmol), de la DMAP (0,12 g, 0,99 mmol) et de la triéthylamine (8,4 mL, 60,35 mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (200 mL). Du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilane (10,00 g, 66,35 mmol) dissous dans du dichlorométhane sec (100 mL) est ajouté au goutte à goutte. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase aqueuse est extraite avec de l'heptane (100 mL). Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ et évaporées. Le composé **4** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement quantitatif (10,49 g, 19,98 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,27 (t, 1H, H₁) ; 7,70 (d, 2H, H₃) ; 1,03 (s, 18H, H_{8'}) ; 0,99 (s, 9H, H₈) ; 0,38 (s, 12H, H_{6'}) ; 0,23 (s, 6H, H₆).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 165,80 (C₅) ; 156,07 (C₄) ; 133,31 (C₂) ; 126,10 (C₃) ; 124,71 (C₁) ; 25,76 (C₈ et C_{8'}) ; 18,35 (C₇) ; 17,96 (C_{7'}) ; -3,44 (C₆) ; -4,33 (C_{6'}).



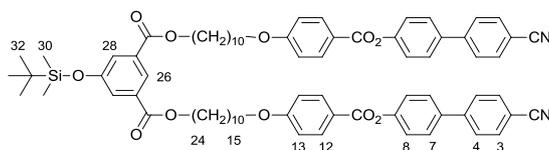
5

A une solution de THF (36 mL) du composé **4** (9,17 g, 17,47 mmol) sont ajoutés de l'acide acétique glacial (107 mL, 1869,22 mmol) et de l'eau déminéralisée (36 mL). La solution est agitée 3 heures à température ambiante puis versée dans 400 mL d'eau déminéralisée. Le mélange est refroidi à 5°C et le précipité est filtré sur Büchner. Le composé **5** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 89% (4,00 g, 13,48 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,09 (s, 1H, H₁) ; 7,45 (d, 2H, H₃) ; 0,78 (s, 9H, H₈) ; 0,02 (s, 6H, H₆).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 167,14 (C₅) ; 155,25 (C₄) ; 132,29 (C₂) ; 124,82 (C₃) ; 123,75 (C₁) ; 25,24 (C₈) ; 17,77 (C₇) ; -4,84 (C₆).

MS (ESI(-)) : 295,2 [M-H]⁻.



6

A une solution refroidie à 0°C des composés **3** (11,80 g, 25,02 mmol) et **5** (3,71 g, 12,51 mmol) dans du dichlorométhane sec (300 mL) sont ajoutés du DPTS (2,95 g, 10,01 mmol) et de la DCC (7,74 g, 37,53 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures et évaporation, le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2). Le composé **6** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 100% (15,06 g, 12,51 mmol).

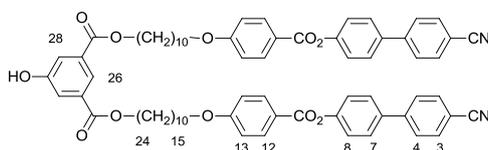
RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,29 (t, 1H, H₂₆) ; 8,16 (d, 4H, H₁₂) ; 7,74 (d, 4H, H₃) ; 7,69 (d, 4H, H₄) ; 7,67 (d, 2H, H₂₈) ; 7,64 (d, 4H, H₇) ; 7,33 (d, 4H, H₈) ; 6,98 (d, 4H, H₁₃) ; 4,33 (t,

4H, H₂₄) ; 4,05 (t, 4H, H₁₅) ; 1,87-1,74 (m, 8H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,53-1,41 (m, 8H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,41-1,30 (m, 16H, H₁₈ à H₂₁) ; 1,00 (s, 9H, H₃₂) ; 0,24 (s, 6H, H₃₀).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 165,88 (C₂₅) ; 164,97 (C₁₀) ; 163,85 (C₁₄) ; 156,01 (C₂₉) ; 151,74 (C₉) ; 145,03 (C₅) ; 136,86 (C₆) ; 132,80 (C₃) ; 132,50 (C₁₂) ; 132,32 (C₂₇) ; 128,49 (C₇) ; 127,84 (C₄) ; 125,33 (C₂₈) ; 123,68 (C₂₆) ; 122,71 (C₈) ; 121,38 (C₁₁) ; 119,02 (C₁) ; 114,51 (C₁₃) ; 111,17 (C₂) ; 68,49 (C₁₅) ; 65,61 (C₂₄) ; 29,61 (C₁₉ et C₂₀) ; 29,49 (C₁₆) ; 29,39 (C₂₃) ; 29,25 (C₁₈) ; 28,82 (C₂₁) ; 26,13 (C₁₇ et C₂₂) ; 25,77 (C₃₂) ; 18,36 (C₃₁) ; -4,29 (C₃₀).

MS (ESI(+)) : 1226,3 [M+Na]⁺.

Polydispersité (RI) : 1,02.



7

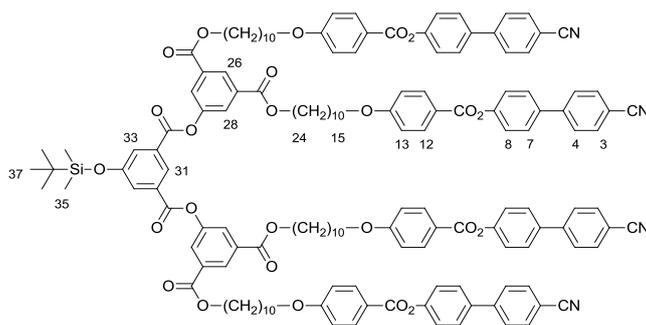
A une solution du composé **6** (15,06 g, 12,51 mmol) dissous dans du THF (350 mL) est ajouté du Zn(BF₄)₂·6-7H₂O (8,94 g, 37,53 mmol) dissous dans de l'eau (70 mL). Après agitation à 50°C pendant 20 heures, le THF est évaporé et le précipité est filtré sur Büchner et rincé abondamment à l'eau glacée. Le composé **7** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 100% (13,60 g, 12,49 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,25 (t, 1H, H₂₆) ; 8,15 (d, 4H, H₁₂) ; 7,74 (d, 4H, H₃) ; 7,69 (d, 2H, H₂₈) ; 7,69 (d, 2H, H₄) ; 7,64 (d, 4H, H₇) ; 7,33 (d, 4H, H₈) ; 6,98 (d, 4H, H₁₃) ; 6,00 (s, 1H, OH) ; 4,33 (t, 4H, H₂₄) ; 4,05 (t, 4H, H₁₅) ; 1,89-1,73 (m, 8H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,52-1,41 (m, 8H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,41-1,27 (m, 16H, H₁₈ à H₂₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 165,79 (C₂₅) ; 165,07 (C₁₀) ; 163,87 (C₁₄) ; 155,94 (C₂₉) ; 151,73 (C₉) ; 145,03 (C₅) ; 136,89 (C₆) ; 132,81 (C₃) ; 132,52 (C₁₂) ; 128,51 (C₇) ; 127,85 (C₄) ; 122,71 (C₈) ; 120,74 (C₁₁) ; 119,02 (C₁) ; 114,54 (C₁₃) ; 111,16 (C₂) ; 68,49 (C₁₅) ; 65,74 (C₂₄) ; 29,56 (C₁₉ ou C₂₀) ; 29,53 (C₁₉ ou C₂₀) ; 29,40 (C₁₆) ; 29,35 (C₂₃) ; 29,20 (C₁₈) ; 28,81 (C₂₁) ; 26,11 (C₁₇ ou C₂₂) ; 26,08 (C₁₇ ou C₂₂).

MS (ESI(+)) : 1112,3 [M+Na]⁺.

Polydispersité (RI) : 1,02.

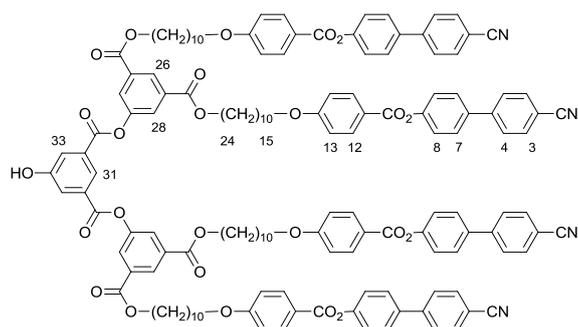


9

A une solution refroidie à 0°C des composés **3** (13,60 g, 12,49 mmol) et **5** (1,85 g, 6,24 mmol) dans du dichlorométhane sec (550 mL) sont ajoutés du DPTS (1,47 g, 4,99 mmol) et de la DCC (3,86 g, 18,73 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures et évaporation, le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,1 à 10/0,25). Le composé **9** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 95% (14,46 g, 5,93 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,64 (t, 1H, H₃₁) ; 8,63 (t, 2H, H₂₆) ; 8,15 (d, 8H, H₁₂) ; 8,10 (d, 4H, H₂₈) ; 7,92 (d, 2H, H₃₃) ; 7,74 (d, 8H, H₃) ; 7,68 (d, 8H, H₄) ; 7,63 (d, 8H, H₇) ; 7,32 (d, 8H, H₈) ; 6,97 (d, 8H, H₁₃) ; 4,36 (t, 8H, H₂₄) ; 4,04 (t, 8H, H₁₅) ; 1,86-1,75 (m, 16H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,51-1,41 (m, 16H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,41-1,30 (m, 132H, H₁₈ à H₂₁) ; 1,04 (s, 9H, H₃₂) ; 0,31 (s, 6H, H₃₅).

Polydispersité (RI) : 1,02.



10

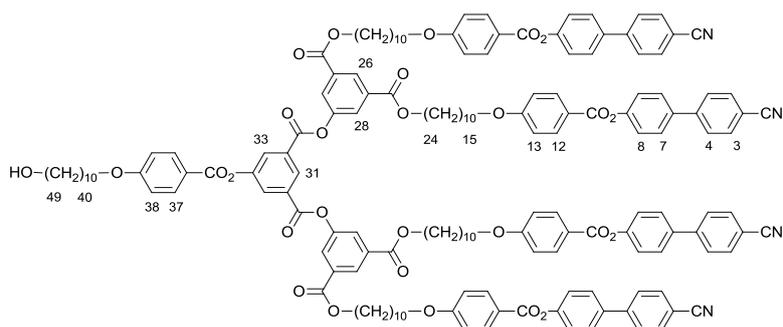
Au composé **9** (13,78 g, 5,65 mmol) dissous dans 450 mL de THF est ajouté du tétrafluoroborate de zinc hydraté (6,75 g, 28,24 mmol) dissous dans 60 mL d'eau déminéralisée. La solution est agitée à 55°C pendant 20 heures. Le THF est évaporé : le produit précipite, est filtré sur Büchner et rincé abondamment à l'eau déminéralisée. Le

composé **10** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 100% (13,13 g, 5,65 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,63 (t, 2H, H₂₆) ; 8,57 (t, 1H, H₃₁) ; 8,15 (d, 8H, H₁₂) ; 8,09 (d, 4H, H₂₈) ; 7,94 (d, 2H, H₃₃) ; 7,73 (d, 8H, H₃) ; 7,68 (d, 8H, H₄) ; 7,63 (d, 8H, H₇) ; 7,32 (d, 8H, H₈) ; 6,97 (d, 8H, H₁₃) ; 4,36 (t, 8H, H₂₄) ; 4,04 (t, 8H, H₁₅) ; 1,84-1,74 (m, 16H, H₂₃ et H₁₆) ; 1,52-1,41 (m, 16H, H₂₂ et H₁₇) ; 1,41-1,29 (m, 36H, H₁₈ à H₂₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 165,13 (C₁₀) ; 165,08 (C₂₅) ; 163,87 (C₁₄) ; 163,80 (C₃₀) ; 157,15 (C₃₄) ; 151,69 (C₉) ; 150,81 (C₂₉) ; 144,98 (C₅) ; 136,88 (C₆) ; 132,80 (C₃) ; 132,51 (C₁₂) ; 131,09 (C₂₇) ; 128,49 (C₂₆, C₃₂ et C₇) ; 127,83 (C₄) ; 127,20 (C₂₈) ; 123,90 (C₃₁) ; 122,69 (C₈) ; 122,48 (C₃₃) ; 121,30 (C₁₁) ; 119,00 (C₁) ; 114,53 (C₁₃) ; 111,14 (C₂) ; 68,48 (C₁₅) ; 66,01 (C₂₄) ; 29,57-29,19 (C₁₆ et C₁₈ à C₂₁) ; 28,77 (C₂₃) ; 26,08 (C₁₇ et C₂₂).

Polydispersité (RI) : 1,01.



11

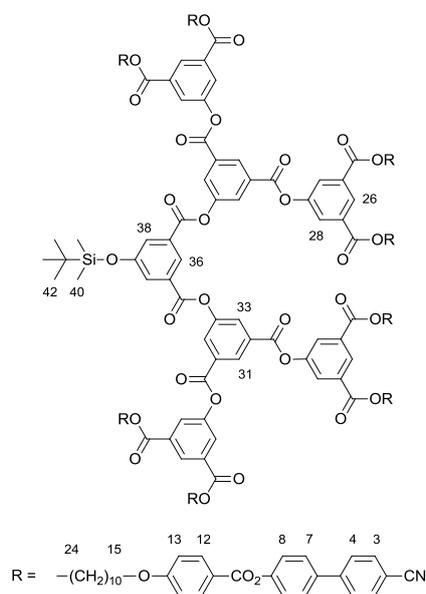
A une solution refroidie à 0°C des composés **10** (550 mg, 0,24 mmol) et **2** (70 mg, 0,24 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (80 mL) sont ajoutés du DPTS (35 mg, 0,12 mmol) et de la DCC (73 mg, 0,36 mmol). Après agitation pendant une nuit, le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2 à 10/0,3). Le composé **11** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94% (578 mg, 0,22 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,93 (t, 1H, H₃₁) ; 8,64 (t, 2H, H₂₆) ; 8,35 (d, 2H, H₃₃) ; 8,14 (d, 10H, H₁₂ et H₃₇) ; 8,11 (d, 4H, H₂₈) ; 7,74 (d, 8H, H₃) ; 7,69 (d, 8H, H₄) ; 7,63 (d, 8H, H₇) ; 7,32 (d, 8H, H₈) ; 6,97 (d, 10H, H₁₃ et H₃₈) ; 4,36 (t, 8H, H₂₄) ; 4,03 (t, 10H, H₁₅ et H₄₀) ; 3,65 (q, 2H, H₄₉) ; 1,84-1,75 (m, 18H, H₁₆, H₂₃ et H₄₁) ; 1,52-1,40 (m, 18H, H₁₇, H₂₂ et H₄₂) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H₁₈ à H₂₁ et H₄₃ à H₄₇).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,03 (C₁₀ et C₂₅) ; 163,84 (C₃₅ et C₃₉) ; 163,22 (C₁₄ et C₃₄) ; 152,18 (C₃₀) ; 151,74 (C₉) ; 150,69 (C₂₉) ; 145,01 (C₅) ; 136,85 (C₆) ; 132,85 (C₃) ; 132,80 (C₃₇) ; 132,70 (C₂₇) ; 132,49 (C₁₂) ; 131,28 (C₃₂) ; 128,61 (C₂₆, C₃₁ ou C₃₃) ; 128,60 (C₂₆, C₃₁

ou C₃₃) ; 128,59 (C₂₆, C₃₁ ou C₃₃) ; 128,49 (C₇) ; 127,84 (C₄) ; 127,15 (C₂₈) ; 122,71 (C₈) ; 121,38 (C₁₁ et C₃₆) ; 119,02 (C₁) ; 114,71 (C₃₈) ; 114,51 (C₁₃) ; 111,17 (C₂) ; 68,59 (C₁₅) ; 68,49 (C₄₀) ; 66,02 (C₂₄) ; 60,54 (C₄₉) ; 32,93 (C₄₂) ; 29,61 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₈) ; 29,57 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₈) ; 29,55 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₈) ; 29,48 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₈) ; 29,38 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₈) ; 29,24 (C₄₁) ; 28,79 (C₁₆) ; 26,12 (C₁₇ ou C₂₂) ; 26,09 (C₁₇ ou C₂₂).

Polydispersité (RI) : 1,01.



12

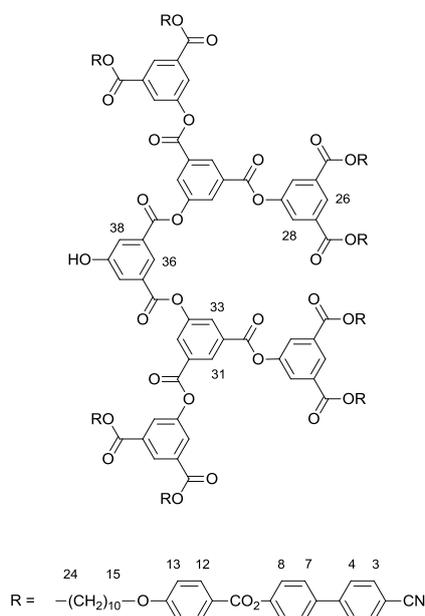
Une solution de **5** (0,84 g, 2,82 mmol) et de **10** (13,13 g, 5,65 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (500 mL) est refroidie à 0°C. Du DPTS (0,67 g, 2,26 mmol) et de la DCC (1,75 g, 8,47 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2). Le composé **12** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90% (12,45 g, 2,54 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,97 (t, 2H, H₃₁) ; 8,68 (t, 1H, H₃₆) ; 8,63 (t, 4H, H₂₆) ; 8,39 (d, 4H, H₃₃) ; 8,13 (d, 16H, H₁₂) ; 8,11 (d, 8H, H₂₈) ; 7,96 (d, 2H, H₃₈) ; 7,73 (d, 16H, H₃) ; 7,67 (d, 16H, H₄) ; 7,62 (d, 16H, H₇) ; 7,31 (d, 16H, H₈) ; 6,96 (d, 16H, H₁₃) ; 4,36 (t, 16H, H₂₄) ; 4,03 (t, 16H, H₁₅) ; 1,84-1,75 (m, 32H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,51-1,41 (m, 32H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,41-1,28 (m, 64H, H₁₈ à H₂₁) ; 1,04 (s, 9H, H₄₂) ; 0,31 (s, 6H, H₄₀).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 164,98 (C₂₅) ; 164,92 (C₁₀) ; 163,81 (C₁₄) ; 163,67 (C₃₅) ; 163,04 (C₃₀) ; 156,87 (C₃₉) ; 151,72 (C₉) ; 151,36 (C₃₄) ; 150,64 (C₂₉) ; 144,97 (C₅) ; 136,83 (C₆) ; 132,78 (C₃) ; 132,47 (C₁₂) ; 131,99 (C₃₂ ou C₃₇) ; 131,50 (C₂₇) ; 130,82 (C₃₂ ou C₃₇) ;

129,59 (C₃₁) ; 129,00 (C₃₃) ; 128,57 (C₂₆) ; 128,46 (C₇) ; 127,81 (C₄) ; 127,11 (C₂₈ et C₃₈) ; 124,92 (C₃₆) ; 122,68 (C₈) ; 121,38 (C₁₁) ; 118,99 (C₁) ; 114,49 (C₁₃) ; 111,16 (C₂) ; 68,47 (C₁₅) ; 66,03 (C₂₄) ; 29,60 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,57 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,47 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,36 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,23 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 28,78 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 26,11 (C₁₇ ou C₂₂) ; 26,07 (C₁₇ ou C₂₂) ; 25,74 (C₄₂) ; 18,39 (C₄₁) ; -4,18 (C₄₀).

Polydispersité (RI) : 1,01.



13

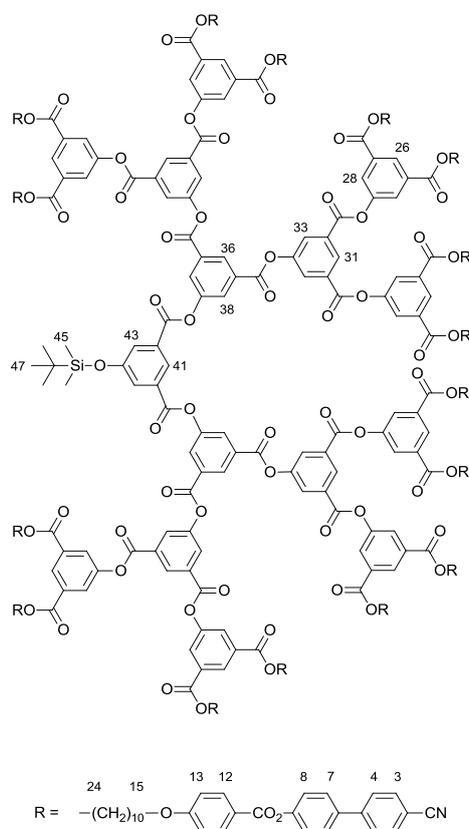
A une solution de **12** (1 g, 0,20 mmol) dans du THF (50 mL) est ajouté du $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ (0,49 g, 2,04 mmol) dans de l'eau (10 mL). La solution est agitée à 55°C pendant 24 heures. Après évaporation du THF, le résidu est extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur MgSO_4 et évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,1 à 10/0,2). Le composé **13** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 78% (0,76 g, 0,16 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H₃₁) ; 8,63 (t, 4H, H₂₆) ; 8,59 (t, 1H, H₃₆) ; 8,36 (d, 4H, H₃₃) ; 8,14 (d, 16H, H₁₂) ; 8,11 (d, 8H, H₂₈) ; 7,95 (d, 2H, H₃₈) ; 7,72 (d, 16H, H₃) ; 7,67 (d, 16H, H₄) ; 7,62 (d, 16 H, H₇) ; 7,31 (d, 16H, H₈) ; 6,96 (d, 16H, H₁₃) ; 4,36 (t, 16H, H₂₄) ; 4,02 (t, 16H, H₁₅) ; 1,84-1,74 (m, 32H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,51-1,40 (m, 32H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,40-1,29 (m, 64H, H₁₈ à H₂₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl_3) : 165,08 (C₂₅) ; 164,98 (C₁₀) ; 163,85 (C₁₄) ; 163,26 (C₃₅) ; 163,03 (C₃₀) ; 155,58 (C₃₉) ; 151,68 (C₉) ; 151,34 (C₃₄) ; 150,63 (C₂₉) ; 144,95 (C₅) ; 136,86

(C₆) ; 132,79 (C₃) ; 132,50 (C₁₂) ; 131,68 (C₂₇, C₃₂ ou C₃₇) ; 131,51 (C₂₇, C₃₂ ou C₃₇) ; 130,75 (C₂₇, C₃₂ ou C₃₇) ; 128,96 (C₂₆, C₃₁ ou C₃₃) ; 128,94 (C₂₆, C₃₁ ou C₃₃) ; 128,63 (C₂₆, C₃₁ ou C₃₃) ; 128,48 (C₇) ; 127,81 (C₄) ; 127,09 (C₂₈) ; 123,93 (C₃₆) ; 122,76 (C₃₈) ; 122,68 (C₈) ; 121,31 (C₁₁) ; 118,99 (C₁) ; 114,52 (C₁₃) ; 111,16 (C₂) ; 68,46 (C₁₅) ; 66,04 (C₂₄) ; 29,58 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,53 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,43 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,35 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,20 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 28,77 (C₁₆) ; 26,08 (C₁₇ ou C₂₂) ; 26,07 (C₁₇ ou C₂₂).

Polydispersité (RI) : 1,01.



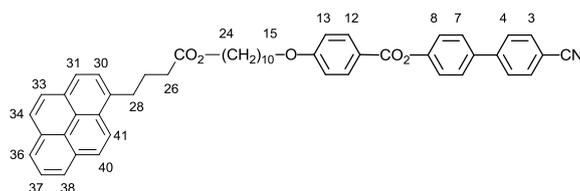
14

Une solution de **5** (64 mg, 0,22 mmol) et de **13** (2,06 g, 0,43 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 mL) est refroidie à 0°C. Du DPTS (51 mg, 0,17 mmol), de la DCC (133 mg, 0,64 mmol) et de la 4-ppy (3 mg, 0,02 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant deux jours puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,1 à 10/0,4). Le composé **14** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90% (1,91 g, 0,19 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 9,03 (t, 2H, H₃₆) ; 8,98 (t, 4H, H₃₁) ; 8,71 (t, 1H, H₄₁) ; 8,60 (t, 8H, H₂₆) ; 8,46 (d, 4H, H₃₈) ; 8,43 (d, 8H, H₃₃) ; 8,13 (d, 16H, H₂₈) ; 8,11 (d, 32H, H₁₂) ; 8,02 (d, 2H, H₄₃) ; 7,73 (d, 32H, H₃) ; 7,70 (d, 32H, H₄) ; 7,65 (d, 32H, H₇) ; 7,31 (d, 32H, H₈) ;

6,97 (d, 32H, H₁₃) ; 4,35 (t, 32H, H₂₄) ; 4,02 (t, 32H, H₁₅) ; 1,86-1,74 (m, 64H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,52-1,41 (m, 64H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,41-1,29 (m, 128H, H₁₈ à H₂₁) ; 1,05 (s, 9H, H₄₇) ; 0,33 (s, 6H, H₄₅).

RMN-¹³H (100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,01 (C₂₅) ; 164,93 (C₁₀) ; 164,03 (C₁₄) ; 163,84 (C₄₀) ; 163,24 (C₃₅) ; 163,19 (C₃₀) ; 157,03 (C₄₄) ; 151,97 (C₉) ; 151,71 (C₃₉) ; 151,43 (C₃₄) ; 150,93 (C₂₉) ; 144,90 (C₅) ; 136,91 (C₆) ; 133,06 (C₂₇) ; 132,94 (C₃) ; 132,46 (C₁₂) ; 131,81 (C₃₂ ou C₃₇) ; 131,50 (C₃₂ ou C₃₇) ; 129,65 (C₃₆ ou C₃₁) ; 129,30 (C₃₆ ou C₃₁) ; 128,91 (C₃₃ ou C₃₈) ; 128,75 (C₃₃ ou C₃₈) ; 128,54 (C₇) ; 128,39 (C₂₆) ; 127,90 (C₄) ; 127,60 (C₄₃) ; 127,08 (C₂₈) ; 122,82 (C₈) ; 121,57 (C₁₁) ; 119,07 (C₁) ; 114,64 (C₁₃) ; 111,32 (C₂) ; 68,72 (C₁₅) ; 66,17 (C₂₄) ; 29,76 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,73 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,61 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,52 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,38 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 28,92 (C₁₆, C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 26,25 (C₁₇ ou C₂₂) ; 26,23 (C₁₇ ou C₂₂) ; 25,66 (C₄₇) ; 18,43 (C₄₆) ; -4,35 (C₄₅).



15*^[281]

A une solution refroidie à 0°C d'acide 1-pyrènebutyrique (122 mg, 0,42 mmol) et de **3** (200 mg, 0,42 mmol) dans du dichlorométhane sec (30 mL) sont ajoutés du DPTS (62 mg, 0,21 mmol) et de la DCC (131 mg, 0,64 mmol). Après agitation pendant 20 heures, le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **15** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 88% (277 mg, 0,37 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,31 (d, 1H, H₃₀) ; 8,17 (d, 1H, H₃₆ ou H₃₈) ; 8,17 (d, 1H, H₃₆ ou H₃₈) ; 8,15 (d, 2H, H₁₂) ; 8,12 (d, 1H, H₃₁ ou H₄₀) ; 8,12 (d, 1H, H₃₁ ou H₄₀) ; 8,03 (2d, système AB, 2H, H₃₃ et H₃₄) ; 7,99 (t, 1H, H₃₇) ; 7,87 (d, 1H, H₄₁) ; 7,74 (d, 2H, H₃) ; 7,68 (d, 2H, H₄) ; 7,63 (d, 2H, H₇) ; 7,33 (d, 2H, H₈) ; 6,96 (d, 2H, H₁₃) ; 4,10 (t, 2H, H₂₄) ; 4,01 (t, 2H, H₁₅) ; 3,40 (dt, 2H, H₂₈) ; 2,47 (t, 2H, H₂₆) ; 2,21 (tt, 2H, H₂₇) ; 1,79 (tt, 2H, H₁₆) ; 1,63 (tt, 2H, H₂₃) ; 1,49-1,40 (m, 2H, H₁₇) ; 1,40-1,24 (m, 10H, H₁₈ à H₂₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 173,73 (C₂₅) ; 164,99 (C₁₀) ; 163,85 (C₁₄) ; 151,76 (C₉) ; 145,05 (C₅) ; 136,86 (C₆) ; 135,93 (C₂₉) ; 132,80 (C₃) ; 132,50 (C₁₂) ; 131,59 (C₃₂ ou C₃₅) ; 131,07 (C₃₉) ; 130,14 (C₃₂ ou C₃₅) ; 128,92 (C₄₂) ; 128,49 (C₇) ; 127,85 (C₄) ; 127,64 (C₃₃ ou C₃₄) ; 127,54 (C₄₁) ; 127,51 (C₄₀) ; 126,88 (C₃₃ ou C₃₄) ; 126,00 (C₃₇) ; 125,27 (C₄₃ ou C₄₄) ; 125,16 (C₄₃ ou C₄₄) ; 125,08 (C₃₁, C₃₆ ou C₃₈) ; 124,96 (C₃₁, C₃₆ ou C₃₈) ; 124,92 (C₃₁, C₃₆ ou C₃₈) ; 123,49 (C₃₀) ; 122,72 (C₈) ; 121,39 (C₁₁) ; 119,03 (C₁) ; 114,52 (C₁₃) ; 111,17 (C₂) ;

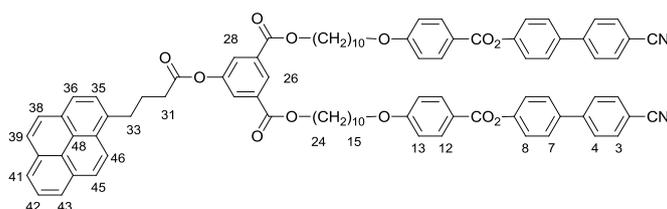
68,48 (C₁₅) ; 64,74 (C₂₄) ; 32,97 (C₂₆) ; 29,57 (C₂₈) ; 29,56 (CH₂) ; 29,45 (CH₂) ; 29,36 (CH₂) ; 29,22 (CH₂) ; 28,81 (C₁₆) ; 27,02 (C₂₇) ; 26,09 (C₁₇ et C₂₂).

Anal. calc. pour C₅₀H₄₇NO₅ (741,93 g.mol⁻¹) : C, 80,94 ; H, 6,38 ; N, 1,89 ; O, 10,78. Trouvé : C, 80,97 ; H, 6,40 ; N, 1,91.

MS (MALDI(+)) : 764,34 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3040 (w, CH_{arom}) ; 2922 (s, CH₂) ; 2852 (m, CH₂) ; 2228 (m, CN) ; 1732 (s, C=O) ; 1604 (m, C=C) ; 1511 (m, C=C) ; 1493 (m, C=C) ; 1258 (s, CO_{ester}) ; 1168 (s, CO_{ester}) ; 1076 (m, CO_{ether}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 270 nm (ε = 1,26 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 0,40 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 0,91 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



16*^[281]

A une solution refroidie à 0°C de **7** (0,50 g, 0,46 mmol) et d'acide 1-pyrènebutyrique (0,13 g, 0,46 mmol) dans du dichlorométhane sec (40 mL) sont ajoutés du DPTS (0,07 g, 0,23 mmol) et de la DCC (0,14 g, 0,69 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 20 heures puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **16** est obtenu sous forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 89% (0,56 g, 0,41 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,52 (t, 1H, H₂₆) ; 8,36 (d, 1H, H₃₅) ; 8,19 (d, 1H, H₄₁ ou H₄₃) ; 8,18 (d, 1H, H₄₁ ou H₄₃) ; 8,17 (d, 1H, H₃₆ ou H₄₅) ; 8,16 (d, 1H, H₃₆ ou H₄₅) ; 8,12 (d, 4H, H₁₂) ; 8,05 (2d système AB, 2H, H₃₈ et H₃₉) ; 8,01 (t, 1H, H₄₂) ; 7,94 (d, 1H, H₄₆) ; 7,93 (d, 2H, H₂₈) ; 7,75 (d, 4H, H₃) ; 7,71 (d, 4H, H₄) ; 7,66 (d, 4H, H₇) ; 7,32 (d, 4H, H₈) ; 6,98 (d, 4H, H₁₃) ; 4,34 (t, 4H, H₂₄) ; 4,02 (t, 4H, H₁₅) ; 3,53-3,47 (m, 2H, H₃₃) ; 2,76 (t, 2H, H₃₁) ; 2,36-2,27 (m, 2H, H₃₂) ; 1,84-1,73 (m, 8H, H₁₆ et H₂₃) ; 1,50-1,40 (m, 8H, H₁₇ et H₂₂) ; 1,40-1,28 (m, 16H, H₁₈ à H₂₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,05 (C₃₀) ; 165,28 (C₁₀) ; 165,13 (C₂₅) ; 164,19 (C₁₄) ; 152,11 (C₉) ; 151,22 (C₂₉) ; 145,11 (C₅) ; 137,12 (C₆) ; 136,07 (C₃₄) ; 133,08 (C₃) ; 132,93 (C₂₇) ; 132,60 (C₁₂) ; 131,85 (C₃₇, C₄₀, C₄₄ ou C₄₇) ; 131,34 (C₃₇, C₄₀, C₄₄ ou C₄₇) ; 130,49 (C₃₇, C₄₀, C₄₄ ou C₄₇) ; 129,20 (C₃₇, C₄₀, C₄₄ ou C₄₇) ; 128,70 (C₇) ; 128,07 (C₄) ; 128,03 (C₂₆) ; 127,87 (C₃₈, C₃₉, C₄₅ ou C₄₆) ; 127,86 (C₃₈, C₃₉, C₄₅ ou C₄₆) ; 127,85 (C₃₈, C₃₉, C₄₅ ou

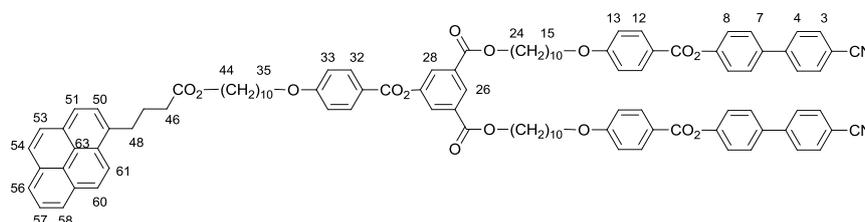
C₄₆) ; 127,28 (C₂₈) ; 127,15 (C₃₈, C₃₉, C₄₅ ou C₄₆) ; 126,36 (C₄₂) ; 125,47 (C₄₈ et C₄₉) ; 125,39 (C₃₆, C₄₁ ou C₄₃) ; 125,30 (C₃₆, C₄₁ ou C₄₃) ; 125,24 (C₃₆, C₄₁ ou C₄₃) ; 123,70 (C₃₅) ; 122,97 (C₈) ; 121,70 (C₁₁) ; 119,22 (C₁) ; 114,77 (C₁₃) ; 111,46 (C₂) ; 68,86 (C₁₅) ; 66,18 (C₂₄) ; 34,11 (C₃₁) ; 32,96 (C₃₃) ; 29,87 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,84 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,72 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,64 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,49 (C₁₈ à C₂₁ ou C₂₃) ; 29,05 (C₁₆) ; 27,03 (C₃₂) ; 26,39 (C₁₇ ou C₂₂) ; 26,34 (C₁₇ ou C₂₂).

Anal. calc. pour C₈₈H₈₂N₂O₁₂ (1359,62 g.mol⁻¹) : C, 77,74 ; H, 6,08 ; N, 2,06 ; O, 14,12. Trouvé : C, 77,64 ; H, 6,25 ; N, 2,08.

MS (MALDI(+)) : 1381,57 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3040 (w, CH_{arom}) ; 2922 (s, CH₂) ; 2852 (m, CH₂) ; 2228 (m, CN) ; 1725 (s, C=O) ; 1603 (m, C=C) ; 1509 (m, C=C) ; 1491 (m, C=C) ; 1255 (s, CO_{ester}) ; 1164 (s, CO_{ester}) ; 1076 (m, CO_{ether}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 270 nm (ε = 1,27 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 0,42 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 0,90 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



17*

A une solution refroidie à 0°C du composé **8** (0,84 g, 0,61 mmol) et de l'acide 1-pyrènebutyrique (0,18 g, 0,61 mmol) dans du dichlorométhane sec (50 mL) sont ajoutés du DPTS (0,09 g, 0,31 mmol) et de la DCC (0,19 g, 0,92 mmol). Après agitation pendant une nuit, le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **17** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 54% (0,54 g, 0,33 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,55 (t, 1H, H₂₆) ; 8,33 (d, 1H, H₅₀) ; 8,19 (d, 1H, H₅₆ ou H₅₈) ; 8,18 (d, 1H, H₅₆ ou H₅₈) ; 8,15-8,12 (m, 2H, H₅₁ et H₆₀) ; 8,13 (d, 4H, H₁₂) ; 8,12 (d, 2H, H₃₂) ; 8,04 (2d, système AB, 2H, H₅₃ et H₅₄) ; 8,05 (d, 2H, H₂₈) ; 8,00 (t, 1H, H₅₇) ; 7,89 (d, 1H, H₆₁) ; 7,75 (d, 4H, H₃) ; 7,72 (d, 4H, H₄) ; 7,67 (d, 4H, H₇) ; 7,32 (d, 4H, H₈) ; 6,99 (d, 4H, H₁₃) ; 6,97 (d, 2H, H₃₃) ; 4,35 (t, 4H, H₂₄) ; 4,07 (t, 2H, H₄₄) ; 4,04 (t, 4H, H₁₅) ; 4,00 (t, 2H, H₃₅) ; 3,39 (dt, 2H, H₄₈) ; 2,45 (t, 2H, H₄₆) ; 2,17 (tt, 2H, H₄₇) ; 1,85-1,73 (m, 10H, H₁₆, H₂₃ et H₃₆) ; 1,67-1,58 (m, 2H, H₄₃) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H₁₇, H₂₂ et H₃₇) ; 1,41-1,28 (m, 26H, H₁₈ à H₂₁ et H₃₈ à H₄₂).

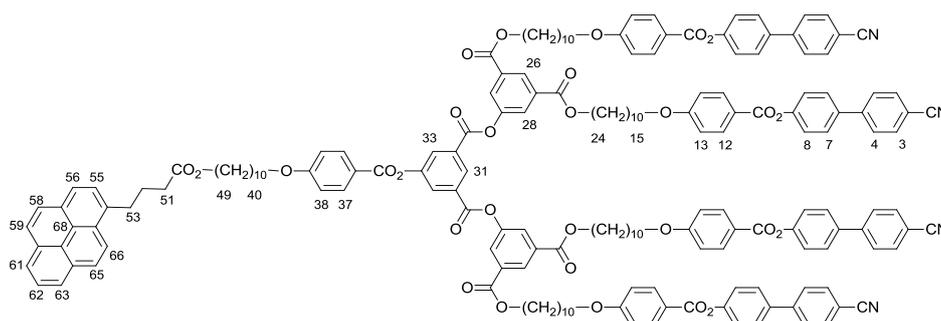
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,71 (C₄₅) ; 165,37 (C₂₅) ; 165,13 (C₁₀) ; 164,90 (C₃₀) ; 164,36 (C₃₄) ; 164,20 (C₁₄) ; 152,12 (C₉) ; 151,64 (C₂₉) ; 145,11 (C₅) ; 137,12 (C₆) ; 136,57 (C₄₉) ; 133,08 (C₃) ; 132,91 (C₂₇) ; 132,68 (C₃₂) ; 132,60 (C₁₂) ; 131,84 (C₅₂, C₅₅, C₅₉ ou C₆₂) ; 131,35 (C₅₂, C₅₅, C₅₉ ou C₆₂) ; 130,35 (C₅₂, C₅₅, C₅₉ ou C₆₂) ; 129,16 (C₅₂, C₅₅, C₅₉ ou C₆₂) ; 128,70 (C₇) ; 128,07 (C₄) ; 127,95 (C₂₆) ; 127,87 (C₅₃) ; 127,84 (C₆₀ ou C₆₁) ; 127,65 (C₆₀ ou C₆₁) ; 127,52 (C₂₈) ; 127,03 (C₅₄) ; 126,30 (C₅₇) ; 125,41 (C₆₃ ou C₆₄) ; 125,32 (C₆₃ ou C₆₄) ; 125,29 (C₅₆, C₅₈ ou C₆₁) ; 125,23 (C₅₆, C₅₈ ou C₆₁) ; 125,15 (C₅₆, C₅₈ ou C₆₁) ; 123,84 (C₅₀) ; 122,97 (C₈) ; 121,70 (C₁₁) ; 121,20 (C₃₁) ; 119,22 (C₁) ; 114,84 (C₃₃) ; 114,77 (C₁₃) ; 111,46 (C₂) ; 68,88 (C₁₅ et C₃₅) ; 66,18 (C₂₄) ; 64,88 (C₄₄) ; 34,32 (C₄₆) ; 33,15 (C₄₈) ; 29,87 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,65 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,50 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,10 (C₄₃) ; 29,05 (C₁₆) ; 27,33 (C₄₇) ; 26,39 (C₂₂) ; 26,36 (C₃₇) ; 26,34 (C₁₇) ; 26,32 (C₄₂).

Anal. calc. pour C₁₀₅H₁₀₆N₂O₁₅ (1636,00 g.mol⁻¹) : C, 77,09 ; H, 6,53 ; N, 1,71 ; O, 14,67. Trouvé : C, 77,05 ; H, 6,58, N, 1,75.

MS (ESI(+)) : 1658,7 [(M-1)+Na]⁺.

IR (KBr) : 3040 (w, CH_{arom}) ; 2923 (s, CH₂) ; 2852 (m, CH₂) ; 2225 (m, CN) ; 1729 (s, C=O) ; 1604 (m, C=C) ; 1510 (m, C=C) ; 1493 (m, C=C) ; 1253 (s, CO_{ester}) ; 1164 (s, CO_{ester}) ; 1067 (m, CO_{ether}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 x 10⁻⁵ M) : λ_{max} 278 (ε = 1,84 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 328 (ε = 4,08 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 354 nm (ε = 5,95 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).



18*[281]

Voie A

A une solution refroidie à 0°C de **11** (100 mg, 0,04 mmol) et d'acide 1-pyrènebutyrique (11 mg, 0,04 mmol) dans du dichlorométhane sec (20 mL) sont ajoutés du DPTS (6 mg, 0,02 mmol) et de la DCC (12 mg, 0,06 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 20 heures puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt

10/0,2). Le composé **18** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 18% (20 mg, 0,007 mmol).

Voie B

A une solution refroidie à 0°C de **10** (162 mg, 0,07 mmol) et de **19** (39 mg, 0,07 mmol) dans du dichlorométhane sec (20 mL) sont ajoutés du DPTS (10 mg, 0,04 mmol) et de la DCC (22 mg, 0,11 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 20 heures puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,3). Le composé **18** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 72% (143,80 mg, 0,05 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,92 (t, 1H, H₃₁) ; 8,59 (t, 2H, H₂₆) ; 8,35 (d, 2H, H₃₃) ; 8,31 (d, 1H, H₅₅) ; 8,18 (d, 1H, H₆₁ ou H₆₃) ; 8,16 (d, 1H, H₆₁ ou H₆₃) ; 8,15-8,12 (m, 2H, H₅₆ et H₆₅) ; 8,12 (d, 10H, H₁₂ et H₃₇) ; 8,12 (d, 4H, H₂₈) ; 8,03 (2d système AB, 2H, H₅₈ et H₅₉) ; 7,99 (t, 1H, H₆₂) ; 7,88 (d, 1H, H₆₆) ; 7,74 (d, 8H, H₃) ; 7,71 (d, 8H, H₄) ; 7,66 (d, 8H, H₇) ; 7,31 (d, 8H, H₈) ; 6,98 (d, 10H, H₁₃ et H₃₈) ; 4,35 (t, 8H, H₂₄) ; 4,06 (t, 2H, H₄₉) ; 4,03 (t, 8H, H₁₅) ; 4,00 (t, 2H, H₄₀) ; 3,38 (dt, 2H, H₅₃) ; 2,45 (t, 2H, H₅₁) ; 2,16 (m, 2H, H₅₂) ; 1,84-1,72 (m, 18H, H₁₆, H₂₃ et H₄₁) ; 1,66-1,57 (m, 2H, H₄₈) ; 1,51-1,41 (m, 18H, H₁₇, H₂₂ et H₄₂) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H₁₈ à H₂₁ et H₄₃ à H₄₇).

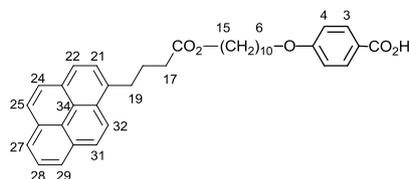
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,70 (C₅₀) ; 165,18 (C₂₅) ; 165,11 (C₁₀) ; 164,78 (C₃₅) ; 164,55 (C₃₉) ; 164,18 (C₁₄) ; 163,58 (C₃₀) ; 152,18 (C₃₄) ; 152,11 (C₉) ; 151,11 (C₂₉) ; 145,09 (C₅) ; 137,10 (C₆) ; 136,56 (C₅₄) ; 133,16 (C₂₇) ; 133,07 (C₃) ; 132,80 (C₃₇) ; 132,59 (C₁₂) ; 131,84 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 131,61 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 131,34 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 130,34 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 129,32 (C₃₁ et C₃₃) ; 129,15 (C₆₇) ; 128,69 (C₇) ; 128,48 (C₂₆) ; 128,06 (C₄) ; 127,87 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 127,83 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 127,65 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 127,23 (C₂₈) ; 127,03 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 126,30 (C₆₂) ; 125,40 (C₆₈ et C₆₉) ; 125,29 (C₅₆, C₆₁ ou C₆₃) ; 125,23 (C₅₆, C₆₁ ou C₆₃) ; 125,14 (C₅₆, C₆₁ ou C₆₃) ; 123,83 (C₅₅) ; 122,96 (C₈) ; 121,70 (C₁₁) ; 120,84 (C₃₆) ; 119,21 (C₁) ; 114,93 (C₃₈) ; 114,76 (C₁₃) ; 111,46 (C₂) ; 68,92 (C₄₀) ; 68,86 (C₁₅) ; 66,28 (C₂₄) ; 64,87 (C₄₉) ; 34,31 (C₅₁) ; 33,15 (C₅₃) ; 29,88 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,84 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,73 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,69 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,64 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,62 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,50 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,55 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₃ à C₄₆ ou C₄₈) ; 29,09 (C₄₁) ; 29,04 (C₁₆) ; 27,33 (C₅₂) ; 26,38 (C₄₂ ou C₄₇) ; 26,35 (C₁₇ et C₂₂) ; 26,31 (C₄₂ ou C₄₇).

Anal. calc. pour C₁₈₁H₁₇₆N₄O₂₉ (2871,39 g.mol⁻¹) : C, 75,71 ; H, 6,18 ; N, 1,95 ; O, 16,16. Trouvé : C, 75,49 ; H, 6,30 ; N, 1,97.

MS (MALDI(+)) : 2892,26 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3079 (w, CH_{arom}) ; 2926 (s, CH₂) ; 2853 (m, CH₂) ; 2226 (m, CN) ; 1725 (s, C=O) ; 1604 (m, C=C) ; 1509 (m, C=C) ; 1493 (m, C=C) ; 1253 (s, CO_{ester}) ; 1163 (s, CO_{ester}) ; 1060 (m, CO_{ether}).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $1,0 \times 10^{-5}$ M) : λ_{max} 270 nm ($\epsilon = 1,25 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 330 nm ($\epsilon = 0,40 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 345 nm ($\epsilon = 0,90 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).



19*

A une solution refroidie à 0°C d'acide 1-pyrènebutyrique (0,20 g, 0,69 mmol) dans du dichlorométhane sec (80 mL) sont ajoutés du DPTS (0,10 g, 0,35 mmol) et de la DCC (0,22 g, 1,04 mmol). Une solution de **2** (0,20 g, 0,69 mmol) dans du dichlorométhane sec (80 mL) est ajoutée au goutte à goutte. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 100%). Le composé **19** est obtenu sous forme d'une huile visqueuse légèrement jaune avec un rendement de 48% (0,19 g, 0,33 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 8,31 (d, 1H, H_{21}) ; 8,17 (d, 1H, H_{27} ou H_{29}) ; 8,16 (d, 1H, H_{27} ou H_{29}) ; 8,11 (d, 1H, H_{22} ou H_{31}) ; 8,11 (d, 1H, H_{22} ou H_{31}) ; 8,07 (d, 2H, H_3) ; 8,02 (2d, système AB, 2H, H_{24} et H_{25}) ; 7,99 (t, 1H, H_{28}) ; 7,87 (d, 1H, H_{32}) ; 6,92 (d, 2H, H_4) ; 4,09 (t, 2H, H_{15}) ; 3,98 (t, 2H, H_6) ; 3,40 (dt, 2H, H_{19}) ; 2,46 (t, 2H, H_{17}) ; 2,25-2,15 (m, 2H, H_{18}) ; 1,82-1,72 (m, 2H, H_7) ; 1,67-1,59 (m, 2H, H_{14}) ; 1,67-1,72 (m, 2H, H_8) ; 1,67-1,59 (m, 10H, H_9 à H_{13}).

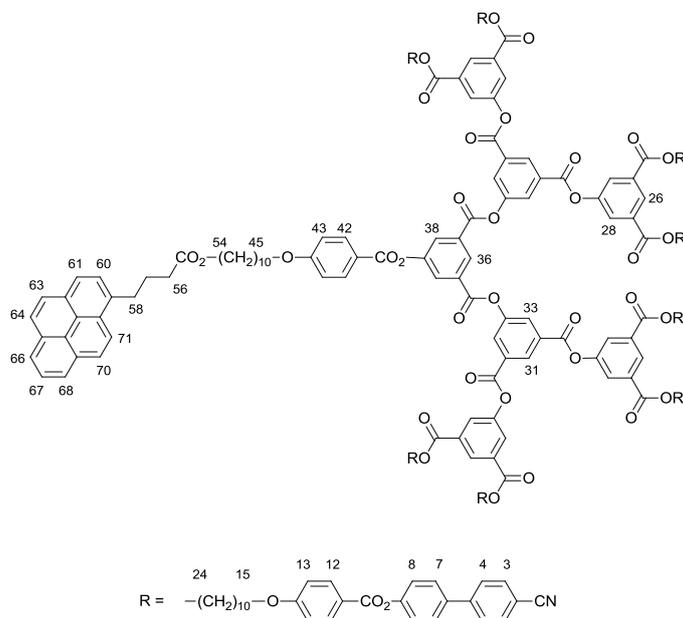
RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 173,74 (C_{16}) ; 164,32 (C_5) ; 162,53 (C_1) ; 135,91 (C_{20}) ; 132,95 (C_3) ; 131,56 (C_{23} , C_{26} , C_{30} ou C_{33}) ; 131,05 (C_{23} , C_{26} , C_{30} ou C_{33}) ; 130,12 (C_{23} , C_{26} , C_{30} ou C_{33}) ; 128,90 (C_{23} , C_{26} , C_{30} ou C_{33}) ; 127,62 (C_{24} , C_{25} ou C_{31}) ; 127,53 (C_{24} , C_{25} ou C_{31}) ; 127,50 (C_{24} , C_{25} ou C_{31}) ; 126,87 (C_{32}) ; 126,00 (C_{28}) ; 125,24 (C_{34} ou C_{35}) ; 125,14 (C_{34} ou C_{35}) ; 125,07 (C_{27} , C_{29} ou C_{22}) ; 124,95 (C_{27} , C_{29} ou C_{22}) ; 124,91 (C_{27} , C_{29} ou C_{22}) ; 123,48 (C_{21}) ; 121,14 (C_2) ; 114,67 (C_4) ; 68,51 (C_6) ; 64,74 (C_{15}) ; 34,13 (C_{17}) ; 32,96 (C_{19}) ; 29,56 (CH_2) ; 29,43 (CH_2) ; 29,35 (CH_2) ; 29,16 (CH_2) ; 28,80 (C_7 et C_{14}) ; 27,01 (C_{18}) ; 26,07 (C_8 et C_{13}).

Anal. calc. pour $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (564,71 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C, 78,70 ; H, 7,14 ; O, 14,17. Trouvé : C, 78,86 ; H, 7,04 ; MALDI-HRMS : 563,2808880 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, erreur : $5,901 \cdot 10^{-4}$.

MS (MALDI(-)) : 563,29 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$.

IR (KBr) : 3445 (m, O-H) ; 3020 (m, CH_{arom}) ; 2930 (s, CH_2) ; 2856 (m, CH_2) ; 1777 (s, C=O) ; 1725 (s, C=O) ; 1604 (m, C=C) ; 1509 (m, C=C) ; 1262 (s, CO) ; 1217 (s, CO) ; 1159 (s, CO) ; 1034 (m, CO_{ether}).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $1,0 \times 10^{-5}$ M) : λ_{max} 277 ($\epsilon = 1,65 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 314 ($\epsilon = 0,35 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 328 ($\epsilon = 0,85 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 354 nm ($\epsilon = 1,24 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).



20*

A une solution refroidie à 0°C de **13** (0,76 g, 0,16 mmol) et de **19** (0,09 g, 0,16 mmol) dans du dichlorométhane sec (30 mL) sont ajoutés du DPTS (0,02 g, 0,08 mmol) et de la DCC (0,05 g, 0,24 mmol). Après 20 heures d'agitation à température ambiante, le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 100/1 à 100/3). Le composé **20** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 81% (0,68 g, 0,13 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H_{31}) ; 8,96 (t, 1H, H_{36}) ; 8,63 (t, 4H, H_{26}) ; 8,39 (d, 6H, H_{33} et H_{38}) ; 8,29 (d, 1H, H_{60}) ; 8,17-8,14 (m, 2H, H_{66} et H_{68}) ; 8,13 (d, 18H, H_{12} et H_{42}) ; 8,11 (d, 8H, H_{28}) ; 8,11-8,08 (m, 2H, H_{61} et H_{70}) ; 8,01 (2d, système AB, 2H, H_{63} et H_{64}) ; 7,98 (t, 1H, H_{67}) ; 7,85 (d, 1H, H_{71}) ; 7,72 (d, 16H, H_3) ; 7,66 (d, 16H, H_4) ; 7,61 (d, 16H, H_7) ; 7,31 (d, 16H, H_8) ; 6,96 (d, 18H, H_{13} et H_{43}) ; 4,35 (t, 16H, H_{24}) ; 4,08 (t, 2H, H_{54}) ; 4,02 (t, 16H, H_{15}) ; 3,98 (t, 2H, H_{45}) ; 3,38 (dt, 2H, H_{58}) ; 2,45 (t, 2H, H_{56}) ; 2,24-2,14 (m, 2H, H_{57}) ; 1,84-1,74 (m, 34H, H_{16} , H_{23} et H_{46}) ; 1,64-1,59 (m, 2H, H_{53}) ; 1,51-1,39 (m, 34H, H_{17} , H_{22} et H_{47}) ; 1,39-1,25 (m, 74H, H_{18} à H_{21} et H_{48} à H_{52}).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 173,70 (C_{55}) ; 164,98 (C_{25}) ; 164,92 (C_{10} et C_{40}) ; 163,81 (C_{14} et C_{44}) ; 162,98 (C_{30} et C_{35}) ; 151,71 (C_9) ; 150,63 (C_{29} , C_{34} et C_{39}) ; 144,95 (C_5) ; 136,81 (C_6) ; 135,89 (C_{59}) ; 132,78 (C_3) ; 132,68 (C_{42}) ; 132,47 (C_{12}) ; 131,98 (C_{27} , C_{32} , C_{37} , C_{62} , C_{65} , C_{69} ou C_{72}) ; 131,54 (C_{27} , C_{32} , C_{37} , C_{62} , C_{65} , C_{69} ou C_{72}) ; 131,02 (C_{27} , C_{32} , C_{37} , C_{62} , C_{65} , C_{69} ou C_{72}) ; 130,96 (C_{27} , C_{32} , C_{37} , C_{62} , C_{65} , C_{69} ou C_{72}) ; 130,10 (C_{31} , C_{33} , C_{36} ou C_{38}) ; 129,70 (C_{31} , C_{33} , C_{36} ou C_{38}) ; 128,87 (C_{31} , C_{33} , C_{36} ou C_{38}) ; 128,59 (C_{31} , C_{33} , C_{36} ou C_{38}) ; 128,45

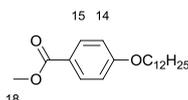
(C₇) ; 127,80 (C₄) ; 127,61 (C₂₆) ; 127,51 (C₆₃, C₆₄ ou C₇₁) ; 127,48 (C₆₃, C₆₄ ou C₇₁) ; 127,11 (C₂₈) ; 126,85 (C₆₃, C₆₄ ou C₇₁) ; 125,99 (C₆₇) ; 125,22 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 125,06 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 124,94 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 124,90 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 123,46 (C₆₀) ; 122,68 (C₈) ; 121,36 (C₁₁ et C₄₁) ; 118,99 (C₁) ; 114,70 (C₄₃) ; 114,49 (C₁₃) ; 111,14 (C₂) ; 68,56 (C₄₅) ; 68,46 (C₁₅) ; 66,03 (C₂₄) ; 64,69 (C₅₄) ; 34,10 (C₅₆) ; 32,94 (C₅₈) ; 29,59 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,56 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,46 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,41 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,35 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,31 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,22 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 29,17 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁ ou C₅₃) ; 28,78 (C₁₆ et C₄₆) ; 26,99 (C₅₇) ; 26,10 (C₁₇, C₂₂, C₄₇ ou C₅₂) ; 26,06 (C₁₇, C₂₂, C₄₇ ou C₅₂).

Anal. calc. pour C₃₃₃H₃₁₆N₈O₅₇ (5342,18 g.mol⁻¹) : C, 74,87 ; H, 5,96 ; N, 2,10 ; O, 17,07.
Trouvé : C, 74,74 ; H, 6,08 ; N, 2,10.

MS (MALDI(+)) : 5362,11 [(M+1)+Na]⁺.

IR (KBr) : 3079 (w, CH_{arom}) ; 2924 (s, CH₂) ; 2852 (m, CH₂) ; 2226 (m, CN) ; 1727 (s, C=O) ; 1604 (m, C=C) ; 1510 (m, C=C) ; 1493 (m, C=C) ; 1254 (s, CO_{ester}) ; 1163 (s, CO_{ester}) ; 1063 (m, CO_{éther}).

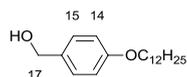
UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 290 nm (ε = 2,63 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 329 nm (ε = 0,33 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 344 nm (ε = 0,48 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



21

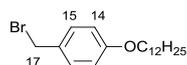
Une solution de carbonate de potassium (4,98 g, 36 mmol), une pointe de spatule d'éther couronne 18C6 et de 4-hydroxybenzoate de méthyle (3,04 g, 20 mmol) dans de l'acétone sec (30 mL) est agitée à température ambiante trente minutes sous argon. Du 1-bromododécane (8,97 g, 36 mmol) est ajouté. La solution est chauffée à reflux pendant 20 heures puis filtrée pour éliminer le carbonate de potassium. Le précipité est rincé avec 50 mL d'éther diéthylique. Le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans 30 mL d'eau et extrait avec 50 mL d'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec 30 mL d'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. De l'heptane froid (50 mL) est ajouté. Après filtration, le composé **21** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94% (6,00 g, 18,73 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,98 (d, 2H, H₁₅) ; 6,90 (d, 2H, H₁₄) ; 4,00 (t, 2H, H₁₂) ; 3,88 (s, 3H, H₁₈) ; 1,84-1,75 (m, 2H, H₁₁) ; 1,50-1,40 (m, 2H, H₁₀) ; 1,40-1,22 (m, 16H, H₂ à H₉) ; 0,88 (t, 3H, H₁).

**22**

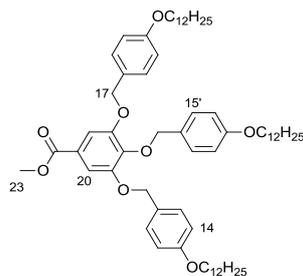
A une solution refroidie à 0°C de LiAlH₄ (4,86 g, 128,03 mmol) dans du THF sec (100 mL) est ajoutée une solution du composé **21** (37,30 g, 116,39 mmol) dans du THF sec (150 mL) au goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 heures à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par ajout d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de H₂. La solution est diluée avec 500 mL d'eau, acidifiée avec HCl 2N puis extraite à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le composé **22** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94% (32,13 g, 109,86 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,28 (d, 2H, H₁₅) ; 6,89 (d, 2H, H₁₄) ; 4,62 (d, 2H, H₁₇) ; 3,95 (t, 2H, H₁₂) ; 1,82-1,73 (m, 2H, H₁₁) ; 1,49-1,40 (m, 2H, H₁₀) ; 1,39-1,22 (m, 16H, H₂ à H₉) ; 0,88 (t, 3H, H₁).

**23**

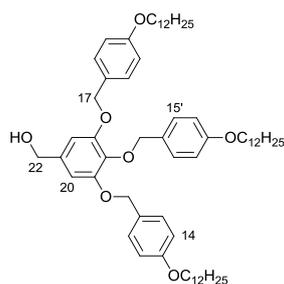
Du tribromure de phosphore (9,02 g, 33,34 mmol) et **22** (19,50 g, 66,68 mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (200 mL). La solution est chauffée à reflux durant 20 heures. Le tribromure de phosphore en excès est détruit par ajout de 100 mL d'eau et 120 mL d'une solution saturée de NaCl. Le produit est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le composé **23** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 95% (22,24 g, 62,59 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,31(d, 2H, H₁₅) ; 6,85 (d, 2H, H₁₄) ; 4,51 (s, 2H, H₁₇) ; 3,95 (t, 2H, H₁₂) ; 1,82-1,72 (m, 2H, H₁₁) ; 1,48-1,39 (m, 2H, H₁₀) ; 1,39-1,21 (m, 16H, H₂ à H₉) ; 0,88 (t, 3H, H₁).

**24**

Du gallate de méthyle (4,66 g, 25,33 mmol), du carbonate de potassium (28,00 g, 202,62 mmol) et du 18C6 (0,34 g, 1,27 mmol) sont dissous dans de l'acétone sec (300 mL). Le mélange est agité durant 30 min sous atmosphère d'argon. Une solution de **23** (36,00 g, 101,31 mmol) dans l'acétone sec (420 mL) est ajoutée. La solution devient rose vif et est chauffée à reflux durant 20 heures. La solution est filtrée pour éliminer le carbonate de potassium, puis le précipité est rincé avec du dichlorométhane. Le solvant est évaporé puis le résidu est repris dans 80 mL d'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est rincée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après recristallisation dans l'acétone (240 mL), le composé **24** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (22,15 g, 21,99 mmol).

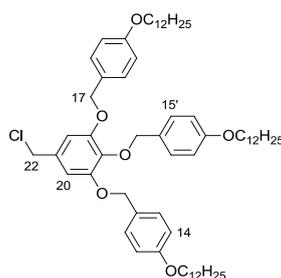
RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,36 (s, 2H, H_{20}) ; 7,35 (d, 4H, H_{15}) ; 7,22 (d, 2H, $\text{H}_{15'}$) ; 6,91 (d, 4H, H_{14}) ; 6,74 (d, 2H, $\text{H}_{14'}$) ; 5,04 (s, 4H, H_{17}) ; 4,97 (s, 2H, $\text{H}_{17'}$) ; 3,97 (t, 4H, H_{12}) ; 3,92 (t, 2H, $\text{H}_{12'}$) ; 3,86 (s, 3H, H_{23}) ; 1,82-1,71 (m, 6H, H_{11} et $\text{H}_{11'}$) ; 1,50-1,40 (m, 6H, H_{10} et $\text{H}_{10'}$) ; 1,39-1,22 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H_1 et H_1').

**25**

A une solution refroidie à 0°C de LiAlH_4 (0,57 g, 14,96 mmol) dans du THF sec (75 mL) est ajoutée au goutte à goutte une solution de **24** (12,56 g, 12,47 mmol) dans du THF sec (110 mL). Après 2 heures d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par ajout d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de H_2 . La solution est diluée avec 70 mL d'eau, acidifiée avec HCl 2N puis extraite au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et concentrée. Après recristallisation dans 120 mL d'un mélange

acétone/dichlorométhane 9/1, le composé **25** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (10,70 g, 10,92 mmol).

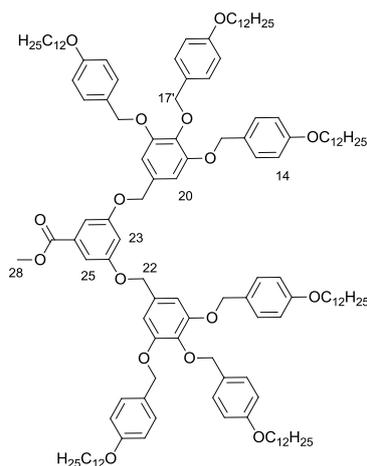
RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,34 (d, 4H, H₁₅) ; 7,24 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,90 (d, 4H, H₁₄) ; 6,75 (d, 2H, H_{14'}) ; 6,67 (s, 2H, H₂₀) ; 5,01 (s, 4H, H₁₇) ; 4,88 (s, 2H, H_{17'}) ; 4,57 (s, 2H, H₂₂) ; 3,97 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 1,82-1,71 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,50-1,41 (m, 6H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,22 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).



26

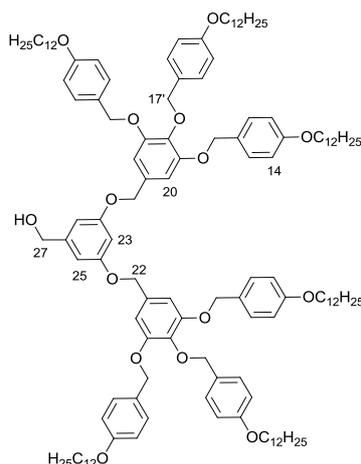
A une solution de **25** (10,70 g, 10,92 mmol) et de DTBP (3,14 g, 16,39 mmol) dans du dichlorométhane sec (16 mL) est ajoutée au goutte au goutte une solution de chlorure de thionyle (1,34 g, 11,25 mmol) dans du dichlorométhane sec (12 mL). Après 30 min d'agitation, le milieu réactionnel est lavé avec HCl 2N, H₂O, séché sur MgSO₄ et concentré. Le composé **26** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98% (10,71 g, 10,74 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,34 (d, 4H, H₁₅) ; 7,23 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,90 (d, 4H, H₁₄) ; 6,75 (d, 2H, H_{14'}) ; 6,71 (s, 2H, H₂₀) ; 5,00 (s, 4H, H₁₇) ; 4,88 (s, 2H, H_{17'}) ; 4,54 (s, 2H, H₂₂) ; 3,97 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 1,82-1,71 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,50-1,40 (m, 6H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,21 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).

**27**

A une solution de carbonate de potassium (5,98 g, 43,29 mmol) et de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,72 g, 4,33 mmol) dans du DMF (170 mL) agitée 45 minutes sous atmosphère d'argon est ajoutée une solution du composé **26** (10,80 g, 10,82 mmol) dans du THF sec (40 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 heures. De l'eau (200 mL) est ajoutée et le produit est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et concentrée. Après purification sur CC (éluant : dichlorométhane/heptane 10/1), le composé **27** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 75% (6,74 g, 3,22 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 8H, H₁₅) ; 7,28 (d, 2H, H₂₅) ; 7,23 (d, 4H, H_{15'}) ; 6,88 (d, 8H, H₁₄) ; 6,79 (t, 1H, H₂₃) ; 6,75 (s, 4H, H₂₀) ; 6,74 (d, 4H, H_{14'}) ; 5,00 (s, 8H, H₁₇) ; 4,99 (s, 4H, H₂₂) ; 4,88 (s, 4H, H_{17'}) ; 3,95 (t, 8H, H₁₂) ; 3,91 (t, 4H, H_{12'}) ; 3,89 (s, 3H, H₂₈) ; 1,81-1,71 (m, 12H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,49-1,40 (m, 12H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,21 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H₁ et H_{1'}).



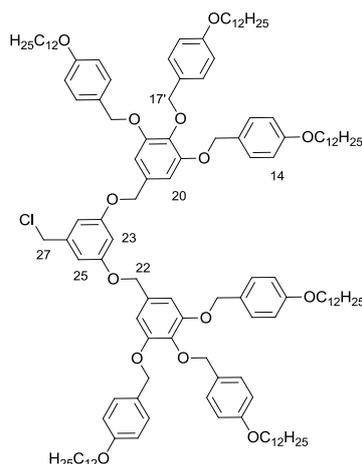
28

A une solution refroidie de LiAlH₄ (0,14 g, 3,70 mmol) dans du THF sec (25 mL) est ajoutée au goutte à goutte une solution de **27** (3,36 g, 1,61 mmol) dans du THF sec (40 mL). Après deux heures d'agitation sous argon, l'excès d'hydrure est détruit par ajout d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. La solution est diluée à l'eau, acidifiée avec du HCL 2N et extraite au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **28** est obtenu sous forme d'une cire blanche avec un rendement de 84% (2,79 g, 1,35 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 8H, H₁₅) ; 7,24 (d, 4H, H_{15'}) ; 6,89 (d, 8H, H₁₄) ; 6,75 (d, 8H, H_{14'}) ; 6,74 (s, 4H, H₂₀) ; 6,61 (d, 2H, H₂₅) ; 6,52 (t, 1H, H₂₃) ; 5,01 (s, 8H, H₁₇) ; 4,96 (s, 4H, H₂₂) ; 4,89 (s, 2H, H_{17'}) ; 4,62 (d, 2H, H₂₇) ; 3,96 (t, 12H, H₁₂) ; 3,92 (t, 6H, H_{12'}) ; 1,85 (t, 1H, OH) ; 1,83-1,70 (m, 12H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,50-1,40 (m, 12H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,18 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 160,52 (C₂₄) ; 159,55 (C₁₃) ; 159,43 (C_{13'}) ; 153,47 (C₁₉) ; 144,39 (C₂₆) ; 138,28 (C₁₈) ; 132,86 (C₂₁) ; 130,56 (C_{15'}) ; 130,37 (C_{16'}) ; 129,75 (C₁₅) ; 129,34 (C₁₆) ; 114,82 (C₁₄) ; 114,40 (C_{14'}) ; 107,23 (C₂₀) ; 106,04 (C₂₅) ; 101,47 (C₂₃) ; 75,09 (C_{17'}) ; 71,35 (C₁₇) ; 70,62 (C₂₂) ; 68,55 (C₁₂) ; 68,44 (C_{12'}) ; 65,40 (C₂₇) ; 32,36 (C₃ et C_{3'}) ; 30,11 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,08 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,06 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,88 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,79 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,77 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,75 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 26,49 (C₁₀ et C_{10'}) ; 23,12 (C₂ et C_{2'}) ; 14,30 (C₁ et C_{1'}).

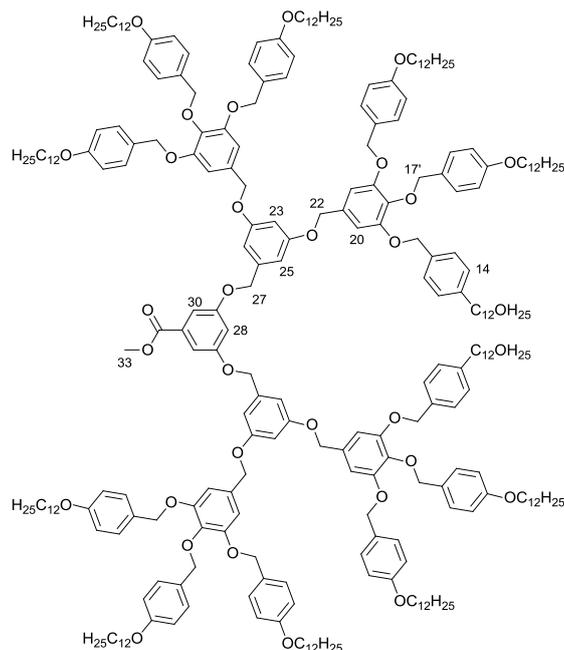
MS (ESI(+)) : 2085,4 [(M+1)+Na]⁺.

**29**

A une solution de chlorure de thionyle (0,12 mL, 1,57 mmol) et de DTBP (0,34 mL, 2,88 mmol) dans du dichlorométhane sec (13 mL) est ajoutée au goutte à goutte une solution de **28** (2,70 g, 1,31 mmol) dans du dichlorométhane sec (30 mL). Après 45 minutes d'agitation sous argon, la solution est lavée deux fois avec HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après cristallisation dans l'acétone (15 mL), le composé **29** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 62% (1,69 g, 0,08 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 8H, H₁₅) ; 7,24 (d, 4H, H₁₅^o) ; 6,88 (d, 8H, H₁₄) ; 6,75 (d, 4H, H₂₀) ; 6,74 (s, 4H, H₁₄^o) ; 6,64 (d, 2H, H₂₅) ; 6,56 (t, 1H, H₂₃) ; 5,00 (s, 8H, H₁₇) ; 4,95 (s, 4H, H₂₂) ; 4,89 (s, 2H, H₁₇^o) ; 4,54 (s, 2H, H₂₇) ; 3,95 (t, 12H, H₁₂) ; 3,92 (t, 6H, H₁₂^o) ; 1,81-1,71 (m, 12H, H₁₁ et H₁₁^o) ; 1,49-1,40 (m, 12H, H₁₀ et H₁₀^o) ; 1,40-1,18 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H₁ et H₁^o).

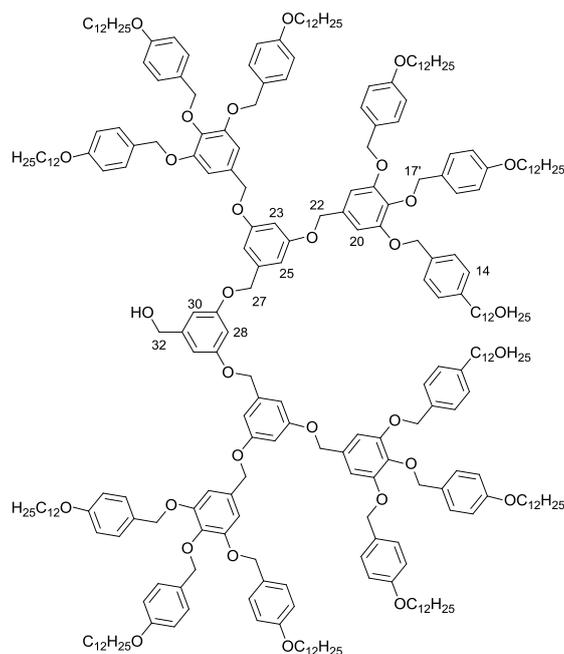
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 160,38 (C₂₄) ; 159,55 (C₁₃) ; 159,41 (C₁₃^o) ; 153,46 (C₁₉) ; 140,16 (C₂₆) ; 138,23 (C₁₈) ; 132,60 (C₂₁) ; 130,55 (C₁₅^o) ; 130,45 (C₁₆^o) ; 129,74 (C₁₅) ; 129,28 (C₁₆) ; 114,79 (C₁₄) ; 114,37 (C₁₄^o) ; 108,11 (C₂₅) ; 107,26 (C₂₀) ; 102,31 (C₂₃) ; 75,07 (C₁₇^o) ; 71,33 (C₁₇) ; 70,74 (C₂₂) ; 68,52 (C₁₂) ; 68,42 (C₁₂^o) ; 46,82 (C₂₇) ; 32,35 (C₃ et C₃^o) ; 30,10 (C₄ à C₉, C₁₁, C₄^o à C₉^o ou C₁₁^o) ; 30,07 (C₄ à C₉, C₁₁, C₄^o à C₉^o ou C₁₁^o) ; 29,86 (C₄ à C₉, C₁₁, C₄^o à C₉^o ou C₁₁^o) ; 29,78 (C₄ à C₉, C₁₁, C₄^o à C₉^o ou C₁₁^o) ; 29,73 (C₄ à C₉, C₁₁, C₄^o à C₉^o ou C₁₁^o) ; 26,47 (C₁₀ et C₁₀^o) ; 23,11 (C₂ et C₂^o) ; 14,29 (C₁ et C₁^o).

**30**

A une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,06 g, 0,35 mmol) et de carbonate de potassium (0,49 g, 3,54 mmol) dans du DMF (30 mL) agitée pendant une heure sous argon est ajoutée une solution de **29** (1,69 g, 0,81 mmol) dans du THF sec (10 mL). Après une nuit d'agitation à 70°C, de l'eau (30 mL) est ajoutée et la phase organique est extraite au CH₂Cl₂. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄, la phase organique est concentrée et purifiée sur CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane 10/3 à 10/0). Le composé **30** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 37% (0,56 g, 0,13 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 18H, H₁₅ et H₃₀) ; 7,25 (d, 8H, H_{15'}) ; 6,89 (d, 16H, H₁₄) ; 6,80-6,69 (m, 21H, H_{14'}, H₂₀, H₂₅ et H₂₈) ; 6,58 (t, 2H, H₂₃) ; 5,07 (s, 4H, H₂₇) ; 5,00 (s, 16H, H₁₇) ; 4,96 (s, 8H, H₂₂) ; 4,89 (s, 8H, H_{17'}) ; 4,00-3,89 (m, 24H, H₁₂ et H_{12'}) ; 3,87 (s, 3H, H₃₃) ; 1,82-1,72 (m, 24H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,52-1,41 (m, 24H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,41-1,22 (m, 192H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 36H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,84 (C₃₂) ; 160,59 (C₂₄) ; 160,20 (C₂₉) ; 159,54 (C₁₃) ; 159,39 (C_{13'}) ; 153,46 (C₁₉) ; 139,60 (C₂₆) ; 138,28 (C₂₁) ; 132,75 (C₃₁) ; 132,68 (C₁₈) ; 130,53 (C_{15'}) ; 130,34 (C_{16'}) ; 129,77 (C₁₅) ; 129,25 (C₁₆) ; 114,77 (C₁₄) ; 114,35 (C_{14'}) ; 108,79 (C₃₀) ; 107,20 (C₂₈ et C₂₀) ; 106,73 (C₂₅) ; 101,91 (C₂₃) ; 75,10 (C_{17'}) ; 71,30 (C₁₇) ; 70,71 (C₂₂) ; 70,56 (C₂₇) ; 68,49 (C₁₂) ; 68,39 (C_{12'}) ; 52,56 (C₃₃) ; 32,37 (C₃ et C_{3'}) ; 30,13 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,10 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,91 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,81 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,76 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 26,50 (C₁₀ et C_{10'}) ; 23,14 (C₂ et C_{2'}) ; 14,33 (C₁ et C_{1'}).

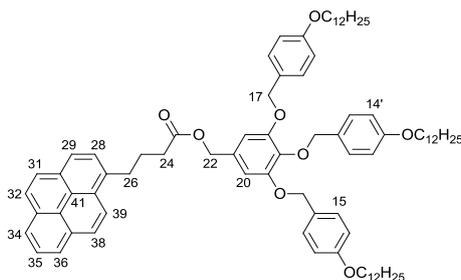


31

A une solution refroidie à 0°C de LiAlH_4 (6 mg, 0,16 mmol) dans du THF sec (4 mL) est ajoutée au goutte à goutte une solution de **30** (300 mg, 0,07 mmol) dans du THF sec (8 mL). Après 3 heures d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau. La phase aqueuse est ensuite acidifiée avec du HCl 3N et extraite au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **31** est obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune avec un rendement de 84% (251 mg, 0,06 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,31 (d, 16H, H_{15}) ; 7,23 (d, 8H, $\text{H}_{15'}$) ; 6,87 (d, 16, H_{14}) ; 6,73 (d, 8H, $\text{H}_{14'}$) ; 6,72 (s, 8H, H_{20}) ; 6,67 (d, 4H, H_{25}) ; 6,58 (d, 2H, H_{30}) ; 6,55 (t, 2H, H_{23}) ; 6,53 (t, 1H, H_{28}) ; 5,01 (s, 4H, H_{27}) ; 4,97 (s, 16H, H_{17}) ; 4,92 (s, 8H, H_{22}) ; 4,87 (s, 8H, $\text{H}_{17'}$) ; 3,96-3,88 (m, 24H, H_{12} et $\text{H}_{12'}$) ; 1,93 (t, 1H, OH) ; 1,83-1,67 (m, 24H, H_{11} et $\text{H}_{11'}$) ; 1,50-1,39 (m, 24H, H_{10} et $\text{H}_{10'}$) ; 1,39-1,17 (m, 192H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H_1 et H_1').

RMN- ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2) : 160,56 (C_{24}) ; 160,42 (C_{29}) ; 159,55 (C_{13}) ; 159,41 ($\text{C}_{13'}$) ; 153,48 (C_{19}) ; 144,61 (C_{31}) ; 140,09 (C_{26}) ; 138,31 (C_{21}) ; 132,76 (C_{18}) ; 130,53 ($\text{C}_{15'}$) ; 130,36 ($\text{C}_{16'}$) ; 129,76 (C_{15}) ; 129,29 (C_{16}) ; 114,79 (C_{14}) ; 114,38 ($\text{C}_{14'}$) ; 107,23 (C_{20}) ; 106,68 (C_{25}) ; 106,04 (C_{30}) ; 102,00 (C_{23}) ; 102,37 (C_{28}) ; 75,12 ($\text{C}_{17'}$) ; 71,34 (C_{17}) ; 70,71 (C_{22}) ; 70,31 (C_{27}) ; 68,52 (C_{12}) ; 68,42 ($\text{C}_{12'}$) ; 65,21 (C_{32}) ; 32,36 (C_3 et C_3') ; 30,08 (C_4 à C_9 , C_{11} , C_4' à C_9' ou $\text{C}_{11'}$) ; 29,90 (C_4 à C_9 , C_{11} , C_4' à C_9' ou $\text{C}_{11'}$) ; 29,79 (C_4 à C_9 , C_{11} , C_4' à C_9' ou $\text{C}_{11'}$) ; 26,50 (C_{10} et $\text{C}_{10'}$) ; 23,12 (C_2 et C_2') ; 14,31 (C_1 et C_1').

**32***[282]

A une solution refroidie à 0°C de **25** (0,80 g, 0,82 mmol) et d'acide 1-pyrènebutyrique (0,24 g, 0,82 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (30 mL) sont ajoutés du DPTS (0,12 g, 0,41 mmol) et de la DCC (0,25 g, 1,23 mmol). Après une nuit à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré et le résidu est purifié par CC (CH₂Cl₂ 100%). Après précipitation dans le méthanol glacé, le composé **32** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 86% (0,88 g, 0,70 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,30 (d, 1H, H₂₈) ; 8,17 (d, 1H, H₃₄ ou H₃₆) ; 8,16 (d, 1H, H₃₄ ou H₃₆) ; 8,12 (d, 1H, H₂₉ ou H₃₈) ; 8,10 (d, 1H, H₂₉ ou H₃₈) ; 8,04 (s, 2H, H₃₁ et H₃₂) ; 8,00 (t, 1H, H₃₅) ; 7,87 (d, 1H, H₃₉) ; 7,28 (d, 4H, H₁₅) ; 7,23 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,84 (d, 4H, H₁₄) ; 6,73 (d, 2H, H_{14'}) ; 6,67 (s, 2H, H₂₀) ; 5,03 (s, 2H, H₂₂) ; 4,97 (s, 4H, H₁₇) ; 4,88 (s, 2H, H_{17'}) ; 3,91 (t, 4H, H₁₂) ; 3,90 (t, 2H, H_{12'}) ; 3,44-3,36 (m, 2H, H₂₆) ; 2,51 (t, 2H, H₂₄) ; 2,24-2,15 (m, 2H, H₂₅) ; 1,80-1,69 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,48-1,38 (m, 6H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,39-1,20 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).

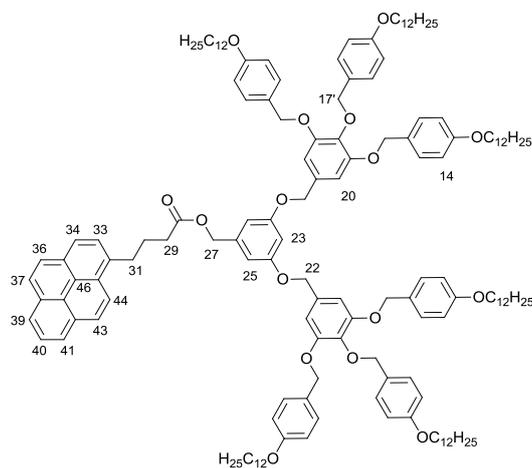
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,42 (C₂₃) ; 159,53 (C₁₃) ; 159,42 (C_{13'}) ; 153,36 (C₁₉) ; 138,47 (C₁₈) ; 136,43 (C₂₇) ; 132,10 (C₂₁) ; 131,84 (C₃₀, C₃₃, C₃₇ ou C₄₀) ; 131,34 (C₃₀, C₃₃, C₃₇ ou C₄₀) ; 130,53 (C_{15'}) ; 130,38 (C₃₀, C₃₃, C₃₇ ou C₄₀) ; 130,32 (C_{16'}) ; 129,68 (C₁₅) ; 129,25 (C₁₆) ; 129,16 (C₃₀, C₃₃, C₃₇ ou C₄₀) ; 127,87 (C₃₁ ou C₃₂ et C₂₉ ou C₃₉) ; 127,82 (C₃₁ ou C₃₂ et C₂₉ ou C₃₉) ; 127,73 (C₃₁ ou C₃₂ et C₂₉ ou C₃₉) ; 127,06 (C₃₁ ou C₃₂) ; 126,31 (C₃₅) ; 125,43 (C₄₁ et C₄₂) ; 125,30 (C₃₄, C₃₆ ou C₃₈) ; 125,25 (C₃₄, C₃₆ ou C₃₈) ; 125,19 (C₃₄, C₃₆ ou C₃₈) ; 123,79 (C₂₈) ; 114,78 (C₁₄) ; 114,39 (C_{14'}) ; 107,92 (C₂₀) ; 75,06 (C_{17'}) ; 71,31 (C₁₇) ; 68,51 (C₁₂) ; 68,43 (C_{12'}) ; 66,63 (C₂₂) ; 34,32 (C₂₄) ; 33,11 (C₂₆) ; 32,36 (C₃ et C_{3'}) ; 30,10 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,07 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,05 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,03 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,88 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,86 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,79 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,75 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,72 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 27,33 (C₂₅) ; 26,48 (C_{10'}) ; 26,46 (C₁₀) ; 23,12 (C₂ et C_{2'}) ; 14,30 (C₁ et C_{1'}).

Anal. calc. pour C₈₄H₁₁₂O₈ (1249,81 g.mol⁻¹) : C, 80,73 ; H, 9,03 ; O, 10,24. Trouvé : C, 80,75 ; H, 9,05.

MS (ESI(+)) : 1271,9 [M+Na]⁺.

IR (KBr): 3039 (w, CH_{aryl}), 2920 (s, CH₂); 2851 (s, CH₃), 1728 (s, C=O), 1105 (m, C–O).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $1,0 \times 10^{-5}$ M) : λ_{max} 244 nm ($\epsilon = 0,82 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 267 nm ($\epsilon = 0,34 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 277 nm ($\epsilon = 0,56 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 314 nm ($\epsilon = 0,14 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 328 nm ($\epsilon = 0,30 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 345 nm ($\epsilon = 0,43 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).



33*[282]

A une solution refroidie à 0°C de **28** (0,67 g, 0,32 mmol) et d'acide 1-pyrènebutyrique (0,09 g, 0,32 mmol) dans du dichlorométhane sec (30 mL) sont ajoutés du DPTS (0,05 g, 0,16 mmol) et de la DCC (0,10 g, 0,48 mmol). Après une nuit à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré et le résidu est purifié par CC (CH_2Cl_2 100%). Après précipitation dans le méthanol glacé, le composé **33** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 70% (0,53 g, 0,23 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,28 (d, 1H, H_{33}) ; 8,14 (d, 1H, H_{39} ou H_{41}) ; 8,13 (d, 1H, H_{39} ou H_{41}) ; 8,09 (d, 1H, H_{34} ou H_{43}) ; 8,06 (d, 1H, H_{34} ou H_{43}) ; 8,00 (s, 2H, H_{36} et H_{37}) ; 7,97 (t, 1H, H_{40}) ; 7,85 (d, 1H, H_{44}) ; 7,30 (d, 8H, H_{15}) ; 7,23 (d, 4H, H_{15}') ; 6,86 (d, 8H, H_{14}) ; 6,74 (d, 4H, H_{14}') ; 6,72 (s, 4H, H_{20}) ; 6,64 (d, 2H, H_{25}) ; 6,58 (t, 1H, H_{23}) ; 5,10 (s, 2H, H_{27}) ; 4,96 (s, 8H, H_{17}) ; 4,94 (s, 4H, H_{22}) ; 4,88 (s, 4H, H_{17}') ; 3,93 (t, 12H, H_{12}) ; 3,91 (t, 6H, H_{12}') ; 3,41-3,35 (m, 2H, H_{31}) ; 2,53 (t, 2H, H_{29}) ; 2,25-2,15 (m, 2H, H_{30}) ; 1,81-1,69 (m, 12H, H_{11} et H_{11}') ; 1,50-1,39 (m, 12H, H_{10} et H_{10}') ; 1,39-1,19 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H_1 et H_1').

RMN- ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2) : 173,41 (C_{28}) ; 160,53 (C_{24}) ; 159,55 (C_{13}) ; 159,42 (C_{13}') ; 153,47 (C_{19}) ; 139,21 (C_{26}) ; 138,32 (C_{18}) ; 136,40 (C_{32}) ; 132,67 (C_{21}) ; 131,83 (C_{35} , C_{38} , C_{42} ou C_{45}) ; 131,32 (C_{35} , C_{38} , C_{42} ou C_{45}) ; 130,54 (C_{15}') ; 130,36 (C_{16}' et C_{35} , C_{38} , C_{42} ou C_{45}) ; 129,74 (C_{15}) ; 129,28 (C_{16}) ; 129,15 (C_{35} , C_{38} , C_{42} ou C_{45}) ; 127,87 (C_{34} , C_{44} et C_{36} ou C_{37}) ; 127,82 (C_{34} , C_{44} et C_{36} ou C_{37}) ; 127,73 (C_{34} , C_{44} et C_{36} ou C_{37}) ; 127,05 (C_{36} ou C_{37}) ; 126,29 (C_{40}) ; 125,41 (C_{46} et C_{47}) ; 125,30 (C_{39} , C_{41} ou C_{43}) ; 125,25 (C_{39} , C_{41} ou C_{43}) ; 125,17 (C_{39} , C_{41} ou C_{43}) ; 123,78 (C_{33}) ; 114,79 (C_{14}) ; 114,39 (C_{14}') ; 107,46 (C_{25}) ; 107,26 (C_{20}) ; 102,06

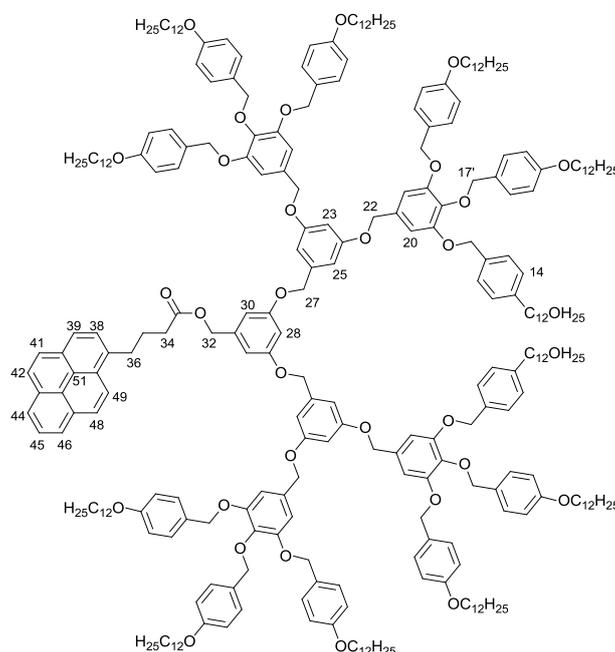
(C₂₃) ; 75,09 (C_{17'}) ; 71,32 (C₁₇) ; 70,73 (C₂₂) ; 68,52 (C₁₂) ; 68,43 (C_{12'}) ; 66,36 (C₂₇) ; 34,28 (C₂₉) ; 33,08 (C₃₁) ; 32,36 (C₃ et C_{3'}) ; 30,11 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,08 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,06 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,88 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,79 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,77 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,74 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 27,30 (C₃₀) ; 26,48 (C₁₀ et C_{10'}) ; 23,12 (C₂ et C_{2'}) ; 14,31 (C₁ et C_{1'}).

Anal. calc. pour C₁₅₅H₂₁₄O₁₆ (2330,40 g.mol⁻¹) : C, 79,78 ; H, 9,24 ; O, 10,97. Trouvé : C, 80,02 ; H, 9,27.

MS (ESI(+)) : 2354,5 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3040 (w, CH_{aryl}) ; 2922 (s, CH₂) ; 2851 (s, CH₃) ; 1735 (s, C=O) ; 1107 (m, C–O).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 236 nm (ε = 1,14 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 244 nm (ε = 0,96 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 267 nm (ε = 0,37 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 277 nm (ε = 0,61 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 314 nm (ε = 0,13 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 328 nm (ε = 0,29 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 0,42 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



34*

A une solution refroidie à 0°C de **31** (130 mg, 0,03 mmol) et d'acide 1-pyrènebutyrique (9 mg, 0,03 mmol) dans du dichlorométhane sec (15 mL) sont ajoutés du DPTS (5 mg, 0,02 mmol) et de la DCC (10 mg, 0,05 mmol). Après une nuit à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré et le résidu est purifié par CC (CH₂Cl₂ 100%). Après précipitation

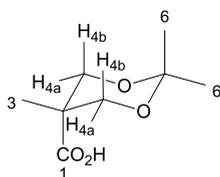
dans le méthanol glacé, le composé **34** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 15% (20 mg, 0,005 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,25 (d, 1H, H₃₈) ; 8,12 (d, 1H, H₄₄ ou H₄₆) ; 8,10 (d, 1H, H₄₄ ou H₄₆) ; 8,04 (d, 1H, H₃₉ ou H₄₈) ; 8,03 (d, 1H, H₃₉ ou H₄₈) ; 7,96 (s, 2H, H₄₁ et H₄₂) ; 7,91 (t, 1H, H₄₅) ; 7,82 (d, 1H, H₄₉) ; 7,29 (d, 16H, H₁₅) ; 7,22 (d, 8H, H_{15'}) ; 6,85 (d, 16H, H₁₄) ; 6,73 (d, 8H, H_{14'}) ; 6,72 (s, 8H, H₂₀) ; 6,66 (d, 4H, H₂₅) ; 6,57 (d, 2H, H₃₀) ; 6,55 (t, 2H, H₂₃) ; 6,53 (t, 1H, H₂₈) ; 5,06 (s, 2H, H₃₂) ; 4,98 (s, 4H, H₂₇) ; 4,95 (s, 16H, H₁₇) ; 4,90 (s, 8H, H₂₂) ; 4,86 (s, 8H, H_{17'}) ; 3,91 (t, 24H, H₁₂ et H_{12'}) ; 3,37-3,32 (m, 2H, H₃₆) ; 2,50-2,47 (m, 2H, H₃₄) ; 2,19-2,13 (m, 2H, H₃₅) ; 1,81-1,60 (m, 24H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,49-1,38 (m, 24H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,38-1,05 (m, 196H, chaînes aliphatiques) ; 0,87 (t, 36H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,40 (C₃₃) ; 160,58 (C₂₄) ; 160,46 (C₂₉) ; 159,54 (C₁₃) ; 159,40 (C_{13'}) ; 153,47 (C₁₉) ; 138,81 (C₃₁) ; 138,35 (C₂₆) ; 138,33 (C₂₁) ; 136,30 (C₃₇) ; 132,66 (C₁₈) ; 131,90 (C₄₃) ; 131,20 (C₅₀) ; 130,51 (C_{15'}) ; 130,39 (C_{16'}) ; 130,36 (C₄) ; 129,75 (C₁₅) ; 129,27 (C₁₆) ; 129,19 (C₄₇) ; 127,85 (C₃₉, C₄₁ et C₄₉) ; 127,04 (C₄₂) ; 126,4 (C₄₅) ; 125,32 (C₅₁ et C₅₂) ; 125,27 (C₄₄, C₄₆ et C₄₈) ; 123,73 (C₃₈) ; 114,78 (C₁₄) ; 114,37 (C_{14'}) ; 107,34 (C₃₀) ; 107,16 (C₂₀) ; 106,81 (C₂₅) ; 101,72 (C₂₃ et C₂₈) ; 75,07 (C_{17'}) ; 71,31 (C₁₇) ; 70,67 (C₂₂ et C₃₂) ; 70,65 (C₂₇) ; 68,48 (C₁₂) ; 68,38 (C_{12'}) ; 32,36 (C₃ et C_{3'}) ; 30,11 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 30,08 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,89 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 29,79 (C₄ à C₉, C₁₁, C_{4'} à C_{9'} ou C_{11'}) ; 26,49 (C₁₀ et C_{10'}) ; 23,12 (C₂ et C_{2'}) ; 14,30 (C₁ et C_{1'}).

IR (KBr) : 3020 (w, CH_{aryl}) ; 2928 (s, CH₂) ; 2856 (s, CH₃) ; 1612 (m, C=C) ; 1514 (C=C) ; 1216 (s, C-O_{ester}) ; 1048 (C-O_{ether}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 277 nm (ε = 4,96 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 313 nm (ε = 0,49 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 328 nm (ε = 1,14 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 1,66 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹).



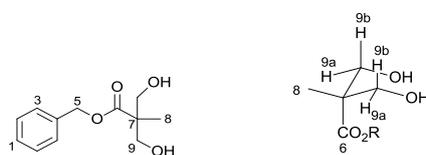
35

A une solution d'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)-propionique (20 g, 149,11 mmol) dans de l'acétone (100 mL) sont ajoutés du 2,2'-diméthoxypropane (27,6 mL, 223,66 mmol) et de l'acide *p*-toluènesulfonique monohydraté (1,42 g, 7,47 mmol). Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé avec une solution 1/1 de EtOH/NH₃.

Après évaporation, le résidu obtenu est dissous dans du dichlorométhane (250 mL) et lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis évaporée. Le composé **35** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75% (19,51 g, 112,00 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 4,18 (d, 2H, H_{4a}) ; 3,70 (d, 2H, H_{4b}) ; 1,46 (s, 3H, $\text{H}_{6'}$) ; 1,43 (s, 3H, H_6) ; 1,21 (s, 3H, H_3).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 179,23 (C_1) ; 98,57 (C_5) ; 66,14 (C_4) ; 41,80 (C_2) ; 25,66 (C_6) ; 21,81 (C_6') ; 18,46 (C_3).

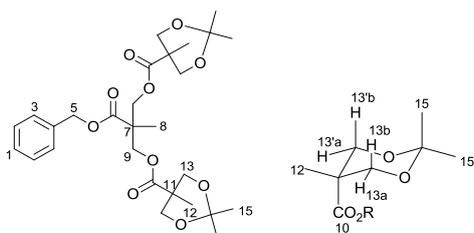


36

A une solution chauffée à 100°C pendant une heure d'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)-propionique (9,00 g, 67,09 mmol) et d'hydroxyde de potassium (3,84 g, 68,44 mmol) dans du DMF (60 mL) est ajouté du bromure de benzyle (9,56 mL, 80,52 mmol). La solution est agitée à 100°C pendant une nuit puis évaporée. Le résidu est lavé à l'eau abondamment, sécher sur MgSO_4 et concentré. Le composé **36** est obtenu après recristallisation dans un mélange hexane/ CH_2Cl_2 1/1 sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 39% (5,86 g, 26,13 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,41-7,32 (m, 5H, H_1 , H_2 et H_3) ; 5,22 (s, 2H, H_5) ; 3,95 (dd, 2H, H_{9a}) ; 3,75 (dd, 2H, H_{9b}) ; 2,78 (t, 2H, OH) ; 1,09 (s, 3H, H_8).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 175,91 (C_6) ; 135,79 (C_4) ; 128,81 (C_2 ou C_3) ; 128,49 (C_1) ; 128,02 (C_2 ou C_3) ; 68,79 (C_8) ; 66,87 (C_5) ; 49,36 (C_7) ; 17,25 (C_9).

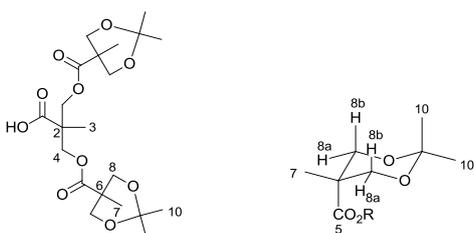
**37**

A une solution refroidie à 0°C de **36** (5,85 g, 26,09 mmol) et de **35** (10,00 g, 57,39 mmol) dans du dichlorométhane sec (100 mL) sont ajoutés du DPTS (7,69 g, 26,09 mmol) et de la DCC (16,18 g, 78,40 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 9/1). Le composé **37** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 36% (4,98 g, 9,28 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,34 (s, 5H, H₁, H₂ et H₃) ; 5,16 (s, 2H, H₅) ; 4,34 (2d, système AB, 4H, H₉) ; 4,11 (d, 4H, H_{13a} et H_{13'a}) ; 3,59 (d, 4H, H_{13b} et H_{13'b}) ; 1,41 (s, 6H, H_{15'}) ; 1,35 (s, 6H, H₁₅) ; 1,31 (s, 3H, H₈) ; 1,10 (s, 6H, H₁₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 173,67 (C₁₀) ; 172,55 (C₆) ; 135,62 (C₄) ; 128,78 (C₂ ou C₃) ; 128,57 (C₁) ; 128,37 (C₂ ou C₃) ; 98,24 (C₁₄) ; 67,11 (C₅) ; 66,11 (C₁₃ ou C_{13'}) ; 66,06 (C₁₃ ou C_{13'}) ; 65,50 (C₉) ; 46,98 (C₇) ; 42,17 (C₁₁) ; 25,08 (C₁₅) ; 22,44 (C_{15'}) ; 18,62 (C₁₂) ; 17,87 (C₈).

MS (ESI(+)) : 559,4 [M+Na]⁺.

**38***^[50]

Une solution du composé **37** (1,00 g, 1,86 mmol) et de Pd/C (0,10 g) dans de l'acétate d'éthyle (60 mL) est agitée une nuit sous pression de 4 bars d'hydrogène. Après filtration sur Célite, le composé **38** est obtenu sous forme d'un gel légèrement blanc avec un rendement de 99% (0,82 g, 1,84 mmol).

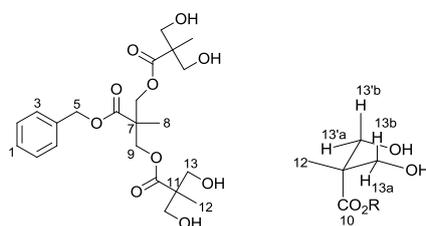
RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 4,35 (s, 4H, H₄) ; 4,18 (d, 4H, H_{8a}) ; 3,64 (d, 4H, H_{8b}) ; 1,43 (s, 6H, H_{10'}) ; 1,37 (s, 6H, H₁₀) ; 1,33 (s, 3H, H₃) ; 1,16 (s, 6H, H₅).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 176,02 (C₅) ; 173,86 (C₁) ; 98,33 (C₉) ; 66,04 (C₈ et C_{8'}) ; 65,97 (C₄) ; 46,46 (C₂) ; 42,05 (C₆) ; 25,02 (C₁₀) ; 22,15 (C₁₀) ; 18,48 (C₇) ; 17,11 (C₃).

MS (ESI(+)) : 469,4 [M+Na]⁺.

MS (ESI(-)) : 445,3 [M-H]⁻.

IR (KBr) : 2993 (m, CH_{aryl}), 2922 (s, CH₂), 2880 (s, CH₃), 1740 (s, C=O), 1258 (s, C-O_{ester}), 1082 (s, C-O_{ether}).



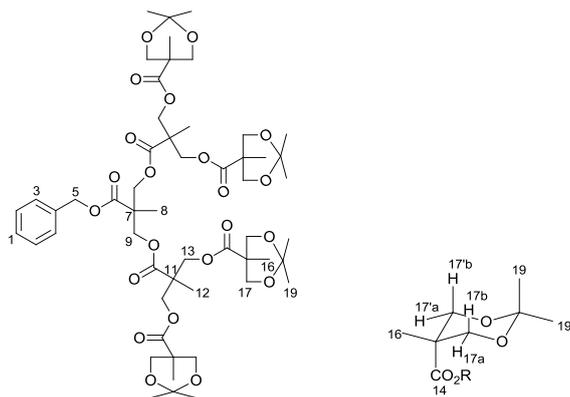
39

A une solution de **37** (1,50 g, 2,80 mmol) dans du méthanol (15 mL) est ajoutée de la résine Dowex sous forme protonnée. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 heures. Après filtration, le composé **39** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 99% (1,28 g, 2,80 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,39-7,35 (m, 5H, H₁, H₂ et H₃) ; 5,18 (s, 2H, H₅) ; 4,42 (d, 2H, H_{9a}) ; 4,28 (d, 2H, H_{9b}) ; 3,76 (dd, 4H, H_{13a} et H_{13'a}) ; 3,65 (t, 4H, H_{13b} et H_{13'b}) ; 2,99-2,75 (m, 4H, OH) ; 1,32 (s, 3H, H₈) ; 0,98 (s, 6H, H₁₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 175,49 (C₁₀) ; 173,26 (C₆) ; 136,07 (C₄) ; 129,04 (C₂ ou C₃) ; 128,85 (C₁) ; 128,69 (C₂ ou C₃) ; 68,51 (C₁₃ ou C_{13'}) ; 68,48 (C₁₃ ou C_{13'}) ; 67,47 (C₅) ; 65,32 (C₉) ; 50,05 (C₁₁) ; 46,88 (C₇) ; 18,31 (C₈) ; 17,25 (C₁₂).

MS (ESI(+)) : 479,4 [M+Na]⁺.

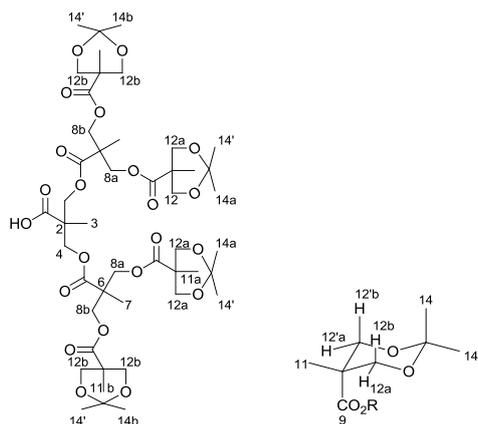
**40**

A une solution refroidie à 0°C des composés **39** (2,00 g, 4,38 mmol) et **35** (3,40 g, 19,72 mmol) dans du dichlorométhane sec (100 mL) sont ajoutés du DPTS (5,16 g, 17,53 mmol), de la 4-ppy (0,65 g, 4,38 mmol) et de la DCC (10,85 g, 52,58 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant trois jours puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 8/2). Le composé **40** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 63% (2,99 g, 2,76 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,38-7,31 (m, 5H, H₁ à H₃) ; 5,16 (s, 2H, H₅) ; 4,33-4,22 (m, 12H, H₉ et H₁₃) ; 4,10 (d, 8H, H_{17a} et H_{17'a}) ; 3,60 (d, 8H, H_{17b} et H_{17'b}) ; 1,39 (s, 12H, H_{19'}) ; 1,31 (s, 12H, H₁₉) ; 1,28 (s, 3H, H₈) ; 1,20 (s, 6H, H₁₂) ; 1,10 (s, 12H, H₁₆).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,91 (C₁₄) ; 172,43 (C₆) ; 172,34 (C₁₀) ; 136,10 (C₄) ; 129,03 (C₂ ou C₃) ; 128,81 (C₁) ; 128,74 (C₂ ou C₃) ; 98,37 (C₁₈) ; 67,49 (C₅) ; 66,49 (C₉) ; 66,30 (C₁₇ ou C_{17'}) ; 66,26 (C₁₇ ou C_{17'}) ; 65,35 (C₁₃) ; 47,22 (C₁₁) ; 47,11 (C₇) ; 42,43 (C₁₅) ; 25,69 (C₁₉) ; 22,01 (C_{19'}) ; 18,69 (C₁₆) ; 17,85 (C₈ et C₁₂).

MS (ESI(+)) : 1103,7 [M+Na]⁺.

**41***^[173]

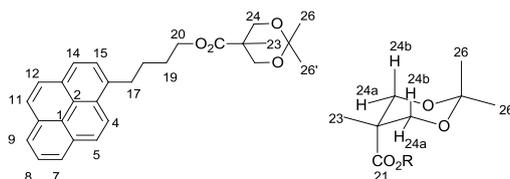
Une solution du composé **40** (1,00 g, 0,93 mmol) et de Pd/C (0,1 g) dans de l'acétate d'éthyle (40 mL) est agitée une nuit sous pression de 4 bars d'hydrogène. Après filtration sur Célite, le composé **41** est obtenu sous forme d'un gel légèrement blanc avec un rendement de 98% (0,90 g, 0,91 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 4,35 (d, 2H, H_{8'a}) ; 4,30 (d, 2H, H_{8'b}) ; 4,28 (s, 4H, H₄) ; 4,25 (d, 2H, H_{8a}) ; 4,23 (d, 2H, H_{8b}) ; 4,12 (d, 4H, H_{12'a}) ; 4,11 (d, 4H, H_{12'b}) ; 3,61 (d, 4H, H_{12a}) ; 3,60 (d, 4H, H_{12b}) ; 1,39 (s, 12H, H_{14'a} et H_{14'b}) ; 1,32 (s, 6H, H_{14a}) ; 1,31 (s, 6H, H_{14b}) ; 1,27 (s, 3H, H₃) ; 1,26 (s, 6H, H₇) ; 1,06 (s, 6H, H_{11a}) ; 1,05 (s, 6H, H_{11b}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,88 (C₅ ou C₉) ; 173,84 (C₅ ou C₉) ; 172,18 (C₁) ; 98,67 (C_{13'}) ; 98,60 (C₁₃) ; 66,72 (C_{8'}) ; 66,24 (C_{12'}) ; 66,22 (C₁₂) ; 65,69 (C₄) ; 65,61 (C₈) ; 47,05 (C₆) ; 46,83 (C₂) ; 42,49 (C_{10'}) ; 42,48 (C₁₀) ; 26,31 (C_{14a}) ; 26,19 (C_{14b}) ; 21,33 (C_{14'a}) ; 21,19 (C_{14'b}) ; 18,62 (C₁₁) ; 17,89 (C₇) ; 17,65 (C₃).

MS (ESI(+)) : 1013,6 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3455 (m, O-H) ; 2994 (s, C-H) ; 2941 (s, C-H) ; 2880 (w, C-H) ; 1733 (s, C=O) ; 1222 (s, C-O_{ester}) ; 1159 (m, C-O_{ester}) ; 1082 (s, C-O_{éther}).

**42***^[283]

A une solution refroidie à 0°C de **35** (0,41 g, 2,32 mmol) et de 1-pyrènebutanol (0,64 g, 2,32 mmol) dans du dichlorométhane sec (50 mL) sont ajoutés du DPTS (0,34 g, 1,16 mmol) et de

la DCC (0,72 g, 3,48 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 20 heures puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2). Le composé **42** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 88% (0,88 g, 2,05 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,26 (d, 1H, H₁₅) ; 8,17 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,16 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,12 (d, 1H, H₅) ; 8,11 (d, 1H, H₁₄) ; 8,03 (2d, système AB, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,00 (t, 1H, H₈) ; 7,87 (d, 1H, H₄) ; 4,23 (t, 2H, H₂₀) ; 4,18 (d, 2H, H_{24a}) ; 3,63 (d, 2H, H_{24b}) ; 3,39 (t, 2H, H₁₇) ; 2,01-1,90 (m, 2H, H₁₈) ; 1,90-1,80 (m, 2H, H₁₉) ; 1,42 (s, 3H, H_{26'}) ; 1,36 (s, 3H, H₂₆) ; 1,18 (s, 3H, H₂₃).

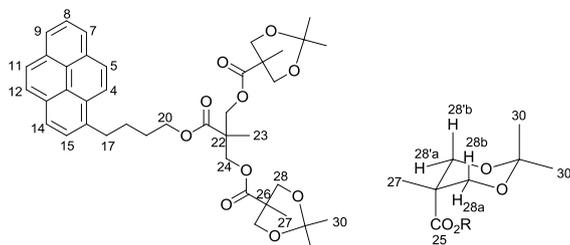
RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 174,45 (C₂₁) ; 136,42 (C₁₆) ; 131,59 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 131,05 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 130,05 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 128,77 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 127,65 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,46 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,38 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,81 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 125,98 (C₈) ; 125,27 (C₁ ou C₂) ; 125,19 (C₁ ou C₂) ; 125,06 (C₅, C₇ ou C₉) ; 124,97 (C₅, C₇ ou C₉) ; 124,88 (C₅, C₇ ou C₉) ; 123,42 (C₁₅) ; 98,20 (C₂₅) ; 66,18 (C₂₄) ; 64,77 (C₂₀) ; 41,98 (C₂₂) ; 33,17 (C₁₇) ; 28,79 (C₁₉) ; 28,15 (C₁₈) ; 24,52 (C_{26'}) ; 23,09 (C₂₆) ; 18,87 (C₂₃).

Anal. calc. pour C₂₈H₃₀O₄ (430,54 g.mol⁻¹) : C, 78,11 ; H, 7,02 ; O, 14,86. Trouvé : C, 77,85 ; H, 7,08.

MS (ESI(+)) : 453,4 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 2995 (s, C-H) ; 2936 (s, C-H) ; 2867 (s, C-H) ; 1747 (s, C=O) ; 1156 (m, C-O_{ester}) ; 1084 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁴ M) : λ_{max} 377 nm (ε = 0,09 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 346 nm (ε = 2,76 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 2,33 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 316 nm (ε = 1,02 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 278 nm (ε = 2,59 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 267 nm (ε = 2,00 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).



43*^[283]

Voie A

A une solution refroidie à 0°C de **38** (104 mg, 0,23 mmol) et de 1-pyrènebutanol (63 mg, 0,60 mmol) dans du dichlorométhane sec (25 mL) sont ajoutés du DPTS (34 mg, 0,12 mmol) et de

la DCC (71 mg, 0,35 mmol) et quelques grains de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 9/0,3). Après précipitation de la DCU formée dans du méthanol glacé (4 mL), le composé **43** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 40% (65 mg, 0,09 mmol).

Voie B

A une solution refroidie à 0°C de **45** (1,31 g, 3,36 mmol) et de **35** (1,17 g, 6,71 mmol) dans du dichlorométhane sec (50 mL) sont ajoutés du DPTS (0,99 g, 3,36 mmol) et de la DCC (2,08 g, 10,07 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,3). Le composé **43** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 48% (1,13 g, 0,21 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,29 (d, 1H, H₁₅) ; 8,19 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,18 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,14 (d, 1H, H₅) ; 8,13 (d, 1H, H₁₄) ; 8,05 (dd, système AB, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,01 (t, 1H, H₈) ; 7,90 (d, 1H, H₄) ; 4,28 (s, 4H, H₂₄) ; 4,19 (t, 2H, H₂₀) ; 4,07 (dd, 4H, H_{28a} et H_{28'a}) ; 3,54 (dd, 4H, H_{28b} et H_{28'b}) ; 3,40 (dt, 2H, H₁₇) ; 1,99-1,89 (m, 2H, H₁₈) ; 1,89-1,79 (m, 2H, H₁₉) ; 1,35 (s, 6H, H_{30'}) ; 1,28 (s, 6H, H₃₀) ; 1,25 (s, 3H, H₂₃) ; 1,03 (s, 6H, H₂₇).

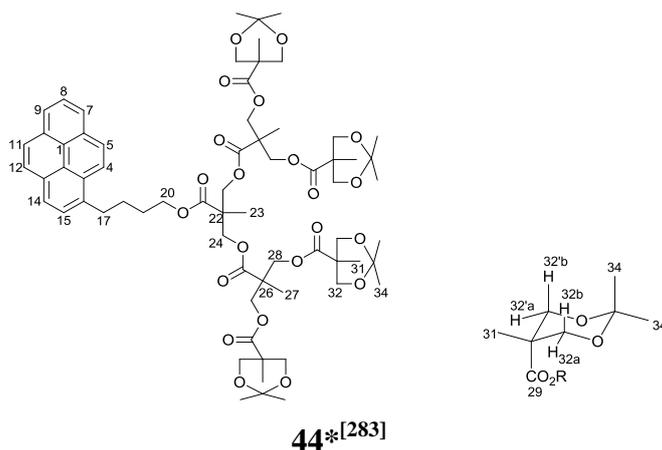
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,95 (C₂₅) ; 173,01 (C₂₁) ; 136,93 (C₁₆) ; 131,86 (C₆) ; 131,35 (C₁₀) ; 130,28 (C₁₃) ; 129,04 (C₃) ; 127,89 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,71 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,65 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,99 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,29 (C₈) ; 125,43 (C₁ ou C₂) ; 125,35 (C₁ ou C₂) ; 125,28 (C₅) ; 125,26 (C₉) ; 125,14 (C₇) ; 123,75 (C₁₅) ; 98,33 (C₂₉) ; 66,27 (C_{28'}) ; 66,24 (C₂₈) ; 65,78 (C₂₄) ; 65,49 (C₂₀) ; 47,11 (C₂₂) ; 42,39 (C₂₆) ; 33,36 (C₁₇) ; 29,00 (C₁₉) ; 28,47 (C₁₈) ; 25,58 (C_{30'}) ; 22,04 (C₃₀) ; 18,65 (C₂₇) ; 17,98 (C₂₃).

Anal. calc. pour C₄₁H₅₀O₁₀ (702,83 g.mol⁻¹) : C, 70,07 ; H, 7,17 ; O, 22,76. Trouvé : C, 69,98 ; H, 7,16.

MS (ESI(+)) : 725,5 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 2994 (w, C-H) ; 2936 (w, C-H) ; 2867 (w, C-H) ; 1747 (s, C=O) ; 1156 (m, C-O_{ester}) ; 1084 (s, C-O_{éther}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁴ M) : λ_{max} 376 nm (ε = 0,08 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 344 nm (ε = 2,92 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 328 nm (ε = 2,83 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 314 nm (ε = 1,27 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 277 nm (ε = 2,84 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 266 nm (ε = 2,51 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 256 nm (ε = 1,21 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 245 nm (ε = 2,87 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).



Voie A

A une solution refroidie à 0°C sous argon de **41** (0,75 g, 0,76 mmol) et de 1-pyrènebutanol (0,21 g, 0,76 mmol) dans du dichlorométhane sec (30 mL) sont ajoutés du DPTS (0,11 g, 0,38 mmol), de la DCC (0,23 g, 1,14 mmol) et de la 4-Ppy (0,01 g, 0,04 mmol). La solution est agitée à température ambiante une nuit, concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 9/1 à 8/2). Le composé **44** est obtenu sous forme d'une huile incolore très visqueuse avec un rendement de 59% (0,56 g, 0,45 mmol).

Voie B

A une solution refroidie à 0°C sous argon de **46** (50 mg, 0,08 mmol) et de **35** (56 mg, 0,32 mmol) dans du dichlorométhane sec (50 mL) sont ajoutés du DPTS (47 g, 0,16 mmol) et de la DCC (99 mg, 0,48 mmol). La solution est agitée à température ambiante une nuit, concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/1). Le composé **44** est obtenu sous forme d'une huile incolore très visqueuse avec un rendement de 28% (28 mg, 0,02 mmol).

Voie C

A une solution refroidie à 0°C sous argon de **45** (16 mg, 0,04 mmol) et de **41** (40 mg, 0,08 mmol) dans du dichlorométhane sec (20 mL) sont ajoutés du DPTS (12 mg, 0,04 mmol) et de la DCC (25 mg, 0,12 mmol). La solution est agitée à température ambiante une nuit, concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 8/2). Le composé **44** est obtenu sous forme d'une huile incolore très visqueuse avec un rendement de 42% (21 mg, 0,02 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,31 (d, 1H, H₁₅) ; 8,19 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,18 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,14 (d, 1H, H₅) ; 8,13 (d, 1H, H₁₄) ; 8,04 (dd, système AB, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,01 (t, 1H, H₈) ; 7,91 (d, 1H, H₄) ; 4,30-4,22 (m, 12H, H₂₄ et H₂₈) ; 4,20 (t, 2H, H₂₀) ; 4,09 (d, 8H, H_{32a}) ; 3,58 (d, 8H, H_{32b}) ; 3,41 (t, 2H, H₁₇) ; 1,99-1,90 (m, 2H, H₁₈) ; 1,90-1,80 (m, 2H, H₁₉) ; 1,37 (s, 12H, H_{34'}) ; 1,30 (s, 12H, H₃₄) ; 1,25 (s, 3H, H₂₃) ; 1,22 (s, 6H, H₂₇) ; 1,07 (s, 12H, H₃₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,91 (C₂₉) ; 172,57 (C₂₁) ; 172,33 (C₂₅) ; 136,93 (C₁₆) ; 131,85 (C₁₀) ; 131,34 (C₃) ; 130,28 (C₁₃) ; 129,04 (C₆) ; 127,89 (C₁₂) ; 127,73 (C₁₄) ; 127,66 (C₄) ; 126,99 (C₁₁) ; 126,30 (C₈) ; 125,42 (C₁ ou C₂) ; 125,33 (C₁ ou C₂) ; 125,28 (C₅, C₇ ou

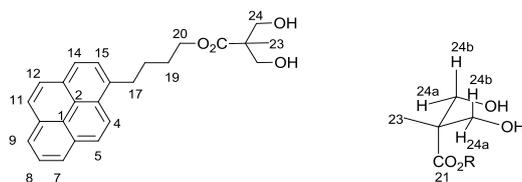
C₉) ; 125,26 (C₅, C₇ ou C₉) ; 125,14 (C₅, C₇ ou C₉) ; 123,77 (C₁₅) ; 98,35 (C₃₃) ; 66,47 (C₂₄) ; 66,28 (C₃₂ ou C_{32'}) ; 66,24 (C₃₂ ou C_{32'}) ; 65,72 (C₂₀) ; 65,36 (C₂₈) ; 47,21 (C₂₆) ; 47,01 (C₂₂) ; 42,40 (C₃₀) ; 33,34 (C₁₇) ; 29,00 (C₁₉) ; 28,43 (C₁₈) ; 25,67 (C_{34'}) ; 22,00 (C₃₄) ; 18,66 (C₃₁) ; 17,91 (C₂₃ et C₂₇).

Anal. calc. pour C₆₇H₉₀O₂₂ (1247,42 g.mol⁻¹) : C, 64,51 ; H, 7,27 ; O, 28,22. Trouvé : C, 64,24 ; H, 7,42.

MS (ESI(+)) : 1269,6 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 2992 (w, C-H) ; 2942 (w, C-H) ; 2876 (w, C-H) ; 1738 (s, C=O) ; 1156 (m, C-O_{ester}) ; 1082 (s, C-O_{éther}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁴ M) : λ_{max} 376 nm (ε = 0,08 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 344 nm (ε = 2,88 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 329 nm (ε = 2,57 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 314 nm (ε = 1,14 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 277 nm (ε = 2,81 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 266 nm (ε = 2,31 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 256 nm (ε = 1,10 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 245 nm (ε = 2,84 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).



45*[283]

A une solution du composé **42** (88,6 mg, 0,21 mmol) dans du méthanol (20 mL) est ajoutée une ½ spatule de résine Dowex H⁺. Après 4 heures d'agitation, la solution est filtrée sur Célite et évaporée. Le composé **45** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 100% (80,3 mg, 0,20 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 8,37 (d, 1H, H₁₅) ; 8,28 (2d, 2H, H₇ et H₉) ; 8,23 (2d, 2H, H₅ et H₁₄) ; 8,17-8,10 (m, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,06 (t, 1H, H₈) ; 7,97 (d, H₄) ; 4,65 (t, 2H, H_{24a}) ; 4,10 (t, 2H, H₂₀) ; 3,54-3,47 (m, 2H, H_{24b}) ; 3,36-3,30 (m, 2H, H₁₇) ; 1,92-1,81 (m, 2H, H₁₈) ; 1,81-1,69 (m, 2H, H₁₉) ; 1,04 (s, 3H, H₂₃).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,30 (d, 1H, H₁₅) ; 8,19 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,18 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,14 (d, 1H, H₅) ; 8,13 (d, 1H, H₁₄) ; 8,05 (2d, système AB, H₁₁ et H₁₂) ; 8,01 (t, 1H, H₈) ; 7,90 (d, 1H, H₄) ; 4,23 (t, 2H, H₂₀) ; 3,83 (dd, 2H, H_{24b}) ; 3,67 (dd, 2H, H_{24a}) ; 3,43-3,36 (m, 2H, H₁₇) ; 2,61 (t, 2H, OH) ; 2,00-1,90 (m, 2H, H₁₈) ; 1,90-1,81 (m, 2H, H₁₉) ; 1,02 (s, 3H, H₂₃).

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 174,79 (C₂₁) ; 136,82 (C₁₆) ; 130,93 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 130,45 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 129,28 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 128,10 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 127,48 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,46 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,23 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,50 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,16 (C₈) ; 124,98 (C₅) ; 124,95 (C₉) ; 124,79 (C₇) ; 124,26 (C₁ ou C₂) ; 124,19 (C₁ ou C₂) ; 123,51 (C₁₅) ; 63,95 (C₂₄) ; 63,38 (C₂₀) ; 50,23 (C₂₂) ; 32,19 (C₁₇) ; 28,23 (C₁₉) ; 27,85 (C₁₈) ; 16,92 (C₂₃).

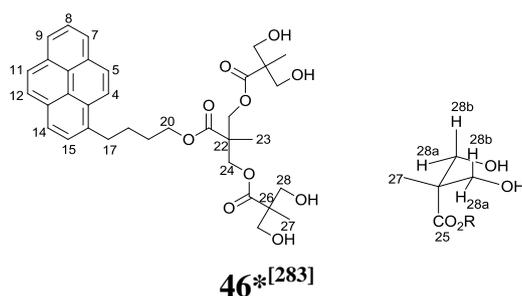
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 176,30 (C₂₁) ; 137,03 (C₁₆) ; 131,85 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 131,33 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 130,26 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 129,02 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 127,88 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,71 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,58 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,98 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,29 (C₈) ; 125,41 (C₁ ou C₂) ; 125,33 (C₁ ou C₂) ; 125,28 (C₅, C₇ ou C₉) ; 125,24 (C₅, C₇ ou C₉) ; 125,12 (C₅, C₇ ou C₉) ; 123,79 (C₁₅) ; 68,65 (C₂₄) ; 65,10 (C₂₀) ; 49,53 (C₂₂) ; 33,37 (C₁₇) ; 29,04 (C₁₉) ; 28,46 (C₁₈) ; 17,32 (C₂₃).

Anal. calc. pour C₂₅H₂₆O₄ (390,48 g.mol⁻¹) : ESI-HRMS : 413,17200 [M+Na]⁺, erreur : 3,304 · 10⁻⁴.

MS (ESI(+)) : 413,4 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3418 (s, O-H) ; 2937 (w, C-H) ; 1710 (s, C=O) ; 1639 (s, C=C) ; 1139 (m, C-O_{ester}) ; 1047 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁴ M) : λ_{max} 377 nm (ε = 0,10 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 346 nm (ε = 2,81 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 2,54 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 316 nm (ε = 1,14 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 278 nm (ε = 2,61 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 268 nm (ε = 2,13 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹).



A une solution de **43** (80,0 mg, 0,11 mmol) dans du méthanol (6 mL) est ajoutée de la résine Dowex sous forme protonée. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 heures. Après filtration, le composé **46** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 100% (70,7 mg, 0,11 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO/D₂O) : 8,26 (d, 1H, H₁₅) ; 8,19 (d, 2H, H₇ et H₉) ; 8,14 (d, 1H, H₅) ; 8,12 (d, 1H, H₁₄) ; 8,04 (s, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,00 (t, 1H, H₈) ; 7,87 (d, 1H, H₄) ; 4,08 (t,

2H, H₂₀) ; 4,05 (s, 4H, H₂₄) ; 3,41 (d, 4H, H_{28a}) ; 3,34 (d, 4H, H_{28b}) ; 3,28 (t, 2H, H₁₇) ; 1,84-1,72 (m, 2H, H₁₈) ; 1,72-1,62 (m, 2H, H₁₉) ; 1,06 (s, 3H, H₂₃) ; 0,89 (s, 6H, H₂₇).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,29 (d, 1H, H₁₅) ; 8,19 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,18 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,14 (d, 1H, H₅) ; 8,13 (d, 1H, H₁₄) ; 8,05 (dd, système AB, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,01 (t, 1H, H₈) ; 7,90 (d, 1H, H₄) ; 4,39 (d, 2H, H₂₄) ; 4,24 (d, 2H, H₂₄) ; 4,21 (t, 2H, H₂₀) ; 3,79-3,68 (m, 4H, H₂₈) ; 3,67-3,58 (m, 4H, H₂₈) ; 3,44-3,36 (m, 2H, H₁₇) ; 2,94-2,81 (m, 4H, OH) ; 1,99-1,89 (m, 2H, H₁₈) ; 1,89-1,79 (m, 2H, H₁₉) ; 1,27 (s, 3H, H₂₃) ; 0,96 (s, 6H, H₂₇).

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO/D₂O) : 175,96 (C₂₅) ; 174,67 (C₂₁) ; 137,94 (C₁₆) ; 132,11 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 131,61 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 130,53 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 129,27 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 128,86 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 128,73 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 128,55 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,82 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,62 (C₈) ; 126,30 (C₅) ; 126,25 (C₉) ; 126,14 (C₇) ; 125,46 (C₁ ou C₂) ; 125,34 (C₁ ou C₂) ; 124,57 (C₁₅) ; 66,41 (C₂₀ ou C₂₄) ; 66,23 (C₂₀ ou C₂₄) ; 64,94 (C₂₈) ; 51,37 (C₂₆) ; 47,44 (C₂₂) ; 33,21 (C₁₇) ; 28,95 (C₁₉) ; 28,86 (C₁₈) ; 18,29 (C₂₃) ; 17,53 (C₂₇).

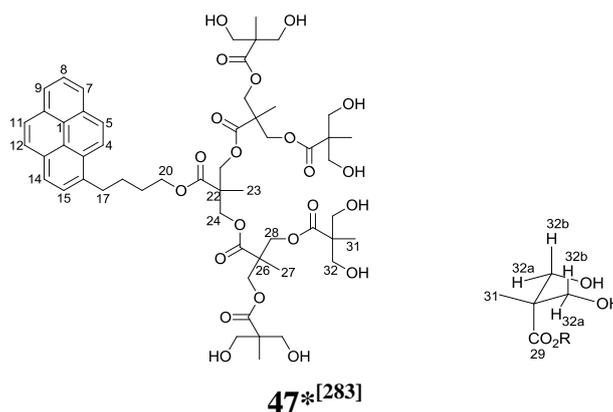
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 175,46 (C₂₅) ; 173,45 (C₂₁) ; 136,87 (C₁₆) ; 131,85 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 131,34 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 130,29 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 129,03 (C₃, C₆, C₁₀ ou C₁₃) ; 127,88 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,72 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,67 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 127,02 (C₄, C₁₁, C₁₂ ou C₁₄) ; 126,32 (C₈) ; 125,43 (C₁ et C₂) ; 125,31 (C₅, C₇ ou C₉) ; 125,25 (C₅, C₇ ou C₉) ; 125,15 (C₅, C₇ ou C₉) ; 123,73 (C₁₅) ; 68,43 (C₂₈) ; 65,72 (C₂₀) ; 65,33 (C₂₄) ; 50,03 (C₂₆) ; 46,78 (C₂₂) ; 33,34 (C₁₇) ; 28,96 (C₁₉) ; 28,44 (C₁₈) ; 18,30 (C₂₃) ; 17,22 (C₂₇).

Anal. calc. pour C₃₅H₄₂O₁₀ (622,71 g.mol⁻¹) : ESI-HRMS : 645,26749 [M+Na]⁺, erreur : 4,723 · 10⁻⁴.

MS (ESI(+)) : 645,4 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3445 (s, O-H) ; 2939 (w, C-H) ; 2866 (w, C-H) ; 1734 (s, C=O) ; 1129 (m, C-O_{ester}) ; 1035 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁴ M) : λ_{max} 377 nm (ε = 0,14 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 346 nm (ε = 2,88 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 2,70 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 316 nm (ε = 1,23 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 278 nm (ε = 2,65 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 268 nm (ε = 2,26 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹).



A une solution de **44** (200 mg, 0,16 mmol) dans du méthanol (10 mL) est ajoutée de la résine Dowex sous forme protonée. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 heures. Après filtration, le composé **47** est obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune avec un rendement de 93% (161 mg, 0,15 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO + D₂O) : 8,37 (d, 1H, H₁₅) ; 8,27 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,26 (d, 1H, H₇ ou H₉) ; 8,22 (d, 1H, H₅) ; 8,21 (d, 1H, H₁₄) ; 8,13 (dd, système AB, 2H, H₁₁ et H₁₂) ; 8,05 (t, 1H, H₈) ; 7,96 (d, 1H, H₄) ; 4,65 (t, 8H, OH) ; 4,24-4,16 (m, 4H, H₂₄) ; 4,16-4,13 (m, 2H, H₂₀) ; 4,12-4,06 (m, 8H, H₂₈) ; 3,49-3,37 (m, 18H, H₁₇ et H₃₂) ; 1,89-1,80 (m, 2H, H₁₈) ; 1,80-1,72 (m, 2H, H₁₉) ; 1,18 (s, 3H, H₂₃) ; 1,12 (s, 6H, H₂₇) ; 1,01 (s, 12H, H₃₁).

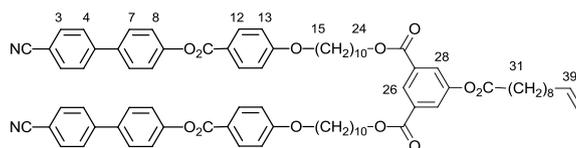
RMN-¹³C (100 MHz, DMSO + D₂O) : 174,06 (C₂₉) ; 172,02 (C₂₁) ; 171,82 (C₂₅) ; 136,56 (C₁₆) ; 130,89 (C₁₀) ; 130,41 (C₁₃) ; 129,27 (C₆) ; 128,07 (C₃) ; 127,43 (C₁₂) ; 127,40 (C₄ et C₁₄) ; 127,22 (C₁₁) ; 126,48 (C₈) ; 124,92 (C₇ et C₉) ; 124,76 (C₅) ; 124,24 (C₁ ou C₂) ; 124,16 (C₁ ou C₂) ; 123,40 (C₁₅) ; 65,83 (C₂₀) ; 64,73 (C₂₄) ; 64,51 (C₂₈) ; 63,70 (C₃₂) ; 50,26 (C₃₀) ; 46,30 (C₂₆) ; 46,15 (C₂₂) ; 32,06 (C₁₇) ; 28,03 (C₁₉) ; 27,62 (C₁₈) ; 17,09 (C₂₇) ; 17,00 (C₂₃) ; 16,68 (C₃₁).

Anal. calc. pour C₅₅H₇₄O₂₂ (1087,16 g.mol⁻¹) : ESI-HRMS: 1109,45638 [M+Na], erreur : 1,215 · 10⁻⁵.

MS (ESI(+)) : 1109,5 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3419 (s, O-H) ; 2939 (w, C-H) ; 2885 (w, C-H) ; 1732 (s, C=O) ; 1131 (m, C-O_{ester}) ; 1042 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁴ M) : λ_{max} 377 nm (ε = 0,10 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 346 nm (ε = 2,78 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 2,41 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 316 nm (ε = 1,07 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 278 nm (ε = 2,60 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 268 nm (ε = 2,07 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹).

**48***

A une solution refroidie à 0°C du composé **7** (500 mg, 0,46 mmol) et d'acide 10-undécénoïque (127 mg, 0,69 mmol) dans du dichlorométhane sec (25 mL) sont ajoutés du DPTS (203 mg, 0,69 mmol) et de la DCC (142 mg, 0,69 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 100/2). Après précipitation dans un mélange acétone/CH₂Cl₂ 1/1, le composé **48** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 43% (245 mg, 195 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,56 (t, 1H, H₂₆) ; 8,16 (d, 4H, H₁₂) ; 7,93 (d, 2H, H₂₈) ; 7,74 (d, 4H, H₃) ; 7,69 (d, 4H, H₄) ; 7,64 (d, 4H, H₇) ; 7,33 (d, 4H, H₈) ; 6,98 (d, 4H, H₁₃) ; 5,81 (ddt, 1H, H₃₉) ; 5,00 (ddt, 1H, H_{40 cis}) ; 4,93 (ddt, 1H, H_{40 trans}) ; 4,35 (t, 4H, H₂₄) ; 4,05 (t, 4H, H₁₅) ; 2,60 (t, 2H, H₃₁) ; 2,08-2,04 (m, 2H, H₃₈) ; 1,87-1,72 (m, 10H, H₁₆, H₂₃ et H₃₂) ; 1,52-1,28 (m, 34H, H₁₇ à H₂₂ et H₃₃ à H₃₇).

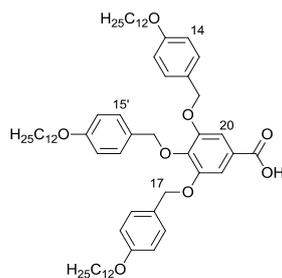
RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 172,05 (C₃₀) ; 165,20 (C₂₅) ; 164,99 (C₁₀) ; 163,87 (C₁₄) ; 151,76 (C₉) ; 150,90 (C₂₉) ; 145,04 (C₅) ; 139,29 (C₃₉) ; 136,87 (C₆) ; 132,81 (C₃) ; 132,54 (C₁₂) ; 132,51 (C₂₇) ; 128,50 (C₇) ; 128,05 (C₂₆) ; 127,85 (C₄) ; 127,24 (C₂₈) ; 122,72 (C₈) ; 121,40 (C₁₁) ; 119,03 (C₁) ; 114,53 (C₁₃) ; 114,35 (C₄₀) ; 111,18 (C₂) ; 68,51 (C₁₅) ; 65,91 (C₂₄) ; 34,41 (C₃₁) ; 33,93 (C₃₈) ; 26,62-28,81 (C₁₇ à C₂₂ et C₃₃ à C₃₇) ; 26,14 (C₁₆) ; 26,09 (C₂₃) ; 24,97 (C₃₂).

Anal. calc. pour C₇₉H₈₆N₂O₁₂ (1255,55 g.mol⁻¹) : C, 75,57 ; H, 6,90 ; N, 2,23 ; O, 15,29. Trouvé : C, 75,45 ; H, 6,98 ; N, 2,26.

ESI(+) : 1277,7 [M+Na]⁺.

IR (KBr) : 3081 (m, CH_{arom}) ; 2922 (s, CH₂) ; 2852 (s, CH₂) ; 2227 (s, CN) ; 1762 (s, C=O) ; 1725 (s, C=O) ; 1605 (s, C=C) ; 1581 (m, C=C) ; 1232 (s, C-O_{ester}) ; 1069 (m, C-O_{ether}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 280 nm (ε = 1,30 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹).

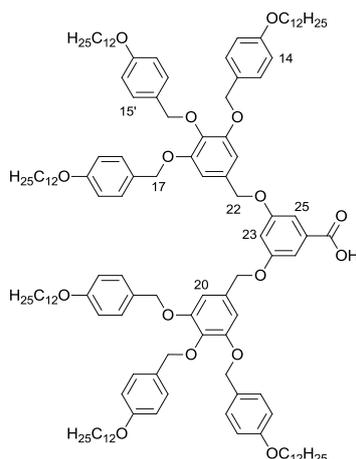
**49***

A une solution du composé **24** (0,50 g, 0.50 mmol) dans de l'éthanol (100 mL) est ajouté de l'hydroxyde de potassium (0,23 g, 4,96 mmol). La solution est chauffée 3 heures et 30 minutes à reflux puis concentrée. Du dichlorométhane et de l'eau froide (60 mL) sont ajoutés et le milieu est acidifié avec du HCl 0,5 mol.L⁻¹ jusqu'à pH égal à 1. Après extraction, la phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée. Après précipitation dans l'acétone, le composé **49** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 57% (0,28 g, 0,282 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,40 (s, 2H, H₂₀) ; 7,35 (d, 4H, H₁₅) ; 7,23 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,91 (d, 4H, H₁₄) ; 6,75 (d, 2H, H_{14'}) ; 5,05 (s, 4H, H₁₇) ; 4,99 (s, 2H, H_{17'}) ; 3,97 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 1,81-1,72 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,49-1,41 (m, 6H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,20 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).

ESI(-) : 991,9 [M-H]⁻.

IR (KBr) : 3422 (m, O-H) ; 2920 (s, CH₂) ; 2851 (s, CH₂) ; 1722 (m, C=O) ; 1615 (s, C=C) ; 1587 (m, C=C) ; 1515 (s, C=C) ; 1468 (m, C=C) ; 1249 (s, C-O_{acide}) ; 1122 (m, C-O_{éther}).

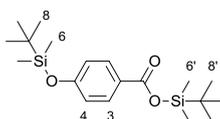
**50**

Une solution de **27** (6,74 g, 3,22 mmol) et de NaOH (1,29 g, 32,22 mmol) dans un mélange 1/3 EtOH/THF (200 mL) est agitée à reflux durant 3 heures et 30 minutes. Après évaporation du THF, le milieu est filtré et le précipité est rincé au CH₂Cl₂, acidifié à pH égal à 1 avec HCl 0,5 N. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée. Après précipitation dans le méthanol, le composé **50** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 88% (5,89 g, 2,84 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,34 (d, 4H, H₁₅) ; 7,23 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,90 (d, 4H, H₁₄) ; 6,75 (d, 2H, H_{14'}) ; 6,71 (s, 2H, H₂₀) ; 5,00 (s, 4H, H₁₇) ; 4,88 (s, 2H, H_{17'}) ; 4,54 (s, 2H, H₂₂) ; 3,97 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 1,82-1,71 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,50-1,40 (m, 6H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,21 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).

ESI(-) : 275,6 [M-H]⁻.

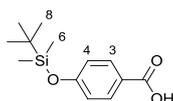
IR (KBr) : 3453 (m, O-H) ; 3020 (s, C-H) ; 2928 (s, CH₂) ; 2856 (s, CH₂) ; 1612 (m, C=C) ; 1594 (m, C=C) ; 1515 (m, C=C) ; 1216 (s, C-O_{acide}) ; 1047 (m, C-O_{ether}).

**51**

A une solution refroidie à 0°C d'acide 4-hydroxybenzoïque (4,14 g, 30 mmol), de DMAP (0,18 g, 1,5 mmol) et de Et₃N (6,68 g, 66 mmol) dans du dichlorométhane sec (80 mL) est ajoutée au goutte à goutte une solution de TBDMSCl (9,95 g, 66 mmol) dans du dichlorométhane sec (40 mL). A la fin de l'addition, le mélange est agité 24 heures à température ambiante puis est lavé avec une solution saturée de NaCl. La phase aqueuse est

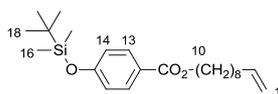
extraite à l'heptane. La phase organique est lavée, séchée sur MgSO_4 et concentrée. Le composé **51** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement quantitatif (11,00 g, 30 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,94 (d, 2H, H_3) ; 6,86 (d, 2H, H_4) ; 1,02 (s, 9H, H_8) ; 0,99 (s, 9H, H_8) ; 0,37 (s, 6H, H_6) ; 0,23 (s, 6H, H_6).

**52**

Le composé **51** (11,00 g, 30,00 mmol) est dissous dans du THF (30 mL), de l'acide acétique glacial (100 mL) et de l'eau déminéralisée (30 mL). La solution est agitée 3 heures à température ambiante avant d'être versée dans 300 mL d'eau déminéralisée à 0°C. Le précipité obtenu est filtré sur Büchner. Le composé **52** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 92% (6,99 g, 27,70 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 8,02 (d, 2H, H_3) ; 6,89 (d, 2H, H_4) ; 1,00 (s, 9H, H_8) ; 0,25 (s, 6H, H_6).

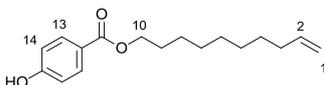
**53***

A une solution refroidie à 0°C du composé **52** (0,65 g, 2,56 mmol) et du 9-décène-1-ol (0,42 g, 2,69 mmol) dans du dichlorométhane sec (25 mL) sont ajoutés du DPTS (0,75 g, 2,56 mmol) et de la DCC (0,63 g, 3,07 mmol). La solution est agitée à 0°C pendant une heure puis à température ambiante pour la nuit. Après purification par CC (CH_2Cl_2 100%), le composé **53** est obtenu sous la forme d'une huile avec un rendement de 94% (0,94 g, 2,41 mmol).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,94 (d, 2H, H_{13}) ; 6,86 (d, 2H, H_{14}) ; 5,81 (ddt, 1H, H_2) ; 5,00 (ddt, 1H, $\text{H}_{1\text{ cis}}$) ; 4,93 (ddt, 1H, $\text{H}_{1\text{ trans}}$) ; 4,28 (t, 2H, H_{10}) ; 2,04 (td, 2H, H_3) ; 1,79-1,70 (m, 2H, H_9) ; 1,48-1,25 (m, 10H, H_4 à H_8) ; 0,99 (s, 9H, H_{18}) ; 0,23 (s, 6H, H_{16}).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 166,64 (C_{11}) ; 160,10 (C_{15}) ; 139,32 (C_2) ; 131,63 (C_{13}) ; 123,76 (C_{12}) ; 119,95 (C_{14}) ; 114,31 (C_1) ; 64,98 (C_{10}) ; 33,93 (C_3) ; 29,51 (C_7) ; 29,39 (C_5 ou

C₆) ; 29,19 (C₅ ou C₆) ; 29,05 (C₄) ; 28,93 (C₉) ; 26,20 (C₈) ; 25,76 (C₁₈) ; 18,41 (C₁₇) ; - 4,23 (C₁₆).



54*

Voie A

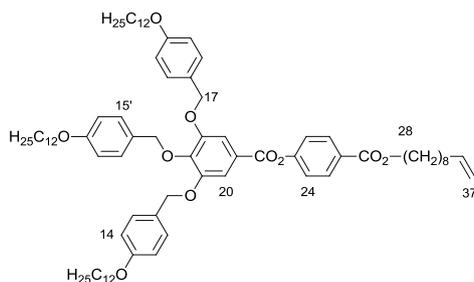
A une solution refroidie à 0°C d'acide 4-hydroxybenzoïque (0,69 g, 5,00 mmol) et de 9-décène-1-ol (1,07 mL, 6,00 mmol) dans du THF sec (30 mL) sont ajoutés du DPTS (1,47 g, 5,00 mmol) et de la DCC (1,24 g, 6,00 mmol). Après une nuit d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (CH₂Cl₂/AcOEt 1/1). Le composé **54** est obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 38% (0,52 g, 1,88 mmol).

Voie B

A une solution du composé **53** (0,50 g, 1,28 mmol) dans du THF (25 mL) est ajoutée une solution aqueuse de 10 mL de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O (1,53 g, 6,40 mmol). Le mélange est chauffé à 50°C pendant 16 heures. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant : heptane/AcOEt 10/1). Le composé **54** est obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 64% (0,23 g, 0,82 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,96 (d, 2H, H₁₃) ; 6,86 (d, 2H, H₁₄) ; 5,81 (ddt, 1H, H₂) ; 5,50 (s, 1H, OH) ; 5,00 (ddt, 1H, H_{1 cis}) ; 4,93 (ddt, 1H, H_{1 trans}) ; 4,28 (t, 2H, H₁₀) ; 2,04 (td, 2H, H₃) ; 1,80-1,70 (m, 2H, H₉) ; 1,48-1,24 (m, 10H, H₄ à H₈).

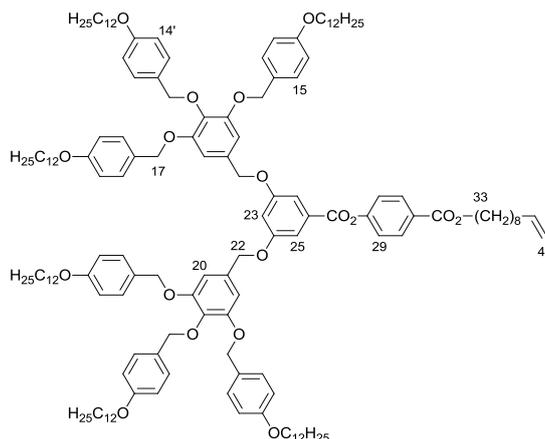
RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 166,72 (C₁₁) ; 159,88 (C₁₅) ; 139,32 (C₂) ; 132,02 (C₁₃) ; 123,26 (C₁₂) ; 115,30 (C₁₄) ; 114,31 (C₁) ; 65,11 (C₁₀) ; 33,92 (C₃) ; 29,50 (C₇) ; 29,37 (C₅ ou C₆) ; 29,18 (C₅ ou C₆) ; 29,03 (C₄) ; 28,89 (C₉) ; 26,18 (C₈).

**55***

A une solution refroidie à 0°C des composés **49** (0,25 g, 0,25 mmol) et **54** (58 mg, 0,21 mmol) dans du dichlorométhane sec (20 mL) sont ajoutés du DPTS (74 mg, 0,25 mmol) et de la DCC (52 mg, 0,25 mmol). Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ 100%). Le composé **55** est obtenu sous la forme d'un solide pâteux avec un rendement de 50% (0,13 g, 0,11 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,11 (d, 2H, H₂₅) ; 7,36 (s, 2H, H₂₀) ; 7,52 (d, 4H, H₁₅) ; 7,30 (d, 2H, H₂₄) ; 7,24 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,93 (d, 4H, H₁₄) ; 6,76 (d, 2H, H_{14'}) ; 5,83 (ddt, 1H, H₃₆) ; 5,08 (s, 4H, H₁₇) ; 5,03 (s, 2H, H_{17'}) ; 4,99 (ddt, 1H, H_{37 cis}) ; 4,92 (ddt, 1H, H_{37 trans}) ; 4,31 (t, 2H, H₂₈) ; 3,97 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 2,05 (dt, 2H, H₃₅) ; 1,83-1,69 (m, 8H, H₁₁, H_{11'} et H₂₉) ; 1,50-1,41 (m, 8H, H₁₀, H_{10'} et H₃₀) ; 1,41-1,20 (m, 56H, H₂ à H₉, H_{2'} à H_{9'} et H₃₁ à H₃₄) ; 0,88 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,78 (C₂₇) ; 164,35 (C₂₂) ; 159,38 (C₁₃) ; 159,26 (C_{13'}) ; 154,76 (C₂₃) ; 152,92 (C₁₉) ; 143,15 (C₁₈) ; 139,39 (C₃₆) ; 131,07 (C₂₅) ; 130,32 (C_{15'}) ; 129,53 (C₁₅) ; 128,52 (C₁₆) ; 128,40 (C₂₆) ; 123,99 (C₂₁) ; 121,89 (C₂₄) ; 114,56 (C₁₄) ; 114,12 (C_{14'}) ; 113,93 (C₃₇) ; 109,48 (C₂₀) ; 74,78 (C_{17'}) ; 71,21 (C₁₇) ; 68,24 (C₁₂) ; 68,13 (C_{12'}) ; 65,34 (C₂₈) ; 33,88 (C₃₅) ; 32,03 (C₃ et C_{3'}) ; 29,78-28,82 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁, C_{11'} et C₃₁ à C₃₄) ; 26,15 (C₁₀ et C_{10'}) ; 24,81 (C₃₀) ; 22,80 (C₂ et C_{2'}) ; 13,97 (C₁ et C_{1'}).

**56***

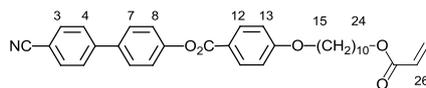
A une solution refroidie à 0°C du composé **50** (2,50 g, 1,20 mmol), de DPTS (0,35 g, 1,20 mmol), de 4-ppy (0,01 g, 0,06 mmol) et d'EDC (0,22 g, 1,44 mmol) dans du dichlorométhane sec (100 mL) est ajouté le composé **54** (0,40 g, 1,44 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant quatre jours puis évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 95/5). Le composé **56** est obtenu sous forme d'une cire blanche avec un rendement de 31% (0,88 g, 0,38 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,11 (d, 2H, H₃₀) ; 7,44 (d, 2H, H₂₅) ; 7,32 (d, 10H, H₁₅ et H₂₉) ; 7,23 (d, 4H, H_{15'}) ; 6,88 (d, 9H, H₁₄ et H₂₃) ; 6,77 (s, 4H, H₂₀) ; 6,74 (d, 4H, H_{14'}) ; 5,82 (ddt, 1H, H₄₁) ; 5,03 (s, 4H, H₂₂) ; 5,00 (s, 8H, H₁₇) ; 4,98 (dd, 1H, H_{42 cis}) ; 4,92 (dd, 1H, H_{42 trans}) ; 4,89 (s, 4H, H_{17'}) ; 4,31 (t, 2H, H₃₃) ; 3,94 (t, 8H, H_{12'}) ; 3,91 (t, 4H, H₁₂) ; 2,08-2,01 (m, 2H, H₄₀) ; 1,81-1,71 (m, 14H, H₃₄, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,48-1,39 (m, 14H, H₃₅, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,39-1,21 (m, 104H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,72 (C₃₂) ; 164,38 (C₂₇) ; 160,07 (C₂₄) ; 159,25 (C₁₃) ; 159,10 (C_{13'}) ; 154,63 (C₂₈) ; 153,20 (C₁₉) ; 139,35 (C₄₁) ; 138,08 (C₁₈) ; 131,94 (C₂₁) ; 131,21 (C₂₆) ; 131,12 (C₃₀) ; 130,23 (C_{15'}) ; 129,99 (C_{16'}) ; 129,41 (C₁₅) ; 128,91 (C₁₆) ; 128,52 (C₃₁) ; 121,81 (C₂₉) ; 114,45 (C₁₄) ; 114,05 (C_{14'}) ; 113,94 (C₄₂) ; 109,04 (C₂₅) ; 107,95 (C₂₃) ; 106,93 (C₂₀) ; 74,75 (C_{17'}) ; 71,03 (C₁₇) ; 70,64 (C₂₂) ; 68,18 (C₁₂) ; 68,09 (C_{12'}) ; (65,34 (C₃₃) ; 33,88 (C₄₀) ; 32,05 (C₃) ; 29,80-28,83 (C₄ à C₁₁ et C_{4'} à C_{11'}, C₃₄, C₃₆ à C₃₉) ; 26,10 (C₃₅) ; 22,82 (C₂) ; 14,00 (C₁).

Anal. calc. pour C₁₅₂H₂₂₀O₁₈ (2335,40 g.mol⁻¹) : C, 78,17 ; H, 9,49 ; O, 12,33. Trouvé : C, 78,06 ; H, 9,51.

MS (MALDI(+)) : 2358,64 [M+Na]⁺ ; 2373,62 [(M-1)+K]⁺.

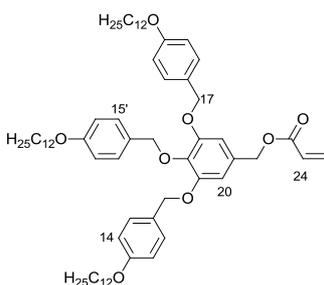
**58***^[309]

A une solution refroidie à 0°C du composé **3** (2,00 g, 4,24 mmol), de DPTS (1,25 g, 4,24 mmol) et de DCC (1,31 g, 6,35 mmol) dans du dichlorométhane sec (120 mL) est ajouté au goutte à goutte de l'acide acrylique anhydre (0,44 mL, 6,35 mmol). La solution est agitée un jour à température ambiante puis concentrée. Le résidu est purifié sur colonne chromatographique (éluant CH₂Cl₂ 100%). Le composé **58** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 65,0% (1,45 g, 2,76 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,15 (d, 2H, H₁₂) ; 7,74 (d, 2H, H₃) ; 7,68 (d, 2H, H₄) ; 7,63 (d, 2H, H₇) ; 7,33 (d, 2H, H₈) ; 6,98 (d, 2H, H₁₃) ; 6,42 (dd, 1H, H_{27 cis}) ; 6,12 (dd, 1H, H₂₆) ; 5,81 (dd, 1H, H_{27 trans}) ; 4,15 (t, 2H, H₂₄) ; 4,05 (t, 2H, H₁₅) ; 1,86-1,78 (m, 2H, H₂₃) ; 1,69-1,63 (m, 2H, H₁₆) ; 1,50-1,44 (m, 2H, H₂₂) ; 1,42-1,28 (m, 10H, H₁₇ à H₂₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 169,49 (C₂₅) ; 164,98 (C₁₀) ; 163,86 (C₁₄) ; 151,76 (C₉) ; 145,04 (C₅) ; 136,86 (C₆) ; 132,80 (C₃) ; 132,51 (C₁₂) ; 130,57 (C₂₇) ; 128,80 (C₂₆) ; 128,49 (C₇) ; 127,85 (C₄) ; 122,72 (C₈) ; 121,39 (C₁₁) ; 119,02 (C₁) ; 114,53 (C₁₃) ; 111,17 (C₂) ; 68,50 (C₁₅) ; 64,42 (C₂₄) ; 29,59 (C₂₃) ; 29,56 (C₂₁) ; 29,46 (C₁₉ ou C₂₀) ; 29,36 (C₁₉ ou C₂₀) ; 29,24 (C₁₈) ; 28,76 (C₁₆) ; 26,12 (C₁₇) ; 26,05 (C₂₂).

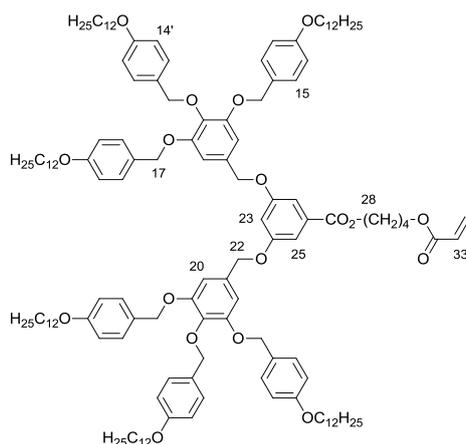
Anal. calc. pour C₃₃H₃₅NO₅ (525,64 g.mol⁻¹) : C, 75,41 ; H, 6,71 ; N, 2,66 ; O, 11,56. Trouvé : C, 75,21 ; H, 6,84 ; N, 2,73.

**59***

A une solution refroidie à 0°C de **25** (2,43 g, 2,48 mmol) et d'acide acrylique anhydre (0,17 mL, 2,48 mmol) dans du dichlorométhane sec (50 mL) sont ajoutés du DPTS (0,73 g, 2,48 mmol) et de la DCC (0,61 g, 2,98 mmol). La solution est agitée une nuit à température ambiante puis concentrée. Le résidu est purifié sur colonne chromatographique (éluant CH₂Cl₂/heptane 17/3). Le composé **59** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 8% (0,21 g, 0,02 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 4H, H₁₅) ; 7,24 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,89 (d, 4H, H₁₄) ; 6,75 (d, 2H, H_{14'}) ; 6,68 (s, 2H, H₂₀) ; 6,41 (d, 1H, H_{25 cis}) ; 6,18 (dd, 1H, H₂₄) ; 5,86 (d, 1H, H_{25 trans}) ; 5,08 (s, 2H, H₂₂) ; 5,00 (s, 4H, H₁₇) ; 4,88 (s, 2H, H_{17'}) ; 3,96 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 1,80-1,74 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,48-42 (m, 6H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,42-1,20 (m, 48H, H₂ à H₉ et H_{2'} à H_{9'}) ; 0,87 (t, 9H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,84 (C₂₃) ; 159,20 (C₁₃) ; 159,06 (C_{13'}) ; 152,99 (C₁₉) ; 138,12 (C₁₈) ; 131,50 (C₂₁) ; 130,86 (C₂₅) ; 130,20 (C_{15'}) ; 129,95 (C_{16'}) ; 129,39 (C₁₅) ; 128,91 (C₁₆) ; 128,40 (C₂₄) ; 114,45 (C₁₄) ; 114,03 (C_{14'}) ; 107,54 (C₂₀) ; 74,71 (C_{17'}) ; 70,96 (C₁₇) ; 68,17 (C₁₂) ; 68,07 (C_{12'}) ; 66,38 (C₂₂) ; 32,00 (C₃ et C_{3'}) ; 29,74 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 29,71 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 29,69 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 29,50 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 29,43 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 29,39 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 29,37 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 26,11 (C₁₀ et C_{10'}) ; 22,76 (C₂ et C_{2'}) ; 13,94 (C₁ et C_{1'}).



60*

A une solution refroidie à 0°C du composé **50** (2,50 g, 1,20 mmol), de DPTS (0,35 g, 1,20 mmol), de 4-ppy (0,01 g, 0,06 mmol) et d'EDC (0,22 g, 1,44 mmol) dans du dichlorométhane sec (100 mL) est ajouté de l'acrylate de 4-hydroxybutyle (0,21 g, 1,44 mmol). La solution est agitée à température ambiante à l'abri de la lumière pendant quatre jours puis lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 95/5). Après précipitation dans 100 mL d'acétone Le composé **60** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 29% (0,76 g, 0,35 mmol).

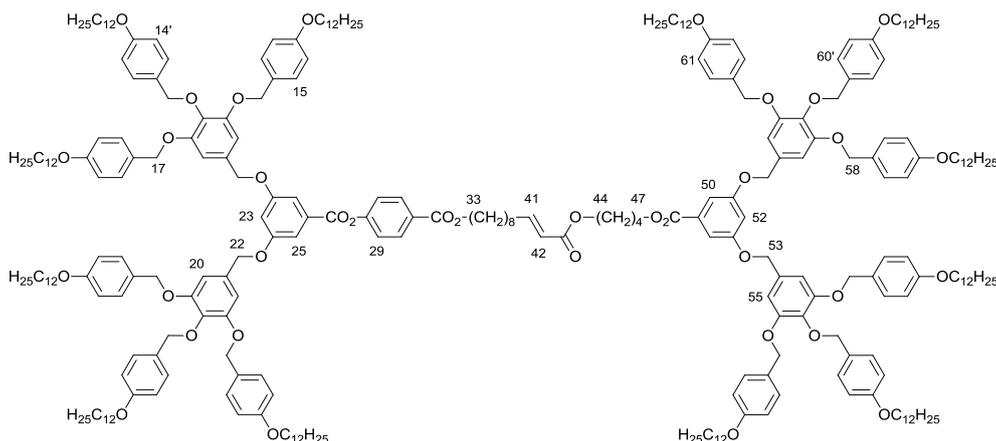
RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 8H, H₁₅) ; 7,29 (d, 2H, H₂₅) ; 7,24 (d, 4H, H_{15'}) ; 6,89 (d, 8H, H₁₄) ; 6,80 (t, 1H, H₂₃) ; 6,77 (s, 4H, H₂₀) ; 6,75 (d, 4H, H_{14'}) ; 6,35 (dd, 1H, H_{34 cis}) ; 6,11 (dd, 1H, H₃₃) ; 5,79 (dd, 1H, H_{34 trans}) ; 5,01 (s, 8H, H₁₇) ; 5,00 (s, 4H, H₂₂) ; 4,89 (s, 4H, H_{17'}) ; 4,34 (t, 2H, H₂₈) ; 4,21 (t, 2H, H₃₁) ; 3,95 (t, 8H, H₁₂) ; 3,91 (t, 4H, H_{12'}) ; 1,90-1,81 (m,

4H, H₂₉ et H₃₀) ; 1,81-1,71 (m, 12H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,50-1,40 (m, 12H, H₁₀ et H_{10'}) ; 1,40-1,20 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,07 (C₂₇ et C₃₂) ; 159,93 (C₂₄) ; 159,25 (C₁₃) ; 159,10 (C_{13'}) ; 153,19 (C₁₉) ; 138,08 (C₁₈) ; 132,58 (C₂₆) ; 132,09 (C₂₁) ; 130,40 (C₃₄) ; 130,23 (C_{15'}) ; 130,02 (C_{16'}) ; 129,39 (C₁₅) ; 128,96 (C₁₆) ; 128,61 (C₃₃) ; 114,45 (C₁₄) ; 114,07 (C_{14'}) ; 108,45 (C₂₅) ; 107,00 (C₂₀) ; 106,84 (C₂₃) ; 74,77 (C_{17'}) ; 71,06 (C₁₇) ; 70,58 (C₂₂) ; 68,21 (C₁₂) ; 68,11 (C_{12'}) ; 64,81 (C₂₈) ; 64,07 (C₃₁) ; 32,04 (C₃ et C_{3'}) ; 29,80-29,43 (C₄ à C₉, C_{4'} à C_{9'}, C₁₁ et C_{11'}) ; 26,17 (C₁₀ et C_{10'}) ; 25,54 (C₂₉ ou C₃₀) ; 25,51 (C₂₉ ou C₃₀) ; 22,81 (C₂ et C_{2'}) ; 13,99 (C₁ et C_{1'}).

Anal. calc. pour C₁₄₂H₂₀₈O₁₈ (2203,19 g.mol⁻¹) : C, 77,41 ; H, 9,52 ; O, 13,07. Trouvé : C, 77,32 ; H, 9,43.

MS (MALDI(+)) : 2226,61 [M+Na]⁺ ; [(M-1)+K]⁺.



61*

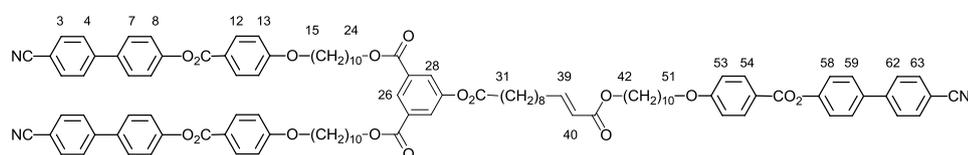
Le composé **60** (240 mg, 0,11 mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (9 mg, 0,01 mmol) et le composé **56** (236 mg, 0,10 mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 mL). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis concentrée. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique (éluant heptane/AcOEt 10/0 à 10/1). Le composé **61** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 54% (243 mg, 0,05 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,10 (d, 2H, H₃₀) ; 7,44 (d, 2H, H₂₅) ; 7,32 (d, 8H, H₆₀) ; 7,32 (d, 10H, H₁₅ et H₂₉) ; 7,29 (d, 2H, H₅₀) ; 7,23 (d, 8H, H_{15'} et H_{60'}) ; 6,94 (dd, 1H, H₄₀) ; 6,88 (d, 8H, H₆₁) ; 6,88 (d, 9H, H₁₄ et H₂₃) ; 6,79 (t, 1H, H₅₂) ; 6,77 (s, 4H, H₅₅) ; 6,76 (s, 4H, H₂₀) ; 6,74 (d, 4H, H_{61'}) ; 6,74 (d, 4H, H_{14'}) ; 5,8 (dt, 1H, H₄₂) ; 5,02 (s, 4H, H₅₃) ; 5,00 (s, 16H, H₁₇ et H₅₈) ; 4,99 (s, 4H, H₂₂) ; 4,88 (s, 4H, H_{17'} ou H_{58'}) ; 4,88 (s, 4H, H_{17'} ou H_{58'}) ; 4,33 (t, 2H,

H_{47}) ; 4,29 (t, 2H, H_{33}) ; 4,17 (t, 2H, H_{44}) ; 3,94 (t, 8H, H_{63}) ; 3,94 (t, 8H, H_{12}) ; 3,91 (t, 8H, $H_{12'}$ et $H_{63'}$) ; 2,18 (dt, 2H, H_{40}) ; 1,82-1,69 (m, 30H, H_{11} et $H_{11'}$, H_{64} et $H_{64'}$, H_{34} , H_{45} et H_{46}) ; 1,49-1,39 (m, 24H, H_{10} et $H_{10'}$, H_{65} et $H_{65'}$, H_{35}) ; 1,39-1,19 (m, 200H, H_2 à H_9 , H_2' à H_9' , H_{66} à H_{73} , $H_{66'}$ à $H_{73'}$, H_{36} à H_{39}) ; 0,88 (t, 36H, H_1 et $H_{1'}$, H_{74} et $H_{74'}$).

RMN- ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,54 (C_{32} , C_{43} ou C_{48}) ; 166,08 (C_{32} , C_{43} ou C_{48}) ; 165,70 (C_{32} , C_{43} ou C_{48}) ; 164,38 (C_{27}) ; 160,08 (C_{24} ou C_{51}) ; 159,93 (C_{24} ou C_{51}) ; 159,25 (C_{13} et C_{62}) ; 159,11 ($C_{13'}$ et $C_{62'}$) ; 154,65 (C_{28}) ; 153,21 (C_{19} ou C_{56}) ; 153,19 (C_{19} ou C_{56}) ; 149,67 (C_{41}) ; 138,11 (C_{18} ou C_{57}) ; 138,09 (C_{18} ou C_{57}) ; 132,59 (C_{49}) ; 132,10 (C_{21} ou C_{54}) ; 131,95 (C_{21} ou C_{54}) ; 131,23 (C_{26}) ; 131,13 (C_{30}) ; 130,23 ($C_{15'}$ et $C_{60'}$) ; 130,03 ($C_{16'}$ ou $C_{59'}$) ; 130,01 ($C_{16'}$ ou $C_{59'}$) ; 129,44 (C_{15} ou C_{60}) ; 129,42 (C_{15} ou C_{60}) ; 128,96 (C_{16} ou C_{59}) ; 128,94 (C_{16} ou C_{59}) ; 128,51 (C_{31}) ; 121,83 (C_{29}) ; 121,12 (C_{42}) ; 114,49 (C_{14} et C_{61}) ; 114,08 ($C_{14'}$ et $C_{61'}$) ; 109,06 (C_{25}) ; 108,45 (C_{50}) ; 107,96 (C_{23}) ; 106,98 (C_{20} et C_{55}) ; 106,84 (C_{52}) ; 74,78 ($C_{17'}$ et $C_{58'}$) ; 71,06 (C_{17} et C_{58}) ; 70,66 (C_{53}) ; 70,57 (C_{22}) ; 68,21 (C_{12} et C_{63}) ; 68,12 ($C_{12'}$ et $C_{63'}$) ; 65,36 (C_{33}) ; 64,85 (C_{47}) ; 63,68 (C_{44}) ; 32,28 (C_{40}) ; 32,28 (C_3 , $C_{3'}$, C_{72} et $C_{72'}$) ; 29,80-28,82 (C_4 à C_9 , C_4' à C_9' , C_{36} à C_{39} , C_{66} à C_{71} et $C_{66'}$ à $C_{71'}$) ; 26,17 (C_{10} , $C_{10'}$, C_{65} et $C_{65'}$) ; 26,09 (C_{35} , C_{45} ou C_{46}) ; 25,62 (C_{35} , C_{45} ou C_{46}) ; 25,53 (C_{35} , C_{45} ou C_{46}) ; 22,81 (C_2 , C_2' , C_{73} et $C_{73'}$) ; 13,99 (C_1 , $C_{1'}$, C_{74} et $C_{74'}$).

Polydispersité (RI) : 1,01.



62*

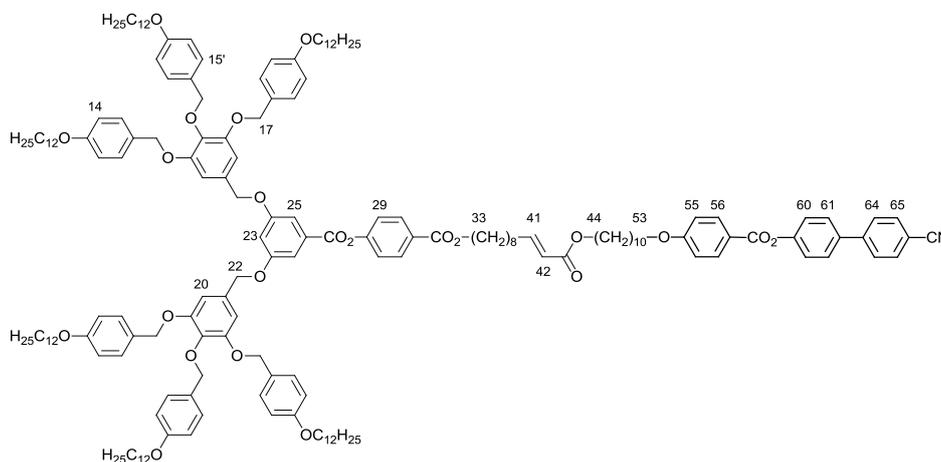
Le composé **58** (30 mg, 57 μ mol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (5 mg, 6 μ mol) et le composé **48** (79 mg, 63 μ mol) sont dissous dans du dichlorométhane sec et dégazé (5 mL). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis concentrée. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique (éluant CH_2Cl_2). Après précipitation dans 20 mL d'un mélange acétone / CH_2Cl_2 8/2, le composé **62** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 46% (46 mg, 26 μ mol).

RMN- 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : 8,55 (t, 1H, H_{26}) ; 8,15 (d, 6H, H_{12} et H_{54}) ; 7,93 (d, 2H, H_{28}) ; 7,74 (d, 6H, H_3 et H_{63}) ; 7,69 (d, 6H, H_4 et H_{62}) ; 7,64 (d, 6H, H_7 et H_{59}) ; 7,33 (d, 6H, H_8 et H_{58}) ; 6,98 (d, 6H, H_{13} et H_{53}) ; 6,96 (td, 1H, H_{39}) ; 5,82 (td, 1H, H_{40}) ; 4,35 (t, 4H, H_{24}) ; 4,12 (t, 2H, H_{42}) ; 4,05 (t, 6H, H_{15} et H_{51}) ; 2,59 (t, 2H, H_{31}) ; 2,20 (dt, 2H, H_{38}) ; 1,87-1,72 (m, 12H, H_{16} , H_{23} , H_{32} et H_{50}) ; 1,69-1,62 (m, 2H, H_{43}) ; 1,51-1,40 (m, 16H, H_{17} , H_{22} , H_{33} , H_{37} , H_{44} et H_{49}) ; 1,40-1,29 (m, 30H, H_{18} à H_{21} , H_{34} à H_{36} et H_{45} à H_{48}).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 172,01 (C₃₀) ; 167,03 (C₄₁) ; 165,20 (C₂₅) ; 164,98 (C₁₀ et C₅₆) ; 163,88 (C₁₄ et C₅₂) ; 151,76 (C₉ et C₅₇) ; 150,89 (C₂₉) ; 149,48 (C₃₉) ; 145,04 (C₅ et C₆₁) ; 136,87 (C₆ et C₆₀) ; 132,81 (C₃ et C₆₃) ; 132,51 (C₂₇, C₁₂ et C₅₄) ; 128,50 (C₇ et C₅₉) ; 128,04 (C₂₆) ; 127,85 (C₄ et C₆₂) ; 127,24 (C₂₈) ; 122,72 (C₈ et C₅₈) ; 121,45 (C₄₀) ; 121,41 (C₁₁ et C₅₅) ; 119,02 (C₁ et C₆₅) ; 114,53 (C₁₃ et C₅₃) ; 111,19 (C₂ et C₆₄) ; 68,51 (C₁₅ et C₅₁) ; 65,91 (C₂₄) ; 64,51 (C₄₂) ; 34,38 (C₃₁) ; 32,34 (C₃₈) ; 29,62-28,17 (C₁₇ à C₂₂, C₃₃ à C₃₇ et C₄₃ à C₄₉) ; 26,14 (C₁₆ et C₅₀) ; 26,09 (C₂₃) ; 24,94 (C₃₂).

Anal. calc. pour C₁₁₀H₁₁₇N₃O₁₇ (1753,12 g.mol⁻¹) : C, 75,36 ; H, 6,73 ; N, 2,40 ; O, 15,51. Trouvé : C, 75,24 ; H, 6,74 ; N, 2,40.

MS(ESI(+)) : 1774,9 [M+Na]⁺.



63*

Le composé **58** (50 mg, 95 μmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (8 mg, 10 μmol) et le composé **56** (244 mg, 105 μmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 mL). La solution est agitée à reflux pendant 24 heures à l'abri de la lumière puis concentrée. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique (éluant heptane puis heptane / AcOEt 10/2). Après précipitation dans l'acétone, le composé **63** est obtenu sous la forme d'une poudre verte avec un rendement de 28% (74 mg, 26 μmol).

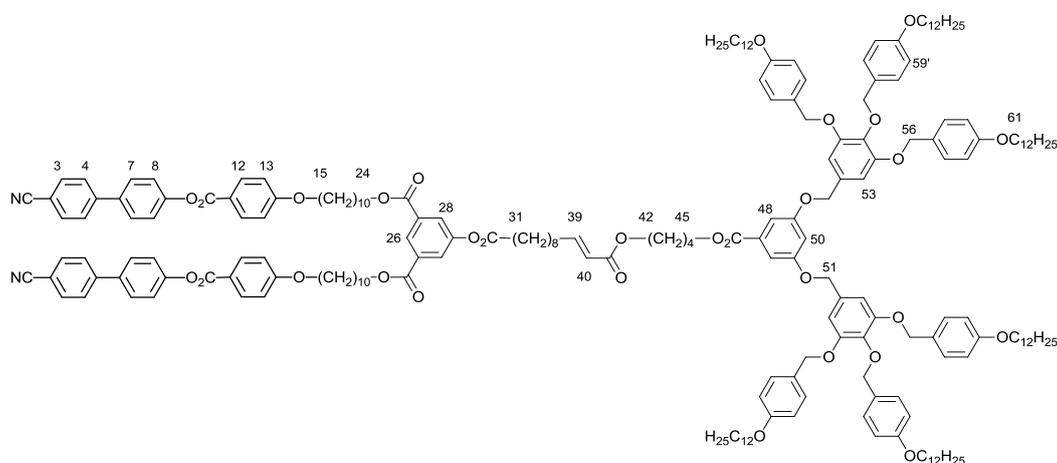
RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,13 (d, 2H, H₃₀ ou H₅₆) ; 8,10 (d, 2H, H₃₀ ou H₅₆) ; 7,75 (d, 2H, H₆₄) ; 7,72 (d, 2H, H₆₅) ; 7,67 (d, 2H, H₆₁) ; 7,44 (d, 2H, H₂₅) ; 7,32 (d, 4H, H₆₀ et H₂₉) ; 7,31 (d, 8H, H₁₅) ; 7,23 (d, 4H, H_{15'}) ; 6,99 (d, 2H, H₅₅) ; 6,93 (dd, 1H, H₄₂) ; 6,87 (d, 9H, H₁₄ et H₂₃) ; 6,77 (s, 4H, H₂₀) ; 6,74 (d, 4H, H_{14'}) ; 5,80 (td, 1H, H₄₁) ; 5,03 (s, 4H, H₂₂) ; 5,00 (s, 8H, H₁₇) ; 4,88 (s, 4H, H_{17'}) ; 4,30 (t, 2H, H₃₃) ; 4,08 (t, 4H, H₄₄) ; 4,04 (t, 2H, H₅₃) ; 3,94 (t, 8H, H₁₂) ; 3,91 (t, 4H, H_{12'}) ; 2,19 (td, 2H, H₄₀) ; 1,84-1,70 (m, 16H, H₁₁, H_{11'}, H₃₄ et H₄₅) ; 1,67-1,59 (m, 2H, H₅₂) ; 1,49-1,39 (m, 16H, H₁₀, H_{10'}, H₃₅ et H₄₆) ; 1,39-1,31 (m, 20H, H₉,

H₉, H₃₆, H₄₇, H₅₀ et H₅₁) ; 1,31-1,20 (m, 94H, H₂ à H₈, H₂' à H₈', H₃₇ à H₃₉, H₄₈ et H₄₉) ; 0,87 (t, 18H, H₁ et H₁').

Anal. calc. pour C₁₈₃H₂₅₁NO₂₃ (2833,01 g.mol⁻¹) : C, 77,59 ; H, 8,93 ; N, 0,49 ; O, 12,99. Trouvé : C, 77,36 ; H, 8,92 ; N, 0,52.

MS(MALDI(+)) : 2937,79 [M+Ag]⁺.

Polydispersité (RI) : 1,02.



64*

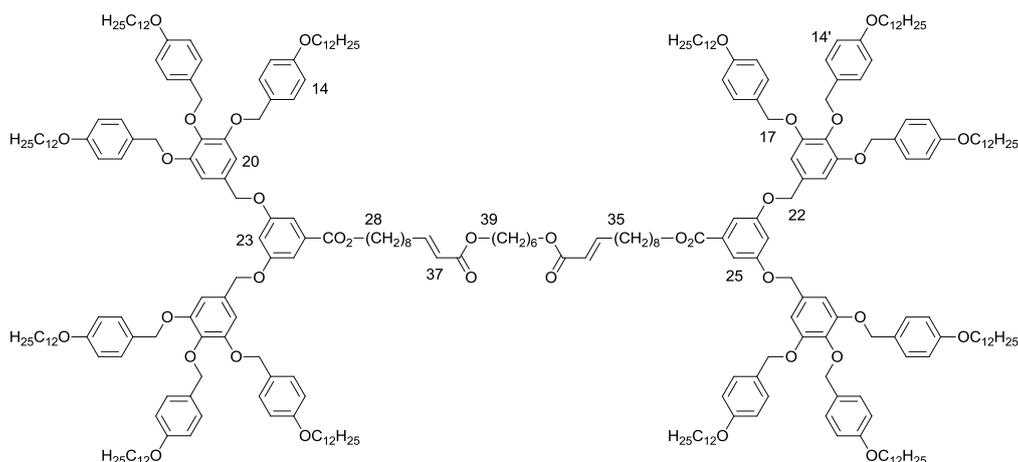
Le composé **48** (38 mg, 30 μmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (5 mg, 6 μmol) et le composé **60** (67 mg, 30 μmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (20 mL). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis concentrée. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique (éluant CH₂Cl₂/AcOEt 100/0,5 à 100/1). Le composé **64** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 57% (59 mg, 17 μmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,53 (t, 1H, H₂₆) ; 8,15 (d, 4H, H₁₂) ; 7,93 (d, 2H, H₂₈) ; 7,78 (d, 4H, H₃) ; 7,76 (d, 4H, H₄) ; 7,68 (d, 4H, H₇) ; 7,35 (d, 4H, H₈) ; 7,34 (d, 8H, H₅₈) ; 7,31 (d, 2H, H₄₈) ; 7,26 (d, 4H, H₅₈') ; 7,01 (d, 4H, H₁₃) ; 6,96 (dt, 1H, H₄₀) ; 6,91 (d, 8H, H₅₉) ; 6,82 (t, 1H, H₅₀) ; 6,79 (s, 4H, H₅₃) ; 6,77 (d, 4H, H₅₉') ; 5,83 (dt, 1H, H₃₉) ; 5,03 (s, 8H, H₅₆) ; 5,02 (s, 4H, H₅₁) ; 4,91 (s, 4H, H₅₆') ; 4,36 (t, 2H, H₄₅) ; 4,35 (t, 4H, H₂₄) ; 4,19 (t, 2H, H₄₂) ; 4,07 (t, 4H, H₁₅) ; 3,97 (t, 8H, H₆₁) ; 3,94 (t, 4H, H₆₁') ; 2,60 (t, 2H, H₃₁) ; 2,22-2,15 (m, 2H, H₃₈) ; 1,91-1,72 (m, 26H, H₁₆, H₂₃, H₃₂, H₄₃, H₄₄, H₆₂ et H₆₂') ; 1,51-1,43 (m, 24H, H₁₇, H₂₂, H₃₃, H₃₇, H₆₃ et H₆₃') ; 1,42-1,24 (m, 118H, H₁₈ à H₂₁, H₆₄ à H₇₁ et H₆₄' à H₇₁') ; 0,90 (t, 18H, H₇₂ et H₇₂').

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,25 (C₃₀) ; 166,06 (C₄₆ et C₄₁) ; 165,25 (C₂₅) ; 165,09 (C₁₀) ; 163,88 (C₁₄) ; 159,51 (C₄₉) ; 159,36 (C₆₀ et C_{60'}) ; 153,44 (C₅₄) ; 152,04 (C₉) ; 151,44 (C₂₉) ; 149,96 (C₃₉) ; 145,05 (C₅) ; 138,27 (C₅₅) ; 137,07 (C₆) ; 133,04 (C₃) ; 132,82 (C₄₇) ; 132,56 (C₁₂) ; 132,35 (C₂₇) ; 132,09 (C₅₂) ; 130,51 (C_{58'}) ; 130,26 (C_{57'}) ; 129,72 (C₅₈) ; 129,19 (C₅₇) ; 128,67 (C₇) ; 128,19 (C₂₆) ; 128,03 (C₄) ; 127,30 (C₂₈) ; 122,94 (C₈) ; 121,62 (C₄₀) ; 121,35 (C₁₁) ; 119,09 (C₁) ; 114,73 (C₅₉) ; 114,71 (C₁₃) ; 114,31 (C_{59'}) ; 111,40 (C₂) ; 108,67 (C₄₈) ; 107,18 (C₅₃) ; 106,71 (C₅₀) ; 75,04 (C_{56'}) ; 71,28 (C₅₆) ; 70,53 (C₅₁) ; 68,81 (C₁₅) ; 68,46 (C₆₁) ; 68,36 (C_{61'}) ; 66,12 (C₂₄) ; 65,12 (C₄₅) ; 63,92 (C₄₂) ; 34,41 (C₃₁) ; 33,76 (C₃₈) ; 32,31 (C₇₀ et C_{70'}) ; 30,07-29,00 (C₁₇ à C₂₂, C₃₃ à C₃₇, C₆₂ et C_{62'}, C₆₄ à C₆₉, C_{64'} à C_{69'}) ; 26,43 (C₆₃ et C_{63'}) ; 26,32 (C₁₆ et C₂₃) ; 25,88 (C₄₃ ou C₄₄) ; 25,78 (C₄₃ ou C₄₄) ; 25,10 (C₃₂) ; 23,08 (C₇₁ et C_{71'}) ; 14,27 (C₇₂ et C_{72'}).

Anal. calc. pour C₂₁₉H₂₉₀N₂O₃₀ (3430,71 g.mol⁻¹) : C, 76,67 ; H, 8,52 ; N, 0,82 ; O, 13,99. Trouvé : C, 76,40 ; H, 8,47 ; N, 0,84.

MS(MALDI(+)) : 3535,98 [M+Ag]⁺.

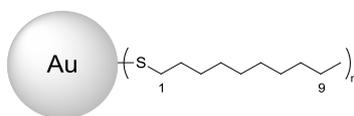


65*

Le composé **57** (50 mg, 23 μmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (1 mg, 1 μmol) et le 1,6-hexanediol diacrylate (2 μL, 8 μmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (10 mL). La solution est agitée à reflux pendant 24 heures à l'abri de la lumière puis concentrée. Le résidu obtenu est purifié sur colonne chromatographique (éluant CH₂Cl₂ 100%). Le composé **65** est obtenu sous forme d'une poudre blanche contenant encore des dendrimères de départ.

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,33 (d, 8H, H₁₅) ; 7,29 (d, 2H, H₂₅) ; 7,24 (d, 4H, H_{15'}) ; 6,96-6,91 (m, 1H, H₃₇) ; 6,89 (d, 8H, H₁₄) ; 6,79 (t, 1H, H₂₃) ; 6,76 (s, 4H, H₂₀) ; 6,74 (d, 4H, H_{14'}) ; 5,82-5,75 (m, 1H, H₃₆) ; 5,00 (s, 8H, H₁₇) ; 4,99 (s, 4H, H₂₂) ; 4,88 (s, 4H, H_{17'}) ; 4,29 (t, 2H, H₂₈) ; 4,13 (t, 2H, H₃₉) ; 3,95 (t, 8H, H₁₂) ; 3,92 (t, 4H, H_{12'}) ; 2,05-2,00 (m, 4H, H₃₅) ;

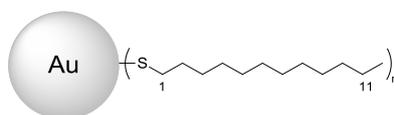
1,79-1,73 (m, 32H, H₁₁, H_{11'}, H₂₉ et H₄₀) ; 1,72-1,68 (m, 4H, H₃₄) ; 1,50-1,39 (m, 32H, H₁₀, H_{10'}, H₃₀ et H₄₂) ; 1,38-1,20 (m, 204H, H₂ à H₉, H_{2'} à H_{9'}, H₃₁ à H₃₃) ; 0,88 (t, 18H, H₁ et H_{1'}).

**66***

A une solution d'acide tetrachloroaurique (0,30 g, 0,76 mmol) dans de l'eau milliQ (20 mL) est ajoutée une solution de bromure de tetraoctylammonium (1,42 g, 2,59 mmol) dans du toluène (80 mL) : la solution passe du jaune à l'orange. Après dix minutes d'agitation, la phase aqueuse est éliminée et du décane-thiol (0,59 mL, 2,88 mmol) est ajouté rapidement. Une solution de tetrahydroborate de sodium (0,35 g, 9,12 mmol) dans de l'eau milliQ froide (10 mL) est additionnée goutte à goutte : la phase organique prend une coloration brun foncé. Après une heure d'agitation, la phase aqueuse est éliminée et la phase organique est lavée quatre fois à l'eau. Après évaporation du toluène, le processus suivant est répété quatre fois : le résidu est repris dans de l'éthanol (100 mL), filtré sur membrane Sartorius, rincé à l'acétone (100 mL) et filtré. Les nanoparticules sont récupérées en rinçant la membrane avec de l'heptane (100 mL) puis en évaporant ce solvant. Le composé **66** est obtenu avec un rendement massique de 60% (0,18 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 1,52-1,08 (m, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 3H, H₁₀).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 32,24 (CH₂) ; 30,39 (CH₂) ; 29,85 (CH₂) ; 29,92 (CH₂) ; 14,26 (C₁₀).

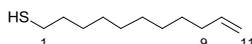
**67***

A une solution d'acide tetrachloroaurique (0,30 g, 0,76 mmol) dans de l'eau milliQ (20 mL) est ajoutée une solution de bromure de tetraoctylammonium (1,42 g, 2,59 mmol) dans du toluène (80 mL) : la solution passe du jaune à l'orange. Après dix minutes d'agitation, la phase aqueuse est éliminée et du dodécane-thiol (0,69 mL, 2,88 mmol) est ajouté rapidement. Une solution de tetrahydroborate de sodium (0,35 g, 9,12 mmol) dans de l'eau milliQ froide (10 mL) est additionnée goutte à goutte : la phase organique prend une coloration brun foncé.

Après une heure d'agitation, la phase aqueuse est éliminée et la phase organique est lavée quatre fois à l'eau. Après évaporation du toluène, le processus suivant est répété quatre fois : le résidu est repris dans de l'éthanol (100 mL), filtré sur membrane Sartorius, rincé à l'acétone (100 mL) et filtré. Les nanoparticules sont récupérées en rinçant la membrane avec de l'heptane (100 mL) puis en évaporant ce solvant. Le composé **67** est obtenu avec un rendement massique de 63% (0,19 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 1,49-1,08 (m, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 3H, H₁₂).

TG : perte de masse de 30%.



68*

Voie A

A une solution de thiourée (2,28 g, 30 mmol) dans de l'éthanol dégazé (120 mL) est ajouté du 11-bromoundécène (2,19 mL, 10 mmol). Après 40 heures à reflux, la solution est refroidie sous atmosphère inerte et une solution d'hydroxyde de sodium 2 M est ajoutée (15 mL, 30 mmol). Après 24 heures à reflux, de l'éther diéthylique est ajouté (200 mL). Après neutralisation de la solution par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 2 M et extraction, la phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium puis de l'eau et séchée. Après évaporation de l'éther diéthylique, la solution est diluée avec de l'acétate d'éthyle (100 mL), lavée à l'eau, séchée et évaporée. Des azéotropies sont réalisées pour éliminer l'eau restante. Le résidu est ensuite purifié sur colonne chromatographique (éluant : heptane 100%). Le composé **68** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 51% (0,95 g, 5,10 mmol).

Voie B

A une solution refroidie de 11-bromoundécène (0,53 g, 2,28 mmol) dans du THF sec (3 mL) est ajouté de l'hexaméthylsilthiane (0,57 mL, 2,74 mmol). Après cinq minutes d'agitation, du fluorure de tetrabutylammonium (2,51 mL, 2,51 mmol) est ajouté : la solution devient verte instantanément puis jaune. La solution est agitée 40 min à 0°C puis à température ambiante 30 min. Du dichlorométhane (30 mL) est ajouté et la phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium puis de l'eau. Après séchage, évaporation et purification sur colonne chromatographique (éluant : CH₂Cl₂ 100%), le produit obtenu n'est pas le produit souhaité.

Voie C

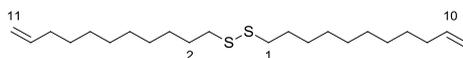
Le composé **70** (0,50 g, 2,19 mmol) et de l'acétate d'hydrazonium (0,50 g, 5,50 mmol) sont dissous dans du DMF sec (25 mL) : la solution devient vert-brun foncé et s'éclaircit vers l'orange après dix minutes. Après deux heures d'agitation, la solution est diluée avec du dichlorométhane (50 mL) et lavée avec de l'eau (80 mL). Après séchage, évaporation du dichlorométhane et azéotropies au toluène, le résidu est purifié par colonne chromatographique (éluant : heptane/CH₂Cl₂ 1/1). Le composé **68** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 81% (0,33 g, 1,77 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5,81 (ddt, 1H, H₁₀) ; 4,99 (ddd, 1H, H₁₁ cis) ; 4,93 (dd, 1H, H₁₁ trans) ; 2,52 (dt, 2H, H₁) ; 2,03 (dt, 2H, H₉) ; 1,64-1,56 (m, 2H, H₂) ; 1,43-1,35 (m, 4H, H₃ et H₈) ; 1,33 (t, 1H, SH) ; 1,29-1,23 (m, 8H, H₄ à H₇).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 139,37 (C₁₀) ; 114,28 (C₁₁) ; 34,20 (C₂) ; 33,95 (C₉) ; 26,60-29,08 (C₃ à C₈) ; 28,67 (C₁).

IR (KBr) : 3076 (CH₂=) ; 2926 (CH₂) ; 2853 (CH₂) ; 1820 (CH₂=) ; 1641 (C=C) ; 1464 (CH₂) ; 1414 (CH₂) ; 992 (C=C) ; 909 (CH₂=) ; 722 (CH₂).

GCMS : 185,22 [M-1]⁺

**69***

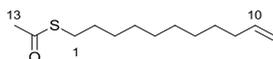
Préparation à partir des voies A et B du composé **68**. Le composé **69** est obtenu comme produit plus ou moins majoritaire de ces deux synthèses sous forme d'un liquide incolore.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5,81 (ddt, 1H, H₁₀) ; 4,99 (ddd, 1H, H₁₁ cis) ; 4,93 (dd, 1H, H₁₁ trans) ; 2,68 (t, 2H, H₁) ; 2,03 (dt, 2H, H₉) ; 1,71-1,63 (m, 2H, H₂) ; 1,43-1,35 (m, 4H, H₃ et H₈) ; 1,29-1,23 (m, 8H, H₄ à H₇).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 139,37 (C₁₀) ; 114,28 (C₁₁) ; 39,37 (C₁) ; 33,95 (C₉) ; 26,60-29,08 (C₃ à C₈) ; 28,52 (C₂).

IR (KBr) : 3076 (CH₂=) ; 2926 (CH₂) ; 2853 (CH₂) ; 1820 (CH₂=) ; 1641 (C=C) ; 1464 (CH₂) ; 1414 (CH₂) ; 992 (C=C) ; 909 (CH₂=) ; 722 (CH₂).

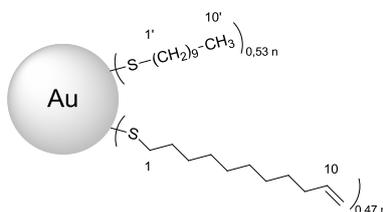
GCMS : 371,25 [M+H]⁺.

**70***

A une solution refroidie à 0°C de 11-bromo-1-undécène (2,82 mmol, 12,9 mmol) dans du DMF sec (50 mL) est ajouté du thioacétate de potassium (4,41 g, 38,6 mmol). La solution devient rouge foncé. Après quatre heures d'agitation à température ambiante, la solution est diluée avec du dichlorométhane (100 mL), lavée à l'eau, séchée et évaporée. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (éluant : CH₂Cl₂). Le composé **70** est obtenu sous forme d'un liquide rouge avec un rendement de 77% (2,25 g, 9,85 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5,81 (ddt, 1H, H₁₀) ; 4,99 (dd, 1H, H₁₁ cis) ; 4,93 (dd, 1H, H₁₁ trans) ; 2,86 (t, 2H, H₁) ; 2,32 (s, 3H, H₁₃) ; 2,04 (dt, 2H, H₉) ; 1,60-1,51 (m, 2H, H₂) ; 1,42-1,32 (m, 4H, H₃ et H₈) ; 1,32-1,22 (m, 8H, H₄ à H₇).

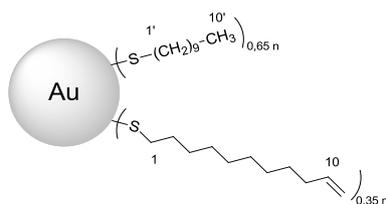
RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 196,23 (C₁₂) ; 139,37 (C₁₀) ; 114,27 (C₁₁) ; 33,95 (C₉) ; 30,79 (C₁₃) ; 29,64 (C₂) ; 29,55 (C₄, C₅, C₆ ou C₇) ; 29,54 (C₄, C₅, C₆ ou C₇) ; 29,31 (C₄, C₅, C₆ ou C₇) ; 29,25 (C₄, C₅, C₆ ou C₇) ; 29,24 (C₁) ; 29,06 (C₃ ou C₈) ; 28,95 (C₃ ou C₈).

**71***

A une solution du composé **66** (114 mg, 2,6 μmol) dans du dichlorométhane sec (25 mL) est ajouté le composé **68** (63 mg, 339 μmol, soit 2 équivalents par ligand). Après 66 heures de réaction, le solvant est évaporé. La procédure suivante est répétée trois fois : le résidu est lavé à l'éthanol (100 mL) et à l'acétone (100 mL) cinq fois sur membrane Sartorius puis dissout dans de l'heptane (100 mL) et évaporé. Le composé **71** est obtenu avec un rendement massique de 93% (106 mg).

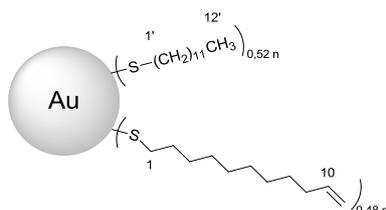
RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5,95-5,61 (m, 1H, H₁₀) ; 5,12-4,76 (m, 2H, H₁₁) ; 2,20-1,86 (m, 2H, H₉) ; 1,49-0,98 (m, 22H, H₄ à H₈ et H_{4'} à H_{9'}) ; 0,97-0,68 (m, 3H, H_{10'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 139,40 (C₁₀) ; 114,36 (C₁₁) ; 34,11 (C₉) ; 32,68-28,71 (CH₂) ; 14,26 (C_{10'}).

**72***

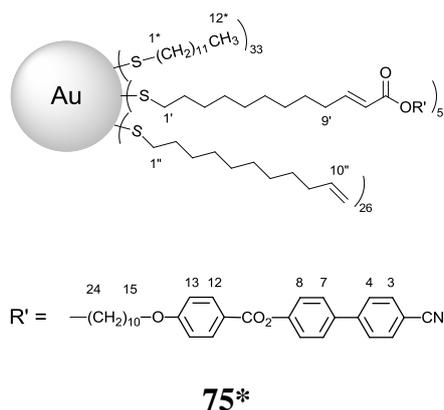
A une solution du composé **66** (167 mg, 3,8 μmol) dans du dichlorométhane sec (40 mL) est ajouté le composé **68** (23 mg, 125 μmol , soit 0,5 équivalents par ligand). Après 69 heures de réaction, le solvant est évaporé. La procédure suivante est répétée trois fois : le résidu est lavé à l'éthanol (100 mL) et à l'acétone (100 mL) cinq fois sur membrane Sartorius puis dissout dans de l'heptane (100 mL) et évaporé. Le composé **72** est obtenu avec un rendement massique de 97% (162 mg).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 5,93-5,60 (m, 1H, H_{10}) ; 5,08-4,72 (m, 2H, H_{11}) ; 2,16-1,83 (m, 2H, H_9) ; 1,47-0,97 (m, 22H, H_4 à H_8 et $\text{H}_{4'}$ à $\text{H}_{9'}$) ; 0,96-0,56 (m, 3H, $\text{H}_{10'}$).

**73***

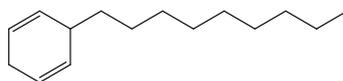
A une solution du composé **67** (158 mg, 3,7 μmol) dans du dichlorométhane sec (20 mL) est ajouté le composé **68** (133 mg, 712 μmol , soit 3 équivalents par ligand). Après 66 heures de réaction, le solvant est évaporé. La procédure suivante est répétée trois fois : le résidu est lavé à l'éthanol (100 mL) et à l'acétone (100 mL) cinq fois sur membrane Sartorius puis dissout dans de l'heptane (100 mL) et évaporé. Le composé **73** est obtenu avec un rendement massique de 80% (127 mg).

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 5,90-5,60 (m, 1H, H_{10}) ; 5,07-4,78 (m, 2H, H_{11}) ; 2,20-1,84 (m, 2H, H_9) ; 1,44-0,97 (m, 24H, H_4 à H_8 et $\text{H}_{4'}$ à $\text{H}_{10'}$) ; 0,96-0,72 (m, 3H, $\text{H}_{11'}$).



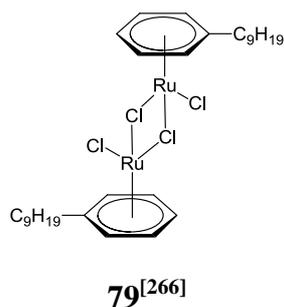
Une solution des composés **73** (40 mg, 0,8 μmol), **58** (22 mg, 42 μmol) et du catalyseur de Grubbs de deuxième génération (3 mg, 4 μmol) dans du dichlorométhane sec (40 mL) est chauffée à reflux pendant 41 heures. La solution est filtrée sur une membrane Millipore de 10kDa et rincée quinze fois avec du dichlorométhane (50 mL) sous deux bars de pression d'azote. Le composé **75** est obtenu avec un rendement massique de 28% (11 mg).

RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,17-8,05 (m, 2H, H_{12}) ; 7,78-7,69 (m, 4H, H_3 et H_4) ; 7,68-7,60 (m, 2H, H_7) ; 7,07-6,80 (m, 3H, H_8 et $\text{H}_{11'}$) ; 5,86-5,71 (m, 1H, $\text{H}_{10'}$ et $\text{H}_{10''}$) ; 5,01-4,87 (m, 1H, $\text{H}_{11''}$) ; 4,21-3,96 (m, 2H, H_{24}) ; 3,70-3,53 (m, 2H, H_{15}) ; 2,17-0,93 (m, CH_2) ; 0,92-0,62 (m, 3H, H_{12^*}).



78^[266]

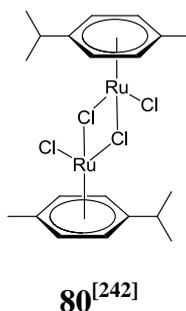
A une solution de 1-phénylnonane (25,0 g, 120 mmol) dissous dans de l'éthanol (250 mL) est ajouté de l'ammoniac gazeux jusqu'au 2/3 du ballon et du sodium (6,0 g, 250 mmol). Après consommation du sodium, du chlorure d'ammonium (14,0 g, 250 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant une heure puis l'ammoniac gazeux est éliminé en enlevant le réfrigérant. La solution est diluée avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique est ajouté jusqu'à pH égal à 6. Le composé organique est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 puis écaporée. Le composé **78** ou 3-nonylcyclohexa-1,4-diène est obtenu avec un rendement de 83% (20,0 g, 97 mmol) et est utilisé tel quel lors de l'étape suivante.



Une solution du composé **78** (20 g, 97,00 mmol) et de trichlorure de ruthénium hydraté (2,4 g, 7,44 mmol) dans de l'éthanol (250 mL) est chauffé à reflux pendant une nuit. La solution est partiellement concentrée, placée au congélateur pendant deux heures et filtrée. La poudre est rincée à l'éther diéthylique. Le composé **79** est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 89% (4,98 g, 6,62 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5,66 (dd, 4H, H_{arène}) ; 5,56 (t, 2H, H_{arène}) ; 5,36 (d, 4H, H_{arène}) ; 2,52 (t, 4H, C_{arom}CH₂) ; 1,57-1,50 (m, 4H, C_{arom}CH₂CH₂) ; 1,32-1,20 (m, 24H, CH₂) ; 0,86 (t, 6H, CH₃).

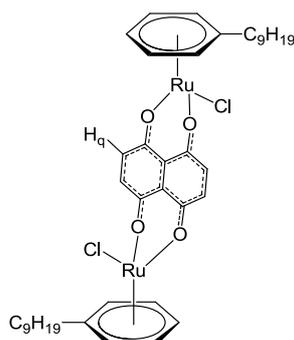
RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 102,8 (C_{arène}) ; 80,4 (CH_{arène}) ; 79,9 (CH_{arène}) ; 78,4 (CH_{arène}) ; 33,8 (C_{arom}CH₂) ; 32,6 (C_{arom}CH₂CH₂) ; 30,2 (CH₂) ; 30,1 (CH₂) ; 30,0 (CH₂) ; 29,9 (CH₂) ; 23,4 (CH₂) ; 14,4 (CH₃).



Une solution d' α -phellandrène (10 mL, 62,00 mmol) et de trichlorure de ruthénium hydraté (2,00 g, 6,20 mmol) dans un mélange éthanol/eau 10/1 (110 mL) est chauffée à reflux pendant une nuit. La solution est partiellement concentrée, placée au congélateur pendant deux heures et filtrée. La poudre est rincée à l'éther diéthylique. Le composé **80** est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 73% (1,67 g, 2,73 mmol).

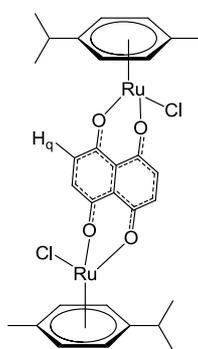
RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 5,41 (d, 4H, H_{cym}) ; 5,29 (d, 4H, H_{cym}) ; 2,85 (sept, 2H, CH(CH₃)₂) ; 2,11 (s, 6H, CH₃) ; 1,26 (d, 12H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₃) : 101,31 (C_{arène}) ; 96,95 (C_{arène}) ; 81,58 (CH_{arène}) ; 80,88 (CH_{arène}) ; 31,08 (CH) ; 22,08 (CH₃) ; 18,98 (CH(CH₃)₂).

**81***

Une solution du composé **80** (0,86 g, 1,14 mmol), de 5,8-dihydroxy-1,4-naphtoquinonato (0,22 g, 1,14 mmol) et d'acétate de sodium (0,19 g, 2,28 mmol) dans de l'éthanol (75 mL) est agitée à reflux pendant quatre heures. Après refroidissement, la solution est filtrée, et le résidu est rincé une fois à l'eau, deux fois à l'acétone et pour finir au pentane. Le composé **81** est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 98% (0,97 g, 1,12 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 6,98 (s, 4H, H_q) ; 5,72 (dd, 4H, H_{arène}) ; 5,50 (t, 2H, H_{arène}) ; 5,25 (d, 4H, H_{arène}) ; 2,49 (t, 4H, C_{arom}CH₂) ; 1,68-1,57 (m, 4H, C_{arom}CH₂CH₂) ; 1,38-1,25 (m, 24H, CH₂) ; 0,86 (t, 6H, CH₃).

**82**^[251]

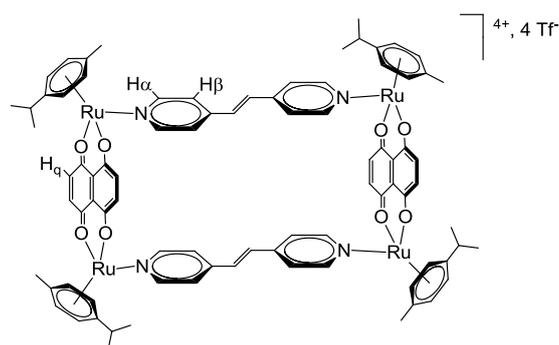
Une solution du composé **80** (0,70 g, 1,14 mmol), de 5,8-dihydroxy-1,4-naphtoquinonato (0,22 g, 1,14 mmol) et d'acétate de sodium (0,19 g, 2,28 mmol) dans de l'éthanol (75 mL) est agitée à reflux pendant quatre heures. Après refroidissement, la solution est filtrée, et le résidu est rincé une fois à l'eau, deux fois à l'acétone et pour finir au pentane. Le composé **82** est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 89% (0,75 g, 1,02 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 6,98 (s, 4H, H_q) ; 5,50 (d, 4H, H_{cym}) ; 5,23 (d, 4H, H_{cym}) ; 2,87 (sept, 2H, CH(CH₃)₂) ; 2,16 (s, 6H, CH₃) ; 1,58 (d, 12H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 170,9 (CO) ; 137,0 (CH_q) ; 111,9 (C_q) ; 100,3 (C_{cym}) ; 98,0 (C_{cym}) ; 82,8 (CH_{cym}) ; 79,6 (CH_{cym}) ; 30,7 (CH(CH₃)₂) ; 22,4 (CH(CH₃)₂) ; 17,9 (CH₃).

Anal. calc. pour C₃₀H₃₂Cl₂O₄Ru₂ (729,72 g.mol⁻¹) : C, 49,38 ; H, 4,42 ; Cl, 9,72 ; O, 8,77 ; Ru, 27,70. Trouvé : C, 49,39 ; H, 4,37.

IR (KBr) : 3071 (w, C-H_{aryl}) ; 1535 (s, C=O).



83^[265]

Une solution du composé **82** (150 mg, 0,21 mmol), de trifluorométhanesulfonate d'argent (110 mg, 0,43 mmol) et de 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (38 mg, 0,21 mmol) dans du méthanol (40 mL) est agitée à 60°C pendant 24 heures puis filtrée pour éliminer le chlorure d'argent formé. La solution est concentrée et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (3 mL). Après ajout d'éther diéthylique et filtration, le composé **83** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 73% (178 mg, 0,08 mmol).

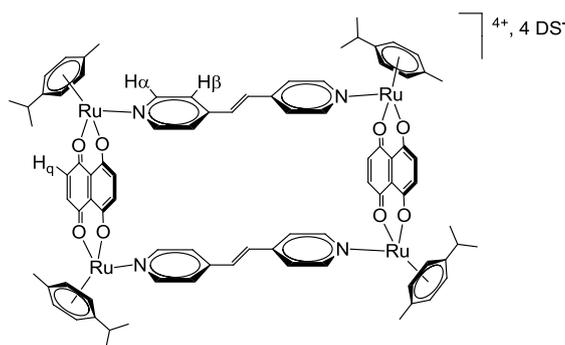
RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN) : 8,28 (d, 8H, H_α) ; 7,45 (d, 8H, H_β) ; 7,31 (s, 4H, H_{C=C}) ; 7,15 (s, 8H, H_q) ; 5,66 (d, 8H, H_{cym}) ; 5,46 (d, 8H, H_{cym}) ; 2,79 (sept, 4H, CH(CH₃)₂) ; 2,17 (s, 12H, CH₃) ; 1,29 (d, 24H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₃CN) : 171,8 (C=O) ; 153,2 (C_α) ; 146,9 (C_{pyridine}) ; 138,3 (CH_q) ; 132,1 (C_{éthylène}) ; 124,2 (C_β) ; 112,3 (C_q) ; 104,5 (C_{cym}) ; 100,2 (C_{cym}) ; 85,1 (CH_{cym}) ; 84,0 (CH_{cym}) ; 31,4 (CH(CH₃)₂) ; 22,3 (CH(CH₃)₂) ; 17,3 (CH₃).

Anal. calc. pour C₈₈H₈₄F₁₂N₄O₂₀Ru₄S₄ (2278,14 g.mol⁻¹) : C, 46,39 ; H, 3,72 ; F, 10,01 ; N, 2,46 ; O, 14,05 ; Ru, 17,75 ; S, 5,63. Trouvé : C, 45,59 ; H, 3,32 ; N, 2,60.

IR (KBr) : 3067 (w, C-H_{aryl}) ; 1537 (s, C=O) ; 1272 (s, CF₃).

UV-Vis (ACN, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 314 nm (ε = 3,76 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 438 nm (ε = 0,33 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 608 nm (ε = 0,14 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 650 nm (ε = 0,13 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 713 nm (ε = 0,13 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹).

**84***

Une solution du composé **82** (150 mg, 0,21 mmol), de laurylsulfate d'ammonium (123 mg, 0,43 mmol) et de 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (38 mg, 0,21 mmol) dans du méthanol (40 mL) est agitée à 60°C pendant 24 heures puis filtrée pour éliminer le chlorure d'ammonium formé. La solution est concentrée et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (3 mL). Après ajout d'éther diéthylique et filtration, le composé **84** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 73% (0,18 g, 0,08 mmol).

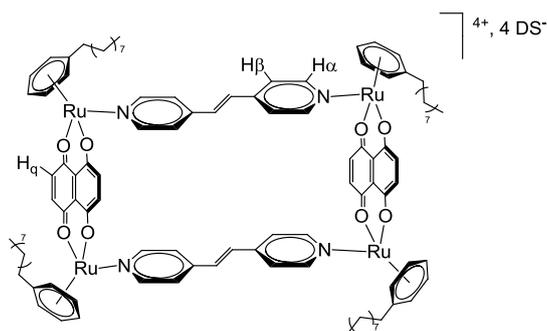
RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN) : 8,31 (d, 8H, H_α) ; 7,56 (d, 8H, H_β) ; 7,44 (s, 4H, H_{C=C}) ; 7,15 (s, 8H, H_q) ; 5,66 (d, 8H, H_{cym}) ; 5,47 (d, 8H, H_{cym}) ; 3,76 (t, 8H, CH₂OS) ; 2,79 (sept, 4H, CH(CH₃)₂) ; 2,07 (s, 12H, CH₃C_{arom}) ; 1,46-1,34 (m, 8H, CH₂CH₂OS) ; 1,29 (d, 24H, CH(CH₃)₂) ; 1,17-0,94 (m, 72H, CH₂) ; 0,82-0,72 (m, 12H, CH₃CH₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 171,15 (C=O) ; 152,04 (C_α) ; 145,02 (C_{pyridine}) ; 137,74 (CH_q) ; 131,84 (C_{éthylène}) ; 124,66 (C_β) ; 111,39 (C_q) ; 104,13 (C_{cym}) ; 98,76 (C_{cym}) ; 84,63 (CH_{cym}) ; 83,20 (CH_{cym}) ; 67,39 (CH₂-OS) ; 30,14 (CH(CH₃)₂) ; 30,08-28,99 (CH₂) ; 26,46 (CH₂CH₂OS) ; 22,37 (CH(CH₃)₂) ; 17,56 (CH₃) ; 14,32 (CH₃CH₂).

Anal. calc. pour C₁₃₂H₁₉₆N₄O₂₄Ru₄S₄+CH₂Cl₂ (2840,45 g.mol⁻¹) : C, 56,24 ; H, 7,03 ; Cl, 2,50 ; N, 1,97 ; O, 13,52 ; Ru, 14,23 ; S, 4,52. Trouvé : C, 56,18 ; H, 6,98 ; N, 2,26.

IR (KBr) : 2920,6 (s, C-H_{aryl}) ; 2851 (s, C-H_{aryl}) ; 1611 (m, C=C) ; 1534 (s, C=O) ; 1421 (m, C=C) ; 1219 (m, S=O) ; 1146 (w, C-O_{éther}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 318 nm (ε = 0,89 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 409 nm (ε = 0,30 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 432 nm (ε = 0,31 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 640 nm (ε = 0,10 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 701 nm (ε = 0,11 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

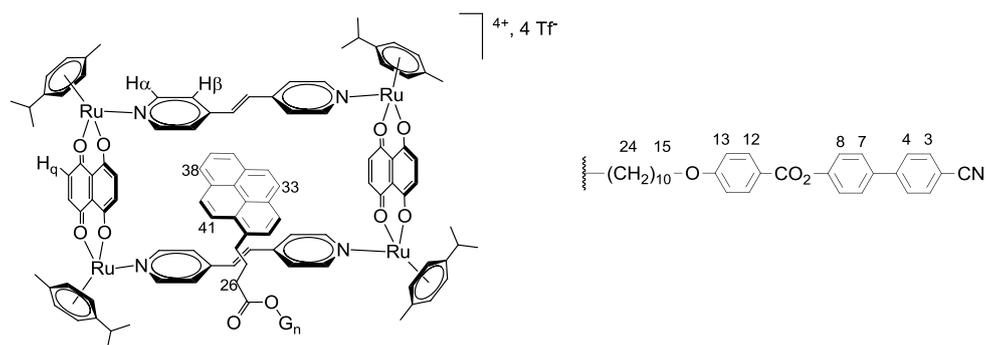
**85***

Une solution du composé **81** (85 mg, 0,10 mmol), de laurylsulfate d'ammonium (0,173 mL, 0,13 mmol) et de 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (18 mg, 0,10 mmol) dans du méthanol (60 mL) est agitée à 70°C pendant 24 heures. Le méthanol est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (20 mL). La solution est filtrée pour éliminer le chlorure d'ammonium formé et concentrée. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane (3 mL). Après ajout d'éther diéthylique et filtration, le composé **85** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 65% (182 mg, 0,06 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, ACN) : 8,37 (d, 8H, H α) ; 7,55 (d, 8H, H β) ; 7,44 (s, 4H, H_{C=C}) ; 7,13 (s, 8H, H q) ; 5,72 (dd, 8H, H_{arène}) ; 5,50 (t, 8H, H_{arène}) ; 5,25 (d, 4H, H_{arène}) ; 3,80 (t, 8H, CH₂OS) ; 3,55-3,50 (m, 8H, CH₂C_{arom}) ; 2,92-2,83 (m, 4H, CH(CH₃)₂) ; 2,07 (s, 12H, CH₃C_{arom}) ; 1,57-1,50 (m, 16H, CH₂CH₂OS et CH₂CH₂C_{arom}) ; 1,27 (d, 24H, CH(CH₃)₂) ; 1,25-1,14 (m, 84H, CH₂) ; 0,88 (t, 24H, CH₃CH₂).

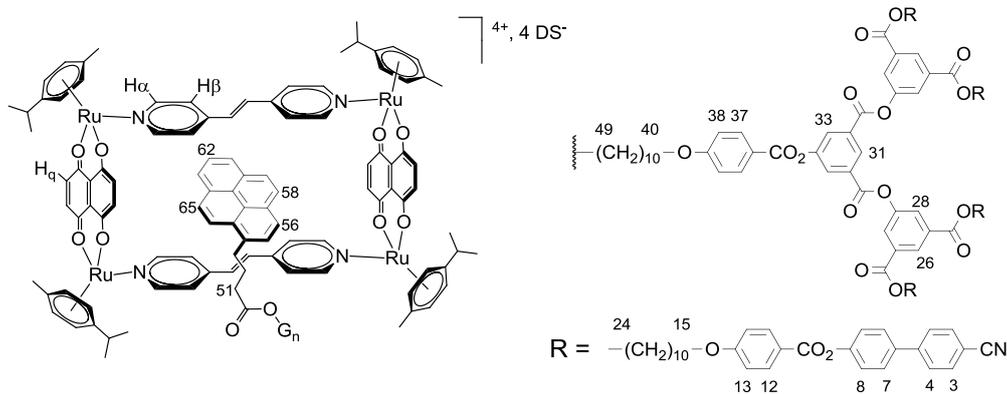
Méthode générale pour l'encapsulation des composés 86 à 91.

Une solution du rectangle (**83**, **84** ou **85**, 0,013 mmol) et du dendrimère fonctionnalisé (**15**, **17**, **18** ou **20**, 0,013 mmol) dans du dichlorométhane (20 mL) est agitée à température ambiante pendant deux jours. Après évaporation lente du solvant, le système encapsulé est obtenu avec un rendement quantitatif.



86*

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : (d, 8H, H α) ; (d, 2H, H₁₂) ; (d, 2H, H₃) ; (d, 2H, H₄) ; (d, 2H, H₇) ; (d, 2H, H₈) ; (d, 8H, H β) ; (s, 8H, H γ) ; (d, 2H, H₁₃) ; (s, 4H, H_{C=C}) ; (d, 8H, H_{cym}) ; (d, 8H, H_{cym}) ; (t, 2H, H₂₄) ; (t, 2H, H₁₅) ; (m, 2H, H₂₈) ; (sept, 4H, CH(CH₃)₂) ; (m, 2H, H₂₆) ; (s, 12H, CH₃) ; (m, 2H, H₂₇) ; (m, 40H, H₁₆ à H₂₃ et CH(CH₃)₂).



89*

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,91 (t, 1H, H₃₁) ; 8,59 (t, 2H, H₂₆) ; 8,35 (d, 2H, H₃₃) ; 8,32 (d, 1H, H₅₅) ; 8,26 (d, 8H, H α) ; 8,17-8,12 (m, 2H, H₆₁ et H₆₃) ; 8,13-8,09 (m, 14H, H₁₂, H₂₈ et

H₃₇) ; 8,08 (d, 2H, H₅₆ et H₆₅) ; 8,02 (s, 2H, H₅₈ et H₅₉) ; 7,96 (t, 1H, H₆₂) ; 7,85 (d, 1H, H₆₆) ; 7,74 (d, 8H, H₃) ; 7,71 (d, 8H, H₄) ; 7,68-7,62 (m, 16H, H₇ et H_β) ; 7,39 (s, 4H, H_{C=C}) ; 7,31 (d, 8H, H₈) ; 7,16 (s, 8H, H_q) ; 6,97 (d, 10H, H₁₃ et H₃₈) ; 5,59 (d, 8H, H_{cym}) ; 5,44 (d, 8H, H_{cym}) ; 4,35 (t, 8H, H₂₄) ; 4,06 (d, 2H, H₄₉) ; 4,03 (t, 8H, H₁₅) ; 4,00 (d, 2H, H₄₀) ; 3,89 (t, 8H, CH₂OS) ; 3,41-3,34 (m, 2H, H₅₃) ; 2,76 (sept, 4H, CH(CH₃)₂) ; 2,46 (t, 2H, H₅₁) ; 2,19-2,11 (m, 2H, H₅₂) ; 2,06 (s, 12H, CH₃C_{arom}) ; 1,84-1,73 (m, 18H, H₁₆, H₂₃ et H₄₁) ; 1,64-1,18 (m, 166H, H₁₇ à H₂₂, H₄₂ à H₄₈, CH₂(DS⁻) et CH(CH₃)₂) ; 0,88 (t, 12H, CH₃CH₂).

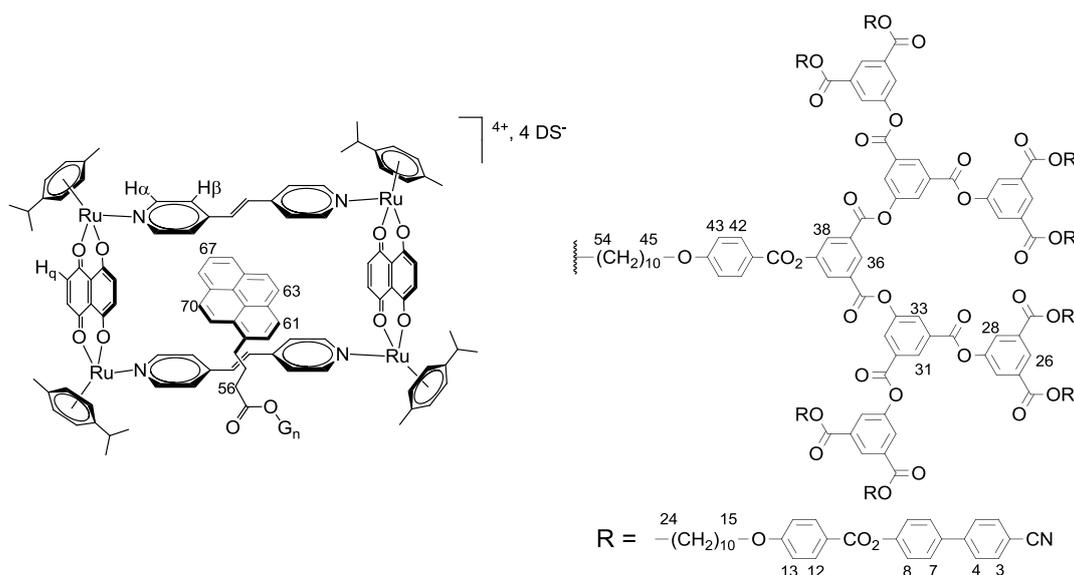
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,70 (C₅₀) ; 171,16 (C=O) ; 165,16 (C₂₅) ; 165,10 (C₁₀) ; 164,76 (C₃₅) ; 164,51 (C₃₉) ; 164,14 (C₁₄) ; 163,56 (C₃₀) ; 152,06 (C₃₄, C₉ et C_α) ; 151,06 (C₂₉) ; 146,63 (C_{pyr}) ; 145,06 (C₅) ; 137,74 (CH_q) ; 137,07 (C₆) ; 136,53 (C₅₄) ; 133,12 (C₂₇) ; 133,06 (C₃) ; 132,78 (C₃₇) ; 132,57 (C₁₂) ; 131,82 (C_{éthylène}) ; 131,79 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 131,57 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 131,28 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 130,29 (C₃₂, C₅₇, C₆₀ ou C₆₄) ; 129,32 (C₃₁ et C₃₃) ; 129,10 (C₆₇) ; 128,68 (C₇) ; 128,47 (C₂₆) ; 128,04 (C₄) ; 127,84 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 127,80 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 127,62 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 127,22 (C₂₃) ; 127,00 (C₅₈, C₅₉, C₆₅ ou C₆₆) ; 126,27 (C₆₂) ; 125,36 (C₆₈ et C₆₉) ; 125,26 (C₅₆, C₆₁ ou C₆₃) ; 125,18 (C₅₆, C₆₁ ou C₆₃) ; 125,10 (C₅₆, C₆₁ ou C₆₃) ; 124,56 (C_β) ; 123,81 (C₅₅) ; 122,95 (C₈) ; 121,63 (C₁₁) ; 120,78 (C₃₆) ; 119,21 (C₁) ; 114,89 (C₃₈) ; 114,47 (C₁₃) ; 111,98 (C_q) ; 111,41 (C₂) ; 104,13 (C_{cym}) ; 99,93 (C_{cym}) ; 84,64 (CH_{cym}) ; 83,21 (CH_{cym}) ; 68,82 (C₄₀ et C₁₅) ; 67,38 (CH₂OS) ; 66,26 (C₂₄) ; 64,85 (C₄₉) ; 34,27 (C₅₁) ; 33,12 (C₅₃) ; 32,34 (CH₂) ; 31,13 (CH(CH₃)₂) ; 30,14-29,00 (CH₂) ; 27,30 (C₅₂) ; 26,47 (CH₂CH₂OS) ; 26,36 (C₄₂ ou C₄₇) ; 26,32 (C₁₇ et C₂₂) ; 26,29 (C₄₂ ou C₄₇) ; 23,12 (CH(CH₃)₂) ; 22,39 (CH(CH₃)₂) ; 17,58 (CH₃) ; 14,33 (CH₃CH₂).

MS(ESI(+)) : 1175,34 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

Anal. calc. pour C₃₁₃H₃₇₂N₈O₅₃Ru₄S₄ (5626,86 g.mol⁻¹) : C, 66,81 ; H, 6,66 ; N, 1,99 ; O, 15,07 ; Ru, 7,18 ; S, 2,28. Trouvé : C, 66,59 ; H, 6,53 ; N, 2,13.

IR (KBr) : 2921 (s, C-H_{aryl}) ; 2851 (s, C-H_{aryl}) ; 2225 (m, CN) ; 1728 (s, C=O_{ester}) ; 1606 (s, C=C) ; 1534 (s, C=O_{dhnq}) ; 1422 (m, C=C) ; 1252 (s, C-O_{ester}) ; 1206 (m, S=O) ; 1165 (w, C-O_{ether}).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 285 nm (ε = 2,85 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 328 nm (ε = 1,28 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 344 nm (ε = 1,25 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 430 nm (ε = 0,32 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 640 nm (ε = 0,10 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 701 nm (ε = 0,11 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

**90***

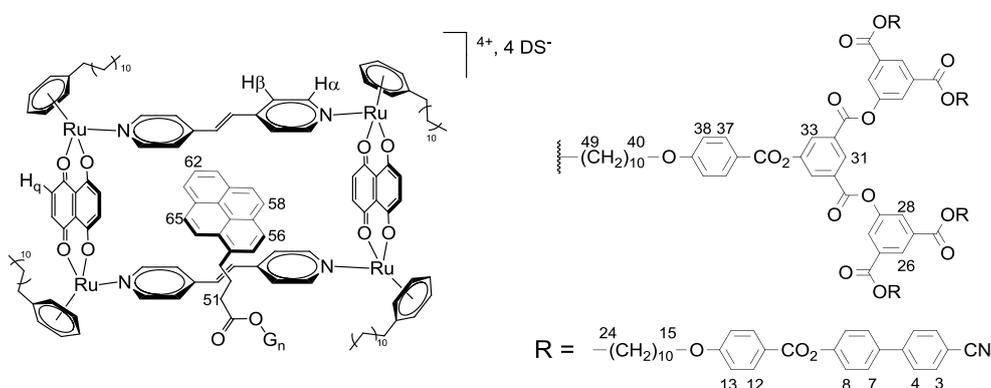
RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,97-8,94 (m, 3H, H₃₁ et H₃₆) ; 8,59 (t, 4H, H₂₆) ; 8,42 (d, 4H, H₃₃) ; 8,39 (d, 2H, H₃₈) ; 8,30 (d, 1H, H₆₀) ; 8,27 (d, 8H, H_α) ; 8,17-8,07 (m, 28H, H₁₂, H₂₈, H₄₂, H₆₆ et H₆₈) ; 8,02 (d, 2H, H₆₁ et H₇₀) ; 7,99 (2d, système AB, 2H, H₆₃ et H₆₄) ; 7,92 (t, 1H, H₆₇) ; 7,80 (d, 1H, H₇₁) ; 7,73 (d, 16H, H₃) ; 7,70 (d, 16H, H₄) ; 7,67-7,60 (m, 24H, H₇ et H_β) ; 7,38 (s, 4H, H_{C=C}) ; 7,30 (d, 16H, H₈) ; 7,16 (s, 8H, H_q) ; 6,96 (d, 18H, H₁₃ et H₄₃) ; 5,61 (d, 8H, H_{cym}) ; 5,45 (d, 8H, H_{cym}) ; 4,34 (t, 16H, H₂₄) ; 4,06 (t, 2H, H₅₄) ; 4,02 (t, 16H, H₁₅) ; 3,98 (t, 2H, H₄₅) ; 3,90 (t, 8H, CH₂OS) ; 3,36 (dt, 2H, H₅₈) ; 2,76 (sept, 4H, CH(CH₃)₂) ; 2,44 (t, 2H, H₅₆) ; 2,18-2,11 (m, 2H, H₅₇) ; 2,07 (s, 12H, CH₃C_{arom}) ; 1,92-1,44 (m, 248H, H₁₆ à H₂₃, H₄₆ à H₅₃, CH₂(DS⁻) et CH(CH₃)₂) ; 0,89 (t, 12H, CH₃CH₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,66 (C₅₅) ; 171,15 (C=O) ; 164,10 (C₂₅) ; 165,05 (C₁₀) ; 164,10 (C₄₀) ; 163,39 (C₁₄ et C₄₄) ; 163,35 (C₃₀ et C₃₅) ; 152,02 (C_α) ; 151,52 (C₉) ; 150,99 (C₂₉, C₃₄ et C₃₉) ; 146,61 (C_{pyridine}) ; 145,01 (C₅) ; 137,72 (CH_q) ; 137,03 (C₆) ; 136,51 (C₅₉) ; 133,12 (C₄₂) ; 133,03 (C₄₂) ; 132,77 (C₂₇, C₃₂, C₃₇, C₆₂, C₆₅, C₆₉ ou C₇₂) ; 132,54 (C₁₂) ; 132,033 (C₂₇, C₃₂, C₃₇, C₆₂, C₆₅, C₆₉ ou C₇₂) ; 131,82 (C_{éthylène}) ; 131,80 (C₂₇, C₃₂, C₃₇, C₆₂, C₆₅, C₆₉ ou C₇₂) ; 131,26 (C₂₇, C₃₂, C₃₇, C₆₂, C₆₅, C₆₉ ou C₇₂) ; 130,26 (C₃₁, C₃₃, C₃₆ ou C₃₈) ; 129,70 (C₃₁, C₃₃, C₃₆ ou C₃₈) ; 128,75 (C₃₁, C₃₃, C₃₆ ou C₃₈) ; 128,75 (C₇) ; 128,47 (C₃₁, C₃₃, C₃₆ ou C₃₈) ; 128,00 (C₄) ; 127,82 (C₂₆) ; 127,77 (C₆₃, C₆₄ ou C₇₁) ; 127,60 (C₆₃, C₆₄ ou C₇₁) ; 127,17 (C₂₈) ; 126,98 (C₆₃, C₆₄ ou C₇₁) ; 126,25 (C₆₇) ; 125,33 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 125,24 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 125,17 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 125,08 (C₆₁, C₆₆, C₆₈, C₇₀, C₇₃ ou C₇₄) ; 124,53 (C_β) ; 123,79 (C₆₀) ; 122,91 (C₈) ; 121,61 (C₁₁ et C₄₁) ; 119,18 (C₁) ; 114,89 (C₄₃) ; 114,69 (C₁₃) ; 111,96 (C_q) ; 111,38 (C₂) ; 104,13 (C_{cym}) ; 99,91 (C_{cym}) ; 84,62 (CH_{cym}) ; 83,19 (CH_{cym}) ; 68,79 (C₄₅ et C₁₅) ; 67,39 (CH₂-OS) ; 66,24 (C₂₄) ; 64,82 (C₅₄) ; 34,35 (C₅₆) ; 33,10 (C₅₈) ; 32,33 (CH(CH₃)₂) ; 31,11-29,44 (C₁₈ à C₂₁, C₂₃, C₄₈ à C₅₁, C₅₃, CH₂) ; 28,98 (C₁₆ et C₄₆) ; 27,28 (C₅₇) ; 26,44 (CH₂CH₂OS) ; 26,33 (C₁₇, C₂₂, C₄₇ ou C₅₂) ; 26,30 (C₁₇, C₂₂, C₄₇ ou C₅₂) ; 23,10 (CH(CH₃)₂) ; 22,37 (CH(CH₃)₂) ; 17,56 (CH₃) ; 14,30 (CH₃CH₂).

Anal. calc. pour $C_{465}H_{512}N_{12}O_{81}Ru_4S_4$ ($8097,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 68,97 ; H, 6,37 ; N, 2,08 ; O, 16,00 ; Ru, 4,99 ; S, 1,58. Trouvé : C, 69,01 ; H, 6,35 ; N, 2,16.

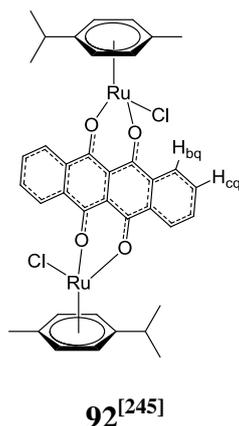
IR (KBr) : 2923 (s, C-H_{aryl}) ; 2852 (s, C-H_{aryl}) ; 2226 (m, CN) ; 1728 (s, C=O_{ester}) ; 1606 (s, C=C) ; 1534 (s, C=O_{dhnq}) ; 1421 (m, C=C) ; 1253 (s, C-O_{ester}) ; 1207 (m, S=O) ; 1164 (w, C-O_{ether}).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) : λ_{max} 288 nm ($\epsilon = 2,99 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 328 nm ($\epsilon = 0,95 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 344 nm ($\epsilon = 0,93 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 431 nm ($\epsilon = 0,24 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 644 nm ($\epsilon = 0,07 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; λ_{max} 700 nm ($\epsilon = 0,07 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).



91*

RMN-¹H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,91 (t, 1H, H₃₁) ; 8,59 (t, 2H, H₂₆) ; 8,35 (d, 2H, H₃₃) ; 8,31 (d, 1H, H₅₅) ; 8,19-8,09 (m, 26H, H_α, H₁₂, H₂₈, H₃₇, H₅₆, H₆₁, H₆₃ et H₆₅) ; 8,03 (s, 2H, H₅₈ et H₅₉) ; 7,99 (t, 1H, H₆₂) ; 7,88 (d, 1H, H₆₆) ; 7,74 (d, 8H, H₃) ; 7,71 (d, 8H, H₄) ; 7,68-7,62 (m, 16H, H₇ et H_β) ; 7,40 (s, 4H, H_{C=C}) ; 7,31 (d, 8H, H₈) ; 7,16 (s, 8H, H_q) ; 6,97 (d, 10H, H₁₃ et H₃₈) ; 5,73 (dd, 8H, H_{arène}) ; 5,58 (t, 8H, H_{arène}) ; 5,26 (d, 4H, H_{arène}) ; 4,34 (t, 8H, H₂₄) ; 4,06 (d, 2H, H₄₉) ; 4,03 (t, 8H, H₁₅) ; 4,00 (d, 2H, H₄₀) ; 3,68-3,62 (m, 8H, CH₂OS) ; 3,43-3,34 (m, 10H, H₅₃ et CH₂Carom) ; 2,44 (t, 2H, H₅₁) ; 2,19-2,11 (m, 2H, H₅₂) ; 1,84-1,73 (m, 18H, H₁₆, H₂₃ et H₄₁) ; 1,64-1,18 (m, 166H, H₁₇ à H₂₂, H₄₂ à H₄₈, CH₂(DS⁻) et CH(CH₃)₂) ; 1,02-0,80 (m, 24H, CH₃CH₂).



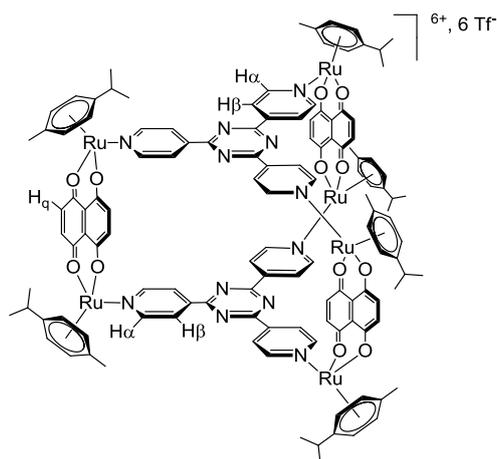
Une solution du composé **80** (145 mg, 0,23 mmol), de 6,11-dihydroxy-5,12-naphtacènedione (44 mg, 0,23 mmol) et d'acétate de sodium (38 mg, 0,46 mmol) dans de l'éthanol (25 mL) est agitée à reflux pendant douze heures. Après refroidissement, la solution est filtrée, et le résidu est rincé à l'éthanol, à l'eau, à l'acétone, à l'éther diéthylique et pour finir au pentane. Le composé **82** est obtenu sous forme d'une poudre bleue avec un rendement de 93% (177 mg, 0,22 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,50 (d, 4H, H_q) ; 7,72 (d, 4H, H_q) ; 5,68 (d, 4H, H_{cym}) ; 5,33 (d, 4H, H_{cym}) ; 3,06 (sept, 2H, CH(CH₃)₂) ; 2,42 (s, 6H, CH₃) ; 1,57 (d, 12H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 169,4 (CO) ; 134,5 (CH_q) ; 131,1 (CH_q) ; 126,8 (C_q) ; 99,8 (C_{cym}) ; 97,4 (C_{cym}) ; 83,1 (CH_{cym}) ; 79,3 (CH_{cym}) ; 30,9 (CH(CH₃)₂) ; 23,0 (CH(CH₃)₂) ; 18,0 (CH₃).

Anal. calc. pour C₃₈H₃₆Cl₂O₄Ru₂ (829,74 g.mol⁻¹) : C, 55,01 ; H, 4,37 ; Cl, 8,55 ; O, 7,71 ; Ru, 24,36. Trouvé : C, 55,98 ; H, 4,98.

IR (KBr) : 3055 (w, C-H_{aryl}) ; 1546 (s, C=O).

**93**^[251]

Une solution du composé **82** (300 mg, 0,41 mmol), de trifluorométhanesulfonate d'argent (211 mg, 0,82 mmol) et de 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (86 mg, 0,27 mmol) dans du méthanol (50 mL) est agitée à 60°C pendant une nuit puis filtrée pour éliminer le chlorure d'argent formé. La solution est concentrée et le résidu est dissous dans du dichlorométhane. Après ajout d'éther diéthylique, filtration et rinçage, le composé **93** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 80% (383 mg, 0,33 mmol).

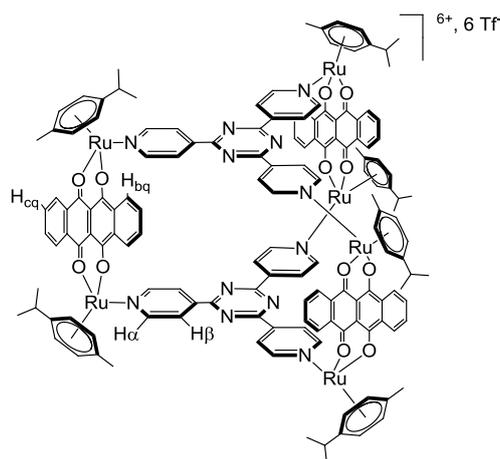
RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN) : 8,58 (d, 12H, H_α) ; 8,47 (d, 12H, H_β) ; 7,22 (s, 12H, H_q) ; 5,73 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,52 (d, 12H, H_{cym}) ; 2,85 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,10 (d, 18H, CH₃) ; 1,33 (d, 36H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₃CN) : 171,8 (CO) ; 170,7 (C_{tp}) ; 154,3 (CH_α) ; 145,2 (C_{tp}) ; 138,4 (CH_q) ; 125,0 (CH_β) ; 112,5 (C_q) ; 104,9 (C_{cym}) ; 100,5 (C_{cym}) ; 85,2 (CH_{cym}) ; 84,2 (CH_{cym}) ; 31,5 (CH(CH₃)₂) ; 22,4 (CH(CH₃)₂) ; 17,3 (CH₃).

Anal. calc. pour C₁₃₂H₁₂₀F₁₈N₁₂O₃₀Ru₆S₆ (3495,21 g.mol⁻¹) : C, 45,36 ; H, 3,46 ; F, 9,78 ; N, 4,81 ; O, 13,73 ; Ru, 17,35 ; S, 5,50. Trouvé : C, 45,32 ; H, 3,43 ; N, 4,81.

IR (KBr) : 3064 (w, CH_{aryl}) ; 1536 (s, C=O) ; 1259 (s, CF₃).

UV-Vis (DMSO, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 308 nm (ε = 3,93 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 437 nm (ε = 0,53 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 643 nm (ε = 0,18 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 700 nm (ε = 0,19 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

**94**^[252]

Une solution du composé **92** (53 mg, 0,06 mmol), de trifluorométhanesulfonate d'argent (33 mg, 0,13 mmol) et de 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (13 mg, 0,04 mmol) dans du méthanol (20 mL) est agitée à 60°C pendant 24 heures puis filtrée pour éliminer le chlorure d'argent formé. La solution est concentrée et le résidu est dissous dans du dichlorométhane. Après ajout d'éther diéthylique, filtration et rinçage, le composé **94** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 77% (82 mg, 0,33 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN) : 8,76-8,72 (m, 12H, H_{bq}) ; 8,63-8,61 (m, 12H, H_α) ; 8,28-8,26 (m, 12H, H_β) ; 7,99-7,95 (b, 12H, H_{cq}) ; 5,88 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,66 (d, 12H, H_{cym}) ; 2,93 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,13 (d, 18H, CH₃) ; 1,30 (d, 36H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₃CN) : 170,5 (C_{tp}) ; 170,0 (CO) ; 154,1 (CH_α) ; 145,0 (C_{tp}) ; 134,6 (C_q) ; 134,1 (CH_{cq}) ; 128,2 (CH_{bq}) ; 124,9 (CH_β) ; 108,1 (C_q) ; 104,9 (C_{cym}) ; 100,7 (C_{cym}) ; 85,1 (CH_{cym}) ; 83,6 (CH_{cym}) ; 31,5 (CH(CH₃)₂) ; 22,5 (CH(CH₃)₂) ; 17,8 (CH₃).

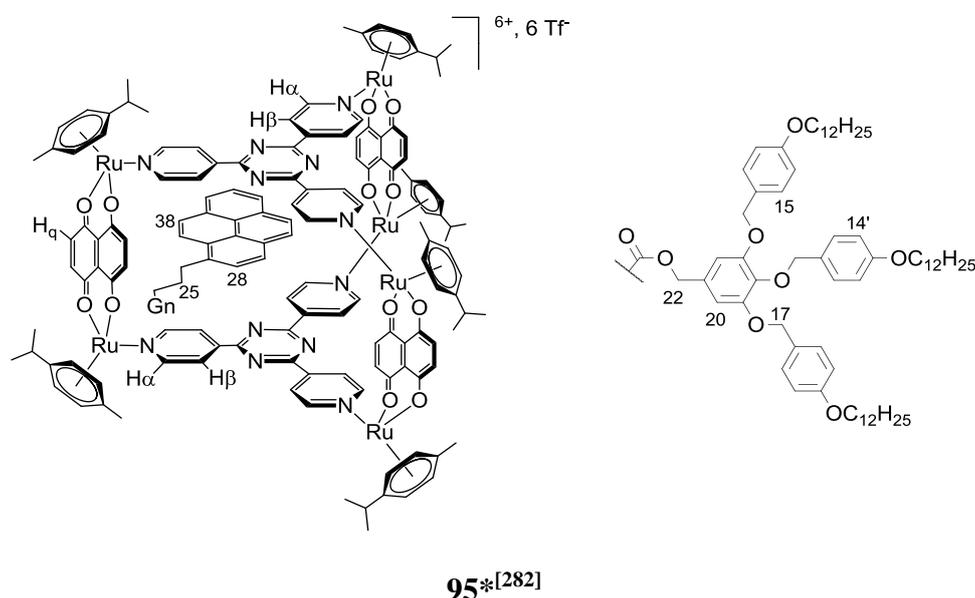
Anal. calc. pour C₁₅₆H₁₃₂F₁₈N₁₂O₃₀Ru₆S₆ (3795,56 g.mol⁻¹) : C, 49,36 ; H, 3,51 ; F, 9,01 ; N, 4,43 ; O, 12,65 ; Ru, 15,98 ; S, 5,07. Trouvé : C, 49,88 ; H, 3,70 ; N, 4,44.

IR (KBr) : 3070 (w, CH_{aryl}) ; 1540 (s, C=O) ; 1260 (s, CF₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 370 nm (ε = 0,42 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 398 nm (ε = 0,34 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 558 nm (ε = 0,10 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 602 nm (ε = 0,19 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 650 nm (ε = 0,20 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

Méthode générale pour l'encapsulation des composés 95 et 96.

Une solution du composé **82** (198 mg, 0,27 mmol) et de trifluorométhanesulfonate d'argent (144 mg, 0,56 mmol) dans du méthanol (80 mL) est agitée à température ambiante pendant six heures. Le composé dendritique (**32**, 114 mg ; **33**, 213 mg ; 0,09 mmol) et de la 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (56 mg, 0,18 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée à 60°C pendant 24 heures. La solution est concentrée et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (40 mL) et filtré pour éliminer le chlorure d'argent formé. Après évaporation du solvant, le solide est lavé à l'éther diéthylique et au pentane.



Le composé **95** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 82% (389 mg, 0,07 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,47-8,45 (m, 12H, H_α) ; 8,02-8,00 (m, 12H, H_β) ; 7,42 (s, 12H, H_γ) ; 7,38 (d, 4H, H₁₅) ; 7,29 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,99 (s, 2H, H₂₀) ; 6,89 (d, 4H, H₁₄) ; 6,77 (d, 2H, H_{14'}) ; 5,64 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,44 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,27 (s, 2H, H₂₂) ; 5,12 (s, 4H, H₁₇) ; 4,96 (s, 2H, H_{17'}) ; 3,95 (t, 4H, H₁₂) ; 3,92 (t, 2H, H_{12'}) ; 2,75 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,56-2,53 (m, 2H, H₂₆) ; 1,96 (s, 18H, CH₃) ; 1,83-1,79 (m, 4H, H₂₄ et H₂₅) ; 1,78-1,74 (m, 6H, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,47-1,43 (m, 6H, H₁₀ and H_{10'}) ; 1,30-1,22 (m, 84H, H_{aliphatiques} et CH(CH₃)₂) ; 0,88 (m, 9H, H₁ and H_{1'}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,7 (C₂₃) ; 171,3 (CO) ; 169,0 (C_{tpt}) ; 159,6 (C₁₃) ; 159,5 (C_{13'}) ; 153,5 (C_α) ; 153,0 (C₁₉) ; 143,8 (C_{tpt}) ; 138,4 (C₁₈) ; 138,1 (CH_q) ; 132,0 (C_{pyr}) ; 130,7 (C_{15'}) ; 130,2 (C_{16'}) ; 129,8 (C₁₅) ; 129,3 (C₁₆) ; 127,9 (C_{pyr}) ; 127,6 (CH_{pyr}) ; 127,4 (CH_{pyr}) ; 126,7 (C_{pyr}) ; 126,3 (C_β) ; 114,8 (C₁₄) ; 114,5 (C_{14'}) ; 112,0 (C_q) ; 108,2 (C₂₀) ; 104,2 (C_{cym}) ; 100,7 (C_{cym}) ; 85,2 (CH_{cym}) ; 83,0 (CH_{cym}) ; 75,3 (C_{17'}) ; 71,5 (C₁₇) ; 68,5 (C₁₂) ; 68,4 (C_{12'}) ;

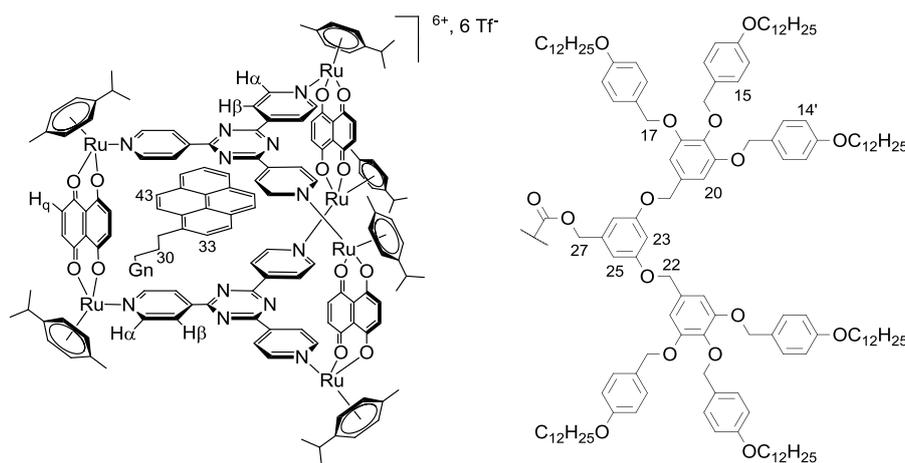
66,9 (C₂₂) ; 32,3 (C₂₆) ; 31,1 (C₃ et C_{3'}) ; 30,1 (CH(CH₃)₂) ; 29,8 (C_{aliph}) ; 26,4 (C₁₀ et C_{10'}) ; 23,1 (C₂ et C_{2'}) ; 22,4 (CH(CH₃)₂) ; 17,4 (CH₃) ; 14,3 (C₁ et C_{1'}).

Anal. calc. pour C₂₁₆H₂₃₂F₁₈N₁₂O₃₈Ru₆S₆ (4744,99 g.mol⁻¹) : C, 54,67 ; H, 4,93 ; F, 7,21 ; N, 3,54 ; O, 12,81 ; Ru, 12,78 ; S, 4,05. Trouvé : C, 54,93 ; H, 5,19 ; N, 3,54.

MS(ESI(+)) : 1432,7 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3050 (w, CH_{aryl}) ; 1734 (s, C=O_{ester}) ; 1630 (s, C=O_q) ; 1595 (s, C=C_{ipt}) ; 1558 (s, C=N_{ipt}) ; 1264 (s, CF₃) ; 1242 (s, C-O_{ether}) ; 1030 (s, CF₃) ; 640 (s, CF₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 249 nm (ε = 2,44 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 278 nm (ε = 1,17 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 321 nm (ε = 0,71 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 331 nm (ε = 0,83 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 0,89 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 440 nm (ε = 0,39 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 643 nm (ε = 0,09 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 701 nm (ε = 0,10 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



96*^[282]

Le composé **96** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 83% (484 mg, 0,08 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,54-8,52 (m, 12H, H_α) ; 8,30-8,28 (m, 12H, H_β) ; 7,34 (s, 12H, H_q) ; 7,33-7,31 (m, 8H, H₁₅) ; 7,23 (d, 2H, H_{15'}) ; 6,87 (d, 8H, H₁₄) ; 6,85 (s, 4H, H₂₀) ; 6,74 (d, 4H, H_{14'}) ; 6,74-6,72 (m, 2H, H₂₅) ; 6,70 (t, 1H, H₂₃) ; 5,64 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,45 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,26 (s, 2H, H₂₇) ; 5,06 (s, 4H, H₂₂) ; 4,99 (s, 8H, H₁₇) ; 4,88 (s, 4H, H_{17'}) ; 3,96-3,92 (m, 18H, H₁₂ et H_{12'}) ; 2,78 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,58-2,56 (m, 2H, H₃₁) ; 2,01 (s, 18H, CH₃) ; 1,76-1,70 (m, 16H, H₂₉, H₃₀, H₁₁ et H_{11'}) ; 1,51-1,40 (m, 12H, H₁₀ and H_{10'}) ; 1,39-1,20 (m, 132H, H_{aliphatiques} et CH(CH₃)₂) ; 0,88 (m, 18H, H₁ et H_{1'}).

RMN-¹³H (100 MHz, CD₂Cl₂) : 175,6 (C₂₈) ; 171,3 (CO) ; 170,7 (C_{tp1}) ; 160,1 (C₂₄) ; 159,6 (C₁₃) ; 159,4 (C_{13'}) ; 153,5 (C_{19'}) ; 153,2 (C_α) ; 151,4 (C_{tp1}) ; 139,3 (C₁₈) ; 139,2 (C₂₆) ; 138,0 (CH_q) ; 133,2 (C₂₁) ; 130,5 (C_{15'}) ; 130,1 (C_{16'}) ; 129,8 (C₁₅) ; 129,3 (C₁₆) ; 124,8 (C_β) ; 123,1 (CH_{pyr}) ; 122,6 (CH_{pyr}) ; 119,9 (CH_{pyr}) ; 119,7 (C_{pyr}) ; 119,5 (C_{pyr}) ; 114,8 (C₁₄) ; 114,4 (C_{14'}) ; 111,9 (C_q) ; 108,2 (C₂₃) ; 108,0 (C₂₅) ; 107,4 (C₂₀) ; 104,4 (C_{cym}) ; 100,5 (C_{cym}) ; 85,0 (CH_{cym}) ; 83,2 (CH_{cym}) ; 75,4 (C_{17'}) ; 71,4 (C₁₇) ; 68,5 (C₁₂) ; 68,4 (C_{12'}) ; 32,3 (C₂₆) ; 31,1 (C₃ et C_{3'}) ; 30,1 (CH(CH₃)₂) ; 30,0 (C_{aliph}) ; 26,5 (C₁₀ et C_{10'}) ; 23,1 (C₂ et C_{2'}) ; 22,4 (CH(CH₃)₂) ; 17,5 (CH₃) ; 14,3 (C₁ et C_{1'}).

Anal. calc. pour C₂₈₇H₃₃₄F₁₈N₁₂O₄₆Ru₆S₆ (5828,56 g.mol⁻¹) : C, 59,14 ; H, 5,78 ; F, 5,87 ; N, 2,88 ; O, 12,63 ; Ru, 10,40 ; S, 3,30. Trouvé : C, 58,40 ; H, 6,15 ; N, 2,63.

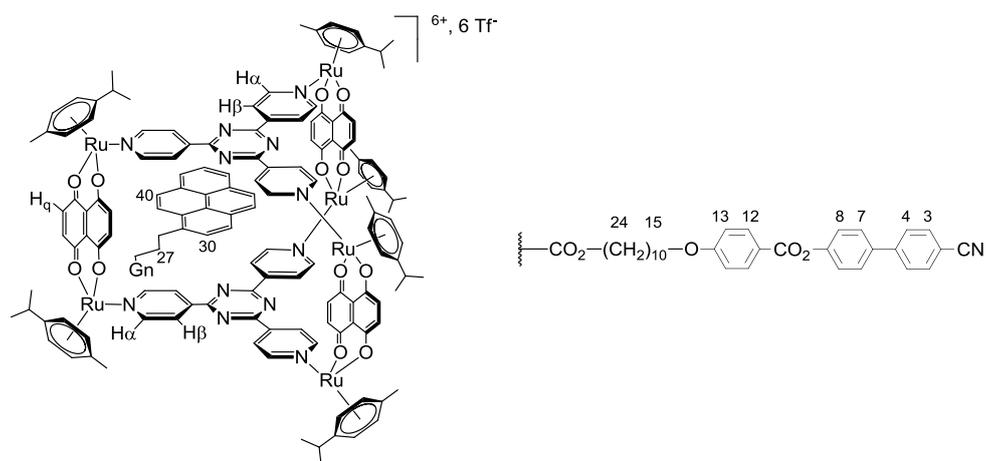
MS(ESI(+)) : 1794,6 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3050 (w, CH_{aryl}) ; 1733 (s, C=O_{ester}) ; 1630 (s, C=O_q) ; 1582 (s, C=C_{tp1}) ; 1564 (s, C=N_{tp1}) ; 1264 (s, CF₃) ; 1242 (s, C-O_{ether}) ; 1030 (s, CF₃) ; 639 (s, CF₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 245 nm (ε = 2,78 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 278 nm (ε = 1,18 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 319 nm (ε = 0,81 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 329 nm (ε = 0,88 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 0,85 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 440 nm (ε = 0,47 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 643 nm (ε = 0,15 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 701 nm (ε = 0,17 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

Méthode générale pour l'encapsulation des composés **97**, **98** et **99**.

Une solution du composé dendritique (**15**, 35 mg ; **16**, 63 mg ; **18**, 134 mg ; 0,05 mmol), de trifluorométhanesulfonate d'argent (72 mg, 0,28 mmol), de 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (29 mg, 0,09 mmol) et du composé **82** (102 mg, 0,14 mmol) dans du méthanol (80 mL) est agitée à température ambiante pendant 24 heures. La solution est filtrée puis de l'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le solide qui est ensuite filtré.



97*^[281]

Le composé **97** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 85% (116 mg, 0,04 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,57 (d, 12H, H_α) ; 8,44-8,42 (m, 12H, H_β) ; 8,13 (d, 2H, H₁₂) ; 7,76 (d, 2H, H₃) ; 7,72 (d, 2H, H₄) ; 7,67 (d, 2H, H₇) ; 7,31 (s, 12H, H_q) ; 7,33 (d, 2H, H₈) ; 7,26-7,24 (m, 1H, H_{pyr}) ; 7,09-7,07 (m, 1H, H_{pyr}) ; 6,99 (d, 2H, H₁₃) ; 6,13-6,11 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,83-5,82 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,76-5,74 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,65 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,46 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,23-5,21 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,93-4,92 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,81-4,80 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,76-4,74 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,22 (t, 2H, H₂₄) ; 4,08 (t, 2H, H₁₅) ; 3,04-3,02 (m, 2H, H₂₈) ; 2,93 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,52 (t, 2H, H₂₆) ; 2,07 (s, 18H, CH₃) ; 1,91-1,89 (m, 2H, H₂₇) ; 1,89-1,86 (m, 2H, H₁₆) ; 1,73-1,70 (m, 2H, H₂₃) ; 1,47-1,42 (m, 2H, H₁₇) ; 1,32 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,30-1,20 (m, 10H, H_{aliphatiques}).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,7 (C₂₅) ; 171,2 (CO_q) ; 170,5 (C_{tpi}) ; 165,2 (C₁₀) ; 164,1 (C₁₄) ; 155,1 (CH_α) ; 152,3 (C₉) ; 145,0 (C₅) ; 144,3 (C_{tpi}) ; 139,9 (CH_q) ; 137,2 (C₆) ; 136,2 (C₂₉) ; 133,1 (C₃) ; 132,5 (C₁₂) ; 131,8 (C_{pyr}) ; 131,3 (C_{pyr}) ; 130,8 (C_{pyr}) ; 130,3 (C_{pyr}) ; 129,1 (C_{pyr}) ; 128,7 (C₇) ; 128,6 (CH_{pyr}) ; 128,0 (C₄) ; 127,8 (CH_{pyr} et CH_{pyr}) ; 127,6 (CH_{pyr}) ; 127,5 (CH_{pyr}) ; 127,4 (CH_{pyr}) ; 126,6 (C_{pyr}) ; 126,2 (CH_β) ; 126,1 (CH_{pyr}) ; 125,2 (C_{pyr}) ; 125,0 (C_{pyr}, CH_{pyr} et CH_{pyr}) ; 124,9 (CH_{pyr}) ; 123,7 (CH_{pyr}) ; 122,6 (C₈) ; 121,6 (C₁₁) ; 119,1 (C₁) ; 115,5 (C_q) ; 114,6 (C₁₃) ; 111,4 (C₂) ; 104,8 (C_{cym}) ; 100,4 (C_{cym}) ; 85,1 (CH_{cym}) ; 84,6 (CH_{cym}) ;

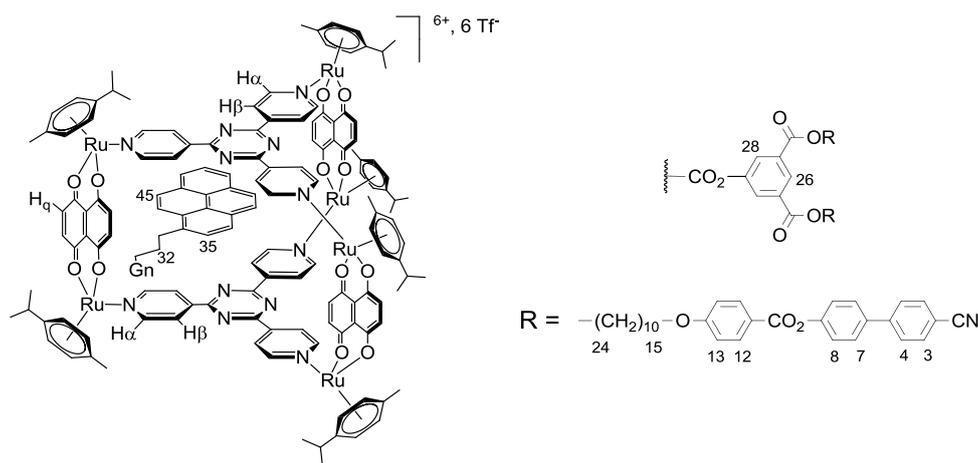
68,9 (C₁₅) ; 64,5 (C₂₄) ; 34,2 (C₂₆) ; 33,0 (C₂₈) ; 31,4 (CH(CH₃)₂) ; 29,7 (CH₂) ; 29,6 (CH₂ et CH₂) ; 29,4 (CH₂) ; 29,1 (CH₁₆) ; 27,2 (C₂₇) ; 26,3 (C₁₇ et C₂₂) ; 23,0 (CH(CH₃)₂) ; 22,1 (CH(CH₃)₂) ; 17,3 (CH₃) ppm.

Anal. calc. pour C₁₈₂H₁₆₇F₁₈N₁₃O₃₅Ru₆S₆ (4237,12 g.mol⁻¹) : C, 51,59 ; H, 3,97 ; F, 8,07 ; N, 4,30 ; O, 13,22 ; Ru, 14,31 ; S, 4,54. Trouvé : C, 50,84 ; H, 3,93 ; N, 4,22.

MS(ESI(+)) : 1263,3 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3060 (w, CH_{aryl}) ; 2228 (s, CN) ; 1730 (s, C=O) ; 1536 (s, C=O) ; 1500 (m, C=C) ; 1260 (s, CF₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 238 nm (ε = 1,27 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 329 nm (ε = 0,39 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 345 nm (ε = 0,91 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 444 nm (ε = 0,43 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 638 nm (ε = 0,11 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 696 nm (ε = 0,12 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



98*^[281]

Le composé **98** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 81% (116 mg, 0,04 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,51-8,49 (m, 1H, H₂₆) ; 8,47-8,45 (m, 12H, H_α) ; 8,31-8,28 (m, 12H, H_β) ; 8,11 (d, 4H, H₁₂) ; 7,91 (d, 2H, H₂₈) ; 7,76 (d, 4H, H₃) ; 7,71 (d, 4H, H₄) ; 7,64-7,59 (m, 4H, H₇) ; 7,49-7,38 (m, 12H, H_q) ; 7,36-7,32 (m, 4H, H₈) ; 7,31-7,28 (m, 1H, H_{pyr}) ; 7,14-7,11 (m, 1H, H_{pyr}) ; 6,98 (d, 4H, H₁₃) ; 6,16-6,13 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,82-5,80 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,74-5,71 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,68 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,47 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,20-5,19 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,88-4,86 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,83-4,81 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,76-4,75 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,44-4,43 (m, 4H, H₂₄) ; 4,02-3,98 (m, 4H, H₁₅) ; 2,85-2,83 (m, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,66-2,64 (m, 2H, C₃₃) ; 2,35-2,33 (m, 2H, 31) ; 2,27-2,25 (m, 2H, H₃₂) ; 2,05 (s, 18H, CH₃) ; 1,73-1,60 (m, 8H, H₁₆ et

H₂₃); 1,50-1,41 (m, 8H, H₁₇ et H₂₂); 1,40-1,31 (m, 16H, H₁₈ à H₂₁); 1,30-1,20 (m, 36H, CH(CH₃)₂).

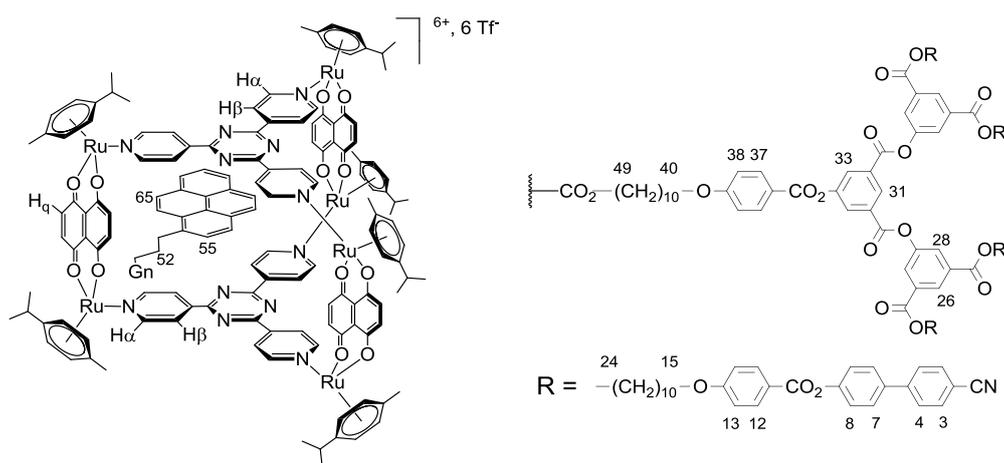
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 171,9 (C₃₀) ; 170,6 (CO_q) ; 170,4 (C_{tpi}) ; 165,1 (C₂₅) ; 165,0 (C₁₀) ; 163,8 (C₁₄) ; 155,1 (CH_α) ; 151,0 (C₂₉ et C₂₉) ; 145,0 (C₅) ; 144,2 (C_{tpi}) ; 139,9 (CH_q) ; 137,1 (C₆) ; 132,8 (C₃) ; 132,7 (C₂₇) ; 132,6 (C₁₂) ; 131,5 (C_{pyr}) ; 131,4 (C_{pyr}) ; 130,7 (C_{pyr}) ; 130,4 (C_{pyr}) ; 129,8 (C_{pyr}) ; 128,5 (CH_{pyr} et C₇) ; 128,1 (C₄) ; 128,0 (C₂₆) ; 127,8 (CH_{pyr}, CH_{pyr}, CH_{pyr} et CH_{pyr}) ; 127,7 (C₂₈) ; 127,2 (CH_{pyr}) ; 126,6 (C_{pyr}) ; 126,5 (CH_{pyr}) ; 126,4 (CH_{pyr}) ; 126,2 (CH_{pyr}) ; 126,1 (CH_β) ; 125,3 (CH_{pyr}) ; 124,8 (CH_{pyr}) ; 123,2 (CH_{pyr}) ; 122,6 (C₈) ; 121,0 (C₁₁) ; 119,1 (C₁) ; 115,5 (C_q) ; 114,8 (C₁₃) ; 111,5 (C₂) ; 104,6 (C_{cym}) ; 100,2 (C_{cym}) ; 84,5 (CH_{cym}) ; 84,4 (CH_{cym}) ; 68,9 (C₁₅) ; 66,2 (C₂₄) ; 34,2 (C₃₁) ; 31,4 (CH(CH₃)₂) ; 30,2 (C₃₃) ; 27,2 (CH₂) ; 26,8 (CH₂) ; 26,7 (CH₂) ; 26,6 (CH₂) ; 26,5 (CH₂) ; 26,1 (C₁₆) ; 25,8 (C₃₂) ; 25,2 (C₁₇) ; 25,0 (C₂₂) ; 23,0 (CH(CH₃)₂) ; 19,8 (CH(CH₃)₂) ; 17,1 (CH₃).

Anal. calc. pour C₂₂₀H₂₀₂F₁₈N₁₄O₄₂Ru₆S₆ (4854,81 g.mol⁻¹) : C, 54,13 ; H, 4,19 ; F, 7,04 ; N, 4,04 ; O, 13,84 ; Ru, 12,49 ; S, 3,96. Trouvé : C, 53,74 ; H, 4,12 ; N, 3,96.

MS(ESI(+)) : 1469.3 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3060 (w, CH_{aryl}) ; 2229 (s, CN) ; 1733 (s, C=O) ; 1536 (s, C=O) ; 1500 (m, C=C) ; 1260 (s, CF₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 240 nm (ε = 1,29 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 0,40 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 343 nm (ε = 0,88 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 445 nm (ε = 0,45 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 640 nm (ε = 0,12 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 696 nm (ε = 0,12 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).



Le composé **99** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 77% (182 mg, 0,04 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,93-8,90 (m, 1H, H₃₁) ; 8,59 (t, 2H, H₂₆) ; 8,37 (d, 2H, H₃₃) ; 8,35-8,31 (m, 12H, H_α) ; 8,12 (d, 10H, H₁₂ et H₃₇) ; 8,11 (d, 4H, H₂₈) ; 7,82-7,78 (m, 12H, H_β) ; 7,75 (d, 8H, H₃) ; 7,69 (d, 8H, H₄) ; 7,66 (d, 8H, H₇) ; 7,45 (s, 12H, H_q) ; 7,29 (d, 8H, H₈) ; 7,16-7,13 (m, 1H, H_{pyr}) ; 7,07-7,03 (m, 1H, H_{pyr}) ; 6,97 (d, 10H, H₁₃ et H₃₈) ; 6,14-6,11 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,84-5,80 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,76-5,74 (m, 1H, H_{pyr}) ; 5,68 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,48 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,22-5,18 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,93-4,90 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,78-4,75 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,74-4,72 (m, 1H, H_{pyr}) ; 4,12-4,04 (m, 8H, H₂₄) ; 4,03-3,99 (m, 2H, H₄₉) ; 3,94-3,90 (m, 8H, H₁₅) ; 3,89-3,86 (m, 2H, H₄₀) ; 3,14-3,10 (m, 2H, H₅₃) ; 2,83-2,79 (m, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,09 (s, 18H, CH₃) ; 2,08-2,04 (m, 2H, H₅₁) ; 2,01-1,98 (m, 2H, H₅₂) ; 1,77-1,72 (m, 18H, H₁₆, H₂₃ et H₄₁) ; 1,60-1,57 (m, 2H, H₄₈) ; 1,49-1,40 (m, 18H, H₁₇, H₂₂ et H₄₂) ; 1,43-1,28 (m, 42H, H₁₈ à H₂₁ et H₄₃ à H₄₈) ; 1,29 (m, 36H, CH(CH₃)₂).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 173,0 (C₅₀) ; 171,3 (CO_q) ; 170,4 (C_{tp}) ; 165,1 (C₂₅) ; 165,0 (C₁₀) ; 164,7 (C₃₅) ; 164,5 (C₃₉) ; 164,1 (C₁₄) ; 163,2 (C₃₀) ; 155,0 (CH_α) ; 152,1 (C₃₄) ; 152,0 (C₉) ; 151,0 (C₂₉) ; 144,3 (C_{tp}) ; 139,9 (CH_q) ; 134,1 (C₅₄) ; 132,9 (C₃) ; 132,1 (C₃₇) ; 131,5 (C₁₂) ; 131,2 (C₃₂) ; 130,6 (C_{pyr}) ; 129,3 (C₃₁ et C₃₃) ; 128,7 (C₇) ; 128,6 (C_{pyr}) ; 128,5 (C₂₆) ; 128,1 (C₄) ; 127,8 (C_{pyr}) ; 127,6 (C₂₈) ; 126,8 (C_{pyr}) ; 126,6 (C_{pyr}) ; 126,4 (CH_{pyr}) ; 126,3 (CH_{pyr}) ; 126,2 (CH_β) ; 125,8 (CH_{pyr}) ; 125,3 (C_{pyr}) ; 125,0 (C_{pyr}) ; 124,9 (C_{pyr}) ; 124,3 (C_{pyr}) ; 124,2 (CH_{pyr}) ; 124,1 (CH_{pyr}) ; 123,2 (CH_{pyr}) ; 122,3 (C₈) ; 121,6 (C₁₁) ; 120,5 (C₃₆) ; 119,2 (C₁) ; 114,8 (C_q) ; 114,6 (C₃₈) ; 114,5 (C₁₃) ; 111,1 (C₂) ; 104,8 (C_{cym}) ; 100,1 (C_{cym}) ; 85,1 (CH_{cym}) ; 84,8 (CH_{cym}) ; 68,7 (C₁₅ et C₄₀) ; 66,3 (C₂₄) ; 64,5 (C₄₉) ; 34,2 (C₅₁) ; 31,4 (CH(CH₃)₂) ; 30,2 (C₅₃) ; 29,2 (CH₂) ; 28,9 (CH₂) ; 28,5 (CH₂) ; 28,4 (CH₂) ; 28,2 (CH₂) ; 27,7 (CH₂) ; 27,5 (CH₂ et CH₂) ; 27,1 (C₄₁) ; 26,8 (C₁₆) ; 26,4 (C₅₂) ; 26,2 (C₂₂ et C₁₇) ; 25,3 (C₄₂ et C₄₇) ; 23,0 (CH(CH₃)₂) ; 22,1 (CH(CH₃)₂) ; 17,3 (CH₃).

Anal. calc. pour C₃₁₃H₂₉₆F₁₈N₁₆O₅₉Ru₆S₆ (6366,55 g.mol⁻¹) : C, 59,05 ; H, 4,69 ; F, 5,37 ; N, 3,52 ; O, 14,83 ; Ru, 9,53 ; S, 3,02. Trouvé : C, 58,47 ; H, 4,64 ; N, 3,47.

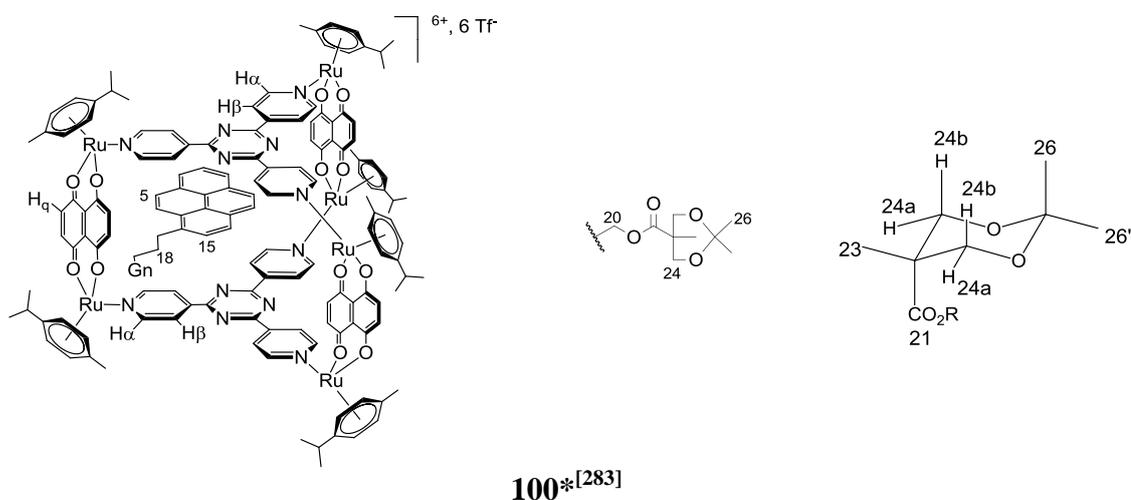
MS(ESI(+)) : 1973,5 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3060 (w, CH_{aryl}) ; 2225 (s, CN) ; 1732 (s, C=O) ; 1536 (s, C=O) ; 1500 (m, C=C) ; 1260 (s, CF₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂, 1,0 × 10⁻⁵ M) : λ_{max} 238 nm (ε = 1,25 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 330 nm (ε = 0,42 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 343 nm (ε = 0,88 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 442 nm (ε = 0,45 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 640 nm (ε = 0,11 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 696 nm (ε = 0,12 × 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

Méthode générale pour l'encapsulation des composés 100 à 111.

Une solution du composé dendritique (**42**, 22 mg ; **45**, 20 mg ; **43**, 35 mg ; **46**, 31 mg ; **44**, 62 mg ; **47**, 54 mg ; 0,05 mmol), de trifluorométhanesulfonate d'argent (72 mg, 0,28 mmol), de 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine (29 mg, 0,09 mmol) et du métalla-clip (**82**, 102 mg ; **92**, 116 mg ; 0,14 mmol) dichlorométhane (30 mL) est agitée à température ambiante pendant 24 heures. La solution est ensuite filtrée et de l'éther diéthylique est ajouté lentement. Les composés sont obtenus sous forme de poudre après précipitation et filtration.



Le composé **100** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 73% (133 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,5 (d, 12H, H_α) ; 8,2 (m, 12H, H_β) ; 7,5 (m, 1H, H_{pyr}) ; 7,4 (s, 12H, H_q) ; 5,7 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,5 (d, 12H, H_{cym}) ; 4,3 (m, 6H, H₂₀, H₁₇ et H_{a24}) ; 3,7 (d, 2H, H_{b24}) ; 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,8 (m, 4H, H₁₈ et H₁₉) ; 1,4 (br, 3H, H_{Me'}) ; 1,3 (br, 3H, H_{Me}) ; 1,3 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,2 (s, 3H, H₂₃).

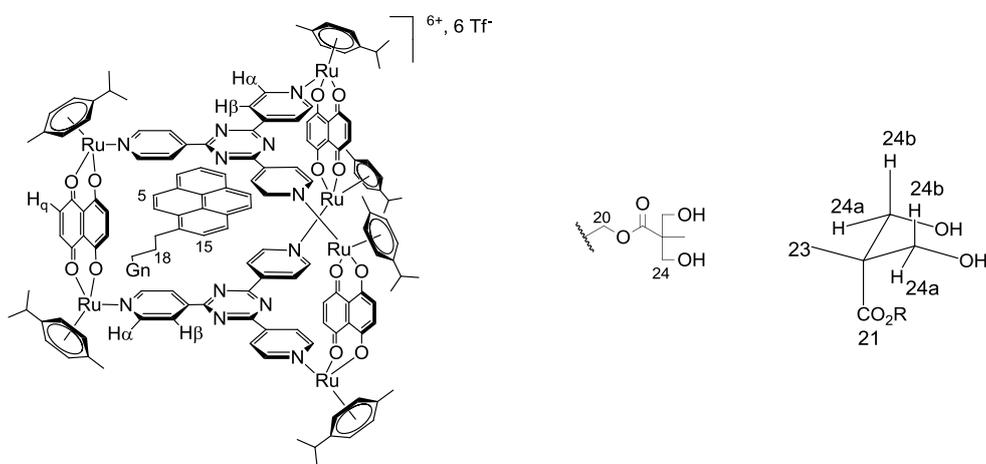
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 171,4 (C₂₁) ; 171,0 (CO_q) ; 164,0 (C_{tp}) ; 153,2 (CH_α) ; 150,9 (C_{tp}) ; 140,7 (CH_q) ; 140,6 (C₁₆) ; 137,7 (C_{pyr}) ; 125,7 (CH_β) ; 125,6 (CH_{pyr}, CH_{pyr}) ; 125,5 (CH_{pyr}, CH_{pyr}) ; 125,5 (C_{pyr}) ; 123,1 (C_{pyr}) ; 123,0 (C_{pyr}) ; 112,5 (C_q) ; 104,2 (C_{cym}) ; 104,1 (C_{cym}) ; 100,4 (C_{Me}) ; 84,5 (CH_{cym}) ; 83,1 (CH_{cym}) ; 66,1 (C₂₄) ; 61,8 (C₂₀) ; 41,4 (C₂₂) ; 31,1 (CH(CH₃)₂) ; 22,3 (CH(CH₃)₂) ; 22,2 (CH_{Me'}) ; 17,6 (CH₃) ; 17,5 (CH_{Me}).

Anal. calc. (%) pour C₁₆₀H₁₅₀F₁₈N₁₂O₃₄Ru₆S₆ (3925,74 g.mol⁻¹) : C, 48,95 ; H, 3,85 ; F, 8,71 ; N, 4,28 ; O, 13,86 ; Ru, 15,45 ; S, 4,90. Calculé : C, 48,24 ; H, 3,82 ; N, 4,19.

MS(ESI(+)) : 1159,8 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3070 (w, C-H) ; 2947 (w, C-H) ; 1750 (s, C=O) ; 1623 (s, C=O_q) ; 1260 (s, CF₃) ; 1159 (m, C-O_{ester}) ; 1084 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁵ M) : λ_{max} 703 (ε = 0,06 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 642 (ε = 0,05 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 443 (ε = 0,17 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 345 (ε = 0,41 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 329 (ε = 0,40 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 319 (ε = 0,30 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 308 (ε = 0,32 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 277 (ε = 0,55 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 265 (ε = 0,60 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 244 (ε = 1,17 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 238 (ε = 1,08 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹).



101*^[283]

Le composé **101** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 72% (130 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,5 (m, 12H, H_α) ; 8,0 (br, 12H, H_β) ; 7,5 (m, 12H, H_q) ; 5,6 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,4 (d, 12H, H_{cym}) ; 4,3 (m, 2H, H_{a24}) ; 3,9 (m, 2H, H₂₀) ; 3,8 (m, 2H, H_{b24}) ; 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,1 (m, 45H, H₁₇, H₁₈, H₁₉, H₂₃ et CH(CH₃)₂).

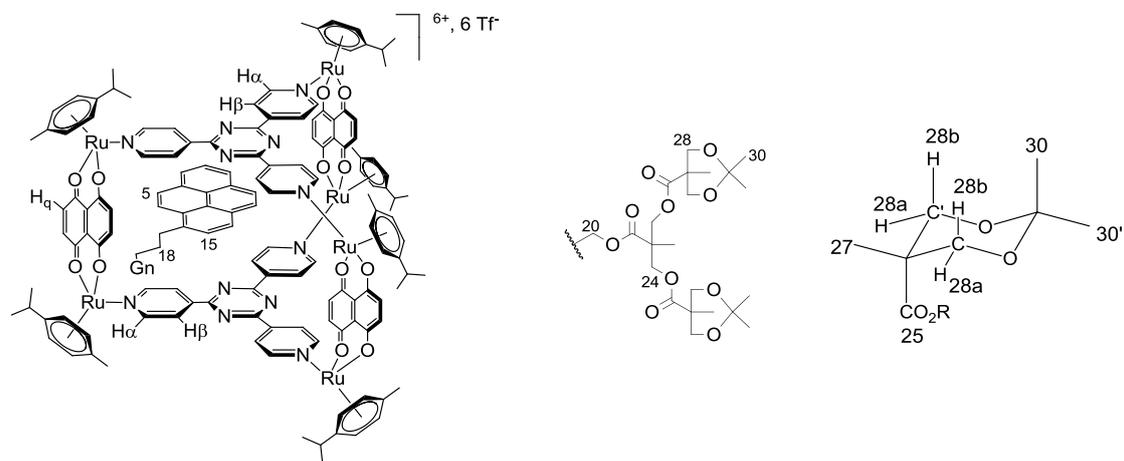
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 171,3 (CO_q) ; 150,3 (CH_α) ; 150,2 (C_{tpt}) ; 138,2 (CH_q) ; 124,6 (CH_β) ; 119,9 (C_{pyr}) ; 116,9 (C_q) ; 112,0 (CH_{pyr}) ; 104,5 (C_{cym}) ; 100,5 (C_{cym}) ; 85,0 (CH_{cym}) ; 83,2 (CH_{cym}) ; 31,1 (CH(CH₃)₂) ; 22,4 (CH(CH₃)₂) ; 17,5 (CH₃).

MS(ESI(+)) : 1146,6 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3418 (s, O-H) ; 3053 (w, C-H) ; 1710 (s, C=O) ; 1625 (s, C=O_q) ; 1259 (s, CF₃) ; 1140 (m, C-O_{ester}) ; 1045 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁵ M) : λ_{max} 724 (ε = 0,09 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 658 (ε = 0,10 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 467 (ε = 0,22 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 346 (ε = 0,91 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 330 (ε = 0,78 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 323 (ε = 1,56 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 306 (ε = 0,48 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹).

$M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 278 ($\epsilon = 1,21 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 267 ($\epsilon = 1,05 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 264 ($\epsilon = 1,02 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$).



102*^[283]

Le composé **102** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 73% (143 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): 8,6 (d, 12H, H_α); 8,4 (m, 12H, H_β); 7,8 (br, 9H, H_{pyr}); 7,3 (s, 8H, H_q); 5,6 (d, 12H, H_{cym}); 5,4 (d, 12H, H_{cym}); 4,3 (s, 4H, H₂₄); 4,2 (t, 2H, H₂₀); 4,1 (d, 4H, H_{a28}); 3,5 (m, 4H, H_{b28}); 3,4 (br, 2H, H₁₇); 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂); 2,0 (s, 18H, CH₃); 1,9 (m, 2H, H₁₈); 1,8 (m, 2H, H₁₉); 1,4 (s, 6H, H_{Me'}); 1,4 (d, 36H, CH(CH₃)₂); 1,3 (s, 6H, H_{Me}); 1,2 (s, 3H, H₂₃); 1,0 (s, 6H, H₂₇).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): 172,8 (C₂₅); 170,1 (CO_q); 152,2 (CH_α); 136,8 (C_{pyr}); 123,8 (CH_β); 110,7 (C_q); 103,3 (C_{cym}); 99,3 (C_{Me}); 83,8 (CH_{cym}); 81,9 (CH_{cym}); 65,1 (C_{28'}); 65,0 (C₂₈); 64,5 (C₂₄); 64,2 (C₂₀); 45,9 (C₂₂); 41,2 (C₂₆); 30,1 (CH(CH₃)₂); 29,9 (C₁₇); 29,8 (C₁₉); 21,2 (CH(CH₃)₂); 17,5 (C₂₃); 16,3 (CH₃).

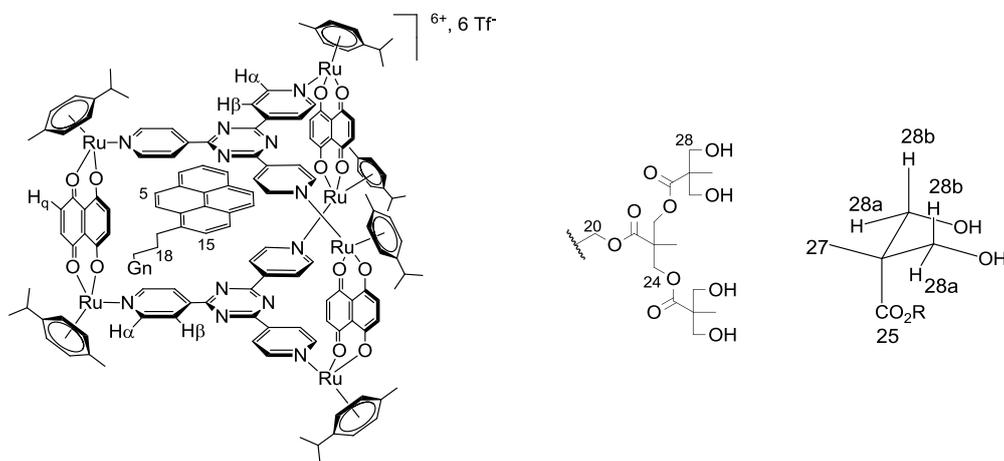
Anal. calc. (%) pour C₁₆₀H₁₅₀F₁₈N₁₂O₃₄Ru₆S₆ (4198,04 g.mol⁻¹): C, 49,50; H, 4,08; F, 8,15; N, 4,00; O, 15,24; Ru, 14,45; S, 4,58. Calculé: C, 48,82; H, 4,05; N, 3,92.

MS(ESI(+)): 1250,2 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr): 3070 (w, C-H); 2940 (w, C-H); 1747 (s, C=O); 1623 (s, C=O_q); 1259 (s, CF₃); 1156 (m, C-O_{ester}); 1084 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁵ M): λ_{max} 721 ($\epsilon = 0,06 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 660 ($\epsilon = 0,08 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 449 ($\epsilon = 0,17 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 346 ($\epsilon = 0,43 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 330 ($\epsilon = 0,49 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 318 ($\epsilon = 0,42 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 307 ($\epsilon = 0,41 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

$M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 278 ($\epsilon = 0,83 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 266 ($\epsilon = 0,86 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); λ_{max} 260 nm ($\epsilon = 0,98 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$).



103*^[283]

Le composé **103** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 67% (143 mg, 0,03 mmol).

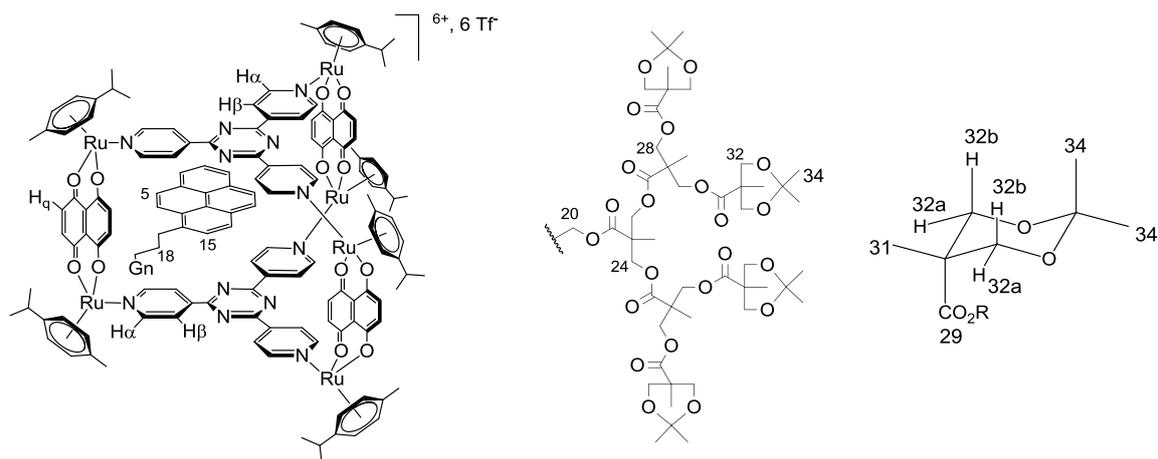
RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,5 (d, 12H, H_α) ; 8,1 (br, 12H, H_β) ; 7,4 (s, 12H, H_γ) ; 5,7 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,4 (d, 12H, H_{cym}) ; 4,4 (m, 2H, H₂₀) ; 4,3 (br, 4H, H₂₄) ; 3,8 (br, 4H, H_{a28}) ; 3,7 (br, 4H, H_{b28}) ; 3,4 (m, 2H, H₁₇) ; 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,8 (m, 2H, H₁₈) ; 1,6 (m, 2H, H₁₉) ; 1,4 (s, 3H, H₂₃) ; 1,3 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,2 (s, 6H, H₂₇).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 174,5 (C₂₅) ; 170,2 (CO_q) ; 151,9 (CH_α) ; 151,8 (C_{pyr}) ; 151,7 (C_{pyr}) ; 136,9 (C₁₆) ; 123,6 (CH_β) ; 123,5 (CH_{pyr}) ; 123,4 (CH_{pyr}) ; 121,9 (C₈) ; 118,7 (C₅) ; 110,8 (CH_q) ; 103,2 (C_{cym}) ; 99,5 (C_{cym}) ; 83,9 (CH_{cym}) ; 81,9 (CH_{cym}) ; 29,9 (CH(CH₃)₂) ; 21,2 (CH(CH₃)₂) ; 16,3 (CH₃).

MS(ESI(+)) : 1223,8 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3445 (s, O-H) ; 3070 (w, C-H) ; 2869 (w, C-H) ; 1730 (s, C=O) ; 1620 (s, C=O_q) ; 1259 (s, CF₃) ; 1138 (m, C-O_{ester}) ; 1035 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁵ M) : λ_{max} 718 ($\epsilon = 0,08 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 660 ($\epsilon = 0,09 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 460 ($\epsilon = 0,22 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 347 ($\epsilon = 0,65 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 329 ($\epsilon = 0,62 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 318 ($\epsilon = 0,52 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 309 ($\epsilon = 0,49 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 278 ($\epsilon = 0,93 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 267 ($\epsilon = 0,95 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$) ; λ_{max} 261 ($\epsilon = 1,06 \times 10^5 M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

**104***^[283]

Le composé **104** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 68% (150 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,6 (m, 12H, H_α) ; 8,4 (m, 12H, H_β) ; 8,1 (br, 2H, H_{pyr}) ; 7,7 (br, 7H, H_{pyr}) ; 7,3 (s, 12H, H_q) ; 5,7 (m, 12H, H_{cym}) ; 5,5 (m, 12H, H_{cym}) ; 4,3 (m, 12H, H₂₄ et H₂₈) ; 4,1 (m, 10H, H₂₀ et H_{a32}) ; 3,6 (m, 10H, H_{b32} et H₁₇) ; 2,8 (m, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,9 (m, 4H, H₁₈ et H₁₉) ; 1,4 (s, 24H, H_{Me}' et H_{Me}) ; 1,3 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,1 (s, 12H, H₃₁).

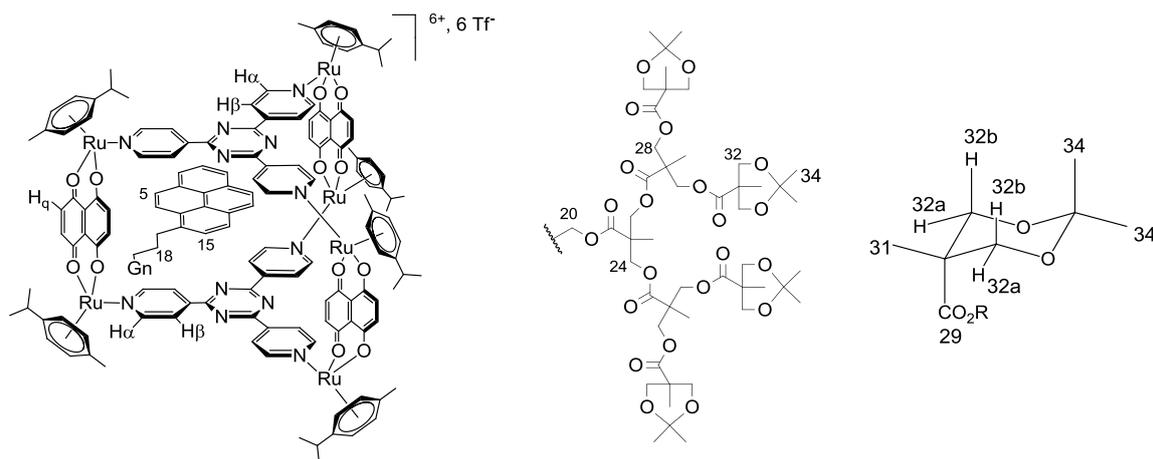
RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,1 (C₂₅) ; 165,7 (CO_q) ; 150,9 (CH_α) ; 137,0 (C_{pyr}) ; 124,3 (CH_β) ; 115,9 (C_q) ; 100,1 (C_{cym}) ; 100,0 (C_{cym}) ; 97,9 (C_{Me}) ; 84,5 (CH_{cym}) ; 82,7 (CH_{cym}) ; 65,8 (C₂₈') ; 65,7 (C₂₈) ; 65,5 (C₂₄) ; 64,2 (C₂₀) ; 42,7 (C₂₂) ; 41,9 (C₂₆) ; 30,7 (CH(CH₃)₂) ; 21,9 (CH(CH₃)₂) ; 18,1 (C₂₃) ; 17,5 (CH₃) ; 17,0 (CH₃).

Anal. calc. (%) pour C₁₉₉H₂₁₀F₁₈N₁₂O₅₂Ru₆S₆ (4742,63 g.mol⁻¹) : C, 50,40 ; H, 4,46 ; F, 7,21 ; N, 3,54 ; O, 17,54 ; Ru, 12,79 ; S, 4,06. Calculé : C, 49,81 ; H, 4,45 ; N, 3,49.

MS(ESI(+)) : 1431,9 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3070 (w, C-H) ; 1730 (s, C=O) ; 1622 (s, C=O_q) ; 1259 (s, CF₃) ; 1158 (m, C-O_{ester}) ; 1084 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁵ M) : λ_{max} 721 (ε = 0,06 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 663 (ε = 0,07 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 465 (ε = 0,16 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 346 (ε = 0,57 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 330 (ε = 0,51 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 317 (ε = 0,41 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 308 (ε = 0,38 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 278 (ε = 0,85 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 266 (ε = 0,08 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 260 (ε = 0,09 x 10⁵ M⁻¹.cm⁻¹).

**105***^[283]

Le composé **105** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 72% (154 mg, 0,03 mmol).

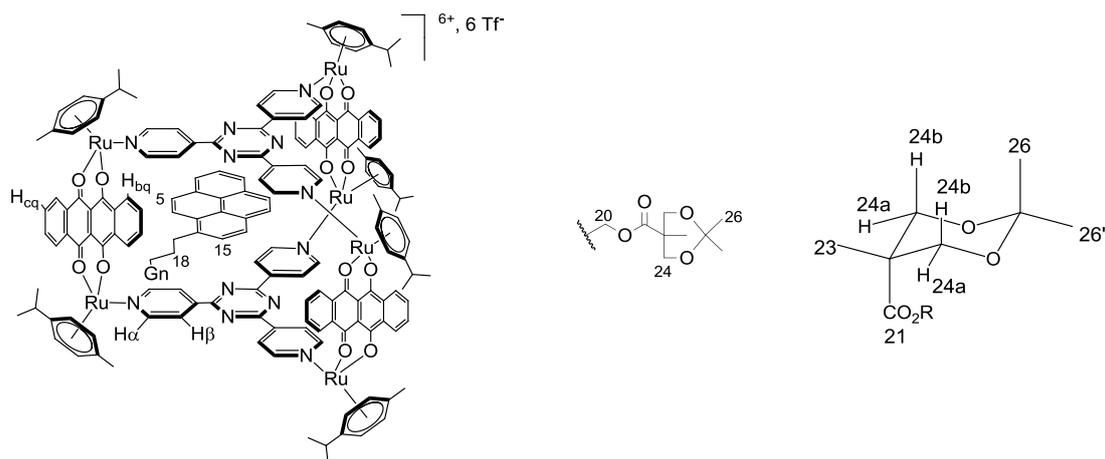
RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,6 (br, 12H, H_α) ; 8,2 (br, 12H, H_β) ; 7,9 (br, 9H, H_{pyr}) ; 7,3 (br, 12H, H_q) ; 6,0 (m, 12H, H_{cym}) ; 5,7 (m, 12H, H_{cym}) ; 4,7 (m, 8H, OH) ; 4,3 (m, 4H, H₂₄) ; 4,2 (m, 10H, H₂₈ et H₂₀) ; 3,5 (m, 18H, H₁₇ et H₃₂) ; 2,8 (m, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (m, 20H, CH₃ et H₁₈) ; 1,7 (br, 2H, H₁₉) ; 1,2 (m, 39H, CH(CH₃)₂ et H₂₃) ; 1,0 (s, 18H, H₂₇ et H₃₁).

RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) : 172,1 (C₂₅) ; 169,8 (CO_q) ; 154,9 (CH_α) ; 137,2 (C_{pyr}) ; 136,9 (C₁₆) ; 132,7 (C_{pyr}) ; 128,3 (CH_{pyr}) ; 126,4 (C₈) ; 125,4 (CH_β) ; 116,0 (CH_q) ; 104,3 (C_{cym}) ; 102,6 (C_{cym}) ; 65,8 (C₂₄) ; 65,7 (C₂₈) ; 65,5 (C₃₂) ; 29,8 (CH(CH₃)₂) ; 22,0 (CH(CH₃)₂) ; 18,1 (C₂₇) ; 17,6 (C₂₃) ; 17,4 (CH₃) ; 17,3 (C₃₁) ; 17,2 (CH₃).

ESI(MS(+)) : 1378,6 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3419 (s, O-H) ; 3050 (w, C-H) ; 1732 (s, C=O) ; 1625 (s, C=O_q) ; 1259 (s, CF₃) ; 1130 (m, C-O_{ester}) ; 1044 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁵ M) : λ_{max} 721 (ε = 0,06 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 667 (ε = 0,07 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 458 (ε = 0,18 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 347 (ε = 0,40 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 331 (ε = 0,38 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 318 (ε = 0,34 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 309 (ε = 0,33 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 278 (ε = 0,59 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 266 (ε = 0,60 × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 261 (ε = 0,65 × 10⁵ × 10⁵ M⁻¹·cm⁻¹).

**106***^[283]

Le composé **106** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 74% (146 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 8,8 (br, 24H, H_{bq} et H_α) ; 8,1 (m, 24H, H_β et H_{cq}) ; 6,1 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,9 (m, 12H, H_{cym}) ; 4,8 (br, 2H, H₂₀) ; 4,0 (br, 2H, H_{a24}) ; 3,5 (m, 4H, H_{b24} et H₁₇) ; 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,9 (br, 2H, H₁₈) ; 1,4 (m, 2H, H₁₉) ; 1,2 (m, 42H, H_{Me'}, H_{Me}, et CH(CH₃)₂) ; 1,1 (s, 3H, H₂₃).

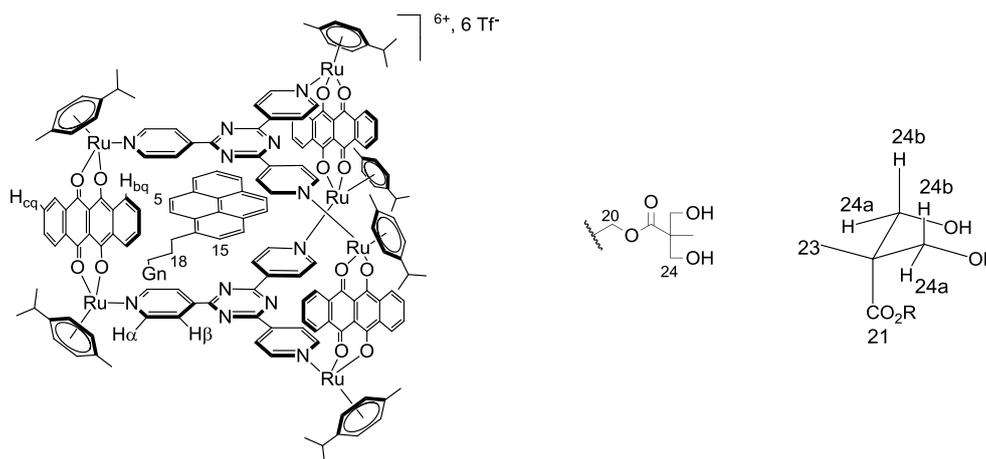
RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 169,6 (CO_q) ; 169,8 (C₂₁) ; 166,1 (C_{tpf}) ; 152,2 (CH_α) ; 150,9 (C_{tpf}) ; 140,6 (C_{pyr}) ; 134,3 (C_q) ; 134,0 (CH_{cq}) ; 128,8 (CH_{bq}) ; 137,5 (C_{pyr}) ; 125,9 (CH_{pyr}, CH_{pyr}) ; 125,7 (CH_{pyr}, CH_{pyr}) ; 125,5 (C_{pyr}) ; 123,0 (C_{pyr}) ; 122,9 (C_{pyr}) ; 122,6 (CH_β) ; 107,4 (C_q) ; 104,0 (C_{cym}) ; 100,5 (C_{Me}) ; 99,1 (C_{cym}) ; 84,2 (CH_{cym}) ; 82,9 (CH_{cym}) ; 66,4 (C₂₄) ; 61,0 (C₂₀) ; 41,3 (C₂₂) ; 30,6 (CH(CH₃)₂) ; 22,1 (CH_{Me'}) ; 21,5 (CH(CH₃)₂) ; 17,7 (CH₃) ; 17,4 (CH_{Me}).

Anal. calc. (%) pour C₁₈₄H₁₆₂F₁₈N₁₂O₃₄Ru₆S₆ (4226,10 g.mol⁻¹) : C, 52,29 ; H, 3,86 ; F, 8,09 ; N, 3,98 ; O, 12,87 ; Ru, 14,35 ; S, 4,55. Calculé : C, 51,56 ; H, 3,83 ; N, 3,90.

ESI(MS(+)) : 1295,7 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3070 (w, C-H) ; 2938 (w, C-H) ; 2867 (w, C-H) ; 1750 (s, C=O) ; 1623 (s, C=O_q) ; 1260 (s, CF₃) ; 1157 (m, C-O_{ester}) ; 1082 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁴ M) : λ_{max} 619 (ε = 0,44 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 573 (ε = 0,36 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 532 (ε = 0,20 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 376 (ε = 0,85 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 346 (ε = 1,70 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 329 (ε = 1,58 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 314 (ε = 1,43 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 276 (ε = 3,44 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 267 (ε = 3,26 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).

**107***[283]

Le composé **107** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 70% (137 mg, 0,03 mmol).

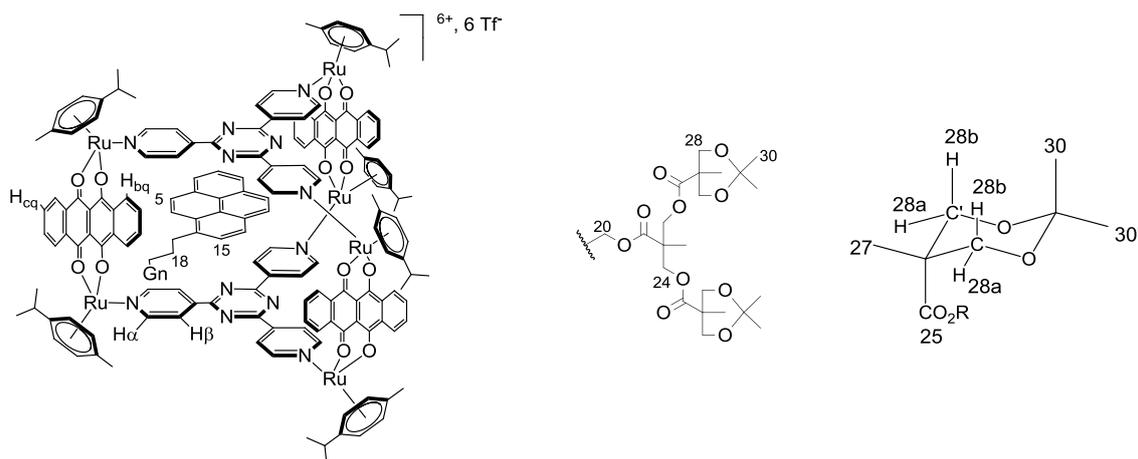
RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 8,8 (m, 12H, H_{bq}) ; 8,6 (m, 12H, H_α) ; 8,4 (m, 1H, H₁₅) ; 8,4 (m, 1H, H₁₄) ; 8,4-7,9 (m, 24H, H_β et H_{cq}) ; 6,1 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,9 (d, 12H, H_{cym}) ; 4,8 (br, 2H, H_{a24}) ; 4,1 (br, 2H, H₂₀) ; 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,3 (m, 4H, H₁₈ et H₁₉) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,2 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,0 (s, 3H, H₂₃).

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 169,7 (CO_q) ; 152,3 (CH_α) ; 150,0 (C_{tp}) ; 134,3 (C_q) ; 134,0 (CH_{cq}) ; 127,5 (CH_{bq}) ; 122,8 (CH_β) ; 120,2 (C_{pyr}) ; 111,3 (CH_{pyr}) ; 108,6 (C_q) ; 102,8 (C_{cym}) ; 101,7 (C_{cym}) ; 84,9 (CH_{cym}) ; 83,5 (CH_{cym}) ; 30,2 (CH(CH₃)₂) ; 22,4 (CH(CH₃)₂) ; 17,7 (CH₃).

ESI(MS(+)) : 1246,5 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3418 (s, O-H) ; 3068 (w, C-H) ; 1712 (s, C=O) ; 1623 (s, C=O_q) ; 1260 (s, CF₃) ; 1139 (m, C-O_{ester}) ; 1047 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁴ M) : λ_{max} 619 (ε = 0,47 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 572 (ε = 0,39 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 531 (ε = 0,22 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 376 (ε = 0,90 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 329 (ε = 1,61 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 314 (ε = 1,48 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 275 (ε = 3,47 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 267 (ε = 3,32 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹).

**108***^[283]

Le composé **108** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 69% (145 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 9,0-8,2 (br, 30H, H_α et H_{bq}) ; 8,1 (m, 18H, H_β et H_{cq}) ; 7,8-6,8 (br, 6H, H_{pyr}) ; 6,1 (m, 12H, H_{cym}) ; 5,9 (m, 12H, H_{cym}) ; 4,7 (m, 2H, H₂₀) ; 4,1 (m, 4H, H_{a28}) ; 3,5 (m, 6H, H_{b28} et H₁₇) ; 2,8 (m, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,8 (br, 2H, H₁₈) ; 1,4 (m, 2H, H₁₉) ; 1,3 (m, 42H, CH(CH₃)₂ et H_{Me}) ; 1,2 (s, 3H, H₂₃) ; 1,0 (s, 6H, H₂₇).

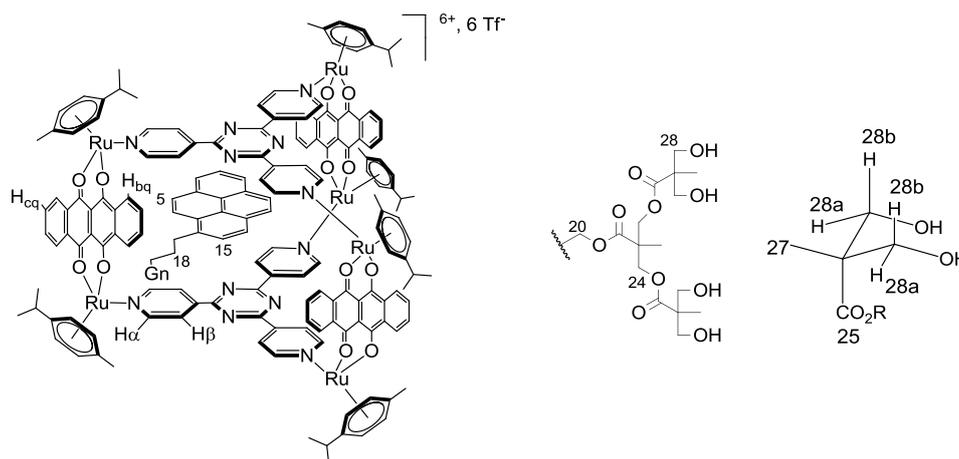
RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 172,7 (C₂₅) ; 169,9 (CO_q) ; 152,1 (CH_α) ; 134,3 (C_q) ; 134,0 (CH_{cq}) ; 129,0 (CH_{bq}) ; 122,9 (CH_β) ; 108,2 (C_q) ; 104,2 (C_{cym}) ; 102,1 (C_{cym}) ; 84,2 (CH_{cym}) ; 82,9 (CH_{cym}) ; 65,0 (C_{28'}) ; 64,8 (C₂₈) ; 64,5 (C₂₄) ; 64,4 (C₂₀) ; 45,8 (C₂₂) ; 40,7 (C₂₆) ; 30,2 (CH(CH₃)₂) ; 29,9 (C₁₇) ; 29,8 (C₁₉) ; 21,0 (CH(CH₃)₂) ; 19,2 (C₂₃) ; 17,7 (CH₃).

Anal. calc. (%) pour C₁₉₇H₁₈₂F₁₈N₁₂O₄₀Ru₆S₆ (4498,39 g.mol⁻¹) : C, 52,60 ; H, 4,08 ; F, 7,60 ; N, 3,74 ; O, 14,23 ; Ru, 13,48 ; S, 4,28. Calculé : C, 51,92 ; H, 4,07 ; N, 3,67.

ESI(MS(+)) : 1350,3 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3065 (w, C-H) ; 2870 (w, C-H) ; 1753 (s, C=O) ; 1630 (s, C=O_q) ; 1260 (s, CF₃) ; 1157 (m, C-O_{ester}) ; 1083 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁴ M) : λ_{max} 606 (ε = 0,59 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 563 (ε = 0,45 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 520 (ε = 0,29 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 481 (ε = 0,30 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 367 (ε = 1,16 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 344 (ε = 1,82 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 327 (ε = 1,71 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 311 (ε = 1,64 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 277 (ε = 3,65 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 267 (ε = 3,53 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 254 (ε = 3,49 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 247 nm (ε = 3,51 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).

**109***[283]

Le composé **109** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 74% (152 mg, 0,03 mmol).

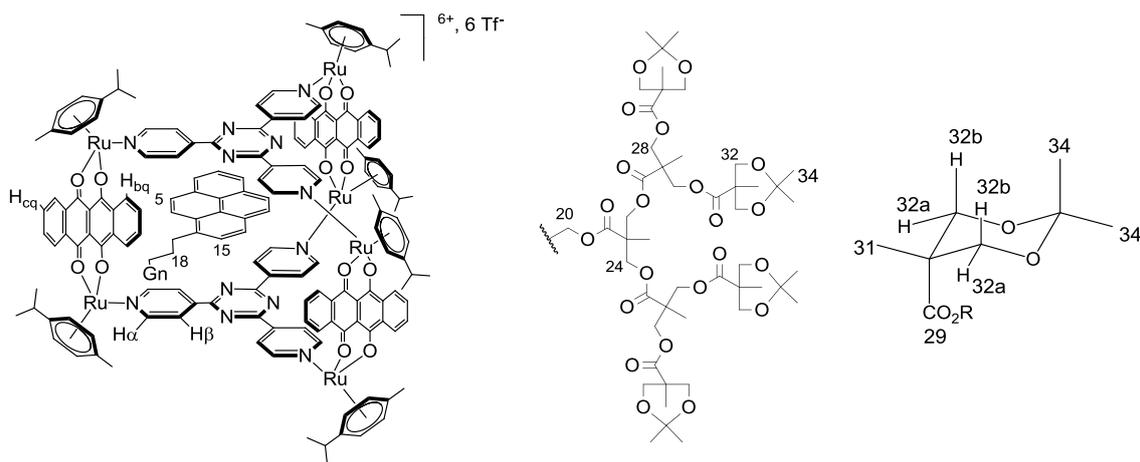
RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 8,7 (m, 24H, H_α et H_{dotq}) ; 8,5 (br, 12H, H_{bq}) ; 8,0 (br, 15H, H_β et H_{pyr}) ; 6,1 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,9 (m, 12H, H_{cym}) ; 4,7 (br, 4H, H₂₄) ; 4,1 (m, 6H, H₂₀ et H_{a28}) ; 3,4 (br, 6H, H_{b28} et H₁₇) ; 2,9 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,1 (s, 18H, CH₃) ; 1,7-1,6 (br, 2H, H₁₉) ; 1,3 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,2 (s, 3H, H₂₃) ; 1,0 (s, 6H, H₂₇).

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 174,5 (C₂₅) ; 169,9 (CO_q) ; 151,7 (CH_α) ; 152,4 (C_{pyr}) ; 152,0 (C_{pyr}) ; 137,4 (C₁₆) ; 134,3 (C_{cq}) ; 133,6 (CH_{bq}) ; 128,3 (CH_β) ; 121,4 (CH_{pyr}) ; 120,9 (CH_{pyr}) ; 119,7 (C₈) ; 108,8 (C_q) ; 101,1 (C_{cym}) ; 100,6 (C_{cym}) ; 83,9 (CH_{cym}) ; 81,9 (CH_{cym}) ; 30,1 (CH(CH₃)₂) ; 21,1 (CH(CH₃)₂) ; 17,0 (CH₃).

ESI(MS(+)) : 1323,5 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3445 (s, O-H) ; 3054 (w, C-H) ; 1732 (s, C=O) ; 1618 (s, C=O_q) ; 1259 (s, CF₃) ; 1130 (m, C-O_{ester}) ; 1035 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁴ M) : λ_{max} 619 (ε = 0,46 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 573 (ε = 0,37 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 531 (ε = 0,21 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 376 (ε = 0,88 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 345 (ε = 1,60 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 329 (ε = 1,53 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 314 (ε = 1,44 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 276 (ε = 3,47 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 268 (ε = 3,30 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹).

**110***[283]

Le composé **110** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 69% (162 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 9,2 (m, 24H, H_α et H_{bq}) ; 8,5 (m, 12H, H_{cq}) ; 8,4-8,0 (br, 9H, H_{pyr}) ; 7,9 (m, 12H, H_β) ; 6,1 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,9 (d, 12H, H_{cym}) ; 4,4-4,1 (m, 14H, H₂₄, H₂₀ et H₂₈) ; 3,9 (m, 4H, H_{a32}) ; 3,6 (m, 4H, H_{a32}) ; 3,4 (m, 10H, H_{b32} et H₁₇) ; 2,9 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,1 (s, 18H, CH₃) ; 1,9 (m, 2H, H₁₈) ; 1,7 (m, 2H, H₁₉) ; 1,3 (s, 6H, H_{Me}) ; 1,3 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,2 (s, 12H, H_{Me}) ; 1,1 (s, 6H, H_{Me}) ; 1,1 (s, 12H, H₃₁) ; 1,0 (s, 6H, H₂₇) ; 0,9 (s, 3H, H₂₃).

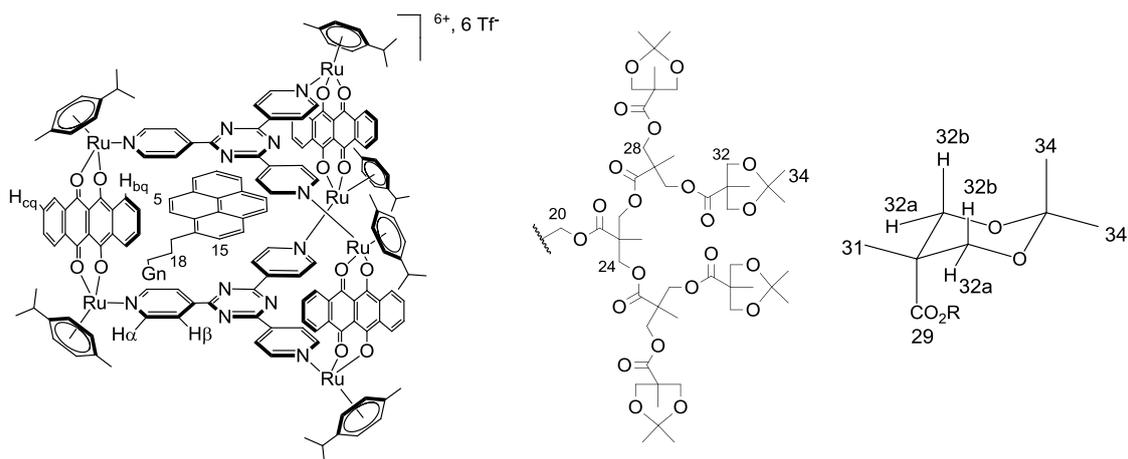
RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 171,9 (C₂₅) ; 169,6 (CO_q) ; 152,1 (CH_α) ; 134,3 (C_q) ; 134,0 (C_q) ; 130,0 (CH_q) ; 123,9 (CH_β) ; 107,6 (C_q), 100,2 (C_{cym}) ; 99,7 (C_{cym}) ; 98,2 (C_{Me}) ; 82,0 (CH_{cym}) ; 81,9 (CH_{cym}) ; 66,2 (C_{28'}) ; 66,3 (C₂₈) ; 65,9 (C₂₄) ; 65,7 (C₂₀) ; 42,5 (C₂₂) ; 41,9 (C₂₆) ; 31,2 (CH(CH₃)₂) ; 21,2 (CH(CH₃)₂) ; 17,9 (C₂₃) ; 17,5 (CH₃) ; 17,2 (CH₃).

Anal. calc. (%) pour C₂₂₃H₂₂₂F₁₈N₁₂O₅₂Ru₆S₆ (5042,98 g.mol⁻¹) : C, 53,11 ; H, 4,44 ; F, 6,78 ; N, 3,33 ; O, 16,50 ; Ru, 12,03 ; S, 3,82. Calculé : C, 52,45 ; H, 4,38 ; N, 3,26.

ESI(MS(+)) : 1532,7 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3065 (w, C-H) ; 1740 (s, C=O) ; 1623 (s, C=O_q) ; 1260 (s, CF₃) ; 1156 (m, C-O_{ester}) ; 1082 (s, C-O_{ether}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁴ M) : λ_{max} 606 (ε = 0,61 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 562 (ε = 0,46 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 520 (ε = 0,29 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 479 (ε = 0,30 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 369 (ε = 1,19 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 344 (ε = 1,82 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 327 (ε = 1,72 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 310 (ε = 1,67 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 277 (ε = 3,65 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 268 (ε = 3,57 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 253 (ε = 3,51 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹) ; λ_{max} 245 (ε = 3,51 × 10⁴ M⁻¹.cm⁻¹).

**111***[283]

Le composé **111** est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 74% (169 mg, 0,03 mmol).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO) : 8,7 (m, 24H, H_α et H_{bq}) ; 8,5 (m, 12H, H_{cq}) ; 8,4-8,1 (br, 9H, H_{pyr}) ; 8,0 (m, 12H, H_β) ; 6,1 (d, 12H, H_{cym}) ; 5,9 (m, 12H, H_{cym}) ; 4,7 (m, 8H, OH) ; 4,2 (m, 6H, H₂₄ et H₂₀) ; 4,1 (m, 8H, H₂₈) ; 3,5 (m, 18H, H₁₇ et H₃₂) ; 2,8 (sept, 6H, CH(CH₃)₂) ; 2,0 (s, 18H, CH₃) ; 1,9 (br, 2H, H₁₈) ; 1,7 (br, 2H, H₁₉) ; 1,3 (d, 36H, CH(CH₃)₂) ; 1,2 (s, 3H, H₂₃) ; 1,1 (s, 6H, H₂₇) ; 1,0 (s, 12H, H₃₁).

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO) : 171,9 (C₂₅) ; 170,2 (CO_q) ; 152,2 (CH_α) ; 137,2 (C₁₆) ; 134,5 (C_q) ; 128,7 (CH_q) ; 122,9 (CH_β) ; 108,9 (C_q) ; 102,5 (C_{cym}) ; 100,4 (C_{cym}) ; 65,9 (C₂₄) ; 65,5 (C₂₈) ; 65,2 (C₃₂) ; 30,2 (CH(CH₃)₂) ; 21,9 (CH(CH₃)₂) ; 17,9 (C₂₇) ; 17,8 (C₂₃) ; 17,7 (CH₃) ; 17,5 (C₃₁) ; 17,1 (CH₃).

ESI(MS(+)) : 1478,9 [M-3(CF₃SO₃)]³⁺.

IR (KBr) : 3070 (s, O-H) ; 1732 (s, C=O) ; 1618 (s, C=O_q) ; 1260 (s, C-F) ; 1131 (m, C-O_{ester}) ; 1042 (m, C-O_{alcool}).

UV-Vis (DMSO, 1,0 x 10⁻⁴ M) : λ_{max} 619 (ε = 0,46 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 573 (ε = 0,36 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 529 (ε = 0,20 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 376 (ε = 0,86 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 345 (ε = 1,59 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 329 (ε = 1,51 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 313 (ε = 1,41 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 276 (ε = 3,45 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹) ; λ_{max} 267 (ε = 3,26 × 10⁴ M⁻¹·cm⁻¹).

9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421-441.
- [2] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273-274.
- [3] L. Gattermann, A. Ritschke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 1738-1750.
- [4] Wunderlich, *Thermochim. Acta* **1999**, 340-341, 37-52.
- [5] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485-1508.
- [6] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647-2671.
- [7] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, J. S. Gasowska, R. A. Macdonald, S. Sia, P. Watson, K. J. Toyne, M. Hird, R. A. Lewis, S.-E. Lee, V. Vaschenko, *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 567-605.
- [8] P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 48-51.
- [9] P. E. Cladis, R. K. Bogardus, W. B. Daniels, G. N. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 720-723.
- [10] F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Achard, H. Gasparoux, *Phys. Lett.* **1979**, 71A, 347-349.
- [11] M. G. Mazza, M. Schoen, *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12, 5352-5372.
- [12] S. Diele, G. Pelzl, I. Latif, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 92, 27-33.
- [13] P. E. Cladis, D. Guillon, F. R. Bouchet, P. L. Finn, *Phys. Rev. A* **1981**, 23, 2594-2601.
- [14] X. Zeng, G. Ungar, M. Imperor-Clerc, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 562-567.
- [15] A.-M. Levelut, M. Clerc, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 105-115.
- [16] D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2002**, 40, 2719-2728.
- [17] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 138-175.
- [18] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Physique Lett.* **1983**, 44, 351-360.
- [19] D. A. Tomalia, *Mater. Today* **2005**, 8, 34-46.
- [20] A.-M. Caminade, R. Laurent, J.-P. Majoral, *Adv. Drug Del. Rev.* **2005**, 57, 2130-2146.
- [21] D. A. Tomalia, *New J. Chem.* **2012**, 36, 264-281.
- [22] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665-1688.
- [23] D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1857-1959.
- [24] A.-M. Caminade, A. Hameau, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9270-9285.
- [25] J. Satija, V. V. R. Sai, S. Mukherji, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14367-14386.
- [26] S.-E. Stiriba, H. Frey, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1329-1334.
- [27] L. Röglin, E. H. M. Lempens, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2-13.
- [28] O. Rolland, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1809-1824.
- [29] S. H. Medina, M. E. H. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3141-3157.
- [30] G. M. Soliman, A. Sharma, D. Maysinger, A. Kakkar, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9572-9587.
- [31] M. Guillot-Nieckowski, S. Eisler, F. Diederich, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1111-1127.

- [32] A. Castonguay, E. Ladd, T. G. M. van de Ven, A. Kakkar, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 199-204.
- [33] S. Langereis, A. Dirksen, T. M. Hackeng, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1152-1160.
- [34] C. Ghobril, G. Lamanna, M. Kueny-Stotz, A. Garofalo, C. Billotey, D. Felder-Flesch, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 310-323.
- [35] C. t. Ornelas, R. Pennell, L. F. Liebes, M. Weck, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 976-979.
- [36] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, *2*, 155-158.
- [37] A. Carlmark, C. J. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 352-362.
- [38] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
- [39] G. R. Newkome, Y. Zhongqi, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- [40] G. R. Newkome, C. Shreiner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6338-6442.
- [41] G. R. Newkome, C. D. Shreiner, *Polymer* **2008**, *49*, 1-173.
- [42] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013.
- [43] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
- [44] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346-349.
- [45] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, *5*, 1059-1076.
- [46] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689-1746.
- [47] R. Hourani, A. Kakkar, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 947-974.
- [48] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252-4261.
- [49] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867.
- [50] H. Ihre, A. Hult, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4061-4068.
- [51] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 45-155.
- [52] 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*, 2754-2787.
- [53] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26-40.
- [54] B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1495-1513.
- [55] M. Marcos, R. Martín-Rapún, A. Omenat, J. L. Serrano, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1889-1901.
- [56] D. A. Tomalia, I. Majoros, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.* **2003**, *43*, 411-477.
- [57] V. Percec, J. Heck, *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 255-262.
- [58] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539-1555.
- [59] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1597-1602.

- [60] V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061-11070.
- [61] V. Percec, W.-D. Cho, M. Möller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249-4250.
- [62] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273-10281.
- [63] V. Percec, G. Johansson, D. Schlueter, J. C. Ronda, G. Ungar, *Macromol. Symp.* **1996**, *101*, 43-60.
- [64] S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *17*, 449-452.
- [65] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302-1315.
- [66] V. Percec, M. Peterca, Y. Tsuda, B. M. Rosen, S. Uchida, M. R. Imam, G. Ungar, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8994-9004.
- [67] G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, J. A. Heck, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1258-1266.
- [68] G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, W.-D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208-1211.
- [69] V. Percec, B. C. Won, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11265-11278.
- [70] V. Percec, M. R. Imam, T. K. Bera, V. S. K. Balagurusamy, M. Peterca, P. A. Heiney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739-4745.
- [71] V. Percec, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, S. Uchida, M. Glodde, G. Ungar, X. Zeng, Y. Liu, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6078-6323.
- [72] W. Steurer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10775-10778.
- [73] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, *428*, 157-160.
- [74] M. Peterca, V. Percec, *Science* **2010**, *330*, 333-334.
- [75] 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*, 6216-6241.
- [76] 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*, 11288-11305.
- [77] V. Percec, M. Glodde, M. Peterca, A. Rapp, I. Schnell, H. W. Spiess, T. K. Bera, Y. Miura, V. S. K. Balagurusamy, E. Aqad, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6298-6314.
- [78] V. Percec, M. Peterca, T. Tadjiev, X. Zeng, G. Ungar, P. Leowanawat, E. Aqad, M. R. Imam, B. M. Rosen, U. Akbey, R. Graf, S. Sekharan, D. Sebastiani, H. W. Spiess, P. A. Heiney, S. D. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12197-12219.
- [79] H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 643-645.
- [80] H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2462-2469.
- [81] D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1636-1639.
- [82] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398-403.

- [83] V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843-3850.
- [84] V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441-11454.
- [85] J.-f. Li, K. A. Crandall, P. Chu, V. Percec, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7813-7819.
- [86] A. J. Jin, M. R. Fisch, M. P. Mahajan, K. A. Crandall, P. Chu, C.-Y. Huang, V. Percec, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *5*, 251-255.
- [87] L. Gehringer, D. Guillon, B. Donnio, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5593-5601.
- [88] L. Gehringer, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3856-3867.
- [89] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845-880.
- [90] K. Lorentz, D. Hölder, B. Stühn, R. Mülhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414-416.
- [91] S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 1-12.
- [92] G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 521-525.
- [93] R. Elsässer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2688-2690.
- [94] R. Elsässer, J. W. Goodby, G. H. Mehl, D. Rodriguez-Martin, R. M. Richardson, D. J. Photinos, M. Veith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *402*, 1-7.
- [95] M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. Fischer, M., H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456-2466.
- [96] K. Yonetake, T. Masuko, T. Morishita, K. Suzuki, M. Ueda, R. Nagahata, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6578-6586.
- [97] J. Barberá, R. Giménez, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 309-314.
- [98] K. Suzuki, O. Haba, R. Nagahata, K. Yonetake, M. Ueda, *High Perform. Polym.* **1998**, *10*, 231-240.
- [99] M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1006-1013.
- [100] P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9070-9071.
- [101] P. Busson, J. Örtengren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221-1229.
- [102] J. Barberá, B. Donnio, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2808-2813.
- [103] B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 370-381.
- [104] F. Fuertges, A. Abuchowski, *J. Control Release* **1990**, *11*, 139-148.
- [105] N. Larson, H. Ghandehari, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 840-853.
- [106] H. R. Ihre, O. L. Padilla De Jesús, F. C. Szoka, J. M. J. Fréchet, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13*, 443-452.
- [107] M. A. Mintzer, M. W. Grinstaff, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 173-190.

- [108] Y. Cheng, L. Zhao, Y. Li, T. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2673-2703.
- [109] S. El Kazzouli, S. Mignani, M. Bousmina, J.-P. Majoral, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 227-240.
- [110] I. Lee, B. D. Athey, A. W. Wetzel, W. Meixner, J. R. Baker, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4510-4520.
- [111] I. B. Rietveld, W. G. Bouwman, M. W. P. L. Baars, R. K. Heenan, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8380-8383.
- [112] K. Van Butsele, R. Jérôme, C. Jérôme, *Polymer* **2007**, *48*, 7431-7443.
- [113] S. R. Meyers, M. W. Grinstaff, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1615-1632.
- [114] R. Duncan, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2003**, *2*, 347-360.
- [115] S. Svenson, D. A. Tomalia, *Adv. Drug Del. Rev.* **2005**, *57*, 2106-2129.
- [116] R. Duncan, L. Izzo, *Adv. Drug Del. Rev.* **2005**, *57*, 2215-2237.
- [117] H. Ihre, A. Hult, E. Söderlind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6388-6395.
- [118] M. A. Carnahan, M. W. Grinstaff, *Macromolecules* **2006**, *39*, 609-616.
- [119] D. Peer, J. M. Karp, S. Hong, O. C. Farokhzad, R. Margalit, R. Langer, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 751-760.
- [120] M. E. Fox, F. C. Szoka, J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1141-1151.
- [121] O. L. Padilla De Jesús, H. R. Ihre, L. Gagne, J. M. J. Fréchet, F. C. Szoka, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13*, 453-461.
- [122] Y. Matsumura, H. Maeda, *Cancer Res.* **1986**, *46*, 6387-6392.
- [123] K. Iwai, H. Maeda, T. Konno, *Cancer Res.* **1984**, *44*, 2115-2121.
- [124] T. Konno, H. Maeda, K. Iwai, S. Maki, S. Tashiro, M. Uchida, Y. Miyauchi, *Cancer* **1984**, *54*, 2367-2374.
- [125] S. Maki, T. Konno, H. Maeda, *Cancer* **1985**, *56*, 751-757.
- [126] T. Konno, H. Maeda, K. Iwai, S. Tashiro, S. Maki, T. Morinaga, M. Mochinaga, T. Hiraoka, I. Yokoyama, *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.* **1983**, *19*, 1053-1065.
- [127] M. Hiroshi, *Adv. Enzyme Regul.* **2001**, *41*, 189-207.
- [128] S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2982-2984.
- [129] G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944-2950.
- [130] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1176-1178.
- [131] C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 295-309.
- [132] D. J. M. Snelders, M. A. N. Virboul, R. Kreiter, C. Versluis, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2354-2359.
- [133] S.-H. Hwang, C. D. Shreiner, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1192-1217.

- [134] K. Yamamoto, *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry* **2005**, *43*, 3719-3727.
- [135] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681-1712.
- [136] E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073-1080.
- [137] I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395-445.
- [138] M. A. Hearshaw, J. R. Moss, *Chem. Commun.* **1999**, 1-8.
- [139] J.-L. Wang, X. Li, C. D. Shreiner, X. Lu, C. N. Moorefield, S. R. Tummalapalli, D. A. Medvetz, M. J. Panzner, F. R. Fronczek, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 484-491.
- [140] G. R. Newkome, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2337-2343.
- [141] R. Andres, E. de Jesus, J. C. Flores, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1161-1191.
- [142] E. de Jesús, J. C. Flores, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7968-7981.
- [143] A. E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5015-5027.
- [144] D. Astruc, C. t. Ornelas, J. Ruiz, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 841-856.
- [145] S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861-885.
- [146] A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 375-402.
- [147] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148-4204.
- [148] J. Malthête, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34*, 117-121.
- [149] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1858-1861.
- [150] C. K. Lai, M.-Y. Lu, F.-J. Lin, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 313-315.
- [151] J. Barbera, M. Marcos, A. Omenat, J.-L. Serrano, J. I. Martinez, P. J. Alonso, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 255-262.
- [152] R. Deschenaux, E. Serrano, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.* **1997**, 1577-1578.
- [153] T. Chuard, R. Deschenaux, *Chimia* **2001**, *55*, 139-142.
- [154] A. Santoro, M. Wegrzyn, A. C. Whitwood, B. Donnio, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10689-10691.
- [155] R. Deschenaux, B. Donnio, G. Rheinwald, F. Stauffer, G. Suss-Fink, J. Velker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4351-4356.
- [156] E. Terazzi, C. Bourgoigne, R. Welter, J.-L. Gallani, D. Guillon, G. Rogez, B. Donnio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 490-495.
- [157] E. Terazzi, T. B. Jensen, B. Donnio, K. Buchwalder, C. Bourgoigne, G. Rogez, B. Heinrich, J. Gallani, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12028-12032.
- [158] Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner, S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3351-3355.
- [159] Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Cîrcu, N. G. Naumov, C. Mériadec, F. Artzner, S. Cordier, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5122-5130.
- [160] A. Crispini, M. Ghedini, D. Pucci, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 1-6.

- [161] A. M. Prokhorov, A. Santoro, J. A. G. Williams, D. W. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 95-98.
- [162] D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, B. Donnio, L. Giorgini, M. Ghedini, M. La Deda, E. Ildyko Szerb, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6738-6747.
- [163] S. Coco, C. Cordovilla, C. Domínguez, B. Donnio, P. Espinet, D. Guillon, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3282-3289.
- [164] C. R. Bhattacharjee, G. Das, P. Mondal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5390-5396.
- [165] K. Binnemans, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 448-453.
- [166] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10022-10031.
- [167] A. B. Gaspar, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2399-2413.
- [168] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814-2831.
- [169] A. Capretta, R. A. Bell, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2224-2232.
- [170] B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193-5198.
- [171] T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143-3148.
- [172] S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barbera, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, R. Deschenaux, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915-7925.
- [173] A. Würsch, M. Möller, T. Glauser, L. S. Lim, S. B. Voytek, J. L. Hedrick, C. W. Frank, J. G. Hilborn, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6601-6615.
- [174] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360-11370.
- [175] H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58-71.
- [176] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42-56.
- [177] D. Astruc, *L'actualité chimique* **2004**, *273*, 3-11.
- [178] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161-176.
- [179] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741-3747.
- [180] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [181] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [182] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784.
- [183] M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, *202*, 175-186.
- [184] T. Premkumar, K. E. Geckeler, in *Advanced Nanomaterials* (Eds.: K. E. Geckeler, H. Nishide), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [185] R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2028-2045.
- [186] R. A. Sperling, P. Rivera Gil, F. Zhang, M. Zanella, W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1896-1908.

- [187] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2012**.
- [188] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [189] Y. Ofir, B. Samanta, V. M. Rotello, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1814-1825.
- [190] N. Kanayama, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Ikeda, *Chem. Commun.* **2001**, 2640-2641.
- [191] I. In, Y.-W. Jun, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 800-8001.
- [192] L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13376-13377.
- [193] L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 311-315.
- [194] X. Zeng, F. Liu, A. G. Fowler, G. Ungar, L. Cseh, G. H. Mehl, J. E. Macdonald, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1746-1750.
- [195] B. Donnio, P. García-Vázquez, J. L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3534-3539.
- [196] M. Wojcik, W. Lewandowski, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pocięcha, E. Gorecka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5167-5169.
- [197] M. Wojcik, M. Kolpaczynska, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, E. Gorecka, *Soft Matter* **2010**, *6*, 5397-5400.
- [198] K. Kanie, M. Matsubara, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 808-811.
- [199] S. Frein, J. Boudon, M. Vonlanthen, T. Scharf, J. Barbera, G. Suss-Fink, T. Burgi, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 2321-2337.
- [200] S. Mischler, S. Guerra, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2183-2185.
- [201] M. Draper, I. M. Saez, S. J. Cowling, P. Gai, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, J. W. Goodby, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1260-1278.
- [202] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [203] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656.
- [204] J. Boudon, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, **2009**.
- [205] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C.-h. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537-12548.
- [206] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17-30.
- [207] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 7036-7041.
- [208] M. Iwamoto, K. Kuroda, J. Kanzow, S. Hayashi, F. Faupel, *Adv. Powder Technol.* **2005**, *16*, 137-144.
- [209] J. M. Jørgensen, K. Erlacher, J. S. Pedersen, K. V. Gothelf, *Langmuir* **2005**, *21*, 10320-10323.

- [210] A. V. Gaikwad, P. Verschuren, E. Eiser, G. Rothenberg, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17437-17443.
- [211] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 788-800.
- [212] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706-3712.
- [213] J. L. Wardell, in *The chemistry of the thiol group, Vol. 1* (Ed.: S. Patai), John Wiley & Sons, Ltd., New York, **1974**, pp. 186-189.
- [214] J. S. Peanasky, R. L. McCarley, *Langmuir* **1998**, *14*, 113-123.
- [215] S. Svedhem, C.-Å. Hollander, J. Shi, P. Konradsson, B. Liedberg, S. C. T. Svensson, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4494-4503.
- [216] M. Erlandsson, M. Hällbrink, *Int. J. Pept. Res. Ther* **2005**, *11*, 261-265.
- [217] T.-C. Zheng, M. Burkart, D. E. Richardson, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 603-606.
- [218] L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12384-12385.
- [219] M. G. Warner, S. M. Reed, J. E. Hutchison, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3316-3320.
- [220] Y. Yamanoi, N. Shirahata, T. Yonezawa, N. Terasaki, N. Yamamoto, Y. Matsui, K. Nishio, H. Masuda, Y. Ikuhara, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 314-323.
- [221] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782-3789.
- [222] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9941-9952.
- [223] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871-892.
- [224] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
- [225] J. M. Lehn, *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [226] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518.
- [227] J. D. Badjić, A. Nelson, S. J. Cantrill, W. B. Turnbull, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 723-732.
- [228] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153-180.
- [229] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154-1196.
- [230] D. Astruc, *Chimie organométallique: avec exercices corrigés*, EDP Sciences, **2000**.
- [231] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- [232] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378.
- [233] S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983.
- [234] B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554-1563.
- [235] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- [236] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975-982.
- [237] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- [238] Y.-F. Han, H. Li, G.-X. Jin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6879-6890.

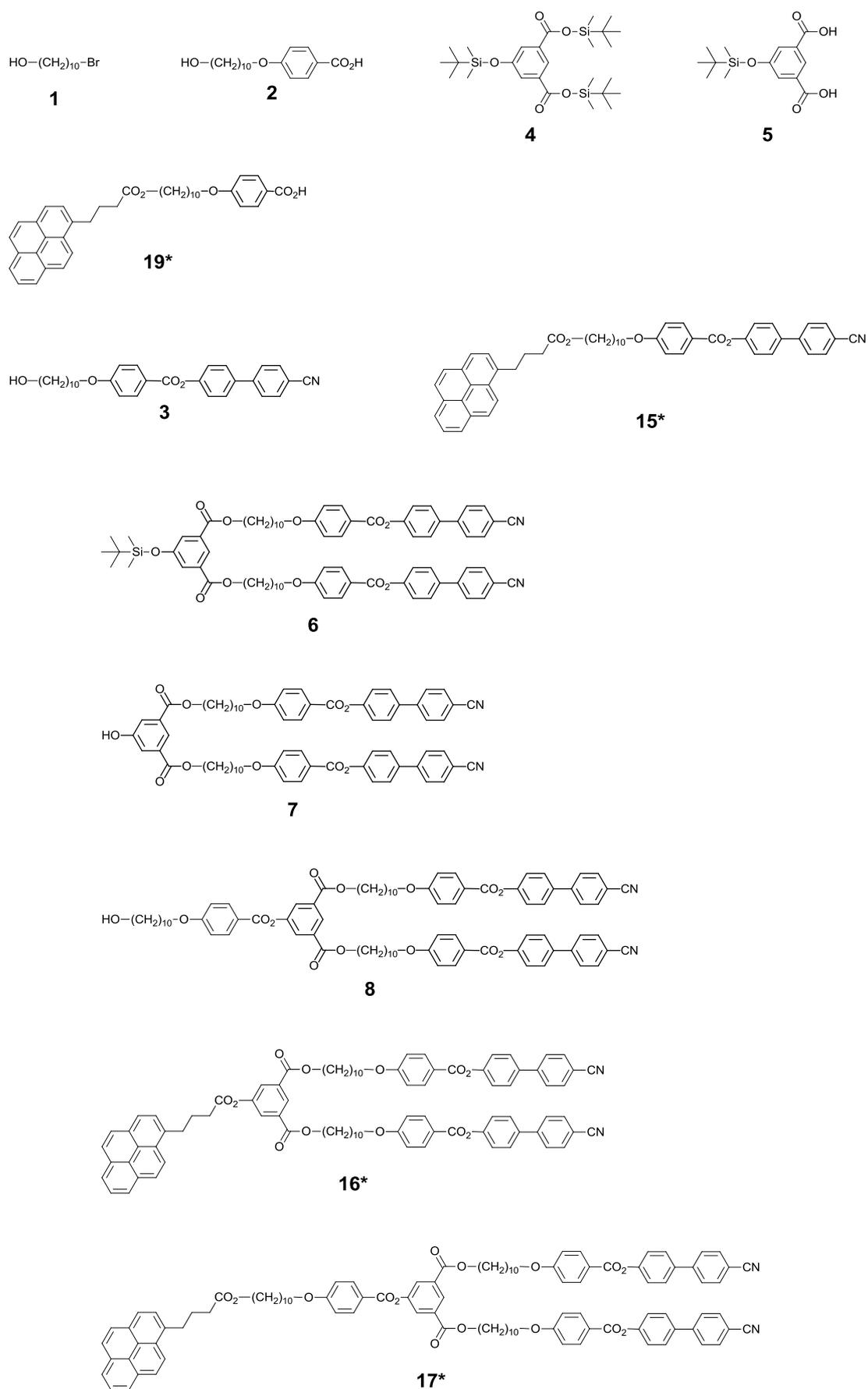
- [239] B. H. Northrop, H.-B. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.* **2008**, 5896-5908.
- [240] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918.
- [241] G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 487-491.
- [242] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063-3072.
- [243] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
- [244] B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3773-3776.
- [245] N. P. E. Barry, J. Furrer, B. Therrien, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 1313-1328.
- [246] F. Kühnlein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1931-1944.
- [247] H. Yan, G. Süß-Fink, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4345-4350.
- [248] B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2445-2453.
- [249] N. P. E. Barry, F. Edeife, B. Therrien, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7172-7180.
- [250] J. Mattsson, P. Govindaswamy, J. Furrer, Y. Sei, K. Yamaguchi, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2008**, *27*, 4346-4356.
- [251] N. P. E. Barry, B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4695-4700.
- [252] J. Freudenreich, N. P. E. Barry, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2400-2405.
- [253] N. P. E. Barry, P. Govindaswamy, J. Furrer, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1300-1303.
- [254] Y.-F. Han, Y.-J. Lin, L.-H. Weng, H. Berke, G.-X. Jin, *Chem. Commun.* **2008**, 350-352.
- [255] F. Schmitt, J. Freudenreich, N. P. E. Barry, L. Juillerat-Jeanneret, G. Süß-Fink, B. Therrien, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 754-757.
- [256] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803-809.
- [257] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [258] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1039-1057.
- [259] P. R. Ashton, P. Ellwood, I. Staton, J. F. Stoddart, *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 7274-7280.
- [260] D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1177-1183.
- [261] C. J. Kuehl, Y. K. Kryschenko, U. Radhakrishnan, S. R. Seidel, S. D. Huang, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4932-4936.
- [262] S. Horiuchi, T. Murase, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12445-12447.
- [263] M. D. Pluth, D. Fiedler, J. S. Mugridge, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10438-10443.
- [264] N. P. E. Barry, O. Zava, P. J. Dyson, B. Therrien, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9669-9677.
- [265] N. P. E. Barry, J. Furrer, J. Freudenreich, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 725-728.
- [266] N. P. E. Barry, O. Zava, P. J. Dyson, B. Therrien, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1529-1537.

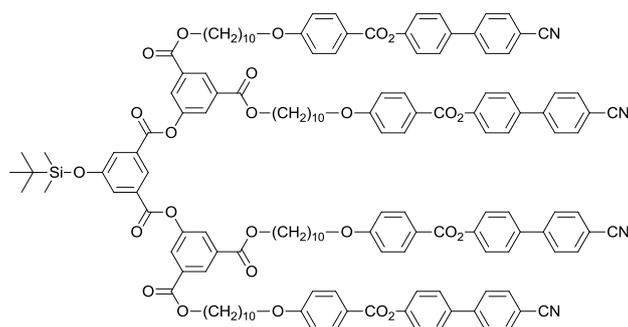
- [267] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 74-78.
- [268] K. F. Morris, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139-3141.
- [269] D. H. Wu, A. Chen, C. S. Johnson, *J. Magn. Reson., Ser A* **1995**, *115*, 123-126.
- [270] Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1349-1354.
- [271] F. Lee, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6151-6170.
- [272] M. J. Hynes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 311-312.
- [273] C. S. Araújo, M. G. B. Drew, V. Félix, L. Jack, J. Madureira, M. Newell, S. Roche, T. M. Santos, J. A. Thomas, L. Yellowlees, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2250-2259.
- [274] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305-1323.
- [275] C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*, 2nd ed., Oxford University Press, **2001**.
- [276] D. J. P. Yeardley, G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1684-1689.
- [277] H. Duan, S. D. Hudson, G. Ungar, M. N. Holerca, V. Percec, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4134-4141.
- [278] I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8396-8413.
- [279] S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 333-342.
- [280] S. Kutsumizu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *6*, 537-543.
- [281] A. Pitto-Barry, N. P. E. Barry, O. Zava, R. Deschenaux, P. J. Dyson, B. Therrien, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1966-1971.
- [282] A. Pitto-Barry, N. P. E. Barry, O. Zava, R. Deschenaux, B. Therrien, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1595-1603.
- [283] A. Pitto-Barry, O. Zava, P. J. Dyson, R. Deschenaux, B. Therrien, *Synergic Enhancement of Cytotoxicity by Combining Pyrenyl-Dendrimers and Arene Ruthenium Metalla-Cages*, en cours d'écriture.
- [284] Z. Huaizhi, N. Yuantao, *Gold Bull.* **2001**, *34*, 24-29.
- [285] B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698-699.
- [286] G. Süss-Fink, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1673-1688.
- [287] P. J. Dyson, G. Sava, *Dalton Trans.* **2006**, 1929-1933.
- [288] C. G. Hartinger, M. A. Jakupec, S. Zorbas-Seifried, M. Groessler, A. Egger, W. Berger, H. Zorbas, P. J. Dyson, B. K. Keppler, *Chem. Biodivers.* **2008**, *5*, 2140-2155.
- [289] R. E. Morris, R. E. Aird, P. del Socorro Murdoch, H. Chen, J. Cummings, N. D. Hughes, S. Parsons, A. Parkin, G. Boyd, D. I. Jodrell, P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 3616-3621.
- [290] A. Bergamo, L. Messori, F. Piccioli, M. Cocchietto, G. Sava, *Invest. New Drugs* **2003**, *21*, 401-411.

- [291] V. Vajpayee, Y. H. Song, Y. J. Jung, S. C. Kang, H. Kim, I. S. Kim, M. Wang, T. R. Cook, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3046-3052.
- [292] J. Mattsson, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, P. Štěpnička, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2009**, *28*, 4350-4357.
- [293] G. S. Smith, B. Therrien, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10793-10800.
- [294] J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7381-7385.
- [295] Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1520-1521.
- [296] S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18177-18185.
- [297] A. F. Adadurov, Y. A. Gurkalenko, P. N. Zhmurin, *J. Fluoresc.* **2010**, *20*, 315-320.
- [298] J. Freudenreich, J. Furrer, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2011**, *30*, 942-951.
- [299] H. M. Colquhoun, Z. Zhu, D. J. Williams, M. G. B. Drew, C. J. Cardin, Y. Gan, A. G. Crawford, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 907-918.
- [300] H. Tsukube, H. Furuta, A. Odani, Y. Takeda, Y. Kudo, Y. Inoue, Y. Liu, H. Sakamoto, K. Kimura, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8 (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle), Pergamon Press, Oxford, **1996**, pp. 425-482.
- [301] W. H. Ang, A. Casini, G. Sava, P. J. Dyson, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 989-998.
- [302] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Adv. Drug Del. Rev.* **1997**, *23*, 3-25.
- [303] Molinspiration Property Calculation Service, Slovensky Grob, Slovak Republic. <http://www.molinspiration.com> (accessed March 15, 2012).
- [304] Y. Ando, T. Sugihara, K. Kimura, A. Tsuda, *Chem. Eur. J.* **2011**, *47*, 11748-11750.
- [305] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhaldid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022-5035.
- [306] O. Thiebaut, H. Bock, E. Grelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6886-6887.
- [307] T. Hassheider, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2060-2063.
- [308] M. A. Furrer, F. Schmitt, M. Wiederkerh, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *Dalton Trans.* **2012**, 10.1039/C2DT30193H.
- [309] T. M. N. Trinh, C. Kopp, A. Pitto-Barry, B. Donnio, R. Deschenaux, *The Cross-Metathesis Reaction: a Versatile Synthetic Tool for the Design of Liquid Crystals*, en cours d'écriture.

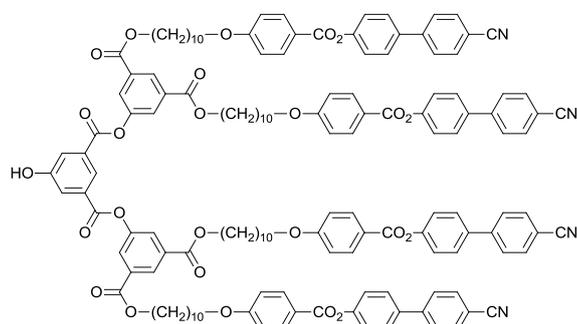
10. ANNEXE

Les composés portant un astérisque sont des composés nouveaux pour le groupe.

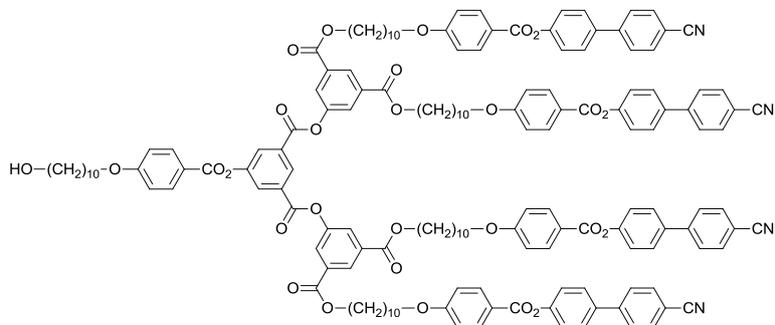




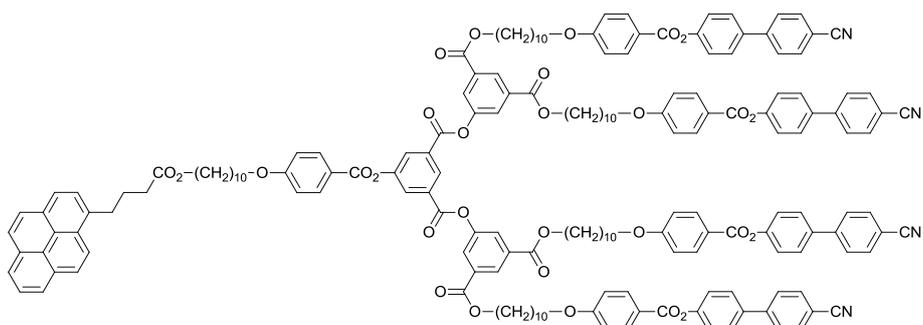
9



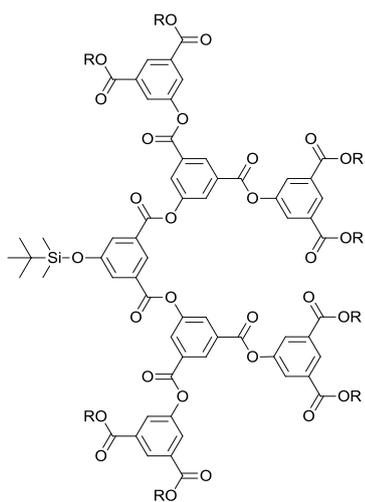
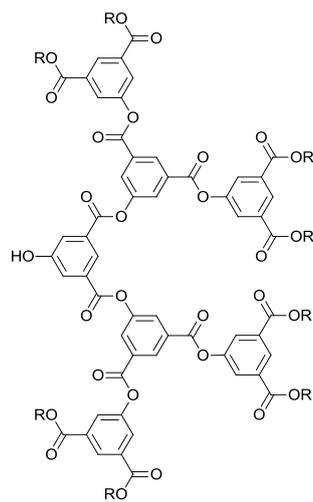
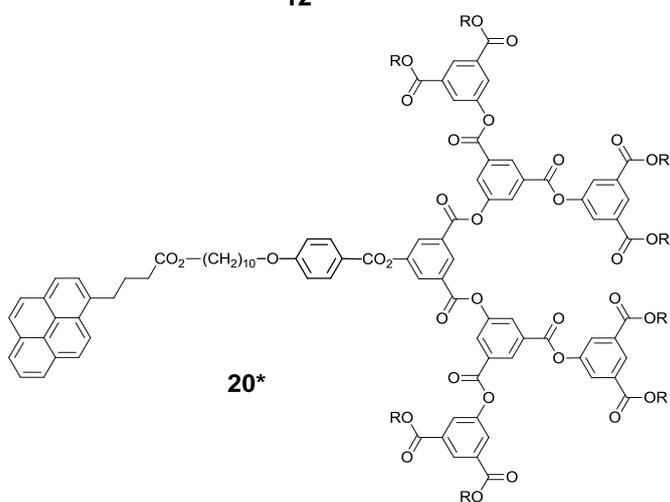
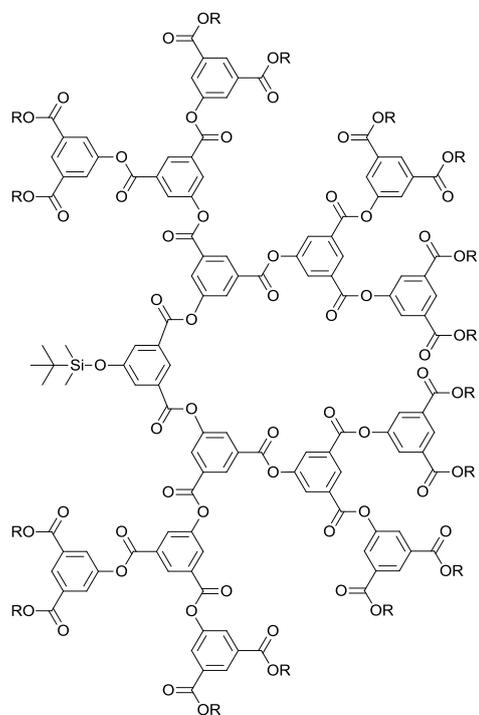
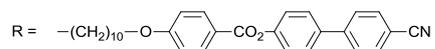
10

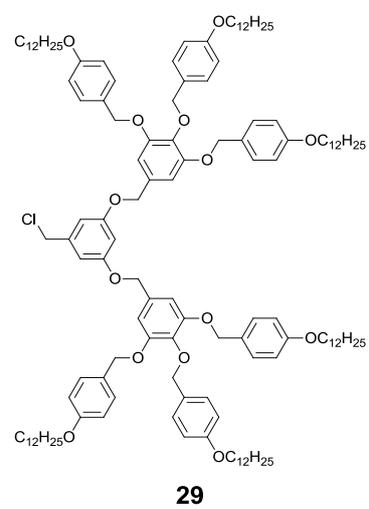
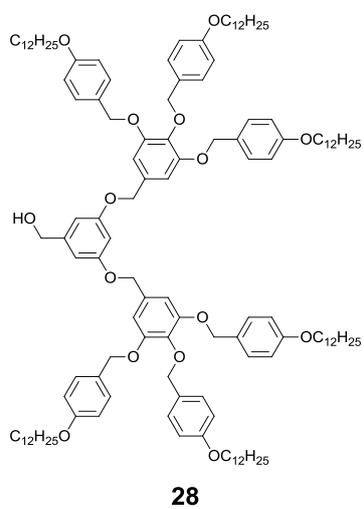
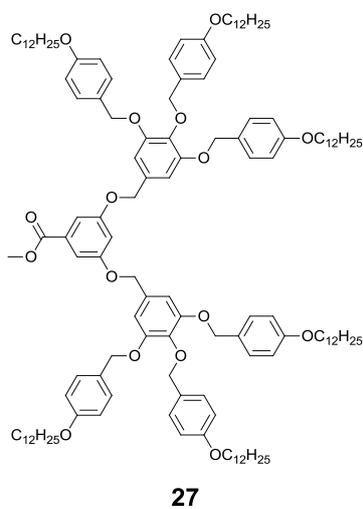
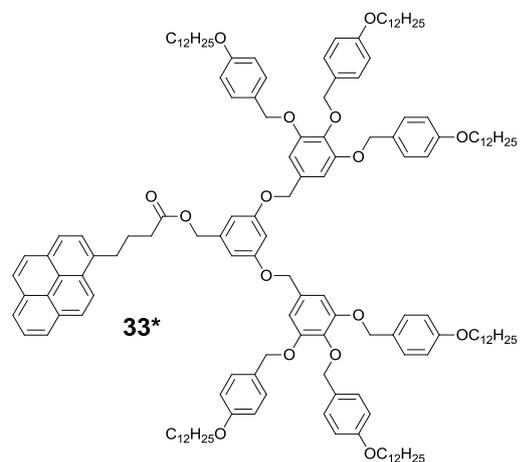
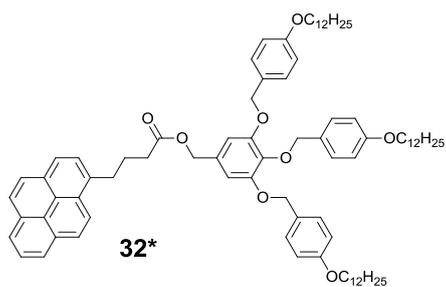
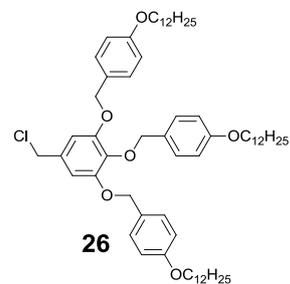
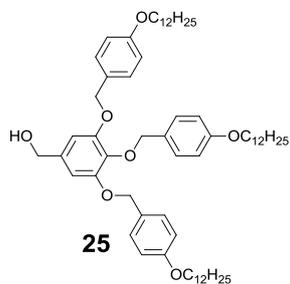
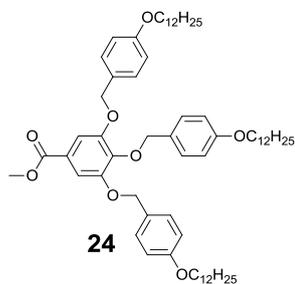
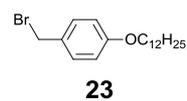
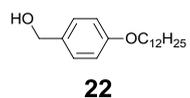
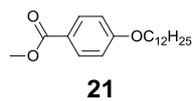


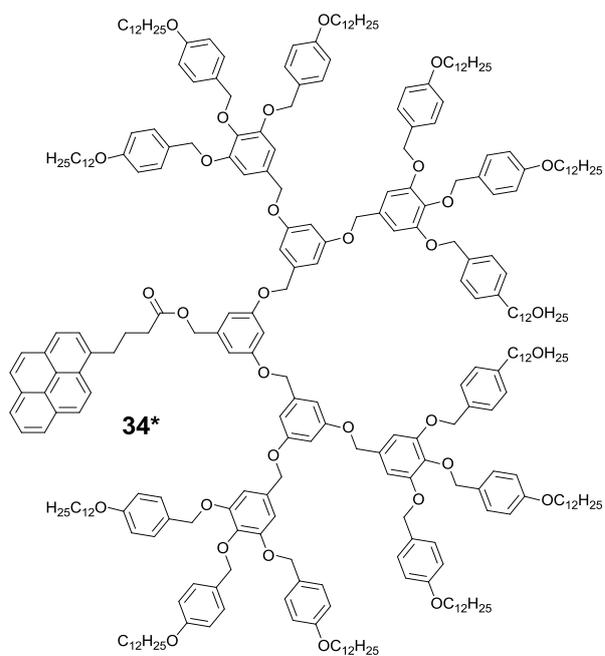
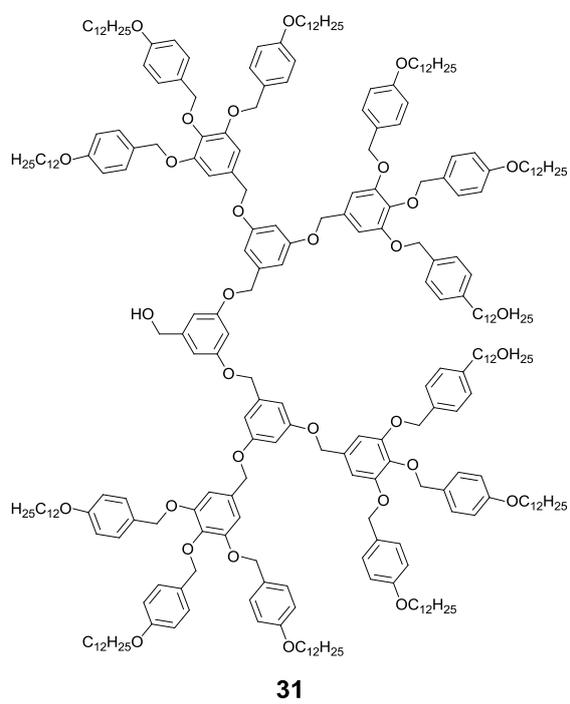
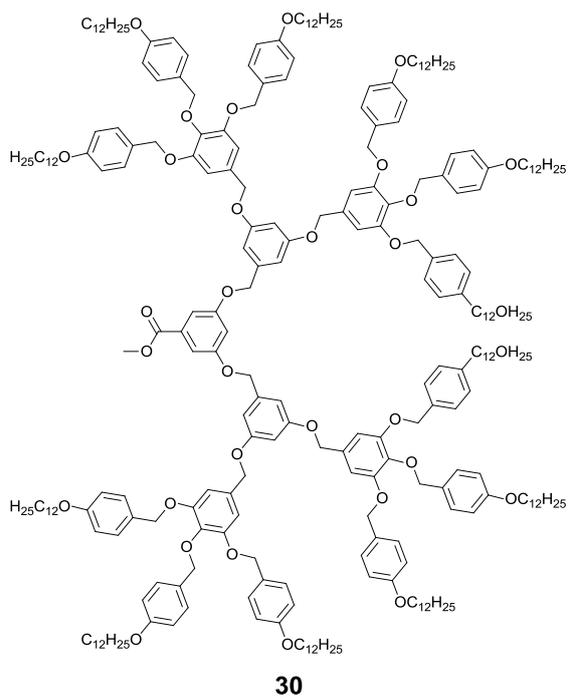
11

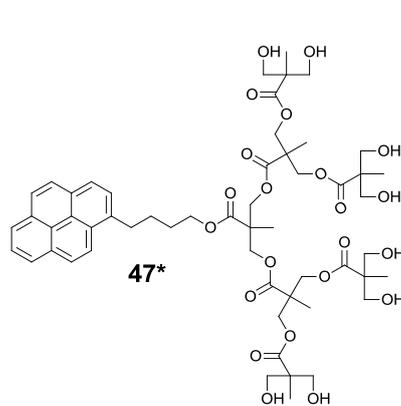
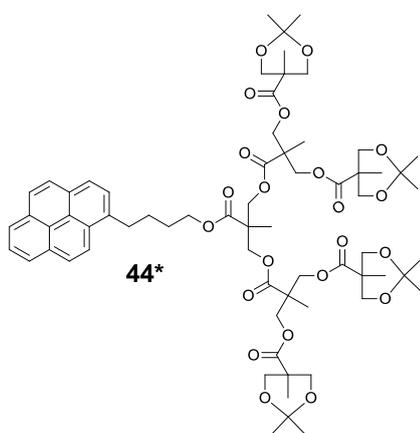
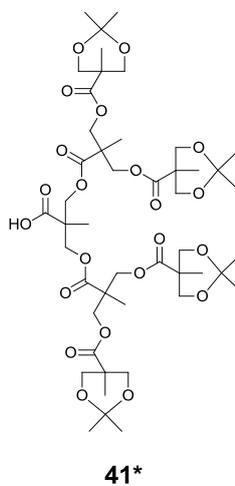
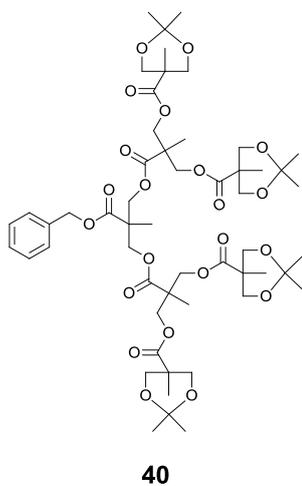
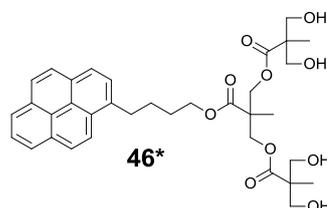
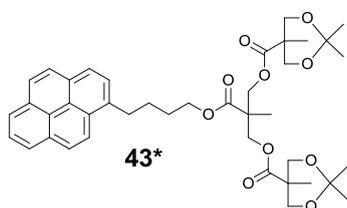
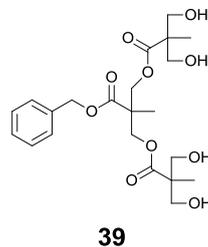
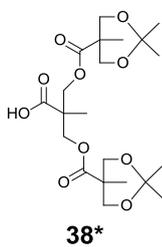
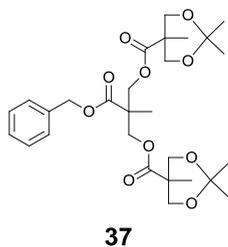
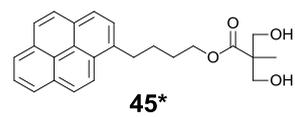
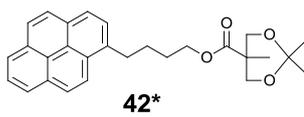
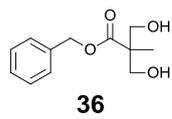
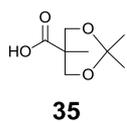


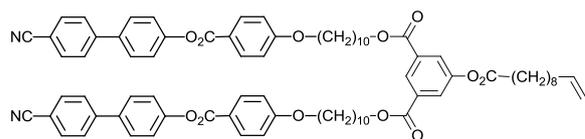
18*

**12****13****20*****14**

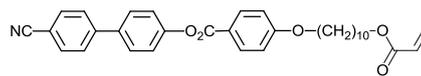




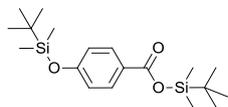




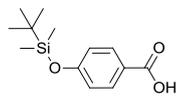
48*



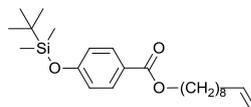
58*



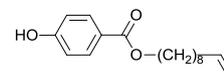
51



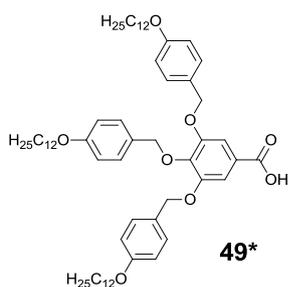
52



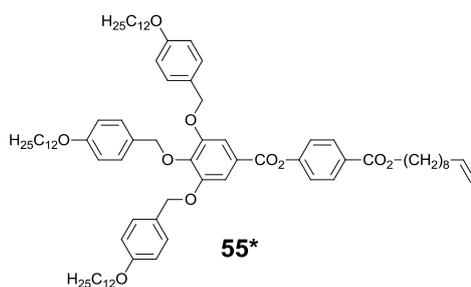
53*



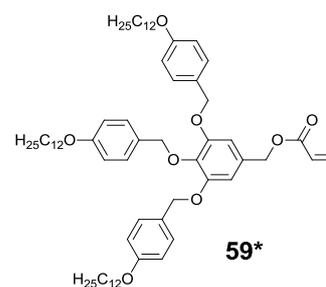
54*



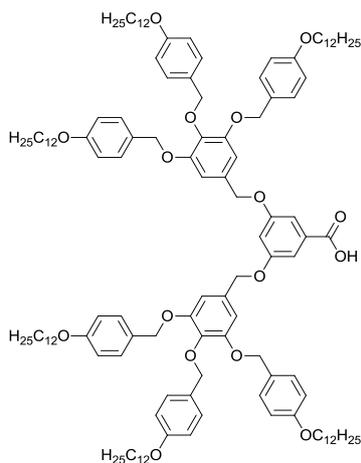
49*



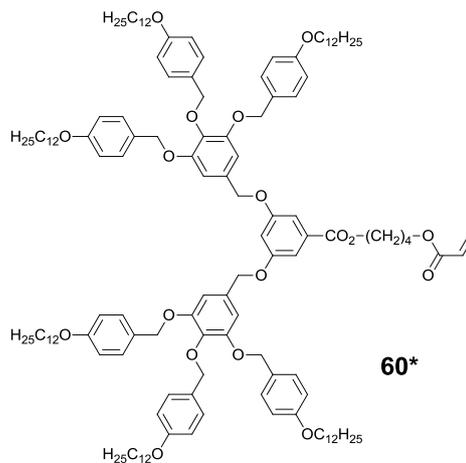
55*



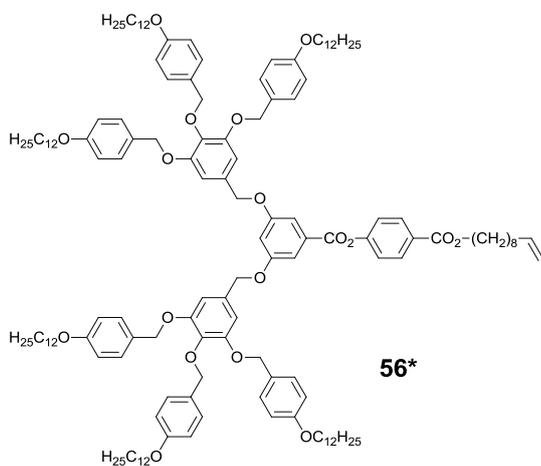
59*



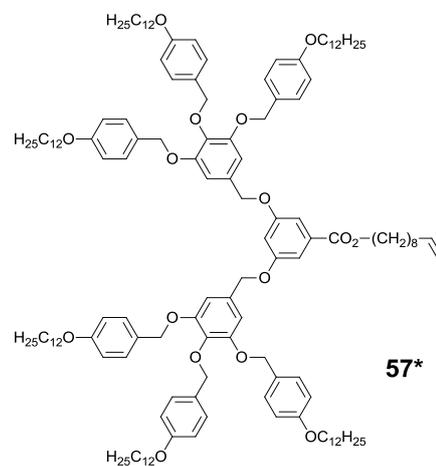
50



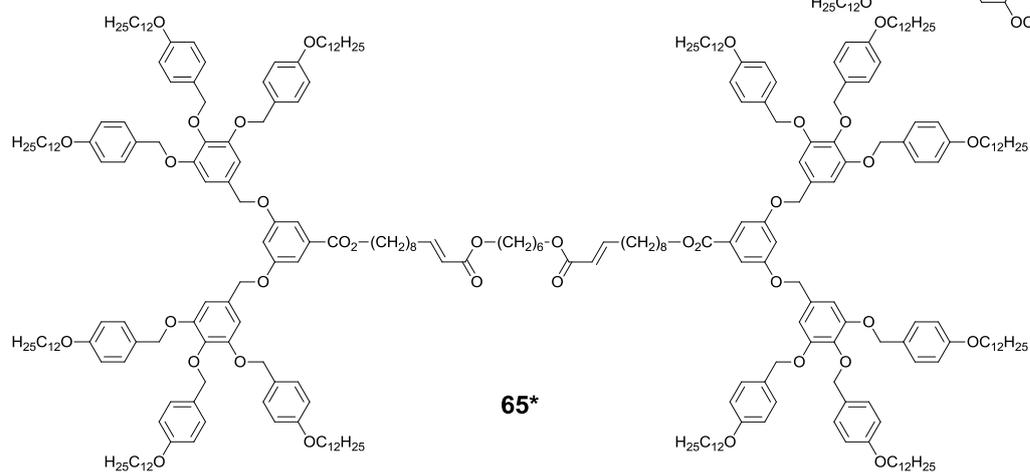
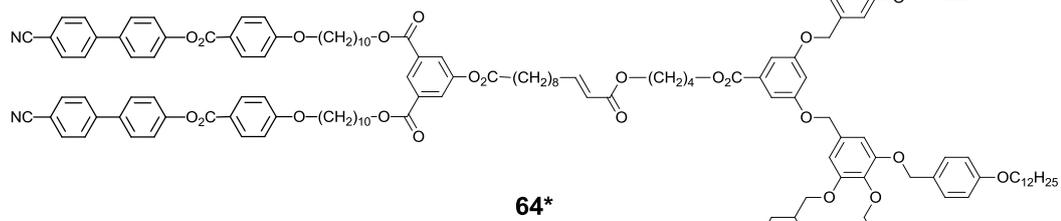
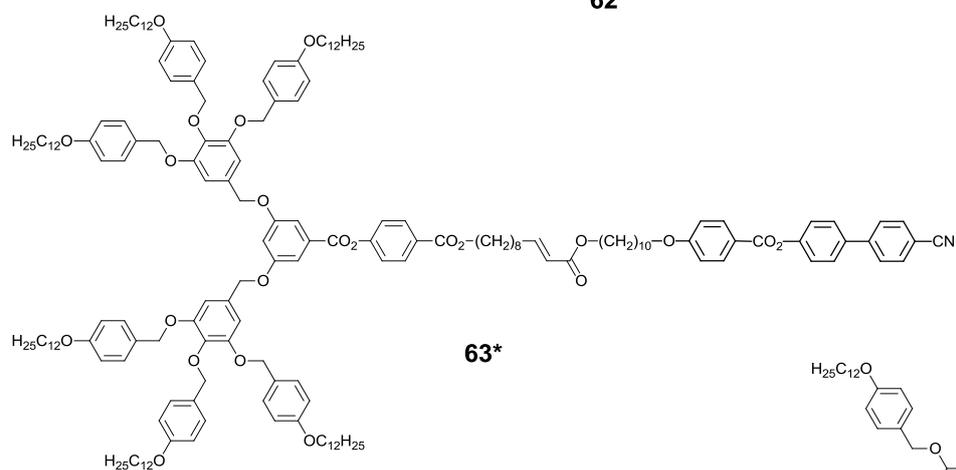
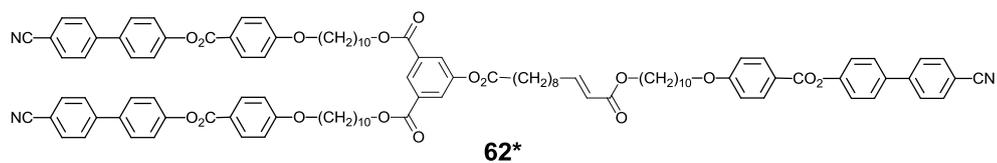
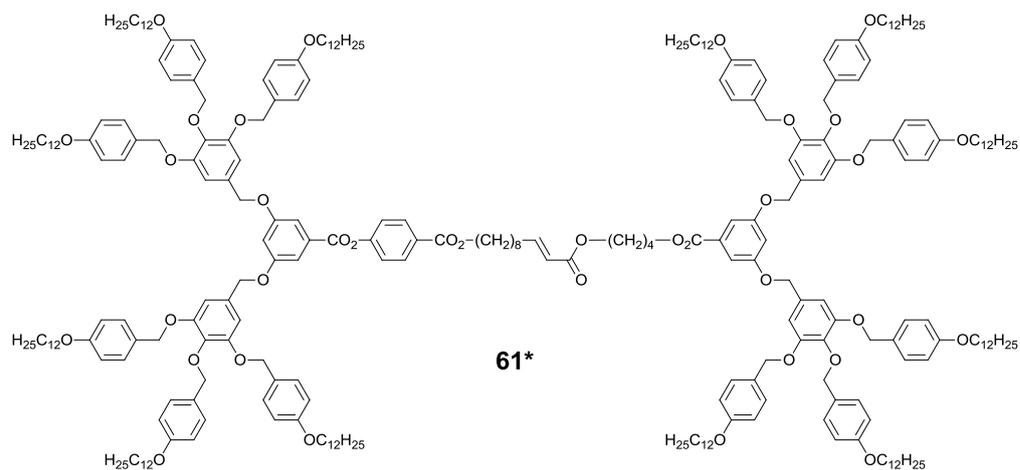
60*

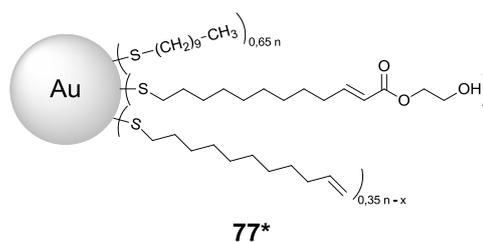
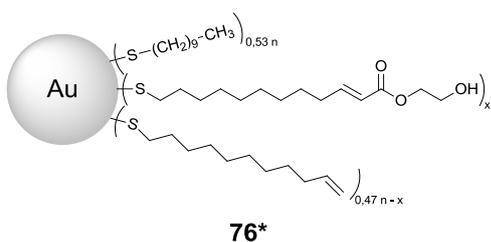
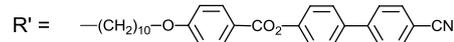
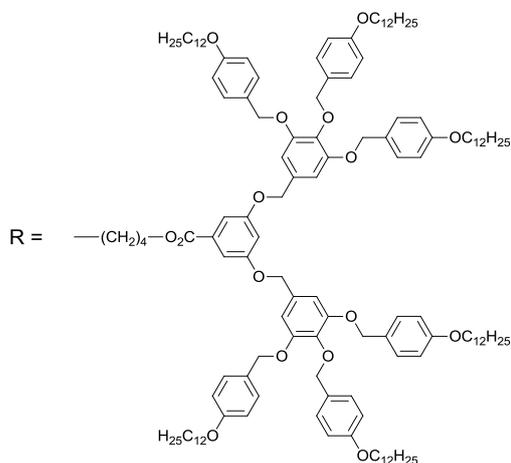
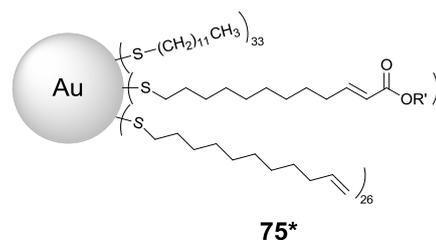
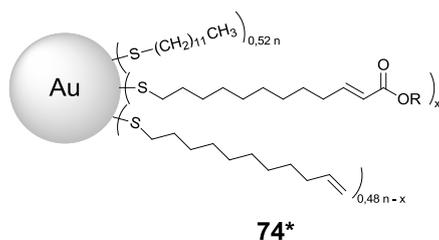
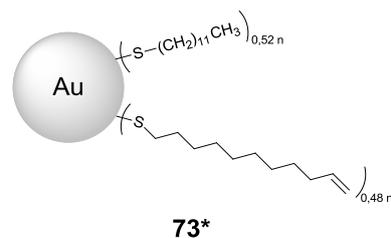
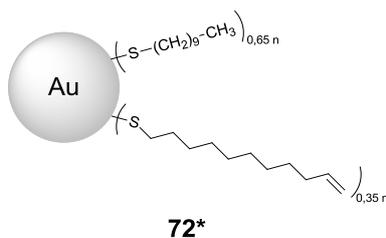
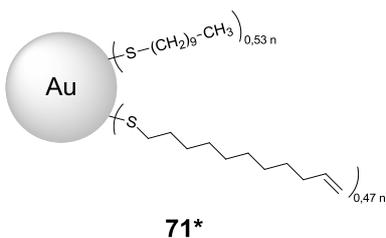
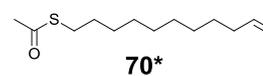
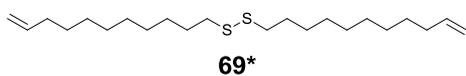
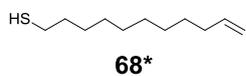
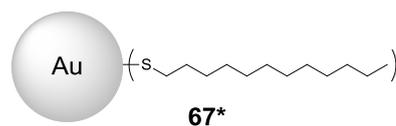
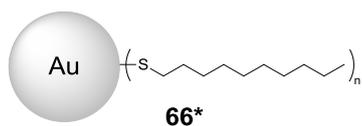


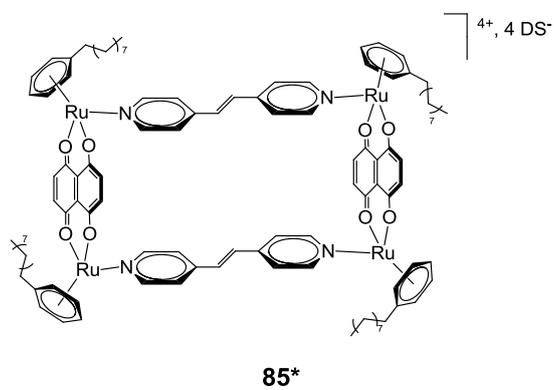
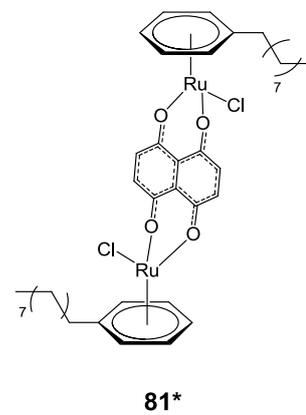
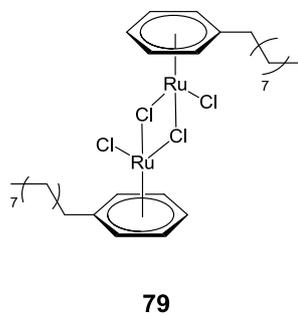
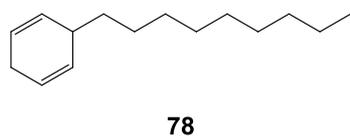
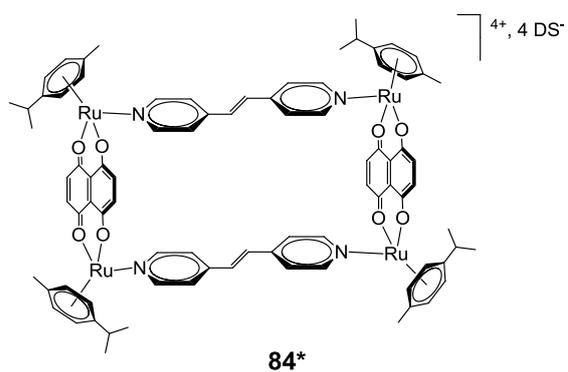
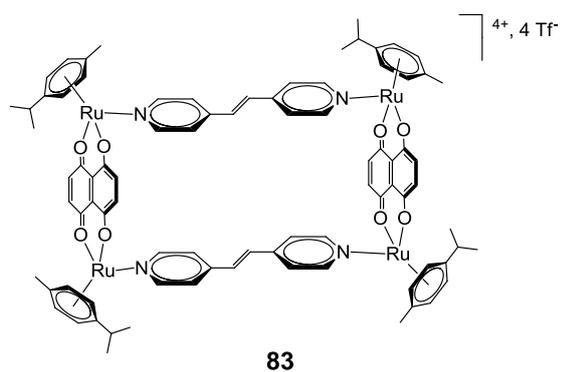
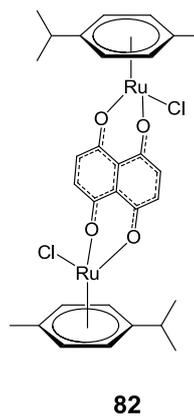
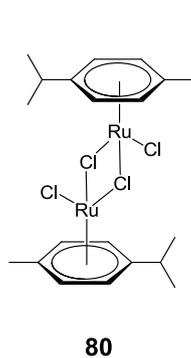
56*



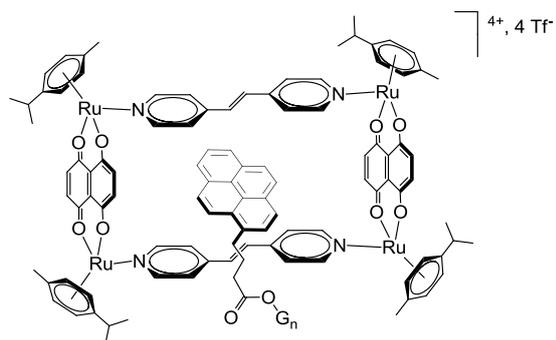
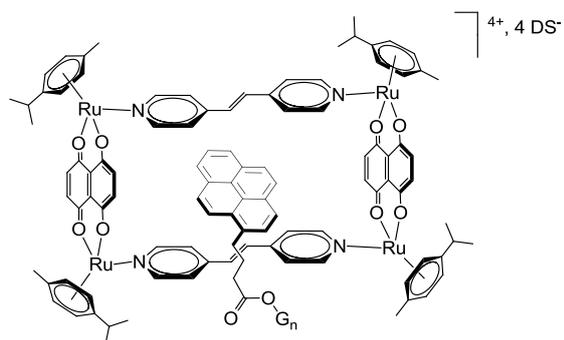
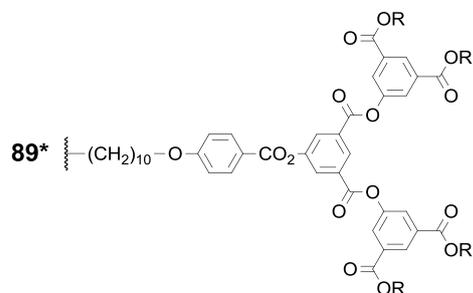
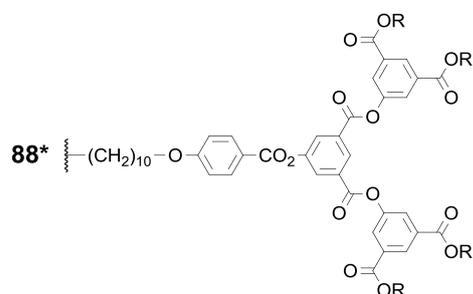
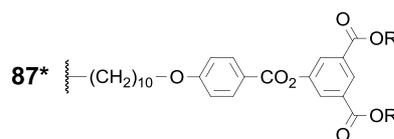
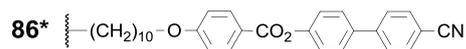
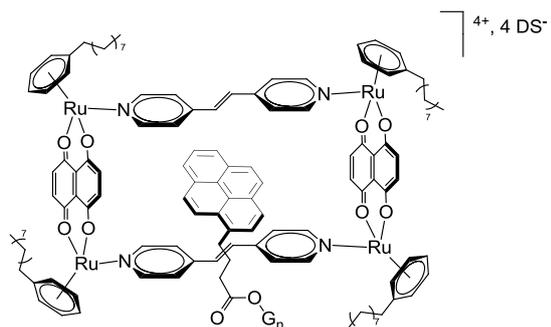
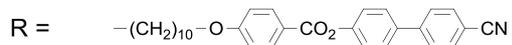
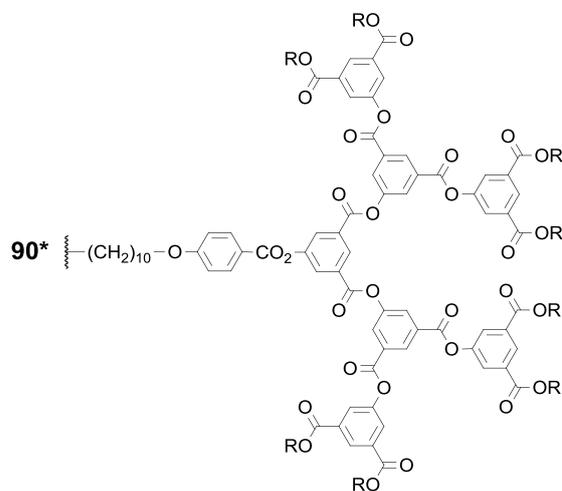
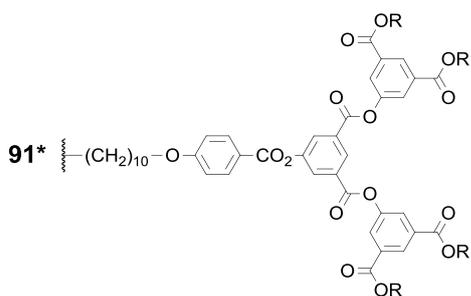
57*

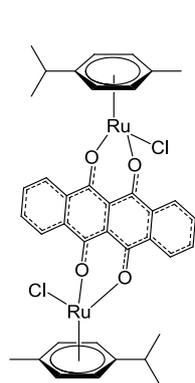




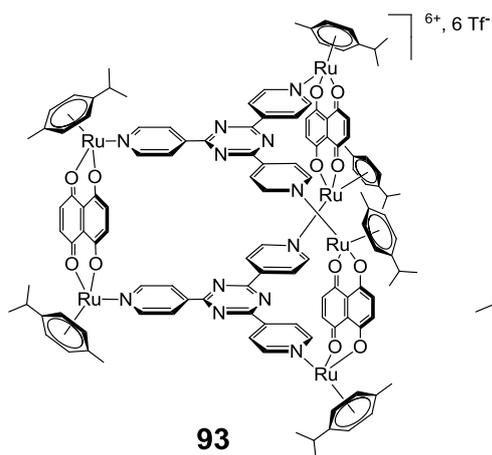


Tf⁻ : triflate
DS⁻ : dodecylsulfate

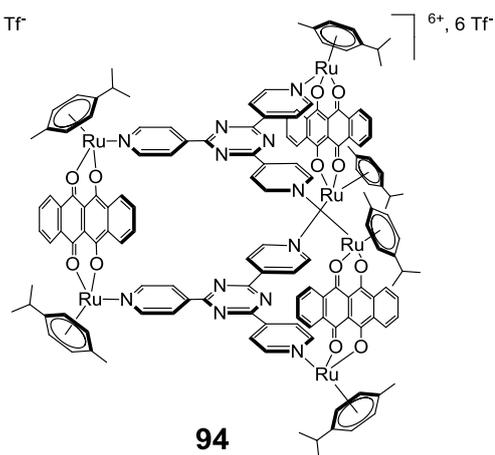

 $G_n =$

 $G_n =$

 $G_n =$




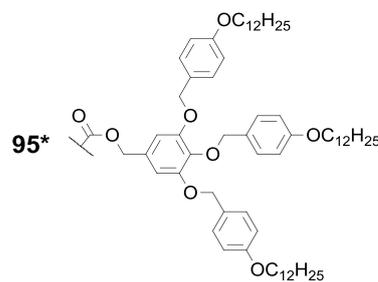
92



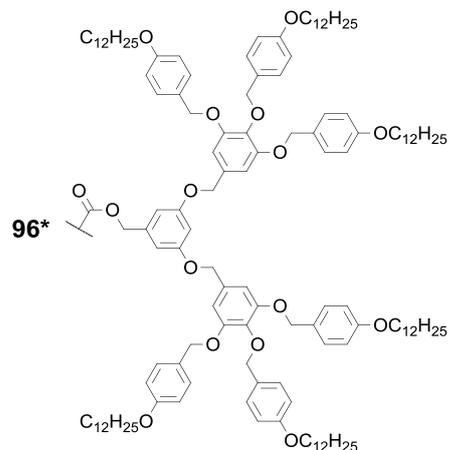
93



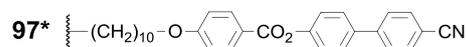
94



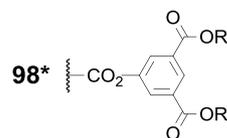
95*



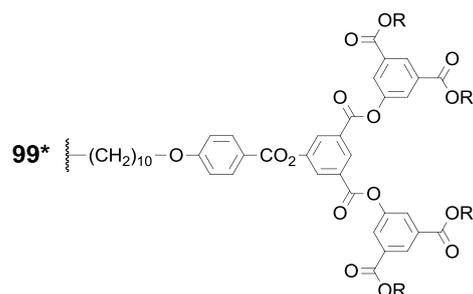
96*

G_n =

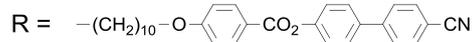
97*

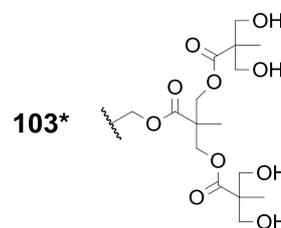
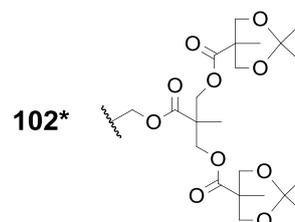
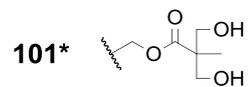
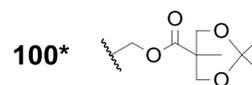
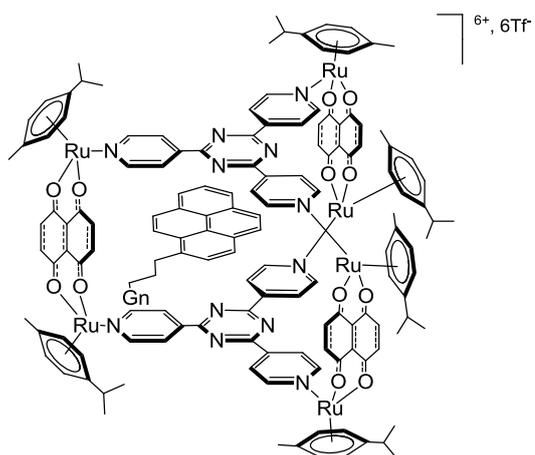


98*

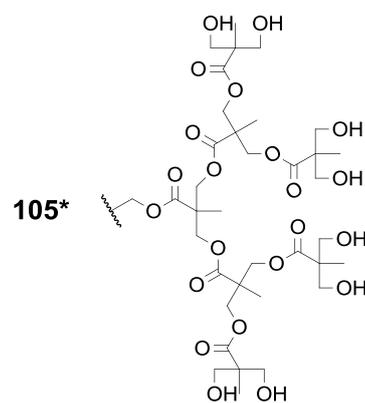
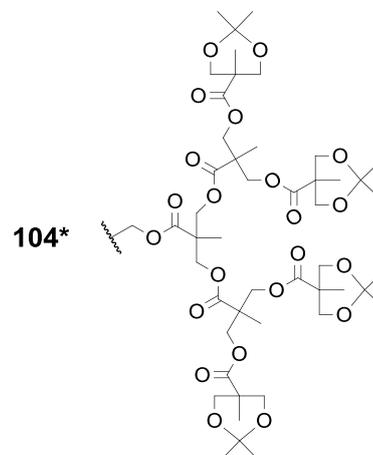


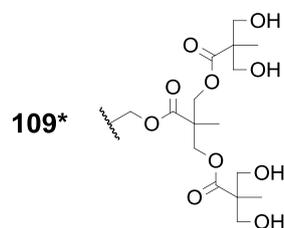
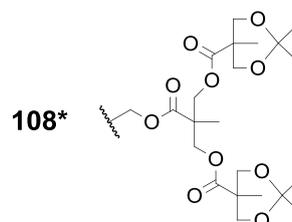
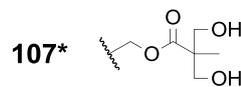
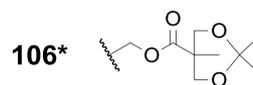
99*





$G_n =$





$G_n =$

