



**THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR  
STRASBOURG I**

Discipline : Sciences Chimiques

par Aurélie GUENET

**Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à  
anse : synthèse, étude et premiers pas vers le  
développement de machines moléculaires**

Soutenue publiquement le 4 Décembre 2007 devant la commission d'examen :

Prof. Edwin C. Constable (Université de Bâle, Suisse)

Prof. Roger Guillard (Université de Bourgogne, Dijon)

Dr. Jean-Pierre Sauvage (ULP, Strasbourg)

Prof. Mir Wais Hosseini (IUF, ULP, Strasbourg)

Dr. Ernest Graf (ULP, Strasbourg)

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Rapporteur interne

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse





**THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR  
STRASBOURG I**

Discipline : Sciences Chimiques

par Aurélie GUENET

**Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à  
anse : synthèse, étude et premiers pas vers le  
développement de machines moléculaires**

Soutenue publiquement le 4 Décembre 2007 devant la commission d'examen :

Prof. Edwin C. Constable (Université de Bâle, Suisse)

Prof. Roger Guillard (Université de Bourgogne, Dijon)

Dr. Jean-Pierre Sauvage (ULP, Strasbourg)

Prof. Mir Wais Hosseini (IUF, ULP, Strasbourg)

Dr. Ernest Graf (ULP, Strasbourg)

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Rapporteur interne

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse







*« What are the possibilities of small but movable machines?  
They may or may not be useful, but they surely would be fun to  
make. »*

Richard Feynman





# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie de Coordination Organique de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Je tiens à remercier le Professeur Mir Wais Hosseini pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir donnée l'opportunité de travailler sur un sujet passionnant. Je voudrais aussi remercier le Docteur Ernest Graf pour son accueil, sa constante disponibilité et sa patience, mais également pour tous les trucs et astuces de la paillasse qu'il m'a enseignés.

Je suis reconnaissante à Messieurs Edwin C. Constable, Jean-Pierre Sauvage et Roger Guilard pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail et au temps qu'ils y ont consacré.

Ce travail n'aurait pas abouti sans la contribution des personnes suivantes. Tout d'abord, merci à notre cristallographe, Nathalie Kyritsakas, qui a eu la patience de monter de petits cristaux et de résoudre les structures. Merci aussi pour toutes les pauses café/thé et ta spontanéité !

Merci également à toutes les personnes du Service Commun de RMN, Jean-Daniel Sauer et Maurice Coppe, Lionel Allouche et Roland Graff, pour leur constante disponibilité et leur patience pour répondre à toutes mes questions. J'aimerais également remercier Annie Marquis et Jack Harrowfield pour les discussions concernant les calculs de constantes de stabilité. J'ai aussi pu apprécier l'aide fournie par les services communs de microanalyses et de spectrométrie de masse.

Merci aussi aux permanents du labo : Stéphane Baudron pour tous les conseils et les nombreuses discussions que nous avons eues, Sylvie Ferlay, toujours de bons conseils pour mes enseignements, Véro, Jean-Marc, Aziz, Mo, Valérie, Françoise pour leurs contributions diverses. Et aux étudiants actuels : Claude qui a dépensé toute son énergie pendant son stage de maîtrise, Julien, le râleur professionnel quel que soit le sujet, Pierre, Fabrice, Aude, Catherine, Cristina, Elisabeth, Marina (un peu de renfort féminin !), Domingo, Thomas, Jérôme, Dmitry, Yusuke, Mei-Jin.

Sans oublier les anciens : Guillaume, le plus grand supporter du PSG, et Catherine, David, Fadi, Julien, Kevin, Philippe... et tous ceux que j'ai certainement oublié de citer.

Il y a aussi les externes au labo. Merci à Nathalie Ludwig avec qui j'ai eu le plaisir de travailler en TP de chimie organique et à l'ensemble des enseignants que j'ai côtoyé au cours de mon monitorat. Merci à Lida et toute son équipe du 6-7<sup>ème</sup> !

Enfin, je tiens à remercier mes parents, ma sœur, Delphine, mon (futur) beau-frère, Nicolas, pour leur soutien continu et leurs encouragements pendant ces trois années de thèse et bien avant aussi. Mais aussi merci à tous les autres membres de ma famille (Sergio & Co, Juanita, Luc, Serge, Annie...).

Un grand merci à Mathieu qui a assidûment suivi les progrès de la « mobylette » et qui m'a soutenu quand ça « n'avancait » pas.

## Abréviations

AE	Analyse élémentaire
ADP	Adénosine Diphosphate
ATP	Adénosine Triphosphate
Ar	Aryle
CPK	Corey-Pauling-Koltun
DHP	3,4-Dihdropyrane
dmf	Diméthylformamide
dmsO	Diméthylsulfoxyde
ES-MS	Spectrométrie de masse electrospray
éq	Equivalents
Maldi	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MS	Spectrométrie de masse
MonoPy	5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine
OEP	Octaéthylporphyrine
OTf	Triflate
Por	Porphyrine
PPTS	<i>para</i> -toluènesulfonate de pyridinium
Py	Pyridine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RT	Température Ambiante
TFA	Trifluoroacétate
THF	Tétrahydrofuranne
THP	Tétrahdropyrane
TPP	Tétraphénylporphyrine
TPyP	Tétra-(4-pyridyl)porphyrine
TTP	Tétratolylporphyrine



# Table des Matières

<b>Table des Matières .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Un exemple de moteur biologique : l'ATP synthase.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Machines moléculaires artificielles.....</b>	<b>10</b>
2. 1. Contrôler le mouvement dans des entités possédant un lien mécanique (unités entrelacées).....	11
2. 2. Contrôler le mouvement dans des entités moléculaires possédant une liaison covalente.....	17
2. 3. Contrôler le mouvement dans des complexes porphyriniques.....	21
<b>3. Conception générale du projet.....</b>	<b>25</b>
3. 1. Système final envisagé.....	25
3. 2. Description du portail moléculaire.....	30
<b>Chapitre I : Etude de la réactivité des charnières du portail .....</b>	<b>35</b>
<b>1. Généralités sur les porphyrines et les porphyrines d'étain.....</b>	<b>36</b>
1. 1. Généralités sur les porphyrines.....	36
1. 2. Généralités sur les porphyrines d'étain.....	42
<b>2. Synthèse des différentes métalloporphyrines .....</b>	<b>57</b>
2. 1. Synthèse des porphyrines.....	57
2. 2. Métallation des porphyrines.....	59
<b>3. Réactivité <i>vis-à-vis</i> de différents ligands .....</b>	<b>61</b>
3. 1. Objectifs et Choix des complexes modèles.....	61
3. 2. Complexes porphyriniques substitués par le 3-méthoxyphénol.....	62
3. 3. Complexes porphyriniques basés sur l'acide 3-méthoxybenzoïque.....	67
<b>4. Etude de la stabilité de la liaison Sn-O <i>vis-à-vis</i> de différents acides .....</b>	<b>70</b>
4. 1. Objectifs et Mode Opérateur.....	70
4. 2. Complexes comportant des ligands phénates comme ligands axiaux.....	72
4. 3. Complexes comportant des ligands carboxylates comme ligands axiaux.....	82
4. 4. Conclusions concernant la stabilité de la liaison Sn-O.....	89
<b>5. Obtention de réseaux basés sur des ligands dihydroxybenzènes.....</b>	<b>90</b>
5. 1. Mise au point bibliographique.....	90
5. 2. Réseaux obtenus avec des dihydroxybenzènes.....	92
<b>6. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>99</b>

## **Chapitre II : Portail Moléculaire constitué de deux sites de reconnaissance monodentates placés sur la charnière et l'anse ..... 103**

<b>1. Briques constitutives du portail moléculaire basé sur deux sites de coordination monodentates .....</b>	<b>104</b>
1. 1. Ligands Tétradentates : charnière du portail .....	104
1. 2. Ligands Bis-monodentates : anses du portail .....	105
<b>2. Synthèse des différentes anses.....</b>	<b>105</b>
2. 1. Schéma rétrosynthétique .....	105
2. 2. Synthèse du résorcinol monoprotégé .....	106
2. 3. Synthèse de l'anse non fonctionnalisée à base d'hexaéthylèneglycol .....	109
2. 4. Synthèse des deux anses comportant une station de reconnaissance .....	110
<b>3. Synthèse et propriétés de complexes modèles ne comportant aucun site de reconnaissance sur la charnière .....</b>	<b>112</b>
3. 1. Complexes ne comportant aucune station de reconnaissance .....	112
3. 2. Complexes comportant un site de reconnaissance sur l'anse uniquement.....	121
3. 3. Conclusions concernant les 3 complexes modèles (leçons à retenir).....	128
<b>4. Synthèse et étude de la dynamique du portail moléculaire .....</b>	<b>128</b>
4. 1. Synthèse du portail : anse et charnière fonctionnalisées .....	129
4. 2. Fonctionnement du portail .....	130
4. 3. Etude de la dynamique du portail en l'absence de stimuli extérieurs.....	130
4. 4. Etude du comportement du portail en présence de sels d'argent .....	136
<b>5. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>145</b>

## **Chapitre III : Portail Moléculaire constitué d'un site de reconnaissance monodentate sur la charnière et d'un site tridentate sur l'anse..... 149**

<b>1. Briques constitutives du portail moléculaire basé sur un site dynamique monodentate et un site de reconnaissance tridentate.....</b>	<b>150</b>
1. 1. Charnière du portail.....	150
1. 2. Anses du portail.....	150
<b>2. Introduction bibliographique sur les systèmes étudiés basés sur des fonctions amides.....</b>	<b>151</b>
2. 1. Systèmes mettant en jeu la coordination du palladium entre deux unités entrelacées .....	151
2. 2. Systèmes mettant en jeu des liaisons hydrogène entre deux unités entrelacées et pouvant induire un mouvement.....	154
2. 3. Objectifs .....	157
<b>3. Synthèse des différentes anses et étude de leur complexation au palladium .....</b>	<b>158</b>

3. 1.	Schéma rétrosynthétique .....	158
3. 2.	Synthèse de l'anse dérivée d'une chaîne diéthylèneglycol DiAmide .....	159
3. 3.	Synthèse de l'anse dérivée d'une chaîne triéthylèneglycol TriAmide.....	160
3. 4.	Etude de la coordination du palladium aux différentes anses.....	161
<b>4.</b>	<b>Synthèse des portails moléculaires et étude de leurs dynamiques en absence et en présence de stimuli .....</b>	<b>165</b>
4. 1.	Complexes modèles basés sur la charnière TPyPSn(OH) <sub>2</sub> .....	165
4. 2.	Complexes possédant un site de reconnaissance sur la charnière.....	168
4. 3.	Etude de la dynamique des portails en absence de stimuli extérieurs.....	169
4. 4.	Coordination du palladium sur le portail MonoPySn(TriAmide) : synthèse et étude par spectroscopie RMN .....	173
<b>5.</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>180</b>
	<b>Conclusion Générale et Perspectives .....</b>	<b>185</b>
	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>191</b>
	<b>Solvants et appareillages.....</b>	<b>191</b>
	<b>Synthèse des Porphyrines .....</b>	<b>193</b>
	<b>Méallation des Porphyrines .....</b>	<b>194</b>
	<b>Porphyries substituées par le 3-méthoxyphénol.....</b>	<b>198</b>
	<b>Porphyries substituées par l'acide 3-méthoxybenzoïque .....</b>	<b>200</b>
	<b>Synthèse des réseaux à base de dihydroxybenzène .....</b>	<b>202</b>
	<b>Synthèse du résorcinol protégé .....</b>	<b>204</b>
	<b>Synthèse de l'anse HexaGly.....</b>	<b>206</b>
	<b>Synthèse des anses DiGly et TriGly .....</b>	<b>208</b>
	<b>Synthèse des portails moléculaires basés sur deux sites monodentates.....</b>	<b>218</b>
	<b>Synthèse de l'anse DiAmide .....</b>	<b>224</b>
	<b>Synthèse de l'anse TriAmide.....</b>	<b>227</b>
	<b>Synthèse des complexes de Palladium .....</b>	<b>231</b>
	<b>Synthèse des portails moléculaires basés sur un site monodentate et un site tridentate</b>	<b>234</b>
	<b>Données cristallographiques.....</b>	<b>239</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>253</b>
	<b>Publications .....</b>	<b>258</b>





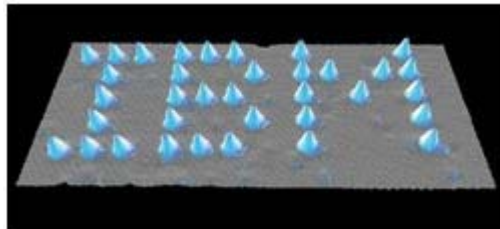
## **Introduction Générale**



# Introduction Générale

En 1959, lors de la réunion annuelle de la société américaine de physique, Richard Feynman donne une conférence intitulée « There is plenty of room at the bottom ». <sup>1</sup> Il pose alors les premiers concepts de ce qui deviendra le domaine des nanotechnologies en postulant qu'une ingénierie à l'échelle atomique est possible sans bouleverser les lois fondamentales de la physique. Il suggère en premier lieu que des machines ordinaires puissent être capables de fabriquer des machines plus petites, elles-mêmes capables de fabriquer des machines encore plus petites... Ainsi, il serait possible de fabriquer des objets de très petite taille tels qu'un ordinateur microscopique ou une automobile. Puis, son argumentation évolue pour poser la question finale suivante : peut-on manipuler les atomes un à un au gré de ses envies.

Ces propos novateurs se sont révélés réalisables lorsque le microscope à effet tunnel, la « machine de Feynman », a été inventé en 1981. Huit ans après son invention, deux chercheurs d'IBM ont écrit le nom de leur entreprise sur une surface. <sup>2</sup> Ils ont ainsi montré que le microscope à effet tunnel pouvait être utilisé pour manipuler la position individuelle des atomes.



**Figure 1** : En 1989, Donald Eigler et Erhard Schweizer ont utilisé une pointe STM pour écrire le mot IBM avec des atomes de xénon déposés sur une surface de nickel.

L'approche du chimiste pour fabriquer des dispositifs très petits, manipulables et contrôlables, dénommés machines moléculaires, s'est révélée différente de celle des physiciens. Elle consiste à utiliser des composés nanométriques, les molécules, pour réaliser des assemblages nanométriques possédant des propriétés nouvelles. Mais, qu'entend-on par machine moléculaire ?

Balzani, Stoddart *et al* ont proposé la définition suivante : « Une machine moléculaire est un assemblage d'un nombre discret de composants moléculaires conçu pour accomplir un

*mouvement mécanique contrôlé de grande amplitude en réponse à des stimuli extérieurs appropriés.* »<sup>3</sup> Les caractéristiques principales d'une machine moléculaire sont les suivantes :

- Le type de mouvements effectués (rotation, translation).
- Le type d'énergie utilisée pour induire ce mouvement (chimique, thermique, photochimique...).
- La réversibilité et le contrôle de ces mouvements.

De nombreux travaux se sont orientés vers la synthèse de telles machines ces vingt dernières années à partir de systèmes très variés.

## **1. Un exemple de moteur biologique : l'ATP synthase**

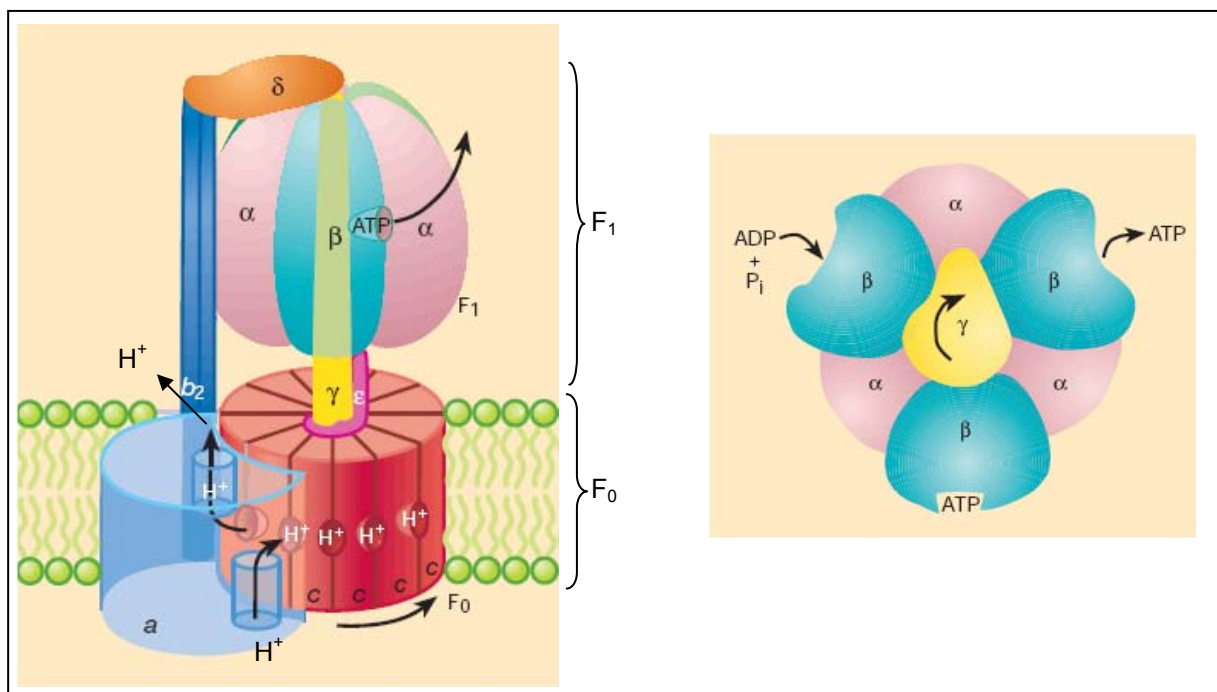
Avant de détailler le fonctionnement de quelques machines artificielles, il faut souligner que le concept de machines moléculaires n'est pas nouveau. De nombreux processus biologiques font intervenir des moteurs moléculaires extrêmement sophistiqués.<sup>4-6</sup> La plupart de ces moteurs convertissent l'énergie chimique résultant de l'hydrolyse de l'ATP en un mouvement translationnel ou rotatif. Le contrôle de multiples fonctions biologiques est assuré au travers de ces mouvements. Ainsi, la myosine est un moteur de type translationnel qui, par son déplacement le long de filaments d'actine, induit la contraction ou le relâchement des muscles striés. Une autre protéine, la kinésine, est capable de se déplacer le long des microtubules en présence d'ATP pour assurer, entre autres, le transport intracellulaire des organelles. Le fonctionnement de l'ATP Synthase, un moteur biologique de type rotatif, mérite d'être détaillé.

Cette enzyme catalyse la formation d'ATP à partir de l'ADP et du phosphate inorganique ( $P_i$ ). Elle utilise comme énergie le gradient en concentration de protons existant de part et d'autre de la membrane mitochondriale où l'enzyme se situe. Une fois formée, l'ATP peut à nouveau être transformée en ADP et phosphate inorganique libérant une énergie chimique utilisée dans de nombreux processus métaboliques tels que la contraction des muscles, le fonctionnement des nerfs et du cerveau...

Pour comprendre le fonctionnement complexe de cette enzyme, il est nécessaire de se pencher sur sa structure (Figure 2). Elle se compose de deux domaines  $F_0$  et  $F_1$ , étant eux-mêmes un assemblage de protéines. La partie  $F_1$  est hydrophile et se situe à l'intérieur de la mitochondrie au dessus de la partie  $F_0$ . Cette dernière est logée dans la membrane phospholipidique. On distingue un rotor constitué de l'ensemble  $\gamma$ ,  $\epsilon$  et  $c_{12}$  et une partie stator

formée des autres sous-unités. La formation de l'ATP est directement liée à la rotation des sous-unités  $\gamma$  et  $c_{12}$  qui induit un changement conformationnel des sous-unités  $\beta$ . Ces changements conformationnels permettent ensuite de catalyser la réaction de formation de l'ATP.

Le mécanisme qui permet la rotation des sous-unités  $\gamma$  et  $c_{12}$  est lié à la différence de concentration en protons de part et d'autre de la membrane. Ces derniers situés à l'extérieur de la membrane empruntent un passage hydrophile pour pénétrer à l'intérieur de la mitochondrie. Le transport des protons de la face extérieure de la membrane vers la face intérieure induit la rotation des sous-unités  $c_{12}$ . Les protéines  $c_{12}$  et  $\gamma$  étant solidaires, l'axe  $\gamma$  décrit un mouvement rotatif. Pour résumer, le simple gradient en concentration de protons est suffisant pour produire l'énergie mécanique nécessaire à la rotation des protéines  $c_{12}$  et  $\gamma$ .



**Figure 2 :** Modèle de l'ATP synthase de la bactérie *Escherichia coli*. L'enzyme est constituée de deux parties  $F_0$  (composée des sous-unités a, b et c) et  $F_1$  (composée des sous-unités  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$  et  $\gamma$ ). Le schéma de droite met en évidence la façon dont la rotation de la sous unité  $\gamma$  induit les changements de conformation des sous-unités  $\beta$ .

Ces changements conformationnels expliquent la formation ou l'hydrolyse de l'ATP.<sup>7</sup>

De par son emplacement au centre de la cavité formée par les six sous-unités  $\alpha$  et  $\beta$ , la rotation de l'axe  $\gamma$  provoque des changements conformationnels au niveau de ces six sous-unités. Les trois sites catalytiques responsables de la formation ou de l'hydrolyse de l'ATP sont les sous-unités  $\beta$ . Ces trois sous-unités adoptent alternativement trois conformations différentes associées aux différentes étapes de la réaction : la fixation du substrat (ADP et  $P_i$ ),

la formation de l'ATP puis la libération de l'ATP. L'énergie mécanique permettant la rotation de l'axe  $\gamma$  est à son tour transformée en énergie chimique pour catalyser la formation de la liaison phosphore-oxygène des molécules d'ATP.

Finalement, une rotation complète de l'ensemble  $c_{12}-\gamma$  permet de produire trois molécules d'ATP, l'ATP synthase est ainsi capable de former plus de 100 molécules d'ATP par seconde. De plus, le fonctionnement de cette enzyme est réversible et permet l'hydrolyse de l'ATP.

Le mécanisme de fonctionnement de cette enzyme a pu être démontré ces dernières années grâce à la détermination de la structure cristallographique de la sous-unité  $F_1$ <sup>8</sup> et au moyen d'expériences de fluorescence montrant la rotation de l'axe  $\gamma$  et celle des sous-unités  $c_{12}$ .<sup>9, 10</sup>

La nature a ainsi atteint un degré de sophistication très élevé que le chimiste est encore loin de maîtriser.

## **2. Machines moléculaires artificielles**

Nous allons à présent exposer quelques exemples de machines artificielles synthétisées au cours de ces dernières années. Deux grandes catégories de machines peuvent être distinguées, celles impliquant des molécules « classiques », où des changements conformationnels ou configurationnels sont impliqués, et celles composées de deux ou plusieurs sous-unités entrelacées.

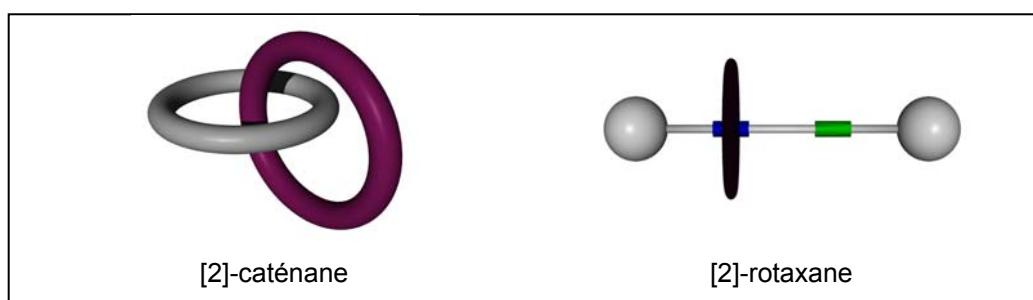
Comme l'objectif de notre étude a été la synthèse et l'étude d'un moteur de type rotatif construit autour d'une porphyrine, nous présenterons des exemples de telles machines mettant en jeu essentiellement des isomérisations de liaisons ou des rotations autour de liaisons covalentes. Enfin, nous nous attacherons à détailler quelques systèmes construits autour d'unités porphyriniques.

Les exemples présentés ici ne sont pas chronologiques et leur liste n'est en aucun cas exhaustive. Les différentes revues parues ces dernières années offrent un aperçu plus large des nombreux systèmes qui sont développés.<sup>3, 11-16</sup>

## 2. 1. Contrôler le mouvement dans des entités possédant un lien mécanique (unités entrelacées).

L'utilisation des caténanes et rotaxanes a suscité beaucoup d'intérêt en tant qu'unités élémentaires pour la synthèse de machines moléculaires.

Un caténane est un système composé d'anneaux entrelacés. Le terme [2]-caténane signifie que le système est constitué de deux anneaux. Un [2]-rotaxane est formé d'un anneau enfilé autour d'un axe dont les deux extrémités comportent des groupements volumineux. Ceux-ci empêchent le défilage de l'anneau (Figure 3).



**Figure 3 :** Représentation schématique d'un [2]-caténane et d'un [2]-rotaxane.

Les [2]-rotaxanes suscitent un grand intérêt car ils permettent de réaliser des mouvements proches de ceux observés dans les moteurs biologiques tels que la kinésine ou la myosine. L'anneau peut se déplacer en effectuant un mouvement de translation d'un site d'interaction (bleu) à un autre site d'interaction (vert). Ces mouvements peuvent alors être considérés comme la translation d'une navette (l'anneau) entre deux stations constituées de sites d'interaction.

De nombreux systèmes basés sur ces entités, les rotaxanes et les caténanes, ont été décrits notamment par les groupes de J.-P. Sauvage, J.F. Stoddart, et D. A. Leigh. Quelques systèmes élaborés par le groupe de D. A. Leigh seront décrits dans le chapitre 3.

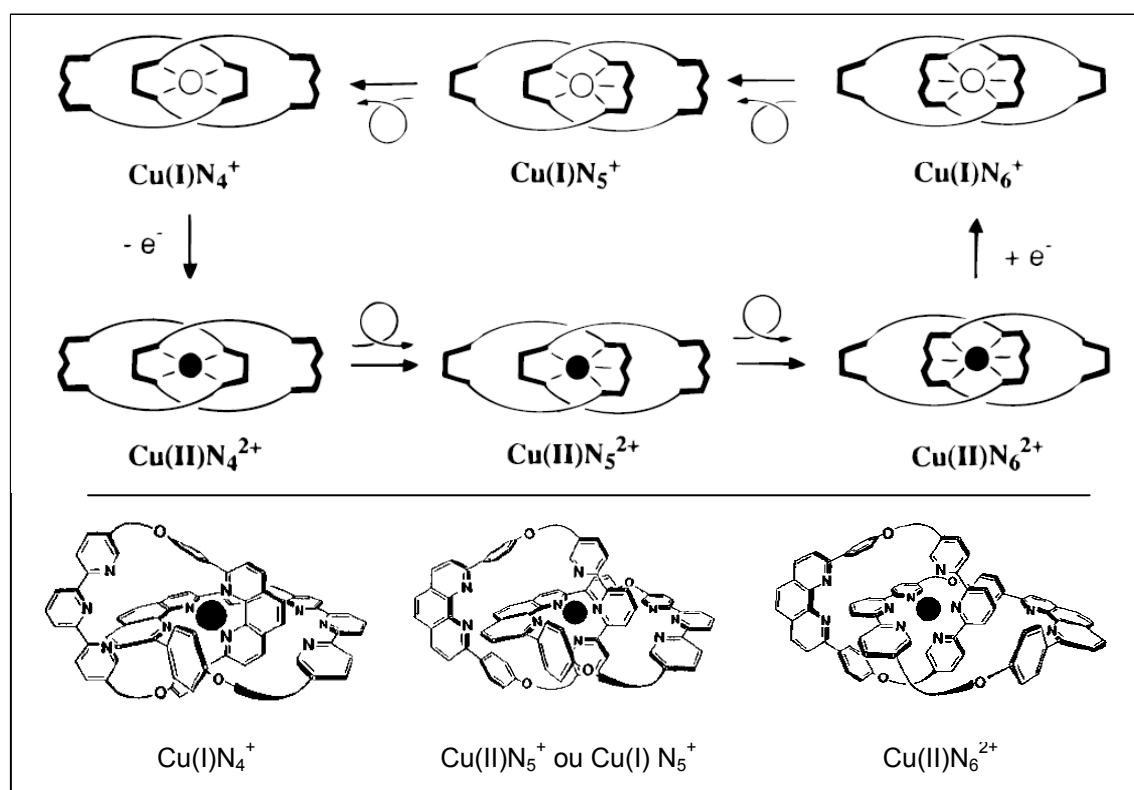
### 2. 1. 1. Un caténane capable d'un mouvement directionnel induit par un processus rédox

Pour induire le mouvement relatif de deux anneaux dans un [2]-caténane, il est possible de mettre à profit les propriétés de coordination d'un métal et les différentes géométries que celui-ci adopte en fonction de son degré d'oxydation. De cette façon, le groupe de J.-P. Sauvage a synthétisé un [2]-caténane de cuivre capable de décrire un mouvement directionnel

selon le degré d'oxydation du cuivre et sa géométrie préférentielle de coordination (Figure 4).<sup>17</sup>

Chaque anneau comporte un site bidentate, une phénanthroline symbolisée par un U, et un site tridentate, une terpyridine symbolisée par un W. La présence des ces deux sites bidentate et tridentate ainsi que l'utilisation de réactions d'oxydation et de réduction du cuivre coordonné à ces sites d'interaction provoque le mouvement d'un anneau par rapport à l'autre.

En effet, la géométrie préférentielle de coordination adoptée par le cuivre dépend de son degré d'oxydation. De plus, la stabilité des complexes de cuivre (I) en fonction de leur nombre de coordination est inversée par rapport à celle des complexes de cuivre (II). Ainsi, un complexe de cuivre (I) adopte préférentiellement une géométrie tétraédrique alors que son analogue au degré d'oxydation +(II) préfère être pentacoordiné ou hexacoordiné.



**Figure 4 :** [2]-catenane présentant trois géométries de coordination du cuivre différentes. Le schéma du haut représente les mouvements des deux anneaux induits par oxydation et réduction du catenane. La structure des trois complexes formés est représentée en dessous.<sup>17</sup>

Dans le complexe de cuivre (I)  $\text{Cu(I)N}_4^+$ , le cuivre est coordonné aux deux unités phénanthroline et adopte la géométrie tétraédrique habituelle pour un cuivre au degré d'oxydation +(I). Une réaction d'oxydation du cuivre produit le complexe de cuivre  $\text{Cu(II)N}_4^{2+}$  qui est peu stable. Ceci déclenche le mouvement d'un anneau pour former l'intermédiaire pentacoordiné  $\text{Cu(II)N}_5^{2+}$ , par coordination d'une terpyridine, puis la rotation



du deuxième anneau pour aboutir au complexe hexacoordiné de cuivre (II)  $\text{Cu(II)N}_6^{2+}$  entouré de deux terpyridines.

Le processus est complètement réversible : en réduisant le complexe  $\text{Cu(II)N}_6^{2+}$ , il y a à nouveau rotation des deux anneaux en passant par le même intermédiaire pentacoordiné et en reformant le complexe initial.

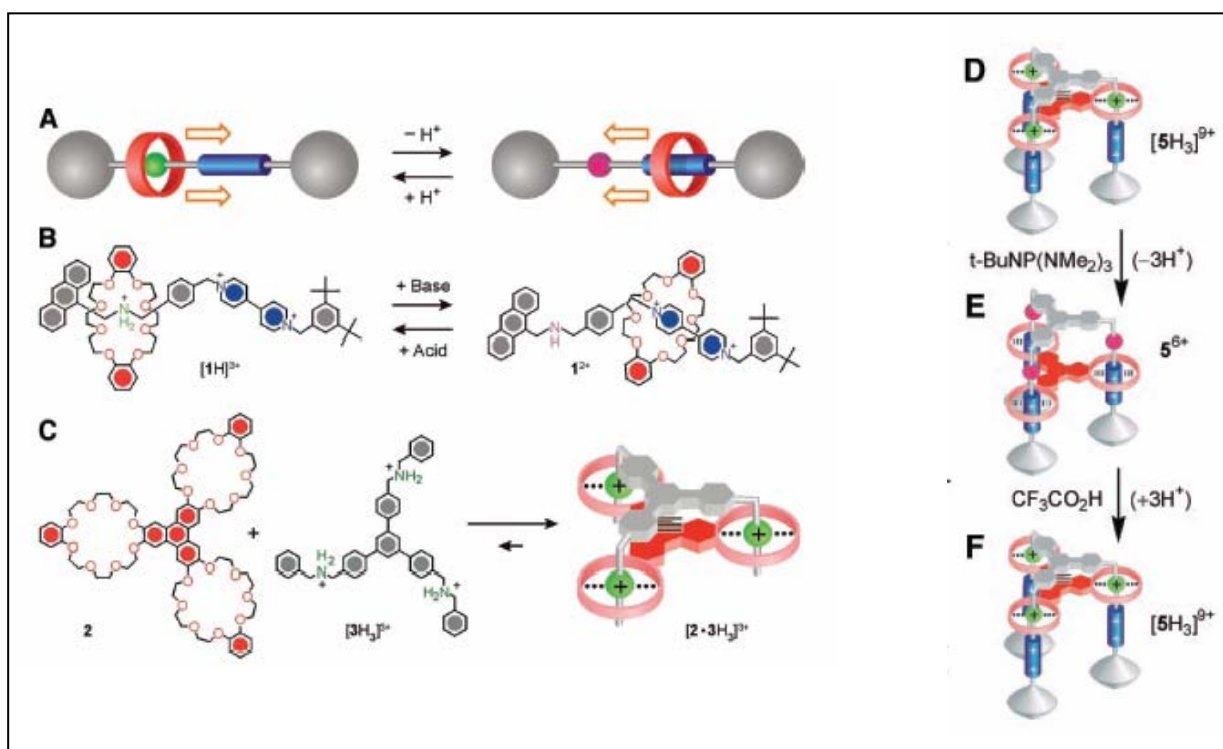
Ces mouvements ont été mis en évidence par des mesures électrochimiques et par spectroscopie UV/Visible.

## 2. 1. 2. Un ascenseur moléculaire construit autour de trois rotaxanes.

L'utilisation de rotaxanes permet d'envisager des entités possédant deux stations différentes (symbolisées par une sphère et un cylindre sur la Figure 5A). De cette manière un mouvement de va-et-vient peut être réalisé. En élargissant ce concept, le groupe de Stoddart a réalisé la synthèse d'un ascenseur moléculaire (Figure 5).<sup>18</sup>

La conception de cet ascenseur moléculaire repose sur le fonctionnement du [2]-rotaxane schématisé sur la Figure 5B. Analysons tout d'abord le fonctionnement de ce rotaxane simple. L'affinité différenciée d'un ligand éther-couronne, l'anneau du rotaxane, pour deux stations, l'une étant constituée d'un groupement bipyridinium et l'autre d'un groupement dialkylamine, permet d'induire un mouvement translationnel. Une variation de pH a pour conséquence de protoner ou non le groupement dialkylamine. Si celui-ci est protoné, des liaisons hydrogène fortes se forment avec l'anneau qui réside alors autour de cette station. L'ajout de base dans le milieu entraîne la déprotonation de l'ammonium et supprime les liaisons hydrogène. L'anneau se déplace alors vers la station bipyridinium. Ainsi, le mouvement de translation de l'anneau d'une station à l'autre s'établit par simple modulation du pH de la solution.

L'architecture de l'ascenseur est représentée sur la Figure 5C. La partie mobile consiste en trois anneaux reliés entre eux par des groupements aromatiques. La partie fixe de cet ascenseur est composée de trois pattes, chacune correspondant au fil du [2]-rotaxane décrit précédemment. Les extrémités de ces pattes sont d'une part des groupements volumineux empêchant par la suite le désenfilage des anneaux et d'autre part une plateforme composée de groupements aromatiques. Le mouvement de translation observé avec le rotaxane simple est à nouveau possible avec cet ascenseur. Un ajout de base ou d'acide entraîne la descente ou la montée des trois anneaux. Ces processus sont réversibles.



**Figure 5 :** Ascenseur moléculaire : trois anneaux liés entre eux peuvent monter ou descendre le long de l'axe du rotaxane. Les mouvements de translation de ces anneaux correspondent à une affinité différenciée des anneaux pour les stations selon le pH.<sup>18</sup> Le schéma **A** représente un mouvement translationnel d'un anneau le long de l'axe d'un rotaxane. Le schéma **B** montre l'affinité relative de l'ether-couronne pour le site bipyridinium (bleu) ou ammonium (vert) selon le pH de la solution. Le schéma **C** met en avant le deuxième étage du futur ascenseur (sphère verte quand l'atome d'azote est protoné). Le premier étage est constitué de la station bipyridinium (rectangle bleu). Le changement de pH induit un mouvement de bas en haut et inversement du tri-anneau.

Ces mouvements peuvent être mis en évidence par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , par spectroscopie d'absorption et d'émission et par des mesures électrochimiques.

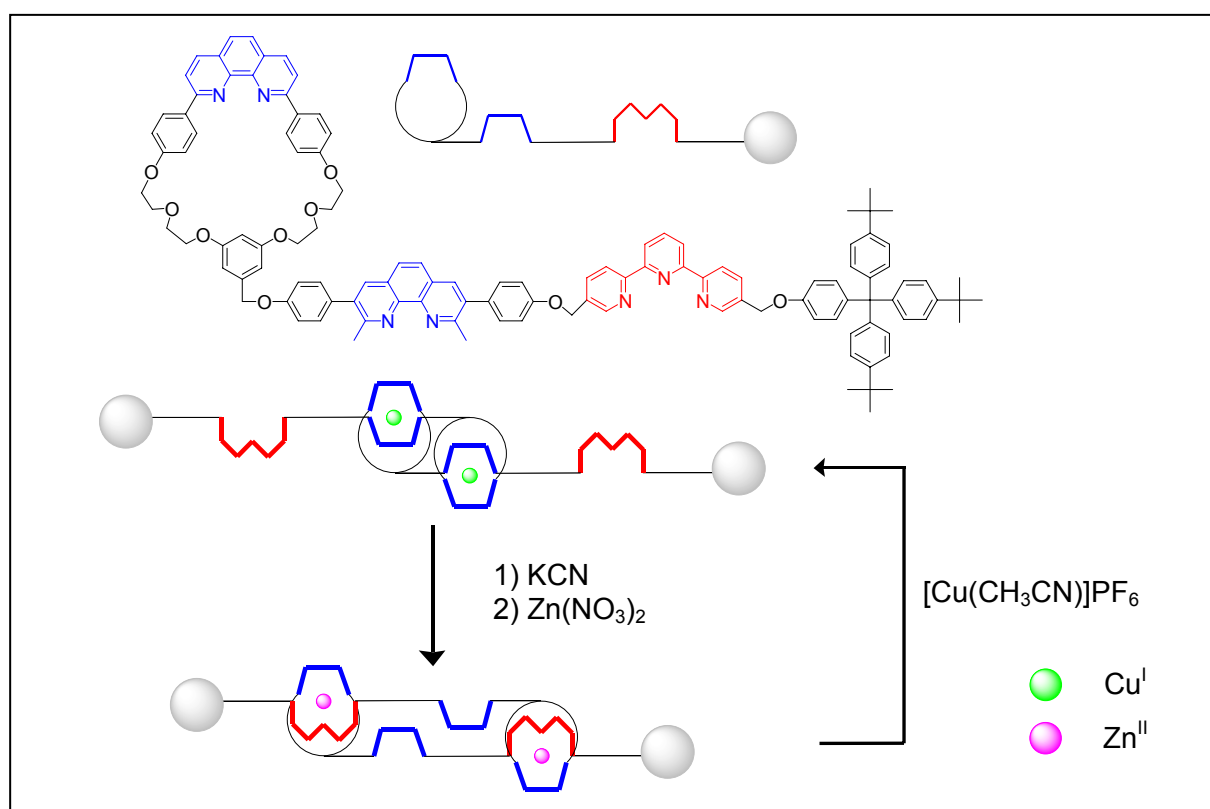
### 2. 1. 3. Modèles de muscles artificiels.

La nature est une source d'inspiration pour le chimiste et l'imiter est un défi très stimulant. Deux équipes ont ainsi réussi à simuler le comportement d'un muscle en contractant ou relâchant des « muscles moléculaires ».

Le groupe de J.-P. Sauvage a récemment synthétisé un dimère de rotaxane capable d'effectuer des mouvements de contraction et de relâchement.<sup>19, 20</sup> Celui-ci est constitué de deux monomères identiques (Figure 6) : chaque monomère est formé d'un macrocycle contenant un ligand bidentate et d'un fil contenant un ligand bidentate et un ligand tridentate.

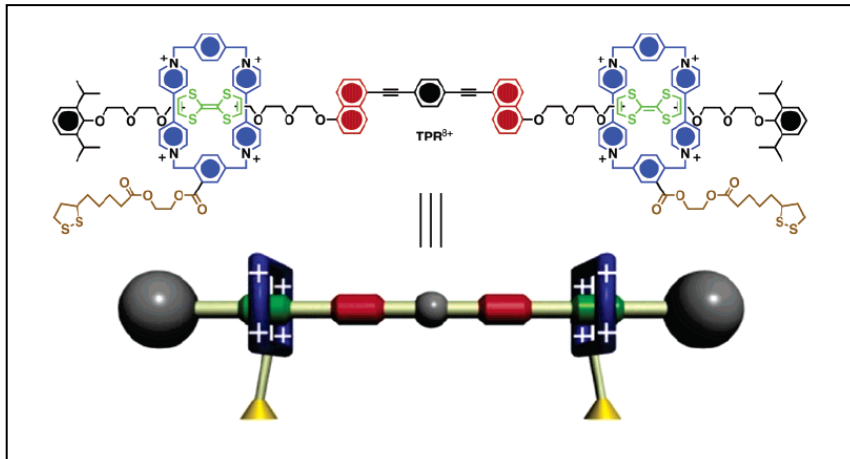
La contraction et le relâchement de ce dimère de rotaxane sont induits par un stimulus chimique dû à un échange de centres métalliques. La forme relâchée du muscle artificiel est obtenue au travers de la formation du complexe de cuivre (I) tétracoordiné. La démétallation du muscle suivie de sa remétallation avec un sel de zinc permet d'obtenir le dimère sous sa forme contractée, le zinc étant pentacoordiné.

Des estimations à l'aide de modèles CPK montrent que le muscle a une longueur de 65 Å sous sa forme contractée et de 85 Å sous sa forme relâchée.



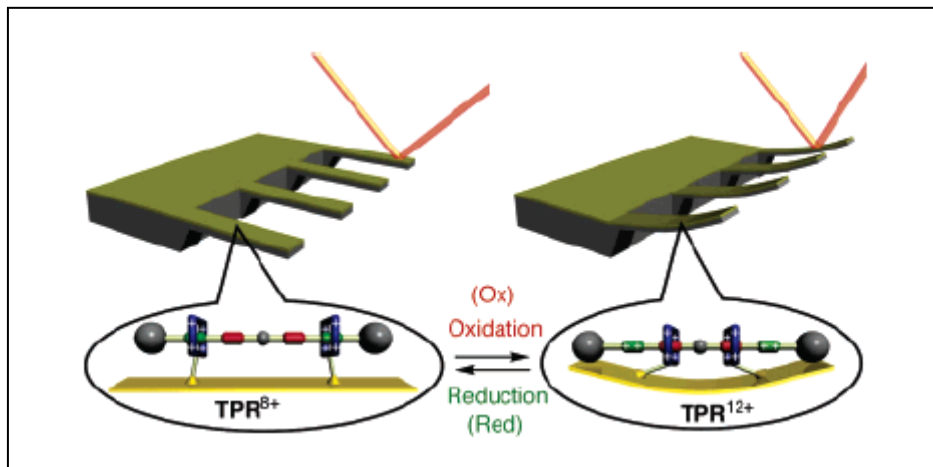
**Figure 6 :** Structure chimique du monomère de rotaxane et mise en évidence du mouvement de contraction et relâchement du muscle artificiel moléculaire. <sup>19, 20</sup>

Le groupe de J. F. Stoddart a synthétisé un muscle artificiel par une approche différente mais reposant aussi sur l'utilisation de rotaxanes. <sup>21</sup> Leur système est composé de [3]-rotaxanes symétriques possédant deux anneaux et quatre stations situées sur le fil du rotaxane. Les anneaux sont fonctionnalisés à l'aide de groupements disulfures permettant par la suite d'ancrer ces rotaxanes sur des surfaces recouvertes d'une couche d'or (Figure 7).



**Figure 7 :** [3]-rotaxane comportant deux anneaux ainsi que quatre stations situées sur le fil du rotaxane. <sup>21</sup>

Le mouvement de translation des anneaux, des groupements cyclobis(paraquat-*p*-phénylène), est induit par l'oxydation des groupements tétrathiafulvalènes (station verte). Les anneaux se déplacent alors de la station verte vers la station rouge pour minimiser les répulsions électrostatiques.



**Figure 8 :** Muscle artificiel basé sur des [3]-rotaxanes déposés sur une surface. L'oxydation et la réduction de la station verte induisent la contraction et le relâchement du muscle. Ces mouvements provoquent la déformation des pattes. <sup>21</sup>

En déposant ces rotaxanes sur des surfaces recouvertes d'une couche d'or (Figure 8), la translation des anneaux entraîne des mouvements mécaniques de grande amplitude des différentes pattes à l'extrémité de la surface après l'ajout d'oxydants ou de réducteurs. Les mouvements de contraction et de relâchement du muscle sont réversibles et induisent la déformation de la surface.

## 2. 2. Contrôler le mouvement dans des entités moléculaires possédant une liaison covalente.

Nous allons décrire dans cette partie quelques systèmes présentant des mouvements de rotation autour de liaisons covalentes simple ou double et d'une liaison organométallique.

### 2. 2. 1. Mouvement de rotation autour d'une liaison simple.

La proximité de substituants volumineux au sein d'une molécule peut bloquer ou gêner la rotation autour de liaisons simples, comme c'est le cas par exemple des biphényles substitués. D'autres molécules, dénommées engrenages, présentant ces propriétés de rotation ralentie ont été étudiées.<sup>13</sup>

Par ce principe, le groupe de T.R. Kelly a mis au point un système capable de réaliser un mouvement de rotation de 120° unidirectionnel autour d'une liaison simple carbone-carbone en utilisant des unités triptycènes (Figure 9).

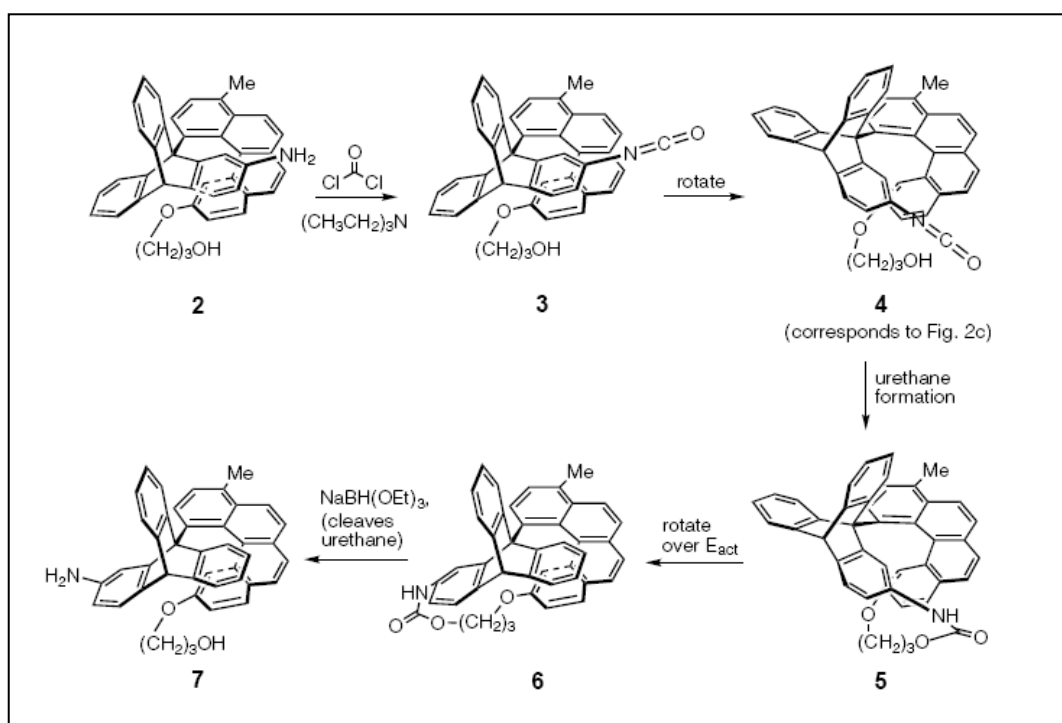


Figure 9 : Rotation de 120° de la partie triptycène en réponse à un stimulus chimique.<sup>22</sup>

La molécule considérée est formée de deux sous-unités, une unité triptycène et une unité hélicène. Cette dernière gêne la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone reliant les deux sous-unités sans la bloquer totalement. La sous-unité triptycène est substituée par un

groupement amine. Trois conformations stables sont observées, les plus stables étant les conformations **2** et **7** représentées sur la figure ci-dessus.

En introduisant du phosgène, celui-ci réagit avec l'amine portée par le groupement triptycène pour former un isocyanate. La sous-unité triptycène effectue alors une rotation pour que le groupement isocyanate puisse réagir avec le groupement hydroxypropyl situé sur la sous-unité helicène. La formation de l'uréthane mène à une conformation d'énergie relativement élevée qui, sous l'effet de l'agitation thermique, adopte une conformation moins tendue (composé **6** sur la Figure 9). Enfin, la rupture de la liaison azote-carbone permet d'obtenir le composé **7**.

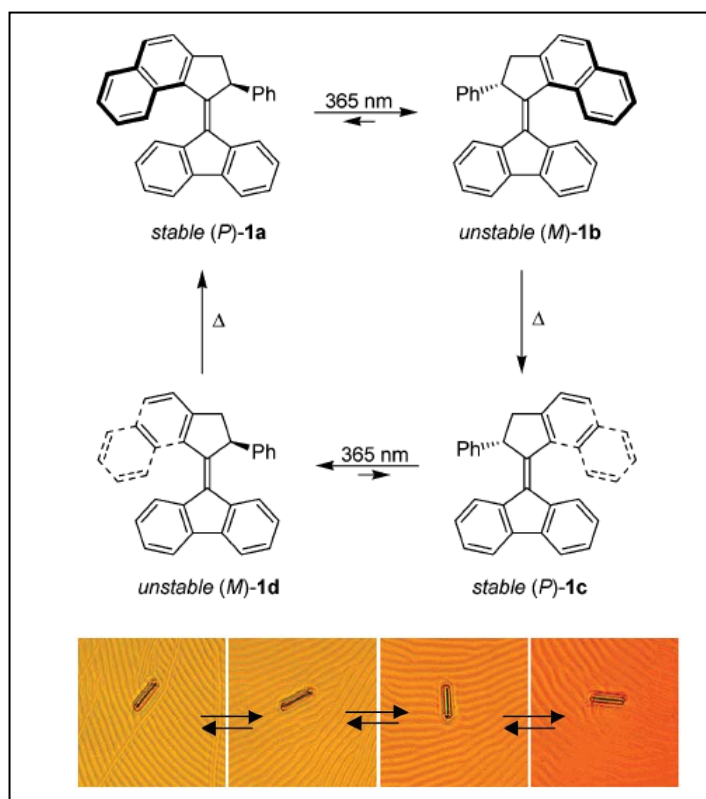
Après avoir décrit le prototype d'un moteur accomplissant une rotation de 120°, Kelly *et al* ont tenté de modifier ce moteur de telle sorte qu'il puisse effectuer une rotation de 360°. Pour cela, les auteurs ont substitué la sous-unité triptycène avec trois groupements amines au lieu d'un seul. Cependant, leurs études sur ces composés semblent montrer que le contrôle d'une rotation de 360° n'est pas possible.<sup>22,23</sup>

### 2. 2. 2. Mouvement de rotation autour d'une liaison double.

Une autre possibilité pour synthétiser un moteur rotatif est d'utiliser la photoisomérisation d'une double liaison, ce qui peut générer un mouvement de grande amplitude. En outre, l'utilisation d'une molécule chirale permet d'effectuer un mouvement rotatif unidirectionnel. Dans cette optique, des alcènes encombrés ayant une forme hélicoïdale possèdent des propriétés intéressantes que l'équipe de B. L. Feringa a mis à profit pour synthétiser un moteur rotatif capable d'induire des mouvements microscopiques.<sup>24</sup>

Les caractéristiques fondamentales du moteur représenté sur la Figure 10 sont 1) une structure hélicoïdale, 2) un centre stéréogène situé sur la partie haute du moteur et 3) une double liaison qui joue le rôle d'axe du moteur. Le rotor de ce moteur est représenté par la partie haute tandis que le stator est constitué de la partie basse. Dans sa forme stable **1a**, le groupement phényle possède une conformation pseudo-axiale qui évite les répulsions stériques avec la partie inférieure du moteur. L'irradiation du composé induit une isomérisation photochimique de la double liaison accompagnée par une inversion d'hélicité. La conformation adoptée alors par le groupement phényle est contrainte. Un nouveau changement d'hélicité de la molécule permet d'obtenir la forme **1c** plus stable. Puis, après une

nouvelle irradiation suivie d'une autre étape thermique induisant une décompression stérique, le moteur a finalement accompli une rotation de 360°.



**Figure 10** : Cycle de rotation unidirectionnelle du moteur basé sur une unité fluorène. Les photographies montrent le mouvement de rotation d'un morceau de verre placé sur un film de cristaux liquides dopé avec la molécule **1**.<sup>24</sup>

L'utilisation de ce moteur comme dopant d'un film de cristaux liquides induit une réorganisation de ce film (Figure 10). L'irradiation de cette surface implique la rotation de la molécule **1** et une réorganisation du relief de la surface. En plaçant un morceau de verre (5x28  $\mu\text{m}$ ) sur cette surface et en l'irradiant, B. L. Feringa *et al* ont observé la rotation de ce morceau de verre (Figure 10). Ainsi, le mouvement de rotation autour d'une double liaison induit par irradiation UV et les changements conformationnels en résultant ont permis de faire tourner un objet microscopique. Le moteur décrit ici est capable d'effectuer un travail utile.

Récemment, l'équipe de J. M. Tour a considéré un moteur rotatif proche de celui présenté dans la Figure 10 dans le but de réaliser une nanovoiture.<sup>25</sup> En greffant à cette molécule, considérée comme châssis de la voiture, des roues constituées de *p*-carboranes, les auteurs ont tenté de construire une nanovoiture dont le déplacement serait induit par irradiation UV. Ils n'ont pas encore réussi à démontrer un effet de ce type. La nanovoiture a

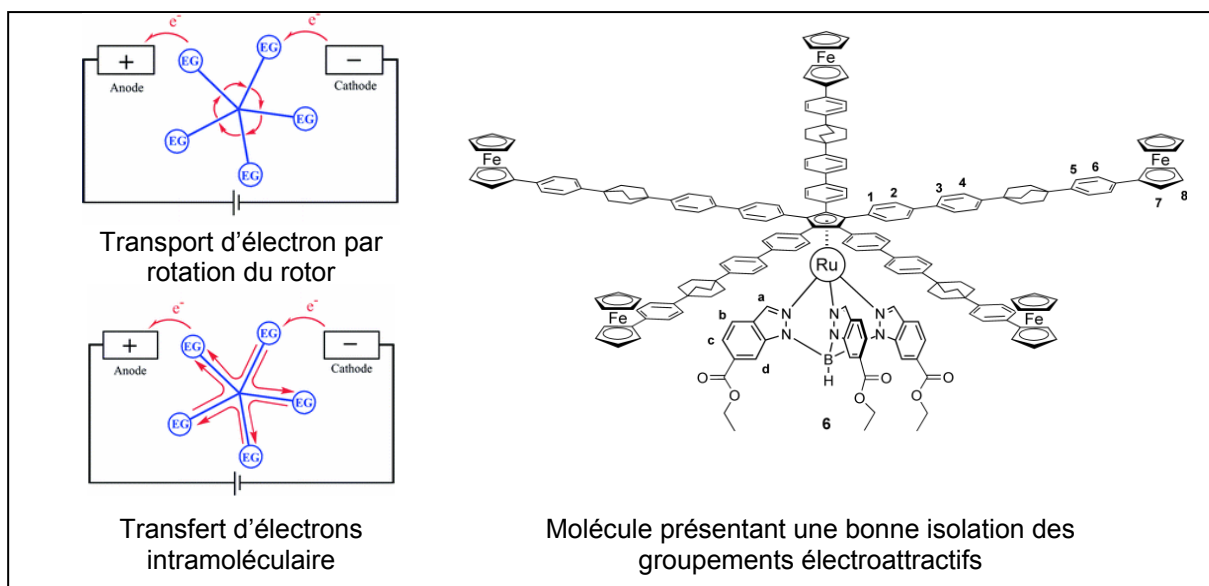
tout de même pris forme avec la synthèse d'un analogue qui a montré sa capacité à « rouler » sur une surface par rotation des liaisons formant son chassis. <sup>26</sup>

### 2. 2. 3. Mouvement de rotation autour d'une rotule représentée par un atome de ruthénium.

Les deux exemples précédents traitent de molécules où le mouvement de rotation est lié à la rotation contrôlée de liaisons carbone-carbone simple ou double. D'autres liaisons peuvent être envisagées.

Ainsi, le groupe de J.P. Launay et G. Rapenne a élaboré un moteur où la rotation se produit autour d'une liaison de type organométallique (Figure 11). Leur ambition est de pouvoir contrôler la rotation d'une molécule unique placée entre deux électrodes à l'aide d'un courant électrique.

Ce moteur est composé de trois parties : un stator, un rotor et une rotule reliant ces deux sous-unités. Le stator présente trois pattes pour permettre par la suite son greffage sur une surface. Celui-ci est relié au rotor à l'aide de la rotule, un atome de ruthénium. Enfin, le rotor consiste en une plateforme aromatique rigide construite autour d'un ligand cyclopentadiényl dont les cinq positions sont substituées par cinq bras linéaires. Les groupements terminaux de ces cinq bras sont des ferrocènes.



**Figure 11 :** Moteur placé de manière dissymétrique entre deux électrodes d'une nanojonction et dont la rotation doit être contrôlée par un courant électrique. EG signifie groupe électroattractif et correspond au groupement ferrocène. <sup>27</sup>



Dans ce système, l'énergie nécessaire pour provoquer le mouvement de rotation du moteur est le courant électrique appliqué entre les deux électrodes. Lorsque le ferrocène, ou groupement électro attractif, situé à proximité de l'anode est oxydé, la répulsion électrostatique est censée conduire à la rotation d'un cinquième de tour du rotor. Le fragment oxydé chargé positivement doit être attiré par la cathode et y être réduit. La présence des cinq groupements ferrocène permet d'envisager une rotation directionnelle de ce moteur.

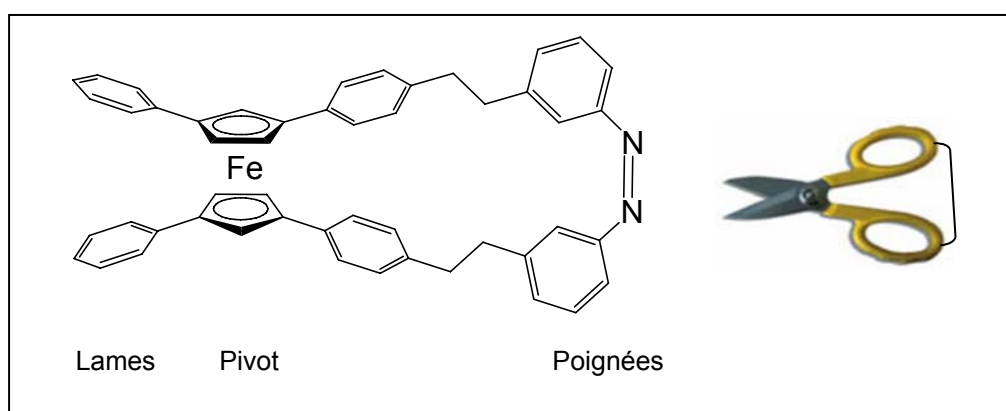
De plus, pour éviter un phénomène de transfert d'électrons intramoléculaires empêchant la rotation du moteur, des fragments isolants ont été ajoutés entre les ferrocènes et l'unité cyclopentadiényl.<sup>27, 28</sup> Le moteur présenté à la Figure 11 semble remplir ces conditions. La dernière étape, non encore réalisée, consiste en l'étude du comportement des ces moteurs lorsque ceux-ci sont déposés sur une surface entre deux électrodes.

### 2. 3. Contrôler le mouvement dans des complexes porphyriniques.

Le but du projet développé dans cette thèse étant la synthèse et l'étude du prototype d'un moteur rotatif composé de porphyrines, nous allons décrire quelques systèmes mettant en jeu de telles molécules.

#### 2. 3. 1. Ciseau et pédale moléculaires.

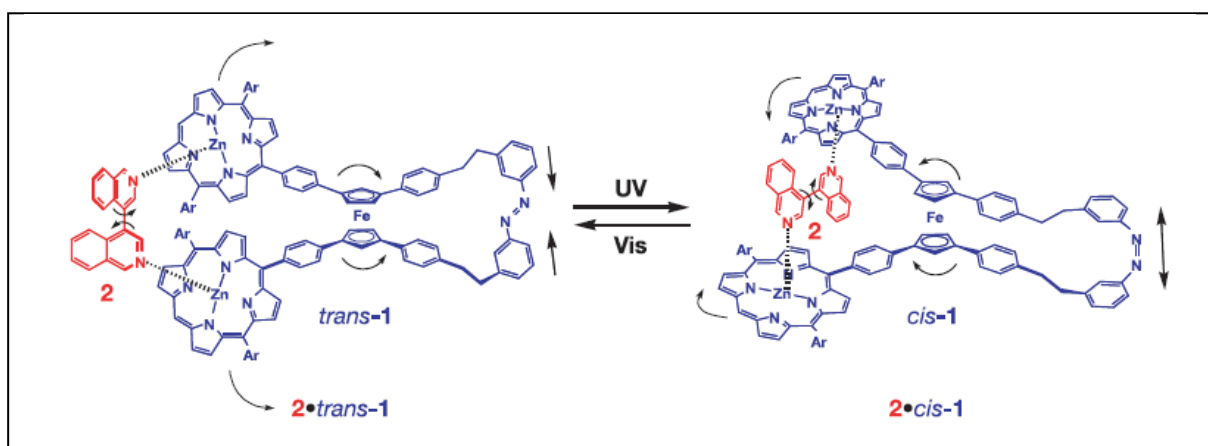
Le groupe de T. Aida a mis au point des « ciseaux » moléculaires.<sup>29</sup> Ceux-ci sont synthétisés à l'aide de sous-unités azobenzène et ferrocène. L'unité ferrocène joue le rôle de pivot et les deux groupements phényles celui des lames du ciseau, tandis que l'unité azobenzène constitue les poignées (Figure 12).



**Figure 12 :** Ciseaux moléculaires. L'unité azobenzène est en configuration *cis* et les ciseaux sont en position ouverte.<sup>29</sup>

La photoisomérisation de la double liaison induit un mouvement de rotation au niveau du « pivot », le ferrocène, provoquant l'ouverture et la fermeture des lames du ciseau. La configuration *trans* implique une proximité spatiale des deux lames tandis que la configuration *cis* les éloigne.

Sur ce principe, Aida *et al* ont développé une pédale moléculaire (Figure 13).<sup>30</sup> Les lames du ciseau ont été prolongées par deux porphyrines de zinc afin de mettre à profit les propriétés de coordination du centre métallique. Le ligand bidentate **2** se coordonne relativement fortement aux deux porphyrines de zinc. Le mouvement de ciseaux décrit précédemment a lieu lors de l'irradiation de la molécule et engendre un mouvement de rotation de la liaison carbone-carbone du ligand **2**.



**Figure 13** : Pédale moléculaire. L'isomérisation de la double liaison N-N induit finalement le mouvement de rotation du ligand **2**.<sup>30</sup>

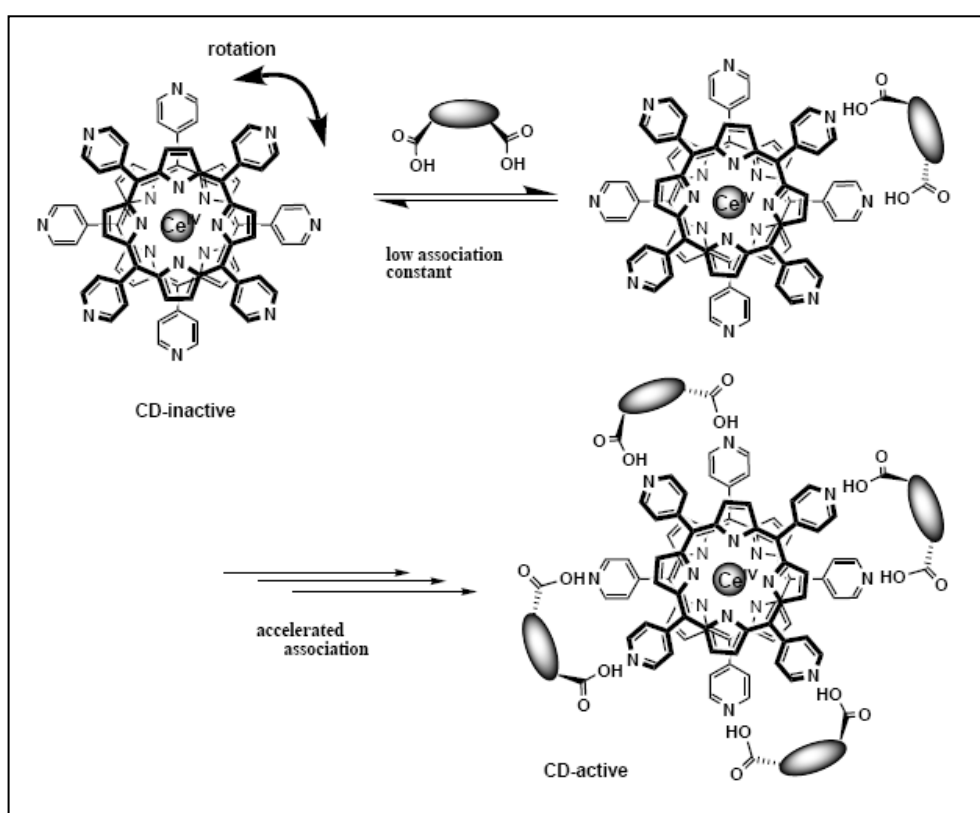
### 2. 3. 2. Rotation dans des complexes sandwichs.

Avec un métal de grande taille tel que le cérium ou le zirconium, les porphyrines forment des complexes 2 :1. Le métal est alors situé entre les deux porphyrines et la structure globale est celle d'un complexe sandwich ou carroussel. Les différentes études menées ont montré que, dans les porphyrines de cérium, les deux macrocycles ont la capacité d'effectuer un mouvement de rotation l'un par rapport à l'autre. La vitesse de rotation dépend de facteurs tels que le degré d'oxydation du métal et l'encombrement stérique des ligands substitués sur les positions *méso* des porphyrines.

Shinkai *et al* ont mis à profit ces propriétés et ont montré que la reconnaissance moléculaire dans de tels complexes pouvait mener à un effet allostérique positif. La rotation

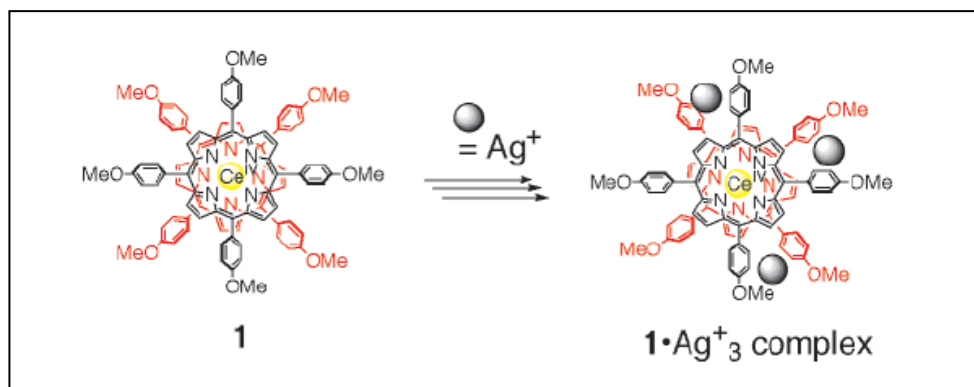
dans ces complexes peut être bloquée grâce à la coordination d'un ligand ditopique par les sites de reconnaissance placés sur les deux macrocycles.

Un exemple type consiste en une bis-porphyrine dont les quatre positions *méso* sont substituées par des ligands 4-pyridyles (Figure 14).<sup>31</sup> Ce complexe est capable de se lier à quatre acides dicarboxyliques. Ces acides se lient de manière coopérative et les deux plans des porphyrines sont immobilisés dans une configuration chirale. La coordination du premier acide se fait difficilement. Cependant, une fois le premier acide lié, le coût entropique est moindre car les sites d'interaction sont déjà idéalement disposés facilitant ainsi la complexation des trois autres acides.



**Figure 14 :** Représentation schématique de la coordination de diacides au complexe porphyrinique.<sup>31</sup>

Les mêmes auteurs ont également étudié le comportement du cation argent par de tels systèmes. La première hypothèse était similaire à celle faite avec les systèmes utilisant des acides dicarboxyliques.<sup>32</sup> Des interactions Ag- $\pi$  avec les groupements *p*-méthoxyphénols en périphérie de la porphyrine permettraient de bloquer la rotation des deux porphyrines (Figure 15).



**Figure 15** : Interactions supposées du cation argent avec les systèmes  $\pi$  périphériques entraînant l'arrêt de la rotation.<sup>32</sup>

Cependant, les études ultérieures ont montré que le comportement du cation argent *vis à vis* de ces complexes bis-porphyrinates était différent.<sup>33</sup> La coordination de l'argent se fait vraisemblablement au niveau du système  $\pi$  de la porphyrine, c'est à dire entre les deux plans des macrocycles. Cette coordination du premier cation argent affaiblit les interactions  $\pi$  présentes initialement entre les deux macrocycles. Il en résulte une légère augmentation de la distance porphyrine-porphyrine ce qui facilite la coordination des deux autres cations argent. La vitesse de rotation du complexe bis-porphyrinate n'est alors pas ralentie par la coordination du cation argent mais accélérée de manière non linéaire en fonction de la concentration en cation argent. Un contrôle de la vitesse de rotation de ces unités bis-porphyrinates est ainsi possible en modulant la concentration en cation argent.

D'autres systèmes ont été réalisés à l'aide de complexes sandwichs en utilisant des complexes de ferrocène substitué<sup>34</sup> ou bien des ligands s'assemblant sous forme de disques et effectuant un mouvement de rotation l'un par rapport à l'autre.<sup>35</sup>

Les porphyrines ont également été utilisées comme briques élémentaires pour la formation de caténanes.<sup>36,37</sup> Enfin, des porphyrines déposées sur une surface de cuivre ont pu être mises en mouvement sur cette surface.<sup>38</sup>

Les différents exemples présentés ici montrent la diversité des systèmes envisageables pour la synthèse de machines moléculaires. Ils montrent aussi qu'un grand nombre de stimuli extérieurs peut être employé pour induire un mouvement translationnel ou rotatif. En outre, le développement de systèmes sophistiqués a révélé son efficacité pour produire des machines capables d'induire des mouvements microscopiques. Cependant, de nombreuses avancées

sont encore nécessaires pour pouvoir rivaliser avec le degré de sophistication atteint par la nature.

### 3. Conception générale du projet

#### 3.1. Système final envisagé

##### 3.1.1. Architecture générale du moteur et fonctionnement

Dans l'optique de réaliser un nouveau type de moteur moléculaire, le système suivant a été envisagé. Il s'agit d'un moteur de type rotatif impliquant le mouvement giratoire d'une partie mobile (gris) le long d'un axe situé au centre de la partie stationnaire (violet) (Figure 16).

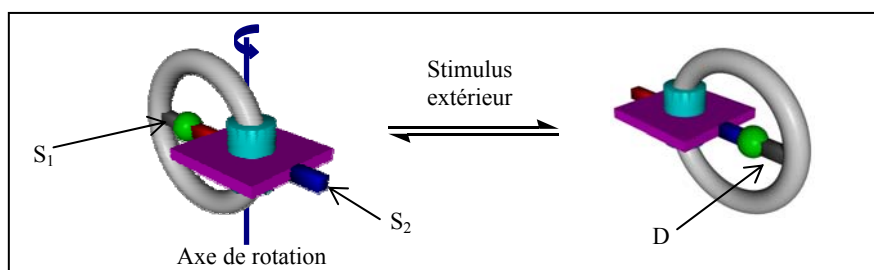


Figure 16 : Dispositif final envisagé.

La mise en place de ce moteur implique l'utilisation d'un métal adoptant une géométrie octaédrique dont la base carrée est occupée par un ligand tétradentate macrocyclique et dont les deux positions apicales sont liées à un ligand bis-monodentate. L'utilisation différenciée des deux types de site de coordination (axial/équatorial) permet d'assembler les deux parties du moteur, la partie mobile (ligand bis-monodentate) et la partie stationnaire (ligand tétradentate).

Ceci constitue l'architecture générale du moteur. Il reste à considérer son fonctionnement pour pouvoir ensuite définir les différentes briques constitutives.

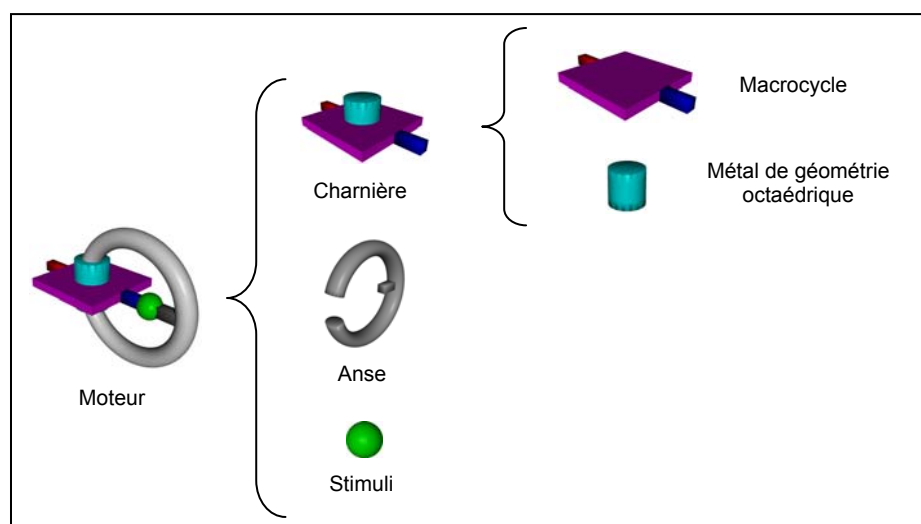
Afin de pouvoir contrôler le mouvement de rotation de ce dispositif, il faut mettre en place des sites d'interaction entre le ligand bis-monodentate (partie mobile) et le macrocycle (partie stationnaire). Ces sites de reconnaissance permettront de passer d'une position sur le macrocycle à une autre position par un mouvement rotatoire. L'utilisation d'interactions non covalentes réversibles entre les deux parties du moteur paraît la plus judicieuse. Elles s'opèrent entre un site dynamique D placé sur la partie mobile et deux stations de

reconnaissance  $S_1$  et  $S_2$  placées à  $180^\circ$  l'une par rapport à l'autre et situées sur le macrocycle. Ces deux stations de reconnaissance sont capables d'interagir avec le site dynamique de manière différenciée selon le stimulus extérieur. Les stimuli extérieurs doivent conduire aux interactions  $S_1$ -D ou  $S_2$ -D (Figure 16).

Ceci constitue les données élémentaires concernant ce système. Il faut à présent définir les différentes briques fonctionnelles de ce moteur (parties stationnaire et mobile) ainsi que les stimuli envisageables pour induire le mouvement.

### 3. 1. 2. Briques constitutives du moteur

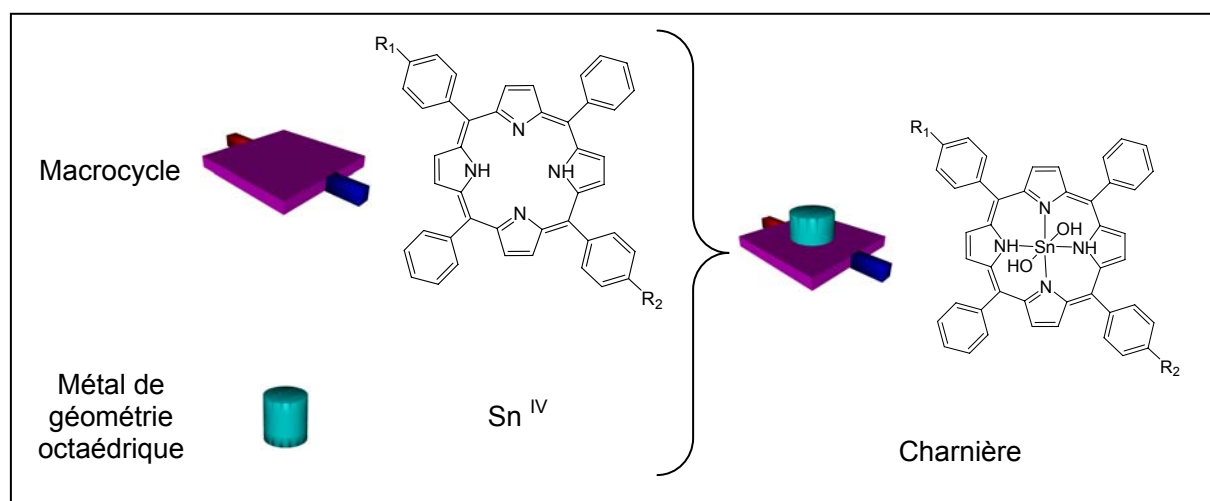
Ce dispositif est constitué de deux briques principales : la partie dite stationnaire (la charnière) et la partie mobile (l'anse) (Figure 17). Le stimulus symbolisé par une sphère verte permet la reconnaissance entre une station de reconnaissance ( $S_1$  ou  $S_2$ ) et le site dynamique D de l'anse. Il sera défini dans le paragraphe suivant.



**Figure 17** : Représentation schématique des différentes briques du moteur.

La partie stationnaire est elle-même divisée en deux sous-unités : un macrocycle tétradentate et un métal de géométrie octaédrique (Figure 18). Le macrocycle choisi est une *méso*-tétraarylporphyrine substituée en position *para* du groupement aryle. Ce type de ligand plan est relativement bien connu et permet l'accès à de nombreux types de substitution au niveau des groupements aryles. Ceci permet également d'envisager plusieurs stations de reconnaissance  $S_n$  pour des travaux ultérieurs. En effet, la synthèse d'une porphyrine portant quatre groupements  $R_n$  différents, c'est-à-dire comportant quatre stations de reconnaissance différentes, ne constitue plus un problème synthétique insurmontable, même si elle n'est pas

triviale. Les sites de reconnaissance pourront correspondre à différents groupements coordinants. Des groupements phénol ou pyridine peuvent être envisagés.



**Figure 18** : Structure chimique de la charnière du moteur.

Le métal choisi est l'étain au degré d'oxydation +IV. En effet, comme nous le détaillerons ultérieurement, les porphyrines d'étain offrent de nombreux avantages liés aux propriétés du centre métallique. Ainsi, l'ion Sn(IV) s'insère parfaitement au sein de la cavité porphyrinique sans déformer le macrocycle. Le centre métallique adopte une géométrie octaédrique permettant par la suite l'ancrage de l'anse sur la charnière en positions apicales. De plus, les porphyrines d'étain étant diamagnétiques, ceci permet d'envisager l'utilisation de la RMN comme moyen de visualisation du mouvement. Nous verrons que les ligands possédant des atomes d'oxygène donneurs forment des liaisons relativement stables avec l'étain.

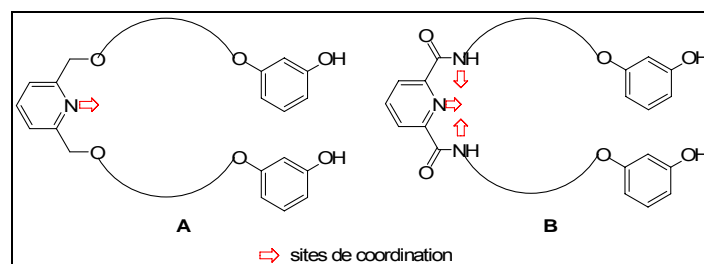
La charnière correspond donc à une tétra-arylporphyrine d'étain IV comportant des groupements aryles substitués en position *para* sur les positions *méso* de la porphyrine et dont les deux positions apicales de l'étain sont occupées par des ligands possédant des atomes d'oxygène donneurs.

Il reste à définir les constituants de la partie mobile c'est-à-dire de l'anse du moteur. Les contraintes structurales pour l'anse sont d'une part une coordination robuste à l'étain (choix des groupements terminaux) et d'autre part la présence d'un site dynamique central capable d'établir une interaction avec les sites de reconnaissance  $S_n$  choisis.

Les groupements terminaux du ligand bis-monodentate seront des fonctions phénates. Ceux-ci doivent conduire, du fait de leur fort pouvoir coordinant à l'étain, à une grande

stabilité du complexe. D'autre part, la rigidité intrinsèque des groupements phénates permet d'imposer une orientation précise de l'anse et de faciliter ainsi la coordination au métal.

Deux types de site dynamique, tous les deux articulés autour d'une unité pyridine, ont été envisagés (Figure 19). Une contrainte supplémentaire est incluse dans le ligand **B**. Il s'agit de l'ajout des deux fonctions amides en position  $\alpha$  de la pyridine. Ainsi, les deux sites dynamiques contiennent soit un site monodentate soit un site tridentate.



**Figure 19** : Structure chimique des deux types d'anses envisagées.

Le site dynamique **A** permet à la fois une coordination de la pyridine par des métaux avec diverses géométries et une protonation au niveau de l'atome d'azote. Le site **B** permet une coordination tridentate. Il est plus rigide mais aussi plus stable lorsqu'il se lie à un ion métallique.

Les sites dynamiques sont reliés aux groupements phénates par des chaînes polyéthylène glycols afin de permettre une certaine flexibilité de l'anse et d'induire la courbure adéquate. Cet espaceur est nécessaire afin d'adapter la taille de l'anse, en faisant varier la longueur de la chaîne, et de permettre la libre rotation de l'anse après sa fixation sur la charnière.

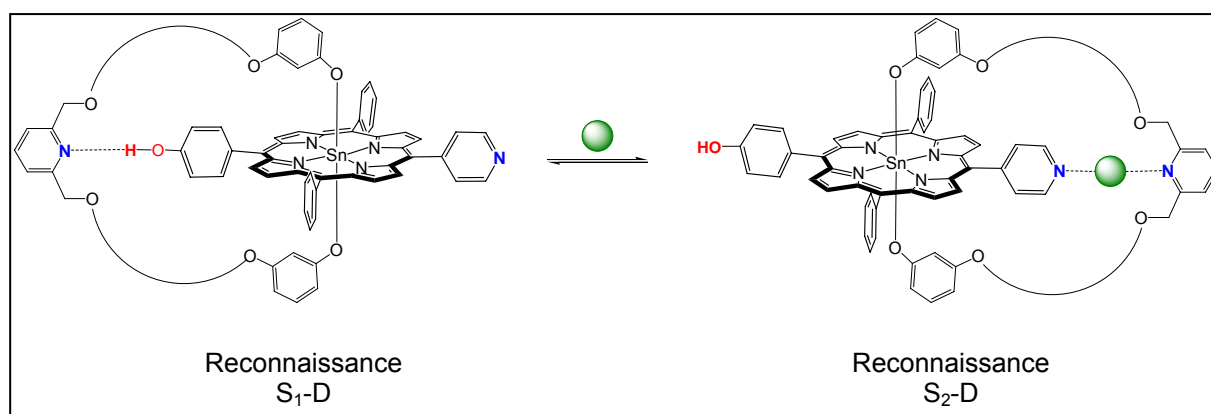
### 3. 1. 3. Stimuli envisagés pour induire le mouvement

Deux types de stimuli extérieurs ont été envisagés : une introduction de proton ou l'addition de cations métalliques. Comment le stimulus provoque-t-il la rotation de l'anse basée sur les processus de reconnaissance entre  $S_1$ -D et  $S_2$ -D ?

A titre d'exemple, considérons le système présenté sur la Figure 20. Il s'agit d'une charnière comportant deux sites ( $S_1$  et  $S_2$ ) associée à une anse contenant un site pyridine (D). Le site  $S_1$  correspond à un groupement phénol tandis que le site  $S_2$  est constitué d'une pyridine. L'état initial du système correspond à l'interaction entre les sites  $S_1$  et D par liaisons hydrogène. Ainsi, en l'absence de stimulus extérieur, il y a reconnaissance  $S_1$ -D. (Figure 20).



Considérons le premier type de stimulus, à savoir l'ajout de protons. Une augmentation de la concentration en protons, c'est-à-dire une diminution du pH, implique la protonation du site basique D. Ceci a pour conséquence la non reconnaissance  $S_1$ -D. L'anse tourne pour permettre la reconnaissance  $S_2$ -D. Elle s'est donc déplacée de la station  $S_1$  vers la station  $S_2$  par ajout d'un proton. L'ajout de base entraîne la déprotonation du site D et permet d'effectuer le trajet retour pour rétablir les liaisons hydrogène entre  $S_1$  et D. Le trajet aller-retour représenté sur la Figure 20 doit être possible par une variation contrôlée du pH.



**Figure 20** : Rotation de l'anse du moteur par reconnaissance  $S_1$ -D puis  $S_2$ -D induite par un stimulus extérieur représenté par la sphère verte. Ce stimulus peut correspondre à l'ajout de protons ou de cations métalliques.

De la même façon, au lieu de jouer sur la protonation de D, il est possible de mettre à profit ses propriétés de coordination envers les métaux ainsi que celles du site de reconnaissance  $S_2$ . En l'absence de cation métallique, le site dynamique D reconnaît la station  $S_1$  par interaction donneur - accepteur de liaisons hydrogène. En présence de cation métallique, les sites  $S_2$  et D se coordinent conjointement au métal, l'anse effectue un mouvement de  $S_1$  vers  $S_2$ . Le mouvement inverse est induit par décoordination du métal *via* l'addition d'un sel, par exemple, un sel d'halogénure si le cation choisi est l'argent.

Les deux stimuli chimiques envisagés pour induire la rotation de l'anse autour de la charnière sont donc :

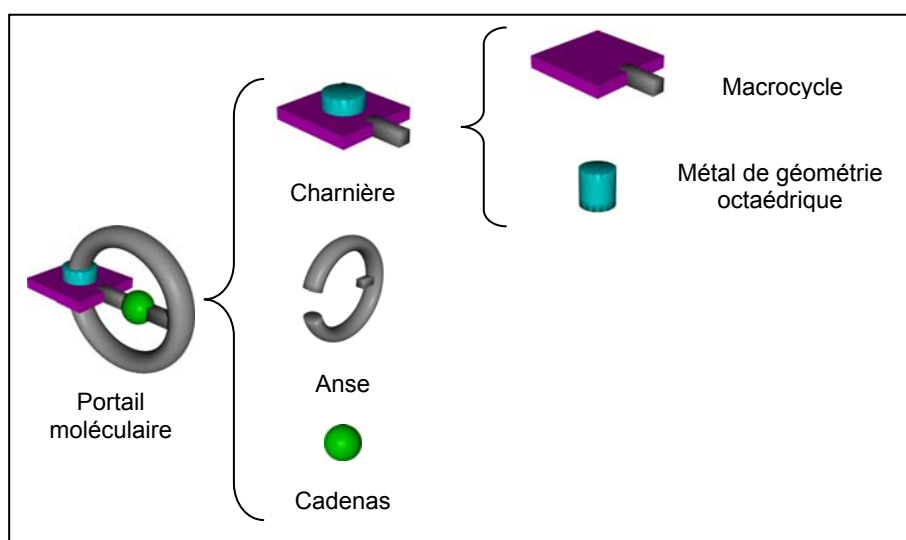
- une variation du pH de la solution.
- une variation en concentrations de sels métalliques.

## 3. 2. Description du portail moléculaire

### 3. 2. 1. Architecture générale du portail

Afin de tester la viabilité du système décrit ci-dessus, une première approche consiste en la synthèse d'un moteur ne comportant qu'une seule station de reconnaissance sur la charnière. Il s'agit alors d'un portail moléculaire (Figure 21). Le travail de cette thèse s'inscrit dans cette optique.

Le portail se compose d'une charnière, comportant un macrocycle avec un seul groupe coordinant et l'étain comme point de jonction, et d'une anse comportant elle aussi un groupe coordinant.

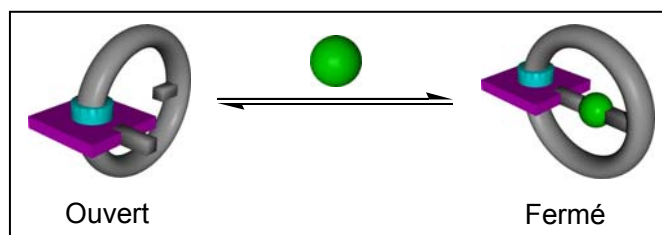


**Figure 21** : Représentation schématique du portail moléculaire

Cette fois, la démarche suivie est quelque peu différente. En effet, il ne s'agit plus d'induire le mouvement de l'anse d'une station  $S_1$  vers une station  $S_2$ , la charnière ne comportant qu'une seule station  $S_1$ , mais de contrôler le mouvement de rotation de cette anse.

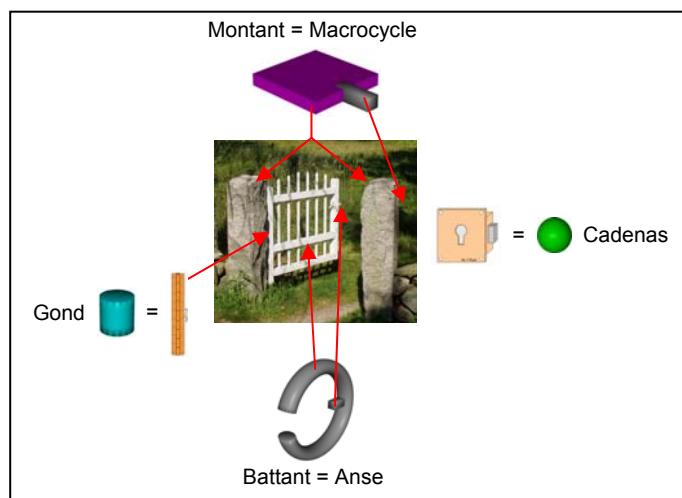
Dans cette optique, un site dynamique  $D$  est conservé sur l'anse ainsi qu'une seule station de reconnaissance  $S_1$  sur la charnière. En l'absence de stimulus extérieur, l'anse devrait tourner librement le long de l'axe défini précédemment, il n'y a aucune reconnaissance entre les deux sites  $S_1$  et  $D$ . Un premier moyen de contrôler le mouvement est de stopper la rotation de l'anse. Ceci s'effectue à l'aide d'un stimulus extérieur qui induit la reconnaissance  $S_1$ - $D$ . Cette reconnaissance bloque alors la rotation de l'anse.

Ce processus de contrôle du mouvement peut être visualisé comme l'ouverture et la fermeture d'un portail moléculaire. Le stimulus induisant la fermeture du portail joue alors le rôle de cadenas.



**Figure 22 :** Représentation schématique des processus d'ouverture et fermeture du portail sous l'action d'un cadenas

Les différentes pièces du portail moléculaire peuvent être reliées à leur analogue macroscopique (Figure 23). La partie considérée comme fixe joue le rôle de charnière du portail et la partie supposée mobile en constitue le battant. La partie fixe est plus exactement formée de deux sous-unités. Le gond du portail à proprement parler est symbolisé par l'atome d'étain et permet la rotation du battant du portail par rapport à son montant. Ce dernier peut être représenté par le macrocycle. Le battant du portail est quant à lui symbolisé par l'anse.



**Figure 23 :** Analogie entre un portail macroscopique et le portail moléculaire conçu

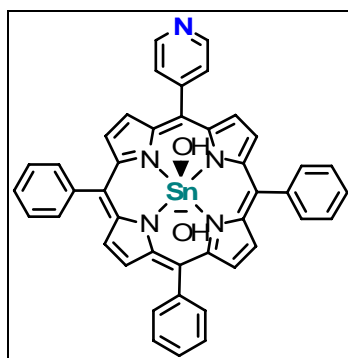
### 3. 2. 2. Éléments constitutifs du portail : description au niveau moléculaire

Le portail est constitué de trois sous-unités reprenant les mêmes exigences que le moteur décrit précédemment : un macrocycle tétradentate, un métal de géométrie octaédrique et un ligand bis-monodentate.

Le macrocycle tétradentate est une *méso*-tétra-arylporphyrine monosubstituée, c'est-à-dire ne possédant qu'une seule station de reconnaissance. Le site coordinant choisi est une

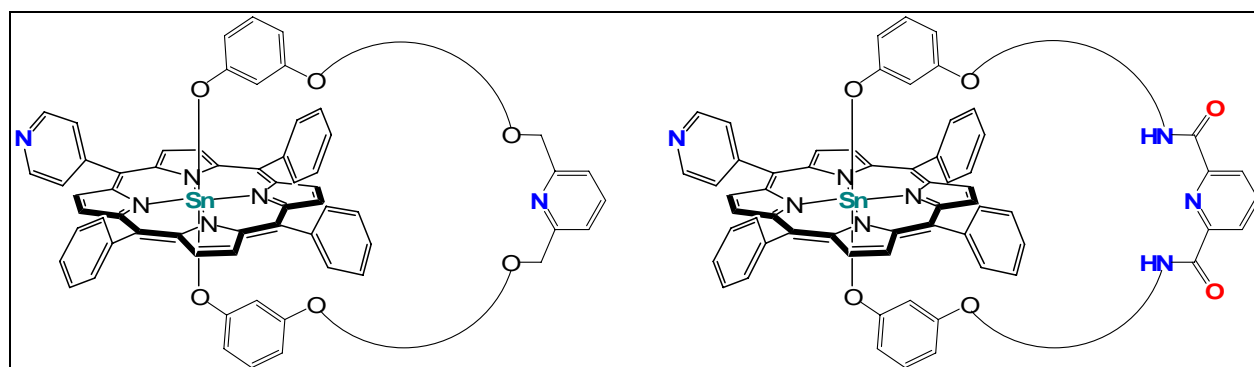
pyridine. L'atome d'azote permet plusieurs types d'interactions avec le site dynamique. Une coordination métallique ou bien une protonation de l'atome d'azote correspondent aux deux stimuli envisagés.

Le métal agissant comme gond du portail reste inchangé. Il s'agit de l'étain au degré d'oxydation +IV. La 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain IV constituera donc la charnière du portail.



**Figure 24 :** La *trans*-dihydroxo-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain représentant la charnière du portail

Les deux ligands bis-monodentates présentés dans le paragraphe 3.1.2. seront ceux utilisés pour la synthèse du portail moléculaire. Les deux entités représentées sur la figure ci-dessous correspondent aux deux types de portail moléculaire envisagés.



**Figure 25 :** Les deux types de portails envisagés basés sur deux ligands bis-monodentates différents

# **Chapitre I : Etude de la réactivité des charnières du portail**



# Chapitre I : Etude de la réactivité des charnières du portail

L'objectif à terme est de synthétiser un portail moléculaire puis de contrôler son mouvement. Ce portail est constitué de deux briques élémentaires qui sont la charnière et l'anse. Avant de synthétiser ce portail, nous avons souhaité étudier le comportement et la réactivité de la charnière.

Ainsi, il est opportun d'étudier la coordination des ligands de type phénate sur des porphyrines d'étain ainsi que la réactivité de telles entités en présence de différentes catégories d'acides. En effet, l'assemblage de l'anse et de la charnière pour former le portail implique la formation d'une liaison Sn-O par coordination d'un phénate sur l'atome d'étain de la porphyrine. Le point de fragilité du portail réside dans la stabilité relative de cette liaison en présence de réactifs exogènes. Peu de littérature existe concernant la stabilité des porphyrines d'étain bis-phénolates.

La première étape consiste ainsi à mettre au point la synthèse de complexes porphyriniques modèles mettant en jeu deux ligands phénates monodentates. Puis, la stabilité de la liaison Sn-O dans de tels complexes est étudiée en présence de différents acides inorganiques et organiques. L'un des stimuli envisagés pour contrôler le mouvement du portail étant une variation de pH, il est nécessaire que la liaison Sn-O soit stable en milieu acide pour permettre la reconnaissance des deux stations  $S_1$  et D et la non-dégradation du portail.

Les résultats de cette étude nous ont amené à considérer un autre ligand axial qui est le ligand benzoate. C'est pour cette raison que la synthèse de complexes porphyriniques bis-benzoates a été entreprise. Puis, la stabilité de la liaison Sn-O de ces complexes a également été étudiée en fonction de différents acides.

La dernière étape a consisté à étudier la coordination de deux ligands phénates bidentates, l'hydroquinone et le résorcinol, en solution et à l'état solide pour mettre en avant l'éventuelle formation de polymères.

Avant de décrire les études menées, nous allons rappeler brièvement quelques propriétés importantes des porphyrines et de leurs analogues métallés à l'étain.

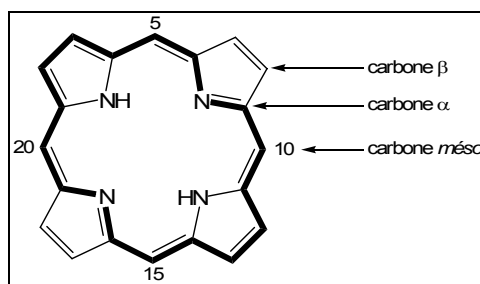
## 1. Généralités sur les porphyrines et les porphyrines d'étain

### 1. 1. Généralités sur les porphyrines

#### 1. 1. 1. Structure et nomenclature

##### Squelette de la porphyrine

Une porphyrine est un macrocycle tétrapyrrolique composé de quatre unités pyrroliques reliées entre elles par quatre ponts méthènes. Il s'agit d'un système aromatique comportant 22 électrons  $\pi$  mais seulement 18 d'entre eux sont impliqués dans l'aromaticité (Figure 26). Ce caractère aromatique confère aux porphyrines une stabilité importante ainsi qu'une forte absorption dans le domaine du visible : les porphyrines sont des chromophores puissants.



**Figure 26 :** Mise en évidence du système  $\pi$  à 18 électrons et nomenclature IUPAC des carbones caractéristiques.

La fonctionnalisation des positions périphériques du macrocycle, les positions  $\beta$ -pyrroliques et *méso*, permet notamment de moduler les propriétés électroniques de celui-ci.

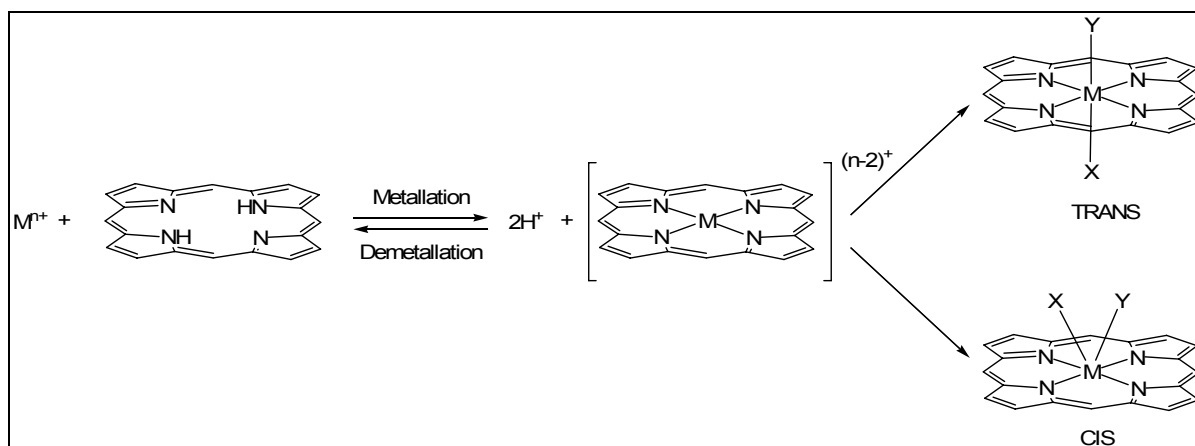
Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement aux *méso*-tétraarylporphyrines, c'est-à-dire aux porphyrines substituées en position *méso* par des groupements aryles.

##### Propriétés de la cavité porphyrinique

Les porphyrines sont d'excellents ligands tétradentates. En effet, la cavité centrale est adaptée à la coordination de métaux. Ainsi, sous sa forme dianionique (déprotonée), la porphyrine peut complexer la plupart des éléments du tableau périodique, et notamment les métaux de transition, pour former des complexes tétracoordinés.<sup>39, 40</sup> Le nombre de coordination minimum du métal est donc de 4. Une coordination en position axiale du métal



est possible (Figure 27). Ainsi, l'ajout de ligands anioniques ou neutres peut conduire à des nombres de coordination de 5, 6, 7 et même 8.

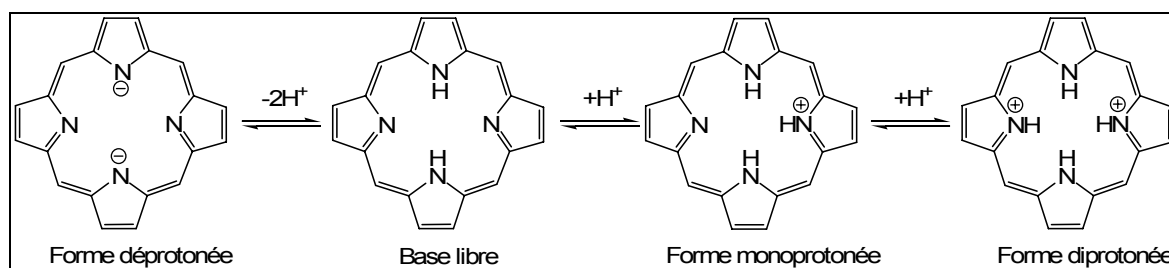


**Figure 27** : Méallation de la porphyrine (X et Y sont des ligands axiaux).

Selon la taille du cation métallique, celui-ci se place dans le plan du cycle ou légèrement au-dessus de ce plan, donnant lieu à des géométries axiales de type *trans* et *cis* respectivement. Quand la taille du cation métallique devient trop grande par rapport à la taille de la cavité, les complexes formés ont tendance à être peu stables.

La stabilité des métalloporphyrines, c'est-à-dire leur facilité ou non à se démétaller, varie de manière importante selon les métaux insérés. La taille du cation, le degré de covalence de la liaison métal-azote et le degré d'oxydation du métal sont des facteurs influençant cette stabilité. En première approximation, la stabilité *vis-à-vis* de différents acides ( $H_2SO_4$ , HCl aqueux,  $CH_3COOH$ ,  $H_2O$ ) peut permettre un classement des différentes métalloporphyrines en fonction de leur facilité à se démétaller.

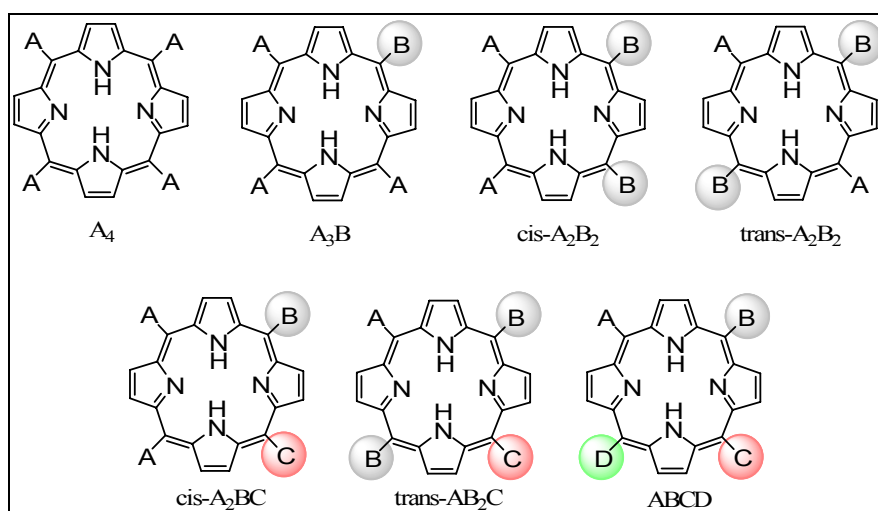
Par ailleurs, la porphyrine agit comme un amphotère. En milieu neutre, elle se trouve sous sa forme dite « base libre » (Figure 28). En milieu acide, les porphyrines se protonent facilement pour former une entité dicationique où les quatre pyrroles sont protonés. Il est en revanche plus difficile de déprotoner la porphyrine « base libre » pour obtenir la forme déprotonée, la valeur du pKa des groupements NH pyrroliques ayant été estimé à 16.<sup>41</sup>



**Figure 28** : Représentation des porphyrines selon l'acidité du milieu.

## 1. 1. 2. Synthèse des porphyrines

Liées au regain d'intérêt que suscitent actuellement les porphyrines, de nombreuses méthodes ont été développées ces dernières années pour synthétiser ce type de macrocycle. Il est à présent possible de fonctionnaliser de manière différenciée les quatre carbones *méso* de la porphyrine. Selon la nature des substituants, on peut regrouper les *méso*-porphyrines tétrasubstituées en sept groupes (Figure 29).<sup>42</sup>

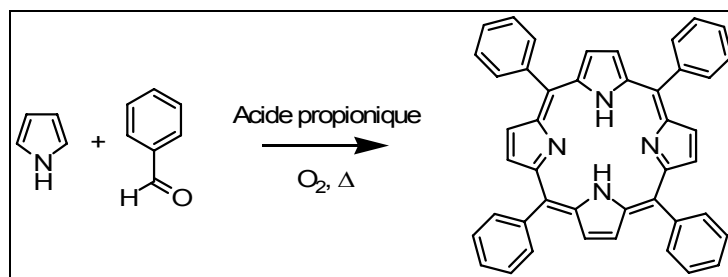


**Figure 29** : Représentation des sept types de porphyrines *méso* substituées.

Nous n'aborderons ici que les méthodes utilisées dans le cadre de ce travail pour l'obtention de porphyrines de type A<sub>4</sub> ou A<sub>3</sub>B et basées sur l'utilisation de pyrroles.

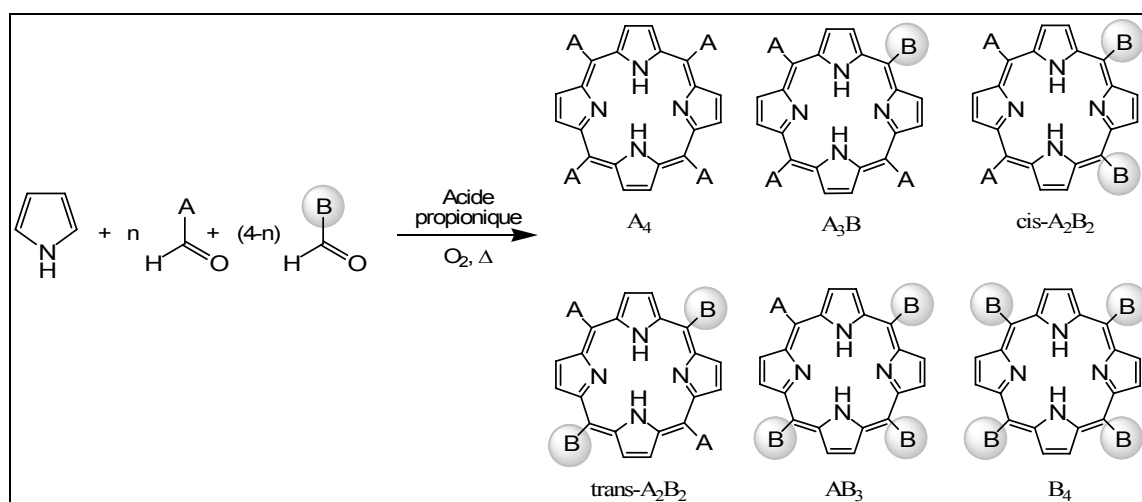
Ainsi, la synthèse de *méso*-tétraarylporphyrines peut être réalisée par la condensation d'un aldéhyde ou d'un mélange d'aldéhydes sur du pyrrole.

La première synthèse de *méso*-tétraarylporphyrines a été décrite par Rothmund.<sup>43-45</sup> Elle a consisté à faire réagir du benzaldéhyde et du pyrrole dans la pyridine dans un tube scellé sous atmosphère inerte à 220°C pendant 48 h. Adler et Longo<sup>46</sup> ont ensuite largement amélioré cette méthode en remplaçant la pyridine par de l'acide propionique à reflux et en effectuant la réaction à l'air libre pendant 30 minutes (Figure 30). Cette voie de synthèse est toujours utilisée pour l'obtention de grandes quantités de porphyrines de type A<sub>4</sub>.



**Figure 30** : Synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine selon la méthode d'Adler.<sup>46</sup>

Il est possible également, en adaptant cette méthode, de synthétiser des porphyrines de type  $A_3B$  ou  $A_2B_2$  comportant deux groupements aryles différents. Cette méthode est généralement connue sous le nom de « méthode des aldéhydes mixtes » et a été développée par Little.<sup>47</sup> Elle consiste à faire réagir dans l'acide propionique à reflux le pyrrole avec deux aldéhydes différents. En fonction des rapports stoechiométriques des réactifs introduits et de leur réactivité, la réaction conduit à la formation d'un mélange de porphyrines de type  $A_4$ ,  $A_3B$  et  $A_2B$  en proportions différentes (Figure 31). Cette méthode permet ainsi d'obtenir en une seule réaction les différents isomères possibles. En pratique, les rendements sont faibles (5 à 10 %) à cause de l'existence de réactions de polymérisation du pyrrole qui pollue la réaction. Des étapes fastidieuses de purification par chromatographie sont nécessaires.



**Figure 31** : Synthèse de porphyrines selon la méthode dite des aldéhydes mixtes.<sup>47</sup>

En dehors des étapes de séparation laborieuses, cette méthode comporte un autre désavantage qui est l'utilisation de conditions de réaction relativement dures (acide propionique à reflux) parfois incompatibles avec la stabilité des aldéhydes utilisés.

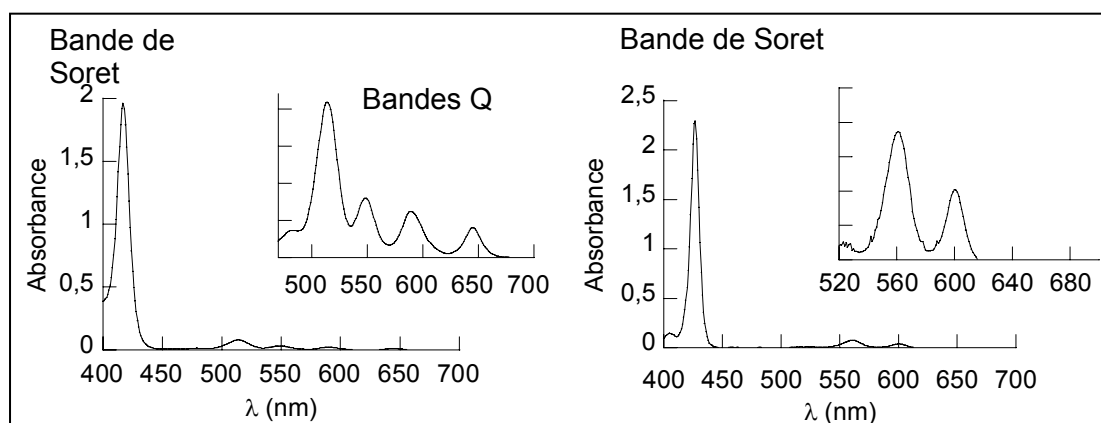
Ces différentes raisons expliquent le développement de nouvelles méthodes de synthèse plus douces<sup>48</sup> et plus sélectives.<sup>42, 49-52</sup>

### 1. 1. 3. Caractérisation des porphyrines

Lors de cette étude, les techniques de caractérisation utilisées seront la spectroscopie UV/Visible, la RMN, la spectrométrie de masse et la diffraction des rayons X. Nous allons détailler quelques propriétés caractéristiques des porphyrines. Nous verrons dans les paragraphes suivants les caractéristiques spectrales des porphyrines d'étain.

#### Spectroscopie UV/Visible

Le mot porphyrine dérive du mot grec « *porphura* » qui désigne la teinte pourpre. Ceci est directement lié à la couleur adoptée par la plupart des porphyrines. Du fait de la forte conjugaison existant au sein du macrocycle, ces molécules absorbent dans le domaine du visible et du proche UV et présentent un spectre d'absorption caractéristique.<sup>53</sup> Il se compose de deux types d'absorption : la bande de Soret (ou bande B) intense ( $\epsilon \sim 10^5 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) située dans le proche UV (390-430nm) et les bandes Q de plus faible intensité situées dans le visible (480-700nm) (Figure 32). Ces bandes d'absorption résultent de transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

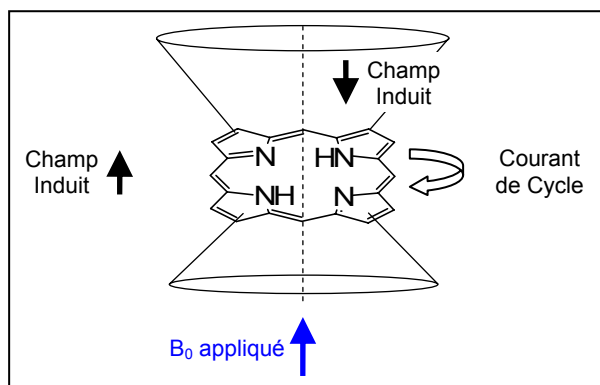


**Figure 32 :** Spectre UV/Visible de la 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine et de la *trans*-dichloro-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain.

Le nombre de bandes Q est directement lié à la symétrie de la porphyrine. Ainsi, une porphyrine base libre est caractérisée par quatre bandes Q tandis que les porphyrines diprotonées ou métallées n'en présentent que deux. Par ailleurs, l'intensité relative des bandes Q est influencée par la nature et la position des substituants portés par le macrocycle. On définit quatre types de spectres qui diffèrent selon les intensités relatives des bandes Q appelés : *etio*, *rhodo*, *oxorhodo* et *phyllo*.

## Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

Les porphyrines présentent un spectre RMN du proton caractéristique du fait de leur aromaticité. Tout comme le noyau benzénique, le noyau porphyrinique présente un courant de cycle généré par le champ magnétique appliqué. Ce courant induit un important cône d'anisotropie magnétique (Figure 33) affectant l'ensemble des protons du cycle.



**Figure 33** : Représentation du courant de cycle induit d'une porphyrine.

Ainsi, les signaux des protons à l'intérieur du cône sont blindés et apparaissent à champ élevé tandis que ceux des protons situés à l'extérieur sont déblindés. Dans le cas de la tétraphénylporphyrine, les protons NH pyrroliques résonnent à -2,76 ppm tandis que les autres protons du macrocycle se situent entre 7,70 et 8,90 ppm. La présence de ce courant de cycle est particulièrement intéressante et riche en informations si la porphyrine est complexée par un métal et si celui-ci possède des ligands axiaux. En effet, les protons des ligands axiaux subissent de fort blindage par rapport au ligand non lié au métal.

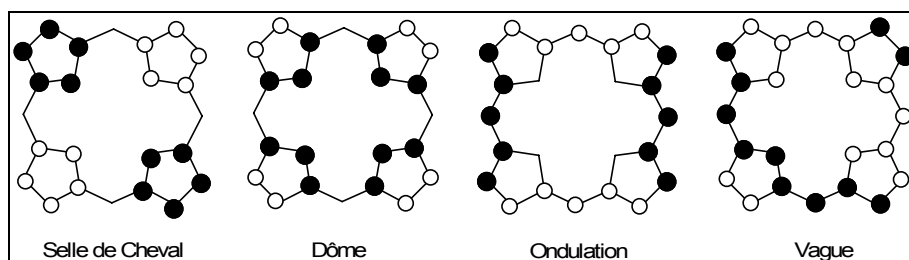
Dans le cas de la RMN du carbone, deux phénomènes sont à noter :

- L'élargissement de certains signaux<sup>54</sup> liés aux échanges tautomériques NH.
- Des temps de relaxation relativement élevés (de l'ordre de la seconde) pour des carbones quaternaires. Ceci peut entraîner une difficulté pour observer ces signaux.

## Diffraction des rayons X <sup>40</sup>

Le macrocycle porphyrinique peut adopter différentes conformations à l'état cristallin. Elles sont liées à l'empilement dans le cristal, à la nature et à la taille des substituants en position périphérique, à la nature de l'ion métallique inséré dans la cavité porphyrinique et aux possibles ligands situés en positions axiales de ce métal. La déformation réelle d'un

macrocycle porphyrinique est une combinaison des quatre modes normaux de déformation schématisés sur la Figure 34.



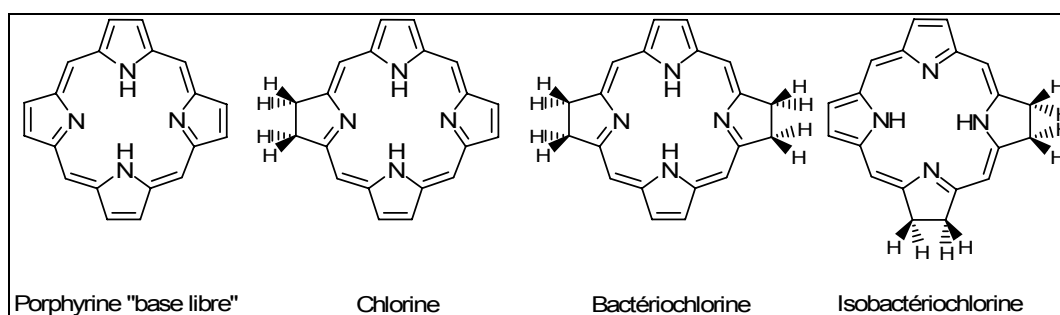
**Figure 34 :** Représentation schématique des modes de déformation des porphyrines : les cercles noirs et blancs indiquent un déplacement de l'atome respectivement au-dessus et en-dessous du plan moyen des 24 atomes macrocycliques. Les atomes non marqués sont dans le plan moyen.

#### 1. 1. 4. Dérivés de porphyrines

Ainsi, une porphyrine est capable d'accueillir un métal et de former une métalloporphyrine ou bien de se protoner, selon le pH de la solution, et de se comporter alors comme une dibase ou un diacide.

Cependant, le macrocycle porphyrinique possède également d'autres propriétés intéressantes. L'une d'entre elles est sa capacité à se réduire partiellement en présence de réactifs adaptés (Figure 35).

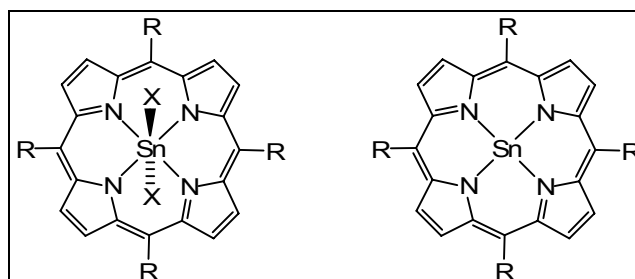
Ainsi, lorsqu'une des doubles liaisons ne participant pas à l'aromaticité du macrocycle est réduite, le dérivé obtenu est nommé chlorine (ou dihydroporphyrine). Si deux liaisons sont hydrogénées, on parle alors soit de bactériochlorines soit d'isobactériochlorines selon la liaison concernée.



**Figure 35 :** Différents dérivés de porphyrines.

### 1. 2. Généralités sur les porphyrines d'étain

Les porphyrines d'étain présentent deux degrés d'oxydation. Si les porphyrines d'étain (II) sont rares et peu stables, les complexes d'étain (IV) offrent de nombreux avantages liés aux propriétés du centre métallique<sup>39, 55</sup>.



**Figure 36** : Porphyrine d'étain IV avec deux ligands anioniques  $X^-$  (gauche) et porphyrine d'étain II (droite).

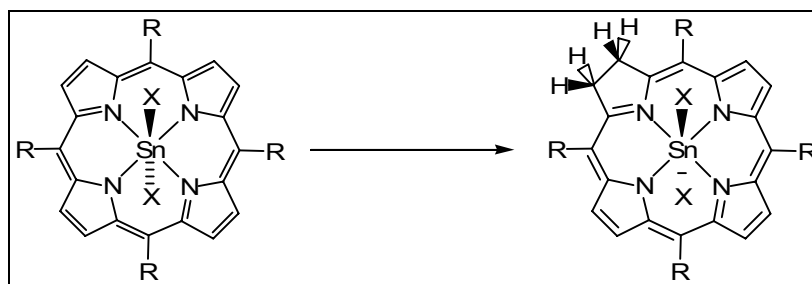
### 1. 2. 1. Complexation de l'étain par les porphyrines

#### Insertion de l'étain au sein de la cavité

L'insertion de l'étain au sein de la cavité porphyrinique est relativement aisée. La porphyrine d'étain (IV) substituée par deux ligands chloro en positions apicales s'obtient en chauffant à reflux une porphyrine sous sa forme base libre avec du chlorure d'étain dihydraté dans un solvant tel que la pyridine en milieu aérobie.<sup>56</sup> Au cours de ce processus, la porphyrine d'étain (II), (Por)Sn, est supposée se former puis être oxydée instantanément pour obtenir la porphyrine d'étain (IV), (Por)SnCl<sub>2</sub>.<sup>39, 57</sup> Le produit obtenu est alors souvent contaminé par une poudre grise et une recristallisation est nécessaire. Il faut dans ce cas prêter attention aux solvants et supports utilisés. En effet, une chromatographie du produit sur alumine entraîne l'hydrolyse de celui-ci et la substitution des ligands chloro par les ligands hydroxo.

Ceci peut être bénéfique car le complexe (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> est le précurseur idéal pour substituer les positions axiales du métal par d'autres ligands (alcoolate, carboxylate...). D'autres méthodes existent pour substituer les ligands chloro par des fonctions hydroxo. Les techniques utilisées seront détaillées dans les paragraphes suivants. Il est à noter que l'éthanol présent comme agent stabilisant dans le chloroforme peut se substituer aux ligands hydroxo sous sa forme éthanolate.<sup>58</sup> Cependant, ce phénomène est généralement peu gênant dans le cas où le complexe (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> est utilisé comme précurseur. En effet, les alcoolates sont des ligands labiles et leur substitution par d'autres ligands reste possible.

Une autre difficulté rencontrée lors de la synthèse de porphyrines (Por)SnX<sub>2</sub> (X étant un ligand anionique) est la réduction du macrocycle. En effet, les porphyrines d'étain (IV) sont facilement réduites en chlorines (Figure 37).<sup>59</sup> Cette réaction est exacerbée par la présence d'eau et de lumière.



**Figure 37** : Réduction de la porphyrine d'étain IV en chlorine d'étain IV.

La détection de chlorure dans le milieu est possible en traçant le spectre UV/Visible du produit.<sup>60, 61</sup> Une bande d'absorption est observée vers 625 nm pour les chlorures alors que cette même bande se situe vers 600 nm dans le cas des porphyrines. Les intensités de ces deux bandes sont également différentes. Une recristallisation permet souvent d'éliminer cette impureté. Il est à noter que, dans les références 60 et 61, l'étain est bien au degré d'oxydation (IV). Les porphyrines d'étain (II) sont sensibles à l'air et s'oxyde en étain (IV) en travaillant en milieu aérobie.

Au cours de ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux porphyrines d'étain (IV) substituées en positions axiales par différents ligands. Par la suite, le terme « porphyrine d'étain » se rapportera donc aux porphyrines d'étain (IV).

### Démétallation de la porphyrine

Les porphyrines d'étain (IV) sont stables en conditions acides mais peuvent être démétallées en conditions basiques.

En milieu acide, la démétallation d'une porphyrine d'étain est possible en utilisant de l'acide sulfurique à des concentrations proches de 100% et des températures supérieures à 340K.<sup>62</sup> Ceci constitue des conditions relativement extrêmes. Cependant, le contre ion de l'acide peut jouer un rôle important dans la substitution des positions axiales de l'étain comme nous aurons l'occasion de l'expérimenter au cours de ce travail.

En milieu basique ou réducteur (lithium en présence d'amines,<sup>63</sup> NaBH<sub>4</sub> dans un mélange chloroforme/éthanol<sup>64</sup>), l'étain peut être retiré de la cavité porphyrinique.

Un exemple de transmétallation<sup>55</sup> a été décrit en faisant réagir Bu<sub>2</sub>AlH avec la porphyrine Sn(OEP)(OAc)<sub>2</sub>. La porphyrine d'aluminium III se forme alors mais avec un faible rendement.



## Géométrie de coordination de l'étain

Généralement, les porphyrines d'étain (IV) adoptent une géométrie octaédrique<sup>39, 40</sup> avec deux ligands anioniques, ou parfois neutres, occupant les positions *trans*-diaxiales. L'ion Sn<sup>IV</sup> est l'un des plus gros ions métalliques qui peut être inséré dans la cavité centrale sans déformation du macrocycle. L'insertion du métal s'accompagne d'une expansion radiale du squelette de la porphyrine.

De nombreux ligands possédant différents groupements fonctionnels peuvent être coordonnés à l'étain en positions axiales. Cependant, le caractère oxophile du centre Sn<sup>IV</sup> favorise la formation de complexes ayant comme ligands axiaux des groupements possédant des atomes d'oxygène donateurs tels que des ligands carboxylates ou aryloxydes.

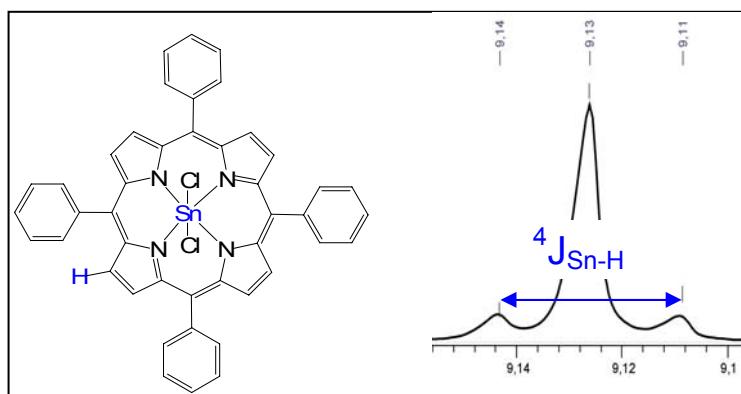
### 1. 2. 2. Propriétés spectroscopiques

#### Spectroscopie UV/Visible

Les porphyrines d'étain présentent des spectres UV/Visible « normaux ». <sup>57</sup> Ainsi, trois bandes Q (la troisième bande est relativement faible) et une bande de Soret sont observées. Ceci est dû à des transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  au niveau du macrocycle aromatique.

#### Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Les complexes formés sont diamagnétiques permettant l'utilisation de la RMN comme outil de caractérisation. De plus, la présence des deux isotopes de l'étain <sup>117</sup>Sn et <sup>119</sup>Sn permet d'obtenir des informations supplémentaires en RMN. <sup>65</sup> Ces deux isotopes possèdent un spin  $\frac{1}{2}$  ce qui permet d'observer un couplage scalaire hétéronucléaire entre les deux noyaux Sn et H. Celui-ci est visible sur le spectre RMN <sup>1</sup>H sous forme de signaux satellites. L'intensité de ces signaux est proportionnelle à l'abondance naturelle des deux isotopes (8,5% pour <sup>119</sup>Sn et 6,6% pour l'isotope <sup>117</sup>Sn).



**Figure 38 :** Représentation du couplage scalaire hétéronucléaire Sn-H.

Ainsi, les protons  $\beta$ -pyrroliques de la porphyrine couplent avec le noyau Sn au travers des quatre liaisons les reliant sous forme d'un doublet (Figure 38). La présence de ce signal permet facilement de conclure quant à la présence ou non de l'étain au centre du macrocycle et aussi d'identifier les protons  $\beta$ -pyrroliques.

D'autre part, la RMN apporte une autre information sur les systèmes envisagés. En effet, les porphyrines d'étain adoptent une géométrie octaédrique en s'entourant des quatre atomes d'azote du macrocycle et de deux ligands axiaux. Ces derniers sont situés à l'intérieur du cône de blindage de la porphyrine (cf. paragraphe 1.1.3). Les signaux des protons de ces ligands seront donc blindés par rapport au signal obtenu en absence de coordination du ligand à l'étain. Nous verrons qu'avec des ligands phénates cette caractéristique s'est révélée très intéressante pour nos études.

#### Spectrométrie de masse : MALDI-TOF

La spectrométrie Maldi-Tof (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight : désorption-ionisation laser assistées par matrice) est une technique d'ionisation douce qui permet d'obtenir des informations supplémentaires pour les assemblages moléculaires.

Dans le cas des porphyrines d'étain, outre le pic moléculaire relatif au complexe lui-même, des pics moléculaires correspondants à des produits de décomposition du composé peuvent être détectés. Ainsi, la relative labilité des ligands axiaux permet d'observer les produits de décomposition  $[M-2L+2OH]^+$ ,  $[M-2L+OH]^+$ ,  $[M-2L]^+$  (L représente le ligand placé en position axiale de l'étain).<sup>66, 67</sup>

L'utilisation d'une matrice n'est pas nécessaire dans le cas des porphyrines. Cependant, par facilité d'utilisation, les différents spectres de masse Maldi-Tof présentés dans cette étude sont réalisés avec le dithranol comme matrice.

#### Diffraction des rayons X

Quelques structures de porphyrines d'étain existent. Nous nous attacherons uniquement à décrire les structures pertinentes pour les systèmes employés. Lors de la description des complexes portant comme ligands axiaux des fonctions phénates ou benzoates, nous mettrons en avant les caractéristiques importantes de ces systèmes. Quelques assemblages supramoléculaires intéressants seront également exposés.

### 1. 2. 3. Coordination axiale

De nombreux types de ligand peuvent occuper les positions axiales de l'étain.<sup>55</sup> Ainsi, il est possible de former des complexes possédant des atomes d'oxygène donneurs (hydroxo, alkoxo, aryloxo, carboxylato), des halogénures ou bien encore possédant des ligands liés par des atomes d'azote, de soufre et de carbone. La coordination axiale s'effectue généralement avec les deux ligands en position *trans*. Cependant, quelques exemples montrent les deux ligands en position *cis*.<sup>68-70</sup>

A présent, détaillons quelques-unes des propriétés des complexes possédant deux types de ligand, *i.e.* les ligands phénates et benzoates. Les propriétés des autres complexes ne seront pas détaillées ici.

#### Ligands Phénates

Les ligands phénates sont plus adaptés à la formation d'assemblages moléculaires que leurs analogues non aromatiques, les ligands alcoolates. En effet, le ligand phénate est plus stable *vis-à-vis* de l'hydrolyse. Ceci est lié aux différences de pKa entre les phénates (pKa  $\approx$  8-10) et les alcoolates (pKa  $\approx$  16-18) et à leur valeur relative par rapport au pKa de l'eau.<sup>71</sup>

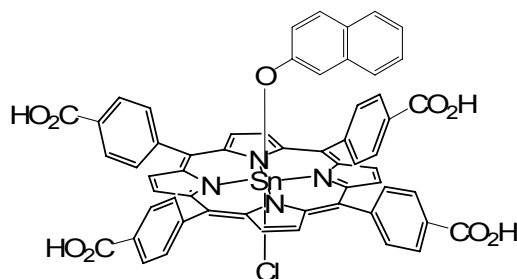
Les méthodes de synthèse des complexes (Por)Sn(OAr)<sub>2</sub> (où Ar représente un groupement aromatique) sont relativement variées et requièrent souvent des conditions relativement dures (Tableau 1).

Précurseurs	Phénol (quantité)	Solvant	Conditions	Auteur principal	Référence
(Por)SnCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (40 éq)	Phénol	220°C, 2 h	J. W. Buchler	<sup>72</sup>
(Por)SnCl <sub>2</sub>	$\alpha$ -naphthol (69 éq)	Pyridine	Reflux, 5 h	S. Nimri	<sup>73</sup>
(Por)Sn(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH (5,5 éq)	Benzène	Reflux, 1 h	D.P. Arnold	<sup>74</sup>
(Por)Sn(OH) <sub>2</sub>	Phénols substitués (2,5 éq)	CDCl <sub>3</sub>	RT, temps non spécifié	D.P. Arnold	<sup>75</sup>
(Por)Sn(OH) <sub>2</sub>	Phénols substitués (2,25 éq)	Benzène	Reflux, 12 h	B. G. Maiya	<sup>76</sup>
(Por)Sn(OH) <sub>2</sub>	Phénols substitués (2,0 éq)	CHCl <sub>3</sub>	RT, une nuit	S.J. Langford	<sup>77</sup>

**Tableau 1 :** Description des méthodes de préparation de complexes (Por)Sn(OAr)<sub>2</sub>. Les références indiquées correspondent à la première synthèse décrite par les groupes cités.

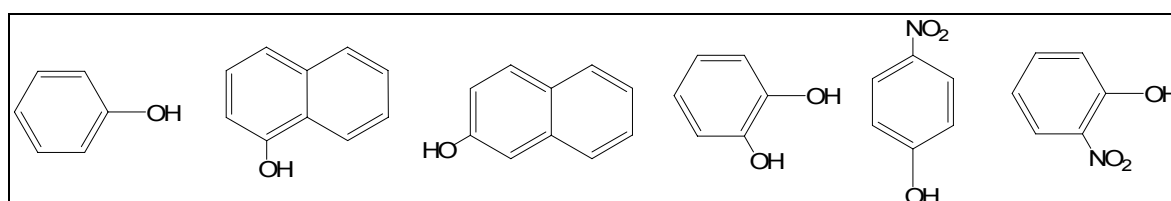
Par ailleurs, les quantités de phénol utilisées sont assez importantes. Seule la méthode proposée par Langford *et al* semble adaptée à notre étude.<sup>77</sup> Les conditions de réaction sont plus douces et nécessitent une quantité minimale de phénol. Les différents auteurs constatent par ailleurs une stabilité suffisante de ces porphyrines d'étain substituées par des ligands phénates pour permettre une chromatographie sur alumine sans hydrolyse du produit.<sup>72, 76, 78-80</sup>

Cependant, peu d'études existent concernant la stabilité de ces porphyrines en solution ou en présence d'un autre réactif. Nimri *et al* affirment, en s'appuyant sur des expériences RMN <sup>1</sup>H, que la porphyrine représentée ci-dessous est assez stable sous 48h dans des conditions physiologiques (solution tampon phosphate 50 mM, pH = 7,4, [Cl<sup>-</sup>] = 0,1 M, 37°C).<sup>73</sup>



Cependant, le produit initial correspond déjà à un mélange de porphyrines possédant comme ligands axiaux soit un groupement chloro et un groupement naphthol soit deux ligands chloro. L'évolution de la concentration relative de ces deux espèces au cours du temps n'est pas spécifiée. L'influence des ligands chloro, et par la même la stabilité de la liaison Sn-O *vis-à-vis* de ces ligands, n'est donc pas analysée. Les autres études ne mettent pas en avant la stabilité de la liaison Sn-O en compétition avec d'autres réactifs.

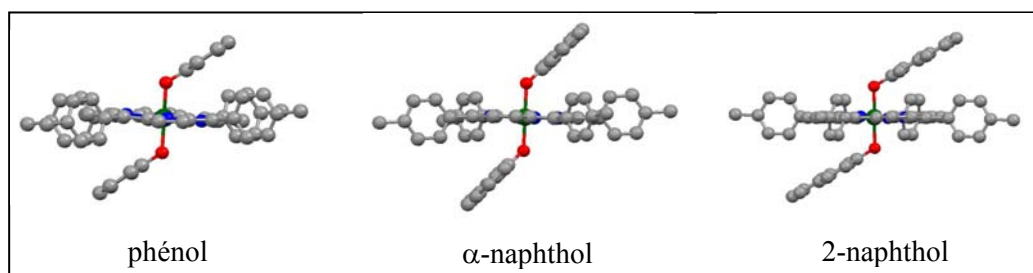
D'autre part, des structures cristallographiques<sup>73, 77, 79, 81</sup> ont pu être déterminées avec les phénates représentés sur la Figure 39. Parmi celles-ci, certaines montrent des assemblages supramoléculaires intéressants que nous détaillerons dans les paragraphes suivants.



**Figure 39 :** Phénates coordonnés en positions axiales des porphyrines d'étain dont les structures cristallographiques sont connues.

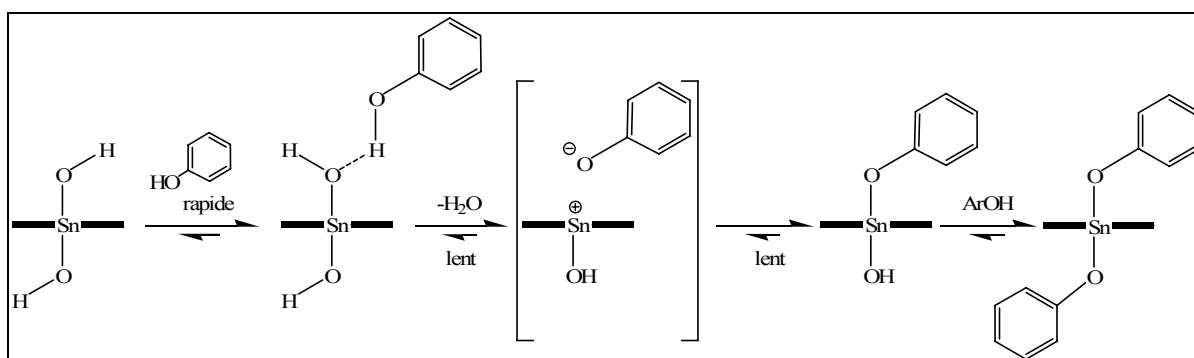
L'étain adopte une géométrie octaédrique et le plan de la porphyrine n'est pas déformé. Il est souvent placé sur un centre d'inversion. Par ailleurs, les structures cristallographiques

indiquent toujours une orientation *anti* de deux ligands phénates l'un par rapport à l'autre. L'angle entre les plans de la porphyrine et du ligand phénate varie de 32,8° (2-naphthol) à 48,9° ( $\alpha$ -naphthol).



**Figure 40** : Exemples de trois structures radiocristallographiques de porphyrines d'étain substituées par deux ligands phénates.

Enfin, Langford *et al* ont proposé un mécanisme quant à la substitution des ligands hydroxo par les ligands phénates.<sup>81</sup> En s'appuyant sur des études RMN <sup>1</sup>H, ils ont pu montrer que les complexes bis-phénates de porphyrines d'étain se formaient en plusieurs étapes représentées sur la Figure 41 à l'aide de liaisons hydrogène.



**Figure 41** : Mécanisme de formation des complexes bis-phénates de porphyrines d'étain proposé par Langford *et al.*<sup>81</sup>

Cette étude a aussi permis de montrer que la substitution des groupements hydroxo par les phénates ne dépend pas du pKa de ces derniers mais plutôt de facteurs stériques (interaction entre les substituants des phénols et des groupements *méso* de la porphyrine).

### Ligands Carboxylates

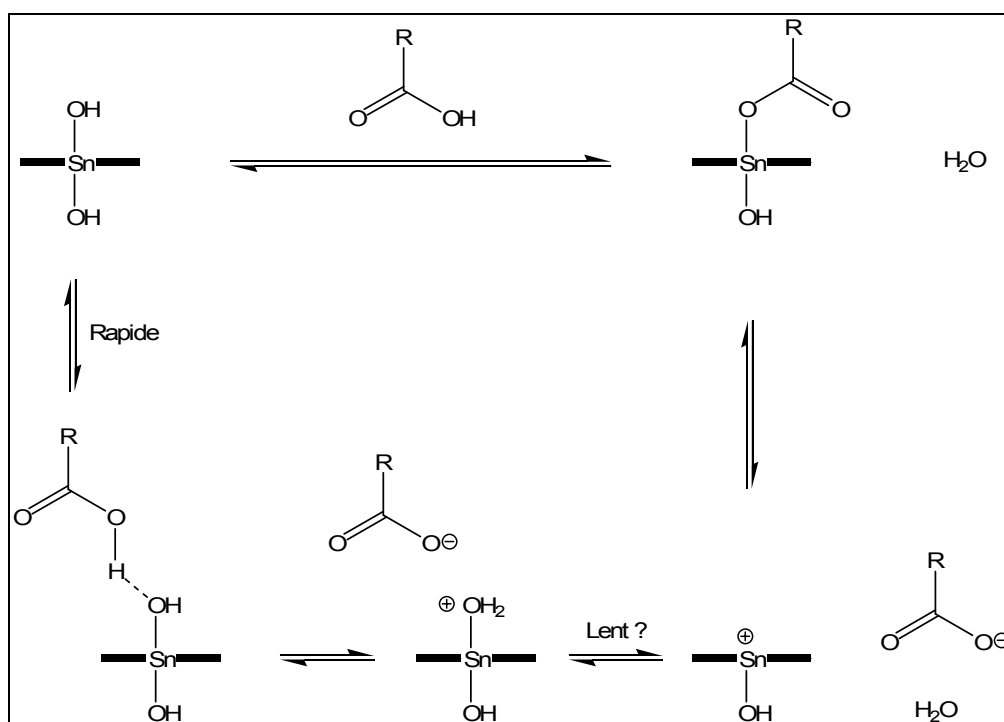
A nouveau, en comparant les pKa des ligands phénates ( $\approx$  8-10) et carboxylates ( $\approx$  3-5), il est aisé de conclure que les porphyrines substituées par des groupements carboxylates seront moins enclines à s'hydrolyser.

Par ailleurs, la littérature concernant les porphyrines d'étain substituées par deux ligands carboxylates est plus riche. Ceci est peut être lié à leur facilité de synthèse.

La synthèse classique<sup>82</sup> de ces entités consiste à additionner l'acide carboxylique RCOOH désiré avec la porphyrine (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> dans des solvants tels que le dichlorométhane. La porphyrine (Por)Sn(RCOO)<sub>2</sub> est alors obtenue à température ambiante avec des temps typiques de réaction de 30 minutes.

Une remarque importante concerne la stabilité relative de ces porphyrines lors des étapes de purification. Ainsi, les porphyrines d'étain dicarboxylates se dégradent lors de leur passage sur colonne d'alumine.<sup>83</sup> Ceci induit également que le suivi de réaction par CCM n'est pas possible.

Un mécanisme de formation (Figure 42) a été proposé par Sanders *et al.*,<sup>84</sup> sur lequel Langford *et al* se sont appuyés pour développer le mécanisme de formation des porphyrines bisphénolates présenté précédemment.

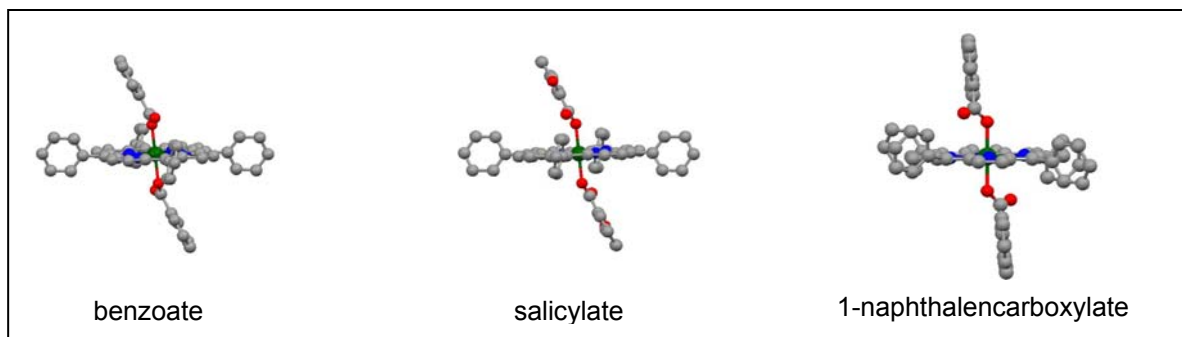


**Figure 42 :** Mécanisme supposé de formation des complexes dicarboxylates de porphyrines d'étain d'après Sanders *et al.*<sup>84</sup>

Cette étude a également mis en évidence différents phénomènes concernant la réactivité de la liaison Sn-O. Ainsi, la vitesse de substitution des groupements hydroxo par des groupements carboxylates est directement liée au pKa de l'acide employé. D'autres caractéristiques de ces systèmes seront détaillées ultérieurement.

Peu de structures cristallographiques de porphyrines d'étain possédant comme ligands axiaux des groupements carboxylates ont été déterminées comparées aux nombreuses études

impliquant de telles entités. Pour tous les exemples de ligands carboxylates, la coordination du ligand se fait de manière monodentate. Lorsque l'obtention de cristaux n'est pas possible, la spectroscopie IR permet également de le vérifier.



**Figure 43 :** Exemples de trois structures radiocristallographiques de porphyrines d'étain possédant deux ligands benzoates comme ligands axiaux.

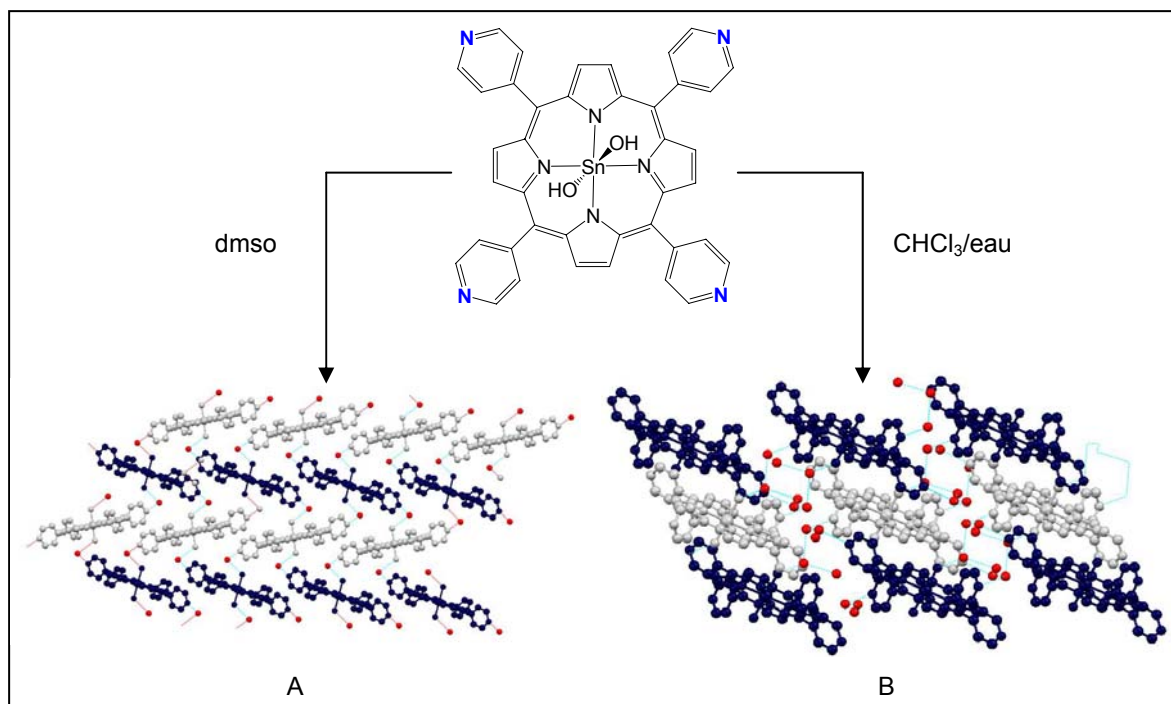
Les caractéristiques des structures de complexes bis-phénolates et bis-benzoates sont proches. Ainsi, l'étain adopte une géométrie octaédrique et le plan de la porphyrine n'est pas déformé. La coordination des benzoates se fait aussi en positions *trans*-diaxiales et leur orientation respective se fait généralement de manière *anti*. Cependant, l'angle entre le plan moyen de la porphyrine et celui des deux groupements benzoates est plus important. En effet, sur les trois structures représentées ici, celui-ci varie de 66,4° à 85,9°.

#### 1. 2. 4. Quelques assemblages supramoléculaires

##### Assemblages supramoléculaires à partir de porphyrines d'étain « simples »

Des porphyrines d'étain « simples », c'est-à-dire possédant des ligands axiaux de type chloro ou hydroxo, ont été utilisées récemment afin de réaliser des assemblages supramoléculaires. Nous nous intéresserons ici uniquement aux porphyrines utilisées au cours de cette étude.

Ainsi, en utilisant le complexe *trans*-dihydroxo-5,10,15,20-tétra-(4-pyridyl)porphyrine d'étain, TPyPSn(OH)<sub>2</sub>, deux arrangements solides différents ont été obtenus mettant en jeu des liaisons hydrogène et aboutissant à deux types de réseaux différents.<sup>85, 86</sup> Dans les deux cas, les liaisons hydrogène s'établissent entre les groupements pyridines, les ligands hydroxo, et des molécules d'eau.



**Figure 44** : Structures radiocristallographiques du complexe TPyPSn(OH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O obtenue par H. J. Jo *et al*<sup>85</sup> (A) et du complexe TPyPSn(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O obtenue par S. J. Langford *et al*<sup>86</sup> (B)

Analysons en premier lieu l'édifice le plus simple, celui décrit par H. J. Jo *et al* (Figure 44A).<sup>85</sup> Après cristallisation dans le dmsol, la structure radiocristallographique montre que le solide est composé d'une porphyrine et de deux molécules d'eau. Pour comprendre l'édifice formé, il est utile de considérer les sites d'interaction présents sur la porphyrine TPyPSn(OH)<sub>2</sub> et capables de former des liaisons hydrogène avec l'eau. Ils sont au nombre de deux. Le site le plus évident est représenté par les groupements pyridines. Le deuxième site est le groupement hydroxo situé sur les positions axiales de l'étain. Deux des groupements pyridines ainsi que les groupements hydroxo sont liés aux molécules d'eau. Les molécules d'eau permettent ainsi de relier deux porphyrines, l'une grise et l'autre bleue, entre elles (Figure 44A). Ces interactions mènent à la formation d'un réseau bidimensionnel.

Le nombre de molécules d'eau dans la maille cristalline est plus important dans la structure obtenue par cristallisation à l'interface eau/CHCl<sub>3</sub> par S.J. Langford *et al*.<sup>86</sup> Le réseau obtenu est alors plus complexe. Les molécules d'eau s'organisent sous forme d'hélices (Figure 44B).

Ainsi, il est possible d'obtenir des réseaux par liaisons hydrogène en utilisant des porphyrines d'étain « simples », c'est-à-dire portant des ligands axiaux tels que des fonctions hydroxo ou chloro, et en mettant à profit la présence des groupements pyridines sur les positions *méso* de la porphyrine et leurs interactions avec les ligands axiaux « simples ».



Sur le même principe, des architectures plus complexes peuvent être obtenues.<sup>87-89</sup> Par exemple, la *trans*-dichloro-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain peut s'assembler sous la forme de feuillets carrés. Ces assemblages possèdent une surface spécifique relativement grande et des propriétés photocatalytiques intéressantes. Par réaction photocatalytique, les feuillets peuvent être décorés à l'aide de particules de platine.

Dans la même optique, les porphyrines représentées ci-dessous (Figure 45) peuvent être employées pour obtenir des architectures intéressantes. Cette fois, la réaction d'auto-assemblage ionique entraîne la formation de nanotubes dont le diamètre est compris entre 50 et 70 nm et dont l'épaisseur est de 20 nm environ. Ces nanotubes agissent comme des photocatalyseurs. Ils sont capables de photoréduire des complexes d'or-thiouree pour former un fil d'or dont l'une des extrémités est un agrégat d'or. L'augmentation du pH entraîne la dissolution des nanotubes et libère les fils d'or qui restent intacts.

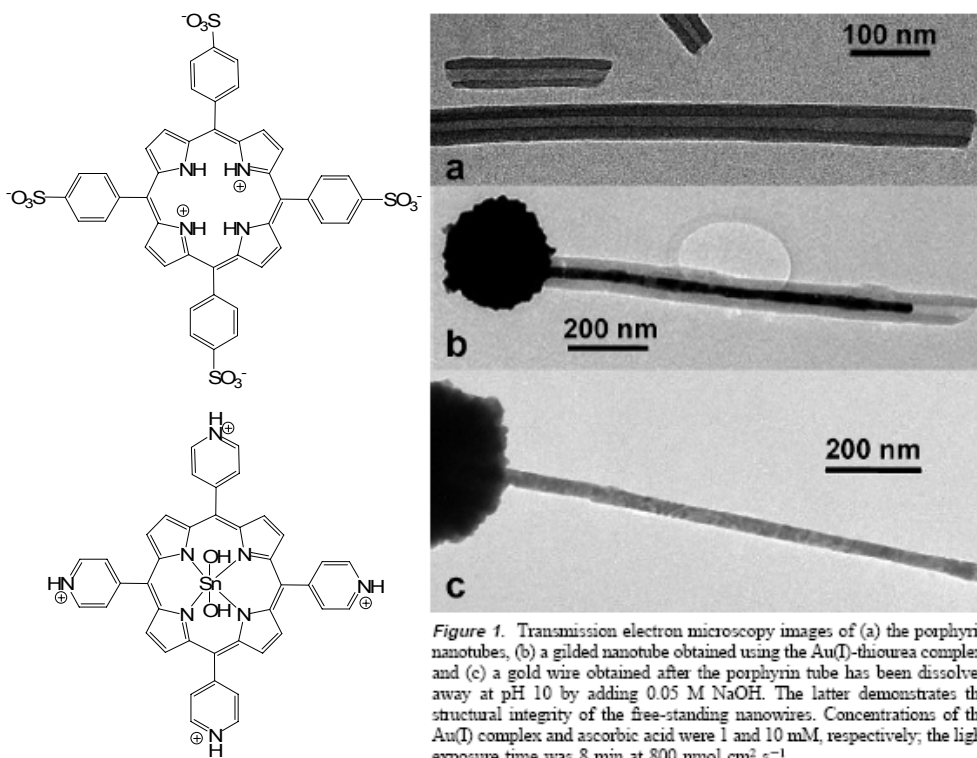


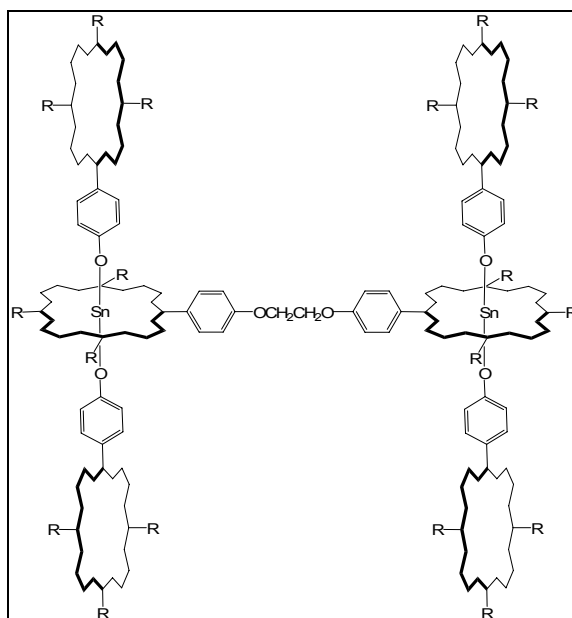
Figure 1. Transmission electron microscopy images of (a) the porphyrin nanotubes, (b) a gilded nanotube obtained using the Au(I)-thiourea complex, and (c) a gold wire obtained after the porphyrin tube has been dissolved away at pH 10 by adding 0.05 M NaOH. The latter demonstrates the structural integrity of the free-standing nanowires. Concentrations of the Au(I) complex and ascorbic acid were 1 and 10 mM, respectively; the light exposure time was 8 min at  $800 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Figure 45 : Porphyrines utilisées afin de réaliser les nanotubes photographiés.<sup>89</sup>

Les porphyrines d'étain « simples » possèdent des propriétés intéressantes liées essentiellement à la fonctionnalisation des positions *méso*. Mais, la substitution des positions apicales par des ligands plus élaborés permet d'accéder à d'autres assemblages supramoléculaires.

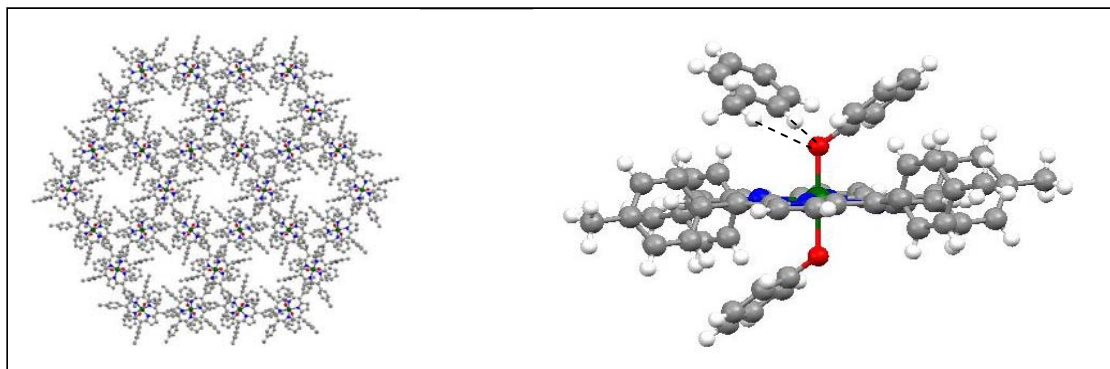
## Assemblages supramoléculaires à base de ligands phénates

L'utilisation de ligands phénates peut induire une géométrie adéquate permettant la formation d'assemblages de géométrie définie. Maiya *et al* utilisent des porphyrines d'étain substituées par des ligands phénates en position axiale pour construire des architectures moléculaires de grande taille<sup>76, 80</sup> et étudier leurs propriétés photochimiques.



**Figure 46 :** Assemblages supramoléculaires basés sur des porphyrines d'étain bis-phénolates d'après Maiya *et al.*<sup>80</sup>

Langford *et al* mettent à profit les interactions intermoléculaires à l'état solide pour former des tamis moléculaires.<sup>79</sup> Des liaisons hydrogène faibles entre les atomes d'oxygène liés directement à l'étain et les atomes d'hydrogène des groupements tolyls permettent de générer de tels arrangements. Un matériau poreux comportant des canaux uniformes est alors formé.

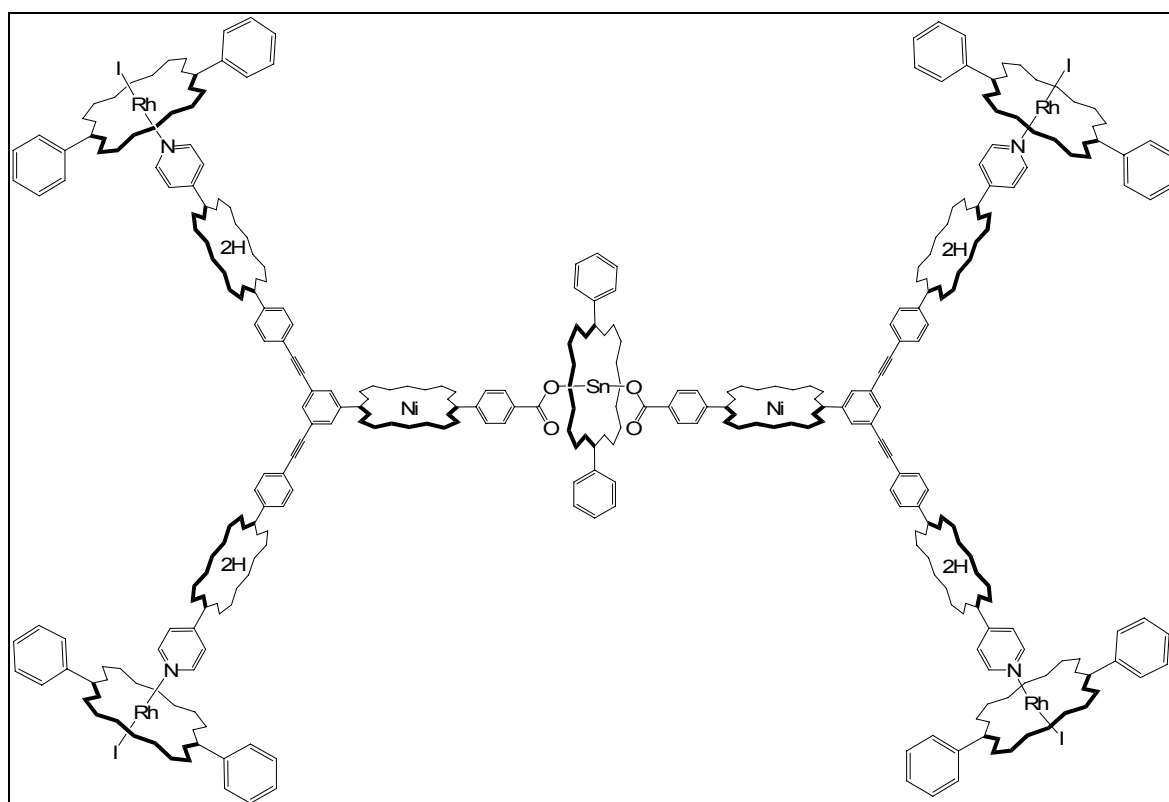


**Figure 47 :** Tamis moléculaire obtenu par assemblage de tétratolylporphyrines d'étain substituées par deux ligands phénolates. Les liaisons H entre un atome d'oxygène d'une porphyrine et les atomes d'hydrogène du groupement tolyl d'une autre porphyrine sont représentées sur l'agrandissement à droite.<sup>79</sup>

Ils ont également construit des trimères de porphyrines<sup>78</sup> en utilisant une approche similaire à celle utilisée par Sanders *et al* avec des porphyrines dicarboxylates. Cette fois, les phénates utilisés sont des groupements 3-hydroxypyridine. Ce ligand bidentate permet une première coordination par l'atome d'oxygène à l'atome d'étain. Le deuxième site de coordination est l'atome d'azote de la pyridine. L'utilisation d'une porphyrine métallée au ruthénium permet alors de former un trimère de porphyrines composé de deux porphyrines de ruthénium reliées entre elles par une porphyrine d'étain diphénolate.

### Assemblages supramoléculaires à base de ligands carboxylates

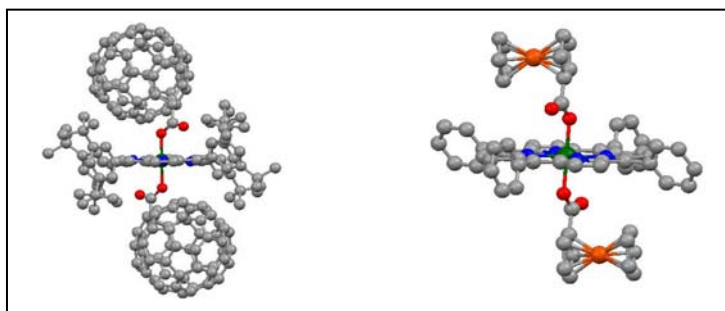
Des assemblages complexes de porphyrines d'étain comportant des ligands carboxylates ont été réalisés par Sanders *et al*. Parmi ceux-ci, on peut citer la réalisation d'oligomères cycliques de porphyrines d'étain.<sup>83</sup> D'autres exemples concernent la formation de polymères hétérométalliques comptant jusqu'à onze porphyrines et trois métaux différents.<sup>90</sup> Cet assemblage est possible en jouant sur les géométries de coordination des métaux, rhodium, étain et nickel, et leurs affinités respectives par rapport aux ligands employés (Figure 48).



**Figure 48** : Polymère de porphyrines basé sur sept unités métalloporphyrines et quatre unités porphyrines non métallées.<sup>90</sup>

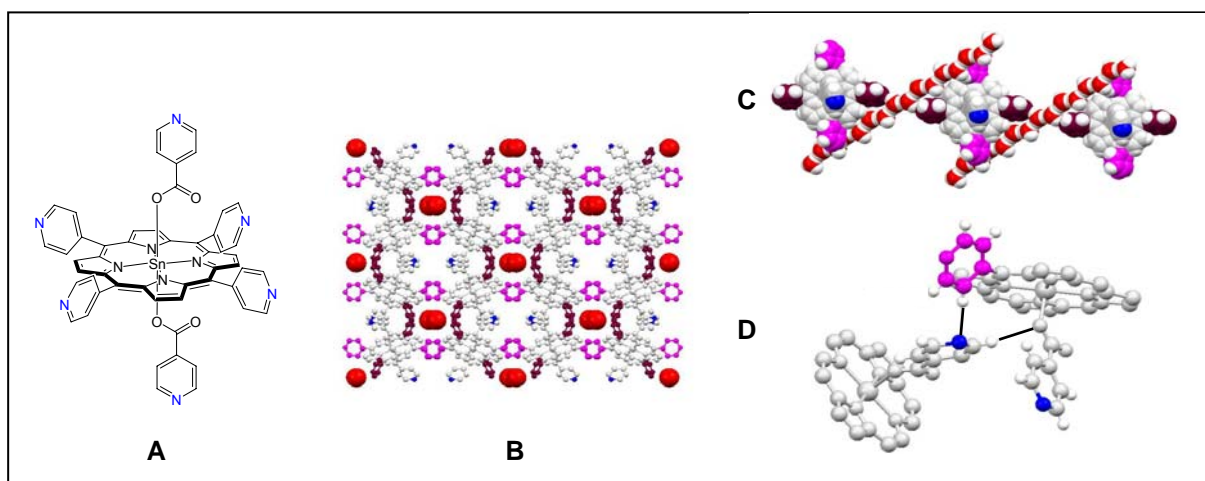
D'autres édifices, comportant toujours des assemblages hétérométalliques associant cette fois les propriétés des porphyrines d'étain aux propriétés des porphyrines de zinc et de ruthénium, ont également été décrits.<sup>58, 83, 91</sup>

Deux complexes porphyriniques intéressants et inhabituels ont également été rapportés par H.-J. Kim *et al.* Il s'agit de porphyrines d'étain substituées par des ligands carboxylates fonctionnalisés par un fullerène ou un groupement ferrocène.<sup>92, 93</sup> Des propriétés électrochimiques et photochimiques sont recherchées.



**Figure 49 :** Structures radiocristallographiques des deux complexes porphyriniques basés sur des ligands fullerèncarboxylato et ferrocèncarboxylato. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.<sup>92, 93</sup>

La dernière structure que nous évoquerons est celle obtenue par K. Kim *et al.*<sup>94</sup> Il s'agit de l'assemblage de porphyrines d'étain comportant quatre pyridines sur les positions *méso* et deux pyridines provenant du ligand isonicotinoate substitué sur les deux positions axiales de l'étain (Figure 50A). Ce travail s'inscrit dans le prolongement de celui réalisé avec la porphyrine TPyPSn(OH)<sub>2</sub> par H. J. Jo *et al.*<sup>85</sup>



**Figure 50 :** Structure radiocristallographique du complexe TPyPSn(isonicotinoate)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Le schéma C montre les chaînes formées par les molécules d'eau. La figure D montre les interactions C-H...O et C-H...N entre les groupements isonicotinoates et pyridyles.<sup>94</sup>

Dans cette structure, les molécules d'eau présentes permettent à nouveau l'établissement de liaisons hydrogène avec les groupements pyridines. En effet, les molécules d'eau sont reliées entre elles par liaisons hydrogène et forment des chaînes monodimensionnelles organisées sous forme de zig-zag. De plus, deux groupements pyridines situés sur les positions *méso* de la porphyrine en *trans* (bordeaux) sont également impliqués dans des liaisons hydrogène avec ces molécules d'eau. Ceci permet de connecter deux porphyrines voisines entre elles *via* deux molécules d'eau (Figure 50C). Les deux autres groupements pyridines de la porphyrine (rose) sont impliqués dans des interactions  $\pi$ - $\pi$  avec les porphyrines adjacentes. Enfin, les groupements isonicotinoates forment des liaisons hydrogène non ordinaires (Figure 50D). Il s'agit des interactions suivantes :

- Une interaction C-H...O entre le groupement aromatique isonicotinoate et l'atome d'oxygène du carboxylate du groupement isonicotinoate voisin.
- Une interaction C-H...N entre l'atome d'azote du groupement isonicotinoate et le groupement aromatique pyridyl situé sur la position *méso* de la porphyrine.

Ces différentes liaisons hydrogène mènent à l'assemblage représenté sur la Figure 50B.

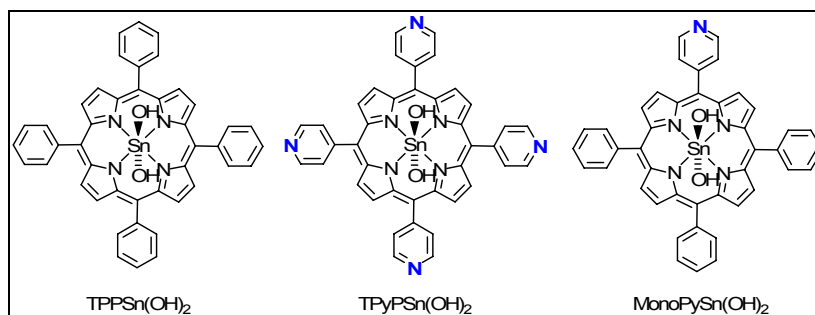
En comparant les structures obtenues pour les porphyrines TPyPSn(OH)<sub>2</sub> et TPyPSn(isonicotinoate)<sub>2</sub>, on remarque l'importance du groupement isonicotinoate, situé en positions axiales, dans l'empilement à l'état cristallin. Ce ligand axial apporte ainsi des contraintes supplémentaires pour former l'assemblage.

## 2. Synthèse des différentes métalloporphyrines

Après avoir détaillé quelques propriétés des porphyrines d'étain, nous allons entreprendre la synthèse des charnières du portail et des complexes modèles.

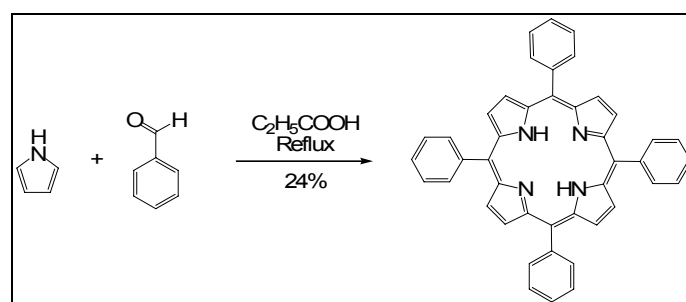
### 2.1. Synthèse des porphyrines

Trois types de porphyrines (Figure 51) ont été envisagés dans le but d'étudier pas à pas la formation du portail moléculaire et le comportement des différentes briques de ce portail de manière séparée.



**Figure 51** : Porphyrines étudiées pour la mise au point de la synthèse des charnières.

La première porphyrine sélectionnée est la plus simple. Il s'agit de la *méso*-tétraphénylporphyrine  $H_2TPP$ . Sa synthèse nous permet facilement de vérifier les propriétés des porphyrines d'étain quant à la coordination de groupements phénates et carboxylates en positions axiales. Elle s'effectue d'après la méthode d'Adler et Longo.<sup>46</sup> La porphyrine est ainsi obtenue par condensation du pyrrole et du benzaldéhyde dans l'acide propionique à reflux pendant 30 minutes en conditions aérobies avec un rendement de 24 %.



**Figure 52** : Synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine  $H_2TPP$ .

La deuxième charnière modèle est la tétra-(4-pyridyl)porphyrine,  $H_2TPyP$ . Cette structure est proche de la charnière finale du portail, la 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine,  $H_2MonoPy$ . L'utilisation de composés de haute symétrie tels que les porphyrines  $H_2TPP$  et  $H_2TPyP$  facilite à la fois l'étude des composés formés et la mise au point des différentes étapes de synthèse. La synthèse de la  $H_2TPyP$  peut s'effectuer de la même manière que celle de la porphyrine  $H_2TPP$ .

Enfin, la 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine a été synthétisée selon la méthode des aldéhydes mixtes.<sup>95</sup> Elle permet d'obtenir un mélange des différentes porphyrines possibles. Après chromatographie, la 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine est obtenue avec un rendement de 5 %.

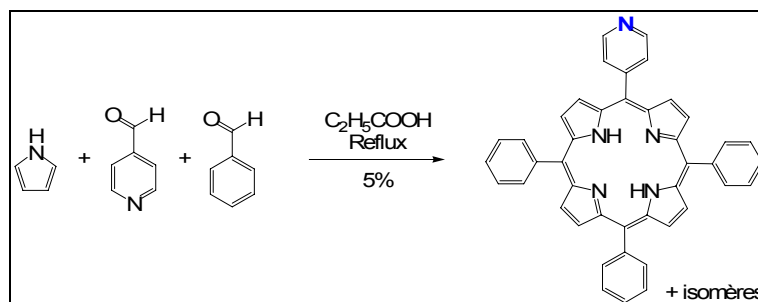


Figure 53 : Synthèse de la 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine H<sub>2</sub>MonoPy.

## 2. 2. Métallation des porphyrines

Pour obtenir les précurseurs des charnières, il est nécessaire de métaller les porphyrines à l'aide du chlorure d'étain (II) pour former le complexe porphyrinique octaédrique comportant deux ligands chloro en positions axiales de l'étain. Puis, pour obtenir l'espèce réactive *vis-à-vis* des ligands phénates et carboxylates, le complexe (Por)SnCl<sub>2</sub> est hydrolysé, les ligands hydroxo étant plus labiles *vis-à-vis* des phénates et carboxylates. Plusieurs voies de synthèse existent en passant par l'intermédiaire (Por)SnCl<sub>2</sub>. Ce dernier peut être hydrolysé in situ ou bien isolé puis hydrolysé selon les porphyrines utilisées.

La métallation<sup>82</sup> de la tétraphénylporphyrine H<sub>2</sub>TPP s'effectue en chauffant à reflux la porphyrine avec le chlorure d'étain (II) dihydraté dans la pyridine pendant 1 h. Puis, de l'ammoniaque est additionnée pour permettre l'hydrolyse du complexe formé. L'hydrolyse est complétée par passage sur une colonne d'alumine. La porphyrine métallée TPPSn(OH)<sub>2</sub> est ainsi obtenue avec un rendement de 50 %.

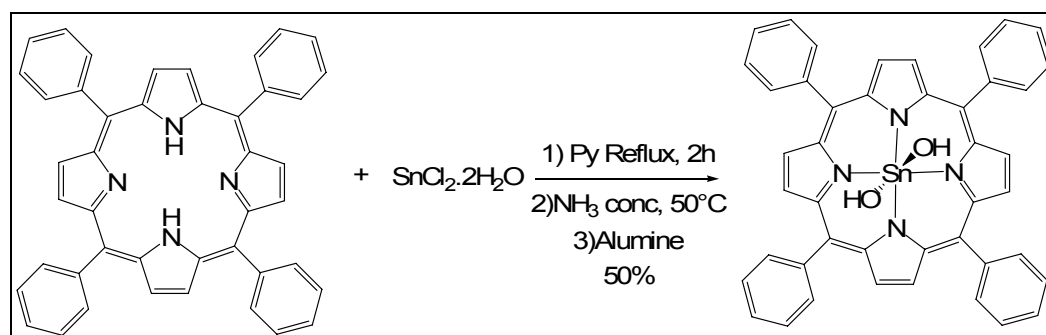


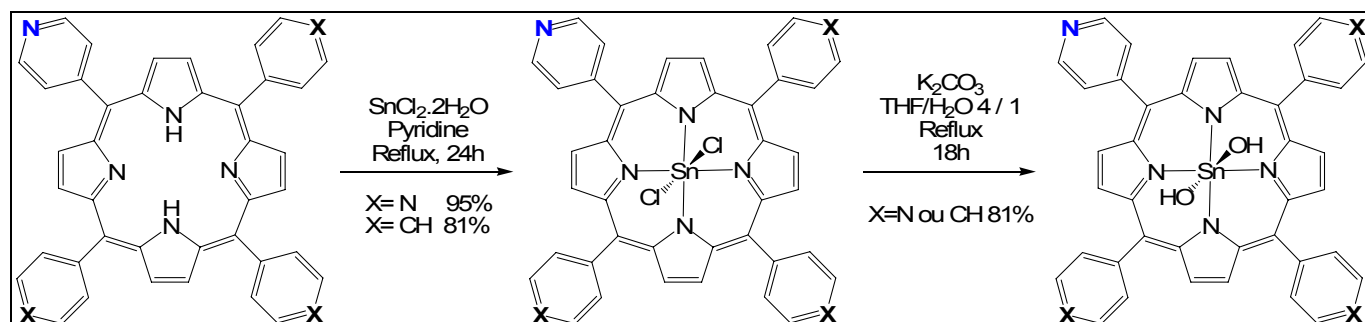
Figure 54 : Synthèse de la TPPSn(OH)<sub>2</sub>.

Cette méthode de métallation est souvent employée pour obtenir le dérivé hydrolysé (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> directement. Cependant, elle suppose que les porphyrines résistent aux conditions basiques citées et nécessite le passage par une chromatographie sur alumine pour

compléter l'hydrolyse des complexes formés. Il est donc nécessaire que les complexes soient suffisamment solubles et peu adsorbés à la surface de l'alumine pour permettre cette chromatographie. Ces contraintes ont conduit au développement d'autres méthodes d'hydrolyse des complexes (Por)SnCl<sub>2</sub>.

Ainsi, le dérivé (Por)SnCl<sub>2</sub> peut être hydrolysé par un chauffage en présence d'une base (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans un mélange THF/eau.<sup>66</sup> Cette méthode est plus générale et peut s'appliquer aux différentes porphyrines envisagées dans cette étude.

De cette manière, la tétra-(4-pyridyl)porphyrine<sup>85</sup> H<sub>2</sub>TPyP est traitée avec le chlorure d'étain (II) dans la pyridine à reflux pendant 24 h en conditions aérobies pour obtenir la porphyrine métallée TPyPSnCl<sub>2</sub> avec un rendement de 95 %. Celle-ci est ensuite hydrolysée par traitement par K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans un mélange THF/eau à reflux pendant 18 h. A la fin de la réaction et après évaporation du THF, la porphyrine précipite dans l'eau glacée. Après filtration et lavage à l'eau froide, la porphyrine TPyPSn(OH)<sub>2</sub> est isolée avec un rendement de 81 %.



**Figure 55** : Synthèse des métalloporphyrines TPyPSn(OH)<sub>2</sub> et MonoPySn(OH)<sub>2</sub>.

La synthèse de la *trans*-dihydroxo-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain s'effectue de la même manière. La MonoPySnCl<sub>2</sub> est obtenue avec un rendement de 81 % puis hydrolysée en MonoPySn(OH)<sub>2</sub> avec un rendement de 81 % également.

Ainsi, la limitation essentielle lors de la synthèse des charnières est la formation des différentes porphyrines car la métallation à l'étain s'effectue avec de bons rendements de 50 à 77 %.



### 3. Réactivité *vis-à-vis* de différents ligands

#### 3.1. Objectifs et Choix des complexes modèles

Les différentes métalloporphyrines synthétisées doivent être utilisées ultérieurement comme charnières de portails moléculaires. Ces portails résultent de l'association de la charnière précédemment synthétisée et d'une anse bis-monodentate portant comme groupements terminaux des fonctions phénols.

Le premier objectif de ce chapitre est de mettre au point une synthèse efficace pour substituer les ligands hydroxo de la charnière par des ligands phénates simples en utilisant une quantité minimale de ligand et des conditions réactionnelles relativement douces. Cette étude permet d'optimiser les conditions de synthèse du portail comportant les anses bis-monodentates.

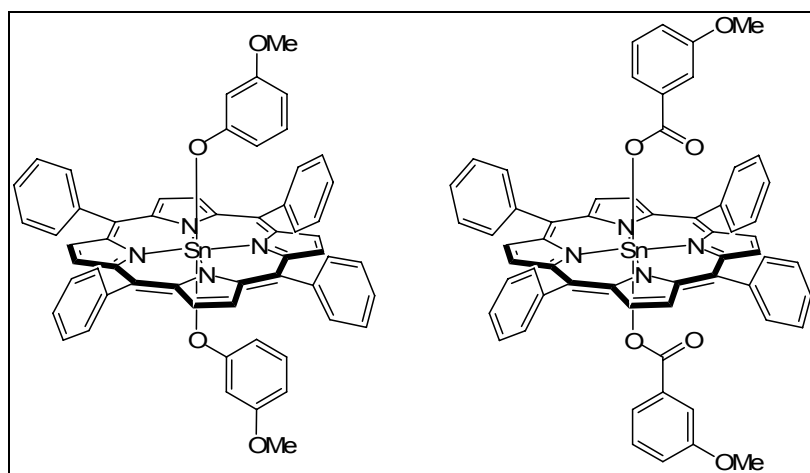
L'objectif suivant consiste à tester la stabilité relative de la liaison Sn-O formée en fonction de différents acides. Autrement dit, il faut s'assurer qu'en présence d'acide, le portail ne se dissocie pas. En effet, la jonction entre l'anse bis-monodentate et la charnière du portail constitue la partie fragile du portail. Cette étude permet de conclure quant à l'adéquation d'une variation de pH en tant que stimulus extérieur contrôlant le mouvement du portail.

Pour pouvoir atteindre ces objectifs, il est nécessaire de synthétiser des complexes que nous qualifierons de complexes modèles. Les charnières correspondent aux trois porphyrines synthétisées précédemment. Les fonctions terminales de l'anse bis-monodentate du portail sont des groupements phénates basés sur une unité 3-hydroxyphénol (ou résorcinol). Les raisons expliquant le choix de ce groupement ont été explicitées lors de la conception du portail. Pour pouvoir modéliser au mieux le comportement du portail, le complexe modèle choisi est celui substitué par un groupement 3-méthoxyphénol. La protection d'une des fonctions hydroxy du résorcinol par un groupement méthyl permet de masquer le deuxième site potentiel de coordination. Nous verrons plus loin quelle peut être l'influence de ce deuxième site lorsqu'il n'est pas protégé.

Nous avons aussi voulu tester la stabilité de la liaison Sn-O dans un système similaire basé sur des ligands benzoates. En effet, les différentes études réalisées ont montré qu'il n'était pas possible de corrélérer les pKa des différents phénates utilisés avec la force de la liaison Sn-O. Autrement dit, il est difficile de prévoir la stabilité de cette liaison. Cependant, cette corrélation pKa – stabilité de la liaison est possible avec des ligands carboxylates. Ainsi,

la vitesse de formation augmente avec la force de l'acide carboxylique utilisé.<sup>84</sup> Et, les carboxylates sont généralement déplacés par des acides plus forts que leurs acides conjugués. Nous nous attendons ainsi à plus de prédictibilité avec ces systèmes. Les porphyrines d'étain bis-carboxylates peuvent constituer une alternative non négligeable aux complexes bis-phénates.

Ces observations nous ont amené à considérer les groupements benzoates. Pour garder une analogie forte avec le groupement phénate considéré, *i.e.* le 3-méthoxyphénol, l'acide choisi est l'acide 3-méthoxybenzoïque.



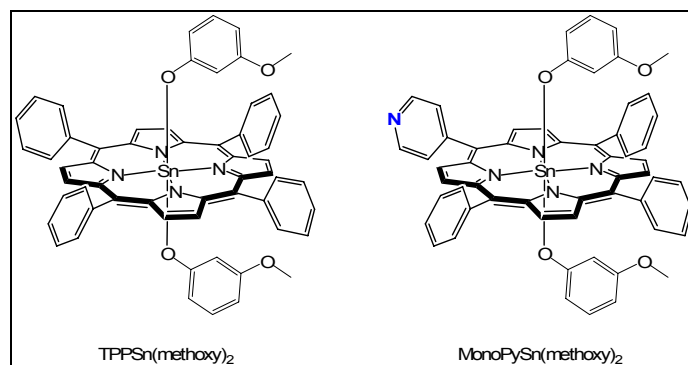
**Figure 56** : Complexes porphyriniques modèles basés sur un ligand 3-méthoxyphénolate (gauche) et un ligand 3-méthoxybenzoate. La fonctionnalisation des positions *méso* de la porphyrine n'est pas spécifiée.

L'étude de ces complexes modèles (Figure 56) permet d'optimiser les conditions de leur obtention et par la suite d'étudier la stabilité relative de la liaison Sn-O. Nous allons à présent aborder la synthèse et les propriétés en solution et à l'état solide de ces complexes.

### 3. 2. Complexes porphyriniques substitués par le 3-méthoxyphénol

#### 3. 2. 1. Synthèse des complexes (Por)Sn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>

Les complexes étudiés sont représentés ci-dessous (Figure 57). L'optimisation de la synthèse des complexes portant des groupements phénates en positions *trans*-diaxiales s'est faite à l'aide de la TPPSn(OH)<sub>2</sub>. En effet, la synthèse de cette dernière est simple et peu coûteuse.



**Figure 57** : Complexes porphyriniques étudiés basés sur des ligands 3-méthoxyphénolates.

La porphyrine MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> a ensuite été synthétisée pour étudier la stabilité de la liaison Sn-O en présence de différents acides. En effet, le groupement pyridine présente des propriétés acido-basiques qu'il est important de ne pas négliger.

Afin de synthétiser ces deux complexes, la méthode décrite par Langford *et al* est employée. Elle implique la réaction d'un équivalent de la porphyrine (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> avec deux équivalents de phénol dans CHCl<sub>3</sub> à température ambiante ou à reflux.<sup>77-79</sup>

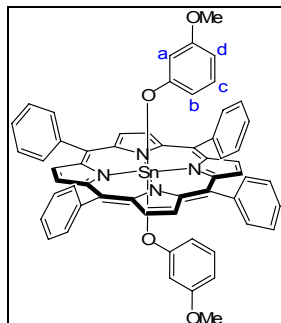
Ainsi, les deux complexes TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> sont obtenus en chauffant à reflux la porphyrine d'étain (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> en présence d'un excès de 3-méthoxyphénol (~2,4 éq) dans le chloroforme pendant 7 h. L'excès de phénol est éliminé par recristallisation. Les complexes sont obtenus avec des rendements de 85 % et 78 % respectivement. Ces deux complexes ont conduit à la formation de monocristaux.

Les complexes obtenus ont été caractérisés par les techniques classiques (RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, UV/Vis, AE, RX). La RMN et l'analyse structurale par diffraction des rayons X offrent des informations précieuses.

### 3. 2. 2. Etude en solution par spectroscopie RMN

Il s'agit ici de suivre l'évolution des signaux du 3-méthoxyphénol avant et après coordination à l'étain en positions axiales. En effet, les ligands hydroxo initiaux situés sur les deux positions axiales de l'étain sont substitués par le 3-méthoxyphénol. Les protons du ligand 3-méthoxyphénate se trouvent alors dans le cône de blindage de la porphyrine. Un fort blindage de leurs signaux est donc attendu.

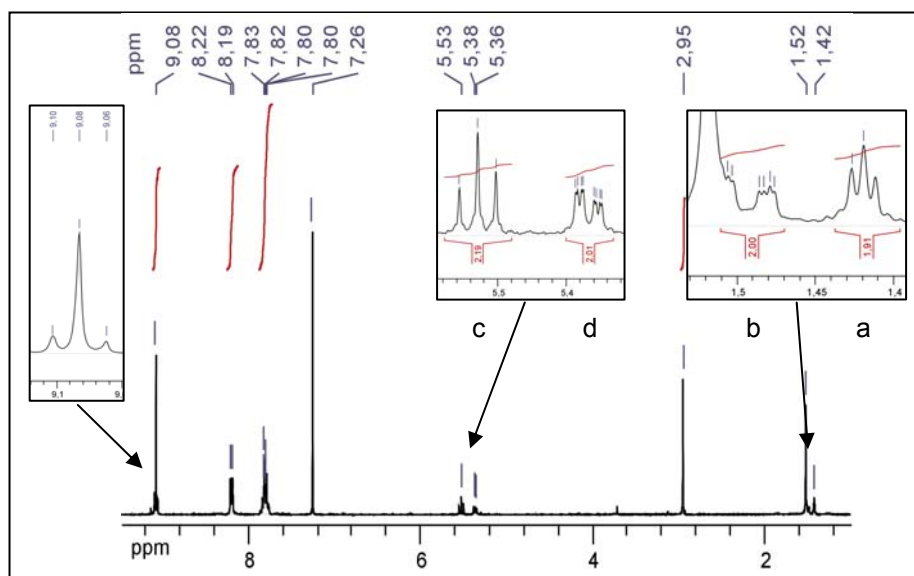
Pour permettre une attribution univoque des différents signaux caractéristiques, il est nécessaire de nommer les protons du 3-méthoxyphénol (Figure 58). Par ailleurs, pour des raisons de facilité d'interprétation liée à la symétrie de la molécule, seul le comportement en solution du complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> est décrit ici.



**Figure 58 :** Attribution des protons du groupement 3-méthoxyphénate dans le complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>.

Les signaux du 3-méthoxyphénol subissent effectivement des changements importants lors de sa coordination à l'étain. Les protons *a* et *b* étant les protons les plus proches de l'étain ressentent le plus fortement le courant de cycle de la porphyrine. Ils sont les plus affectés et subissent un fort blindage d'environ 5 ppm. L'effet ressenti par les protons *c* et *d* est moins important, ceux-ci étant plus éloignés de la porphyrine ( $\Delta\delta_c \approx 1,6$  ppm et  $\Delta\delta_d \approx 1,1$  ppm). Le signal du proton du groupement méthyl est également blindé ( $\Delta\delta_{OMe} \approx 0,8$  ppm).

D'autre part, il est aisé d'identifier les protons  $\beta$ -pyrroliques ( $\delta = 9,08$  ppm) dans ce type de complexe par le couplage Sn-H observable sous forme d'un doublet en tant que signal satellite.



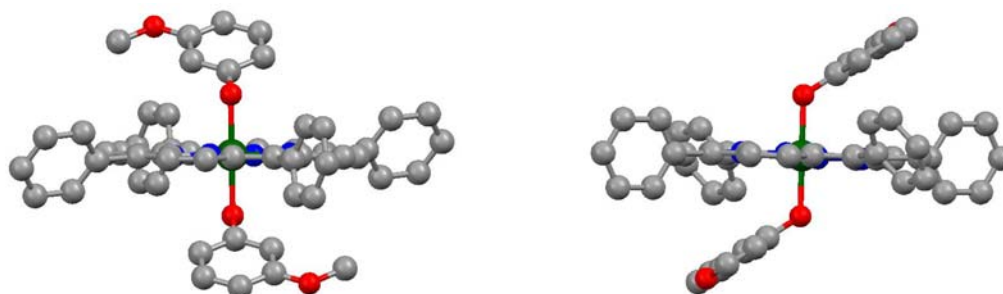
**Figure 59 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, 25°C) du complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>.

Le comportement de ce complexe met en avant quelques caractéristiques importantes :

- Les signaux des protons aromatiques du phénol sont blindés après coordination à l'étain.
- L'effet ressenti par les protons dépend de leur distance au macrocycle porphyrinique.

### 3. 2. 3. Analyse structurale par diffraction des rayons X

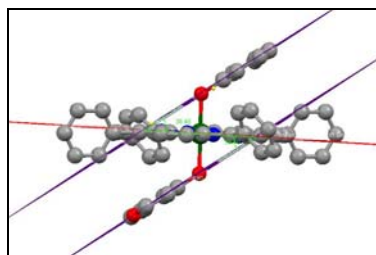
Les deux complexes, TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>, ont été obtenus sous forme de cristaux de qualité suffisante pour une analyse structurale par diffraction des rayons X. Les cristaux sont obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de CHCl<sub>3</sub> contenant les complexes.



**Figure 60 :** Structure radiocristallographique du complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.

La structure moléculaire du complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> est représentée sur la Figure 60. Les deux composés TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> sont iso-structuraux. Pour cette raison, le complexe MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> n'est pas représenté ici. Seule la structure du complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> sera décrite. Les complexes cristallisent en l'absence de molécule de solvant dans la maille cristalline.

L'atome d'étain est localisé sur un centre de symétrie. Il adopte une géométrie octaédrique en étant coordonné aux quatre atomes d'azote de la porphyrine et à deux atomes d'oxygène des ligands 3-méthoxyphénates. Le cycle porphyrinique n'est pas déformé par l'introduction du métal en son sein. Par ailleurs, les deux ligands phénates se coordinent en position *trans* de l'étain et sont orientés de manière *anti* l'un par rapport à l'autre. L'angle entre le plan moyen de la porphyrine et celui des ligands phénates est de 36,4° et 35,8° pour les complexes TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> respectivement. Ces angles sont en accord avec ceux rapportés pour la structure comportant un groupement phénol.<sup>79</sup>



**Figure 61** : Mise en évidence du plan moyen de la porphyrine et de ceux des deux ligands phénates.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)	
Sn-O	2,049(3)	O-Sn-O	179,998(1)
Sn-N	2,090(3) 2,094(3)	N-Sn-O	87,99(11) à 92,01(11)
		N-Sn-N trans	179,998(1) à 179,999(1)
		N-Sn-N cis	89,86(11) à 90,14(11)

**Tableau 2** : Données structurales relatives au complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)	
Sn-O	2,064(5)	O-Sn-O	180,00(19)
Sn-N	2,105(5) 2,110(5)	N-Sn-O	88,1(2) à 91,9(2)
		N-Sn-N trans	179,998(1) à 179,999(1)
		N-Sn-N cis	89,6(2) à 90,4(2)

**Tableau 3** : Données structurales relatives au complexe MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>.

L'obtention de ces deux structures nous permet de confirmer les hypothèses faites lors de la conception du portail. En effet, le choix d'une porphyrine d'étain portant comme ligands axiaux des phénates reposait sur les caractéristiques suivantes :

- Localisation de l'atome Sn au sein de la cavité porphyrinique.
- Pas de déformation de la porphyrine.
- Géométrie octaédrique du métal.

Ces conditions sont vérifiées pour les deux composés et confirment les données existantes sur de telles entités (cf. paragraphe 1.2.3). La dernière condition pour utiliser ces complexes en tant que charnière du portail concerne la stabilité de la liaison Sn-O. Nous vérifierons cela dans les paragraphes suivants.

### 3. 3. Complexes porphyriniques basés sur l'acide 3-méthoxybenzoïque

#### 3. 3. 1. Synthèse des complexes (Por)Sn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>

L'emploi de groupements benzoates comme ligands axiaux de l'étain a été envisagé comme alternative aux ligands phénates dans le but de comparer la stabilité relative des liaisons Sn-O en présence de différents acides. Cependant, l'utilisation de ces groupements en tant que groupements terminaux de l'anse bis-monodentate n'a pas été testée dans le cadre de la synthèse de portails moléculaires.

Les deux complexes modèles sont basés sur des porphyrines dont les positions *méso* sont fonctionnalisées par des groupements pyridines (Figure 62).

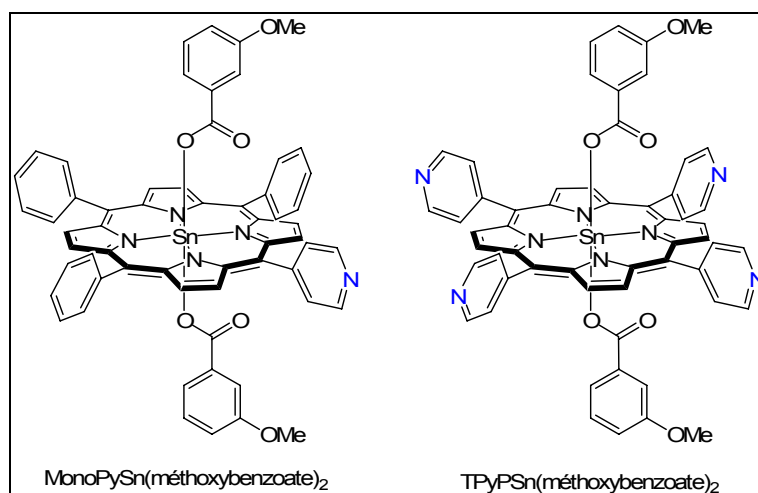


Figure 62 : Complexes porphyriniques étudiés basés sur le ligand 3-méthoxybenzoate

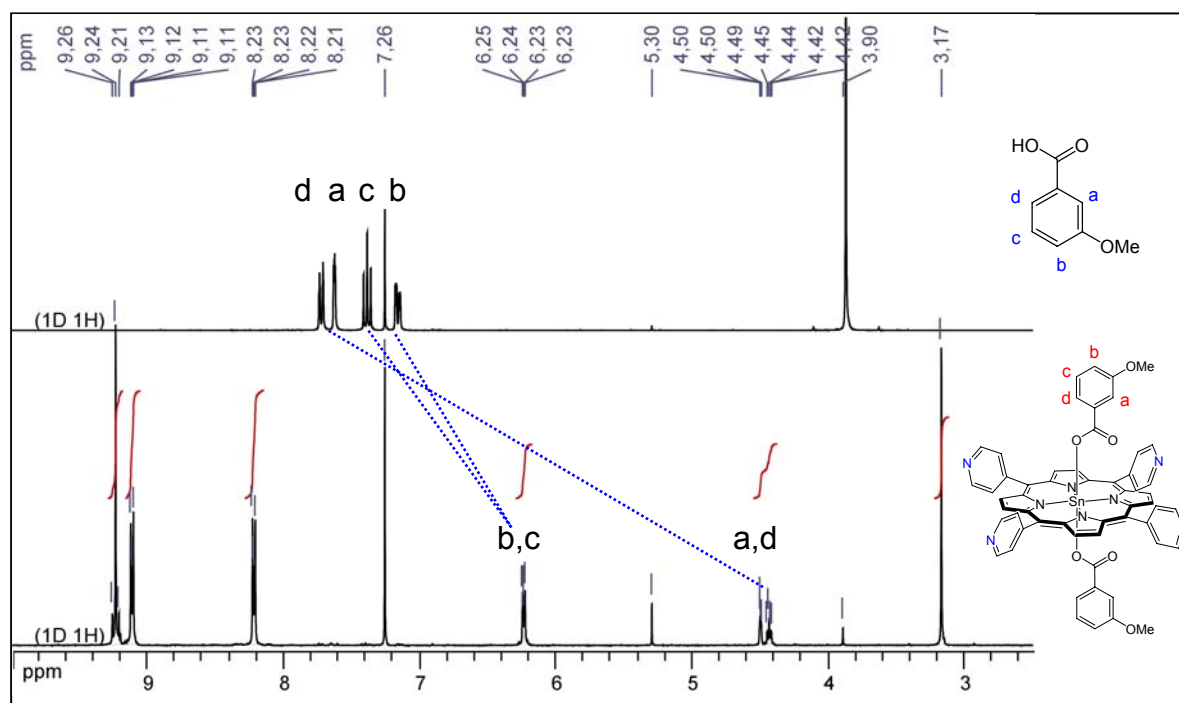
Les deux composés<sup>83</sup> sont obtenus par réaction d'un équivalent du complexe (Por)Sn(OH)<sub>2</sub> avec 2,4 équivalents d'acide *m*-anisique dans CHCl<sub>3</sub>. Puis, du sulfate de sodium est ajouté au mélange réactionnel et la solution est agitée pendant 30 minutes. Le solvant est évaporé et la poudre obtenue est recristallisée par diffusion d'heptane dans une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant le complexe. Des cristaux sont obtenus pour le complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> avec un rendement de 97 %. La recristallisation du complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> donne lieu à une poudre violette avec un rendement de 62 %.

Les deux complexes obtenus sont à nouveau caractérisés par les techniques classiques.

### 3. 3. 2. Etude en solution par spectroscopie RMN

Les signaux de l'acide 3-méthoxybenzoïque et ceux du groupement 3-méthoxybenzoate coordonné à l'étain ont à nouveau des déplacements chimiques relativement différents. Cependant, les phénomènes de blindage des signaux du groupement benzoate liés à la présence du courant de cycle de la porphyrine sont moins importants que dans le cas des groupements phénates. En effet, les groupements benzoates sont plus éloignés de la porphyrine et ressentent de ce fait moins fortement le courant de cycle de cette dernière.

Le spectre présenté sur la Figure 63 est celui du complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> du fait de la simplicité des signaux liée à la symétrie de la molécule.



**Figure 63** : Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, 25°C) du complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> et de l'acide *m*-anisique.

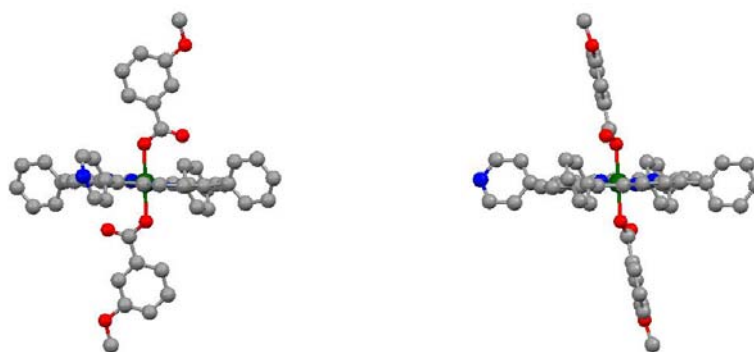
Ainsi, les signaux des protons situés sur le groupement aromatique sont blindés quand celui-ci est coordonné à l'étain. A nouveau, deux types de protons existent : les protons *a* et *d* proches de l'étain et du macrocycle porphyrinique ( $\Delta\delta \approx 3,2$  ppm) et ceux plus éloignés ( $\Delta\delta_{\text{max}} \approx 1,0$  ppm). Concernant les protons portés par la porphyrine, il est également facile d'identifier les protons  $\beta$ -pyrroliques par le couplage Sn-H.



### 3. 3. 3. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Des monocristaux ont été obtenus pour le complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> par diffusion lente d'heptane dans une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant le complexe.

Comparons à présent les structures cristallines de ces deux types de complexes, les complexes bis-benzoates et bis-phénates.



**Figure 64** : Structure radiocristallographique du complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté. L'atome d'azote est placé arbitrairement bien qu'il soit désordonné sur les quatre positions possibles.

Le complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> cristallise en l'absence de molécule de solvant. La géométrie de coordination de l'étain est octaédrique, celui-ci étant coordonné aux quatre atomes d'azote de la porphyrine et aux deux atomes d'oxygène des groupements benzoates. L'interaction des groupements benzoates avec l'étain est monodentate, l'atome d'oxygène non- impliqué dans la coordination est situé à 3,3 Å de l'étain. Par ailleurs, l'étain se trouve sur un centre de symétrie et les deux groupements benzoates sont ainsi orientés en *anti* l'un par rapport à l'autre.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)	
Sn-O	2,089(2)	O-Sn-O	180,0
Sn-N	2,092(3)	N-Sn-O	85,01 (10) à 94,99(10)
	2,099(3)	N-Sn-N trans	179,999(1) à 180,0
		N-Sn-N cis	89,98(11) à 90,02(11)

**Tableau 4** : Données structurales relatives au complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>.

Ces données sont en accord avec celles rapportées pour des systèmes analogues<sup>96</sup> et présentent des caractéristiques similaires à celles décrites pour les complexes bis-phénates.

Cependant, les deux ligands benzoates sont situés dans deux plans parallèles et font un angle de  $80,7^\circ$  avec le plan moyen de la porphyrine. Cet angle est nettement plus important que celui mesuré pour les complexes bis-phénates. Ceci est une caractéristique importante du système qu'il faudra prendre en compte si ce type de groupements doit être utilisé comme fonctions terminales des anses du portail. En particulier, il faudrait adapter la longueur des chaînes polyéthylèneglycols employées. Les autres caractéristiques du portail, géométrie octaédrique de l'étain et planarité de la porphyrine, sont à nouveau vérifiées.

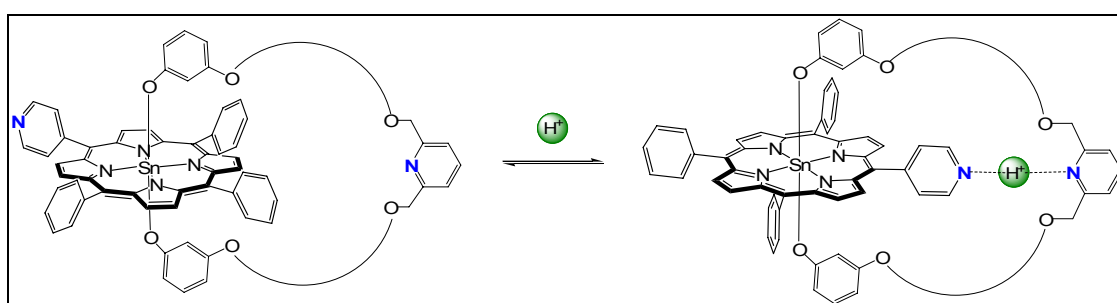
Ainsi, l'emploi de ligands benzoates n'est pas contradictoire avec la conception initiale du portail. Il reste à comparer la stabilité de cette liaison Sn-O par rapport à celle dans des complexes bis-phénates.

## 4. Etude de la stabilité de la liaison Sn-O *vis-à-vis* de différents acides

### 4.1. Objectifs et Mode Opérateur

Lors de la conception du portail, deux stimuli ont été envisagés pour contrôler les mouvements d'ouverture et de fermeture du portail. L'un d'entre eux met en jeu des changements en concentrations d'un sel métallique. Ceci ne semble pas poser de problèmes particuliers puisque la démétallation d'une porphyrine d'étain n'est pas aisée et qu'un seul exemple de transmétallation a été décrit. Aucune complication n'est attendue.

L'autre stimulus consiste en une variation contrôlée du pH qui induit une reconnaissance par liaisons hydrogène des deux sites de reconnaissance.



**Figure 65** : Mise en évidence du contrôle du mouvement de l'anse du portail à l'aide d'une variation de pH comme stimulus extérieur

Une diminution du pH entraînerait la fermeture du portail par protonation d'une pyridine et reconnaissance des deux stations. Le fait de basifier la solution provoquerait la déprotonation de la pyridine et ainsi le portail pourrait s'ouvrir à nouveau.

Dans le cas de ce stimulus, quelques hypothèses sont à vérifier. En effet, quelle est l'influence d'un acide sur les complexes « modèles » ? La première incertitude est la suivante : la présence d'un acide entraîne-t-elle la rupture de la liaison Sn-O ? Si tel est le cas, peut-on corréler la force de l'acide employé avec la stabilité relative de la liaison Sn-O dans le but de trouver l'acide adéquate ? Les anions associés jouent-ils un rôle important ?

Pour répondre à ces interrogations, nous avons synthétisé les complexes modèles (Por)Sn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et (Por)Sn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>. Ceci nous permet d'étudier la stabilité de la liaison Sn-O dans des complexes phénates et benzoates en fonction de différents acides.

La procédure suivie pour tester la stabilité de cette liaison est relativement simple. Les expériences ont porté sur les complexes TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> d'une part puis sur les complexes TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> et MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> d'autre part. Les acides utilisés sont répertoriés dans le tableau ci-dessous avec la valeur de leur pKa.

Acides Utilisés	Formule chimique	pKa
Acide tétrafluoroborique	HF <sub>4</sub>	≈ - 2
Acide triflique	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-13
Acide méthanesulfonique	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-2
Acide trifluoroacétique	CF <sub>3</sub> COOH	-0,3
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	4,75

**Tableau 5 :** Acides utilisés et pKa associés pour tester la stabilité de la liaison Sn-O

Le choix des acides a été dicté par trois critères. Les deux premiers concernent leur solubilité dans les solvants organiques et le pouvoir coordonnant des anions associés. L'absence d'eau est recherchée pour empêcher l'hydrolyse des complexes d'étain. Le dernier critère est lié à la valeur du pKa de l'acide employé. Celui-ci doit être inférieur à celui d'une pyridine, c'est-à-dire inférieur à 5, pour pouvoir protoner le site pyridine.

Les expériences ont été réalisées de la manière suivante. Différents équivalents de l'acide (en solution dans un solvant deutéré) sont additionnés à une solution du complexe porphyrinique en concentration millimolaire ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les solvants utilisés sont l'acétonitrile et le chloroforme. La procédure est décrite plus en détails dans la partie expérimentale. Après ajout de l'acide, le spectre RMN  $^1\text{H}$  est enregistré.

## 4. 2. Complexes comportant des ligands phénates comme ligands axiaux

### 4. 2. 1. Complexe TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>

Le premier complexe testé est la porphyrine d'étain TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>. Les acides considérés sont l'acide tétrafluoroborique, l'acide trifluoroacétique (TFA) et enfin, l'acide trifluorométhanesulfonique.

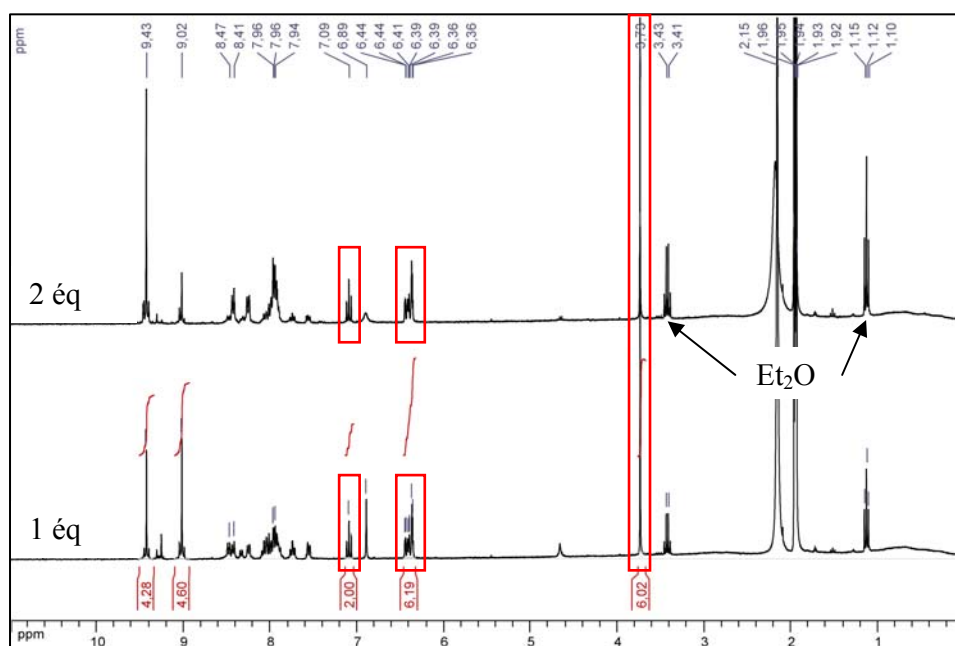
Les expériences RMN ont été réalisées dans l'acétonitrile deutéré pour les deux premiers acides,  $\text{HBF}_4$  et HTFA. Dans les deux autres cas, le chloroforme deutéré a été employé. Au cours de cette étude, nous nous intéresserons essentiellement à trois types de protons : les protons  $\beta$ -pyrroliques, ceux situés sur le groupement méthoxy et ceux situés sur le groupement phénol. Ces protons constituent de bonnes sondes pour déterminer quelles sont les espèces présentes en solution.

#### En présence d'acide tétrafluoroborique $\text{HBF}_4$

Analysons en premier lieu l'effet de l'acide tétrafluoroborique sur la porphyrine TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>. Les spectres des deux expériences réalisées sont présentés sur la Figure 66.

La première observation concerne les protons du ligand axial, le 3-méthoxyphénol. On note ainsi l'absence des signaux blindés du 3-méthoxyphénate situés à environ 5 ppm et 1 ppm dans le complexe initial TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>. Le signal correspondant au groupement méthoxy est également absent. D'autre part, on observe la présence des signaux des protons aromatiques entre 6,3 ppm et 7,1 ppm et celui du groupement méthoxy à 3,73 ppm correspondant au 3-méthoxyphénol libre.

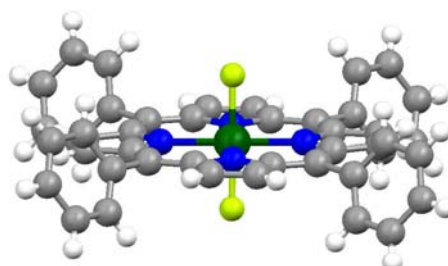
Ces observations montrent la décoordination complète du ligand axial initial.



**Figure 66 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300MHz, 25°C) du complexe TPPSn(méthoxyphénol) $_2$  en présence d'un équivalent de  $\text{HBF}_4$  (bas) et deux équivalents de  $\text{HBF}_4$  (haut). Les signaux encadrés d'un rectangle rouge correspondent aux signaux du 3-méthoxyphénol libre.

En considérant les signaux relatifs aux protons de la porphyrine, plusieurs multiplets sont présents entre 7,5 ppm et 8,5 ppm. De plus, deux nouveaux signaux montrant des couplages Sn-H et correspondant donc à des protons  $\beta$ -pyrroliques sont présents dans des proportions variables selon le nombre d'équivalents ajoutés. Leurs déplacements chimiques sont de 9,43 ppm et 9,02 ppm. Les valeurs décrites dans la littérature<sup>97</sup> font penser que le ligand axial pourrait être de type fluorure. Cependant, ces valeurs sont mesurées dans  $\text{CDCl}_3$  et sont moins déblindés ( $\delta = 9,24$  ppm). L'attribution de ces protons, et par la même la caractérisation des complexes porphyriniques présents en solution, reste délicate.

Cependant, des cristaux se sont formés dans le tube RMN contenant un équivalent de  $\text{HBF}_4$  le lendemain des expériences. La résolution structurale indique qu'il s'agit du complexe TPPSnF $_2$ . La molécule cristallise en présence de molécules d'acétonitrile.



**Figure 67 :** Structure radiocristallographique de composé TPPSnF $_2$ . Les molécules de solvant ne sont pas représentées par souci de clarté.

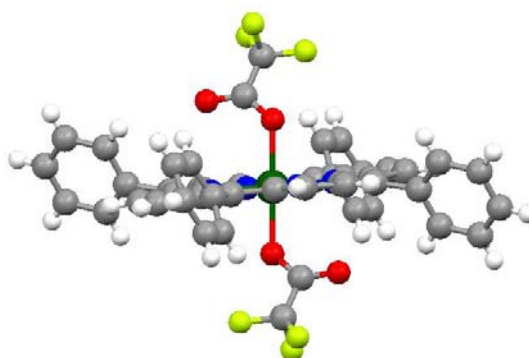
Ainsi, ceci nous permet d'attribuer les deux signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques à des complexes porphyriniques substitués par un ou deux ligands fluoro. Les ligands fluoro proviennent de la dissociation des ions tétrafluoroborates en espèce trifluorure de bore et en anion fluorure. On peut envisager la formation du complexe  $\text{TPPSnF}(\text{OH})$  puisque de l'eau est présente dans l'échantillon. Cependant, ce complexe n'a pas été décrit et caractérisé correctement. Il ne s'agit donc que d'une hypothèse.

Ainsi, l'acide tétrafluoroborique n'est pas envisageable comme stimulus extérieur puisqu'il induit la décoordination du ligand phénate.

#### En présence d'acide trifluoroacétique TFA

Parallèlement, l'ajout de différents équivalents d'acide trifluoroacétique a été étudié. Dans ce cas aussi, quelque soit le nombre d'équivalent ajoutés, le ligand 3-méthoxyphénol se décoordine complètement. De plus, seules deux espèces sont présentes en solution : le 3-méthoxyphénol libre et la porphyrine  $\text{TPPSn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ . Le spectre RMN présente ici un unique singulet à 9,33 ppm dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  correspondant aux protons  $\beta$ -pyrroliques. Ce déplacement peut être comparé à celui décrit pour le complexe  $\text{TPPSn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 9,25$  ppm). A nouveau, il existe une différence entre les déplacements chimiques observés dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  et dans  $\text{CDCl}_3$ .

L'échantillon de RMN contenant deux équivalents de TFA a également cristallisé permettant la caractérisation univoque du produit formé,  $\text{TPPSn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ . Le complexe cristallise en l'absence de molécule de solvant.



**Figure 68** : Structure radiocristallographique du composé  $\text{TPPSn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ .

Ainsi, la présence d'acide trifluoroacétique dans une solution de  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  induit la substitution des groupements phénates par les ligands trifluoroacétates.

### En présence d'acide trifluorométhanesulfonique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

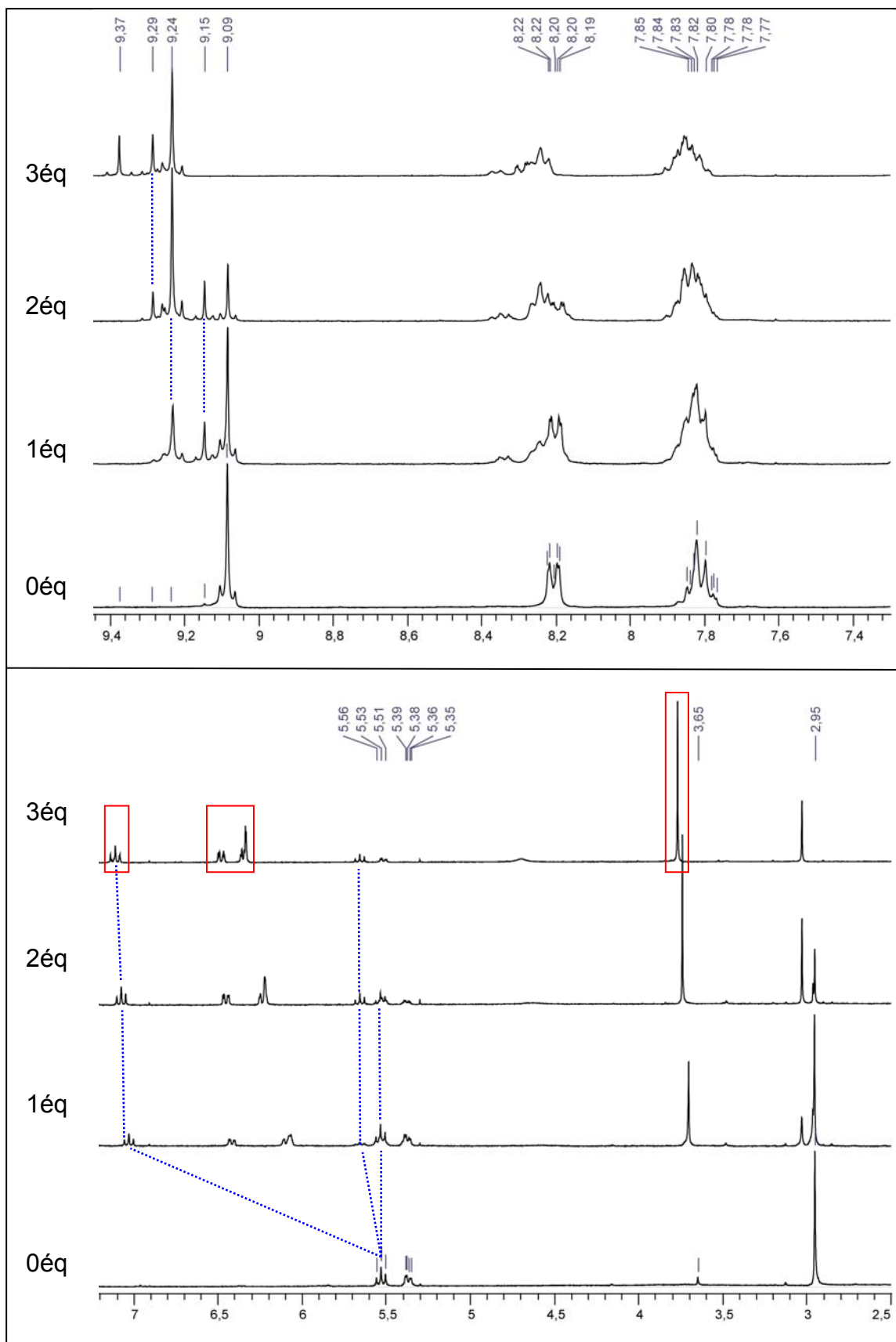
Le dernier acide considéré est l'acide trifluorométhanesulfonique, ou acide triflique. La raison de ce choix est le faible pouvoir coordinant des anions triflates. En effet, les problèmes précédents concernaient des anions ayant des pouvoirs coordinants relativement forts. L'ion triflate est un ligand plus labile lorsqu'il est substitué sur les porphyrines d'étain.<sup>55</sup>

Cette fois, les expériences ont été réalisées dans  $\text{CDCl}_3$  afin de pouvoir comparer plus facilement les valeurs des déplacements chimiques mesurés avec les valeurs décrites dans la littérature.

Le phénomène observé est relativement différent (Figure 69). En effet, quelque soit le nombre d'équivalents, un équilibre a lieu entre différentes espèces. Concernant la zone des protons  $\beta$ -pyrroliques, cinq signaux sont observables selon le nombre d'équivalents d'acides ajoutés. Le singulet correspondant au complexe initial à 9,09 ppm disparaît totalement après 3 équivalents d'acide triflique ajoutés. D'autre part, le signal présent à 9,37 ppm après addition de 3 équivalents d'acide correspond au complexe  $\text{TPPSn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .<sup>96</sup> Ainsi, il reste à déterminer la structure des trois autres espèces présentes en solution.

En considérant la zone des déplacements chimiques entre 5 et 7 ppm, d'autres informations apparaissent. Les signaux relatifs au 3-méthoxyphénol libre sont présents sur les trois spectres (rectangle rouge). De plus, le signal relatif au groupement méthoxy apporte des indices supplémentaires quant aux produits présents en solution. Ainsi, entre 1 et 2 équivalents d'acide ajoutés, trois singulets coexistent. Deux d'entre eux correspondent au signal du méthoxyphénol libre ( $\delta = 3,77$  ppm) et au signal du complexe  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  ( $\delta = 2,95$  ppm). Le troisième signal semble correspondre au complexe  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})(\text{X})$  ( $\delta = 3,03$  ppm). Par ailleurs, la présence d'eau ( $\delta = 1,53$  ppm) dans l'échantillon mène à penser que des complexes mixtes possédant un ligand hydroxo axial peuvent également exister en solution.

Ces expériences RMN mettant en jeu le complexe  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  et différents équivalents d'acide triflique montre ainsi un équilibre entre différentes espèces. Cet équilibre existe dès qu'un équivalent d'acide est additionné. Il est à noter que le spectre en présence d'un équivalent d'acide triflique n'a pas évolué après 20h dans  $\text{CDCl}_3$ . L'hypothèse d'un équilibre est également confirmée par l'évolution des déplacements chimiques des signaux du ligand libre ( $\delta$  entre 6 et 7 ppm) entre 1 et 3 équivalents d'acide ajoutés.



**Figure 69** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C) entre 2,5 ppm et 7,2 ppm et entre 7,3ppm et 9,7 ppm du complexe TPPSn(méthoxyphénol) $_2$  en absence et en présence de différents équivalents d'acide triflique. Les signaux correspondants aux protons du 3-méthoxyphénol non coordonné sont entourés d'un rectangle rouge.



Ces dernières expériences montrent que le pouvoir coordinant de l'anion associé à l'acide est aussi important que le pKa de l'acide. En effet, l'acide trifluoroacétique est moins fort que l'acide triflique (Tableau 5). Cependant, son anion associé,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , est beaucoup plus coordinant *vis-à-vis* de l'étain que l'anion triflate,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Ceci entraîne la substitution complète du phénate par le carboxylate. Aucun équilibre n'existe alors et la réaction de substitution est pratiquement immédiate.

Avant de pouvoir conclure sur l'utilisation d'acide trifluorométhanesulfonique comme stimulus extérieur, et même si cette hypothèse semble compromise, une dernière vérification est nécessaire. En effet, le système  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  ne possède aucun site basique sur la partie porphyrine. Il faut donc vérifier les conclusions précédentes sur un système initial possédant un site basique. C'est pour cette raison que des études supplémentaires sur le complexe  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$  ont été entreprises.

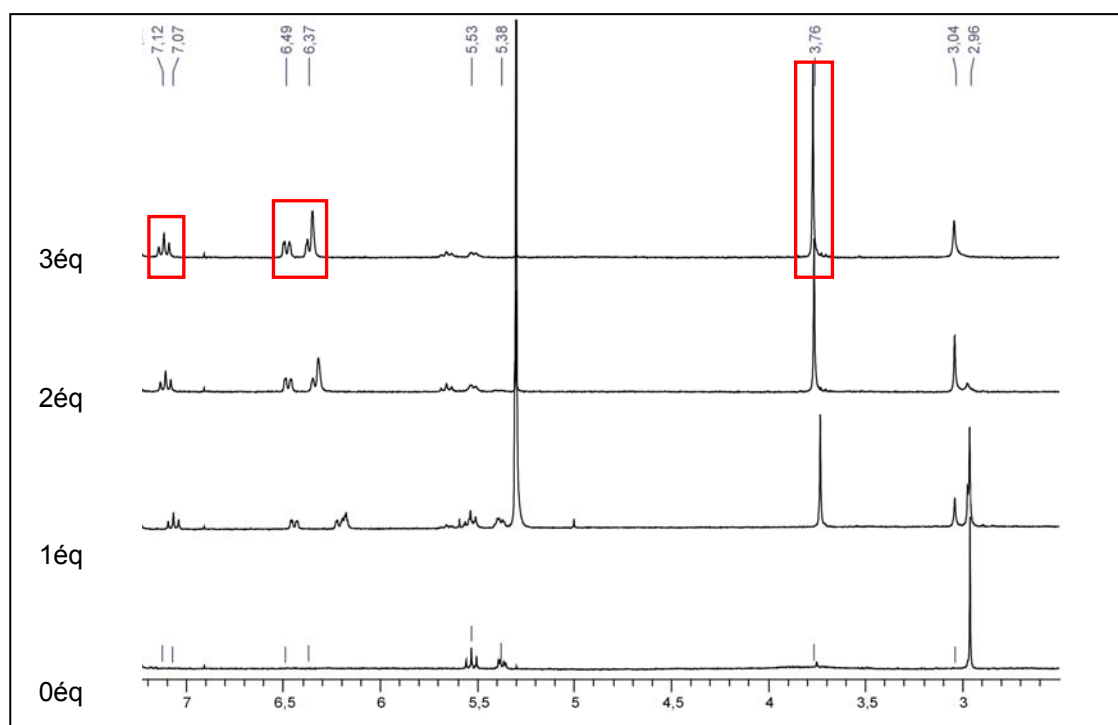
#### 4. 2. 2. Complexe $\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$

L'utilisation du complexe  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  en présence d'acide tétrafluoroborique et d'acide trifluoroacétique a montré la décooordination du phénol. L'utilisation de ces deux acides n'a donc pas été envisagée avec le complexe  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$ .

Les deux acides étudiés sont l'acide trifluorométhanesulfonique et son homologue non fluoré, l'acide méthanesulfonique. Le premier acide permet de comparer le comportement des deux complexes  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  et  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$ . Ceci permet ainsi de prendre en compte la basicité du site constitué de la pyridine située sur une des positions *méso* de la porphyrine. L'acide méthanesulfonique permet de tester la stabilité de la liaison Sn-O en présence d'un acide plus faible et dont l'anion associé possède un pouvoir coordinant équivalent.

##### En présence d'acide trifluorométhanesulfonique.

Le phénomène observé est similaire à celui observé avec le complexe  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$ . Considérons la zone de déplacement chimique entre 3 et 7 ppm (Figure 70).



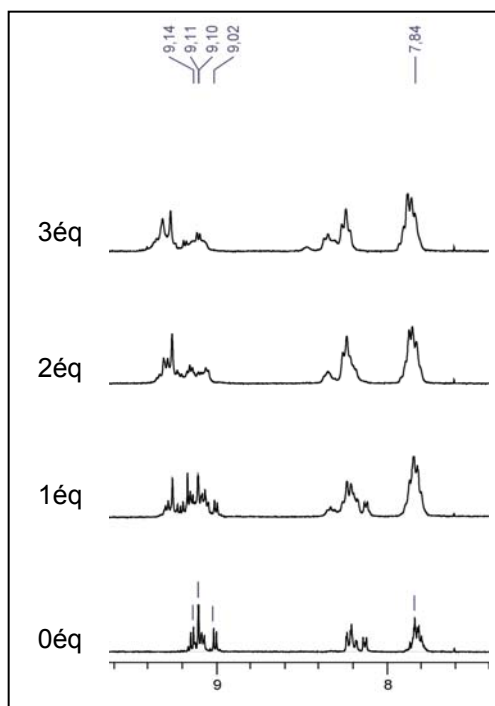
**Figure 70** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C) entre 2,5 et 7,2 ppm du complexe MonoPySn(méthoxyphénol) $_2$  en absence et en présence de différents équivalents d'acide triflique. Les signaux correspondants aux protons du 3-méthoxyphénol non coordonné sont entourés d'un rectangle rouge.

Les signaux du 3-méthoxyphénol libre apparaissent dès l'addition d'un équivalent d'acide. Des signaux correspondants à un complexe mixte, c'est-à-dire possédant un seul phénate comme ligand axial, sont également présents. A nouveau, en considérant les protons du groupement méthoxy, trois singulets correspondant aux trois espèces supposées être en solution sont présents : le complexe initial ( $\delta = 2,96$  ppm), le complexe mixte ( $\delta = 3,04$  ppm) et le 3-méthoxyphénol libre ( $\delta = 3,77$  ppm). A partir de l'intégration de ces signaux, il est possible d'évaluer les pourcentages relatifs de ces trois espèces en solution selon le nombre d'équivalents additionnés.

Nombre d'équivalents	Complexe initial (bisphénate)	Complexe mixte (monophénate)	3-méthoxyphénol libre
1 éq	46%	13%	41%
2 éq	5%	28%	67%
3 éq	0%	27%	73%

**Tableau 6** : Pourcentages relatifs des différentes espèces méthoxyphénol présentes en solution en présence d'acide triflique. Le pourcentage est calculé à partir des intégrations des signaux du groupement méthoxy dans les trois complexes.

L'interprétation des signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques est plus compliquée ici car ces signaux ne correspondent plus à un unique singulet dans le complexe initial mais à deux doublets et un singulet (Figure 71). Il est donc plus difficile d'identifier immédiatement ces signaux. Des expériences bidimensionnelles seraient nécessaires pour leur attribution complète. Cependant, l'objectif ici est de savoir si la liaison Sn-O est stable en conditions acides. Ce n'est pas le cas, et un équilibre existe en solution dès l'ajout d'un équivalent d'acide triflique (présence des signaux du ligand libre).



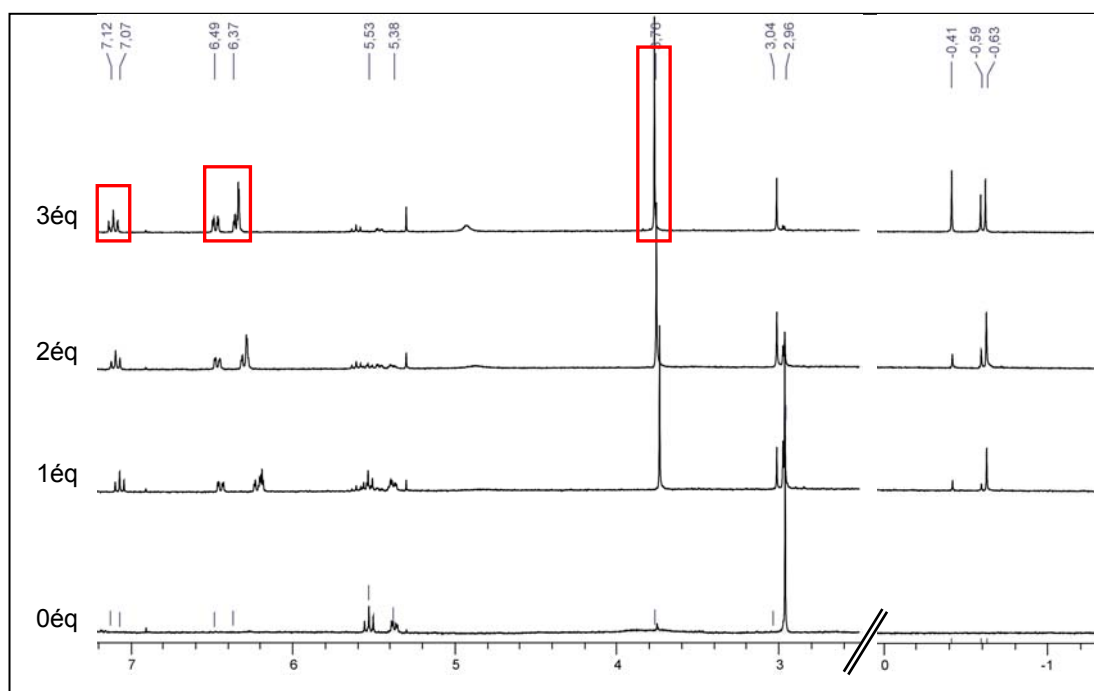
**Figure 71 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C) entre 7,4 et 9,6 ppm du complexe MonoPySn(méthoxyphénol) $_2$  en absence et en présence de différents équivalents d'acide triflique.

Ainsi, même en présence d'un site basique sur la porphyrine, la présence d'un équivalent d'acide triflique entraîne la décooordination partielle des ligands phénates. L'acide triflique n'est donc pas un bon candidat en tant que stimulus pour contrôler le mouvement d'un portail moléculaire tel qu'il a été conçu, c'est-à-dire possédant comme ligands terminaux de l'anse deux fonctions phénates.

#### En présence d'acide méthanesulfonique.

Le dernier acide qui a été envisagé est l'acide méthanesulfonique. Cet acide est moins fort que son homologue fluoré et possède des anions associés peu coordinants. Nous avons

ainsi voulu voir dans quelle mesure l'équilibre décrit précédemment existait en utilisant un acide plus faible. Cependant, le même phénomène d'équilibre est observé (Figure 72).



**Figure 72 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C) entre -1,2 et 0 ppm et entre 2,5 et 7,2 ppm du complexe MonoPySn(méthoxyphénol) $_2$  en absence et en présence de différents équivalents d'acide méthanesulfonique. Les signaux correspondant aux protons du 3-méthoxyphénol non coordonné sont entourés d'un rectangle rouge.

A nouveau, les trois singulets correspondant aux signaux du groupement méthoxy du phénol sont observés entre 3 et 4 ppm. Il est à nouveau possible d'en déduire les pourcentages relatifs des espèces en solution.

Nombre d'équivalents	Complexe initial (bisphénate)	Complexe mixte (monophénate)	3-méthoxyphénol libre
1 éq	47%	11%	42%
2 éq	18,5%	18,5%	63%
3 éq	3%	18%	79%

**Tableau 7 :** Pourcentages relatifs des différentes espèces méthoxyphénol présentes en solution en présence d'acide méthanesulfonique. Le pourcentage est calculé à partir des intégrations des signaux du groupement méthoxy dans les trois complexes.

La différence des pourcentages de chaque espèce en présence d'acide triflique ou d'acide méthanesulfonique n'est pas flagrante. Par ailleurs, la formation de complexes

porphyriniques portant comme substituants axiaux des groupements méthanesulfonates  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  est mise en évidence par la présence des signaux fortement blindés du groupement méthyle du sulfonate à -0,41 ppm, -0,59 ppm et à -0,63 ppm.

Ainsi, la présence d'un équivalent d'acide méthanesulfonique dans une solution du complexe  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$  entraîne également une décoordination partielle du phénate et un phénomène d'équilibre. De plus, la valeur du pKa de l'acide ne semble pas influencer la stabilité de la liaison Sn-O. En effet, les pourcentages relatifs des différentes espèces porphyriniques comportant au moins un ligand 3-méthoxyphénate sont similaires en présence d'acide trifluorométhanesulfonique ou d'acide méthanesulfonique.

#### 4. 2. 3. Conclusions concernant les systèmes $(\text{Por})\text{Sn}(\text{méthoxyphénol})_2$

Les expériences RMN  $^1\text{H}$  réalisées sur les complexes  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  et  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$  montrent que ces systèmes ne sont pas stables en présence des différents acides testés.

Porphyries	$\text{HBF}_4$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
$\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$	Décoordination	Décoordination	Equilibre	X
$\text{MonoPySn}(\text{méthoxyphénol})_2$	X	X	Equilibre	Equilibre

**Tableau 8 :** Tableau récapitulatif des expériences réalisées et des résultats obtenus. X signifie que l'expérience n'a pas été réalisée.

L'acide trifluoroacétique induit une décoordination totale des phénates et la substitution par les groupements acétates associés. L'acide tétrafluoroborique conduit également à la décoordination des phénates ainsi qu'à la formation de complexes  $\text{TPPSnF}_2$ . Enfin, les acides sulfoniques entraînent des équilibres entre différentes espèces. Après ajout de trois équivalents d'acides, les ligands phénates sont totalement décoordinés. En présence d'un équivalent d'acide, une substitution partielle a lieu.

Pour comprendre la décoordination des phénates, on peut considérer le mécanisme de formation de ces espèces à partir de porphyrines  $(\text{Por})\text{Sn}(\text{OH})_2$  décrit par Langford *et al* et présenté à la Figure 41. Il montre la formation de liaisons hydrogène entre le groupement hydroxo coordonné et le phénol et la présence d'équilibres entre les différentes espèces.

Afin de maintenir la coordination des ligands phénates, il faudrait employer des anions encore plus faiblement coordinants que les sulfonates ou des acides dont le pKa est plus faible. Ceci requiert l'utilisation d'acides plus exotiques tels que HBPh<sub>4</sub>. De tels acides n'ont pas été testés.

### **4.3. Complexes comportant des ligands carboxylates comme ligands axiaux**

Les ligands benzoates ont été envisagés comme une alternative aux ligands phénates. En effet, il est possible de corrélérer les acidités des acides carboxyliques considérés avec la force relative des liaisons Sn-O formées. Sanders *et al*<sup>84</sup> ont ainsi démontré les points suivants en réalisant des expériences compétitives entre différentes espèces :

- La vitesse de formation des complexes (Por)Sn(RCOO)<sub>2</sub> augmente avec l'acidité.
- L'utilisation d'acides plutôt faibles ou de moins de 2 équivalents d'acides entraîne la formation du complexe mono-carboxylate comme produit majoritaire.
- Les acides les plus forts déplacent les carboxylates d'acides plus faibles.

Ces conclusions nous ont amené à considérer les groupements benzoates de par leur analogie au groupement phénate et par la possibilité de prévoir la stabilité de la liaison Sn-O en fonction de l'acide utilisé. Nous avons ainsi voulu trouver un acide assez faible pour protoner la pyridine sans déplacer l'acide benzoïque.

Avant de réaliser ces expériences mettant en jeu le complexe (Por)Sn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> en présence de différents acides, il est nécessaire de connaître le pKa de l'acide 3-méthoxybenzoïque. Celui-ci est de 4.<sup>98</sup> Ceci permet alors de choisir un acide plus faible que l'acide 3-méthoxybenzoïque. En effet, si l'acide choisi possède un pKa inférieur à 4, *i.e.* si l'acide est plus fort, d'après les observations faites par Sanders *et al*, les ligands axiaux seront substitués par cet acide. Une autre condition concernant le choix de l'acide est liée au groupement pyridine porté par la porphyrine. L'acide doit être assez fort pour pouvoir protoner la pyridine dont le pKa est d'environ 5. Ainsi, les acides utilisés doivent avoir idéalement leur pKa situé entre 4 et 5.

Par ailleurs, afin de se placer dans des conditions similaires à celles utilisées par Sanders *et al* et afin de ne pas avoir de compétition avec de nouveaux groupements coordinants (sulfonates par exemple), nous nous sommes limités à des acides carboxyliques.

Les deux complexes testés sont le complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> et le complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>.

#### 4. 3. 1. Complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>

Le premier complexe considéré est le complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub> pour la facilité de sa synthèse et l'interprétation de ses spectres RMN. De plus, il possède déjà en son sein quatre sites pyridines.

##### En présence d'acides sulfoniques

Les deux acides méthanesulfonique et triflique ont été employés pour vérifier les conclusions précédentes, c'est-à-dire la présence d'un équilibre. En mettant en présence un équivalent de ces acides et le complexe TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>, le résultat est celui attendu : un équilibre se met en place et le méthoxybenzoate se décoordine partiellement. Ces deux acides sont donc trop forts pour être envisagés comme stimulus externe.

##### En présence d'acide trifluoroacétique

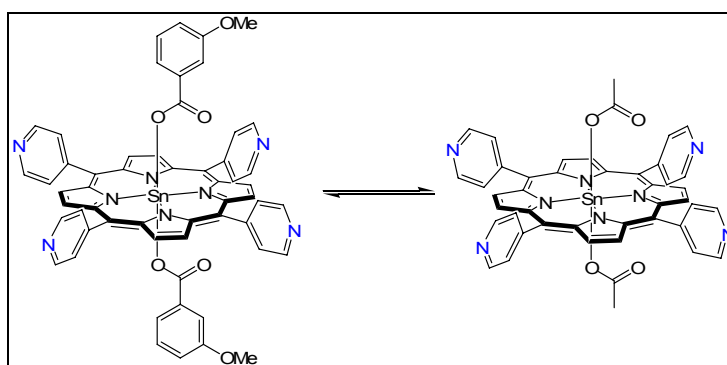
Après cette vérification, deux acides carboxyliques de forces différentes ont été choisis et mis en présence du complexe tétrafonctionnalisé. Les expériences ont été réalisées dans CDCl<sub>3</sub> et les spectres sont enregistrés après ajout de l'acide.

Ainsi, en présence d'un équivalent d'acide trifluoroacétique, la décooordination partielle du benzoate est observée. Les signaux relatifs aux protons β-pyrroliques sont au nombre de deux, le plus petit correspondant au complexe initial et le deuxième correspondant au complexe TPyPSn(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (δ = 9,27 ppm). Les signaux correspondant aux protons du groupement méthoxy sont également au nombre de deux (δ = 3,18 ppm et δ = 3,89 ppm). Le rapport d'intégration de ces signaux montre qu'environ la moitié du groupement benzoate est décoordiné. Les signaux des protons aromatiques de l'acide 3-méthoxybenzoïque libre sont également observés. Il est à noter que le spectre évolue peu en fonction du temps. Ainsi, les spectres réalisés 20 minutes après la préparation de l'échantillon et après 8 jours en solution sont pratiquement superposables. Cet équilibre n'est pas favorable puisque pratiquement 50 % du groupement benzoate est décoordiné.

### En présence d'acide acétique

Pour pallier à cela, l'acide acétique, un acide beaucoup plus faible, a été employé. Les spectres obtenus en présence d'un équivalent sont représentés ci-dessous en fonction du temps passé en solution (Figure 74).

Les signaux observés ici apportent de nouvelles informations. En effet, pour la première fois, aucun signe de décoordination du benzoate n'est observable directement après avoir réalisé l'échantillon. Ainsi, même si l'équilibre suivant existe, il est fortement déplacé vers l'espèce bis-benzoate.



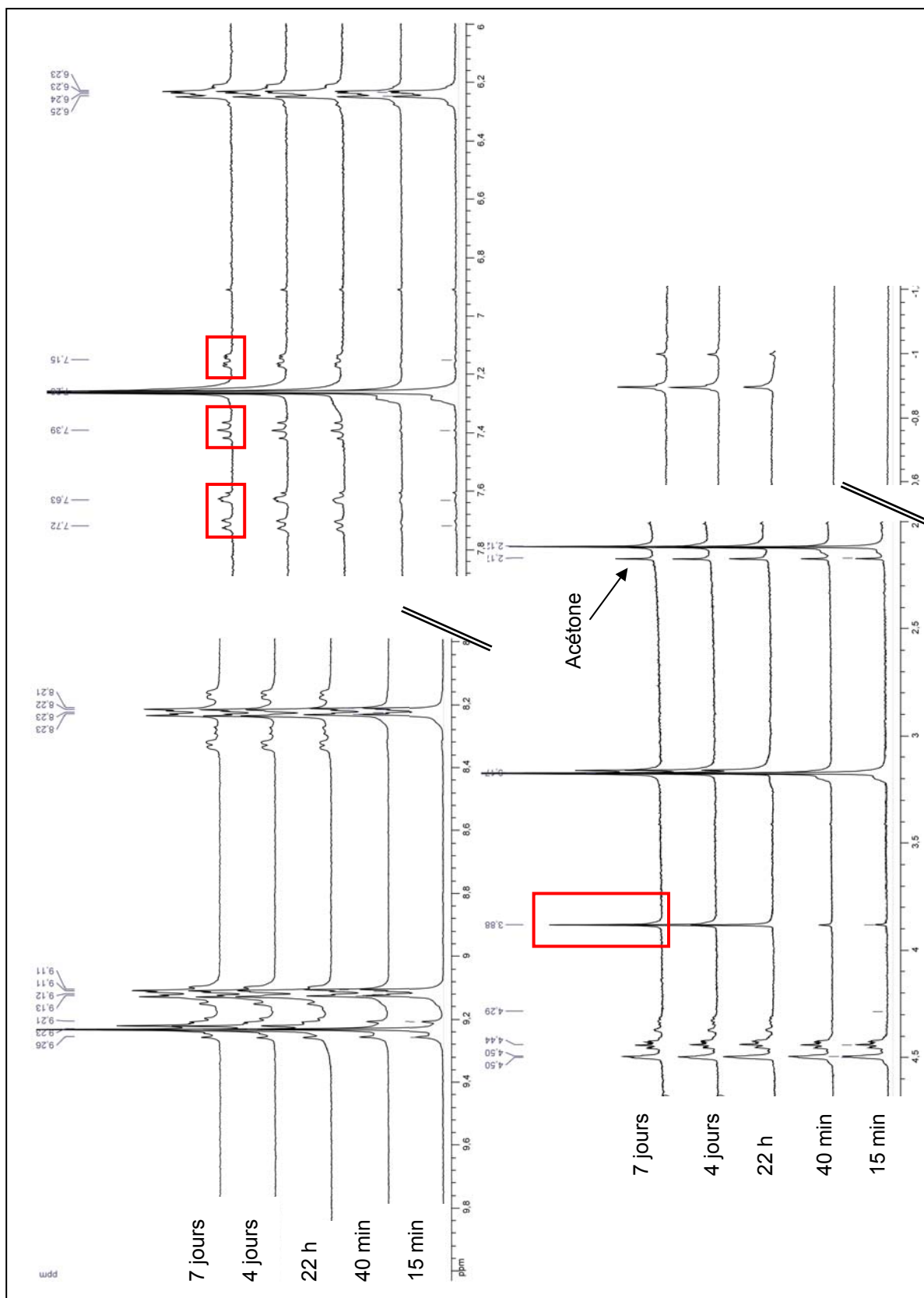
**Figure 73 :** Équilibre entre la coordination des ligands benzoates et acétates sur l'atome d'étain.

Après une nuit dans le chloroforme, quelques signaux parasites apparaissent notamment les signaux caractéristiques des protons situés sur le groupement méthoxy. Ainsi, l'intensité du signal situé à 3,88 ppm et attribué à l'acide benzoïque libre augmente au cours du temps tandis que celle du signal attribué aux protons situés sur le benzoate coordonné à l'étain à 3,17 ppm diminue. L'évolution de ces signaux est directement corrélée aux signaux des protons situés sur le groupement acétate qui se coordonne petit à petit à l'étain ( $\delta = -0,89$  ppm et  $\delta = 1,00$  ppm).

En observant la zone de déplacement chimique des protons de la porphyrine, on note l'apparition de signaux satellites aux alentours des signaux correspondant aux groupements pyridines. Ceci pourrait correspondre à la protonation de ces groupements. De plus, après 22 h, un deuxième singulet correspondant à des protons  $\beta$ -pyrroliques apparaît.

Selon les rapports d'intégration des signaux observés, les produits  $\text{TPyPSn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et l'acide 3-méthoxybenzoïque libre restent des produits minoritaires par rapport au complexe  $\text{TPyPSn}(\text{méthoxybenzoate})_2$ .





**Figure 74 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) du complexe  $\text{TPyPSn}(\text{méthoxybenzoate})_2$  en présence d'un équivalent d'acide acétique en fonction du temps (15min, 40min, 22h, 4jours, 7jours). Les signaux encadrés d'un rectangle rouge correspondent aux signaux de l'acide 3-méthoxybenzoïque.

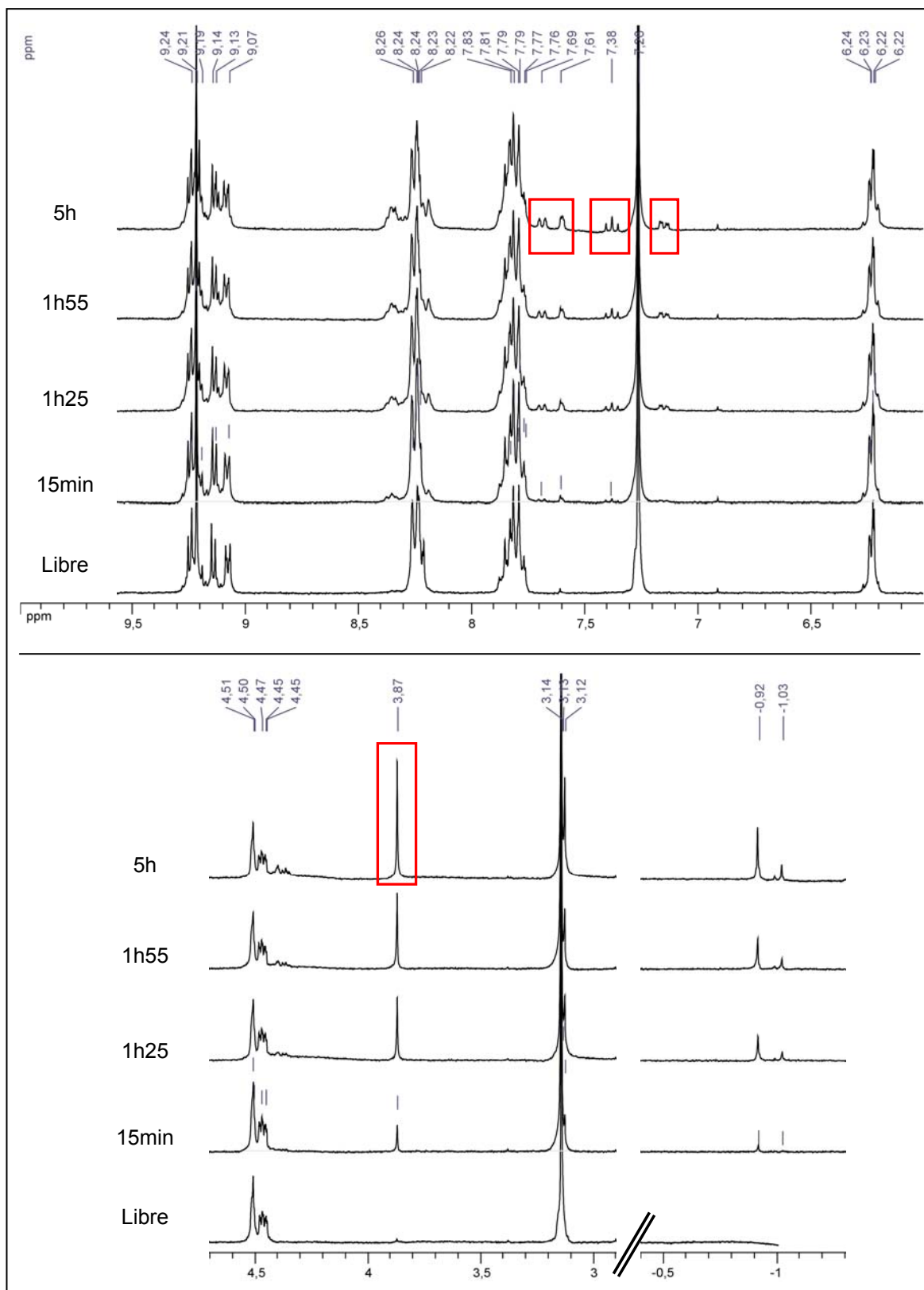
Ainsi, l'acide acétique semble être un bon candidat en tant que stimulus externe si le portail est constitué d'une anse bis-monodentate dont les deux groupements terminaux sont des groupements benzoates. La seule contrainte réside dans le temps de manipulation. Pour empêcher la formation de complexes bis-acétates, le recours à des températures inférieures à 298K pourrait également être considéré.

#### 4. 3. 2. Complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>

Avant de conclure, analysons le comportement en présence d'acide acétique de la charnière finale du portail, MonoPySn(OH)<sub>2</sub>, portant comme substituants axiaux des groupements benzoates. Seul l'acide acétique a été testé avec ce complexe, celui-ci semblant le mieux répondre aux exigences du portail.

Les spectres sont réalisés dans CDCl<sub>3</sub> en présence d'un équivalent d'acide acétique. Ils montrent, dès la préparation de l'échantillon (15 minutes), une décoordination du benzoate (Figure 75). Le seul signal caractéristique de l'acide benzoïque libre, observable après 15 minutes, est le singulet des protons situés sur le groupement méthoxy ( $\delta = 3,88$  ppm). On note également la présence de deux singulets aux environs de 3,1 ppm, l'un d'entre eux correspondant aux protons du groupement méthoxy situé sur le benzoate dans le complexe MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>. Enfin, un singulet apparaît à -0,92 ppm. Ce signal fortement blindé correspond à la coordination d'un groupement acétate sur la porphyrine.

Au cours du temps, l'équilibre entre benzoate coordonné et acétate coordonné sur l'atome d'étain évolue. Après 1h25 passé en solution, les signaux des protons aromatiques de l'acide benzoïque libre sont visibles ( $\delta$  entre 6 et 7 ppm). Les intensités relatives des signaux de l'acide benzoïque libre et du groupement acétate coordonné augmentent au fur et à mesure. De plus, dans la zone des déplacements chimiques vers -1 ppm, un deuxième singulet apparaît. On peut supposer qu'il s'agit de l'espèce MonoPySn(acétate)<sub>2</sub>.



**Figure 75 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) du complexe MonoPySn(méthoxybenzoate) $_2$  en présence d'un équivalent d'acide acétique en fonction du temps (15min, 1h25, 1h55, 5h). Les signaux encadrés d'un rectangle rouge correspondent aux signaux de l'acide 3-méthoxybenzoïque.

Une approximation des pourcentages des complexes bis-benzoates, mono-benzoates et de l'acide benzoïque libre présents en solution peut être obtenue à l'aide de l'intégration des singulets vers 3 ppm des signaux des protons situés sur le groupement méthoxy en fonction du temps.

Temps	Complexe initial (bis-benzoate)	Complexe mixte (mono-benzoate)	Acide 3-méthoxybenzoïque libre
15min	86 %	9 %	5 %
1h55	73 %	11 %	16 %
5h	45 %	16 %	39 %

**Tableau 9 :** Pourcentages relatifs des différentes espèces présentes en solution en présence d'un équivalent d'acide acétique en fonction du temps. Le pourcentage est calculé à partir des intégrations des signaux du groupement méthoxy dans les trois complexes désignés ( $\delta = 3,12$  ppm;  $\delta = 3,11$  ppm;  $\delta = 3,88$  ppm).

Ainsi, même si l'espèce majoritaire en solution est le complexe  $\text{MonoPySn}(\text{benzoate})_2$ , il existe un équilibre entre ce complexe et le complexe  $\text{MonoPySn}(\text{acétate})_2$ . Différents complexes intermédiaires peuvent se former.

Une fois de plus, cet acide ne convient pas en tant que stimulus extérieur capable de contrôler ou d'induire le mouvement de l'anse du portail.

#### 4. 3. 3. Conclusions concernant les systèmes $(\text{Por})\text{Sn}(\text{méthoxybenzoate})_2$

Le système  $\text{TPyPSn}(\text{méthoxybenzoate})_2$ , c'est-à-dire possédant une porphyrine portant quatre pyridines en position *méso*, ne se dégrade pas immédiatement avec l'ajout d'acide acétique. Après 15 minutes, seuls les signaux du complexe  $\text{TPyPSn}(\text{méthoxybenzoate})_2$  sont observables par RMN  $^1\text{H}$ . Après une nuit passée dans le chloroforme, des signaux correspondants aux protons de l'acide benzoïque libre apparaissent montrant un équilibre entre la coordination sur l'atome d'étain des groupements benzoates et acétates. Le complexe se dégrade également en présence d'acide trifluoré, méthanesulfonique et trifluoroacétique.

De plus, l'étude du complexe  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxybenzoate})_2$  montre l'importance de la présence des sites basiques sur la porphyrine. En rendant le système moins basique, *i.e.* en substituant une seule des positions *méso* de la porphyrine par une pyridine, la décooordination du groupement axial benzoate du complexe  $\text{MonoPySn}(\text{méthoxybenzoate})_2$  est exacerbée.

Ainsi, dès l'ajout d'acide acétique, des signaux correspondant à l'acide benzoïque libre sont observés. La décoordination du groupement benzoate est alors plus rapide.

#### 4. 4. Conclusions concernant la stabilité de la liaison Sn-O

L'étude de complexes porphyriniques comportant des groupements phénates ou benzoates en positions axiales de l'étain nous a permis d'évaluer la stabilité de la liaison Sn-O en fonction de différents acides. Le tableau suivant résume les différentes expériences qui ont été faites selon les complexes modèles étudiés.

Porphyrines	HBF <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
TPPSn(méthoxyphénol) <sub>2</sub>	Décoord.	Décoord.	X	Décoord. partielle	X
MonoPySn(méthoxyphénol) <sub>2</sub>	X	X	X	Décoord. partielle	Décoord. partielle
TPyPSn(méthoxybenzoate) <sub>2</sub>	X	Décoord. partielle	Pas de Décoord.	Décoord. partielle	Décoord. partielle
MonoPySn(méthoxybenzoate) <sub>2</sub>	X	X	Décoord. partielle	X	X

**Tableau 10 :** Tableau récapitulatif des expériences RMN <sup>1</sup>H réalisées pour tester la stabilité de la liaison Sn-O en fonction de différents acides 15 minutes après la préparation de l'échantillon. Décoord est l'abréviation de décoordination, X signifie que l'expérience n'a pas été réalisée.

L'étude a confirmé qu'il n'était pas possible en utilisant des complexes (Por)Sn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> de prédire la stabilité de la liaison Sn-O en fonction de l'acide utilisé. Le groupement méthoxyphénol est toujours substitué, partiellement ou totalement, par les ions associés à l'acide employé. Des acides possédant des anions fortement coordinants (F<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) conduisent à la substitution des groupements phénates par ces anions. Les acides possédant des anions faiblement coordinants tels que des anions triflates mènent à un équilibre entre les différentes substitutions axiales possibles.

Ces conclusions nous ont amené à considérer les complexes porphyriniques substitués par des ligands benzoates. Ce type de ligand permet en effet plus de prédictibilité au niveau de la substitution des positions axiales par les anions associés en fonction du pKa de ces acides. L'emploi d'acides plus faibles que ceux associés aux anions substitués sur les positions axiales de l'étain ne détériorent pas le complexe. En effet, aucune substitution ne doit avoir

lieu. Cependant, le système étudié possède une contrainte. L'acide employé doit permettre la protonation du groupement pyridine porté par l'une des fonctions *méso* de la porphyrine. Ainsi, des acides plus forts que le pyridinium doivent être employés.

Dans ces conditions, et en considérant la charnière finale du portail, les études RMN ont montré qu'à nouveau, les ligands benzoates étaient rapidement partiellement substitués en employant l'acide acétique.

Pour éviter la décoordination du groupement benzoate, il faudrait pouvoir utiliser un acide plus faible que l'acide acétique. Pour cela, il semble raisonnable de changer le site de reconnaissance placé sur la porphyrine. L'emploi d'une pyridine semble en effet assez restrictif de par la valeur de son pKa. Le recours à d'autres sites plus basiques tels que la 2,6-diméthylpyridine (pKa = 6,7) pourrait permettre l'emploi d'acides plus faibles.

## **5. Obtention de réseaux basés sur des ligands dihydroxybenzènes**

### **5. 1. Mise au point bibliographique**

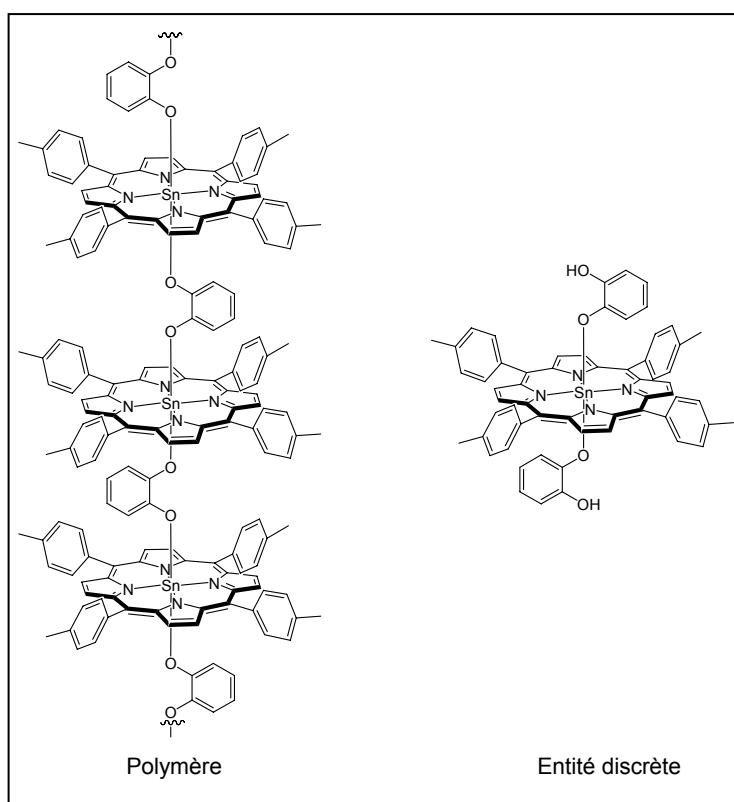
La coordination de groupements dihydroxybenzènes a été étudiée pour comprendre le rôle d'un deuxième site de coordination apparent sur un ligand phénol.

En effet, nous venons de voir quelles étaient les structures moléculaires obtenues des produits de condensation du 3-méthoxyphénol avec une porphyrine de type (Por)Sn(OH)<sub>2</sub>. Cette réaction de condensation mène à la formation d'une entité discrète de type (Por)Sn(3-méthoxyphénol)<sub>2</sub>. Il s'agit maintenant de savoir quelle est l'influence du deuxième groupement hydroxy sur les composés obtenus quand le méthyl ne masque plus sa fonctionnalité. Autrement dit, l'espèce se formant est-elle toujours discrète de type (Por)Sn(3-hydroxyphénol)<sub>2</sub> ou bien forme-t-on des polymères de coordination? Quel rôle joue ce deuxième pôle de coordination? Un excès de phénol mène-t-il à la coordination d'un groupement dihydroxybenzène sur deux atomes d'étain?

Pour répondre à ces interrogations, nous avons synthétisé les complexes basés sur les ligands résorcinol et hydroquinone. Puis, nous avons analysé les composés formés par RMN <sup>1</sup>H et par diffraction des rayons X.

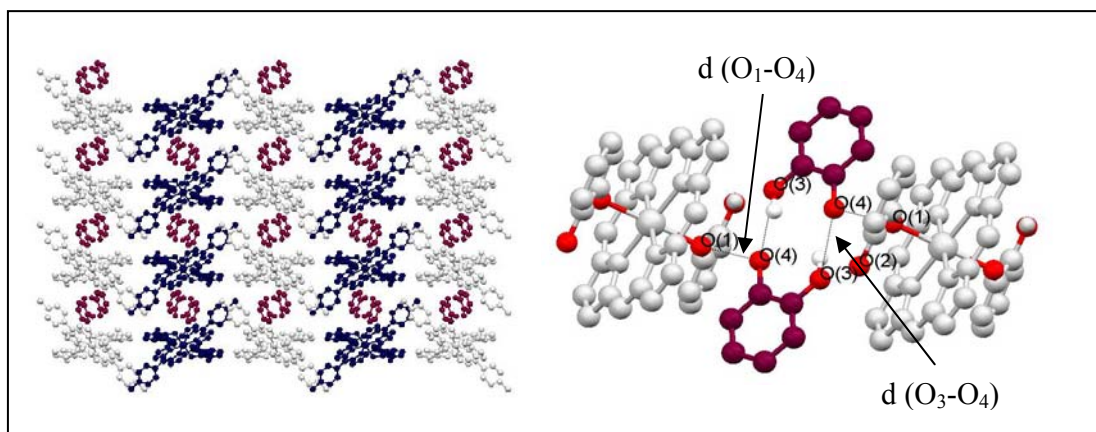
Il est à noter que le composé possédant comme ligand axial le groupement catéchol (2-hydroxyphénol) a déjà été étudié.<sup>78</sup> Il est obtenu par réaction entre un équivalent de *trans*-dihydroxo-5,10,15,20-tétratolylporphyrine d'étain,  $\text{TTPSn}(\text{OH})_2$ , et trois équivalents de catéchol. Ce complexe cristallise avec une molécule de chloroforme et deux molécules de catéchol libre.

Les auteurs proposent qu'un excès de catéchol empêche la formation de polymères. Autrement dit, un excès de catéchol est nécessaire pour que le deuxième pôle de coordination ne se coordonne pas sur une autre porphyrine (Figure 76).



**Figure 76 :** Différents complexes susceptibles de se former par condensation de  $\text{TTPSn}(\text{OH})_2$  avec un groupement catéchol.

Ceci correspond à une vision moléculaire du complexe qui ne tient pas compte des interactions présentes à l'état solide entre les différentes molécules. Ainsi, bien que la structure moléculaire soit bien le monomère représentée sur la Figure 76, on peut envisager l'existence de liaisons hydrogène entre les différents composés présents dans la maille cristalline.



**Figure 77** : Représentation de la structure radiocristallographique du complexe formé par réaction entre un équivalent de  $\text{TTPSn(OH)}_2$  et un excès de catéchol. Sur le schéma de droite, les liaisons hydrogène sont visualisées et les groupements tolyls ne sont pas représentés. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés par souci de clarté. <sup>78</sup>

Une analyse plus détaillée de la structure indique que, pour les deux groupements catéchols libres, l'une des fonctions hydroxyles est déprotonée. Ces deux unités catécholates sont reliées entre elles par deux liaisons hydrogène ( $d_{\text{O}_3-\text{O}_4} = 2,767 \text{ \AA}$ ). <sup>99</sup> Par ailleurs, il semble raisonnable de supposer l'existence de liaisons hydrogène liant l'atome d'oxygène coordiné sur l'étain  $\text{O}_1$  et l'atome d'oxygène du catécholate  $\text{O}_4$ . En effet, la longueur de la liaison  $\text{O}_1-\text{O}_4$  est de  $2,628 \text{ \AA}$ . De plus, la synthèse employée ne semble pas justifier la déprotonation des groupements catéchols.

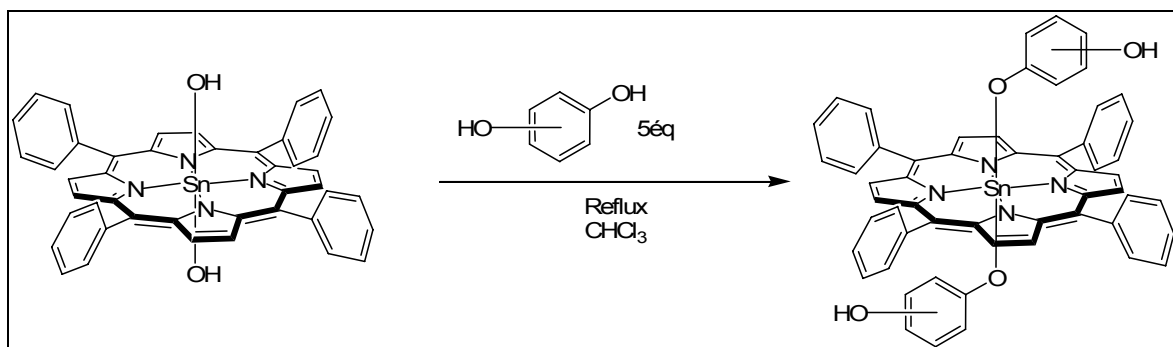
Ainsi, les molécules de catéchol libres permettent de relayer par des liaisons hydrogène les molécules de catéchols coordonnées à l'étain. Ceci entraîne la formation d'un réseau moléculaire hybride par liaisons hydrogène.

## 5. 2. Réseaux obtenus avec des dihydroxybenzènes

### 5. 2. 1. Synthèse des complexes

Les deux groupements dihydroxybenzènes utilisés sont le résorcinol (3-hydroxyphénol) et l'hydroquinone (4-hydroxyphénol). Les complexes sont formés par réaction entre un équivalent de  $\text{TTPSn(OH)}_2$  et un excès de dihydroxybenzène (5 équivalents) dans le chloroforme à reflux (Figure 78). Après évaporation, les bruts de réaction sont analysés par RMN  $^1\text{H}$  puis recristallisés par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de THF contenant le brut de réaction. Les rendements ne sont pas calculés, l'excès de dihydroxybenzène n'étant pas éliminé.

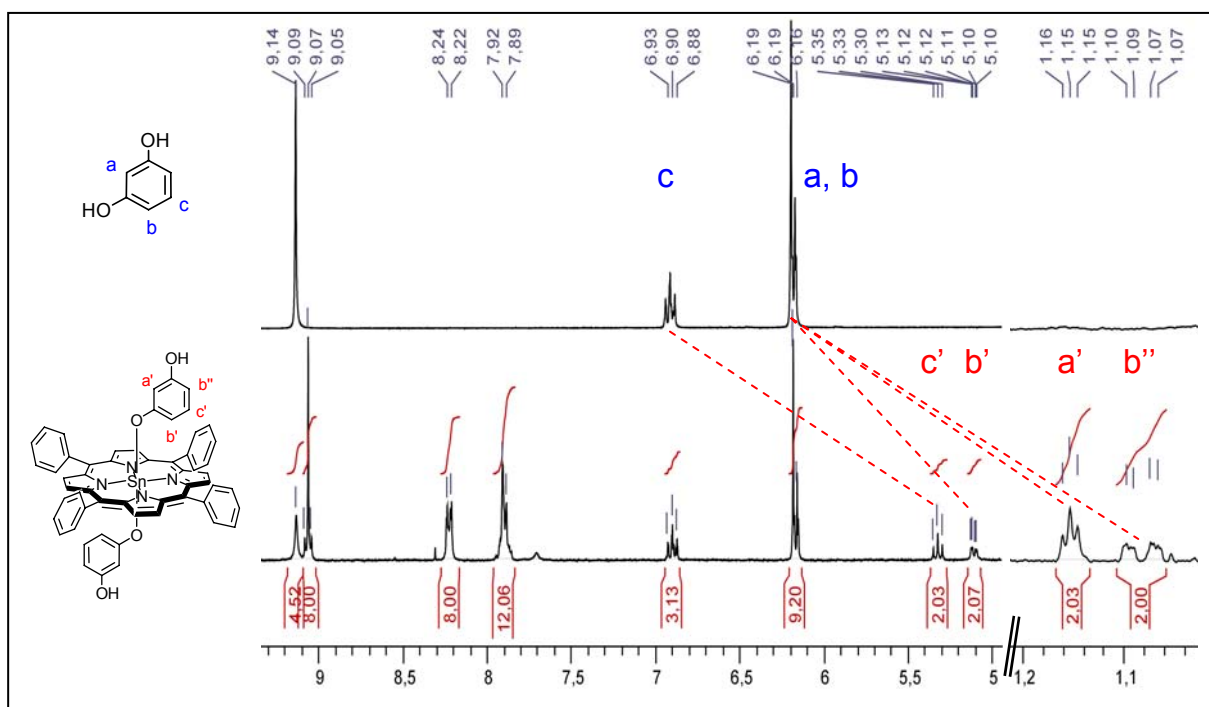




**Figure 78** : Synthèse des complexes porphyriniques substitués par le résorcinol ou l'hydroquinone.

### 5. 2. 2. Etude en solution par spectroscopie RMN

Les deux composés obtenus ont des comportements similaires en solution. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé formé par réaction d'un équivalent de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  avec 5 équivalents de résorcinol est présenté sur la Figure 79. Le spectre se rapportant au système formé avec l'hydroquinone est présenté dans la partie expérimentale.



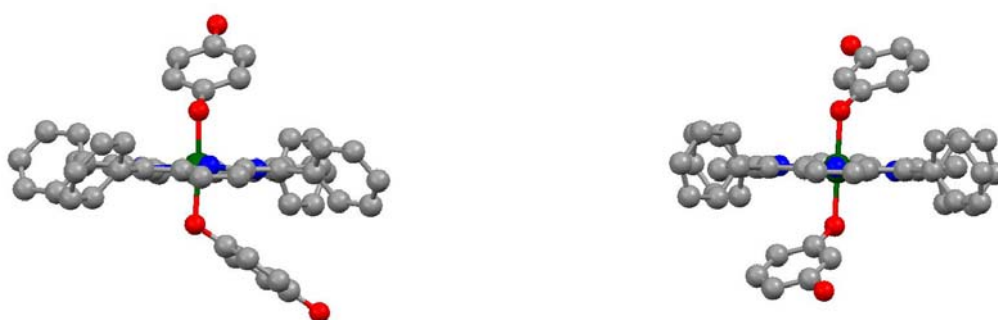
**Figure 79** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (dmsO- $d_6$ , 300MHz, 25°C) du composé formé par réaction d'un équivalent de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  avec cinq équivalents de résorcinol.

Les signaux des protons des groupements phénates ( $a'$ ,  $b'$ ,  $b''$ ,  $c'$ ) coordonnés sur l'étain sont fortement blindés du fait de la proximité du courant d'anneau de la porphyrine. Le comportement est similaire à celui observé pour le 3-méthoxyphénol. Dans les cas du résorcinol et de l'hydroquinone, en comparant les intégrations des différents signaux, on note la présence de deux équivalents de dihydroxybenzène coordonnés à l'étain et de trois équivalents de dihydroxybenzène libre en solution. Ceci est conforme aux quantités employées lors de la synthèse. De plus, par RMN, nous constatons que le deuxième site de coordination du groupement dihydroxybenzène est libre. Cette affirmation se déduit de la présence d'un signal large à 7,71 ppm pour le résorcinol et 7,74 ppm pour l'hydroquinone qui correspond au signal des groupements hydroxy libres.

Ainsi, le comportement en solution des deux complexes est le même quelque soit le positionnement du groupe hydroxyle. Les espèces formées semblent correspondre à un complexe composé de deux ligands dihydroxybenzène coordonnés à l'étain sur les deux positions axiales,  $\text{TPPSn}(\text{hydroxybenzène})_2$ .

### 5. 2. 3. Etude à l'état solide : analyse par diffraction des rayons X

Après analyse du comportement des deux complexes en solution, les deux composés ont été cristallisés et étudiés par diffraction des rayons X. Les structures moléculaires des deux complexes sont représentées ci-dessous.



**Figure 80** : Structure radiocristallographique des composés obtenus par condensation d'un équivalent de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  avec cinq équivalents d'hydroquinone (gauche) et cinq équivalents de résorcinol (droite). Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant ainsi que les molécules de dihydroxybenzène non coordonnées ne sont pas représentés par souci de clarté.

Dans les deux cas, l'espèce qui cristallise correspond à l'entité discrète  $\text{TPPSn}(\text{dihydroxybenzène})_2$ . L'analyse des deux structures montre des comportements différents pour les complexes portant les ligands hydroquinone et résorcinol.

#### Ligand Résorcinol :

Considérons en premier lieu le comportement du complexe comportant le résorcinol comme ligand axial.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)	
Sn-O	2,0802(16)	O-Sn-O	179,999(1)
Sn-N	2,0858(18)	N-Sn-O	88,49(7) à 91,51(7)
	2,0898(18)	N-Sn-N trans	180,0
		N-Sn-N cis	89,56(7) à 90,44(7)

**Tableau 11 :** Données structurales relatives au complexe formé par réaction d'un équivalent de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  avec cinq équivalents de résorcinol.

L'atome d'étain placé sur un centre de symétrie adopte une géométrie octaédrique et son insertion au sein de la cavité porphyrinique n'induit pas de déformation de cette dernière. Les ligands résorcinol sont situés en positions *trans* et sont orientés de manière *anti* l'un par rapport à l'autre. De plus, l'angle entre le plan moyen de la porphyrine et les plans des ligands résorcinol est de  $35,1^\circ$ . Ainsi, la structure cristallographique révèle des paramètres géométriques similaires au complexe  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$ . Seule la distance Sn-O est plus longue que celle observée pour le composé  $\text{TPPSn}(\text{méthoxyphénol})_2$  ( $d_{\text{Sn-O}} = 2,05 \text{ \AA}$ ).

#### Ligand Hydroquinone :

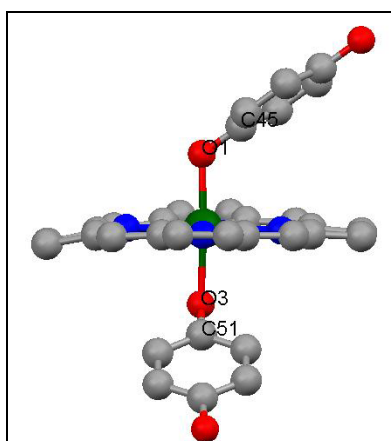
Analysons à présent la structure du complexe formé avec l'hydroquinone.

Les caractéristiques de ce complexe sont relativement différentes. L'atome d'étain adopte toujours une géométrie octaédrique. Cependant, le macrocycle est légèrement déformé (Figure 81). On note par ailleurs deux longueurs de liaison différentes pour les liaisons Sn-O. Et, bien que les ligands hydroquinone soient toujours situés en position *trans* de l'étain, leur orientation respective est modifiée. Ainsi, les deux hydroquinones forment un angle dièdre de  $70,5^\circ$  (COOC). Ceci a déjà été observé avec le *p*-nitrophénol (COOC  $152,75^\circ$ ).<sup>81</sup>

Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)	
Sn-O	2,027(3)	O-Sn-O	174,90(14)
	2,072(4)		
Sn-N	2,082(4)	N-Sn-O	85,22(15) à 92,60(15)
	2,094(4)	N-Sn-N trans	177,23(17) à 178,86(17)
	2,099(4)	N-Sn-N cis	89,75(15) à 90,58(15)
	2,100(4)		

**Tableau 12** : Données structurales relatives au complexe formé par réaction d'un équivalent de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  avec cinq équivalents d'hydroquinone.

L'angle entre le plan moyen de la porphyrine et les plans des ligands phénates est de  $34,7^\circ$  et  $35,9^\circ$  pour chaque hydroquinone. Ceci est proche des angles observés précédemment pour les complexes portant comme substituants axiaux le 3-méthoxyphénol et le résorcinol.



**Figure 81** : Mise en évidence de la déformation du plan de la porphyrine et de l'orientation respective des deux groupements hydroquinone. Les atomes d'hydrogène ainsi que les groupements phényles de la porphyrine ne sont pas représentés par souci de clarté.

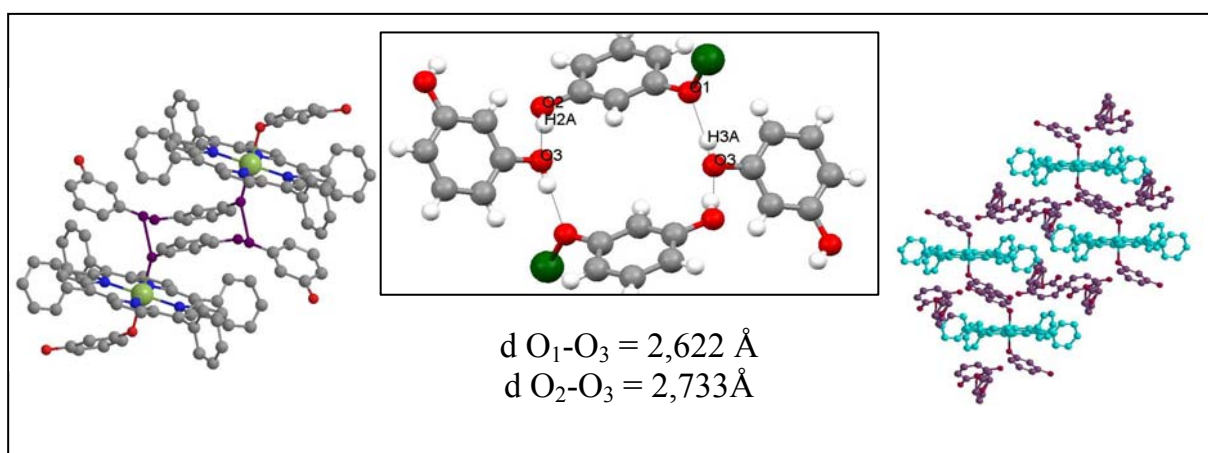
Les deux complexes  $\text{TPPSn}(\text{dihydroxybenzène})_2$  cristallisent sous forme d'entité discrète. Cependant, selon la nature du ligand, le nombre de molécules de dihydroxybenzène libres dans le solide varie.

Nous allons à présent envisager les interactions intermoléculaires présentes à l'état cristallin pour mettre en avant les conséquences des différences d'arrangements des deux complexes et du nombre de dihydroxybenzènes libres.

### Ligand Résorcinol : interactions intermoléculaires présentes

L'organisation du complexe à l'état cristallin est similaire à celle obtenue par Langford *et al* avec le ligand catéchol. En effet, la maille élémentaire est constituée du complexe étudié précédemment et de deux molécules de résorcinol libres (Figure 82).

Le complexe s'organise alors en réseau monodimensionnel grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les résorcinols coordonnés à l'étain et des molécules de résorcinol libres ( $d_{O_1-O_3} = 2,622\text{\AA}$  et  $d_{O_2-O_3} = 2,733\text{\AA}$ ).



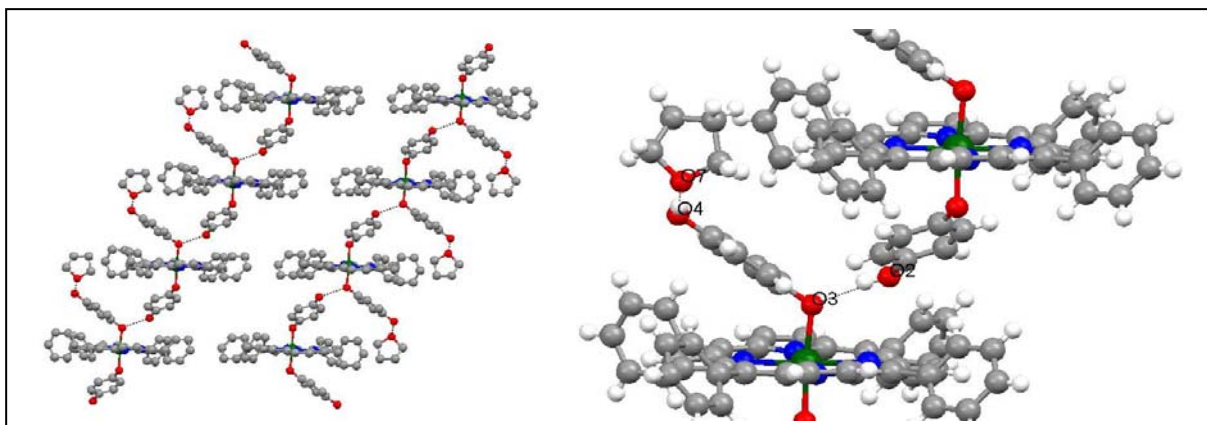
**Figure 82** : Structure radiocristallographique du complexe [TPPSn(Résorcinol)<sub>2</sub>](Résorcinol)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> montrant les interactions intermoléculaires. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés par souci de clarté.

L'interconnexion des réseaux adjacents est réalisée par interaction des résorcinols libres avec des molécules de THF conduisant ainsi à un arrangement bidimensionnel.

Le comportement du résorcinol est proche de celui observé pour le catéchol dans le sens où les ligands libres permettent de relier les ligands hydroxybenzènes coordonnés à l'étain par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

### Ligand Hydroquinone : interactions intermoléculaires présentes

Le comportement du ligand hydroquinone est très différent même s'il fait à nouveau intervenir des liaisons hydrogène. Cette fois, les ligands hydroquinone libres en excès ne sont pas présents dans le solide. Le cristal est composé uniquement de complexes porphyriniques et de molécules de THF (Figure 83).



**Figure 83 :** Structure radiocristallographique du complexe  $[\text{TPPSn}(\text{hydroquinone})_2](\text{THF})_3$  montrant les interactions intermoléculaires. Les molécules de THF entre les fils moléculaires ainsi que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.

Le complexe s'organise en réseau monodimensionnel par l'établissement de liaisons hydrogène entre les hydroquinones coordinées. Le groupement hydroxy qui n'intervient pas dans la coordination à l'étain forme une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène lié à l'atome d'étain de la porphyrine voisine ( $d_{\text{O}_3-\text{O}_2} = 2,738\text{\AA}$ ). Les réseaux s'orientent parallèlement les uns par rapport aux autres.

#### 5. 2. 4. Conclusions sur les systèmes $\text{TPPSn}(\text{dihydroxybenzène})_2$

Le comportement des deux complexes formés avec un équivalent de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  et cinq équivalents de résorcinol ou d'hydroquinone est similaire en solution. Le complexe  $\text{TPPSn}(\text{dihydroxybenzène})_2$  et les ligands libres sont présents en solution et identifiables par RMN  $^1\text{H}$ .

Cependant, selon la position du groupe OH sur le dihydroxybenzène, le comportement à l'état cristallin des complexes est différent. La dimensionnalité du réseau obtenu ainsi que le rapport ligand coordonné/ligand libre varient.

Des essais de coordination ont été tentés avec le 4,4'-biphénol. Malheureusement, le solide obtenu est insoluble dans les solvants classiques et pour cette raison, il n'a pas pu être caractérisé.

## 6. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, deux types de complexe porphyrinique modèle portant le 3-méthoxyphénate et le 3-méthoxybenzoate comme ligands occupant les positions apicales au niveau de l'atome d'étain ont été synthétisés. Il s'agit des complexes (Por)Sn(méthoxyphénol)<sub>2</sub> et (Por)Sn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>. L'étude en solution par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H a montré que les ligands axiaux de ces complexes subissent un fort blindage lors de leur coordination à l'étain du fait du courant de cycle de la porphyrine. L'effet ressenti par les ligands dépend de leur distance à la porphyrine. Ainsi, le blindage des signaux est plus fort pour les protons situés sur les groupements phénates que pour ceux situés sur les groupements benzoates. Ce phénomène constitue une sonde idéale pour étudier la coordination des ligands à la porphyrine d'étain.

Par ailleurs, l'analyse des structures de ces complexes a permis de vérifier les hypothèses faites lors de la conception du portail. En effet, la mise en place du portail requiert l'utilisation d'un ligand tétradentate plan coordonné à un métal de géométrie octaédrique. Les trois structures obtenues montrent que l'étain adopte effectivement une géométrie octaédrique avec des ligands axiaux en position *trans*. De plus, l'insertion de l'étain au sein de la porphyrine se fait sans déformation du macrocycle.

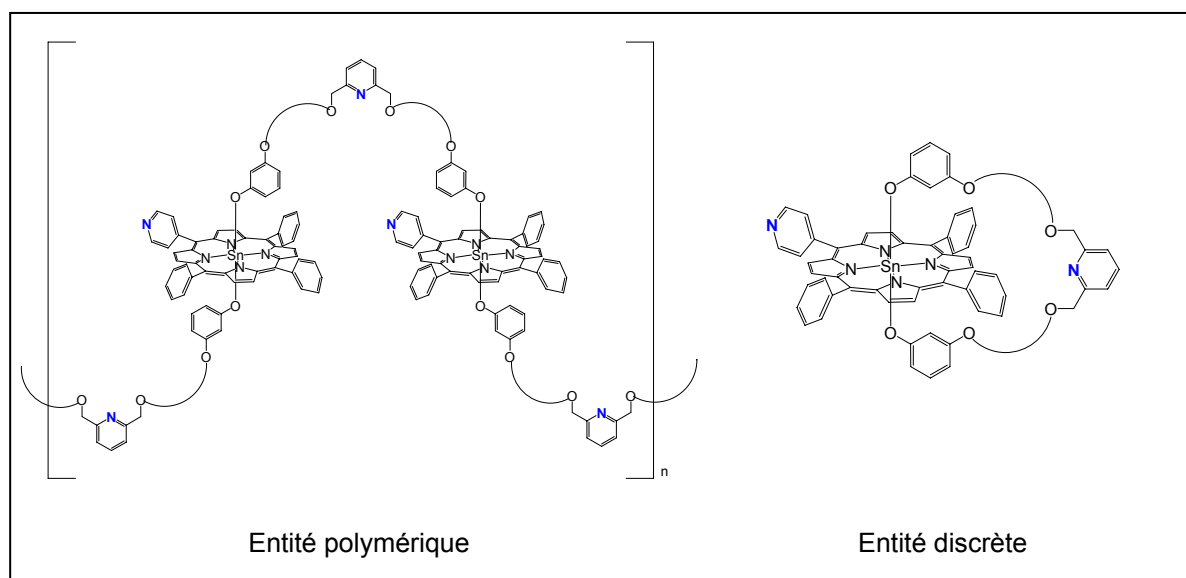
Les études en solution concernant la stabilité de la liaison Sn-O en milieu acide ont révélé que les acides organiques et inorganiques utilisés mènent à une substitution totale ou partielle des ligands axiaux par les anions associés à l'acide quelque soit le type de complexe utilisé, *i.e.* substitué par des ligands phénates ou benzoates. Ceci implique qu'une variation de pH ne peut pas être employée comme stimulus extérieur pour contrôler le mouvement du portail.

Dans tous les cas, seuls les systèmes basés sur des ligands phénates seront étudiés dans la suite de ce travail. Et, le stimulus externe employé sera une variation en concentrations de sels métalliques.

L'utilisation des ligands 3-hydroxyphénol et 4-hydroxyphénol avec la *trans*-dihydroxotétraphénylporphyrine d'étain a conduit à la formation de réseaux moléculaires hybrides par interaction de type liaisons hydrogène. Deux réseaux différents ont été obtenus à l'état solide. La dimensionnalité du réseau ainsi que le rapport ligand coordonné - ligand libre dépendent de

la position du deuxième groupement hydroxy. Par contre, en solution, les comportements des deux composés sont identiques.

Ces différentes conclusions nous permettent d'envisager la synthèse des portails moléculaires basés sur un site de reconnaissance monodentate pour la charnière. En effet, l'étude précédente a prouvé que la géométrie de la charnière est adaptée à la construction du portail. De plus, les propriétés spectroscopiques des composés modèles mises en avant dans ce chapitre seront utiles lors de l'assemblage des deux parties du portail, l'anse et la charnière. Cependant, l'étude des deux composés formés à partir des dihydroxybenzènes montre qu'il sera important de prêter attention aux conditions de réaction pour la formation du portail afin d'éviter la formation de polymères. L'anse possède deux sites de coordination et le complexe voulu est l'entité discrète décrite Figure 84.



**Figure 84 :** Complexes possibles lors de la formation du portail moléculaire

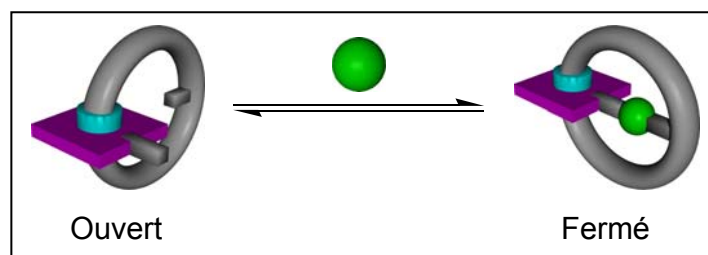


**Chapitre II : Portail Moléculaire constitué de deux sites de reconnaissance monodentates placés sur la charnière et l'anse**



## Chapitre II : Portail Moléculaire constitué de deux sites de reconnaissance monodentates placés sur la charnière et l'anse

L'objet de ce chapitre est l'étude d'un portail moléculaire basé sur deux sites de reconnaissance monodentates, l'un placé sur la charnière et l'autre placé sur l'anse mobile. Le principe du portail a été détaillé dans l'introduction.



**Figure 85 :** Représentation schématique des processus d'ouverture et de fermeture du portail basé sur deux sites monodentates sous l'action d'un stimulus extérieur

Avant d'aborder le fonctionnement du portail, il est opportun d'analyser les différentes étapes conduisant à sa formation. Des études préliminaires sur les synthèses de porphyrines d'étain substituées par deux ligands phénates, ont montré que l'assemblage des différentes parties, charnière et anse, devrait être possible. Cependant, il subsiste une incertitude sur l'utilisation des anses envisagées. Il s'agit de la double coordination de l'anse sur un même atome d'étain. En effet, dans le premier chapitre, nous avons utilisé un dérivé du phénol protégé (3-méthoxyphénol) pour la formation des complexes modèles. Or, ce ligand est monodentate ne possédant qu'un seul site de coordination possible pour l'étain. Dans le cas des anses envisagées, il s'agit de ligands bis-monodentates possédant deux sites de coordination. Il est, pour cette raison, nécessaire de vérifier que, lors de la réaction de condensation de l'anse bis-monodentate avec la porphyrine d'étain, le produit majoritaire est bien le monomère désiré et non pas un polymère de coordination.

Dans le but de répondre à cette problématique, nous avons synthétisé une anse et une charnière modèle et nous avons étudié leur assemblage. Pour se faire, aucune station de reconnaissance n'a été placée sur ces deux parties (anse et charnière). Nous avons également testé la coordination d'anses possédant une station de reconnaissance sur une charnière modèle n'en possédant pas. Cette étude permet de s'assurer de la libre rotation de l'anse autour de la charnière, condition nécessaire pour la réalisation du portail.

En nous fondant sur ces études préliminaires, nous avons synthétisé un portail possédant les deux sites de reconnaissance. Enfin, l'étude du comportement du portail en l'absence et en présence de stimuli extérieurs a été menée.

## 1. Briques constitutives du portail moléculaire basé sur deux sites de coordination monodentates

### 1.1. Ligands Tétradentates : charnière du portail

Le ligand tétradentate constituant la charnière est une tétra-arylporphyrine métallée à l'étain et possédant comme ligands axiaux deux fonctions hydroxo. La substitution des carbones *méso* se fera en fonction des objectifs voulus.

En premier lieu, la synthèse d'un ligand simple a été réalisée dans le but de valider la conception du portail. Il s'agit de la tétraphénylporphyrine qui permet ensuite de synthétiser les complexes modèles ne possédant pas de station de reconnaissance : elle constitue la charnière modèle tout au long de ce chapitre. Puis une des fonctions phényles est remplacée par un groupement 4-pyridyle. Cette dernière porphyrine correspond à la charnière fonctionnalisée du portail.

La synthèse de ces porphyrines ainsi que leurs caractéristiques ont été décrites dans le premier chapitre.

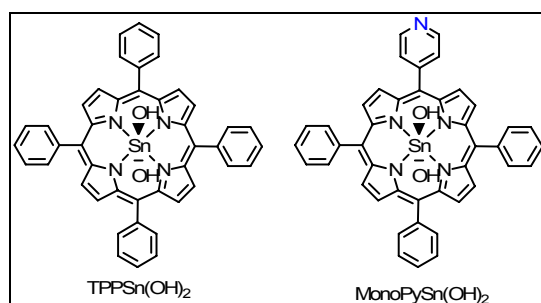


Figure 86 : Charnière modèle et charnière finale du portail.

## 1. 2. Ligands Bis-monodentates : anses du portail

Concernant l'anse du portail, il s'agit de ligands possédant deux unités phénates comme groupements terminaux et des chaînes polyéthylèneglycols comme espaceurs entre le site de coordination de l'anse (une pyridine) et les extrémités phénates. Trois types d'anse ont été envisagés.

Dans un premier temps, pour vérifier la coordination de l'anse à la porphyrine, nous avons synthétisé une anse ne comportant aucune station de reconnaissance mais dont la longueur de chaîne paraissait suffisante, aux vues de modèles CPK, pour pouvoir tourner librement autour de la porphyrine. Cette anse appelée HexaGly est constituée d'une chaîne hexaéthylèneglycol substituée sur ces deux positions terminales par deux résorcinols. Le choix de la longueur de chaînes sera détaillée et explicitée au paragraphe 3.1.1.

Deux anses fonctionnalisées portant comme site dynamique une pyridine en position centrale permettant une orientation convergente de ce site ont été préparées. La pyridine est reliée aux deux résorcinols par deux chaînes oligoéthylèneglycols de longueurs différentes, à savoir une chaîne diéthylèneglycol et une chaîne triéthylèneglycol. Le ligand basé sur la chaîne diéthylèneglycol sera dénommé DiGly et l'autre ligand basé sur une chaîne triéthylèneglycol est désigné sous le nom TriGly.

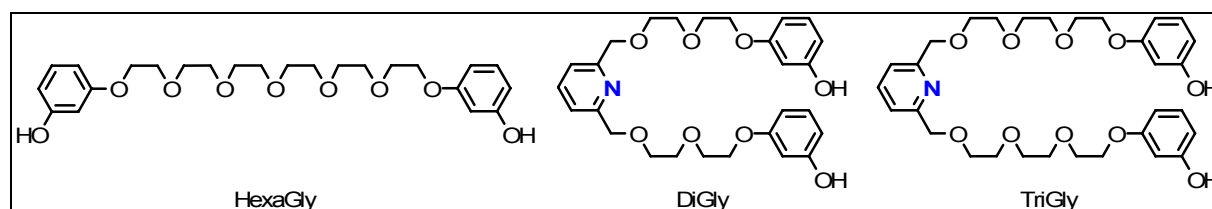
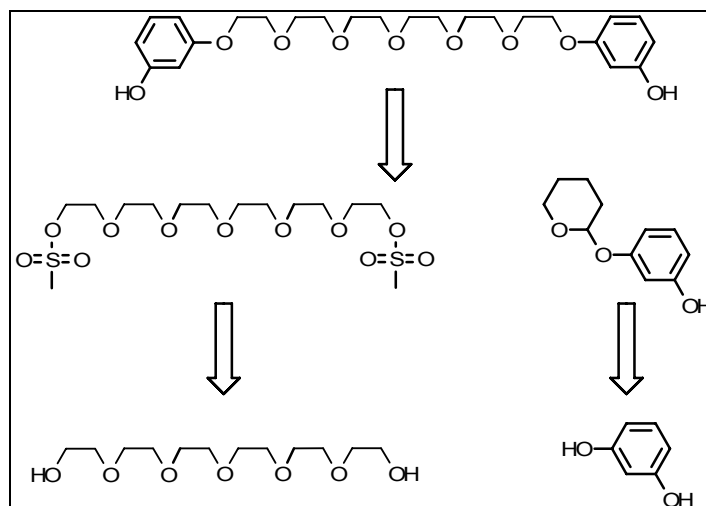


Figure 87 : Différentes anses synthétisées.

## 2. Synthèse des différentes anses

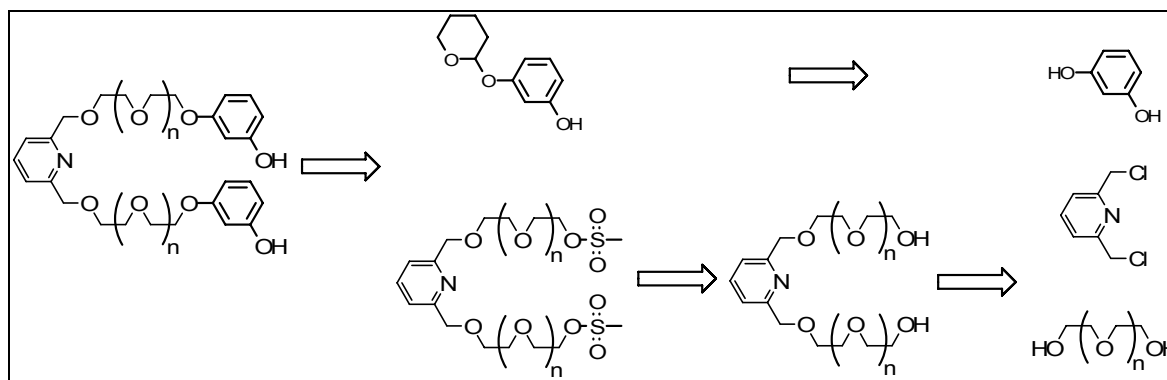
### 2. 1. Schéma rétrosynthétique

La synthèse de l'anse « modèle » ne possédant pas de site de reconnaissance est relativement aisée. Deux unités sont nécessaires : un fragment hexaéthylèneglycol activé et un fragment résorcinol protégé.



**Figure 88** : Schéma rétrosynthétique de la synthèse de l'anse non fonctionnalisée HexaGly.

Dans le cas des deux anses fonctionnalisées (possédant la pyridine comme site de coordination), quelques étapes supplémentaires sont requises. Deux chaînes polyéthylèneglycols doivent être introduites sur la pyridine en position 2,6. Puis, après activation du diol ainsi obtenu, le fragment résorcinol protégé est incorporé pour former les deux ligands DiGly et TriGly.



**Figure 89** : Schéma rétrosynthétique de la synthèse des anses comportant une station de reconnaissance DiGly ( $n = 1$ ) et TriGly ( $n = 2$ ).

Nous allons maintenant aborder de manière plus détaillée la synthèse du résorcinol protégé puis les synthèses des différents diols activés.

## 2. 2. Synthèse du résorcinol monoprotégé

Le premier essai réalisé a consisté à utiliser le résorcinol non protégé et le faire réagir avec les diols activés (mésylates) en présence de différentes bases ( $K_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ , NaOMe). Dans tous les cas, le produit majoritaire formé est le produit cyclique.

L'utilisation d'un groupement protecteur pour l'une des deux fonctions hydroxyles du résorcinol est donc nécessaire. Plusieurs groupements protecteurs ont été testés pour la synthèse du résorcinol monoprotégé.

La protection du groupement résorcinol avec un groupement benzyl s'effectue de manière relativement aisée.<sup>100</sup> En faisant réagir le 1-(bromométhyl)benzène avec le résorcinol en excès dans l'acétonitrile, le dérivé 3-(benzyloxy)phénol **1** est obtenu avec un rendement de 80 %. Ce dernier est condensé sur l'alcool activé pour donner le dérivé dibenzylé **2** avec un rendement de 70 %.

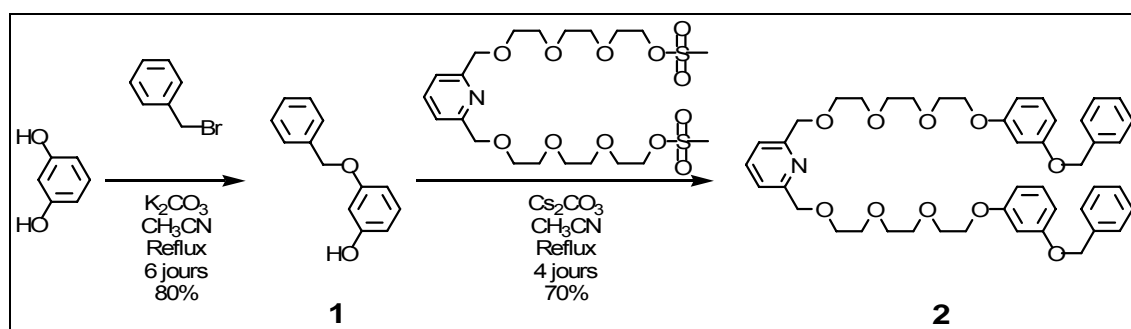


Figure 90 : Synthèse du dérivé benzylé **2**.<sup>100</sup>

Cependant, lors de la déprotection par hydrogénation catalytique ( $H_2$ , Pd/C), nous n'observons aucune sélectivité de coupure au niveau des différents groupements  $CH_2$  en  $\alpha$  des groupements aromatiques : les deux positions benzyliques réagissent à des vitesses similaires. Ainsi, la molécule est fragmentée aux différentes positions possibles (Figure 91) et un mélange de produits est obtenu.

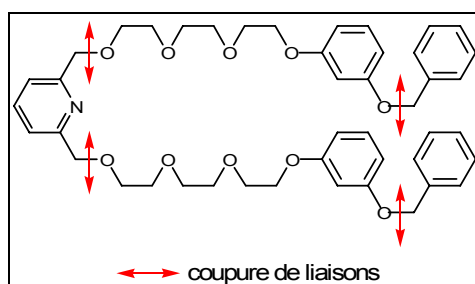
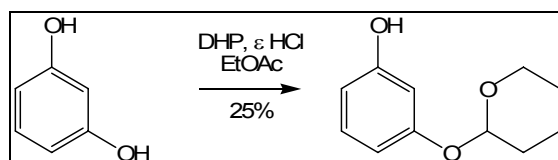


Figure 91 : Représentation schématique des différents produits possibles après hydrogénation.

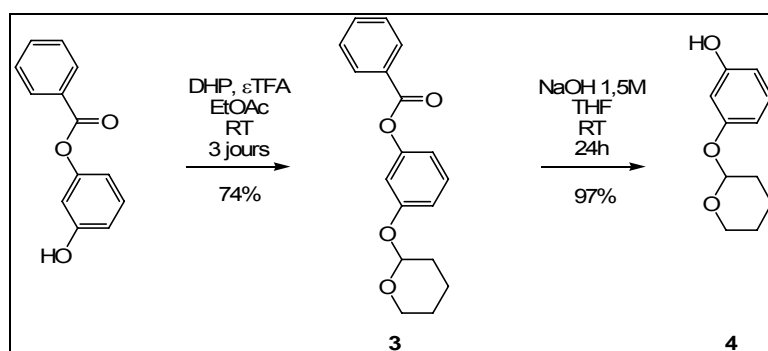
L'utilisation des groupements silylés a également été tentée mais celle-ci n'a donné lieu à aucun résultat satisfaisant.

Enfin, le groupement tétrahydropyranyl (THP) a été testé comme groupement protecteur. La première approche<sup>101</sup> est la protection de l'une des deux fonctions hydroxyles du résorcinol par un groupement THP (Figure 92). Cette méthode est décrite avec un rendement de 25 %. Cependant, nos différents essais n'ont abouti qu'à un mélange de produits (monoprotégé, diprotégé et non protégé) difficile à purifier.



**Figure 92** : Protection du résorcinol non protégé d'après la référence.<sup>101</sup>

C'est pour cette raison que le passage par un résorcinol protégé au préalable par une fonction benzoate a été utilisé. Le benzoate possède l'avantage d'être stable en conditions acides et de s'hydrolyser en milieu basique. Ceci constitue les conditions inverses de la stabilité du groupement THP : stable en milieu basique, instable en milieu acide.



**Figure 93** : Protection du résorcinol par un groupement THP en passant par le monobenzoate de résorcinol.

Il est à noter que les groupements acétate et benzoate ont été testés en tant que groupement protecteur.<sup>102,103</sup> La réaction de ces groupements avec les diols activés en présence de carbonate de césium conduit à des produits d'hydrolyse et à des produits cycliques.

La réaction de protection du résorcinol monobenzoate s'effectue à l'aide du 3,4-dihydro-2H-pyran (DHP) en présence d'acide trifluoroacétique en quantités catalytiques dans l'acétate d'éthyle avec un rendement de 74 %. Une réaction de saponification permet de déprotéger le groupement benzoate sélectivement. Le résorcinol mono-tétrahydropyranyl **4** est



obtenu avec un rendement de 97 %. Finalement, le rendement global pour la protection du résorcinol en passant par le monobenzoate de résorcinol est de 72 %. Ce rendement est nettement supérieur à celui obtenu lors de la protection directe du résorcinol (Figure 92). De plus, les étapes de purification (une filtration sur colonne) sont nettement moins laborieuses.

Une remarque importante concerne la stabilité du dérivé formé. Le résorcinol mono-tétrahydropyranyl se déprotège relativement facilement. Des signaux correspondant à des produits d'hydrolyse du groupement THP sont visibles en RMN  $^1\text{H}$  après un séjour d'une nuit dans le chloroforme deutéré. L'acidité du chloroforme est donc suffisante pour déprotéger ce groupement. Cependant, la caractérisation de ces composés (phénols protégés par un THP) est possible par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans  $\text{CDCl}_3$  si les expériences sont réalisées rapidement ( $\approx 2\text{h}$ ). Les produits d'hydrolyse ne sont alors pas détectables.

Cette remarque s'appliquera aussi à tous les dérivés synthétisés par la suite comportant ce groupement protecteur (THP) sur les fonctions phénols.

### 2. 3. Synthèse de l'anse non fonctionnalisée à base d'hexaéthylèneglycol

La première étape consiste à activer la fonction alcool de l'hexaéthylèneglycol par l'introduction du groupement mésylate (méthanesulfonate). Ceci s'effectue par l'addition de chlorure de méthanesulfonyle sur le diol en présence de triéthylamine dans le THF. Le dérivé mésylé **5** est obtenu quantitativement.

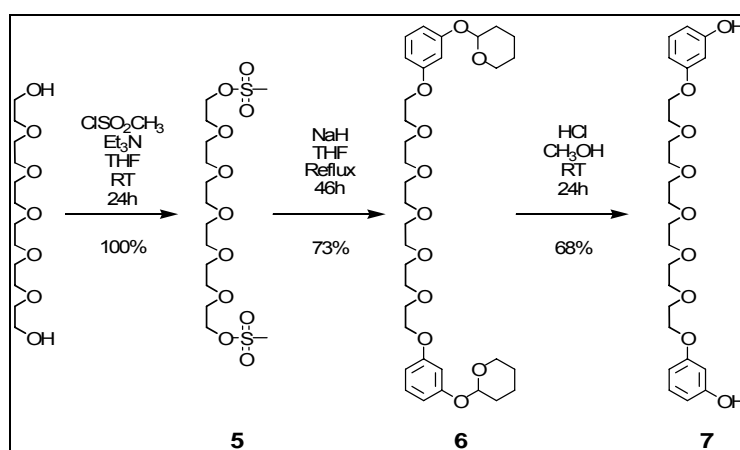


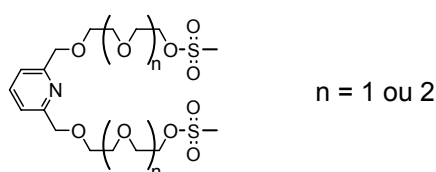
Figure 94 : Synthèse de l'anse non fonctionnalisée HexaGly.

Celui-ci réagit ensuite avec le résorcinol monoprotégé **4** en présence d'hydrure de sodium dans le THF à reflux pendant 46h pour donner le dérivé diprotégé **6** avec un rendement de 73 %. La déprotection des fonctions phénols s'effectue en milieu acide (acide

chlorhydrique) dans le méthanol avec un rendement de 68 %. Ainsi, l'anse non fonctionnalisée HexaGly est obtenue avec un rendement global de 50 % en 5 étapes.

## 2. 4. Synthèse des deux anses comportant une station de reconnaissance

Afin de synthétiser le ligand bis-monodentate fonctionnalisé comportant comme station de reconnaissance un site pyridine, une synthèse multi-étapes est requise. Ainsi, le dérivé mésylé suivant doit être synthétisé au préalable pour pouvoir ensuite condenser le résorcinol monoprotégé.



Pour obtenir ce dérivé mésylé, cinq étapes sont nécessaires (Figure 95).

Le 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine **8** est obtenu par une réaction d'halogénéation sur le 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine avec le chlorure de thionyle dans le THF avec un rendement de 88 %.<sup>104</sup> Avant d'envisager sa réaction avec le dérivé chloré précédent, la chaîne polyéthylène glycol **9** doit être monoprotégée pour éviter la formation de produits cycliques. Le groupement protecteur choisi est le groupement tétrahydropyranyl. Ainsi, le dérivé polyéthylène glycol monoprotégé<sup>105</sup> s'obtient par réaction du DHP avec la chaîne polyéthylène glycol désirée en présence de *para*-toluènesulfonate de pyridinium en quantités catalytiques dans le chloroforme avec un rendement de 42 à 50 %.

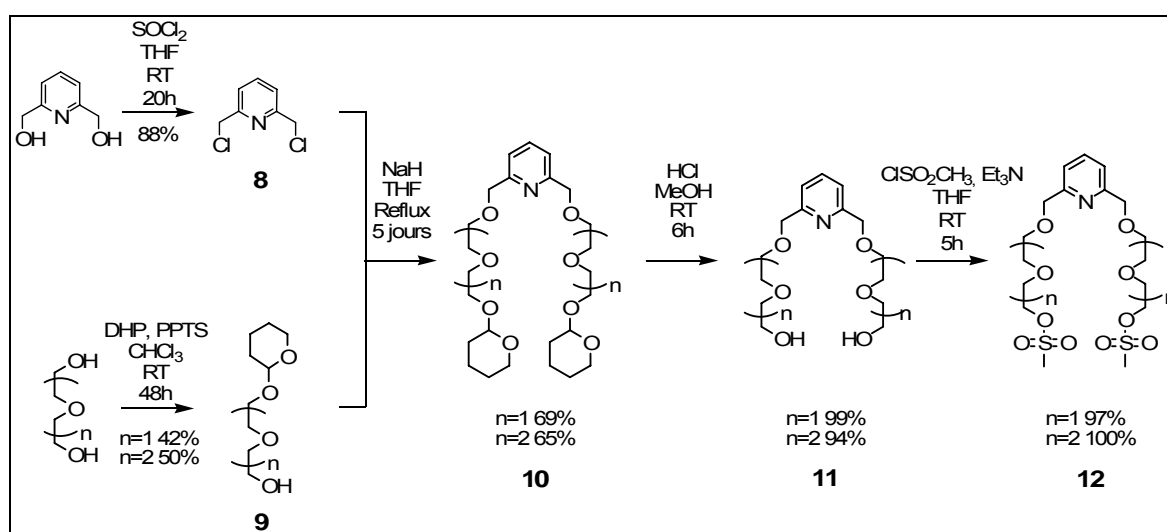
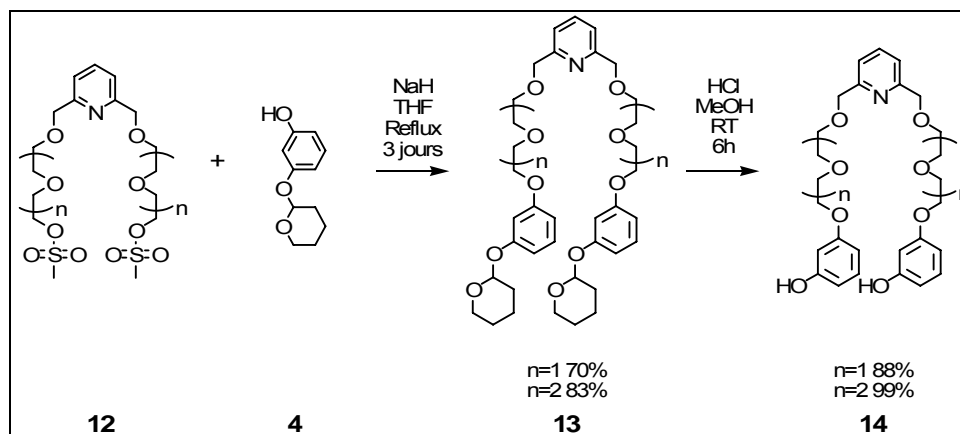


Figure 95 : Synthèse des diols activés précurseurs des anses fonctionnalisées DiGly et TriGly.

Il est à noter que la purification des chaînes polyéthylèneglycols monoprotégées est très aisée. A la fin de la réaction, trois produits subsistent : le dérivé non protégé n'ayant pas réagi, le dérivé monoprotégé et le dérivé diprotégé. Lors des lavages en fin de réaction, le dérivé n'ayant pas réagi est soluble en phase aqueuse, il est éliminé de cette façon. Il reste à séparer les deux autres produits présents; le moyen le plus courant serait l'utilisation d'une chromatographie. Cependant, les deux dérivés possèdent des propriétés de volatilité différentes. Ainsi, en séchant sous vide le mélange de produits, on s'aperçoit que le dérivé diprotégé est beaucoup plus volatile que le monoprotégé. Ceci peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogène dans le dérivé monoprotégé. Un séchage sous vide de 24h permet alors d'obtenir le dérivé monoprotégé pur (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , AE). L'utilisation d'une chromatographie est donc inutile et la synthèse de ce dérivé peut ainsi être réalisée en grandes quantités.

Après avoir synthétisé les dérivés **8** et **9** (**a** et **b**), il faut effectuer le couplage entre ces deux entités. Ce couplage se fait par une réaction de substitution nucléophile du groupement chloro par un alcoolate (utilisation de l'hydrure de sodium comme base) dans le THF à reflux pendant 5 jours.<sup>106</sup> Les dérivés pyridine fonctionnalisés **10** sont obtenus avec des rendements de 65 à 69 %. La réaction de déprotection s'effectue dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique à température ambiante avec des rendements de 94 à 99 %. La dernière étape est l'activation du diol **11** précédemment formé par réaction de celui-ci avec le chlorure de mésyle dans le THF en présence de triéthylamine à température ambiante. Les dérivés mésylés fonctionnalisés **12** portant une pyridine centrale sont ainsi obtenus de manière quantitative.

Les dernières étapes pour obtenir les deux anses fonctionnalisées consistent à introduire le groupement résorcinol sur les diols activés (Figure 96). Une substitution nucléophile du résorcinol monoprotégé **4** sur le dérivé mésylé **12** en présence d'hydrure de sodium dans le THF à reflux pendant 3 jours permet l'obtention des anses fonctionnalisées protégées **13** avec des rendements de 70 à 83 %. Enfin, les fonctions phénols sont déprotégées. Cette réaction s'effectue en milieu acide (acide chlorhydrique dans le méthanol) de manière quasi quantitative.



**Figure 96** : Synthèse des anses fonctionnalisées DiGly et TriGly à partir des diols activés.

Ainsi, les deux anses fonctionnalisées **14a** et **14b** possédant comme station de reconnaissance un groupement pyridine sont obtenues en neuf étapes avec des rendements globaux de 12 % pour le dérivé diéthylèneglycol (DiGly) et 16 % pour le dérivé triéthylèneglycol (TriGly).

### 3. Synthèse et propriétés de complexes modèles ne comportant aucun site de reconnaissance sur la charnière

Après avoir synthétisé les différentes anses (paragraphe 2) et charnières (chapitre 1), il s'agit de préparer les complexes modèles possédant ou non des sites de reconnaissance sur les briques élémentaires du portail. Nous verrons dans un premier temps la synthèse et les propriétés d'un complexe « modèle » ne comportant aucune station de reconnaissance ni sur la charnière ni sur l'anse. Puis nous ajouterons une station de reconnaissance sur l'anse et étudierons les propriétés de ces nouveaux complexes. Ceci nous permettra par la suite d'envisager la synthèse du portail moléculaire.

#### 3. 1. Complexes ne comportant aucune station de reconnaissance

La première étape consiste à assembler les deux briques modèles du portail, l'anse non fonctionnalisée HexaGly et la porphyrine d'étain également non fonctionnalisée TPPSn(OH)<sub>2</sub>. Cette étape permet essentiellement de vérifier deux hypothèses :

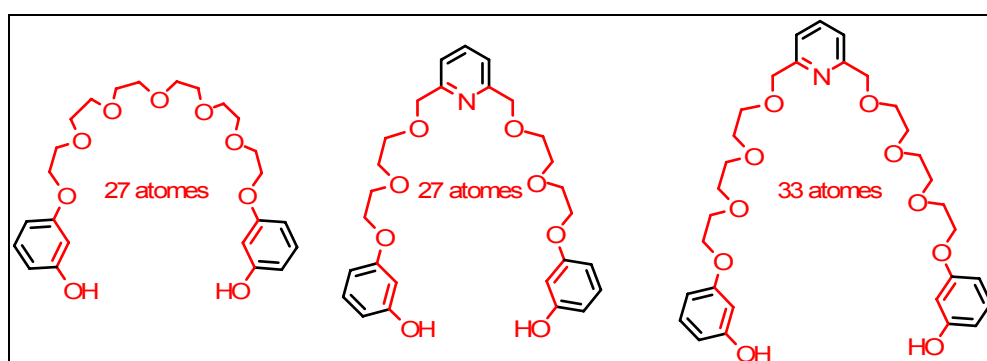
- le complexe se formant majoritairement est-il un monomère, *i.e.* un complexe discret ?
- la longueur de chaîne hexaéthylèneglycol est-elle adaptée à la libre rotation de l'anse autour de la charnière ?

### 3. 1. 1. Considérations menant au choix de la chaîne hexaéthylèneglycol comme modèle des anses fonctionnalisées

Le but de cette anse modèle basée sur le dérivé hexaéthylèneglycol est de vérifier en premier lieu que la coordination des groupements phénates de l'anse se fait sur un seul atome d'étain pour donner le métallo-macrocycle (formation d'un monomère). Ce modèle permet, dans un deuxième temps, de s'assurer de la libre rotation de l'anse autour de la porphyrine.

L'anse HexaGly a été choisie comme modèle des deux anses fonctionnalisées (DiGly et TriGly) pour deux raisons essentiellement. La première concerne la simplicité de sa synthèse (5 étapes, rendement global de 50 %). La deuxième correspond à des considérations géométriques.

En effet, de manière très schématique, nous pouvons comparer les longueurs de chaîne constituant l'anse HexaGly et celles des anses DiGly et TriGly en considérant les atomes orientés vers le macrocycle porphyrinique (représentés en rouge, Figure 96).



**Figure 97 :** Mise en évidence des atomes supposés responsables de la courbure des anses.

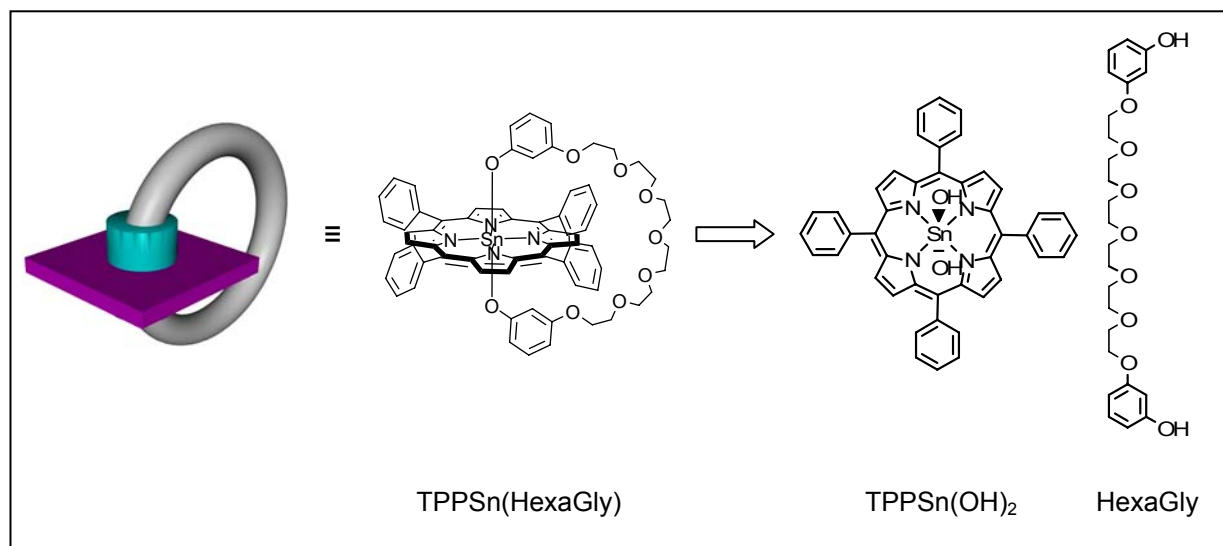
De manière arbitraire, ces atomes peuvent être considérés comme responsables de la courbure de l'anse et représentatifs de l'espace séparant l'anse de la périphérie de la porphyrine. Le décompte des atomes offre une comparaison entre anses fonctionnalisées et anse non fonctionnalisée. Ceci permet alors d'avoir une estimation de la libre rotation des anses fonctionnalisées (DiGly ou TriGly) par rapport aux conclusions établies pour l'anse « modèle » HexaGly. Cette modélisation ne décrit pas la réalité du système puisque la pyridine induit une plus grande rigidité des deux anses alors que l'anse HexaGly est plus flexible. Il ne s'agit donc que d'une hypothèse de travail permettant la construction du modèle TPPSn(HexaGly) fondée sur la conception des anses fonctionnalisées.

En partant de cette hypothèse, si la libre rotation est possible avec l'anse HexaGly, elle le sera aussi avec l'anse DiGly. En effet, le nombre d'atomes impliqués dans la courbure est le même pour ces deux anses (27 atomes). Par ailleurs, si la libre rotation est possible pour l'anse DiGly, on s'attend à ce que cela soit aussi vérifié pour l'anse plus grande TriGly. Il est donc légitime de vouloir synthétiser l'anse HexaGly comme modèle des deux futures anses fonctionnalisées.

### 3. 1. 2. Synthèse du complexe TPPSn(HexaGly)

Pour obtenir le complexe ne comportant aucune station de reconnaissance, les deux briques à assembler sont les suivantes (Figure 98) :

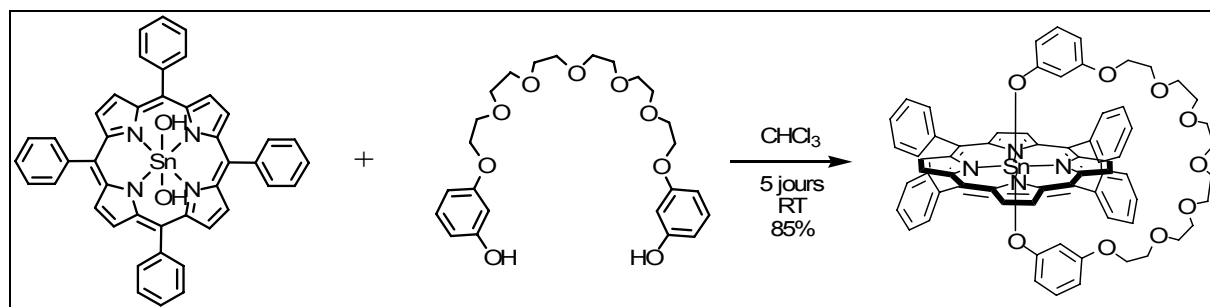
- la porphyrine d'étain non fonctionnalisée TPPSn(OH)<sub>2</sub>.
- l'anse non fonctionnalisée HexaGly.



**Figure 98** : Représentation schématique et structure chimique du complexe TPPSn(HexaGly), briques constitutives du complexe ne comportant aucune station de reconnaissance.

Nous basant sur les études faites préalablement sur les complexes de porphyrines d'étain substitués par le ligand 3-méthoxyphénol en positions axiales au chapitre 1, nous avons suivi les mêmes conditions de réaction. Ainsi, l'anse HexaGly en léger excès (1,1 équivalents) en solution dans le chloroforme a été ajoutée à une solution de porphyrine non fonctionnalisée TPPSn(OH)<sub>2</sub> (1 équivalent). La seule différence réside dans la température à laquelle la réaction est conduite. En effet, la réaction de condensation de l'anse est réalisée à température ambiante et son évolution est suivie par spectroscopie RMN du proton. Ce suivi de réaction a pour but d'obtenir un complexe stable puis de déterminer sa structure. Ceci fait l'objet des paragraphes suivants.

Après 5 jours sous agitation, le système n'évolue plus. Nous considérons alors que la réaction est terminée et le mélange réactionnel est évaporé. Le résidu violet est recristallisé par diffusion liquide/liquide dans un mélange toluène/*n*-hexane pour obtenir une poudre bordeaux. Le complexe qui se forme, supposé être le monomère TPPSn(HexaGly), est largement majoritaire avec un rendement de 85 %. Les autres produits formés n'ont pas été caractérisés.



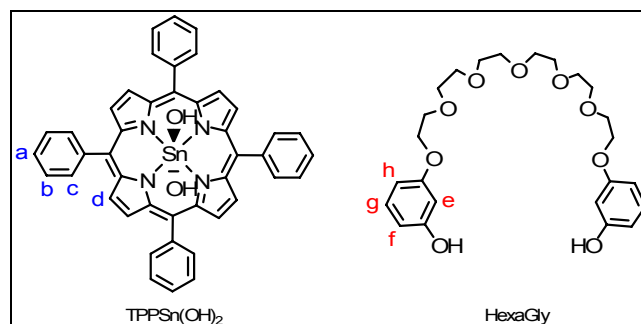
**Figure 99** : Synthèse du complexe ne comportant aucune station de reconnaissance TPPSn(HexaGly).

Il reste maintenant à confirmer la structure du produit obtenu par les techniques classiques :

- La spectroscopie RMN nous permet d'étudier le comportement en solution.
- La diffraction des rayons X sur monocristal nous permet de connaître la structure cristalline du complexe formé.
- La spectrométrie de masse nous permet de nous assurer que le complexe est bien un monomère et non pas un polymère.

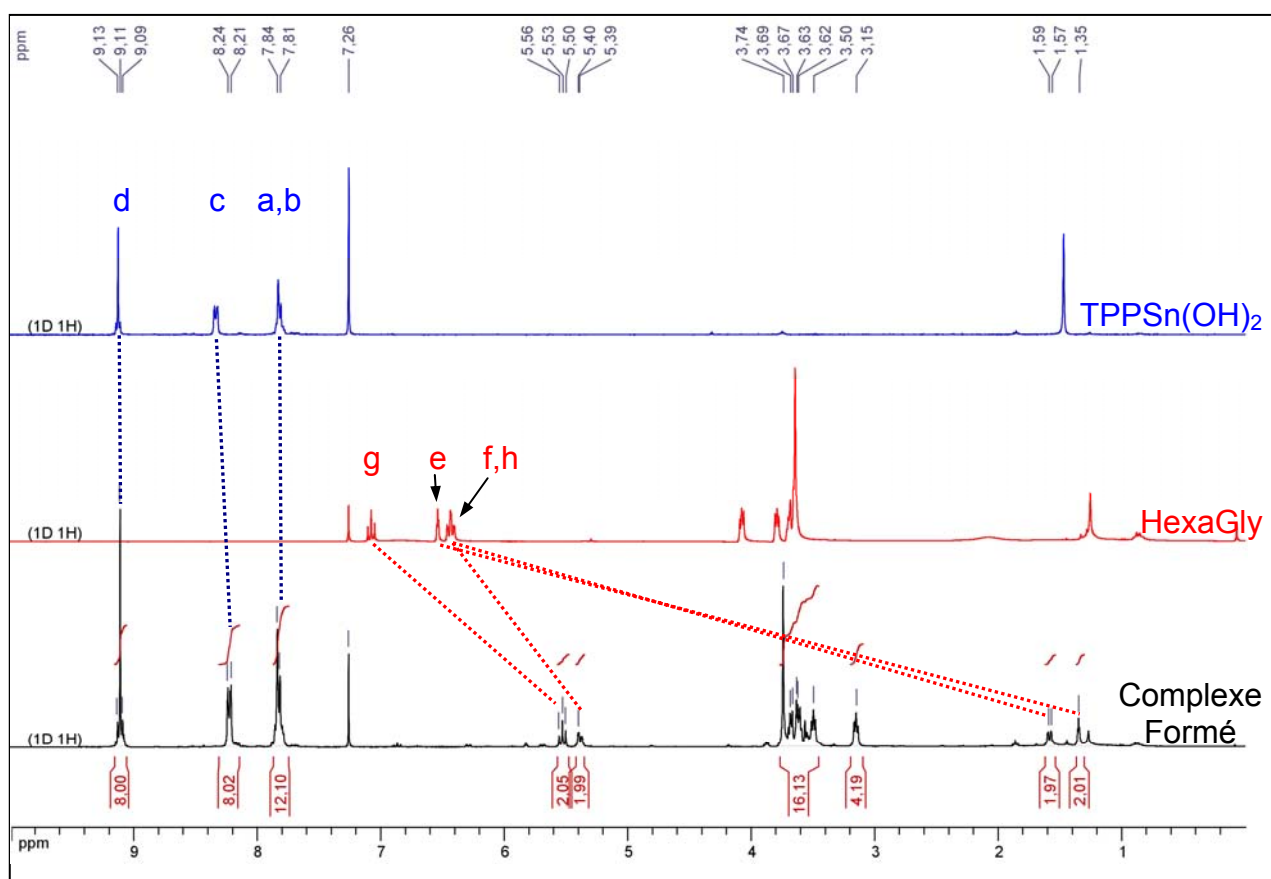
### 3. 1. 3. Etude en solution par spectroscopie RMN

La réaction de condensation a lieu entre l'anse HexaGly et la charnière TPPSn(OH)<sub>2</sub>. Pour suivre l'évolution de la réaction, il est donc nécessaire de suivre l'évolution des signaux des protons de ces deux entités (Figure 100). Certains signaux offrent plus d'informations quant au suivi de cette réaction : ils constituent des sondes. Pour permettre une attribution univoque des différents signaux caractéristiques, l'attribution des protons à l'origine de ces signaux est donnée sur la Figure 100.



**Figure 100** : Identification des protons caractéristiques du complexe  $\text{TPPSn}(\text{HexaGly})$ .

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des différentes briques constitutives du complexe modèle ainsi que celui du complexe obtenu sont représentés sur la Figure 101.



**Figure 101** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C) du complexe formé après 5 jours sous agitation (noir), de l'anse non coordonnée HexaGly (rouge) et du complexe  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  (bleu).

Certains signaux des protons de la charnière sont légèrement modifiés par la coordination des groupements phénates. Ainsi, les signaux correspondant aux protons en position *ortho* des groupements phényles (*c*) sont légèrement blindés ( $\Delta\delta = 0,1$  ppm). De plus, malgré une faible différence de déplacement chimique ( $\Delta\delta = 0,03$  ppm), les signaux



correspondants aux protons  $\beta$ -pyrroliques (*d*) des complexes TPPSn(OH)<sub>2</sub> et TPPSn(HexaGly) peuvent être distingués. Ainsi, le nombre de signaux  $\beta$ -pyrroliques, aisément identifiables du fait du couplage Sn-H et apparaissant sous forme d'un singulet, constitue un bon indicateur de l'évolution de la réaction. Comme la brique élémentaire TPPSn(OH)<sub>2</sub> constitue le réactif limitant, un seul signal (singulet) pour ce type de protons doit subsister en fin de réaction.

Concernant l'anse, le suivi de l'évolution de la réaction par RMN <sup>1</sup>H est possible grâce au fort blindage subi par les protons des deux groupements phénates (*e*, *f*, *g*, *h*) lors de leur coordination à la porphyrine d'étain. Ce déplacement s'explique du fait de la position de ces protons dans le cône de blindage de la porphyrine. Ainsi, les signaux des protons les plus proches de l'étain, les protons *e* et *f*, voient leur déplacement chimique évoluer de  $\approx 6,5$  ppm (avant coordination) à  $\approx 1,4$  ppm (après coordination). Les deux autres protons du cycle phénolique (*g* et *h*) sont moins blindés ( $\Delta\delta \approx 1$  ppm). Les protons de la chaîne hexaéthylèneglycol sont faiblement blindés.

Ainsi, dans le cas de charnières non fonctionnalisées, deux indicateurs nous permettent de suivre l'évolution de la réaction de condensation de l'anse sur la charnière et de conclure quant à la fin de réaction. Ces sondes sont les suivantes :

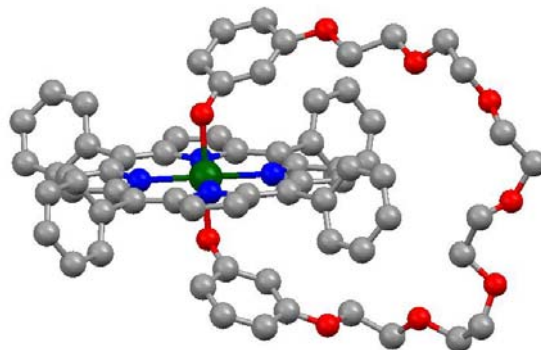
- Les protons des groupements phénols (*e*, *f*, *g* et *h*) subissant un fort blindage lors de la coordination à l'étain.
- Les protons  $\beta$ -pyrroliques (*d*) dont le nombre permet d'identifier le nombre d'espèces porphyriniques présentes en solution.

Quand ces indicateurs n'évoluent plus, la réaction a atteint un état stable : elle est considérée comme terminée. Il reste à déterminer la structure du produit formé.

L'analyse du spectre RMN du complexe final permet de conclure à une stoechiométrie 1 :1 selon les intégrations des signaux des différents protons. Le complexe est ainsi constitué d'une molécule de ligand HexaGly pour une molécule de porphyrine. Cependant, cette observation ne permet pas d'affirmer que ce complexe correspond à l'entité discrète TPPSn(HexaGly) désiré. D'autres analyses sont nécessaires.

### 3. 1. 4. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Des monocristaux sont obtenus par diffusion de vapeurs de *n*-hexane dans une solution de toluène contenant le complexe. Ces cristaux sont analysés par diffraction des rayons X.



**Figure 102 :** Structure radiocristallographique du composé TPPSn(HexaGly). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés par souci de clarté. Le désordre au niveau d'une unité glycol est également omis.

A la vue de cette structure, il est possible d'affirmer que le complexe formé est monomérique, les deux groupements phénates de l'anse se coordinent à une seule porphyrine d'étain.

D'autres caractéristiques du système peuvent être déduites de l'analyse structurale (Tableau 13). Le plan de la porphyrine n'est pas déformé et l'atome d'étain est placé au centre des quatre unités pyrroliques. La géométrie de coordination de l'étain est octaédrique. Celui-ci est coordonné aux quatre atomes d'azote de la porphyrine et aux deux atomes d'oxygène des unités résorcinol. Enfin, les groupements phényles sont inclinés par rapport au plan moyen de la porphyrine (angles dièdres C-C-C-C de +72,8°, +67,6°, -63,3° et -68,1°).

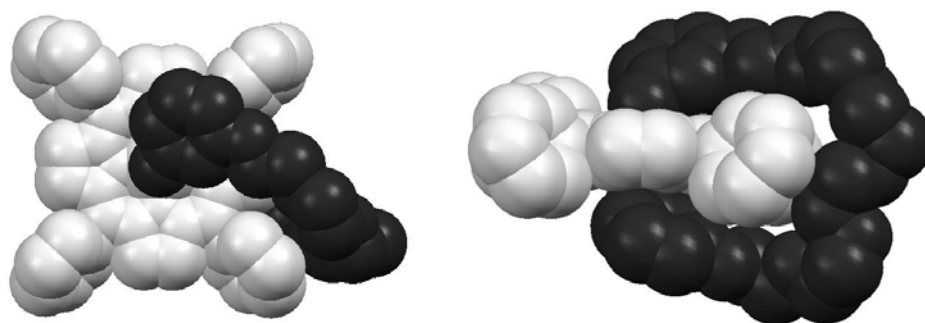
Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)	
Sn-O	2,071 (3)	O-Sn-O	178,32 (10)°
	2,078 (3)		
Sn-N	2,104 (3)	N-Sn-O	88,39(11)° à 92,95(12)°
	2,112 (3)		
	2,112 (3)	N-Sn-N cis	89,79(12)° à 90,37(12)°
	2,123 (3)		

**Tableau 13 :** Données structurales du complexe TPPSn(HexaGly).

Ces observations permettent à nouveau de vérifier quelques uns des pré requis définis lors de la description de l'architecture du portail :

- Pas de déformation de la porphyrine
- Localisation de l'étain au centre du macrocycle.
- Géométrie octaédrique du métal.

Par ailleurs, cette analyse structurale permet aussi de conclure quant à l'adéquation de la longueur de la chaîne hexaéthylèneglycol. En effet, il est essentiel que la longueur soit appropriée pour permettre la libre rotation de l'anse autour de la porphyrine.

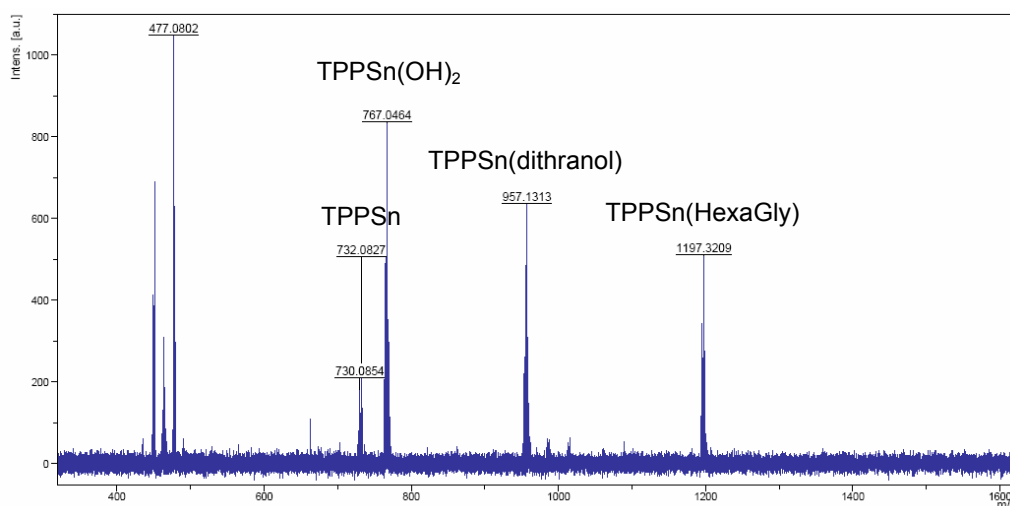


**Figure 103 :** Représentation de la structure radiocristallographique du complexe TPPSn(HexaGly) selon deux vues en modèle CPK.

Les représentations de la structure cristallographique du complexe en modèle CPK permettent de mieux appréhender le volume occupé par les deux constituants du complexe (l'anse et la charnière). D'après ces représentations, la rotation de l'anse autour de la porphyrine est possible a priori en solution. Cette observation est confirmée par le spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu pour le complexe. En effet, si l'anse ne tournait pas librement autour de la porphyrine, le complexe serait bloqué dans une conformation. La symétrie de la molécule serait alors abaissée et les signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques ne correspondraient plus à un singulet unique.

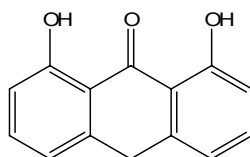
### 3. 1. 5. Spectrométrie de masse

Une dernière méthode permettant de confirmer la structure du composé formé est la spectrométrie de masse. La technique utilisée est la technique MALDI-TOF. La matrice utilisée est le dithranol.



**Figure 104 :** Spectre de masse du composé TPPSn(HexaGly).

Le spectre de masse (Figure 104) confirme également la présence du seul monomère et l'absence de polymères de plus grande masse. En effet, la masse moléculaire attendue pour le complexe  $[M-H]^+$  est de 1197,34 ( $[M-H]^+$  mesurée = 1197,32). L'analyse du composé révèle également un pic important à 957,13. Celui-ci correspond à l'interaction entre la porphyrine TPPSn et le dithranol, matrice utilisée pour l'analyse (Figure 105).



**Figure 105 :** Structure chimique du dithranol ( $C_{14}H_{10}O_3$ ).

### 3. 1. 6. Conclusions préliminaires

L'étude (RMN  $^1H$ , RX, MS) du complexe modèle composé d'une porphyrine non fonctionnalisée et d'une anse également non fonctionnalisée a permis de vérifier quelques hypothèses. En premier lieu, la synthèse d'une entité possédant un ligand bis-monodentate (l'anse) coordiné en positions *trans* sur l'étain a été mise au point. Les propriétés suivantes du complexe TPPSn(HexaGly) en solution et à l'état solide ont été vérifiées :

- Le produit majoritaire formé est monomérique.
- La réaction de condensation peut être facilement suivie par RMN du proton.
- L'étain est au centre du macrocycle porphyrinique et n'affecte pas la planarité du cycle.
- La longueur de chaîne est appropriée pour permettre la libre rotation de l'anse.

Une dernière caractérisation possible lors de la manipulation de porphyrines est l'observation de leurs propriétés UV/Visible. Cependant, peu de différences notables existent entre le complexe initial (TPPSn(OH)<sub>2</sub>) et le complexe final (TPPSn(HexaGly)) (Tableau 14). Seules les valeurs des coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  sont véritablement différentes. Les spectres UV/Visible ne peuvent donc pas être employés de manière simple pour suivre les différentes réactions de condensation. Cette technique d'analyse ne constitue pas, dans ce cas, une preuve quant à la formation de ces nouveaux complexes.

Complexes	Bande de Soret		Bandes Q			
	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
	(nm)	(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	(nm)	(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	(nm)	(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
TPPSn(OH) <sub>2</sub>	425	6,2.10 <sup>5</sup>	562	1,9.10 <sup>4</sup>	600	1,3.10 <sup>4</sup>
TPPSn(HexaGly)	425	2,7.10 <sup>5</sup>	561	1,6.10 <sup>4</sup>	600	0,9.10 <sup>4</sup>

**Tableau 14** : Données UV/Visible des complexes TPPSn(OH)<sub>2</sub> et TPPSn(HexaGly).

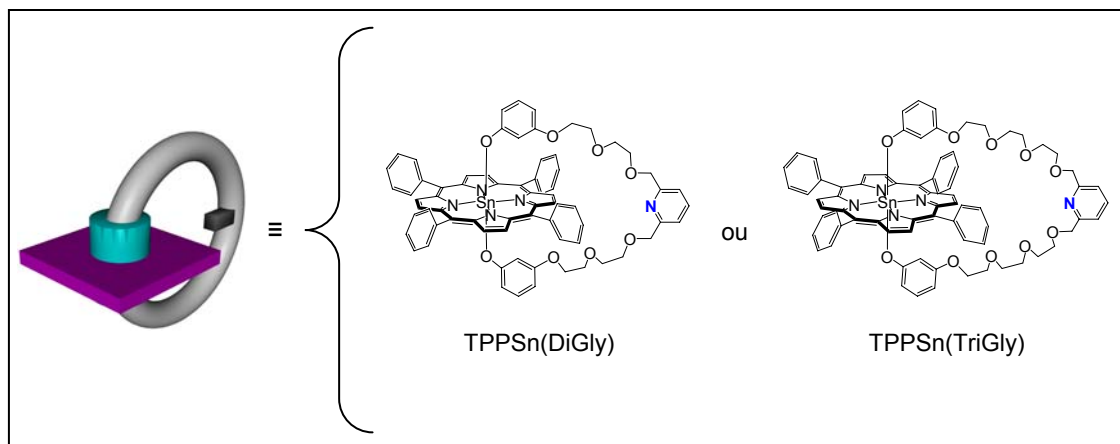
### 3. 2. Complexes comportant un site de reconnaissance sur l'anse uniquement

#### 3. 2. 1. Synthèse des complexes TPPSn(DiGly) et TPPSn(TriGly)

Après avoir mis au point la stratégie de synthèse du composé modèle TPPSn(HexaGly) et étudié les propriétés de celui-ci, la prochaine étape vers la synthèse du portail moléculaire consiste en l'introduction du site dynamique (la pyridine) sur l'anse du portail. Ceci permet de vérifier la coordination des anses fonctionnalisées sur la charnière et de confirmer que les longueurs des chaînes choisies (DiGly et TriGly) sont appropriées.

Les deux portails modèles suivants comportant un site dynamique sur l'anse et aucun site sur la charnière ont été synthétisés (

Figure 106).



**Figure 106** : Représentation schématique et structure chimique des complexes TPPSn(DiGly) et TPPSn(TriGly).

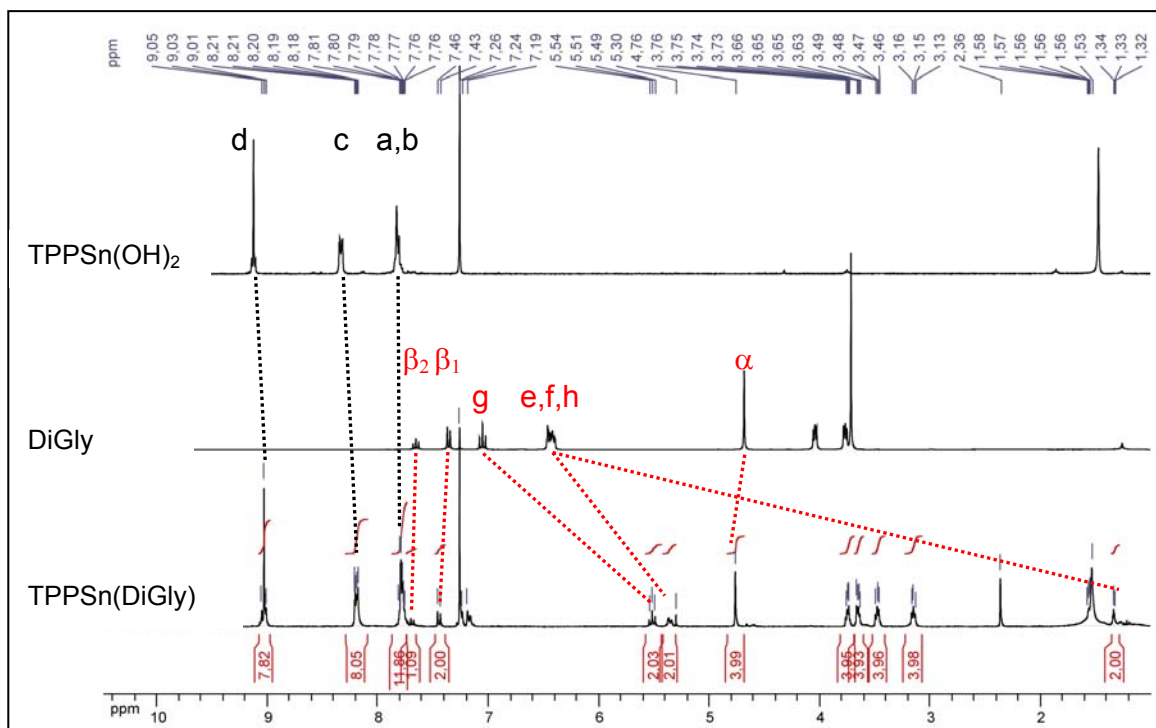
La même procédure que celle utilisée précédemment pour le complexe TPPSn(HexaGly) a été suivie pour obtenir les deux complexes. Différents prélèvements du mélange réactionnel sont réalisés puis analysés par RMN  $^1\text{H}$  pour suivre l'évolution de la réaction.

Ainsi, le complexe TPPSn(DiGly) est obtenu en faisant réagir un équivalent de TPPSn(OH) $_2$  avec 1,1 équivalents de l'anse DiGly dans le chloroforme pendant 4 jours à température ambiante. Le complexe est obtenu pur avec un rendement de 92 % après recristallisation.

De même, le complexe TPPSn(TriGly) est synthétisé par réaction entre un équivalent de TPPSn(OH) $_2$  et 1,1 équivalents de l'anse TriGly dans le chloroforme pendant 6 jours à température ambiante. Le complexe est obtenu pur avec un rendement de 96% après recristallisation.

### 3. 2. 2. Etude en solution par spectroscopie RMN

Le spectre du composé TPPSn(DiGly) est présenté sur la Figure 107, le composé TPPSn(TriGly) a des caractéristiques spectrales proches.



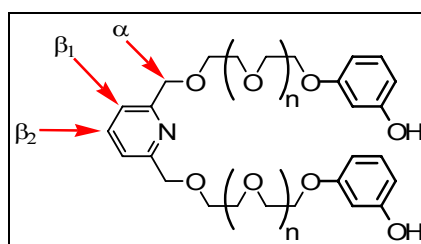
**Figure 107 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C) du complexe TPPSn(DiGly) (bas), de l'anse non coordonné DiGly (milieu) et du complexe TPPSn(OH) $_2$ . Le signal du proton *f* est confondu avec le signal de l'eau.

Les principales caractéristiques du spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe TPPSn(HexaGly) se retrouvent dans les spectres RMN des deux nouveaux complexes :

- Un fort blindage des signaux des protons des groupements phénols (*e, f, g, h*).
- Un léger déplacement des signaux de la chaîne polyéthylèneglycol.
- Un déplacement des signaux des protons du macrocycle porphyrinique (*c* et *d* essentiellement).

Par ailleurs, trois nouveaux types de signaux apparaissent (Figure 108) du fait de l'introduction de la pyridine sur l'anse :

- Les protons situés en  $\alpha$  de la pyridine ( $\alpha$ , un signal).
- Les protons de la pyridine elle-même ( $\beta_1$  et  $\beta_2$ , deux signaux).



**Figure 108 :** Mise en évidence des protons caractéristiques supplémentaires dans le cas des anses fonctionnalisées.

Ces protons voient leurs signaux affectés par la coordination des anses à l'étain. Le signal des protons  $\alpha$  est relativement intéressant car il est le seul à être situé dans cette zone de déplacement chimique ( $\approx 4,7$  ppm) et parce qu'il se présente sous la forme d'un singulet. Il est donc aisément identifiable et constitue une sonde supplémentaire quant à la coordination des phénates sur la porphyrine. Les protons de la pyridine ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ) voient également leurs signaux se déplacer quelque peu (Tableau 15).

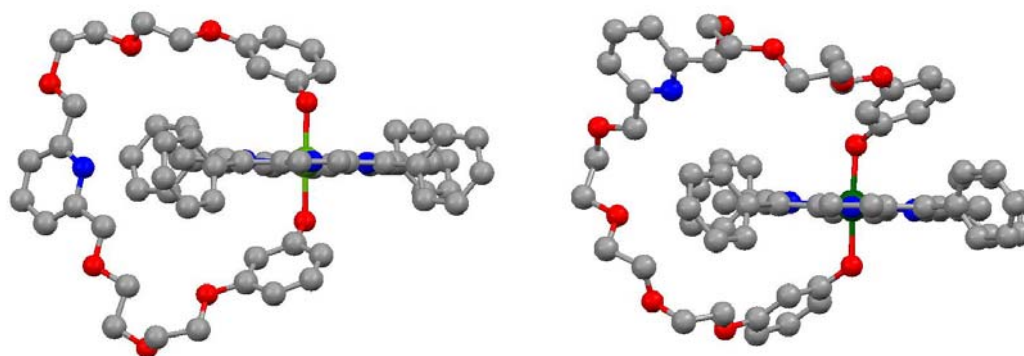
Protons	Déplacement chimique (ppm)		Déplacement chimique (ppm)	
	DiGly	TPPSn(DiGly)	TriGly	TPPSn(TriGly)
$\alpha$ (singulet)	4,67	4,76	4,67	4,73
$\beta_1$ (doublet)	7,35	7,45	7,37	7,38
$\beta_2$ (triplet)	7,65	7,70	7,67	7,42

**Tableau 15** : Déplacements chimiques des protons caractéristiques de la pyridine des anses fonctionnalisées DiGly (gauche) et TriGly (droite) avant et après coordination à l'étain.

De plus, les intégrations des différents signaux indiquent à nouveau une stoechiométrie 1 : 1 pour les deux complexes formés.

### 3. 2. 3. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Des monocristaux ont été obtenus pour les deux complexes par diffusion de vapeur de *n*-hexane dans une solution de toluène contenant le complexe. Ces cristaux sont analysés par diffraction des rayons X.



**Figure 109** : Structure radiocristallographique du composé TPPSn(DiGly) (gauche) et du composé TPPSn(TriGly) (droite). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés par souci de clarté. Le désordre au niveau des unités glycols est également omis.



Les deux complexes TPPSn(DiGly) et TPPSn(TriGly) ont des propriétés structurales similaires à celles du complexe TPPSn(HexaGly). Les structures des deux complexes TPPSn(DiGly) et TPPSn(TriGly) révèlent à nouveau les caractéristiques suivantes (

Tableau 16):

- Planarité de la porphyrine.
- Localisation centrale de l'atome d'étain au sein de la cavité porphyrinique.
- Géométrie octaédrique de l'étain.
- Inclinaison des groupements phényles par rapport au plan moyen de la porphyrine (angles dièdres CCCC de +70,1°, +61,0°, -69,3° et -71,0° pour le complexe TPPSn(DiGly) et de +55,3°, -63,3°, -65,1° et -72,0° pour le complexe TPPSn(TriGly)).

Longueurs de liaison (Å)			Angles (degré)		
	TPPSn(DiGly)	TPPSn(TriGly)		TPPSn(DiGly)	TPPSn(TriGly)
Sn-O	2,040(4) 2,062(4)	2,050(10) 2,051(11)	O-Sn-O	179,04(16)	175,7(5)
Sn-N	2,086(4)	2,089(12)	N-Sn-O	88,07(14) à 92,68(15)	86,6(5) à 92,5(4)
	2,089(4)	2,090(10)	N-Sn-N	179,24(17) à 179,36(19)	178,4(5)
	2,095(4)	2,104(12)	trans		
	2,097(4)	2,105(11)	N-Sn-N	89,49(16) à 90,47(15)	89,3(4) à 91,2(4)
			cis		

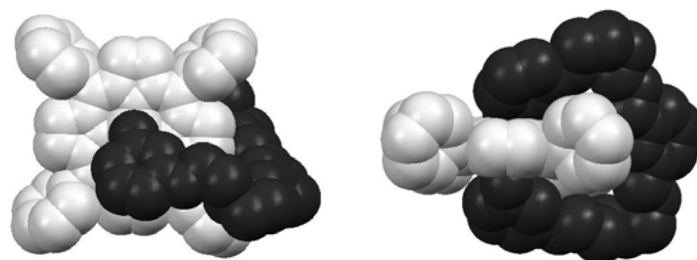
**Tableau 16 :** Données structurales du complexe TPPSn(DiGly) et du complexe TPPSn(TriGly).

Il est intéressant de remarquer que dans le cas des complexes TPPSn(HexaGly) et TPPSn(DiGly), ces complexes cristallisent en présence de molécules de solvant (toluène et *n*-hexane respectivement). Ceci n'est pas le cas pour le complexe TPPSn(TriGly) qui cristallise sans molécule de solvant.

L'analyse de ces structures cristallographiques apporte une dernière information importante concernant les deux complexes formés. En effet, l'objectif, en synthétisant ces deux complexes, est notamment de s'assurer que les deux longueurs de chaînes choisies sont appropriées pour permettre la libre rotation de celles-ci autour de la charnière modèle. Cette

propriété est nécessaire pour pouvoir réaliser par la suite le portail basé sur ces deux anses et une charnière fonctionnalisée. En considérant les hypothèses faites précédemment (paragraphe 3.1.1), la libre rotation des deux anses fonctionnalisées doit être possible puisqu'elle est possible dans le cas du dérivé HexaGly.

Les structures cristallographiques représentées en mode CPK (Figure 110 et Figure 111) permettent de vérifier cette supposition.

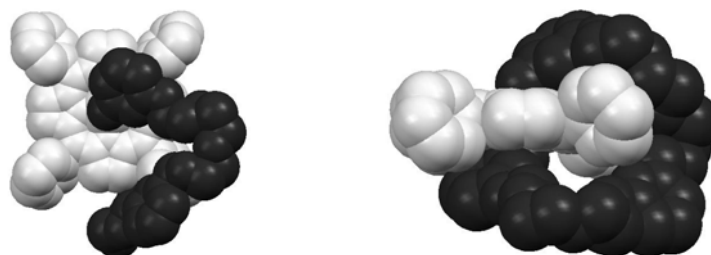


**Figure 110** : Représentation de la structure radiocristallographique du complexe TPPSn(DiGly) selon deux vues en modèle CPK.

Tout comme pour l'anse HexaGly, la libre rotation de l'anse DiGly semble possible a priori. Malgré le repliement de la chaîne diéthylèneglycol à l'état cristallin, on peut imaginer que cette chaîne flexible puisse se relaxer en solution et ainsi tourner librement autour de la porphyrine. A nouveau, cette observation est vérifiée en solution par l'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$ . Les protons  $\beta$ -pyrroliques sont tous équivalents et leur signal correspond à un singulet unique. Si la rotation était bloquée, ces signaux seraient différenciés car les protons ne seraient plus équivalents.

Toutefois, cette structure semble montrer que l'espace restant entre la porphyrine et l'anse est relativement restreint. La prise en compte de cet espace est importante pour déterminer le stimulus extérieur adéquat qui permettra de bloquer la rotation de l'anse par reconnaissance des deux sites placés respectivement sur l'anse et sur la charnière. Ainsi, un espace trop restreint ne sera pas compatible avec l'utilisation d'un sel métallique comme stimulus, le métal étant trop volumineux pour se placer entre les deux sites. Pour le système DiGly, le stimulus à envisager serait donc plutôt la formation de liaisons hydrogène initiée par variations de pH. Cependant, les études concernant la stabilité de la liaison Sn-O dans des complexes substitués par des ligands phénates en positions axiales (chapitre 1) ont montré que cette liaison résiste mal aux conditions acides. L'utilisation d'acide mènerait plutôt à une substitution de l'anse par les anions associés qu'à un blocage de la rotation. C'est pour cette raison que, par la suite, nous étudierons essentiellement l'anse TriGly.

Concernant l'anse TriGly, sa libre rotation apparaît également possible d'après la structure cristallographique.



**Figure 111** : Représentation de la structure radiocristallographique du complexe TPPSn(TriGly) selon deux vues en modes CPK.

La chaîne est repliée sur la porphyrine et son extension paraît très probable. A nouveau, le spectre RMN  $^1\text{H}$ , et en particulier le signal des protons  $\beta$ -pyrroliques composé d'un unique singulet, vient confirmer cette observation. Par ailleurs, la longueur de chaîne paraît plus adaptée pour la coordination de métaux entre les deux sites de coordination, celui de la pyridine de l'anse et celui de la pyridine que l'on placera sur la charnière par la suite. L'espace disponible entre la porphyrine et l'anse est effectivement plus important.

### 3. 2. 4. Spectrométrie de masse

Les deux composés formés ont été caractérisés grâce à leurs spectres de masse. La technique utilisée est de nouveau la technique MALDI TOF avec comme matrice le dithranol.

Les pics correspondants aux masses moléculaires des deux monomères TPPSn(DiGly) et TPPSn(TriGly) sont à nouveau présents dans chacun des spectres enregistrés (Tableau 17)

Par ailleurs, les autres pics de masse observés correspondent aux mêmes produits de décomposition que ceux observés pour le complexe modèle TPPSn(HexaGly).

	TPPSn(HexaGly)		TPPSn(DiGly)		TPPSn(TriGly)	
	Calculé	Mesuré	Calculé	Mesuré	Calculé	Mesuré
<b>Monomère [M-H]<sup>+</sup></b>	1197,34	1197,32	1230,34	1230,31	1318,39	1318,35
<b>[TPPSn(dithranol)]<sup>+</sup></b>	957,19	957,13	957,19	957,13	957,19	957,13
<b>TPPSn(OH)<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup></b>	767,14	767,04	767,14	767,04	767,14	767,04
<b>[TPPSn]<sup>+</sup></b>	732,13	732,08	732,13	732,09	732,13	732,09
<b>Anse [M-H]<sup>+</sup></b>	467,22		499,22		588,27	588,23

**Tableau 17** : Tableau comparatif des pics moléculaires mesurés pour les trois complexes possédant une charnière non fonctionnalisée.

### 3. 3. Conclusions concernant les 3 complexes modèles (leçons à retenir)

L'étude du complexe « modèle » TPPSn(HexaGly), c'est-à-dire de l'assemblage d'une anse non fonctionnalisée et d'une charnière non fonctionnalisée, a permis de vérifier les hypothèses du modèle et de tester la viabilité synthétique et structurale du projet de portail moléculaire.

Ainsi, la synthèse d'une porphyrine d'étain composée d'un ligand bis-monodentate en positions apicales a été maîtrisée (synthèse quasi quantitative) et peut être suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Le produit formé est caractérisé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  en solution, par diffraction des rayons X sur monocristal à l'état solide et par spectrométrie de masse.

Une étape supplémentaire a été franchie en introduisant un site de reconnaissance sur l'anse. La synthèse de deux complexes constitués de l'anse fonctionnalisée (avec deux longueurs de chaîne différentes) et d'une charnière non fonctionnalisée a été réalisée puis ces complexes ont été étudiés.

Les différentes techniques de caractérisation nous ont permis de vérifier les propriétés suivantes pour les trois complexes :

- Le plan de la porphyrine n'est pas déformé et l'étain adopte une géométrie octaédrique en se positionnant au centre du macrocycle et en se coordonnant aux deux atomes d'oxygène des ligands phénates.
- La longueur des trois anses envisagées est appropriée pour permettre la libre rotation des anses autour de la charnière (RMN  $^1\text{H}$  et RX).
- L'anse basée sur une chaîne triéthylèneglycol (TriGly) paraît la plus adaptée si le stimulus utilisé est une variation en concentration de sels métalliques et ceci à la vue de l'espace disponible entre l'anse et la charnière.

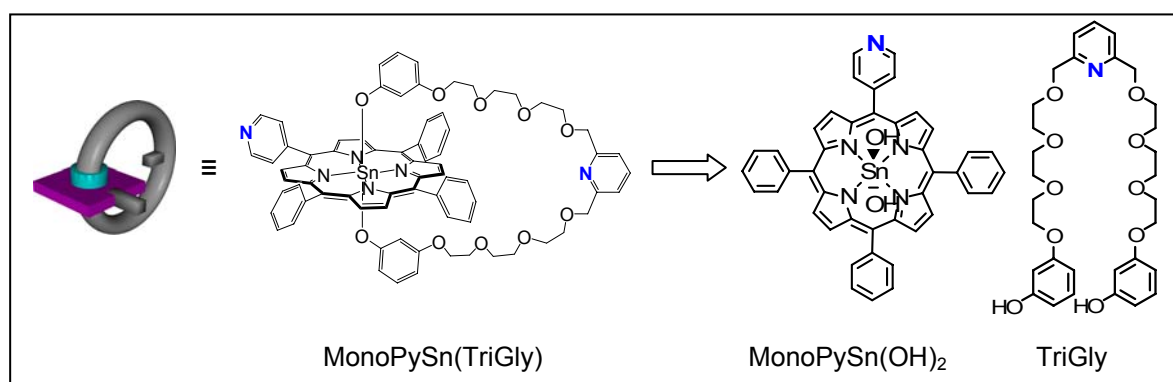
## 4. Synthèse et étude de la dynamique du portail moléculaire

La dernière étape vers la synthèse du portail consiste en la fonctionnalisation de la charnière. La synthèse du portail par assemblage des deux briques constitutives, l'anse et la charnière fonctionnalisées, est alors possible. Puis, l'étude du mouvement du portail en solution en l'absence et en présence de stimuli extérieurs est réalisée grâce essentiellement à la RMN mono- et bi-dimensionnelle.

## 4. 1. Synthèse du portail : anse et charnière fonctionnalisées

La synthèse du portail s'effectue en assemblant les deux briques suivantes:

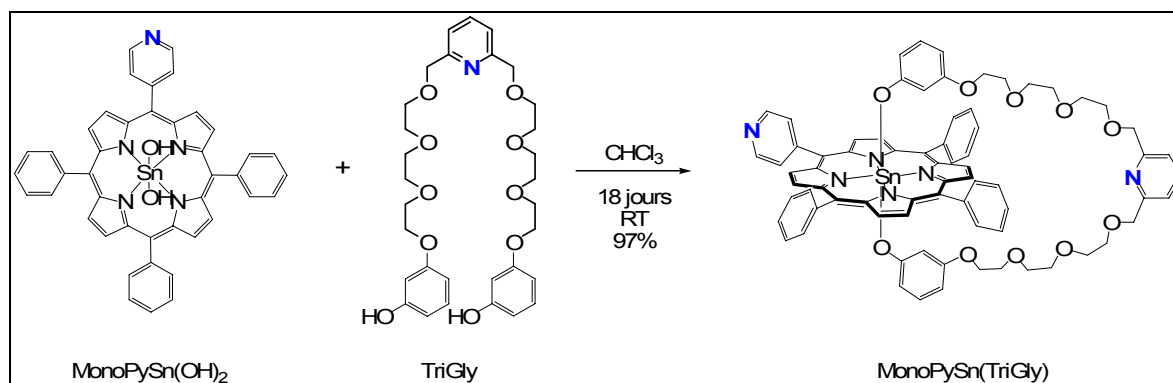
- La *trans*-dihydroxo-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain que nous désignerons par commodité comme MonoPySn(OH)<sub>2</sub> (décrite au chapitre 1).
- L'anse désignée sous le nom TriGly composée d'une pyridine reliée à deux unités triéthylèneglycols portant chacune à leurs extrémités un fragment résorcinol.



**Figure 112 :** Représentation schématique et structure chimique du complexe MonoPySn(TriGly) qui constitue le portail moléculaire.

La méthode de synthèse suivie est celle mise au point précédemment pour les trois complexes modèles, TPPSn(HexaGly), TPPSn(DiGly) et TPPSn(TriGly). Cette fois encore, la réaction est suivie par prélèvements d'échantillons du mélange réactionnel qui sont analysés par RMN <sup>1</sup>H. La réaction est supposée finie une fois que les signaux en RMN n'évoluent plus.

Le complexe MonoPySn(TriGly) est synthétisé par réaction d'un équivalent de MonoPySn(OH)<sub>2</sub> avec 1,1 équivalents de l'anse TriGly en solution dans le chloroforme après 18 jours. Après recristallisation, le complexe est obtenu avec un rendement de 97 %.



**Figure 113 :** Synthèse du portail moléculaire, *i.e.* du complexe MonoPySn(TriGly).

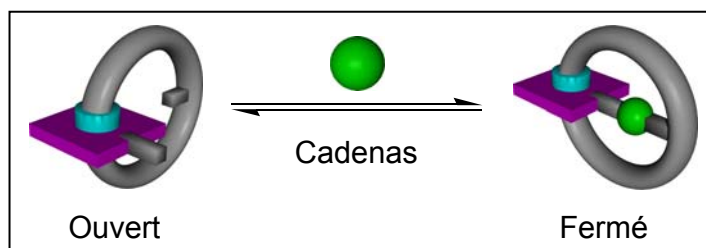
Aucune rationalisation du temps de réaction n'a été tentée : nous n'avons pas d'explications raisonnables concernant l'allongement du temps de réaction pour la formation du complexe MonoPySn(TriGly) par rapport aux temps nécessaires pour la synthèse des trois complexes précédents.

## 4. 2. Fonctionnement du portail

Le but initial ici est de pouvoir maîtriser le mouvement de rotation de l'anse autour de la charnière en bloquant cette rotation. L'arrêt de ce mouvement se fait grâce à l'intervention du stimulus extérieur.

Les deux positions possibles du portail sont donc (Figure 114) :

- soit une position ouverte : l'anse tourne librement autour de la charnière, aucun stimulus extérieur n'est nécessaire.
- soit une position fermée : la rotation est bloquée avec l'aide extérieure d'un stimulus.



**Figure 114** : Représentation schématique du mouvement du portail en présence et en absence de stimulus extérieur (cadenas).

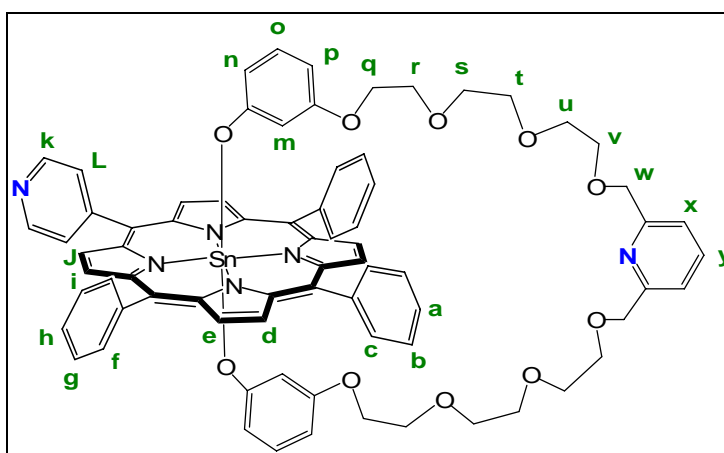
La RMN permet d'observer les modifications de la mobilité de l'anse en présence et en absence de cadenas. Il est alors possible de répondre à la question suivante : sommes nous capables d'ouvrir et de fermer le portail moléculaire. Autrement dit, pouvons nous contrôler le mouvement de ce portail ?

## 4. 3. Etude de la dynamique du portail en l'absence de stimuli extérieurs.

Avant de pouvoir étudier le comportement du portail en présence d'un stimulus extérieur, il est utile de comprendre son comportement en solution en absence de celui-ci. Les caractéristiques du portail sont déduites d'expériences RMN mono- et bi-dimensionnelles effectuées sur le portail en solution, et grâce à l'analyse structurale et à la spectrométrie de masse. Ces différentes techniques permettent de conclure quant à la rotation de l'anse autour de la porphyrine en solution.

#### 4. 3. 1. Etude en solution par spectroscopie RMN monodimensionnelle et bidimensionnelle.

La structure du complexe MonoPySn(TriGly) et son comportement en solution sont étudiés à l'aide d'expériences de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  à 25°C dans l'acétonitrile deutéré. L'attribution exacte des différents signaux se fait à l'aide d'expériences bidimensionnelles (COSY, ROESY, HSQC, HMBC). Les expériences COSY et ROESY permettent d'attribuer de manière univoque les différents signaux des protons du complexe (Figure 115).

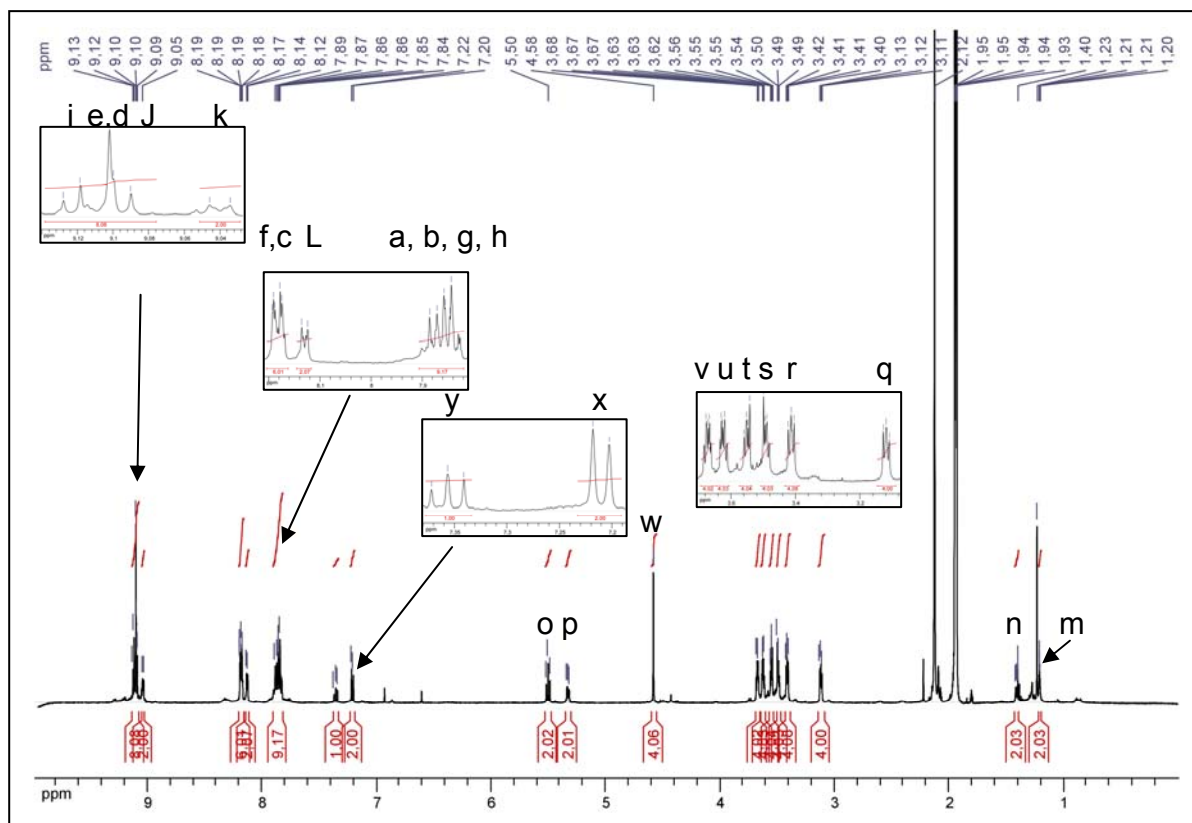


**Figure 115 :** Attribution des protons du complexe MonoPySn(TriGly)

Il est utile de se focaliser sur quelques uns des signaux du complexe (Figure 116) car leur comportement sera différent en présence d'un cation métallique. Il est donc important de s'intéresser à leur multiplicité et à leur déplacement chimique en absence de ce cation.

Ces signaux correspondent aux protons situés à proximité des deux sites de coordination du portail, les deux groupements pyridines. En effet, la coordination d'un cation métallique à ces deux groupements affecte leur densité électronique, et par conséquent donne lieu à des différences de déplacement chimique.

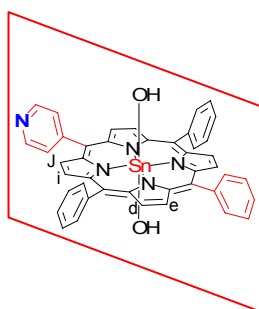
Les protons concernés sont les protons *k* et *l* de la pyridine située sur la porphyrine et les protons *x*, *y* et *w* appartenant à la pyridine de l'anse ou à proximité de celle-ci. Les signaux des protons *k* et *l* sont de type AA'BB' et donnent lieu à des doublets dédoublés dont les déplacements chimiques sont de 9,04 ppm et 8,13 ppm respectivement. En absence de cadenas, les protons *x* et *y* résonnent sous forme d'un doublet à 7,21 ppm et d'un triplet à 7,36 ppm respectivement. Enfin, le proton *w* donne un singulet à 4,58 ppm.



**Figure 116 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500MHz, 25°C) du complexe MonoPySn(TriGly).

D'autres protons seront également affectés par la coordination du cation métallique sur les deux sites pyridines. Il s'agit des protons  $\beta$ -pyrroliques de la porphyrine (*e*, *d*, *i*, *J*). Dans ce cas, la coordination du cation métallique n'est pas directement à l'origine de cette différence mais elle provoque un abaissement de la symétrie de la molécule rendant les protons non-équivalents.

Avant de comprendre les signaux relatifs au complexe MonoPySn(TriGly), il est opportun d'analyser ceux du complexe MonoPySn(OH)<sub>2</sub>. Le complexe MonoPySn(OH)<sub>2</sub> possède un plan de symétrie passant par la pyridine et un des groupements phényles (Figure 117). Ainsi, il existe théoriquement quatre types de proton  $\beta$ -pyrrolique qui sont non équivalents et identifiés par les lettres *e*, *d*, *i* et *J*.



**Figure 117 :** Mise en évidence du plan de symétrie (rouge) au sein du complexe MonoPySn(OH)<sub>2</sub>.



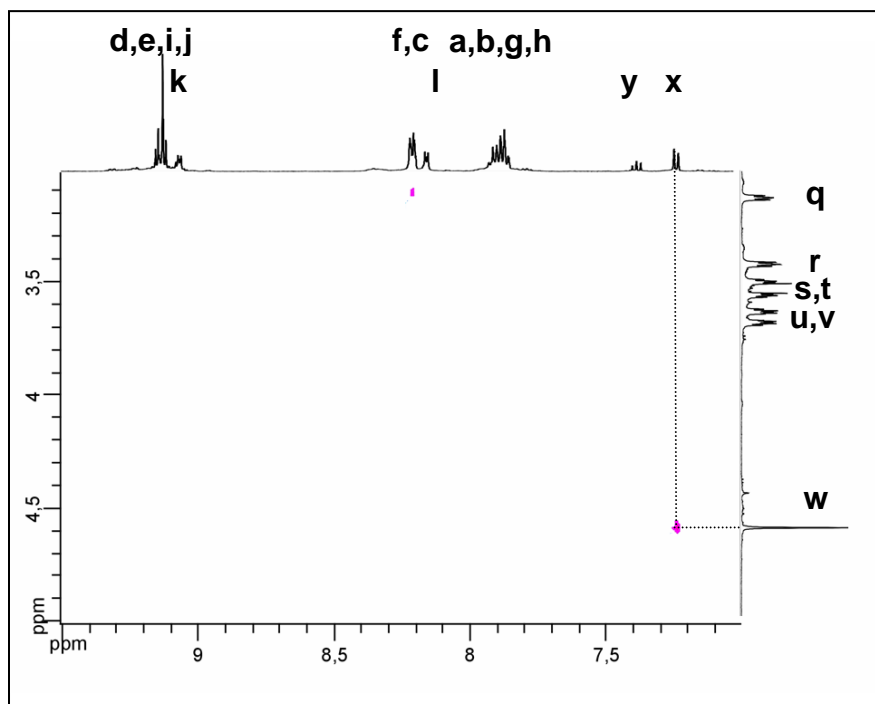
Lors de l'analyse RMN  $^1\text{H}$  de ce complexe, on remarque que les signaux relatifs aux protons  $\beta$ -pyrroliques correspondent à deux doublets et un singulet <sup>95</sup>. Les deux doublets correspondent aux protons *i* et *J* placés entre une unité pyridine et une unité phényle. Comme l'environnement chimique est différent, les deux protons sont différenciés. Le singulet se rapporte aux protons *e* et *d*. Ces protons deviennent équivalents du fait d'un environnement chimique similaire (ils sont entourés de deux groupements phényles).

La substitution des deux ligands hydroxo par l'anse TriGly ne joue pas sur la multiplicité des signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques. En considérant le complexe MonoPySn(TriGly), on peut supposer que, si l'anse tourne librement autour de la porphyrine, la symétrie moyenne de la molécule ne sera pas affectée. Les signaux des protons observés correspondent alors à un signal moyen équivalent à celui observé pour le complexe MonoPySn(OH)<sub>2</sub>. Ces affirmations sont confirmées par l'analyse des spectres COSY et ROESY et l'attribution des signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques.

Les expériences COSY et ROESY permettent ainsi l'attribution complète des protons du complexe MonoPySn(TriGly). L'expérience ROESY apporte également une information supplémentaire essentielle : la libre rotation de l'anse autour de la porphyrine (Figure 118). En effet, la technique ROESY permet d'observer les couplages dipolaires homonucléaires  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , c'est-à-dire les couplages entre protons non liés chimiquement mais proches dans l'espace. L'observation d'une tâche de corrélation montre une proximité spatiale des noyaux considérés.

Si l'anse est bloquée dans une conformation particulière, des tâches de corrélation entre protons de l'anse et protons de la porphyrine doivent être observées. Inversement, si aucune tâche de corrélation n'est observée, il est possible d'affirmer que l'anse n'a pas un temps de résidence important dans une conformation donnée : l'anse tourne autour de la charnière de manière libre à température ambiante.

Les protons de choix pour observer ces corrélations sont les protons des chaînes polyéthylèneglycols (notamment le proton *w*) et les protons de la pyridine (*k* et *L*) de la porphyrine. Si l'une des conformations de l'anse est favorisée, les protons des chaînes polyéthylèneglycols doivent présenter des tâches de corrélation avec les protons aromatiques *k* et *L*. Or, aucune tâche de corrélation n'est observable exceptée celle entre les protons *w* et *x*. Ceux-ci étant liés chimiquement, ils sont évidemment proches dans l'espace.

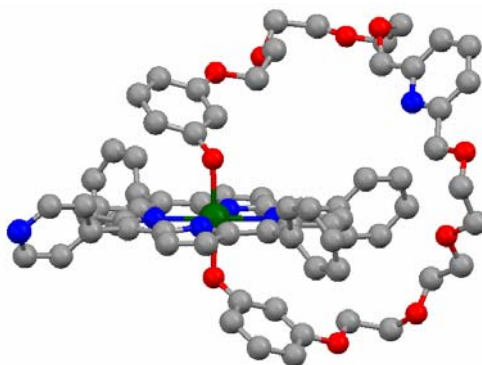


**Figure 118** : Spectre ROESY (CD<sub>3</sub>CN, 500MHz, 25°C) du complexe MonoPySn(TriGly).

L'expérience ROESY prouve ainsi la libre rotation de l'anse autour de la porphyrine à température ambiante. Le portail moléculaire est donc en position ouverte (libre rotation) en l'absence de stimulus extérieur (cadenas).

#### 4. 3. 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Des monocristaux du complexe MonoPySn(TriGly) ont été obtenus par diffusion de vapeurs de *n*-hexane dans une solution de toluène contenant le complexe.



**Figure 119** : Structure radiocristallographique du composé MonoPySn(TriGly). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté. La localisation de l'atome d'azote sur le groupement 4-pyridyle est arbitraire, celui-ci étant désordonné sur les quatre positions possibles. Le désordre au niveau d'une unité triéthylèneglycol est également omis.

Les propriétés structurales du complexe MonoPySn(TriGly) sont similaires à celles de son homologue sans station de reconnaissance sur la charnière, *i.e.* TPPSn(TriGly) (Tableau 18). Les deux composés sont iso-structuraux.

Le complexe MonoPySn(TriGly) cristallise également en l'absence de molécules de solvant. Les caractéristiques suivantes sont à nouveau vérifiées :

- Planarité de la porphyrine.
- Localisation de l'étain au centre du macrocycle.
- Géométrie octaédrique de l'étain possédant comme ligands équatoriaux les quatre groupements pyrroliques et comme ligands axiaux les deux groupements phénates.
- Inclinaison des groupements aromatiques en position *méso* par rapport au plan de la porphyrine (angles dièdres CCCC de +53,9°, -63,9°, -65,1° et -72,1°).

Enfin, l'atome d'azote du groupement 4-pyridyle est désordonné sur les quatre positions possibles et l'une des unités triéthylèneglycols est également désordonnée.

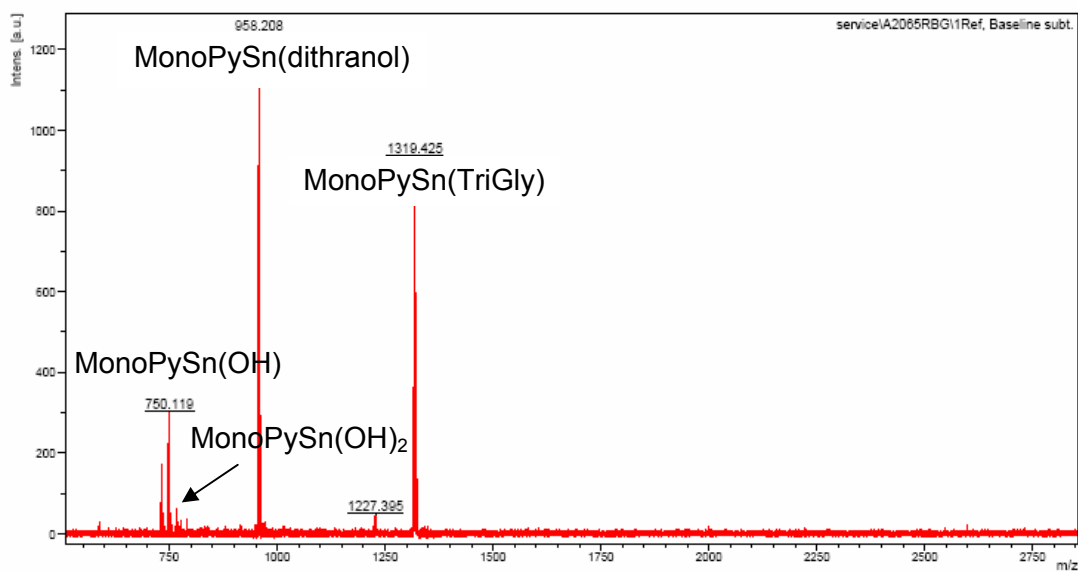
Longueurs de liaison (Å)			Angles (degré)		
	TPPSn(TriGly)	MonoPySn(TriGly)		TPPSn(TriGly)	MonoPySn(TriGly)
Sn-O	2,050(10)	2,052(4)	O-Sn-O	175,7(5)	176,95(19)
	2,051(11)	2,058(4)			
Sn-N	2,089(12)	2,096(5)	N-Sn-O	86,6(5) à 92,5(8)	87,20(19) à 92,17(19)
	2,090(10)	2,104(5)	N-Sn-N	178,4(5)	179,0(2) à 179,7(2)
	2,104(12)	2,106(5)	trans		
	2,105(11)	2,107(5)	N-Sn-N	89,3(4) à 91,2(4)	89,59(19) à 90,59(9)
			cis		

**Tableau 18** : Données structurales des complexes TPPSn(TriGly) et MonoPySn(TriGly).

#### 4. 3. 3. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse confirme les conclusions précédentes. La technique utilisée est la technique MALDI TOF avec le dithranol comme matrice.

Le spectre montre un pic correspondant au complexe ( $[M-H]^+$  mesurée = 1319,42,  $[M-H]^+$  calculée = 1319,39). Des produits de décomposition correspondant à ceux déjà observés pour les trois complexes précédents sont également présents (Figure 120).



**Figure 120** : Spectre de masse MALDI TOF mesuré du composé MonoPySn(TriGly).

#### 4. 3. 4. Conclusions sur la dynamique du portail en absence de stimulus

L'étude du composé MonoPySn(TriGly) en solution montre que la rotation de l'anse autour de la charnière est possible et s'effectue à température ambiante. Le portail se trouve en position ouverte en l'absence de stimulus extérieur. L'étape suivante est la fermeture du portail : il est maintenant nécessaire de bloquer la rotation de l'anse par coordination des deux stations de reconnaissance du portail à l'aide d'un cadenas.

### 4. 4. Etude du comportement du portail en présence de sels d'argent

#### 4. 4. 1. Choix du stimulus extérieur et description des expériences.

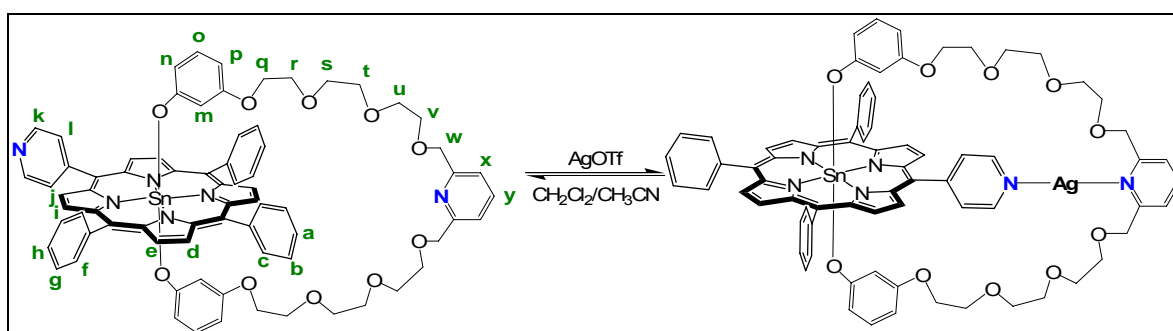
L'étude du comportement du portail en présence de sels métalliques a pour but de montrer qu'il est possible de fermer le portail : la coordination du cation métallique sur les deux sites de coordination doit bloquer la rotation de l'anse autour de la charnière.

Ainsi, le stimulus externe choisi pour amener le portail en position fermée est l'ajout d'un cation métallique. Trois conditions sont à remplir :

- Une géométrie de coordination du métal de type linéaire ou bien un métal capable d'effectuer une liaison en position *trans* avec les deux sites de coordination du portail.
- Une coordination relativement forte avec les groupements pyridines.
- Un métal diamagnétique permettant de visualiser la fermeture du portail par l'étude et la caractérisation des échantillons par RMN  $^1\text{H}$ .

Le cation argent répond à ces attentes. En effet, le degré d'oxydation le plus fréquent pour l'argent est  $+1$ <sup>107</sup> et permet la synthèse de complexes tels que  $[\text{Py-Ag-Py}]^+$  (Py représentant un groupement pyridine). La géométrie de coordination de tels complexes est souvent linéaire.<sup>108-113</sup> Par ailleurs, l'argent  $\text{Ag}^I$  est diamagnétique et des études par RMN de la complexation de l'argent avec des groupements pyridines sont ainsi possibles.<sup>114</sup> Enfin, l'argent est utilisé dans de nombreux édifices pour contrôler le mouvement relatif des molécules.<sup>115, 116</sup>

Pour les raisons évoquées ci-dessus, le stimulus extérieur étudié est un sel d'argent. Le sel choisi est, pour des raisons de solubilité, le triflate d'argent ( $\text{AgOTf}$ ). La réaction étudiée correspond à la complexation de l'argent par les deux sites pyridine du complexe MonoPySn(TriGly) (Figure 121). Celle-ci est étudiée par RMN mono- et bi-dimensionnelle en solution dans l'acétonitrile deutéré à  $25^\circ\text{C}$ .



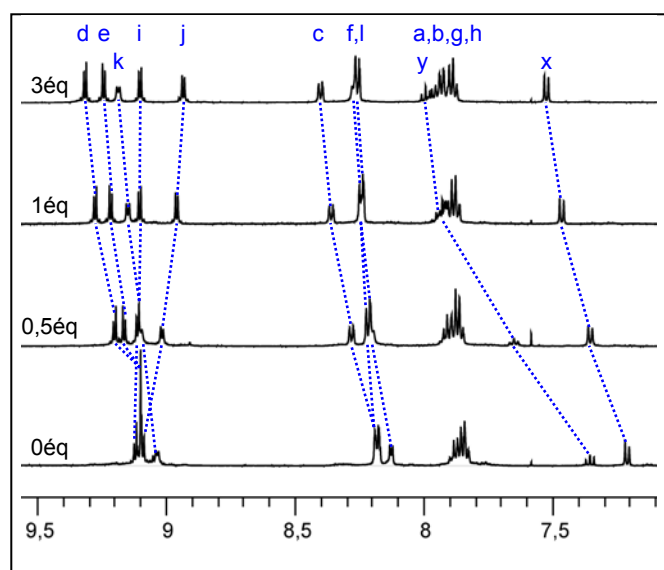
**Figure 121 :** Coordination du cation argent sur les deux sites pyridines du composé MonoPySn(TriGly).

Ainsi, une solution stock contenant le complexe MonoPySn(TriGly) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est préparée en concentration millimolaire ( $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Cette solution est répartie de manière égale dans cinq ballons. A ces cinq solutions, sont ajoutées différentes quantités de sel d'argent ( $\text{AgOTf}$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0, 0,5, 1, 2 et 3 équivalents d' $\text{Ag}^+$ ). Ces mélanges sont agités à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 2 h. Après évaporation, les résidus solides violets sont repris dans l'acétonitrile deutéré et leurs spectres RMN  $^1\text{H}$  sont enregistrés.

Les spectres RMN mono- et bi-dimensionnelles sont alors analysés pour comprendre l'influence du cation argent sur le portail moléculaire. De plus, la spectrométrie de masse permet de confirmer la stoechiométrie du complexe  $[\text{MonoPySn(TriGly)-Ag}]^+$  formé. Cependant, aucun cristal de qualité suffisante n'a pu être obtenu à ce jour pour pouvoir étudier le complexe formé à l'état solide.

#### 4. 4. 2. Etude en solution par spectroscopie RMN monodimensionnelle : mise en évidence de l'influence du cation argent.

Dans un premier temps, l'analyse par RMN monodimensionnelle du proton des différents échantillons permet de visualiser l'influence du cation argent sur le système (Figure 122 et Figure 123). Ainsi, un déplacement graduel des signaux a lieu entre 0 et 1 équivalent de triflate d'argent ajouté. L'ajout d'équivalents supplémentaires n'a pratiquement plus d'influence sur le système.



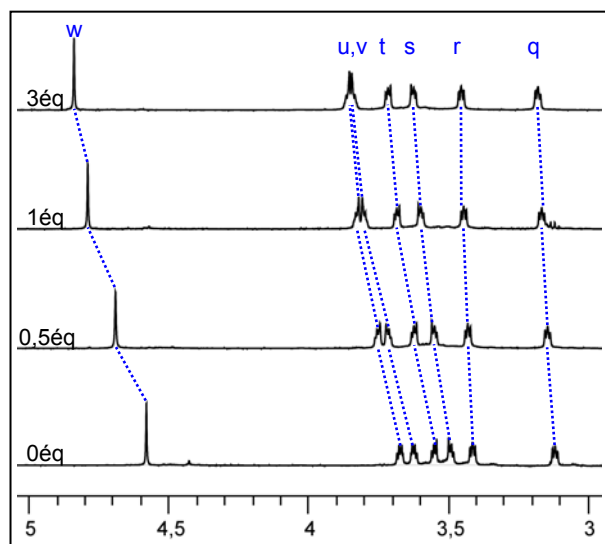
**Figure 122 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500MHz, 25°C) entre 7,1 et 9,5 ppm du complexe MonoPySn(TriGly) en présence de différents équivalents de triflate d'argent.

La coordination de l'argent par le complexe MonoPySn(TriGly) provoque un déblindage des signaux des protons situés sur les deux pyridines. Les protons *k* et *l* situés sur le groupement pyridine de la porphyrine subissent un déplacement vers les champs faibles de l'ordre de 0,14 ppm (entre 0 et 3 équivalents d'argent ajoutés). Quant aux deux signaux de la pyridine de l'anse (*x* et *y*), la différence de déplacement chimique entre le spectre du complexe en absence d'argent et en présence de trois équivalents est de 0,31 ppm pour le proton *x* et de 0,58 ppm pour le proton *y*.

Par ailleurs, les protons  $\beta$ -pyrroliques subissent également l'influence de la coordination du cation métallique. Ainsi, leurs déplacements chimiques évoluent mais surtout leurs multiplicités changent. Les signaux du complexe seul correspondent à deux doublets (protons *i* et *j*) et à un singulet (protons *d* et *e*). En ajoutant un équivalent de sel d'argent (ou plus), la

multiplicité de ces signaux est modifiée : quatre doublets distincts sont observés. Ceci indique un abaissement de la symétrie du complexe  $[\text{MonoPySn}(\text{TriGly})-\text{Ag}]^+$  induit par la complexation du cation argent.

Le signal du proton *w* apporte d'autres informations concernant la complexation de l'argent. En effet, en présence de 0,5 équivalent de triflate d'argent, un seul signal est observé pour ce proton : ceci implique un processus d'échange rapide à l'échelle de temps de la RMN.



**Figure 123** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500MHz, 25°C) entre 3 et 5 ppm du complexe MonoPySn(TriGly) en présence de différents équivalents de triflate d'argent.

Ainsi, la RMN monodimensionnelle nous permet de conclure à une influence du cation métallique  $\text{Ag}^+$  sur le complexe MonoPySn(TriGly). Les signaux des deux groupements pyridines ainsi que les protons à leur proximité sont affectés. Cependant, ces expériences ne prouvent pas la coordination concomitante des deux pyridines avec l'argent. Des expériences bidimensionnelles ROESY sont nécessaires pour conclure.

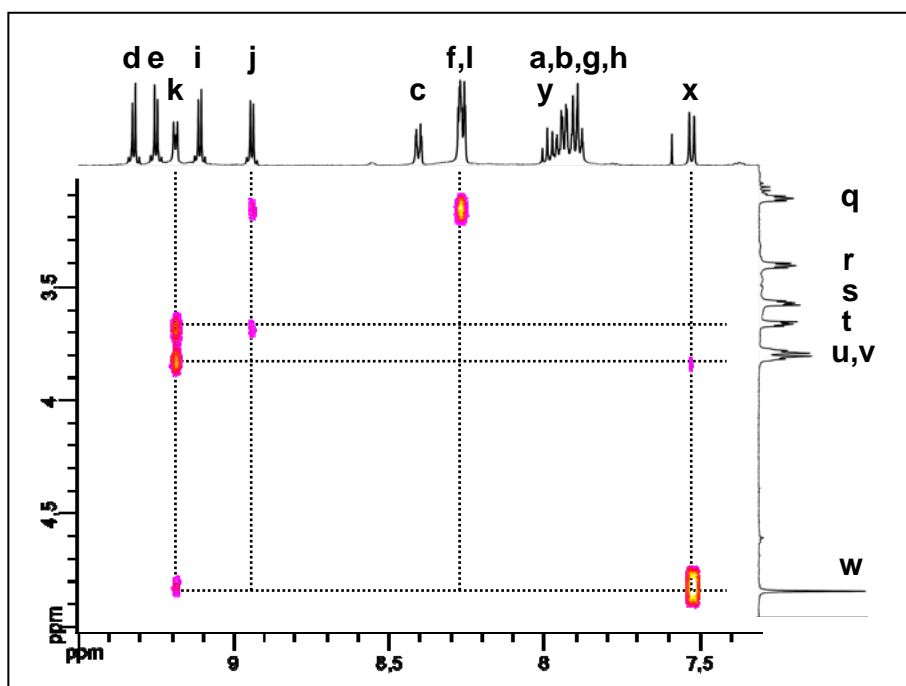
4. 4. 3. Etude en solution par spectroscopie RMN bidimensionnelle : mise en évidence de la coordination simultanée du cation argent par les deux groupements pyridines.

Des expériences ROESY sont nécessaires pour montrer que les deux sous-unités pyridine se coordinent de manière simultanée au cation argent. En effet, celles-ci montrent la proximité spatiale des protons en exploitant les couplages dipolaires homonucléaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ . Ainsi, dans le cas du complexe  $[\text{MonoPySn}(\text{TriGly})-\text{Ag}]^+$  étudié, il est nécessaire de montrer

que les protons des deux groupements pyridine sont proches (couplages dipolaires) pour pouvoir affirmer que le cation  $\text{Ag}^+$  se coordine simultanément à ces deux groupements.

Les protons de choix pour étudier ces corrélations au niveau des couplages dipolaires sont les protons de la pyridine située sur la porphyrine d'une part ( $k$  et  $L$ ) et ceux situés à proximité de la pyridine de l'anse ( $w$  essentiellement) d'autre part. Il n'est pas possible de considérer les protons  $x$  et  $y$  car ceux-ci sont trop éloignés des protons  $k$  et  $L$  même dans le cas d'une coordination simultanée des pyridines au cation argent. En effet, les corrélations observées en ROESY dépendent de la distance  $r$  séparant les deux noyaux considérés. On peut admettre que si la distance est supérieure à  $\approx 5 \text{ \AA}$ , le couplage ne sera plus visible (dépendance en  $1/r^6$ ).<sup>117</sup> Une corrélation entre les protons  $k$  et  $x$  est donc peu probable.

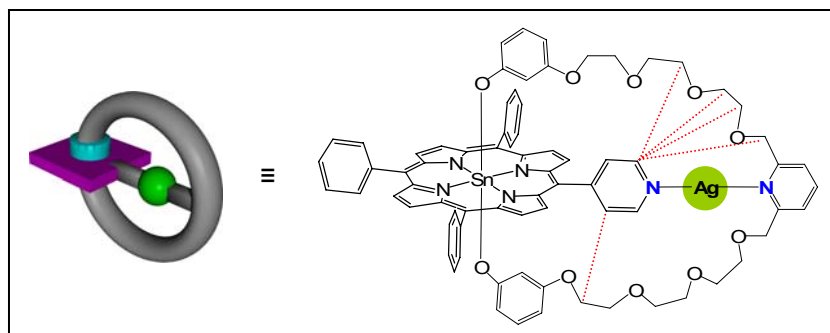
Les spectres ROESY des échantillons contenant un et deux équivalents de triflate d'argent sont identiques. Une tâche de corrélation existe entre les protons  $k$  et  $w$  : il existe donc une proximité spatiale entre les deux groupements pyridines (Figure 124). Ceci est également confirmé par les corrélations observées entre les protons  $t$ ,  $u$  et  $v$  (chaîne triéthylène glycol) et le proton  $k$ . Les protons  $L$  (pyridine) et  $J$  ( $\beta$ -pyrroliques) présentent également un pic de corrélation avec le proton  $q$  situé à l'autre extrémité de la chaîne triéthylène glycol (proche des groupements résorcïnols).



**Figure 124** : Spectre ROESY ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500MHz, 25°C) du complexe MonoPySn(TriGly) en présence de deux équivalents de AgOTf.



Ces différentes observations permettent d'affirmer que l'argent se coordine de manière simultanée aux deux pyridines. Le complexe formé  $[\text{MonoPySn}(\text{TriGly})\text{-Ag}]^+$  est bien celui représenté sur la Figure 125.

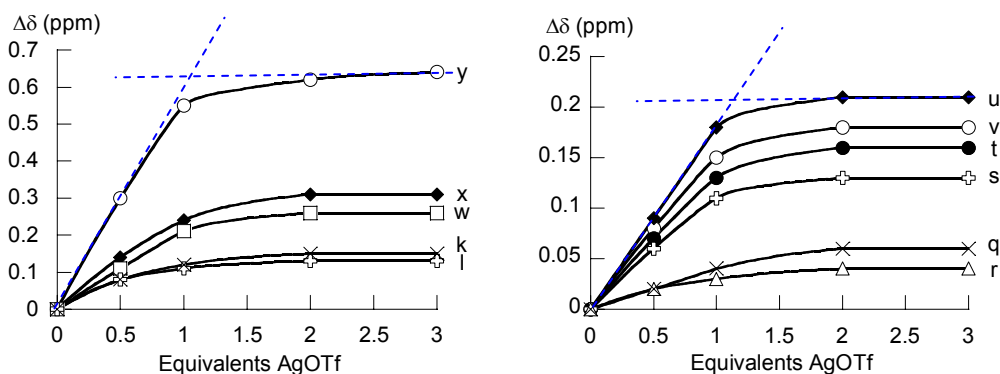


**Figure 125 :** Représentation du portail moléculaire en position fermée sous l'effet de la coordination du cation argent sur les deux sites pyridine. Les pointillés représentent les corrélations observées.

Le portail est donc effectivement en position fermée. Cette fermeture a lieu sous l'action du cation argent servant de cadenas pour le portail. Il est utile de savoir à présent, si après avoir fermé le portail, l'ouverture de celui-ci est possible. En d'autres termes, la coordination de l'argent est-elle réversible ? Avant de traiter cette question, d'autres informations sur le système en position fermée peuvent être déduites en étudiant plus en détail les spectres RMN  $^1\text{H}$ .

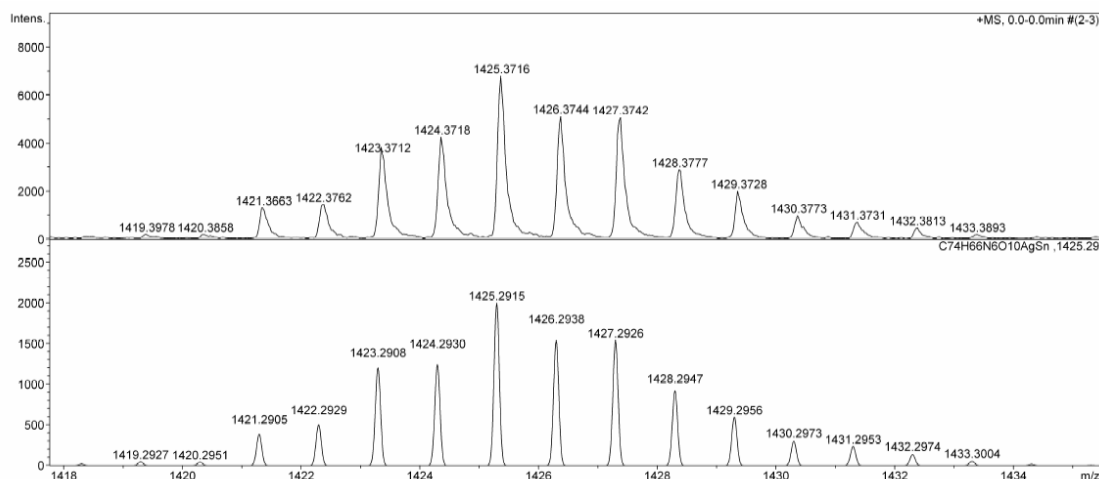
#### 4. 4. 4. Stoechiométrie du complexe formé

La stoechiométrie du complexe formé peut être déterminée en traçant l'évolution des différences de déplacements chimiques de certains protons caractéristiques en fonction du nombre d'équivalents d'argent ajoutés (Figure 126).



**Figure 126 :** Graphiques des différences de déplacement chimique de certains protons en fonction du nombre d'équivalents d'argent ajoutés. La nomenclature des protons est donnée à la Figure 121.

En considérant qu'un état d'équilibre est atteint pour trois équivalents d'argent ajoutés et en traçant la tangente à l'origine des différentes courbes, il est possible d'affirmer que le complexe adopte une stoechiométrie 1 :1. Par ailleurs, l'analyse de l'échantillon par spectrométrie de masse Electrospray (ESMS) confirme cette stoechiométrie en montrant un pic moléculaire à 1425,37 (Figure 127).

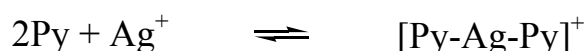


**Figure 127 :** Distribution isotopique du complexe [MonoPySn(TriGly)-Ag]<sup>+</sup> mesurée (haut) et calculée (bas)

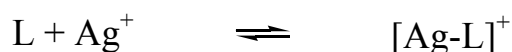
#### 4. 4. 5. Calcul de la constante de stabilité du système

Les graphiques tracés précédemment ( $\Delta\delta$  en fonction du nombre d'équivalents d'argent ajoutés) permettent de déterminer la stoechiométrie du complexe formé (1 :1). Par ailleurs, la constante de stabilité du système peut également être calculée à partir des données RMN <sup>1</sup>H précédentes.

En effet, l'équilibre considéré est le suivant :



où Py représente les deux groupements pyridine du complexe MonoPySn(TriGly). Cet équilibre peut également s'écrire sous la forme simplifiée suivante (L représentant le complexe MonoPySn(TriGly) qui agit ici comme un ligand bidentate) :



L'expression de la constante de stabilité  $K_S$  est alors :

$$K_S = \frac{[\text{Ag-L}]^+}{[\text{Ag}^+][\text{L}]}$$

Les expériences de RMN réalisées montrent un équilibre rapide (cf. paragraphe 4.4.2). Le déplacement chimique observé ( $\delta_{\text{obs}}$ ) correspond ainsi à une moyenne pondérée des

déplacements chimiques du complexe (Ag-L)<sup>+</sup> formé ( $\delta_{\text{complexe}}$ ) et du ligand L ( $\delta_L$ ) par les pourcentages relatifs de ces deux espèces en solution.

La relation suivante permet de déterminer la valeur de la constante de stabilité à partir des déplacements chimiques mesurés: <sup>118</sup>

$$\frac{[Ag^+]_{\text{tot}}}{(\delta_{\text{obs}} - \delta_L)} = \frac{[Ag^+]_{\text{tot}} + [L]_{\text{tot}} - [(Ag-L)^+]}{\delta_{\text{complexe}} - \delta_L} + \frac{1}{K_S (\delta_{\text{complexe}} - \delta_L)}$$

Où 1) les concentrations  $[Ag^+]_{\text{tot}}$  et  $[L]_{\text{tot}}$  correspondent aux concentrations en cation argent et en ligand L = MonoPySn(TriGly) ajoutés respectivement et 2)  $[(Ag-L)^+]$  correspond à la concentration en complexe présent en solution lors des différentes mesures.

L'équation peut être ramenée à :

$$x = \frac{1}{(\delta_{\text{complexe}} - \delta_L)} y - \frac{[(Ag-L)^+]}{(\delta_{\text{complexe}} - \delta_L)} + \frac{1}{K_S (\delta_{\text{complexe}} - \delta_L)}$$

avec  $x = \frac{[Ag^+]_{\text{tot}}}{(\delta_{\text{obs}} - \delta_L)}$  et  $y = [Ag^+]_{\text{tot}} + [L]_{\text{tot}}$

Il est alors possible d'accéder aux valeurs de  $(\delta_{\text{complexe}} - \delta_L)$  et  $[(Ag-L)^+]$  puis par des processus d'itération d'obtenir la valeur de la constante de stabilité  $K_S$ .

Cependant, d'autres méthodes plus rapides permettent également de calculer la constante  $K_S$ . Ainsi, celle-ci peut être déterminée à partir des courbes expérimentales de dosage en utilisant le logiciel ChemEqui. <sup>119</sup>

La valeur trouvée de cette façon est  $\log K_S = 3,75 \pm 0,08$  : ce qui correspond à une constante de stabilité  $K_S$  d'environ  $5700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta G = -21,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 5,12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Pour déterminer cette valeur, les déplacements chimiques des protons  $k, L, q, s, t, u, v, w, x$  et  $y$  sont considérés. Les mesures sont effectuées dans l'acétonitrile deutéré à 25°C à des concentrations en ligand MonoPySn(TriGly) de l'ordre de  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Cette valeur est en accord avec les valeurs déjà décrites. Ainsi, pour des complexes  $AgPy_2$ , des études par potentiométrie à 20°C dans l'acétonitrile<sup>120</sup> ont permis de mesurer une constante de stabilité d'environ  $2400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  (les concentrations en sels d'argent ( $AgNO_3$ ) sont de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Cette constante de stabilité permet de calculer la valeur de l'énergie libre :  $\Delta G = -24,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Dans les deux cas, les valeurs obtenues pour les constantes de stabilité des deux systèmes ( $\text{AgPy}_2$  et  $[\text{MonoPySn}(\text{TriGly})\text{-Ag}]^+$ ) et les valeurs des énergies libres associées montrent une compétition entre coordination du cation argent aux deux groupements pyridines et coordination de l'argent à l'acétonitrile. Les systèmes obtenus sont ainsi relativement dynamiques. On peut alors supposer que la liaison Ag-N est assez labile : ceci est nécessaire dans l'optique d'obtenir un système réversible *vis-à-vis* de la coordination de l'argent pour pouvoir ouvrir et fermer le portail.

#### 4. 4. 6. Réversibilité du processus.

Les expériences précédentes ont confirmé les hypothèses faites lors de la conception du portail :

- En l'absence de stimulus extérieur, l'anse tourne librement autour de la charnière du portail : celui-ci est dit en position ouverte.
- En présence de cation argent, les deux sites de reconnaissance du portail se coordinent simultanément au cation impliquant la fermeture du portail.

Ce portail a été conçu comme une première étape vers la synthèse de moteurs moléculaires. Le but étant de vérifier si, avec un tel système, un contrôle primaire du mouvement était possible (rotation libre ou rotation bloquée). Cette maîtrise du mouvement implique que la fermeture du portail soit possible. Mais ceci implique également que la réouverture du portail se fasse de manière relativement aisée. Autrement dit, il est nécessaire d'avoir un système réversible. La réversibilité est une condition nécessaire pour la conception de moteurs.

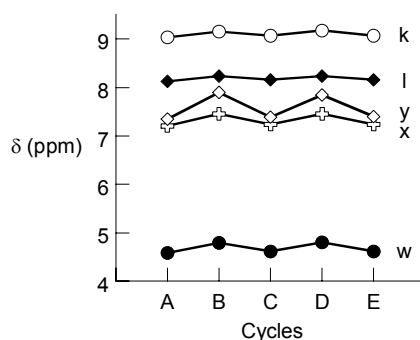
Une fois le portail en position fermée, il faut rompre les liaisons de coordination Ag-Py pour pouvoir l'ouvrir à nouveau en utilisant par exemple l'anion bromure. Le bromure d'argent formé précipite dans le milieu libérant les deux sites pyridine. Le sel utilisé est le bromure de tétraéthylammonium  $\text{Et}_4\text{NBr}$  essentiellement pour des raisons de solubilité.

Afin de vérifier la réversibilité du système, un équivalent d' $\text{Et}_4\text{NBr}$  est ajouté à l'échantillon contenant au préalable un équivalent de  $\text{MonoPySn}(\text{TriGly})$  et un équivalent d' $\text{AgOTf}$ . Puis le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  est enregistré.

Nous venons de voir que l'influence de l'argent sur le complexe initial est relativement importante au niveau des spectres RMN  $^1\text{H}$  (cf. paragraphe 4.4.2.) et provoque un déblindage important de certains signaux. La RMN  $^1\text{H}$  est donc une sonde de choix pour visualiser le

mouvement du portail et savoir si celui-ci est en position ouverte (pas de reconnaissance entre les pyridines) ou en position fermée (coordination de l'argent aux pyridines). Le spectre de l'échantillon contenant un équivalent d'AgOTf et un équivalent d'Et<sub>4</sub>NBr est similaire à celui obtenu pour le composé MonoPySn(TriGly) seul. L'argent n'est plus coordonné aux pyridines et le système est à nouveau en position ouverte.

Ce processus, addition d'AgOTf conduisant à la fermeture du portail puis addition d'Et<sub>4</sub>NBr permettant l'ouverture du portail, peut être répété plusieurs fois et aboutit à des résultats identiques (Figure 128).



**Figure 128** : Déplacements chimiques de quelques protons en absence d'argent (A), en présence d'un équivalent d'AgOTf (B et D) et en présence d'un équivalent de Et<sub>4</sub>NBr (C et E)

## 5. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié pas à pas la synthèse d'un portail moléculaire composé d'un site de reconnaissance monodentate situé sur la charnière et d'un site dynamique également monodentate positionné sur l'anse.

La synthèse des deux anses possédant comme site dynamique une pyridine s'effectue avec des rendements de l'ordre de 13 % en 9 étapes. De plus, une anse non fonctionnalisée a été synthétisée en 5 étapes avec un rendement de 50 %. La condensation de ces trois anses sur une porphyrine d'étain non fonctionnalisée a permis les études préliminaires nécessaires sur ces systèmes inédits construits autour d'une porphyrine d'étain à anse. La première étape dans la réalisation de ce portail était de s'assurer de l'obtention d'une entité discrète, et non d'un polymère, lors de la coordination de l'anse bis-monodentate sur l'atome d'étain. Dans ce but, la synthèse de l'anse non fonctionnalisée a été réalisée et sa coordination à l'étain étudiée par RMN <sup>1</sup>H, diffraction des rayons X sur monocristal et spectrométrie de masse. Il s'avère que le produit majoritairement formé est bien l'entité discrète désirée.

Après cette vérification, la longueur des espaceurs au niveau de l'anse fonctionnalisée a été optimisée pour autoriser une libre rotation de l'anse autour de la charnière. Les études à

l'aide de la RMN  $^1\text{H}$ , la diffraction des rayons X et la spectrométrie de masse ont montré l'adéquation des chaînes diéthylèneglycol et triéthylèneglycol.

La dernière étape a consisté en la synthèse du portail moléculaire à proprement parler. En condensant la charnière fonctionnalisée par une pyridine décrite au chapitre précédent et l'anse dont l'espaceur est une chaîne triéthylèneglycol, le portail a été synthétisé avec un rendement de 97 %. Les études par radiocristallographie ont confirmé les propriétés structurales du portail à l'état solide, notamment la planarité de la porphyrine et l'adéquation de la chaîne triéthylèneglycol pour permettre ultérieurement la coordination d'un cation métallique. De plus, les études par RMN bidimensionnelles prouvent la libre rotation de l'anse en absence de stimulus extérieur.

Finalement, l'étude du comportement du portail en présence du cation argent a été réalisée par RMN mono- et bi-dimensionnelles. Ces expériences ont démontré la coordination simultanée des deux pyridines, les sites d'interaction portés par l'anse et par la charnière, au cation argent bloquant ainsi la libre rotation de l'anse. Les processus d'ouverture et de fermeture du portail, correspondant à des phénomènes de complexation et de décomplexation, sont contrôlés de façon réversible par l'ajout de cations argent ou d'anions bromures. La constante de stabilité du complexe a été déterminée à partir des données RMN, sa valeur est de l'ordre de  $10^{3,75}$  dans l'acétonitrile, indiquant une coordination relativement labile de l'argent.

Par ailleurs, il serait enrichissant d'envisager l'utilisation d'autres métaux pour stopper le mouvement giratoire de l'anse. Des études sont en cours avec le chlorure de mercure comme stimulus externe. Le comportement du portail semble similaire à celui observé avec le cation argent mais des expériences de RMN bidimensionnelle et des mesures par spectrométrie de masse sont requises pour le confirmer.

**Chapitre III : Portail Moléculaire constitué d'un  
site de reconnaissance monodentate sur la  
charnière et d'un site tridentate sur l'anse**

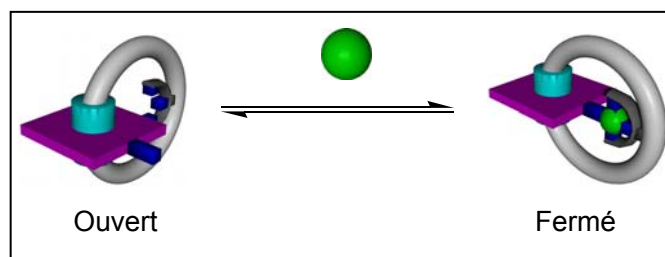




## Chapitre III : Portail Moléculaire constitué d'un site de reconnaissance monodentate sur la charnière et d'un site tridentate sur l'anse

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le fonctionnement d'un portail moléculaire constitué d'un site dynamique monodentate situé sur l'anse et d'un site de reconnaissance également monodentate situé sur la charnière. Nous avons montré que les processus d'ouverture et de fermeture du portail sont contrôlés par des stimuli extérieurs, l'ajout de cations argent et d'anions bromure. Au cours de cette étude, nous avons déterminé une constante de complexation dans l'acétonitrile de l'ordre de  $10^{3,75}$ . Afin d'augmenter cette constante et d'obtenir des complexes plus stables, nous avons songé à augmenter la denticité du site de coordination au niveau de l'anse. Un site dynamique tridentate a été choisi.

Pour aborder cette nouvelle problématique, nous avons utilisé une approche similaire à celle employée dans le chapitre précédent en ayant recours à un portail composé d'un seul site de reconnaissance  $S_1$ . Ainsi, le portail à étudier comporte une anse dotée d'un site dynamique tridentate et une charnière possédant un site de reconnaissance monodentate (Figure 129). Comme stimulus externe, nous avons considéré le palladium au degré d'oxydation +(II) qui adopte une géométrie plan carrée.



**Figure 129 :** Représentation schématique des processus d'ouverture et de fermeture du portail basé sur un site monodentate et un site tridentate sous l'action d'un stimulus extérieur.

Après avoir synthétisé les nouvelles anses comportant un site tridentate, nous étudierons la coordination du palladium sur celles-ci pour connaître leur réactivité et pour déterminer les

conditions opératoires nécessaires pour bloquer la rotation du portail moléculaire à l'aide du palladium. Nous entreprendrons alors la synthèse de ces nouveaux portails moléculaires pour étudier ensuite leurs dynamiques en solution en absence puis en présence de stimuli extérieurs.

## 1. Briques constitutives du portail moléculaire basé sur un site dynamique monodentate et un site de reconnaissance tridentate

### 1.1. Charnière du portail

Les deux charnières du portail sont des tétra-arylporphyrines métallées à l'étain dont une des positions *méso* ou les quatre positions *méso* sont fonctionnalisées à l'aide du groupement 4-pyridyle. Il s'agit des porphyrines MonoPySn(OH)<sub>2</sub> et TPyPSn(OH)<sub>2</sub>. Cette dernière est un composé de haute symétrie qui doit faciliter les interprétations des résultats préliminaires.

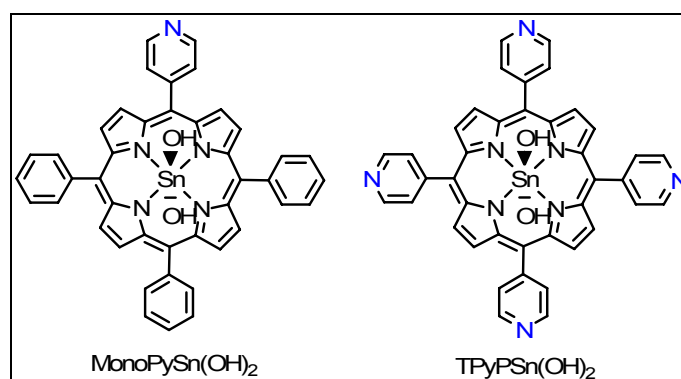


Figure 130 : Charnières fonctionnalisées du portail.

La synthèse de ces deux porphyrines est décrite dans le premier chapitre.

### 1.2. Anses du portail

La modification a été apportée au niveau du site dynamique. En effet, ce ligand possède toujours comme groupements terminaux des fonctions phénols et comme espaceur des chaînes polyéthylèneglycols reliant le site dynamique aux fonctions phénols. Par contre, le site dynamique est maintenant constitué d'une pyridine dont les positions 2,6 sont des fonctions amides. La raison du choix de cette unité comme site dynamique tridentate sera exposée dans la mise au point bibliographique qui suit.

Deux anses différentes ont été synthétisées par la modulation de la longueur de l'espaceur. Les études relatées au deuxième chapitre sur les complexes modèles ont montré que les chaînes diéthylèneglycol et triéthylèneglycol étaient adaptées à la libre rotation de l'anse autour de la charnière.

La Figure 131 représente les deux anses synthétisées.

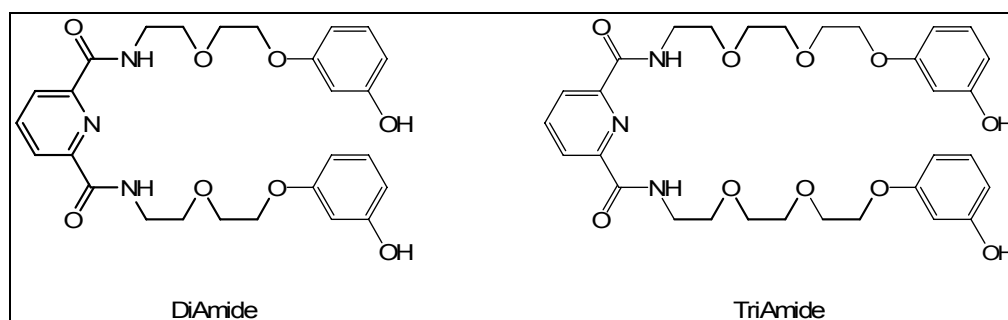


Figure 131 : Anses constituées d'un site tridentate.

## 2. Introduction bibliographique sur les systèmes étudiés basés sur des fonctions amides.

Avant d'aborder la synthèse des anses et des portails, nous allons expliciter quelques-unes des propriétés des ligands possédant un site tridentate constitué d'une fonction pyridine substituée en positions 2,6 par des fonctions amides dans des architectures de type rotaxane ou caténane.

En effet, le premier objectif est d'étudier la coordination du palladium au site de reconnaissance et au site dynamique du portail. Des travaux effectués par Leigh *et al*<sup>12</sup> ont montré que de telles interactions existent en solution et peuvent même être employées pour induire un mouvement rotatif dans un [2]-caténane.

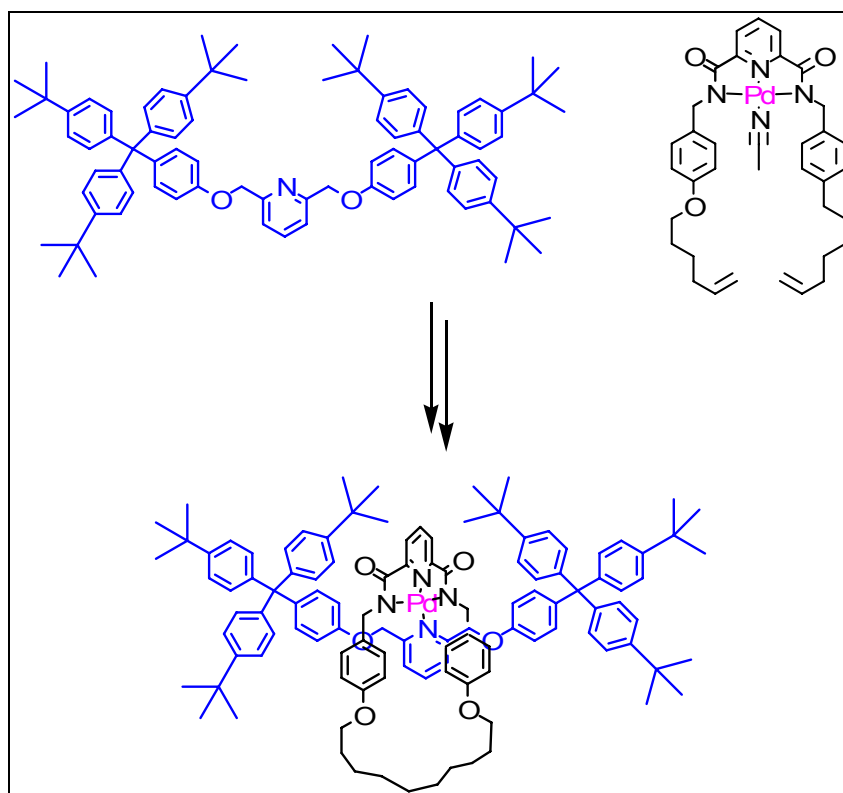
Par ailleurs, les systèmes développés par Leigh *et al* montrent souvent la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires permettant également un contrôle du mouvement dans des architectures de type [2]-rotaxane.

### 2.1. Systèmes mettant en jeu la coordination du palladium entre deux unités entrelacées

Au cours de leurs travaux, Leigh *et al* se sont intéressés à la coordination de différents métaux entre les sites tridentate (une pyridine 2,6-dicarboxamide) et monodentate (une pyridine) de sous-unités entrelacées composant les rotaxanes ou caténanes.

Nous ne détaillerons ici que les travaux réalisés avec les complexes de palladium et évoquerons quelques autres complexes.

Le palladium est souvent utilisé comme template pour diriger la formation de rotaxane.<sup>121</sup> Ainsi, les deux fragments représentés sur la Figure 132 se coordinent au palladium pour donner un pseudo-rotaxane. Une réaction de métathèse permet ensuite de fermer l'anneau et de former ainsi le rotaxane. Après décoordination du palladium à l'aide du cyanure de potassium, des liaisons hydrogène sont observées entre les protons des fonctions amides et les deux pyridines de l'anneau et du fil. Le palladium permet ici une préorganisation du système.

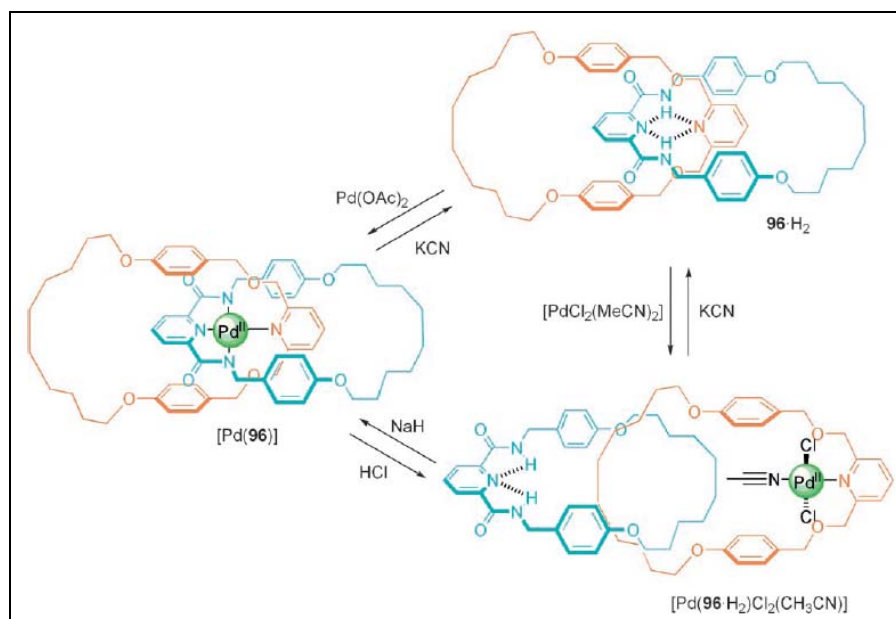


**Figure 132** : [2]-rotaxane coordonné à un métal de géométrie plan carré. Les deux pyridines sont orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre.<sup>121</sup>

Lors d'une étude ultérieure impliquant ce rotaxane (Figure 132) et traitant des liaisons hydrogène intramoléculaires,<sup>122</sup> les auteurs ont étudié également la coordination avec d'autres métaux tels que le cuivre et le nickel. Ces deux métaux se coordinent au rotaxane mais ne s'associent pas à l'anneau seul.

L'utilisation de l'acétate de palladium conduit également au rotaxane métallé (Figure 132). De plus, la stabilité des complexes de palladium formés à partir des anneaux seuls permet des études par RMN.

Le comportement du chlorure de palladium est différent, il mène à la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les atomes d'hydrogène des fonctions amides et l'atome de chlore sans déprotonation des fonctions amides. Il est possible de changer le mode de coordination du palladium en déprotonant les fonctions amides par l'emploi d'une base forte, l'hydrure de sodium (Figure 133).<sup>123</sup> Un mouvement de rotation d'un anneau par rapport à l'autre peut être induit.



**Figure 133 :** [2]-caténane effectuant une rotation par changement du mode de coordination du palladium.<sup>123</sup>

Un autre groupe a également étudié ces systèmes constitués d'une pyridine fonctionnalisée par deux groupements amides pour former des complexes de palladium.

Hirao *et al* ont d'abord étudié ces complexes pour leurs propriétés rédox.<sup>124</sup> Mais, ils ont également montré qu'il était possible d'utiliser le palladium comme template pour diriger la synthèse d'un rotaxane.<sup>125</sup> Les différentes étapes de synthèse sont décrites sur la Figure 134. Ainsi, l'acétate de palladium est coordonné sur l'anneau constitué d'une pyridine fonctionnalisée par deux groupements amides. Puis une réaction de substitution de l'acétonitrile par une pyridine fonctionnalisée permet d'obtenir le précurseur du rotaxane.

Le rotaxane métallé est obtenu par ajout de groupements volumineux sur le fil du pseudo-rotaxane. La démétallation s'effectue par traitement avec du monoxyde de carbone dans le méthanol. Le rotaxane démétallé montre aussi la présence de liaisons hydrogène entre les protons situés sur les fonctions amides et ceux des groupements pyridines.

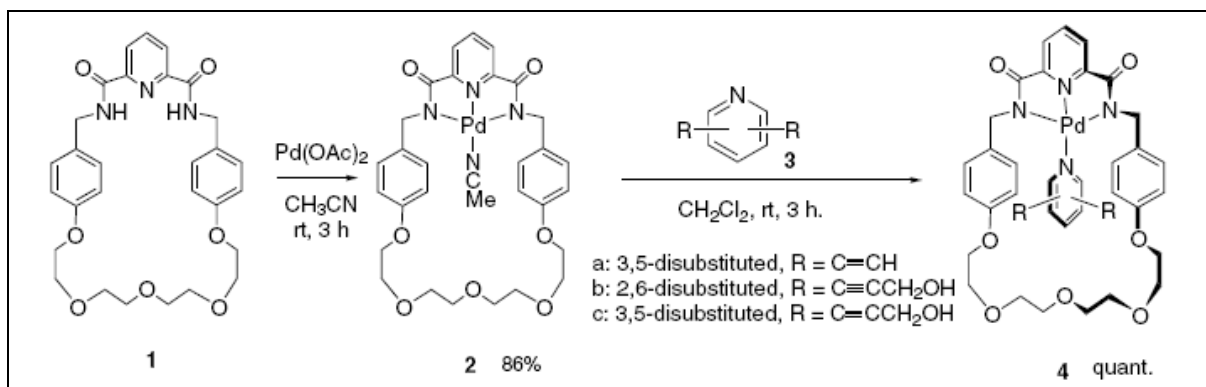


Figure 134 : Synthèse du précurseur du [2]-rotaxane. <sup>125</sup>

## 2. 2. Systèmes mettant en jeu des liaisons hydrogène entre deux unités entrelacées et pouvant induire un mouvement

Au cours de leurs travaux, Leigh *et al.* ont décrit des rotaxanes constitués de groupements benzyles fonctionnalisés par des fonctions amides et dans lesquels le mouvement de l'anneau est lié à l'affinité relative de celui-ci pour les stations situées sur le fil du rotaxane. Ces affinités résultent de l'établissement de liaisons hydrogène plus ou moins fortes entre l'anneau et les différentes stations.

Un premier exemple montre un rotaxane constitué d'une seule station basée sur des fonctions peptidiques. <sup>126</sup>

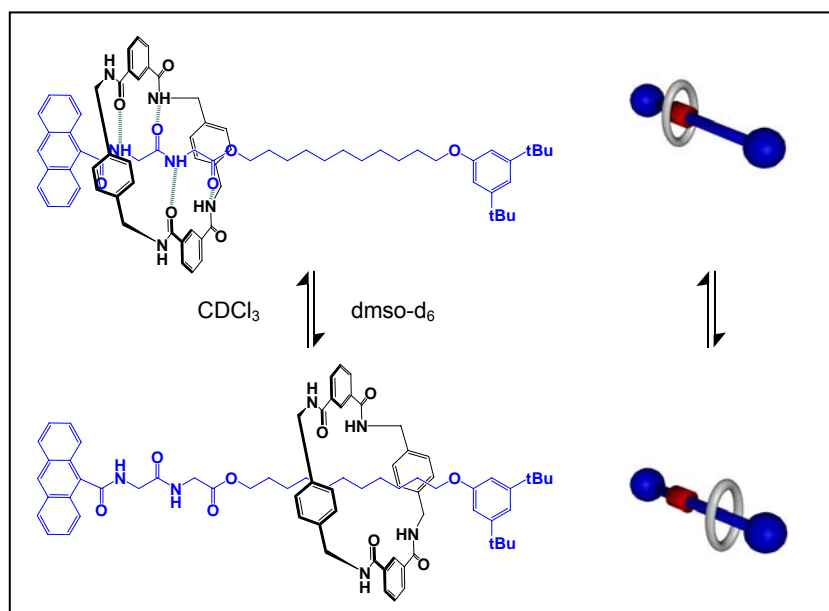
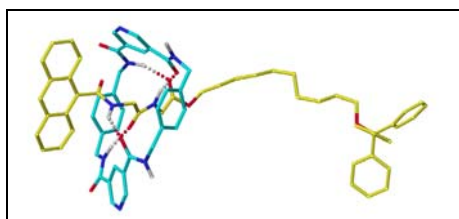


Figure 135 : [2]-rotaxane constitué d'une fonction peptidique. Le macrocycle est situé à des endroits différents du fil selon le solvant utilisé. <sup>126</sup>

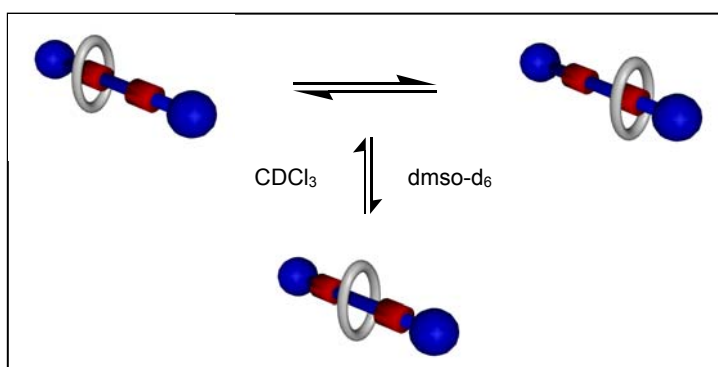
Les études par RMN ainsi que l'analyse structurale d'un analogue par diffraction des rayons X (Figure 136) montrent que dans des solvants peu polaires tels que le chloroforme ou le 1,4-dioxane, le rotaxane adopte préférentiellement un positionnement où le macrocycle englobe la fonction peptidique. En utilisant un solvant plus polaire, les liaisons hydrogène entre le macrocycle et le fil sont rompues. La navette s'éloigne de l'unité anthracène et minimise ainsi les gênes stériques.



**Figure 136** : Structure radiocristallographique d'un analogue du [2]-rotaxane représenté sur la figure précédente illustrant les interactions par liaisons hydrogène. <sup>126</sup>

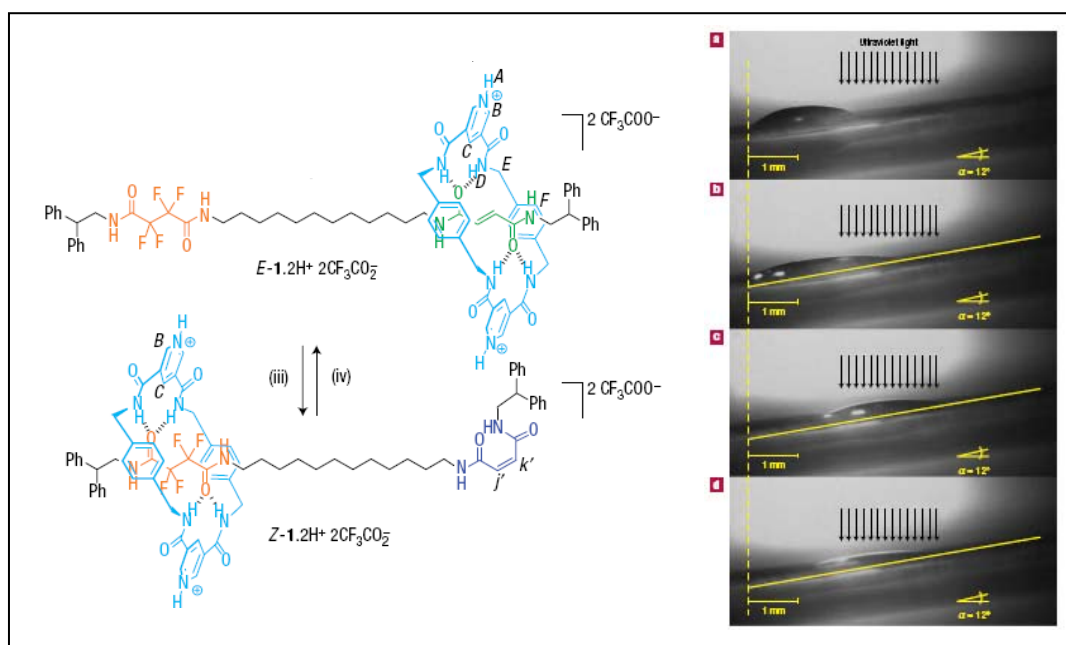
Ainsi, la rupture des liaisons hydrogène intramoléculaires à l'aide d'un solvant tel que le dmso entraîne un mouvement de translation de la navette.

Des systèmes possédant le même macrocycle et deux stations peptidiques identiques séparées par une chaîne alkyle ont également été étudiés (Figure 137). <sup>127</sup> Dans ce cas, en présence d'un solvant peu polaire, un mouvement de translation s'opère entre les deux stations peptidiques (rouge). En employant un solvant tel que le dmso, le macrocycle se déplace et réside préférentiellement sur la station lipophile, *i.e.* la chaîne alkyle. Ainsi, en choisissant un solvant approprié, il est possible de contrôler la position du macrocycle. Par ailleurs, l'ajout de méthanol dans un solvant peu polaire ( $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) permet de contrôler la vitesse de translation du macrocycle d'une station peptidique vers l'autre station peptidique. Le contrôle du mouvement de l'anneau s'effectue ainsi par rupture ou formation de liaisons hydrogène.



**Figure 137** : [2]-rotaxane possédant deux stations peptidiques identiques. Dans  $\text{CDCl}_3$ , le macrocycle se déplace d'une station rouge à l'autre. Dans le  $\text{dms0-d}_6$ , la navette réside sur la station lipophile bleue. <sup>127</sup>

En mettant à profit ces interactions par liaisons hydrogène entre les sous-unités du rotaxane et en les couplant à des réactions d'isomérisation de double liaison, Leigh *et al* ont élaboré des rotaxanes capables d'induire le déplacement d'une gouttelette de liquide sur une surface.<sup>128</sup> Le rotaxane considéré est représenté sur la Figure 138.



**Figure 138 :** Rotaxane possédant deux stations de reconnaissance interagissant avec l'anneau par liaisons hydrogène. Le mouvement de navette de l'anneau induit par photoisomérisation de la double liaison permet le déplacement d'une gouttelette de liquide.<sup>128</sup>

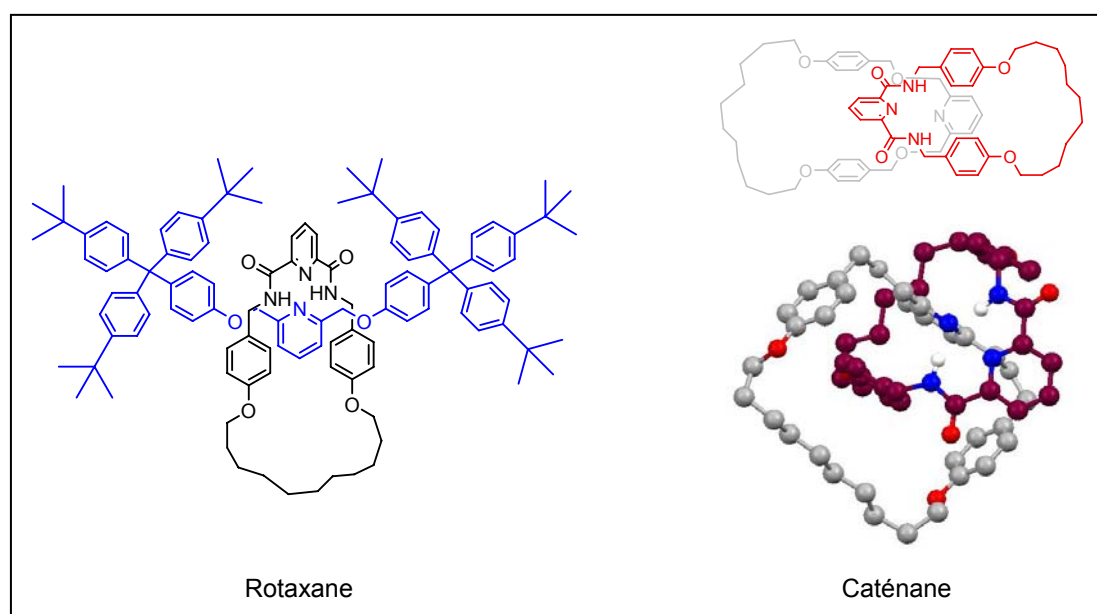
Dans cet exemple, lors de l'irradiation, la double liaison située sur le fil s'isomérisé. L'affinité entre l'anneau et la station initiale s'affaiblit et induit ainsi le déplacement de l'anneau vers l'autre station de reconnaissance constituée d'une chaîne fluoroalkylée. Le déplacement de l'anneau vers cette station masque alors la chaîne fluorée. En greffant ces rotaxanes sur des surfaces et en mettant à profit leurs propriétés de photoisomérisation, les auteurs ont pu provoquer le mouvement d'une gouttelette de liquide sur une surface. Le déplacement de l'anneau modifie la tension de surface ce qui provoque le déplacement des gouttelettes de liquide.

Les trois systèmes décrits sont constitués de ligands benzyliques substitués par deux fonctions amides. Des liaisons hydrogène existent également dans le cas de ligands pyridines fonctionnalisés en positions 2,6 par des groupements amides.



Ainsi, les mêmes auteurs ont décrit un rotaxane et un caténane composés d'un macrocycle comportant un ligand pyridine 2,6-dicarboxamide (Figure 139).<sup>122</sup> Cette étude s'appuie sur les complexes au palladium déjà décrits.<sup>121</sup> Au cours de la précédente étude, les auteurs étaient étonnés de la stabilité du rotaxane après démétallation. La mise en évidence de liaisons hydrogène intramoléculaires a permis d'expliquer cette stabilité.

Ces liaisons hydrogène se forment entre les deux unités pyridine et sont mises en évidence par des expériences de RMN. Une structure cristallographique du caténane confirme l'existence de ces interactions à l'état solide.



**Figure 139** : [2]-rotaxane et [2]-caténane montrant les interactions par liaisons hydrogène entre les deux unités entrelacées.<sup>122</sup>

Leigh *et al* ont décrit d'autres exemples montrant une navette moléculaire effectuant un mouvement de translation d'une station vers une autre en modulant les affinités relatives entre l'anneau et les stations du rotaxane et mettant en jeu des liaisons hydrogène.<sup>129-131</sup>

### 2. 3. Objectifs

Ces différents exemples de la littérature nous ont amenés à considérer ce ligand tridentate, une pyridine 2,6-dicarboxamide, comme site dynamique de l'anse. En effet, ce dernier permet à la fois la coordination avec des métaux de transition tels que le palladium et la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires.

En considérant les deux anses DiAmide et TriAmide, l'objectif est ainsi d'exploiter les propriétés déjà décrites de ces systèmes. Nous pourrions observer s'il existe des interactions

par liaisons hydrogène et leur force relative. Si cette hypothèse est vérifiée, alors la synthèse de charnières plus complexes pourra être envisagée et la synthèse du moteur décrit dans l'introduction générale sera justifiée.

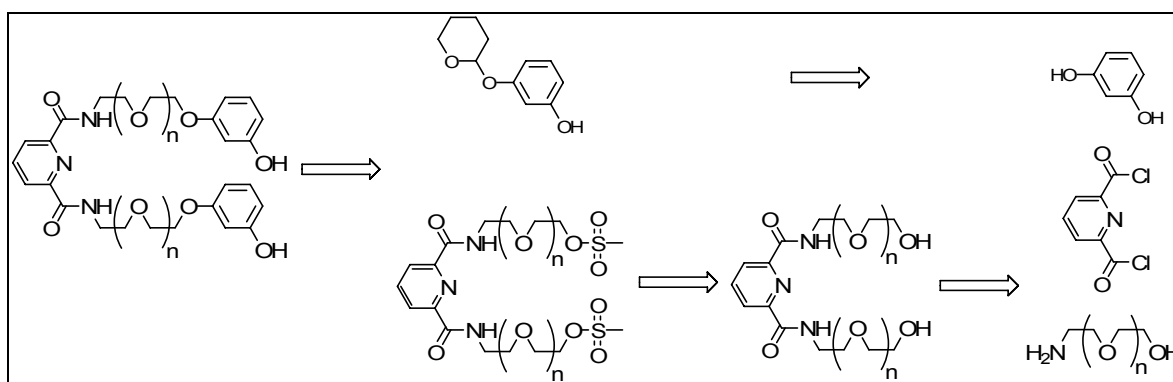
Par ailleurs, l'étude de ces portails nous permettra également de diversifier le champ d'application du portail par l'utilisation d'autres métaux. Le choix du palladium comme métal repose sur trois constatations :

- La RMN reste un moyen de visualiser et d'identifier le mouvement de l'anse.
- Une étude préalable des anses métallées au palladium est possible et leurs caractérisations sont aisées.
- Une coordination simultanée du palladium avec un ligand monodentate et un ligand tridentate par déprotonation des fonctions amides est possible.

### 3. Synthèse des différentes anses et étude de leur complexation au palladium

#### 3.1. Schéma rétrosynthétique

L'approche utilisée pour la synthèse des deux anses DiAmide et TriAmide est relativement similaire à celle suivie pour les anses DiGly et TriGly (chapitre 2). Ainsi, les briques élémentaires nécessaires sont un diol activé et un fragment résorcinol protégé (Figure 140).



**Figure 140 :** Schéma rétrosynthétique de la synthèse des deux anses DiAmide ( $n=1$ ) et TriAmide ( $n=2$ ) comportant un site de reconnaissance tridentate.

La protection du résorcinol reste identique à celle décrite au chapitre 2.

La condensation du chlorure d'acyle avec les deux chaînes amino-polyéthylèneglycols permet de préparer les diols. Ceux-ci sont alors substitués par le résorcinol après leurs

activations par des groupements méthanesulfonates. La synthèse du dérivé TriAmide nécessite deux étapes supplémentaires car le composé 2-(2-(2-aminoéthoxy)-éthoxy)éthanol n'est pas commercial.

### 3. 2. Synthèse de l'anse dérivée d'une chaîne diéthylène glycol DiAmide

Afin de synthétiser l'anse DiAmide, le précurseur utilisé est un diol activé par un groupement méthanesulfonate. Une fois ce dérivé synthétisé, la même procédure que celle utilisée avec les dérivés DiGly et TriGly est suivie pour la condensation avec le dérivé résorcinol.

Pour obtenir le dérivé mésylé, trois étapes sont nécessaires (Figure 141).

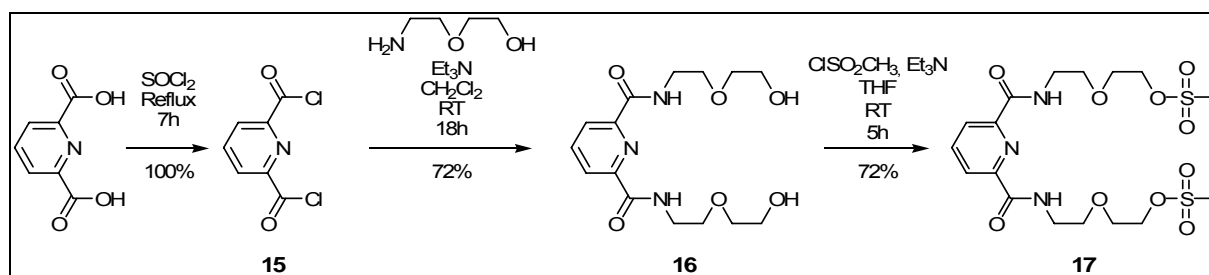
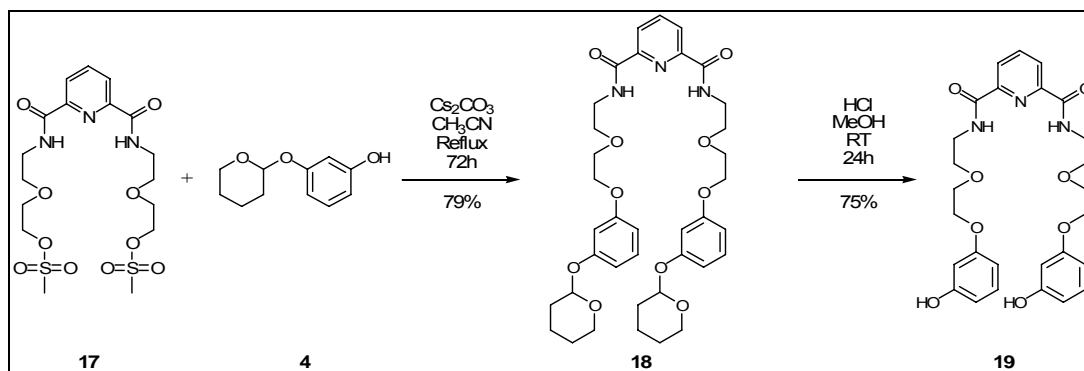


Figure 141 : Synthèse du diol activé précurseur du dérivé DiAmide.

Le chlorure de pyridine-2,6-dicarbonyl **15** est obtenu quantitativement par halogénéation de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique par le chlorure de thionyle à reflux.<sup>132</sup> L'attaque nucléophile du chlorure d'acyle par l'amine en présence de triéthylamine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  permet d'obtenir le dérivé **16** avec un rendement de 72%.<sup>133</sup> Le diol **16** est ensuite activé par réaction avec le chlorure de mésyle dans le THF en présence de triéthylamine. Le dérivé mésylé **17** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 72%.

Les dernières étapes pour synthétiser l'anse DiAmide sont la condensation du résorcinol protégé puis la déprotection de celui-ci (Figure 142). L'introduction du groupement résorcinol protégé s'effectue par réaction du résorcinol mono-tétrahydropyranyl **4** (décrit au chapitre 2) avec le dérivé mésylé **17** en utilisant le carbonate de césium comme base dans l'acétonitrile à reflux. L'anse protégée **18** est ainsi obtenue avec un rendement de 79%. La déprotection des fonctions phénols s'effectue dans le méthanol en milieu acide (HCl) avec un rendement de 75%.



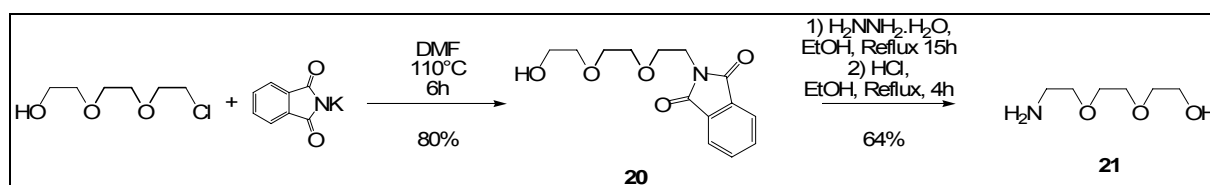
**Figure 142 :** Synthèse de l'anse fonctionnalisée DiAmide à partir du diol activé.

Ainsi, l'anse DiAmide **19** est obtenue avec un rendement global de 22 % en sept étapes.

### 3. 3. Synthèse de l'anse dérivée d'une chaîne triéthylèneglycol TriAmide

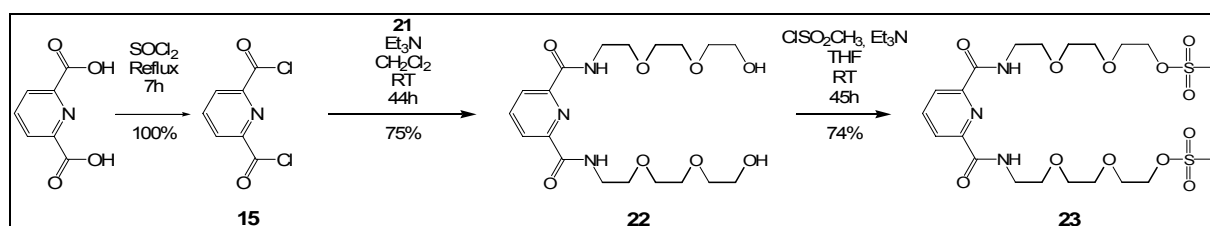
La préparation de l'anse TriAmide requiert deux étapes de synthèse supplémentaires. En effet, le composé 2-(2-(2-aminoéthoxy)-éthoxy)éthanol n'est pas disponible commercialement.

Ce produit est obtenu en deux étapes par une réaction de Gabriel (Figure 143).<sup>134, 135</sup> Ainsi, le 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol réagit avec le phtalimide de potassium dans le dmf à 110 °C pour donner le produit **20** avec un rendement de 80 %. La fonction amine est déprotégée à l'aide de l'hydrazine hydratée dans l'éthanol à reflux. Après distillation, le 2-(2-(2-aminoéthoxy)-éthoxy)éthanol **21** est obtenu avec un rendement de 64 %.



**Figure 143 :** Synthèse du 2-(2-(2-aminoéthoxy)éthoxy)éthanol.

Pour obtenir l'anse TriAmide, les étapes suivantes sont identiques à celles mises en œuvre pour synthétiser l'anse DiAmide (Figure 144 et Figure 145).



**Figure 144 :** Synthèse du diol activé précurseur de l'anse TriAmide.

Ainsi, la formation de la liaison amide s'effectue par condensation de l'amine **21** sur le chlorure d'acyle **15** en présence de triéthylamine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le diol **22** est obtenu avec un rendement de 75 %. L'activation du diol est réalisée par l'action du chlorure de mésyle en présence de triéthylamine dans le THF avec un rendement de 74 %.

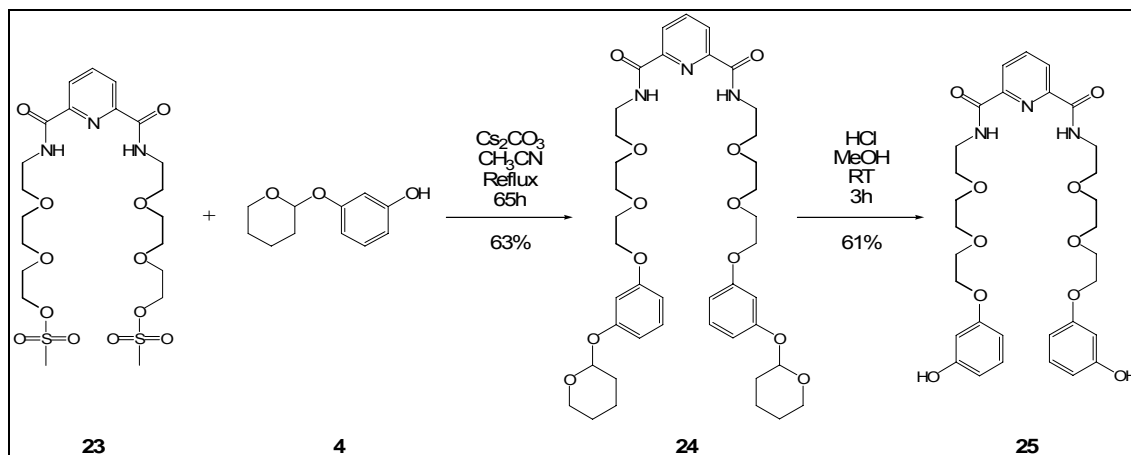


Figure 145 : Synthèse de l'anse TriAmide à partir du diol activé.

Enfin, la condensation du mésylate **23** et du résorcinol mono-tétrahydropyranyl **4** dans l'acétonitrile à reflux en présence de carbonate de césium permet l'obtention de l'anse **24** avec un rendement de 63 %. La dernière étape est la déprotection des fonctions phénols qui s'effectue en milieu acide avec un rendement de 61 %.

Pour ce composé, le nombre total d'étapes est de neuf et le rendement global est de 8 %.

### 3. 4. Etude de la coordination du palladium aux différentes anses.

#### 3. 4. 1. Intérêt de cette étude

Afin d'étudier la coordination du palladium sur le site tridentate, les anses et précurseurs suivants (Figure 146) ont été utilisés.

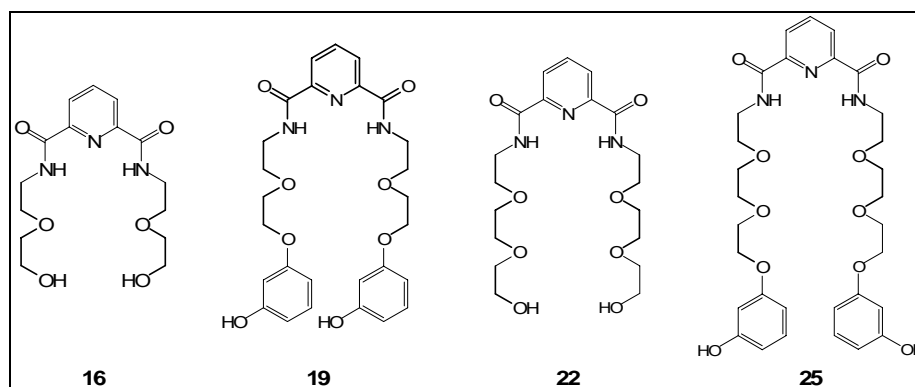
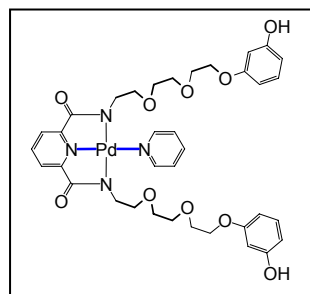


Figure 146 : Anses et précurseurs étudiés vis-à-vis de la coordination de l'acétate de palladium.

L'étude de la métallation de ces composés au palladium permet de mettre au point la synthèse de ce type de complexe et de connaître leurs caractéristiques RMN  $^1\text{H}$ .

D'autre part, un des objectifs de l'étude est la coordination du palladium par le dérivé MonoPySn(TriAmide) afin de bloquer la rotation de l'anse. Pour se faire, les distances entre le site dynamique tridentate de l'anse et le site de reconnaissance monodentate situé sur la charnière doivent être appropriées pour permettre l'insertion du métal et sa complexation simultanée par les deux types de site.

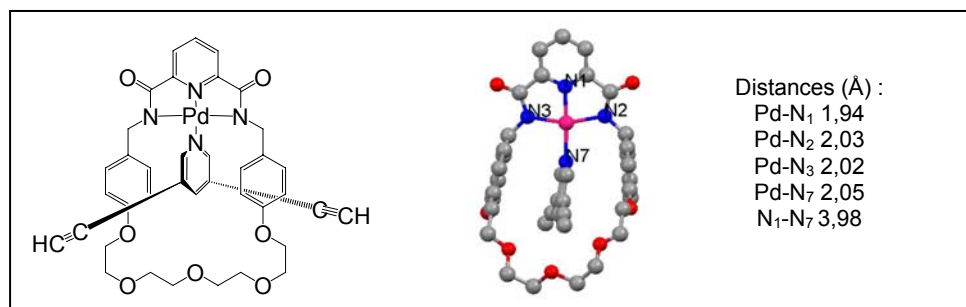
Afin d'estimer les distances entre les atomes de palladium et d'azote dans de tels édifices, il est possible de modéliser le site monodentate par la pyridine non connexe (Figure 147).



**Figure 147 :** Complexe de palladium basé sur l'anse TriAmide et une pyridine modélisant le site de reconnaissance de la charnière.

L'analyse structurale de tels complexes permettrait d'obtenir des informations sur les distances entre les atomes d'azote et de palladium dans ces complexes. Ces données pourraient alors être exploitées lors de l'étude du portail pour choisir l'espaceur approprié.

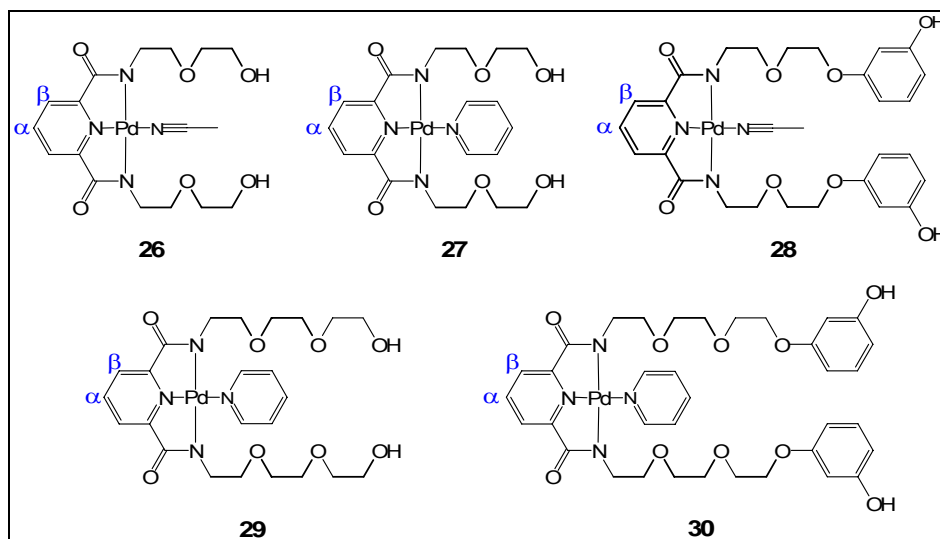
Il est à noter qu'une structure cristallographique d'un complexe répondant à ces critères a déjà été décrite. Il s'agit du composé représenté sur la Figure 148. Le palladium adopte une géométrie plan carrée. Dans cet exemple, des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre la pyridine fonctionnalisée et les groupements phényles interviennent. Les distances palladium-azote sont indiquées sur la Figure 148.



**Figure 148 :** Structure radiocristallographique d'un complexe de palladium coordonné à un ligand tridentate, une pyridine 2,6-dicarboxamide, et un ligand monodentate, une pyridine fonctionnalisée.<sup>125</sup>

### 3. 4. 2. Synthèse des complexes de palladium

Cinq complexes de palladium ont été synthétisés (Figure 149).



**Figure 149 :** Complexes de palladium synthétisés à partir des anses **16**, **19**, **22**, **25** et attribution des protons situés sur le groupement pyridine.

La synthèse des complexes s'effectue selon la méthode décrite par Leigh *et al.*<sup>133</sup> Ainsi, 1,1 équivalents d'acétate de palladium sont additionnés à une solution contenant un équivalent des différentes anses. Les solutions résultantes limpides sont agitées à température ambiante pendant 18 à 24 h.

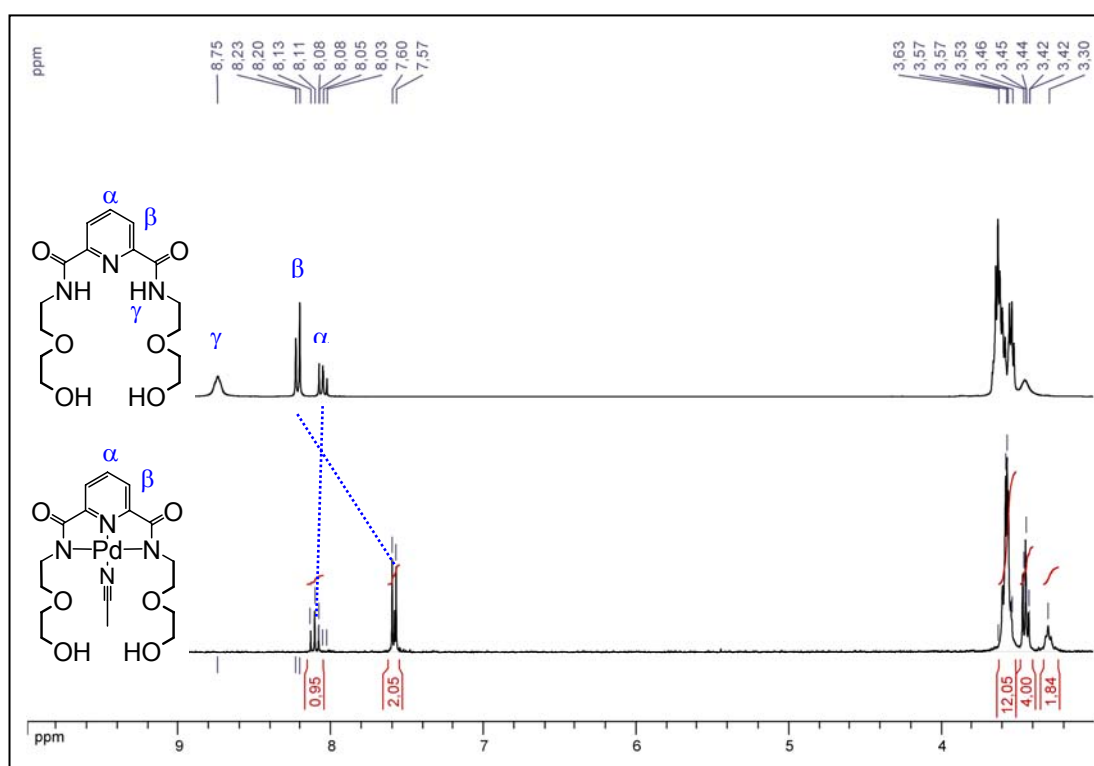
Un précipité jaune se forme dans le cas des anses **16** et **19**. Ce précipité est filtré puis séché sous vide. Les complexes **26** et **28** sont obtenus avec des rendements de 52 % et 55 % respectivement. Le complexe **27** est obtenu par cristallisation du complexe **26** dans la pyridine et diffusion de vapeurs d'éther.

Dans le cas des anses **22** et **25**, les solutions restent limpides après 18 à 24 h d'agitation. Les bruts réactionnels sont alors évaporés. Afin de purifier les produits, une recristallisation dans la pyridine à l'aide de vapeurs d'éther est effectuée. Le complexe **29** cristallise sous forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 35 %. Le complexe **30** est obtenu par évaporation du filtrat sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 45 %.

Les cinq complexes synthétisés n'ont pas donné de cristaux de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal. Seule la RMN a été utilisée comme technique d'analyse.

### 3. 4. 3. Etude en solution par spectroscopie RMN

Les complexes **26** et **28** constitués d'une chaîne diéthylèneglycol peuvent être caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . La coordination du palladium sur le site tridentate est facilement identifiable (Figure 150). Concernant le complexe **26**, les signaux des protons de la fonction amide ont disparus ( $\delta = 8,75$  ppm). De plus, la coordination du palladium a pour effet de blinder le signal des protons  $\beta$  par rapport à celui du proton  $\alpha$ . Les mêmes observations s'appliquent au complexe **28**.

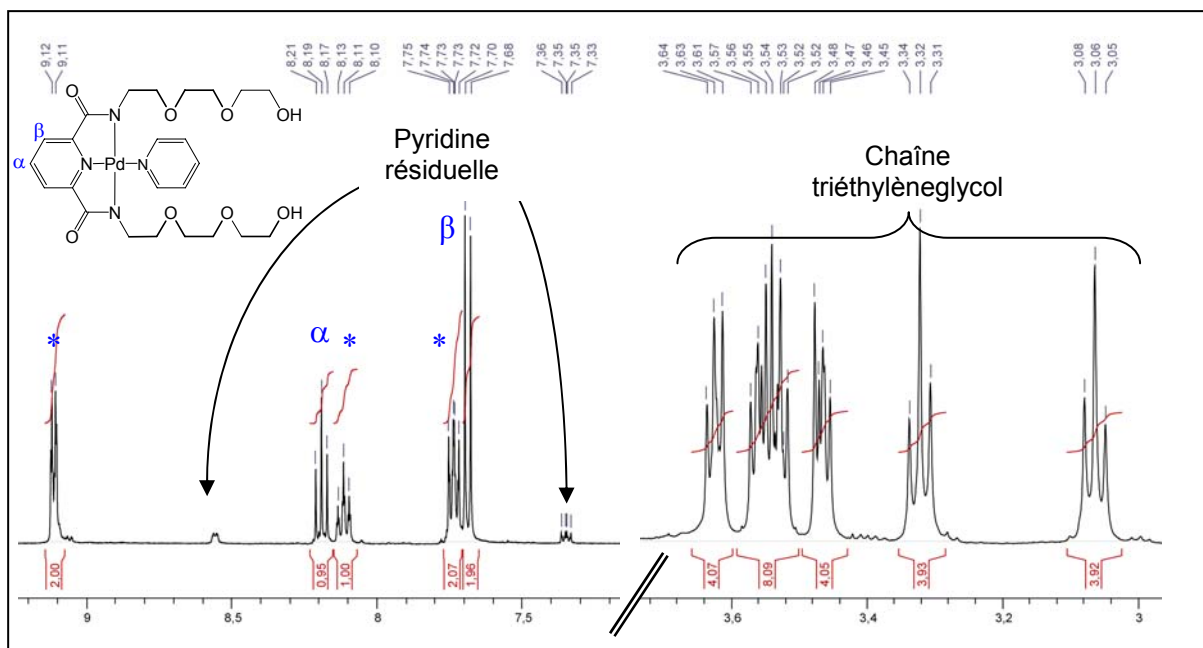


**Figure 150** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300MHz, 25°C) des composés **16** (haut) et **26** (bas).

Les spectres RMN des complexes **29** et **30** n'ont pas été acquis dans l'acétonitrile deutéré. En effet, un phénomène d'échange entre acétonitrile et pyridine étant possible, le nitrométhane deutéré lui a été préféré.

A nouveau, le signal des protons  $\beta$  est blindé par rapport à celui du proton  $\alpha$ , la position relative des signaux est inversée. De plus, les signaux de la pyridine coordonné au palladium sont déblindés d'environ 0,5 ppm par rapport à ceux de la pyridine libre (Figure 151).





**Figure 151** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 400MHz, 25°C) du complexe **29**. Les signaux marqués d'un astérisque correspondent aux signaux des protons de la pyridine coordonné au palladium

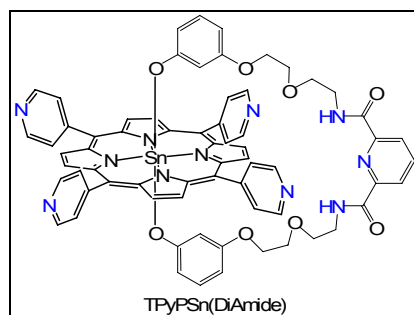
L'acquisition des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  est rendue difficile du fait de la faible solubilité des complexes dans les solvants deutérés. Le recours à des expériences HSQC et HMBC permet cependant l'attribution des différents carbones.

## 4. Synthèse des portails moléculaires et étude de leurs dynamiques en absence et en présence de stimuli

### 4. 1. Complexes modèles basés sur la charnière TPyPSn(OH) $_2$

Avant d'étudier les portails basés sur la charnière MonoPySn(OH) $_2$  et les anses DiAmide ou TriAmide, nous avons souhaité nous assurer de la coordination de ces nouvelles anses sur une charnière modèle. Cette charnière est substituée par quatre groupements pyridine sur ses positions *méso*.

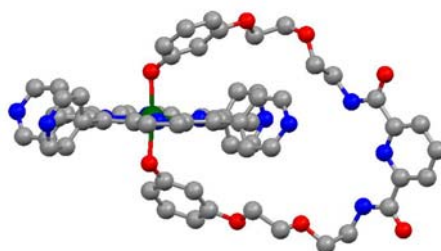
Ainsi, le complexe représenté sur la Figure 152 est synthétisé par réaction entre un équivalent de TPyPSn(OH) $_2$  avec 1,1 équivalents de l'anse DiAmide **19** dans le chloroforme à température ambiante. Après 14 jours, le solvant est évaporé et une poudre violette est obtenue.



**Figure 152** : Structure chimique du portail modèle TPyPSn(DiAmide).

Plusieurs recristallisations ont été effectuées afin de séparer le composé TPyPSn(DiAmide) des autres impuretés, notamment de l'excès d'anse **19** utilisé. Seuls de petits monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs d'éther dans une solution de benzonitrile contenant le complexe. La structure du complexe a été déterminée au synchrotron. Les autres analyses, notamment par spectroscopies RMN et UV/Visible, ne seront pas décrites car le produit est impur !!

La structure présentée ici constitue la seule structure que nous ayons obtenu pour les portails constitués d'un site dynamique tridentate.



**Figure 153** : Structure radiocristallographique du complexe TPyPSn(DiAmide). Les molécules de solvant ainsi que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.

Le complexe cristallise en présence de molécules de diéthyléther. D'autre part, les caractéristiques structurales observées pour les différents complexes synthétisés au chapitre précédent sont à nouveau vérifiées :

- Planarité de la porphyrine.
- Localisation de l'étain au centre du macrocycle.
- Géométrie octaédrique de l'étain possédant comme ligands équatoriaux les quatre groupements pyrroliques et comme ligands axiaux les deux groupements phénates.
- Inclinaison des groupements aromatiques en position *méso* par rapport au plan de la porphyrine (angles dièdres CCCC de +72,8°, +70,7°, -71,7° et -84,6°).

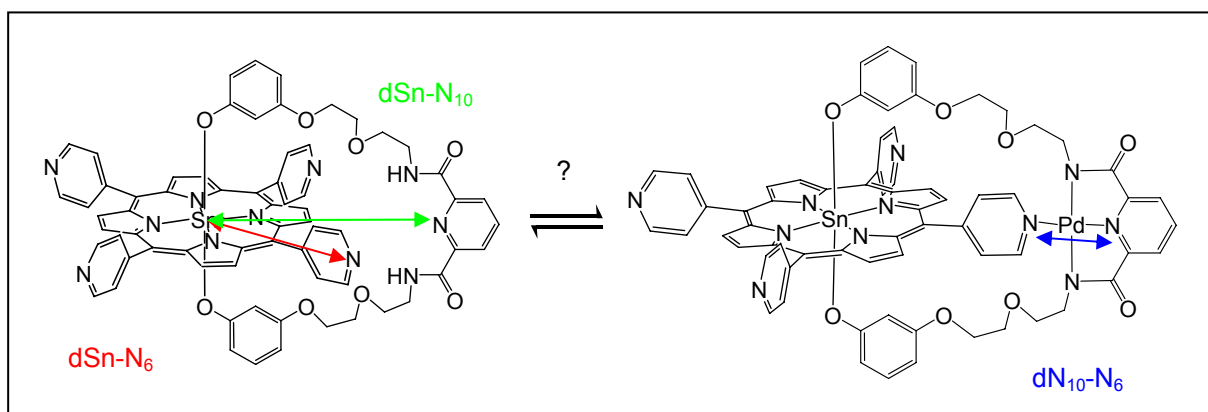
Longueurs de liaison (Å)		Angles (degré)			
Sn-O	2,047(2)	O-Sn-O	174,73(9)		
	2,057(2)				
Sn-N	2,094 (3)	N-Sn-O	86,23(10) à 92,80(10)		
	2,099(2)				
	2,099(3)			N-Sn-N trans	178,52(9) à 178,78(10)
	2,109(2)			N-Sn-N cis	89,43(11) à 90,75 (10)

**Tableau 19** : Données structurales du complexe TPyPSn(DiAmide).

L'analyse de cette structure ne montre pas de liaisons hydrogène entre le site dynamique et l'un des sites de reconnaissance de la charnière.

De plus, la distance séparant le site porté par la charnière et le site dynamique de l'anse semble trop petite pour permettre la coordination du palladium simultanément par les deux sites et bloquer ainsi la rotation de l'anse. Pour obtenir une valeur approchée de cette distance, les distances entre les atomes d'azote N<sub>6</sub> et N<sub>10</sub> et l'atome d'étain ont été mesurées (Figure 154). La différence entre les deux distances permet d'avoir une idée de la distance d(N<sub>6</sub>-N<sub>10</sub>) et de conclure quant à l'éventuelle coordination du palladium. La structure cristallographique nous montre que les distances d(Sn-N<sub>6</sub>) et d(Sn-N<sub>10</sub>) sont de 7,8 Å et 10,4 Å respectivement. Les distances entre l'atome d'étain et les quatre atomes d'azote situés sur les pyridines en position *méso* sont équivalentes. Ainsi, la distance séparant les deux pyridines lorsqu'elles sont alignées l'une par rapport à l'autre seraient de 2,6 Å. Cette distance est trop petite pour permettre la coordination du palladium aux deux pyridines, même avec une relaxation de la chaîne diéthylèneglycol. En effet, la structure cristallographique d'un complexe de palladium similaire obtenu par Hirao *et al* présente une distance N<sub>1</sub>-Pd-N<sub>7</sub> d'environ 4 Å (Figure 148).

125



**Figure 154** : Mise en évidence des distances entre les atomes d'azote et d'étain.

Ainsi, la coordination du palladium au portail MonoPySn(DiAmide) ne sera pas étudiée. Seule la formation éventuelle de liaisons hydrogène sera analysée.

## 4. 2. Complexes possédant un site de reconnaissance sur la charnière

Les systèmes basés sur les deux anses décrites précédemment ont été synthétisés en suivant la procédure mise au point au chapitre 2.

La synthèse de ces deux portails s'effectue en assemblant les briques élémentaires suivantes :

- La porphyrine MonoPySn(OH)<sub>2</sub>.
- Les anses DiAmide ou TriAmide.

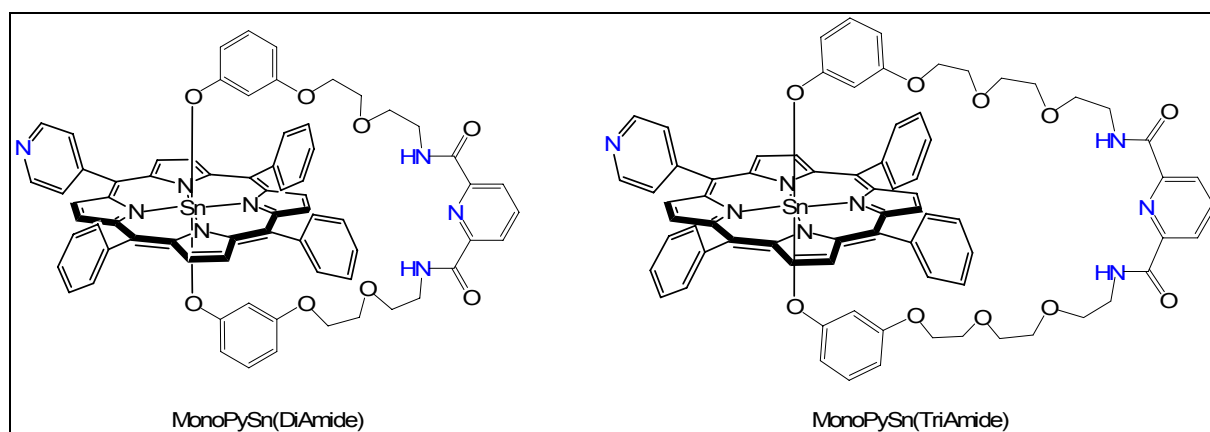


Figure 155 : Structures chimiques des deux portails MonoPySn(DiAmide) et MonoPySn(TriAmide) synthétisés.

Le complexe MonoPySn(DiAmide) est obtenu par réaction d'un équivalent de MonoPySn(OH)<sub>2</sub> avec 1,1 équivalents de l'anse DiAmide en solution dans le chloroforme après 26 jours. Le temps de réaction n'a pas été optimisé. Le complexe est isolé alors qu'il n'y a plus d'évolution des signaux des différents protons en RMN <sup>1</sup>H. Il est obtenu après recristallisation avec un rendement de 52 %.

De la même façon, le complexe MonoPySn(TriAmide) est synthétisé par réaction d'un équivalent de MonoPySn(OH)<sub>2</sub> avec 1,1 équivalents de l'anse TriAmide dans le chloroforme après 14 jours avec un rendement de 92 % après recristallisation.

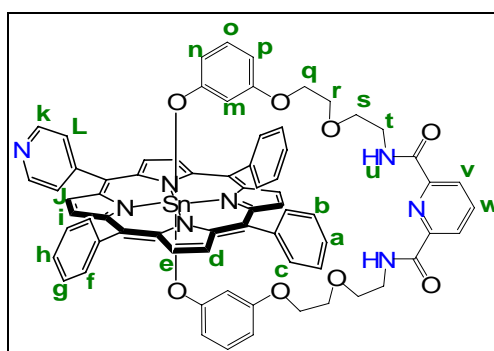
Les deux composés ont été caractérisés par RMN mono et bi-dimensionnelles et par spectrométrie de masse. Aucun cristal de qualité suffisante n'a été obtenu pour effectuer une analyse structurale de ces composés.

### 4. 3. Etude de la dynamique des portails en absence de stimuli extérieurs

#### 4. 3. 1. Etude en solution par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ monodimensionnelle

Le comportement des deux portails en l'absence de stimuli extérieurs est étudié par des études RMN monodimensionnelles dans un premier temps. Les deux portails présentent des spectres RMN différents.

Analysons tout d'abord le spectre du composé MonoPySn(DiAmide) réalisé dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Celui-ci présente les caractéristiques attendues pour de tels systèmes. L'identification des protons est présentée sur la Figure 156.

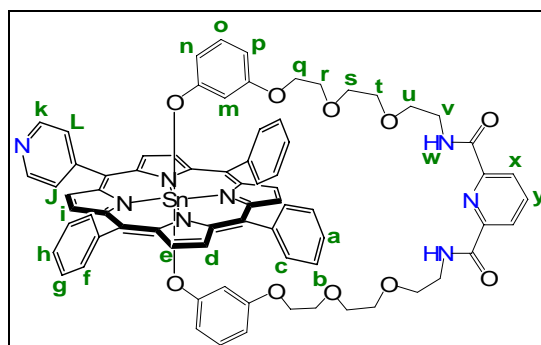


**Figure 156 :** Attribution des protons du complexe MonoPySn(DiAmide).

Les signaux des protons situés sur l'unité résorcinol sont blindés et se répartissent en deux groupements de protons. Les signaux des protons *o* et *p* apparaissent vers 5,5 ppm tandis que les signaux des protons *m* et *n* se trouvent à champ plus élevé vers 1 ppm. Quant aux signaux des protons de la chaîne diéthylèneglycol, ils sont également légèrement blindés. Ceci montre la coordination effective de l'anse bis-monodentate sur l'étain.

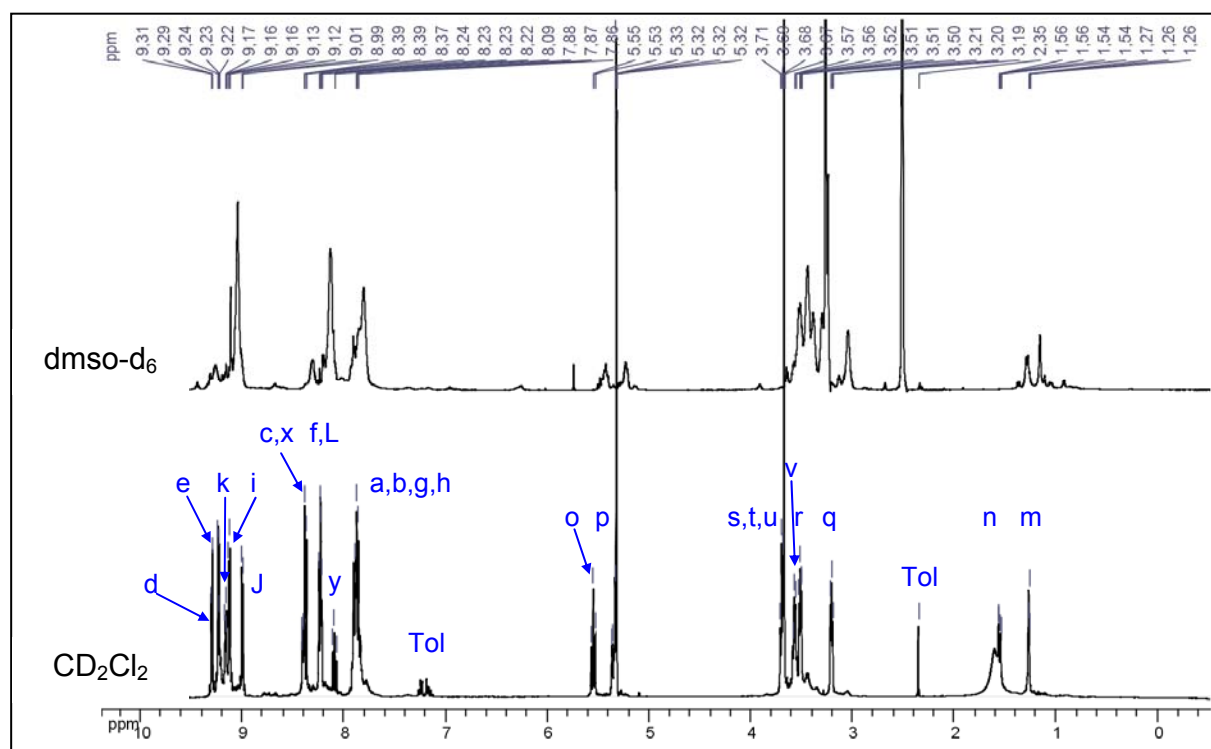
Par ailleurs, les signaux des protons de la porphyrine restent similaires à ceux de la charnière initiale MonoPySn(OH)<sub>2</sub>. Ainsi, les signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques correspondent à deux doublets et un singulet. Lors de l'étude de la dynamique du composé MonoPySn(TriGly) en l'absence de stimuli extérieur au chapitre 2, nous avons observé la même multiplicité des signaux pour ces protons. Dans ce cas, la libre rotation de l'anse autour de la charnière a été prouvée grâce à des expériences RMN bidimensionnelles. Ces similarités entre les deux systèmes montrent que la libre rotation de l'anse est aussi possible dans le complexe MonoPySn(DiAmide).

Considérons maintenant le composé MonoPySn(TriAmide) qui possède un pont éthylène glycol supplémentaire par rapport au composé MonoPySn(DiAmide). L'attribution des protons est donnée sur la Figure 157.



**Figure 157 :** Attribution des protons du complexe MonoPySn(TriAmide).

Cette fois, le spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  est très différent, surtout au niveau des signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques (Figure 158).



**Figure 158 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, 25°C) réalisés dans le  $\text{dms0-d}_6$  (haut) et dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (bas). Tol est l'abréviation de toluène.

En effet, la multiplicité des signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques est différente de celle observée jusqu'alors dans tous les composés comportant une charnière de type MonoPySn(OH) $_2$ . Cette fois, ces signaux correspondent à quatre doublets distincts. Cette multiplicité des signaux se rapproche cependant de celle observée lorsque le complexe

MonoPySn(TriGly) est mis en présence de cation argent. Or, le cation argent permet la coordination simultanée des deux sites pyridine et bloque ainsi la rotation de l'anse. La libre rotation de l'anse TriAmide serait bloquée dans le composé MonoPySn(TriAmide). On peut considérer que des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les protons situés sur les fonctions amides de l'anse et le groupement pyridine localisé sur la porphyrine permettent de bloquer le mouvement de l'anse. Pour confirmer ces hypothèses, des expériences bidimensionnelles sont requises.

Avant de réaliser ces expériences, il est aussi possible d'étudier le rôle du solvant en changeant le solvant deutéré contre un solvant capable de rompre ces liaisons hydrogène intramoléculaires.<sup>127</sup> Dans ce but, nous avons employé le dmso deutéré (Figure 158). Le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé MonoPySn(TriAmide) est comparable alors à son analogue plus court même si les signaux sont relativement larges. Les signaux situés à environ 9 ppm ne correspondent plus à quatre doublets distincts. Ceci semble confirmer l'hypothèse selon laquelle, en présence de dmso, les liaisons hydrogène intramoléculaires sont rompues. La largeur des signaux peut s'expliquer par un mouvement lent de l'anse. Le signal RMN observé correspond à une conformation moyenne du système.

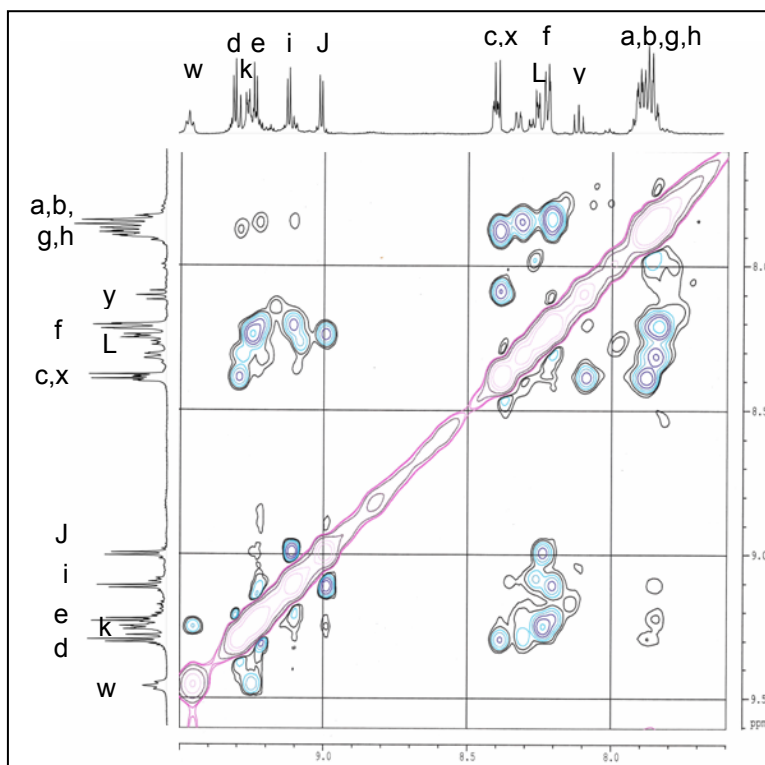
L'étude des spectres RMN <sup>1</sup>H monodimensionnelles des deux composés dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> semble indiquer que, selon la longueur de l'espaceur entre pyridine et résorcinol, la rotation de l'anse est bloquée ou non. Assez étonnamment, la rotation n'est pas bloquée dans le cas du composé MonoPySn(DiAmide) mais elle semble l'être pour le composé MonoPySn(TriAmide), dont la chaîne est plus longue.

Ainsi, la distance entre site dynamique de l'anse et site de reconnaissance de la charnière semble adéquate dans le cas du composé MonoPySn(TriAmide) pour établir des liaisons hydrogène entre ces deux sites. Ces interactions provoquent alors l'arrêt de la rotation de l'anse autour de la charnière.

#### 4. 3. 2. Etude en solution par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H bidimensionnelle

L'objectif de ces expériences bidimensionnelles est d'abord de montrer la présence de liaisons hydrogène et la non-rotation de l'anse dans le composé MonoPySn(TriAmide). A nouveau, nous avons fait appel à des expériences ROESY montrant les corrélations dipolaires homonucléaires <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H.

Pour établir clairement une corrélation entre protons de l'anse et protons de la pyridine, la température de mesure fut de 276 K. En baissant la température d'acquisition, les signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques et ceux des protons NH ( $w$ ) situés sur la fonction amide sont mieux distingués et les corrélations sont moins ambiguës. Le spectre enregistré est représenté sur la Figure 159.



**Figure 159** : Spectre ROESY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500MHz, 276K) du complexe MonoPySn(TriAmide). L'attribution des signaux est donnée sur la Figure 157.

Dans le cas du composé MonoPySn(TriAmide), il existe une unique tâche de corrélation entre le proton  $w$  situé sur la fonction amide et le proton  $k$  situé sur la pyridine en position *méso* de la porphyrine (Figure 159). Le proton  $w$  ne couple avec aucun autre proton aromatique. Ceci montre donc une proximité spatiale de ce noyau avec uniquement le groupement pyridine de la charnière. Il y a donc effectivement interaction du site dynamique de l'anse avec le site de reconnaissance de la charnière à l'aide de liaisons hydrogène. Ceci est confirmé par les corrélations observées (non représentées) entre les protons  $q$ ,  $r$ ,  $s$  et  $t$  (chaîne triéthylèneglycol) et le proton  $L$  et par l'absence de corrélation entre les protons de la chaîne triéthylèneglycolet ceux situés sur les groupements phényles de la porphyrine.

Concernant le composé MonoPySn(DiAmide), les expériences ROESY réalisées à température ambiante montre la rotation de l'anse autour de la charnière. En effet, le proton  $u$



(NH) montre des tâches de corrélation avec les protons situés sur les quatre groupements substitués en positions *méso* de la porphyrine. Aucune conformation de l'anse ne semble favorisée. Des expériences à froid sont en cours pour établir si, à basse température, les liaisons hydrogène peuvent se faire et sont assez stables pour bloquer le mouvement rotatoire de l'anse.

Finalement, ces expériences montrent qu'une liaison hydrogène est suffisante et assez forte pour bloquer la rotation de l'anse autour de la porphyrine à condition que la longueur de l'espaceur soit appropriée. Aucun stimulus externe n'est nécessaire.

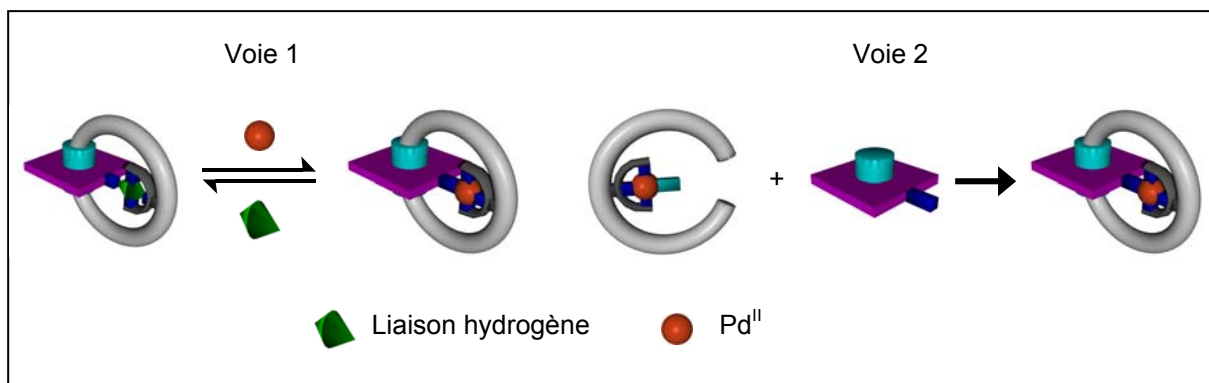
Cette observation est particulièrement intéressante pour le développement du moteur décrit dans l'introduction générale et possédant deux sites de reconnaissance sur la charnière. En effet, cette étude montre qu'il est possible de considérer une liaison hydrogène pour établir la reconnaissance S<sub>1</sub>-D par exemple et d'envisager le cation argent comme stimulus extérieur permettant alors la reconnaissance S<sub>2</sub>-D. L'étape suivante à accomplir dans l'étude de ces systèmes sera la synthèse de porphyrines possédant deux stations pour coupler ces deux stimuli, interaction par liaisons hydrogène et coordination d'un sel métallique.

#### **4. 4. Coordination du palladium sur le portail MonoPySn(TriAmide) : synthèse et étude par spectroscopie RMN**

Après avoir étudié le comportement en solution du complexe MonoPySn(TriAmide) en absence de stimulus extérieur, il est intéressant d'étudier le comportement de ce portail en présence d'un stimulus externe.

L'objectif est toujours de bloquer la rotation de l'anse dans le composé MonoPySn(TriAmide) en comparaison au système étudié précédemment [MonoPySn(TriGly)-Ag<sup>+</sup>]. Dans cette optique, la coordination du palladium à différentes anses a été étudiée au paragraphe 3.4. La coordination du palladium au portail MonoPySn(TriAmide) est maintenant entreprise.

Deux voies de synthèse différentes, schématisées à la Figure 160, ont alors été imaginées afin d'insérer le palladium au sein du portail MonoPySn(TriAmide).



**Figure 160** : Représentation schématique des deux voies de synthèse envisagées pour former le portail MonoPySn(TriAmide)-Pd (à gauche, remplacement de la liaison hydrogène par un palladium ; à droite, formation du portail par réaction entre la porphyrine d'étain et l'anse précomplexée au palladium).

La première voie de synthèse suit l'approche adoptée lors de l'étude de la coordination du cation argent au portail considéré au chapitre précédent. Il s'agit dans ce cas de rompre les liaisons hydrogène intramoléculaires présentes pour ensuite coordiner le métal aux deux sites d'interaction du portail.

La deuxième voie consiste à utiliser l'effet de pré-organisation lié au métal lui-même. Ainsi, l'anse est métallée au préalable puis coordonnée sur les deux positions axiales de la charnière pour former le portail alors bloqué en position fermée par coordination du palladium aux deux sites d'interaction.

#### 4. 4. 1. Première voie de synthèse : rupture de liaisons hydrogène et coordination du palladium au portail.

La première approche s'inspire de la méthode utilisée lors de l'étude de la coordination du cation argent sur le portail MonoPySn(TriGly).

Cependant, le choix du sel de palladium employée ici est important. En effet, la synthèse de ces complexes est rendue compliquée par la présence des protons acides situés sur la fonction amide. Effectivement, lors de la coordination de l'acétate de palladium sur les quatre anses précédentes, la formation d'acide acétique par déprotonation des fonctions amides est mise en avant. Or, dans le premier chapitre, nous avons vu que la présence d'anions coordinants associés à l'acide provoque la substitution des ligands phénates par ces anions. La substitution de l'anse du portail par les ligands acétates semble donc possible. C'est pour cette raison que nous n'avons pas employé l'acétate de palladium. Deux méthodes

ont alors été envisagées afin de synthétiser le complexe [MonoPySn(TriAmide)-Pd] pour éviter la substitution de l'anse.

La première méthode a consisté à utiliser le palladium tétrakis(acétonitrile) bis-tétrafluoroborate  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$  comme sel de palladium. Ce sel correspond à un palladium au degré d'oxydation +(II) tout comme dans l'acétate de palladium mais ses ligands possèdent des pouvoirs coordinants moins forts.

Ainsi, une solution contenant un équivalent de  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile a été additionnée à une solution contenant un équivalent du composé MonoPySn(TriAmide) dans l'acétonitrile. Après addition de la solution de sel de palladium, la solution change de couleur en 5 minutes pour devenir rosée. L'agitation est prolongée pendant 2 h. Après évaporation de la solution, le brut réactionnel est évaporé et son spectre RMN  $^1\text{H}$  est enregistré dans l'acétonitrile deutéré.

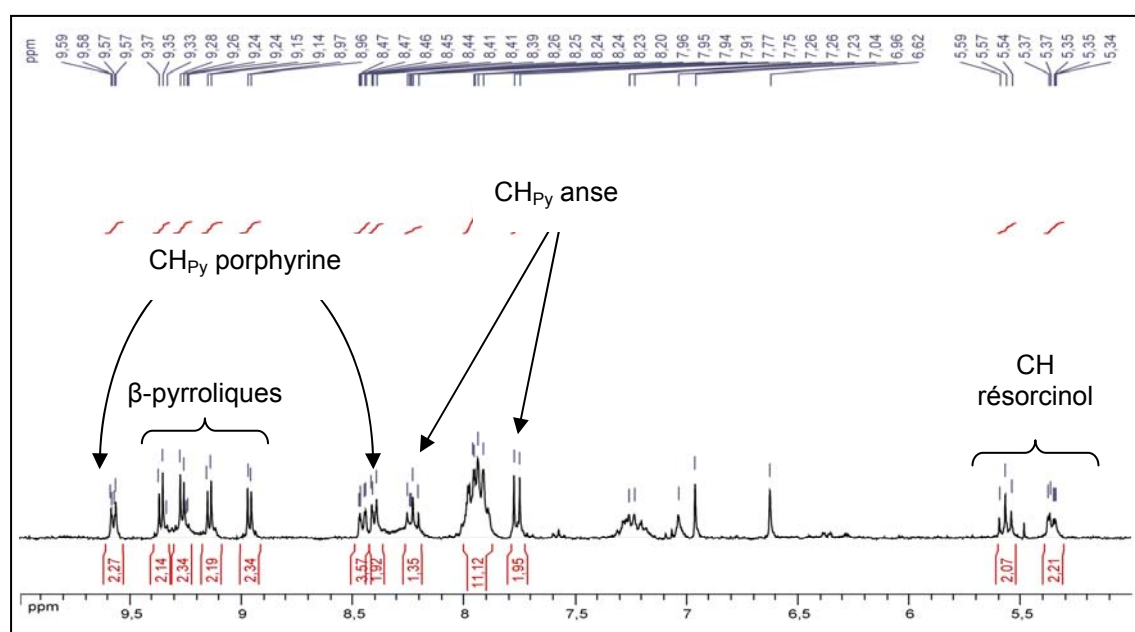
Les signaux sont relativement larges. Cependant, on remarque l'absence de signaux vers 5,5 ppm. Ces signaux sont caractéristiques du groupement résorcinol lorsque celui-ci est coordiné sur la porphyrine d'étain. De plus, deux signaux apparaissent aux environs de 7 ppm et de 6,5 ppm. Ces signaux pourraient correspondre aux signaux du groupement résorcinol non coordiné. Il semble donc que l'anse ait été substituée par d'autres ligands axiaux. Le portail semble se dégrader en utilisant cette méthode.

L'hypothèse expliquant cette dégradation pourrait être la substitution des phénates par des ligands de type fluorure. La déprotonation des fonctions amide produit des protons acides qui peuvent catalyser la substitution des phénates. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas des complexes de type (Por)Sn(méthoxyphénol) en présence d'acide tétrafluoroborique au cours des études menées dans le premier chapitre.

Ces observations nous ont amené à introduire une base dans le milieu réactionnel lors de la réaction de coordination.

La deuxième méthode a donc consisté en l'addition de triéthylamine en excès dans une solution contenant un équivalent du composé MonoPySn(TriAmide) dans l'acétonitrile. Puis une solution contenant 1,1 équivalents de  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile a été additionnée goutte à goutte à la solution précédente. La solution a été agitée pendant 3 h sans changement notable de couleur. Après évaporation du solvant et séchage sous vide, une poudre violette est obtenue.

Cette fois, le spectre RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) apporte plus d'informations et les signaux obtenus sont nettement plus fins (Figure 161). On remarque ainsi la présence de quatre signaux  $\beta$ -pyrroliques qui sont identifiables grâce au couplage Sn-H. On note également la présence des deux signaux des protons situés sur la pyridine de la charnière à 8,40 ppm et à 9,58 ppm. Cette attribution est possible en mesurant l'intégration des signaux. Ainsi, les protons du groupement pyridine semblent blindés en présence de palladium par rapport aux signaux du composé MonoPySn(TriAmide) seul en solution. Cependant, ce dernier n'étant pas soluble dans l'acétonitrile, il est difficile d'affirmer que le palladium est bien coordonné sur les quatre sites azotés.



**Figure 161** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300MHz, 25°C) de 5,0 ppm à 10,0 ppm du composé obtenu après réaction de MonoPySn(TriAmide) avec le complexe de palladium  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$  en présence de triéthylamine.

Un dernier indice nous incite à penser que le palladium est effectivement coordonné aux quatre sites. Lors de l'étude de la coordination du palladium aux quatre anses **16**, **19**, **22**, **25**, nous avons remarqué que la position relative des signaux de la pyridine de l'anse était inversée. Ce phénomène s'observe à nouveau avec le complexe décrit ci-dessus. Les deux signaux à 7,76 ppm et 8,23 ppm (Figure 161) correspondent aux signaux du groupement pyridine situé sur l'anse (constantes de couplage identiques). Et leur position relative est à nouveau inversée par rapport à celle observée en absence de palladium.

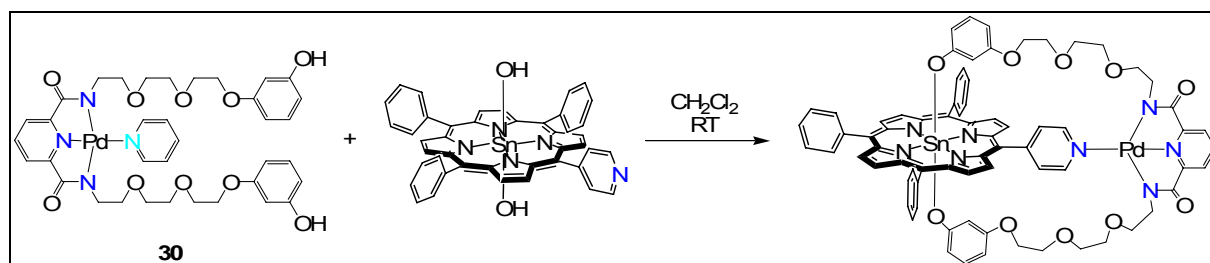
L'échantillon est cependant pollué par un excès de triéthylamine. Afin de purifier le produit, une recristallisation du composé dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par vapeurs d'éther a été tentée. Le précipité obtenu a été à nouveau analysé par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  cette fois pour permettre une comparaison avec le composé MonoPySn(TriAmide) seul.

Le spectre obtenu montre alors une dégradation du produit. Des signaux caractéristiques des phénates décoordonnés apparaissent entre 6 et 7 ppm et les signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques deviennent plus compliqués et difficilement interprétables.

La raison expliquant la dégradation du composé [MonoPySn(TriAmide)-Pd] n'a pas été déterminée. D'autres essais de coordination du palladium au portail n'ont pu être effectués par manque de produit MonoPySn(TriAmide).

#### 4. 4. 2. Deuxième voie de synthèse : utilisation de l'effet de pré-organisation du palladium

Les difficultés rencontrées précédemment nous ont amené à considérer une autre voie de synthèse pour former le complexe hétérobimétallique MonoPySn(TriAmide)-Pd. Elle consiste à métaller au préalable l'anse TriAmide à l'aide d'un sel de palladium puis de coordiner cette anse métallée sur les deux positions apicales de la charnière MonoPySn(OH) $_2$ .

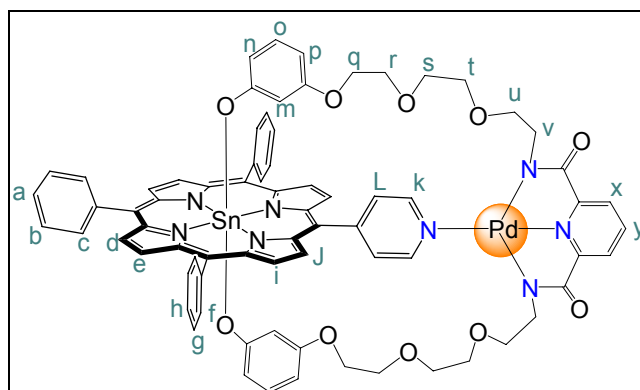


**Figure 162** : Synthèse du complexe MonoPySn(TriAmide)-Pd à partir de l'anse métallée au palladium **30** et de la porphyrine d'étain MonoPySn(OH) $_2$ .

Ainsi, une solution contenant 1,1 équivalents de l'anse **30** dans le dichlorométhane a été ajoutée à une solution contenant un équivalent de la charnière MonoPySn(OH) $_2$  dans le dichlorométhane. La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 4 jours. Un échantillon du mélange réactionnel prélevé après 4 jours montre la formation du produit désiré et l'absence d'évolution des signaux en RMN  $^1\text{H}$ .

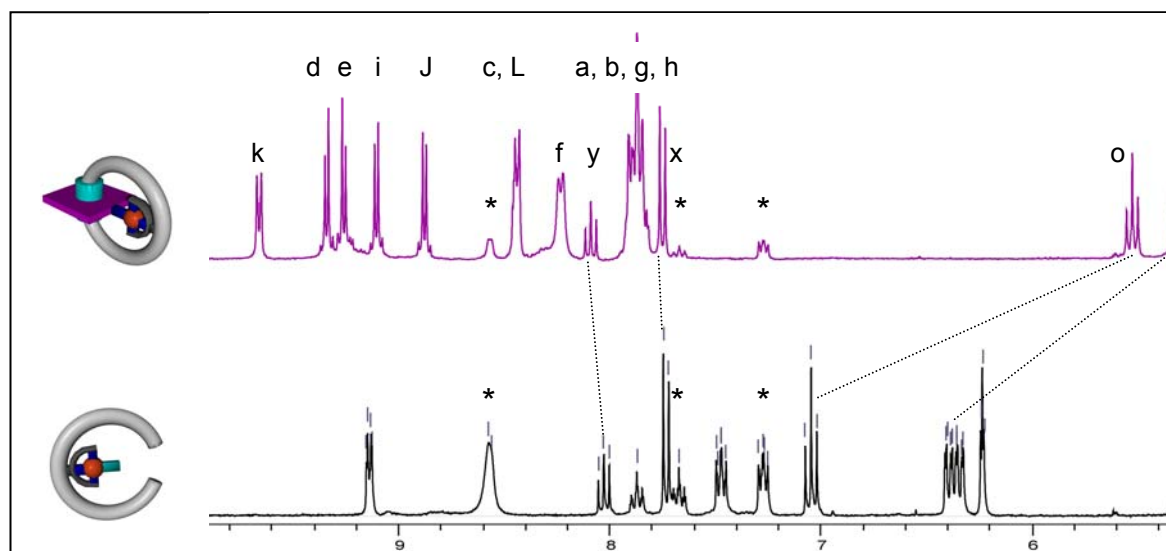
Il est possible de caractériser ce composé par RMN  $^1\text{H}$  mono- et bi-dimensionnelles (COSY, ROESY, HSQC, HMBC) pour permettre l'attribution totale des atomes d'hydrogène

et de carbone (Figure 163). La spectrométrie de masse Maldi-Tof confirme également la formation de ce complexe discret de palladium ( $[M-H]^+_{\text{mesuré}} = 1449,26$ ,  $[M-H]^+_{\text{calculé}} = 1449,27$ ).



**Figure 163 :** Attribution des protons du complexe MonoPySn(TriAmide)-Pd.

Ainsi, la comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'anse **30** coordonnée ou non sur la porphyrine d'étain permet de confirmer la structure représentée sur la Figure 163 par le blindage des signaux des protons situés sur les groupements phénates de l'anse (*m, n, o, p*). Les signaux des protons de la pyridine de l'anse (*x* et *y*) sont peu influencés par la coordination à la porphyrine d'étain. De plus, la multiplicité des signaux des protons  $\beta$ -pyrroliques (*d, e, i, J*) correspond à nouveau à quatre doublets.

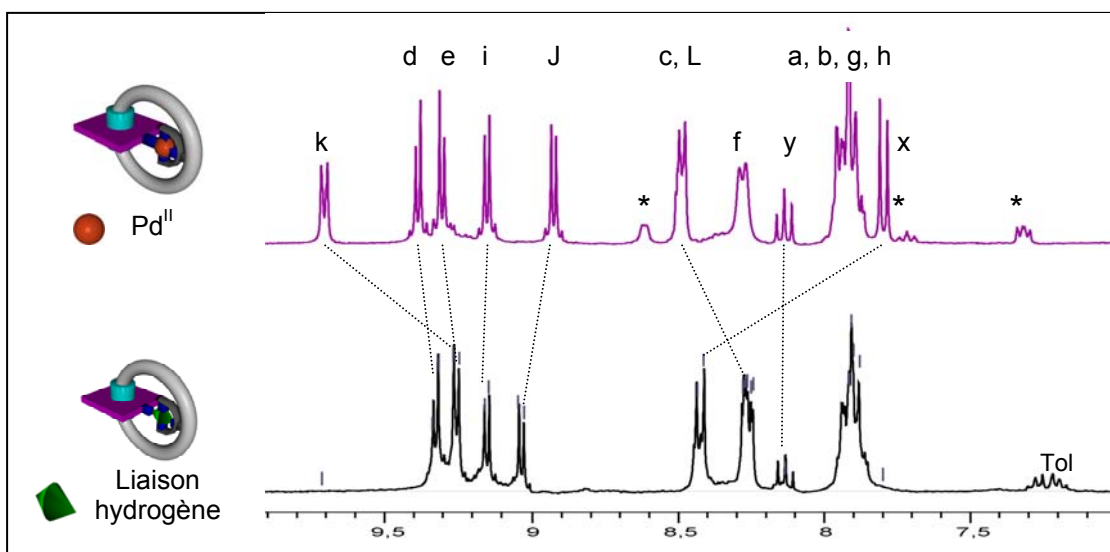


**Figure 164 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300MHz, 25°C) de 6,4 ppm à 10 ppm de l'anse métallée **30** (bas) et du complexe MonoPySn(TriAmide)-Pd. Les astérisques \* correspondent à la pyridine résiduelle non coordonnée.

L'attribution des protons est donnée à la Figure 163.

D'autres informations peuvent être déduites de la caractérisation par RMN  $^1\text{H}$  de ce portail en position fermée, MonoPySn(TriAmide)-Pd. En effet, dans le paragraphe précédent (4. 3), le portail MonoPySn(TriAmide) a été totalement caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ . Cependant, la première voie de synthèse (paragraphe 4. 4. 1) n'a pas permis l'obtention du composé MonoPySn(TriAmide)-Pd.

Par l'obtention de ce dernier à l'aide de cette deuxième voie de synthèse, la comparaison des spectres des deux composés permet d'évaluer l'influence du palladium sur le système (Figure 165).



**Figure 165 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300MHz, 25°C) de 7,0 ppm à 9,9 ppm des complexes MonoPySn(TriAmide) (bas) et MonoPySnTriAmide-Pd (haut). Les astérisques \* correspondent à la pyridine résiduelle non coordonnée. L'abréviation Tol correspond au toluène résiduel. Les tirets mettent en avant les protons situés sur les groupements pyridines et les protons  $\beta$ -pyrroliques. L'attribution des protons est donnée à la Figure 163.

En considérant en premier lieu les protons situés sur la charnière, on note le déblindage des signaux des protons *k* et *L*. Les protons  $\beta$ -pyrroliques (*d*, *e*, *i*, *J*) sont peu affectés selon que le palladium soit coordonné ou non aux deux sites de coordination du portail. Il en est de même des protons situés sur les groupements phényles (*a*, *b*, *c*, *f*, *g*, *h*).

Il est intéressant également d'observer les signaux des protons situés sur la pyridine de l'anse. En effet, l'inversion des signaux des protons *x* et *y* s'observe à nouveau par coordination du palladium.

Par ailleurs, les signaux des protons situés sur les groupements phénates (*m*, *n*, *o*, *p*, non représentés) sont relativement similaires dans les deux complexes.

Enfin, le complexe métallé au palladium présente des signaux relativement larges relatifs aux protons des chaînes polyéthylèneglycols ( $q, r, s, t, u, v$ ). Ceci peut être attribué à un mouvement lent de ces chaînes à l'échelle de temps de la RMN.

Cette deuxième voie de synthèse employée pour synthétiser le complexe MonoPySn(TriAmide)-Pd s'est révélée fructueuse. Elle tend à confirmer l'hypothèse faite précédemment selon laquelle la formation de ce complexe par coordination du palladium sur le portail préalablement formé est rendue difficile par la présence des protons acides situés sur les fonctions amides.

## 5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, un portail constitué d'un site de reconnaissance monodentate et d'un site dynamique tridentate a été étudié. La charnière de ce portail est à nouveau la *trans*-dihydroxo-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain. Les anses considérées (DiAmide et TriAmide) comportent deux espaceurs de longueurs différentes reliant les groupements phénates terminaux avec le site tridentate. Celles-ci ont été synthétisées puis leurs propriétés de coordination au palladium ont été étudiées.

A partir de ces deux anses et de deux charnières (porphyrines d'étain comportant un ou quatre sites pyridine en position *méso*), trois portails ont été synthétisés. Le premier portail est un modèle et est basé sur l'utilisation de l'anse la plus courte (DiAmide) et d'une charnière comportant quatre sites identiques de reconnaissance (pyridine). L'étude structurale de ce portail a permis de montrer que la coordination du palladium par le site dynamique de l'anse et ceux portés par la charnière est compromise du fait de la longueur de l'espaceur au niveau de l'anse. En effet, les distances séparant les deux groupements pyridines, c'est-à-dire le site de reconnaissance et le site dynamique, sont trop courtes pour envisager cette coordination. Par conséquent, le portail comportant une anse DiAmide n'a pas été étudiée pour sa coordination au palladium

Les synthèses des deux portails constitués d'une charnière possédant un seul site de reconnaissance et les deux anses DiAmide et TriAmide ont été réalisées. Des études RMN mono- et bi-dimensionnelles ont permis d'étudier la dynamique de ces deux systèmes. Aucune liaison hydrogène suffisamment stable pour arrêter le mouvement de rotation de l'anse ne se forme dans le cas du portail possédant l'anse la plus courte (DiAmide). Celle-ci



tourne librement autour de la charnière à température ambiante. Des études RMN bidimensionnelles à basse température sont en cours pour voir si, à cette température, des liaisons hydrogène assez fortes peuvent tout de même se former.

L'anse la plus longue (TriAmide) possède quant à elle des propriétés plus intéressantes. En effet, à température ambiante, l'anse est bloquée par l'établissement de liaisons hydrogène entre le site dynamique et le site de reconnaissance. Ainsi, le contrôle du mouvement de l'anse par rapport à la charnière peut se faire à l'aide de liaisons hydrogène. Celles-ci sont assez fortes pour stopper la rotation de l'anse.

Cette observation est importante pour le développement de moteur comportant deux sites de reconnaissance. Une interaction entre l'un de ces sites et le site dynamique de l'anse par liaison hydrogène est ainsi justifiée.

La coordination du palladium au portail MonoPySn(TriAmide) en utilisant la méthode employée pour son homologue MonoPySnTriGly-Ag<sup>+</sup> s'est révélée infructueuse. L'emploi d'une base et d'un sel de palladium possédant des ligands peu coordinants semble nécessaire. Une autre voie de synthèse a également été envisagée. En effet, il est possible d'employer l'anse TriAmide métallée au palladium puis de la condenser sur la charnière monofonctionnalisée MonoPySn(OH)<sub>2</sub>. De cette façon, la déprotonation des fonctions amide ne pose plus de problème et il est possible d'accéder au portail en position fermée MonoPySn(TriAmide)-Pd. La question suivante se pose alors : peut-on ouvrir ce dernier portail, *i.e.* est-il possible de décoordonner le palladium pour accéder au composé MonoPySn(TriAmide) ? Des études supplémentaires sont nécessaires afin de répondre à cette question et afin de mieux comprendre le fonctionnement de ce portail basé sur un site tridentate comportant une pyridine et deux fonctions amides adjacentes. Enfin, une dernière alternative pour contourner les difficultés rencontrées du fait des protons « acides » serait l'emploi de sites de coordination de type imine remplaçant les fonctions amides.



## **Conclusion Générale et Perspectives**



## Conclusion Générale et Perspectives

Au cours de ce travail, la conception d'un portail moléculaire comme prototype d'une machine moléculaire a été envisagée et réalisée. Ce nouveau dispositif implique le mouvement giratoire d'une partie mobile dénommée anse et d'une partie fixe, la charnière. Les deux parties du moteur sont chacune fonctionnalisées à l'aide d'un site d'interaction. En absence de stimulus, l'anse tourne librement autour de la charnière (position ouverte). La reconnaissance simultanée par ces deux sites d'un cation métallique (stimulus extérieur) permet d'arrêter la rotation de l'anse autour de la charnière conduisant à l'état fermé du portail. L'état fermé peut également être atteint par établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires engageant un hydrogène endogène appartenant à l'anse portant des sites de type amide.

Avant d'envisager la synthèse des portails, la réactivité des charnières seules a été étudiée. Des porphyrines d'étain possédant deux ligands axiaux monodentates, le 3-méthoxyphénol, ont été synthétisées et caractérisées par RMN  $^1\text{H}$  et diffraction des rayons X sur monocristal. Cette dernière technique a permis de vérifier les prérequis géométriques des charnières pour la synthèse des portails. Par ailleurs, la robustesse de la liaison étain-oxygène dans ces complexes en présence de différents acides a été étudiée. Les acides inorganiques et organiques utilisés ont mené à une substitution totale ou partielle des ligands axiaux sur la porphyrine d'étain par les anions associés. Comme alternative, nous avons pensé à employer des porphyrines d'étain substituées par des ligands benzoates. Les résultats, bien que plus encourageants, ont mené aux mêmes conclusions. Dans tous les cas, l'ajout d'acide n'a pas été retenu comme stimulus externe induisant la fermeture du portail car il dégrade le système.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié pas à pas la synthèse d'un portail moléculaire constitué de deux sites d'interaction monodentates placés sur la charnière et l'anse respectivement. Après la synthèse des anses possédant des longueurs d'espaces différentes, les premières études ont porté sur une anse et une charnière modèles ne possédant aucun site d'interaction. Ces dernières ont montré la formation d'une entité discrète majoritaire, la formation de polymères susceptibles de se former du fait de la flexibilité des

anses considérées n'a pas été observée. La deuxième étape avait pour objectif l'optimisation de la longueur des anses fonctionnalisées pour s'assurer de la libre rotation de l'anse autour d'une charnière non fonctionnalisée. Ces étapes préliminaires effectuées, la synthèse d'un portail moléculaire a été réalisée. L'étude de sa dynamique par RMN bidimensionnelle en absence de stimulus extérieur a montré la libre rotation de l'anse autour de la charnière. Enfin, les processus d'ouverture et de fermeture du portail ont été contrôlés par ajouts successifs de cations argent et d'anions bromure et étudiés par RMN  $^1\text{H}$  monodimensionnelle et bidimensionnelle montrant, comme attendu, la réversibilité de ces processus de complexation et décomplexation.

Dans le dernier chapitre, nous avons décrit la synthèse de portails moléculaires comportant un site d'interaction tridentate sur l'anse et un site de coordination monodentate sur la charnière. L'utilisation d'un site tridentate devait permettre l'emploi de métaux à géométrie mieux définie et dont la coordination serait plus robuste que celle observée avec le portail précédent et le cation argent. Cependant, bien que le palladium se fixe aisément sur les anses seules et permette une étude de ces complexes, la coordination de ce métal au portail n'a pu être réalisée et étudiée par faute de temps. La déprotonation des fonctions amides sur le site tridentate rend vraisemblablement cette coordination délicate. D'autres essais sont nécessaires et l'emploi d'une voie de synthèse différente mettant à profit les propriétés de préorganisation du palladium coordonné aux anses seules doit être envisagé. D'autres métaux tels que le zinc sont aussi susceptibles de remplir les exigences du système et de stopper la rotation de l'anse.

En outre, l'étude de ce système a révélé une caractéristique fort intéressante. En effet, selon la longueur de l'espaceur de l'anse et dans un solvant peu polaire, l'établissement de liaisons hydrogène entre les deux sites d'interactions est possible, bloquant par la même la rotation du portail. L'emploi d'un solvant plus polaire rompt ces liaisons : le solvant peut aussi être considéré comme un stimulus externe.

Cette capacité à former des liaisons hydrogène relativement fortes nous semble intéressante dans le sens où elle légitime le projet initial de moteur qui s'appuyait sur deux hypothèses de travail : 1) une coordination simultanée du site dynamique de l'anse et du premier site de reconnaissance de la charnière à un cation métallique et 2) l'établissement de liaisons hydrogène entre le deuxième site de reconnaissance et le site dynamique. Ces deux interactions permettent alors de définir deux états pour le moteur. Au cours de cette étude, nous avons pu vérifier le fondement de ces hypothèses, la synthèse d'une porphyrine

comportant deux sites d'interaction différents est à présent justifiée. De plus, la modification de la charnière par l'ajout de deux, trois, voire quatre sites de reconnaissance constitue une étape de sophistication supplémentaire vers la synthèse de moteurs moléculaires définis alors par quatre états distincts. Par ailleurs, le contrôle de la directionnalité du mouvement rotatoire peut être envisagée par l'ajout d'une quatrième station fonctionnalisée par un groupement volumineux jouant le rôle de taquet. L'anse du moteur décrirait alors un mouvement progressif d'un site vers l'autre à l'aide d'un stimulus convenablement choisi puis, une fois arrivée à la quatrième station, elle devrait revenir en arrière. Ces étapes nécessitent au préalable la synthèse de porphyrines polyfonctionnalisées.





## **Partie expérimentale**



# Partie expérimentale

## Solvants et appareillages

### Solvants et réactifs

Tous les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification ultérieure, sauf le pyrrole qui a été purifié sur colonne d'alumine juste avant son utilisation.

Les solvants ont été séchés si nécessaire par distillation sous atmosphère inerte (argon) avec le desséchant approprié :

- Le tétrahydrofurane est séché sur sodium.
- Le dichlorométhane est séché sur  $\text{CaH}_2$ .
- La pyridine et la triéthylamine sont séchées sur KOH.

L'acétonitrile analytique a été conservé sur tamis moléculaire sous argon. Le chloroforme analytique a été conservé sous argon. Le chloroforme deutéré a été séché sur tamis moléculaire si nécessaire.

### Appareillages

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker AV 300 (300 MHz), Bruker AV 400 (400 MHz) et Bruker AV 500 (500 MHz). La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré ( $^1\text{H}$  :  $\text{CD}_3\text{CN}$  1,94 ppm,  $\text{dms}\text{-d}_6$  2,50 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  5,32 ppm,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  4,44 ppm;  $^{13}\text{C}$  :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  53,7 ppm,  $\text{CDCl}_3$  77,0 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$  118,26). Lors de l'attribution des signaux, les déplacements chimiques sont donnés en ppm suivis entre parenthèses de la multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, t : triplet, dd : doublet dédoublé, m : multiplet), du nombre de protons impliqués, leur attribution et les valeurs des constantes de couplage exprimées en hertz s'il y a lieu.

Les microanalyses ont été réalisées au Service de Microanalyses, ULP, Strasbourg et au Service Central d'Analyses, CNRS, Solaize.

Les points de fusion ont été pris en tube capillaire sur un appareil de type Stuart Scientific Melting Point SMP-1. Les valeurs ne sont pas corrigées.

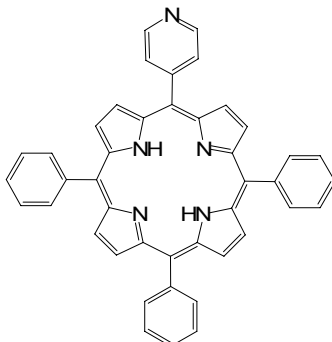
Les spectres UV/Visible ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Uvikon XL. Les longueurs d'onde sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) sont exprimés en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

Les spectres de masse ont été réalisés au Service de Spectrométrie de Masse, Institut de Chimie, Strasbourg. Les spectres MALDI TOF ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Bruker Autoflex II TOF TOF équipé d'un laser à azote et utilisé en mode reflectron. La matrice utilisée est le dithranol. Les mesures par Electrospray (ESMS) ont été réalisées en utilisant un spectromètre microTOF LC (Bruker Daltonics, Bremen) équipé d'une source electrospray

Les structures RX ont été résolues dans notre laboratoire par Nathalie Kyritsakas sur un diffractomètre Bruker SMART CCD X8apex, radiation  $MoK\alpha$  graphite monochromatique, à une température de 173K. Les structures ont été résolues avec SHELXS-97 et affinées en utilisant SHELXL-97.

## Synthèse des Porphyrines

### 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine : H<sub>2</sub>MonoPy :



Dans un bicol de 500 ml, 4,4 ml (63,4 mmol, 4 éq) de pyrrole, 4,0 ml (42,5 mmol, 2,68 éq) de 4-pyridinecarboxaldehyde et 3,0 ml (29,6 mmol, 1,9 éq) de benzaldéhyde sont additionnés à 250 ml d'acide propionique à 80°C. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2h30. La solution refroidie est filtrée et le filtrat est concentré jusqu'à 50 ml. 500 ml d'acétone sont ajoutés. Le précipité (2,26 g) obtenu est filtré. Une partie de ce brut de réaction (1,05 g) est redissoute dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et déposée sur une colonne de silice (7x45 cm). La deuxième bande colorée constitue la [5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine] et est éluée avec un mélange de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 1,5 %. Les fractions sont évaporées et redissoutes dans 100ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavées avec 160 ml d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 5 % puis 150 ml d'eau. La phase organique est évaporée à sec et lavée avec 50 ml d'acétone. Le résidu obtenu est filtré pour donner une poudre violette (0,21 g, 5 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) -2,80 (s, 2H, NH<sub>pyrrole</sub>) 7,78 (m, 9H, CH<sub>Ph meta/para</sub>), 8,17 (dd, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 4,4 Hz, <sup>4</sup>J = 1,6 Hz), 8,22 (m, 6H, CH<sub>Ph ortho</sub>), 8,80 (d, 2H, CH<sub>βpyrr</sub>, <sup>3</sup>J = 4,9 Hz), 8,86 (s, 4H, CH<sub>βpyrr</sub>), 8,90 (d, 2H, CH<sub>βpyrr</sub>, <sup>3</sup>J = 4,9 Hz), 9,04 (dd, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 4,4 Hz, <sup>4</sup>J = 1,5 Hz).

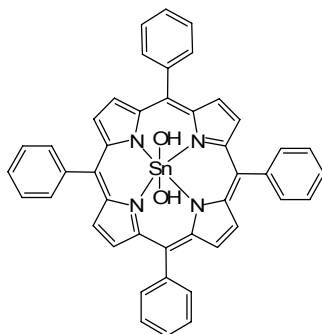
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 116,3 (C<sub>meso</sub>), 120,6 (C<sub>meso</sub>), 120,9 (C<sub>meso</sub>), 126,7 (CH), 127,8 (CH), 129,5 (CH), 131,3 (large, CH), 134,5 (CH), 141,9 (C<sub>quat</sub>), 148,3 (CH), 150,5 (C<sub>quat</sub>).

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 417 (4,6.10<sup>5</sup>), 514 (2,0.10<sup>4</sup>), 548 (0,8.10<sup>4</sup>), 589 (0,6.10<sup>4</sup>), 645 (0,4.10<sup>4</sup>).

Anal. : Calculée pour C<sub>43</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>·0,25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=81,54, H=4,63, N=10,99 ; Mesurée % C=81,76, H=4,32, N=10,70.

## Métallation des Porphyrines

### *trans*-dihydroxo[5,10,15,20-tétraphénylporphyrine] d'étain (IV) : TPPSn(OH)<sub>2</sub>



Dans un bicol de 50 ml, 250 mg (0,41 mmol, 1 éq) de 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine sont dissous dans 25 ml de pyridine distillée. 200 mg (0,879 mmol, 2,16 éq) de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O sont additionnés petit à petit. La solution obtenue est portée à reflux pendant 1h. Puis la solution est refroidie à 50°C avant d'ajouter 12,5 ml d'ammoniaque. A la fin de l'addition, la solution est chauffée à 50°C pendant encore 1h30. Après refroidissement de la solution à température ambiante, 150 ml d'eau sont additionnés. La solution est filtrée et le solide obtenu lavé à l'eau et séché sur le fritté. Puis le solide violet est lavé avec 3x20 ml de CHCl<sub>3</sub>. La solution obtenue est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée. Une colonne d'alumine est préparée (60 g) et le produit violet déposé sur celle-ci. La deuxième bande violette est évaporée. Un solide violet est obtenu et recristallisé dans 8 ml de CHCl<sub>3</sub> et 50 ml d'hexane (déposé sur le chloroforme). Après 3 jours, un solide cristallise et est filtré puis lavé à l'hexane. Un solide violet est obtenu (157 mg, 50 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) -7,39 (s, 2H, OH) 7,82 (m, 12H, CH<sub>Ph</sub> meta/para) 8,34 (m, 8H, CH<sub>Ph</sub> ortho) 9,14 (s, 8H, CH<sub>pyrrolique</sub>, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 10,4 Hz).

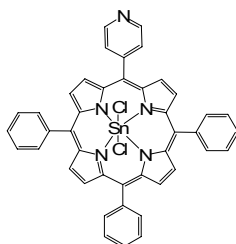
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 121,2, 127,0, 128,2, 132,7, 135,1, 141,2, 146,7.

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 425 (6,2·10<sup>5</sup>), 562 (1,9·10<sup>4</sup>), 600 (1,3·10<sup>4</sup>).

Anal : Calculée pour C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sn % C=69,04, H=3,95, N=7,32 ; Mesurée % C=68,88, H=4,27, N=6,90.

***trans*-dichloro [5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl) porphyrine] d'étain (IV) :**

**MonoPySnCl<sub>2</sub>**



Le chlorure d'étain II dihydraté (115 mg, 0,510 mmol, 3 éq) est additionné à une solution de 5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine (107 mg, 0,174 mmol, 1 éq) dans 40 ml de pyridine. La solution est chauffée à reflux en conditions aérobies pendant 24h. Après évaporation de la pyridine, le résidu violet est repris dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) et filtré sur célite (h=10 cm, diamètre = 4,3 cm). Après évaporation du filtrat, la poudre est recristallisée avec un mélange de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ *n*-hexane (15 ml/60 ml) pour donner lieu à une poudre violette (113 mg, 81 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 7,85 (m, 9H, CH<sub>Ph</sub> meta/para), 8,30-8,36 (m, 8H, CH<sub>Ph</sub> ortho et CH<sub>Py</sub>), 9,12-9,15 (m, 4H, CH<sub>Py</sub> et CH<sub>βpyrr</sub>), 9,23 (s, 4H, CH<sub>βpyrr</sub>, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub>=15,6 Hz), 9,27 (d, 2H, CH<sub>βpyrr</sub>, <sup>3</sup>J = 5,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 10,6 Hz).

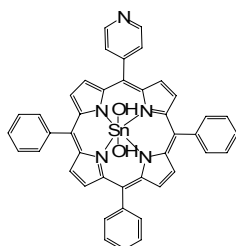
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 121,6 (C<sub>quat</sub>), 122,0 (C<sub>quat</sub>), 127,2 (CH), 128,7 (CH), 129,6 (CH), 131,7 (CH), 132,9 (CH), 133,1 (CH), 133,4 (CH), 134,9 (CH), 140,3 (C<sub>quat</sub>), 145,1 (C<sub>quat</sub>), 145,2 (C<sub>quat</sub>), 146,3 (C<sub>quat</sub>), 146,5 (C<sub>quat</sub>), 146,7 (C<sub>quat</sub>), 148,5 (CH), 149,1 (C<sub>quat</sub>).

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 427 (6,1.10<sup>4</sup>), 561 (2,0.10<sup>4</sup>), 600 (1,1.10<sup>4</sup>).

Anal. : Calculée pour C<sub>43</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>Sn·0,25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=62,94, H=3,33, N=8,49; Mesurée % C=62,99, H=3,66, N=8,49.

***trans*-dihydroxo [5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl) porphyrine] d'étain (IV) :**

**MonoPySn(OH)<sub>2</sub>**



Le carbonate de potassium (0,29 g, 2,098 mmol, 17 éq) est additionné à une solution de *trans*-dichloro-[5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine] d'étain (IV) (0,10 g,

0,124 mmol, 1 éq) dans 92 ml de THF anhydre distillé et 23 ml d'eau distillée. La solution est chauffée à reflux pendant 6h. Après évaporation du THF, la solution est placée au frigo pendant une journée. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec 60 ml d'eau glacée et séché à l'air. Une poudre violette est obtenue (77 mg, 81 %).

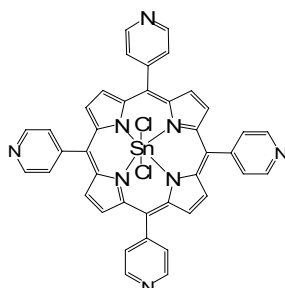
$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 7,85 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{Ph meta/para}}$ ), 8,29-8,35 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ph ortho}}$  et  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 9,10-9,12 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$  et  $\text{CH}_{\beta\text{pyrr}}$ ), 9,18 (s, 4H,  $\text{CH}_{\beta\text{pyrr}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 10,5$  Hz), 9,20 (d, 2H,  $\text{CH}_{\beta\text{pyrr}}$ ,  $^3\text{J} = 4,8$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 117,2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 121,7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122,1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127,0 (CH), 128,4 (CH), 129,8 (CH), 131,8 (CH), 132,9 (CH), 133,0 (CH), 133,3 (CH), 135,1 (CH), 141,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145,6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146,7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146,7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146,9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148,5 (CH), 149,5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ).

$\text{UV-VIS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $5,6 \cdot 10^5$ ), 560 ( $1,9 \cdot 10^4$ ), 600 ( $1,3 \cdot 10^4$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{Sn}$  % C=67,38, H=3,81, N=9,14 ; Mesurée % C=67,51, H=4,13, N=9,17.

#### ***trans*-dichloro [5,10,15,20-tétrakis(4-pyridyl)porphyrine] d'étain (IV) : TPyPSnCl<sub>2</sub>**



Le chlorure d'étain II dihydraté (0,46 g, 2,04 mmol, 2,5 éq) est additionné à une solution de 5,10,15,20-tétrakis(4-pyridyl)porphyrine (0,50 g, 0,81 mmol, 1 éq) dans 200ml de pyridine distillée. La solution est chauffée à reflux pendant 24h en conditions aérobies. Après évaporation de la pyridine, le résidu est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et filtré sur une colonne de célite (h = 5 cm, diamètre = 2,5 cm). Le filtrat est évaporé. Après évaporation du filtrat, la poudre est recristallisée avec un mélange de solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / *n*-hexane (60 ml/150 ml) pour donner lieu à une poudre cristalline violette (0,62 g, 95 %)

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 8,28 (dd, 8H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 4,2$  Hz,  $^5\text{J} = 1,8$  Hz), 9,16 (dd, 8H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 4,2$  Hz,  $^5\text{J} = 1,6$  Hz), 9,25 (s, 8H,  $\text{CH}_{\beta\text{pyrr}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 15,2$  Hz).

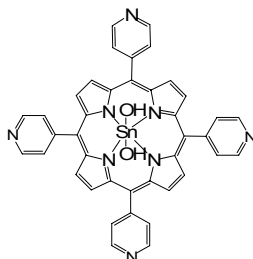
$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 118,7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 129,4 (CH), 133,0 (CH), 145,7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148,1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148,9 (CH).



UV-VIS ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $6,0 \cdot 10^5$ ), 559 ( $2,1 \cdot 10^4$ ), 596 ( $0,7 \cdot 10^4$ ).

Anal.: Calculée pour  $C_{40}H_{24}Cl_2N_8Sn \cdot 1,5CH_2Cl_2$  % C=53,34, H=2,89, N=12,00 ; Mesurée % C=53,16 H=3,33 N=12,15.

***trans*-dihydroxo [5,10,15,20-tétrakis(4-pyridyl)porphyrine] d'étain (IV) : TPyPSn(OH)<sub>2</sub>**



Le carbonate de potassium (1,31 g, 9,48 mmol, 17 éq) est additionné à une solution de *trans*-dichloro-[5,10,15,20-tétrakis(4-pyridyl)porphyrine] d'étain (IV) (0,45 g, 0,56 mmol, 1 éq) dans 320 ml de THF anhydre distillé et 80 ml d'eau distillée. La solution est chauffée à reflux pendant 18h. Après évaporation du THF, la suspension obtenue est placée au frigo pendant une journée. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec 150 ml d'eau glacée et séché à l'air. Une poudre violette est obtenue (0,35 g, 81 %)

<sup>1</sup>H RMN ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 8,29 (dd, 8H,  $CH_{Py}$ ,  $^3J = 4,2$  Hz,  $^5J = 1,5$  Hz), 9,14 (dd, 8H,  $CH_{Py}$ ,  $^3J = 4,2$  Hz,  $^5J = 1,5$  Hz), 9,18 (s, 8H,  $CH_{\beta pyrro}$ ,  $^4J_{Sn-H} = 10,3$  Hz)

<sup>13</sup>C RMN ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 118,9 ( $C_{quat}$ ), 129,6 (CH), 133,0 (CH), 146,1 ( $C_{quat}$ ), 148,7 (CH)

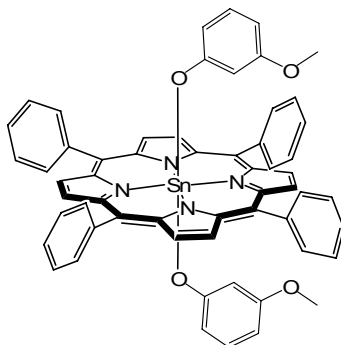
UV-VIS ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 423 ( $5,1 \cdot 10^5$ ), 558 ( $2,1 \cdot 10^4$ ), 596 ( $0,6 \cdot 10^4$ )

Anal.: Calculée pour  $C_{40}H_{26}N_8O_2Sn \cdot 4H_2O$  % C=57,05, H=4,04, N=13,31; Mesurée % C=57,39, H=4,10, N=13,23

## Porphyrines substituées par le 3-méthoxyphénol

*trans*-bis-(3-méthoxyphénol)-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine d'étain IV :

TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>



Une solution de 3-méthoxyphénol (27,6 mg, 0,222 mmol, 2,4 éq) dans CHCl<sub>3</sub> sec (5 ml) est additionnée goutte à goutte sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo [5,10,15,20-tétraphénylporphyrine] d'étain(IV) (71,0 mg, 0,093 mmol, 1 éq) dans CHCl<sub>3</sub> sec (10 ml). Après 7h de reflux et évaporation du solvant, la poudre obtenue est recristallisée avec un mélange de solvant CHCl<sub>3</sub>/*n*-hexane (31 ml/70 ml) par diffusion liquide/liquide. Après 2 jours, la solution est filtrée et une poudre cristalline violette est obtenue (75,0 mg, 85 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,43 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz), 1,50 (dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 2,95 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 5,37 (dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz), 5,53 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 7,81 (m, 12H, CH<sub>Ph meta/para</sub>), 8,20 (m, 8H, CH<sub>Ph ortho</sub>), 9,09 (s, 8H, CH<sub>βpyrrolique</sub>, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 12,4 Hz).

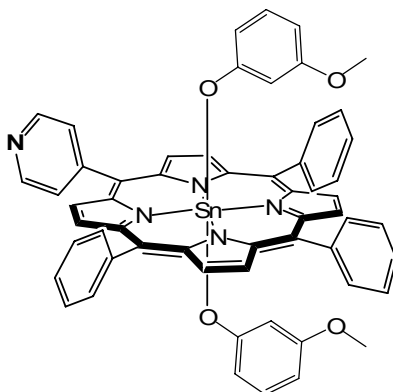
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 54,1 (CH<sub>3</sub>), 102,4 (CH), 103,2 (CH), 110,2 (CH), 121,8 (CH), 126,2 (C<sub>quat</sub>), 126,9 (CH), 128,3 (CH), 132,4 (CH), 134,9 (CH), 141,0 (C<sub>quat</sub>), 147,3 (C<sub>quat</sub>), 155,9 (C<sub>quat</sub>), 157,9 (C<sub>quat</sub>).

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 425 (2,9.10<sup>5</sup>), 561 (1,8.10<sup>4</sup>), 600 (1,1.10<sup>4</sup>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Sn·1,25CHCl<sub>3</sub> % C=63,09, H=3,83, N=4,97 ; Mesurée % C=62,97 H=3,70 N=4,84.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de *trans*-bis-(3-méthoxyphénol)-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine d'étain IV dans CHCl<sub>3</sub>.

***trans*-bis-(3-méthoxyphénol)-5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine d'étain IV :**  
**MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>**



Une solution de 3-méthoxyphénol (19,5 mg, 0,157 mmol, 2,4 éq) dans CHCl<sub>3</sub> sec (4 ml) est additionnée goutte à goutte sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo [5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine] d'étain(IV) (49,8 mg, 0,065 mmol, 1 éq) dans CHCl<sub>3</sub> sec (14 ml). Après 7h30 de reflux et évaporation du solvant, la poudre obtenue est recristallisée avec un mélange de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane (25 ml/80 ml) par diffusion liquide/liquide. Après 2 jours, une poudre est obtenue (49,7 mg, 78 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,41 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz), 1,48 (ddd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J = 2,0 Hz, <sup>4</sup>J = 0,9 Hz), 2,96 (s, 4H, CH<sub>3</sub>O), 5,38 (ddd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz, <sup>4</sup>J = 0,8 Hz), 5,53 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz), 7,83 (m, 9H, CH<sub>Ph meta/para</sub>), 8,13 (dd, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 4,4 Hz, <sup>4</sup>J = 1,5 Hz), 8,21 (m, 6H, CH<sub>Ph ortho</sub>), 9,01 (d, 2H, CH<sub>β-pyrrolique</sub>, <sup>3</sup>J = 4,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 17,2 Hz), 9,12 (m, 8H, CH<sub>β-pyrrolique</sub> et CH<sub>Py</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 54,1, 102,5, 103,2, 110,1, 122,2, 126,3, 127,0, 128,5, 129,5, 131,5, 132,6, 132,8, 133,0, 134,9, 140,8, 146,2, 147,3, 147,5, 147,6, 148, 5, 155,7, 157,9.

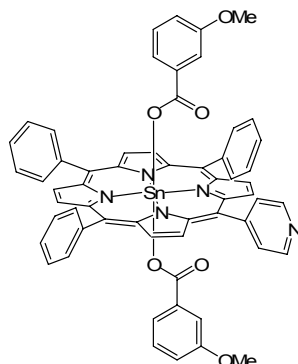
UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 424 (2,9.10<sup>5</sup>), 560 (2,1.10<sup>4</sup>), 599 (1,1.10<sup>4</sup>).

Anal.: Calculée pour C<sub>57</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Sn·0,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=67,53, H=4,11, N=6,85; Mesurée % C=67,54, H=4,07, N=6,95.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant le complexe.

## Porphyrines substituées par l'acide 3-méthoxybenzoïque

*trans*-bis-(3-méthoxybenzoate)-[5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl) porphyrine] d'étain  
(IV) : MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>



L'acide *m*-anisique (14,1 mg, 0,093 mmol, 2,4 éq) est additionné sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo-[5,10,15-triphényl-20-(4-pyridyl)porphyrine] d'étain (IV) (30,0 mg, 0,039 mmol, 1 éq) dans CHCl<sub>3</sub> sec (15 ml). La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 2h30. Après addition de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la solution est agitée pendant 30 minutes. Après filtration, le filtrat est évaporé à sec. La poudre résultante est recristallisée avec un mélange de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heptane (5 ml/30 ml) par diffusion liquide/liquide. Des cristaux violets sont obtenus (39,2 mg, 97 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 3,14 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 4,45-4,49 (m, 2H, CH<sub>benz</sub>), 4,51-4,52 (m, 2H, CH<sub>benz</sub>), 6,22-6,24 (m, 4H, CH<sub>benz</sub>), 7,76-7,88 (m, 9H, CH<sub>Ph meta/para</sub>), 8,22-8,27 (m, 8H, CH<sub>Ph ortho</sub> et CH<sub>Py</sub>), 9,08 (dd, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 4,4 Hz, <sup>4</sup>J = 1,4 Hz), 9,15 (d, 2H, CH<sub>βpyrr</sub>, <sup>3</sup>J = 4,7 Hz), 9,22 (s, 4H, CH<sub>βpyrr</sub>), 9,25 (d, 2H, CH<sub>βpyrr</sub>, <sup>3</sup>J = 4,7 Hz).

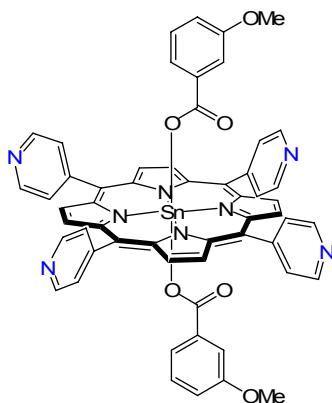
Les signaux des protons β-pyrroliques sont trop proches pour un calcul fiable des constantes de couplage <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub>.

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 54,6 (CH<sub>3</sub>), 111,5 (CH), 116,5 (CH), 119,6 (CH), 122,2 (C<sub>quat</sub>), 127,0 (CH), 127,22 (CH), 128,6 (CH), 129,5 (CH), 131,8 (CH), 132,9 (CH), 133,0 (CH), 133,3 (CH), 133,5 (CH), 133,7 (C<sub>quat</sub>), 134,8 (CH), 140,6 (C<sub>quat</sub>), 146,2 (C<sub>quat</sub>), 147,3 (C<sub>quat</sub>), 147,6 (C<sub>quat</sub>), 148,5 (CH), 149,2 (C<sub>quat</sub>), 157,8 (C<sub>quat</sub>), 162,5 (C<sub>quat</sub>).

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 423 (5,2.10<sup>5</sup>), 557 (2,6.10<sup>4</sup>), 595 (1,2.10<sup>4</sup>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>59</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sn % C=68,49, H=3,99, N=6,77; Mesurée % C=68,65, H=3,96, N=6,58.

***trans*-bis-(3-méthoxybenzoate) [5,10,15,20-tétra(4-pyridyl) porphyrine] d'étain (IV) :  
TPyPSn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>**



L'acide *m*-anisique (26,9 mg, 0,177 mmol, 2,6 éq) est additionné sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo-[5,10,15,20-tétra(4-pyridyl) porphyrine] d'étain (IV) (52,0 mg, 0,068 mmol, 1 éq) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (20 ml). La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 3 jours. Après addition de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la solution est agitée pendant 30 minutes. Après filtration, le filtrat est évaporé à sec. La poudre résultante est recristallisée avec un mélange de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heptane (10 ml/30 ml) par diffusion liquide/liquide. Une poudre violette est obtenue (42 mg, 62 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 3,17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 4,46 (m, 4H, CH<sub>benz</sub>), 6,24 (m, 4H, CH<sub>benz</sub>), 8,22 (m, 8H, CH<sub>Py</sub>), 9,12 (m, 8H, CH<sub>Py</sub>), 9,23 (s, 8H, CH<sub>β-pyrr</sub>, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 15,0 Hz).

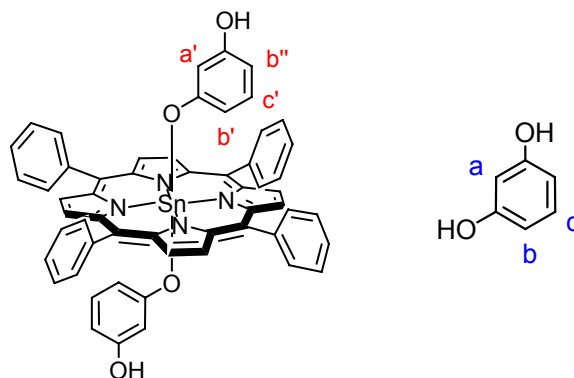
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 54,6 (CH<sub>3</sub>), 112,0(CH), 116,2 (CH), 119,3 (C<sub>quat</sub>), 119,5 (CH), 127,4 (CH), 129,4 (CH), 132,9 (CH), 146,6 (C<sub>quat</sub>), 148,7 (CH), 148,5 (C<sub>quat</sub>), 157,8 (C<sub>quat</sub>), 162,4 (C<sub>quat</sub>).

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 421 (6,1.10<sup>5</sup>), 555 (2,9.10<sup>4</sup>), 592 (0,8.10<sup>4</sup>).

Anal.: Calculée pour C<sub>59</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O % C=62,59, H=3,91, N=10,43; Mesurée % C=62,95, H=3,95, N=10,23.

## Synthèse des réseaux à base de dihydroxybenzène

### TPPSn(résorcinol)<sub>2</sub>



A une solution de TPPSn(OH)<sub>2</sub> (30,1 mg, 0,039 mmol, 1 éq) dans 7 mL de CHCl<sub>3</sub> est additionnée une solution de résorcinol (22,6 mg, 0,205 mmol, 5,2 éq) dans 10 mL de CHCl<sub>3</sub>. La solution résultante est chauffée à reflux pendant 6h20. Une suspension est obtenue. Après évaporation du solvant, un solide violet est obtenu (60,2 mg). Le composé n'est pas purifié.

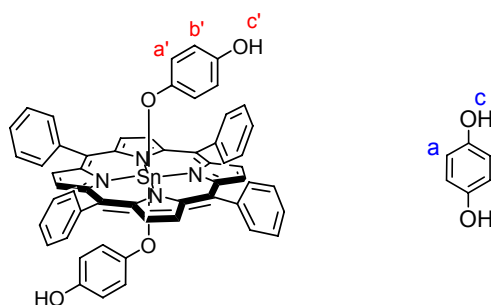
<sup>1</sup>H RMN (dmsO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,08 (ddd, 2H, CH<sub>b'</sub>, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J = 2,1 Hz, <sup>4</sup>J = 0,9 Hz), 1,15 (t, 2H, CH<sub>a'</sub>, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 5,11 (ddd, 2H, CH<sub>b''</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz, <sup>4</sup>J = 0,8 Hz), 5,33 (t, 2H, CH<sub>c'</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz), 6,17 (m, 3x3H, CH<sub>a,b</sub>), 6,90 (m, 3x1H, CH<sub>c</sub>), 7,71 (large s, 1H, OH), 7,90 (m, 12H, CH<sub>Ph</sub> méta/para), 8,23 (m, 8H, CH<sub>Ph</sub> ortho), 9,07 (s, 8H, CH<sub>β</sub>-pyrrolique, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 12,2 Hz), 9,14 (br s, 3x2H, OH libres).

UV-VIS (THF) λ max (nm) (ε/ε<sub>max</sub>) 424 (1), 562 (0,060), 604 (0,032).

Les coefficients d'absorption molaire n'ont pas été calculés car les concentrations en porphyrine ne sont pas connues avec exactitude. Les rapports ε/ε<sub>max</sub> ont été déterminés.

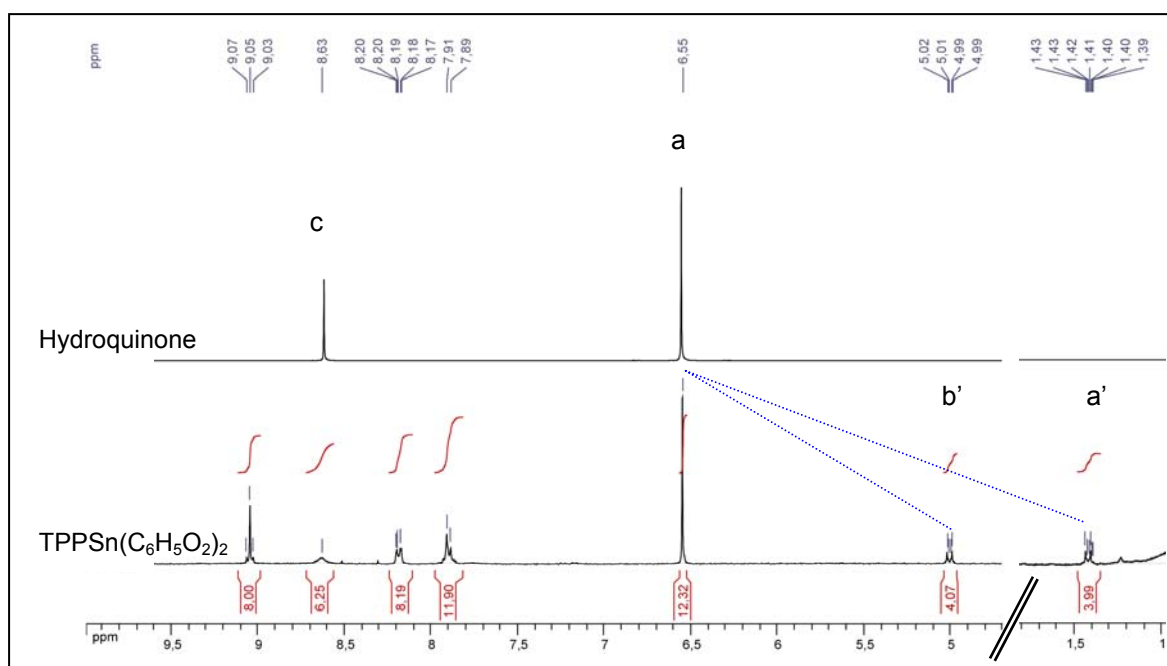
Des monocristaux sont obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de THF contenant le brut de réaction.

## TPPSn(hydroquinone)<sub>2</sub>



A une solution de TPPSn(OH)<sub>2</sub> (29,9 mg, 0,039 mmol, 1 éq) dans 20 mL de CHCl<sub>3</sub> est additionnée de l'hydroquinone sous forme solide (23,0 mg, 0,209 mmol, 5,3 éq). La suspension résultante est chauffée à reflux pendant 23h. Après évaporation du solvant, un solide violet est obtenu. Le composé n'est pas purifié.

<sup>1</sup>H RMN (dmsO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,42 (d, 4H, CH<sub>a</sub>', <sup>3</sup>J = 8,7Hz), 5,00 (d, 4H, CH<sub>b</sub>', <sup>3</sup>J = 8,7Hz), 6,55 (s, 3x4H, CH<sub>a</sub>), 7,90 (m, 12H, CH<sub>Ph</sub> méta/para), 8,19 (m, 8H, CH<sub>Ph</sub> ortho), 8,63 (br s, 3x2H, OH libre), 9,05 (s, 8H, CH<sub>β</sub>-pyrrolique, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 11,2 Hz). Les spectres RMN <sup>1</sup>H des composés TPPSn(hydroquinone)<sub>2</sub> et hydroquinone dans le dmsO-d<sub>6</sub> sont présentés sur la figure ci-dessous.



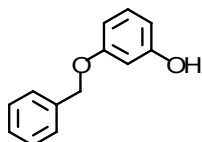
UV-VIS (THF) λ max (nm) (ε/ε<sub>max</sub>) 423 (1), 562 (0,030), 602 (0,014).

Les coefficients d'absorption molaire n'ont pas été calculés car les concentrations en porphyrine ne sont pas connues avec exactitude.

Des monocristaux sont obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de THF contenant le brut de réaction.

## Synthèse du résorcinol protégé

### Produit 1 : 3-(benzyloxy)phénol :



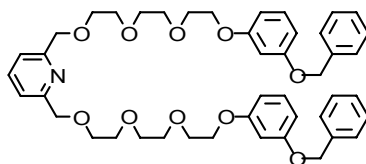
A une solution de résorcinol (22,1 g, 200 mmol, 10 éq) dans 80 ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre est additionnée sous flux d'argon du carbonate de potassium (2,76 g, 20 mmol, 1 éq). La solution se trouble. Elle est chauffée à reflux pendant 1h30. Puis, à température ambiante, une solution de bromure de benzyle (2,4 ml, 20 mmol, 1 éq) dans 80 ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre est ensuite additionnée goutte à goutte à la solution précédente. La solution résultante est chauffée à reflux pendant 6 jours. Après refroidissement de la solution, le précipité obtenu est filtré et le filtrat orangé est évaporé. L'huile est reprise dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) et lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à un pH de 2 (2x100 ml) puis avec une solution saturée de NaCl (2x100 ml). La phase organique résultante est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile résultante est purifiée par chromatographie sur silice avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme éluant. Après séchage une poudre blanche est obtenue (3,18 g, 80 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) 4,80 (br s, 1H, OH), 5,04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,44 (ddd, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz, <sup>4</sup>J = 0,7 Hz), 6,49 (t, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz), 6,58 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz, <sup>4</sup>J = 0,8 Hz), 7,14 (t, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz), 7,33-7,45 (m, 5H, CH<sub>benzyl</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 70,0 (CH<sub>2</sub>), 102,4 (CH), 107,3 (CH), 108,0 (CH), 127,5 (CH), 128,0 (CH), 128,6 (CH), 130,2 (CH), 136,8 (C<sub>quat</sub>), 156,6 (C<sub>quat</sub>), 160,1 (C<sub>quat</sub>).

Anal.: Calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> % C=77,98, H=6,04; Mesurée % C=77,81, H=6,09.

### Produit 2 :



A une solution dégazée de **1** (160 mg, 0,80 mmol) dans 20 ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre est additionnée sous flux d'argon du carbonate de césium (383 mg, 1,08 mmol). La suspension obtenue est chauffée à reflux pendant 3h. Une solution dégazée de **12b** (200 mg, 0,36 mmol)



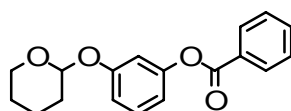
dans 20 ml de CH<sub>3</sub>CN est additionnée goutte à goutte à la solution résultante. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 4 jours. Après refroidissement de la solution, le précipité est filtré et lavé avec 30 ml de CH<sub>3</sub>CN. Le filtrat est évaporé. L'huile obtenue est reprise dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavée avec une solution d'HCl à 3,7% (3x100 ml) et une solution saturée de NaCl (2x100 ml). La phase organique résultante est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile orange est purifiée par chromatographie sur alumine avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme éluant. Une huile incolore est obtenue (191 mg, 70 %).

$^1\text{H RMN (CDCl}_3, 300 \text{ MHz)}$   $\delta$  (ppm) 3,70-3,74 (m, 16H, CH<sub>2</sub>O), 3,83-3,86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4,09-4,12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4,67 (s, 4H, PyCH<sub>2</sub>), 5,03 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 6,51 (t, 2H, CH<sub>res</sub>,  $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$ ), 6,53-6,60 (m, 4H, CH<sub>res</sub>), 7,16 (t, CH<sub>res</sub>,  $^3\text{J} = 8,5 \text{ Hz}$ ), 7,31-7,43 (m, 12H, CH<sub>Py</sub> et CH<sub>benzyl</sub>), 7,67 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>,  $^3\text{J} = 7,7 \text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C RMN (CDCl}_3, 75 \text{ MHz)}$   $\delta$  (ppm) 67,3 (CH<sub>2</sub>), 69,7 (CH<sub>2</sub>), 69,9 (CH<sub>2</sub>), 70,2 (CH<sub>2</sub>), 70,5 (CH<sub>2</sub>), 70,7 (CH<sub>2</sub>), 70,8 (CH<sub>2</sub>), 73,8 (CH<sub>2</sub>), 101,9 (CH), 107,1 (CH), 107,2 (CH), 119,9 (CH), 127,4 (CH), 127,9 (CH), 128,5 (CH), 129,8 (CH), 136,9 (C<sub>quat</sub>), 137,3 (CH), 157,8 (C<sub>quat</sub>), 159,9 (C<sub>quat</sub>).

*Anal.:* Calculée pour C<sub>45</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>10</sub>·0,2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=69,15, H=6,81, N=1,78; Mesurée % C=69,55, H=6,84, N=1,70.

### Produit 3 : 3-(cyclohexyloxy)phényl benzoate :



De l'acide trifluoroacétique (0,2 ml, 2,69 mmol, 0,06 éq) est additionné à une solution de monobenzoate de résorcinol (10,0 g, 46,68 mmol, 1 éq) dans 100 ml d'acétate d'éthyle anhydre. Puis une solution de 3,4-dihydro-2H-pyrane (8,6 ml, 94,26 mmol, 2 éq) dans 100 ml d'acétate d'éthyle anhydre est ajoutée. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 jours. Puis la phase organique est lavée à l'eau (3x150 ml) et séchée avec MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, le résidu huileux est purifié par chromatographie sur alumine avec comme solvant le dichlorométhane. Une huile incolore est obtenue (10,3 g, 74 %).

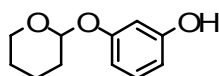
$^1\text{H RMN (CDCl}_3, 300 \text{ MHz)}$   $\delta$  (ppm) 1,58-2,09 (m, 6H, CH<sub>2</sub> THP), 3,62 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub>), 3,91 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub>), 5,45 (t, 1H, CH<sub>THP</sub>,  $^3\text{J} = 3,1 \text{ Hz}$ ), 6,85 (m, 1H, CH<sub>res</sub>), 6,97 (m, 2H,

CH<sub>res</sub>), 7.32 (t, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz), 7.51 (m, 2H, CH<sub>benz</sub>), 7.63 (m, 1H, CH<sub>benz</sub>), 8.20 (m, 2H, CH<sub>benz</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 18.6 (CH<sub>2</sub> THP), 25.2 (CH<sub>2</sub> THP), 30.3 (CH<sub>2</sub> THP), 61.9 (CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub>), 96.5 (CH<sub>THP</sub>), 110.2 (CH<sub>arom</sub>), 114.1 (CH<sub>arom</sub>), 114.8(CH<sub>arom</sub>), 128.5 (CH<sub>arom</sub>), 129.6 (C<sub>benz</sub>), 129.7(CH<sub>arom</sub>),130.2 (CH<sub>arom</sub>), 133.5(CH<sub>arom</sub>), 151.7 (C<sub>Py</sub>), 158.0 (C<sub>Py</sub>), 165.1 (C<sub>carbonyl</sub>).

Anal : Calculée pour C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> % C=72,47, H=6,08; Mesurée % C=72,00, H=6,21.

#### Produit 4 : 3-(cyclohexyloxy)phenol :



Dans une solution dégazée de 3-(cyclohexyloxy)phényl benzoate **3** (10,3 g, 34,52 mmol, 1 éq) dans 260 ml de THF anhydre est additionnée une solution aqueuse dégazée de soude 1,5 M (440 ml). Après agitation pendant 24h, la solution résultante est acidifiée à l'aide d'une solution aqueuse dégazée de NH<sub>4</sub>Cl à 20 % (200 ml) jusqu'à pH 8. Après évaporation du THF, la phase aqueuse est lavée avec de l'acétate d'éthyle (3x400 ml). Les phases organiques réunies sont séchées avec MgSO<sub>4</sub>, filtrées et évaporées. Le résidu huileux est séché sous vide pendant la nuit pour donner une poudre blanche (6,5 g, 97 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,57-2,06 (m, 6H, CH<sub>2</sub>THP), 3,62 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub>), 3,93 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub>), 5,40 (t, 1H, CH<sub>THP</sub>, <sup>3</sup>J = 3,1 Hz), 6,47 (dd, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 6,58 (t, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 6,62 (dd, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 7,12 (t, 1H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz).

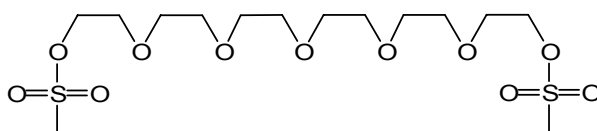
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 18,8 (CH<sub>2</sub> THP), 25,2 (CH<sub>2</sub> THP), 30,4 (CH<sub>2</sub> THP), 62,1 (CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub>), 96,4 (CH<sub>THP</sub>), 103,9 (CH<sub>res</sub>), 108,7 (CH<sub>res</sub>), 109,0 (CH<sub>res</sub>), 130,1 (CH<sub>res</sub>), 156,7 (C<sub>res</sub>), 158,3 (C<sub>res</sub>).

Anal : Calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> % C=68,02, H=7,27; Mesuré % C=68,26, H=7,26.

Point de fusion 80-82°C

## Synthèse de l'anse HexaGly

#### Produit 5 :



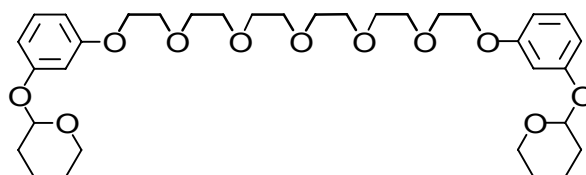
A une solution d'hexaéthylèneglycol (1,02 g, 3,61 mmol, 1 éq) dans 90 mL de THF anhydre sont ajoutés successivement de la triéthylamine distillée (1,80 ml, 13,10 mmol, 3,6 éq) et du chlorure de mésyle (0,85 ml, 10,90 mmol, 3 éq). La solution est agitée à température ambiante pendant 24h. Un solide se forme dans le ballon. Après évaporation du THF, le solide obtenu est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) et lavé avec de l'eau (3x100 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. Une huile jaune pâle est obtenue (1,60 g, 100 %).

$^1\text{H RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,08 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 3,62-3,77 (m, 20H, CH<sub>2</sub>O), 4,36-4,39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O).

$^{13}\text{C RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 37,7 (SCH<sub>3</sub>), 69,0 (CH<sub>2</sub>O), 69,3 (CH<sub>2</sub>O), 70,4 (CH<sub>2</sub>O), 70,5 (2xCH<sub>2</sub>O), 70,6 (CH<sub>2</sub>O).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>·0,75H<sub>2</sub>O % C=37,17, H=6,97; Mesurée % C=37,08, H=6,93.

#### Produit 6 :



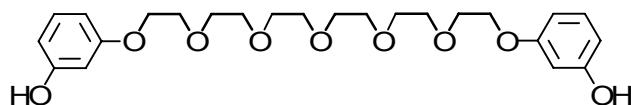
A une suspension dégazée d'hydrure de sodium (92 mg, 3,83 mmol, 3,3 éq) dans 30 ml de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte à 0°C une solution de 3-(cyclohexyloxy)phénol **4** (500 mg, 2,57 mmol, 2,2 éq) dans 30 ml de THF anhydre via canule sous argon en 20 minutes. La solution est agitée pendant 1h et devient orangée. Une solution de **5** (513 mg, 1,17 mmol, 1 éq) dans 30 ml de THF anhydre est additionnée à la solution précédente via canule sous argon à température ambiante en 30 minutes. La solution résultante est chauffée à reflux pendant 46h. Une solution rose est obtenue. Après évaporation du THF, l'huile est reprise dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) et lavée avec de l'eau (3x100 ml) et une solution saturée de NaCl (100 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile résultante est purifiée par chromatographie sur silice avec un mélange de solvant cyclohexane/acétate d'éthyle (60/40). Une huile incolore est obtenue (542 mg, 73 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,60-2,00 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3,65-3,85 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,08-4,12 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5,38 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ,  $^3\text{J} = 3,2$  Hz), 6,54 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,4$  Hz,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz), 6,64 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7,15 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,5$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)  $\delta$  (ppm) 18,8 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 25,2 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 30,4 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 62,1 ( $\text{CH}_2\text{O}_{\text{THP}}$ ), 67,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,58 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,62 ( $2\times\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 96,4 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 103,5 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 107,8 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 108,9 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 129,7 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 158,2 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ), 159,9 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ).

Anal.: Calculée pour  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$  % C=64,33, H=7,94 ; Mesurée % C=64,17, H=8,17.

### Produit 7 :



Une solution de **6** (0,35 g, 0,55 mmol) dans 100 ml de méthanol en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 37% (20 gouttes) est agitée à température ambiante pendant 24h. La solution est ensuite basifiée avec  $\text{NaHCO}_3$  solide jusqu'à pH 6. Après évaporation du méthanol, les sels obtenus sont extraits à l'aide d'un montage de Soxhlet avec 500 ml de diéthyléther pendant 20h. Après évaporation d' $\text{Et}_2\text{O}$ , une huile incolore est obtenue (173 mg, 68 %)

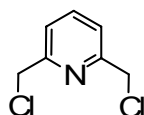
$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,63-3,70 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,76-3,80 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,02-4,06 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,42 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6,49 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,1$  Hz), 7,06 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 67,3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 102,8 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 106,4 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 108,4 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 129,9 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 157,3 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ), 159,8 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ).

Anal.: Calculée pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  % C=59,44, H=7,43; Mesurée % C=59,45, H=7,20.

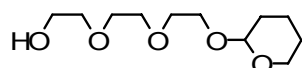
## Synthèse des anses DiGly et TriGly

### Produit 8 : 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine :



Une solution de chlorure de thionyle (3,2 ml, 44 mmol, 2,2 éq) dans 40 ml de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à une solution de 2,6-pyridinediméthanol (2,80 g, 20 mmol, 1 éq) dans 150 ml de THF anhydre. La suspension jaune pâle obtenue est





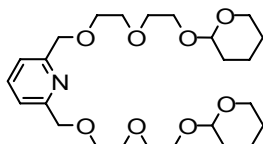
Selon la procédure décrite pour le composé **9a**, une solution de 3,4-dihydro-2H-pyrane (9,8 ml, 107,0 mmol, 1 éq) dans 250 ml de  $\text{CHCl}_3$  est additionnée à une solution de triéthylèneglycol (43,0 ml, 322,1 mmol, 3 éq) et de tosylate de pyridinium (2,6 g, 10,6 mmol, 0,1 éq) dans 1,2 l de  $\text{CHCl}_3$ . La solution est agitée à température ambiante pendant 48h. La solution résultante est lavée avec une solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  à 10% (4x400 ml) puis une solution saturée de  $\text{NaCl}$  (400 ml). La phase organique est séchée avec  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. L'huile résultante est séchée sous vide pendant 24 h pour obtenir **9b** sous forme d'une huile incolore (12,4 g, 50 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,51-1,85 (m, 6H,  $\text{CH}_2$  THP), 3,52-3,89 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,62-4,64 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 19,5 ( $\text{CH}_2$  THP), 25,3 ( $\text{CH}_2$  THP), 30,5 ( $\text{CH}_2$  THP), 61,7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 62,1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 62,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 99,1 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ).

Anal : Calculée pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  % C=54,30, H=9,45 ; Mesurée % C=54,39, H=9,52.

**Produit 10a : 2,6-bis-[2-[2-(tétrahydro-pyran-2-yloxy)-éthoxy]-éthoxyméthyl]pyridine :**



Une suspension d'hydrure de sodium (0,32 g, 13,34 mmol, 2,2 éq) dans 70 ml de THF anhydre est refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace extérieur. Puis une solution de 2-(2-tétrahydropyran-2-yloxy-éthoxy)-éthanol **9a** (2,52 g, 13,25 mmol, 2,2 éq) dans 30 ml de THF anhydre est additionnée goutte à goutte à 0°C sous argon. A la fin de l'addition, la solution est agitée pendant 40 min à température ambiante. La solution est orangée. Une solution de 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine **8** (1,05 g, 5,97 mmol, 1 éq) dans 50 ml de THF anhydre est ensuite additionnée goutte à goutte à température ambiante à la solution précédemment obtenue. A la fin de l'addition, la solution est chauffée à reflux pendant 5 jours. Après évaporation du THF, le résidu huileux beige est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 ml) et lavé avec de l'eau (4x80 ml) puis une solution saturée de  $\text{NaCl}$  (80 ml). La phase organique est séchée avec  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. L'huile résultante est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de

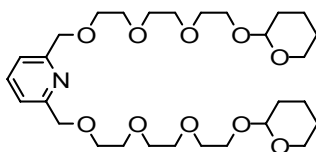
solvant acétate d'éthyle / cyclohexane (25/75 à 100/0). Une huile incolore est obtenue (2,00 g, 69 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,51-1,83 (m, 12H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 3,47-3,90 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{THP}}$ ), 4,63-4,65 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 4,67 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 7,38 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 7,69 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 19,2 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 25,2 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 30,3 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 61,9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 63,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73,7 ( $\text{ArCH}_2$ ), 98,6 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 119,6 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 136,9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157,7 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_8 \cdot 0,4\text{C}_6\text{H}_{12}$  % C=63,56, H=8,85, N=2,70 ; Mesurée % C=63,36, H=9,11, N=2,40.

**Produit 10b : 2,6-bis-(2-[2-[2-(tétrahydro-pyran-2-yloxy)-éthoxy]-éthoxy]éthoxyméthyl)-pyridine :**



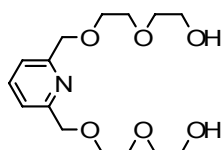
La même procédure que pour le composé **10a** est utilisée. A une suspension d'hydrure de sodium (1,27 g, 52,96 mmol, 2,2 éq) dans 100 ml de THF anhydre à 0°C sont ajoutés successivement une solution de 2-[2-[2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy]éthoxy]éthanol **9b** (12,40 g, 52,96 mmol, 2,2 éq) dans 100 ml de THF anhydre et une solution de 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine **8** (4,20 g, 23,84 mmol, 1 éq) dans 100 ml de THF anhydre. La solution est chauffée à reflux pendant 5 jours. Après évaporation du solvant, le résidu huileux est dissous dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 ml) et lavé à l'eau (4x150 ml) puis une solution saturée de NaCl (2x150 ml). La phase organique est séchée avec  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, l'huile résultante est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant acétate d'éthyle / cyclohexane (50/50 à 100/0). Une huile incolore est obtenue (8,90 g, 65%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,44-1,81 (m, 12H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 3,42-3,86 (m, 28H,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{THP}}$ ), 4,58-4,60 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 4,63 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 7,34 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz), 7,66 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 19,4 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 25,3 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 30,4 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 62,1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $2\times\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73,9 ( $\text{ArCH}_2$ ), 98,8 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 119,8 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137,1 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157,8 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NO}_{10}$  % C=60,93, H=8,64, N=2,45 ; Mesurée % C=61,30, H=8,99, N=2,28.

**Produit 11a : 2,6-bis[[2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy]méthyl]pyridine :**



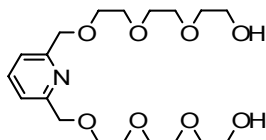
Une solution de **10a** (5,10 g, 10,55 mmol) dans 450 ml de méthanol en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 35% (3 ml) est agitée pendant 5h à température ambiante. Du  $\text{NaHCO}_3$  solide est ajouté à la solution jusqu'à pH 7. Après évaporation du méthanol, le solide obtenu est lavé à l'éther et les sels insolubles sont filtrés. Le filtrat est évaporé sous vide. Une huile incolore pure est obtenue et séchée sous vide (3,30 g, 99 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,60-3,75 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,69 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 7,36 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz), 7,72 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 61,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73,7 ( $\text{ArCH}_2$ ), 120,4 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137,4 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157,5 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  % C=55,27, H=8,34, N=4,03 ; Mesurée % C=55,57, H=8,48, N=3,99.

**Produit 11b : 2,6-bis[[[2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy]éthoxy]méthyl]pyridine :**



Selon la procédure décrite pour le composé **11a**, une solution de **10b** (8,90 g, 15,58 mmol) dans 800 ml de méthanol en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 35% (2,5 ml) est agitée pendant 6h.  $\text{NaHCO}_3$  est ajoutée à la solution jusqu'à pH 7. Après évaporation du



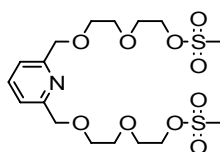
méthanol, le solide obtenu est lavé à l'éther et les sels insolubles sont filtrés. Le filtrat est évaporé sous vide. Une huile incolore pure est obtenue et séchée sous vide (5,91 g, 94 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,53-3,69 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,63 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 7,33 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz), 7,66 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)  $\delta$  (ppm) 61,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73,6 ( $\text{ArCH}_2$ ), 120,0 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137,3 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157,6 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}_8$  % C=56,56, H=8,24, N=3,47; Mesurée % C=56,95, H=8,27, N=3,05.

### Produit 12a :



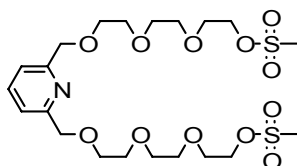
A une solution dégazée de **11a** (1,60 g, 5,10 mmol, 1 éq) dans 100 ml de THF anhydre est additionnée la triéthylamine distillée (2,4 ml, 17,48 mmol, 3,4 éq). Puis le chlorure de mésyle (1,2 ml, 15,44 mmol, 3 éq) est ajouté. La solution se trouble et est agitée à température ambiante pendant 4h. Après évaporation du THF, le résidu blanc est dissout dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 ml) et lavé avec de l'eau (3x100 ml) et une solution de  $\text{NaHCO}_3$  à 5% (3x100 ml). La phase organique obtenue est séchée avec  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. Une huile incolore est obtenue (2,34 g, 97 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) 3,05 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ), 3,73-3,80 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,37-4,40 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,67 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 7,38 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz), 7,76 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,4$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 37,6 ( $\text{SCH}_3$ ), 69,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73,9 ( $\text{ArCH}_2$ ), 120,2 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137,5 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157,6 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_{10}\text{S}_2 \cdot 0,25\text{CH}_2\text{Cl}_2$  %C=42,01, H=5,99, N=2,84; Mesurée % C=42,03, H=6,08, N=2,50.

### Produit 12b :



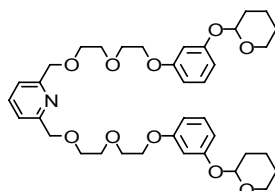
Selon la procédure décrite pour le composé **12a**, la triéthylamine distillée (3,0 ml, 21,9 mmol, 3,4 éq) et le chlorure de mésyle (1,6 ml, 20,6 mmol, 3,2 éq) sont ajoutés successivement à une solution de **11b** (2,6 g, 6,4 mmol, 1 éq) dans 150 ml de THF anhydre. La solution est agitée à température ambiante pendant 5h. Après évaporation du THF, le résidu blanc est dissous dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 ml) et lavé avec de l'eau (3x100 ml) et une solution de NaHCO<sub>3</sub> à 5% (3x100 ml). La phase organique obtenue est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. Une huile incolore est obtenue (3,6 g, 100 %).

$^1\text{H RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) 3,05 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 3,67-3,78 (m, 20H, CH<sub>2</sub>O), 4,35-4,38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4,67 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 7,38 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>,  $^3J = 7,8$  Hz), 7,74 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>,  $^3J = 7,7$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 37,7 (SCH<sub>3</sub>), 69,0 (CH<sub>2</sub>O), 69,2 (CH<sub>2</sub>O), 70,2 (CH<sub>2</sub>O), 70,5 (CH<sub>2</sub>O), 70,6 (CH<sub>2</sub>O), 70,7 (CH<sub>2</sub>O), 74,0 (ArCH<sub>2</sub>), 120,0 (CH<sub>Py</sub>), 137,3 (CH<sub>Py</sub>), 157,8 (C<sub>Py</sub>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>12</sub>S<sub>2</sub>·0,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=42,88, H=6,32, N=2,33; Mesurée % C=42,94 H=6,74, N=2,26.

### Produit 13a :



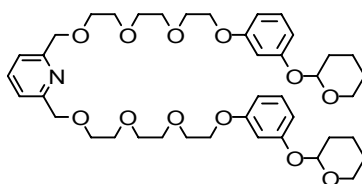
Une suspension d'hydruure de sodium (105 mg, 4,4 mmol, 3,4 éq) dans 40 ml de THF anhydre est dégazée et refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de 3-(cyclohexyloxy)phénol **4** (542 mg, 2,8 mmol, 2,2 éq) dans 30 ml de THF anhydre dégazée est additionnée à cette suspension via canule à 0°C goutte à goutte en 20 minutes. La solution est agitée à température ambiante pendant 1h30. Puis une solution de **12a** (597 mg, 1,3 mmol, 1 éq) dans 30 ml de THF anhydre dégazée est ajoutée via canule à température ambiante à la solution précédente en 30 minutes. La solution obtenue est chauffée à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du THF, l'huile obtenue est reprise dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) et lavée avec de l'eau (4x150 ml) et une solution saturée de NaCl (250 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile résultante est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant cyclohexane/acétate d'éthyle (70/30 à 50/50). Une huile incolore est obtenue (592 mg, 70 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) 1,55-2,04 (m, 12H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 3,55-3,94 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,13 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 5,0$  Hz), 4,67 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 5,38 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ,  $^3\text{J} = 3,3$  Hz), 6,55 (ddd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,2$  Hz,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz), 6,63-6,67 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7,15 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,5$  Hz), 7,37 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz), 7,66 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 18,8 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 25,2 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 30,4 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 62,1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 67,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 74,1 ( $\text{ArCH}_2$ ), 96,4 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 103,4 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 107,8 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 108,9 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 119,9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 129,7 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 137,3 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157,8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 158,2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ) 159,8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{NO}_{10}$  % C=66,55, H=7,40, N=2,10 ; Mesurée % C=66,70, H=7,74, N=2,09.

### Produit 13b :



Selon la procédure décrite pour le composé **13a**, une suspension d'hydrure de sodium (76 mg, 3,17 mmol, 4,4 éq) dans 25 ml de THF anhydre est dégazée et refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de 3-(cyclohexyloxy)phénol **4** (307 mg, 1,58 mmol, 2,2 éq) dans 25 ml de THF anhydre dégazée est additionnée à cette suspension via canule à 0°C. La solution est agitée à température ambiante pendant 1h30. Puis une solution de **12b** (400 mg, 0,72 mmol, 1 éq) dans 30 ml de THF anhydre dégazée est ajoutée via canule à température ambiante à la solution précédente en 15 minutes. La solution obtenue est chauffée à reflux pendant 3 jours. Après évaporation du THF, l'huile obtenue est reprise dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (120 ml). La phase organique est lavée avec de l'eau (3x100 ml) et une solution saturée de NaCl (100 ml), séchée avec  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. L'huile résultante jaune est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant cyclohexane/acétate d'éthyle (70/30 à 40/60). Une huile incolore est obtenue (450 mg, 83 %).

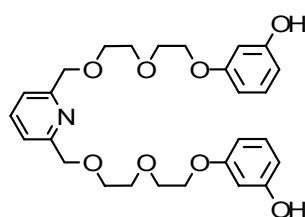
$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) 1,55-2,04 (m, 12H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 3,55-3,94 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,11 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 5,1$  Hz), 4,66 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 5,38 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ,  $^3\text{J} = 3,2$  Hz), 6,54

(dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz), 6,63-6,67 (m, 4H, CH<sub>res</sub>), 7,15 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,4 Hz), 7,36 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 7,67 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 18,8 (CH<sub>2</sub> THP), 25,2 (CH<sub>2</sub> THP), 30,4 (CH<sub>2</sub> THP), 62,1 (CH<sub>2</sub>O), 67,4 (CH<sub>2</sub>O), 69,7 (CH<sub>2</sub>O), 70,2 (CH<sub>2</sub>O), 70,6 (CH<sub>2</sub>O), 70,7 (CH<sub>2</sub>O), 70,8 (CH<sub>2</sub>O), 74,0 (ArCH<sub>2</sub>), 96,4 (CH<sub>THP</sub>), 103,5 (CH<sub>res</sub>), 107,8 (CH<sub>res</sub>), 108,9 (CH<sub>res</sub>), 119,9 (CH<sub>Py</sub>), 129,7 (CH<sub>res</sub>), 137,2 (CH<sub>Py</sub>), 157,9 (C<sub>quat</sub>), 158,2 (C<sub>quat</sub>), 159,8 (C<sub>quat</sub>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>41</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>12</sub> % C=65,15, H=7,60, N=1,85 ; Mesurée % C=65,24, H=7,77, N=1,51.

### Produit 14a :



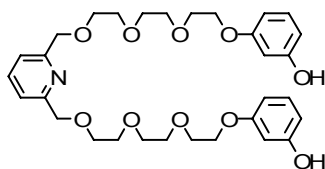
Une solution de **13a** (186 mg, 0,28 mmol) dans 60 ml de méthanol analytique en présence d'acide chlorhydrique à 37% (15 gouttes) est agitée à température ambiante pendant 2h. La solution est alors basifiée avec du NaHCO<sub>3</sub> solide pour atteindre un pH de 6. Le méthanol est évaporé. Le solide blanc récupéré est extrait en utilisant un montage de Soxhlet contenant 500 ml de diéthyléther pendant 23h. Après évaporation, une huile incolore est obtenue (124 mg, 88 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) 3,70-3,77 (m, 12H, CH<sub>2</sub>O), 4,01-4,04 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4,67 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 6,39-6,45 (m, 6H, CH<sub>res</sub>), 7,04 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz), 7,35 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 7,65 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 67,4 (CH<sub>2</sub>O), 69,7 (CH<sub>2</sub>O), 70,2 (CH<sub>2</sub>O), 70,7 (CH<sub>2</sub>O), 73,4 (ArCH<sub>2</sub>), 102,7 (CH<sub>res</sub>), 106,6 (CH<sub>res</sub>), 108,5 (CH<sub>res</sub>), 120,8 (CH<sub>Py</sub>), 129,9 (CH<sub>res</sub>), 138,0 (CH<sub>Py</sub>), 157,4 (2xC<sub>quat</sub>), 159,9 (C<sub>quat</sub>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O % C=62,60, H=6,76, N=2,71; Mesurée % C=62,61, H=6,69, N=2,60.

### Produit 14b :



Selon la même procédure décrite pour le composé **14a**, une solution de **13b** (300 mg, 0,4 mmol) dans 100 ml de méthanol en présence d'acide chlorhydrique à 37% (20 gouttes) est agitée pendant 6h. La solution est alors basifiée avec du NaHCO<sub>3</sub> solide pour atteindre un pH de 6. Après évaporation du méthanol, le solide blanc récupéré est extrait en utilisant un montage de Soxhlet contenant 200 ml de diéthyléther pendant 24h. Une huile incolore est obtenue (232 mg, 99 %).

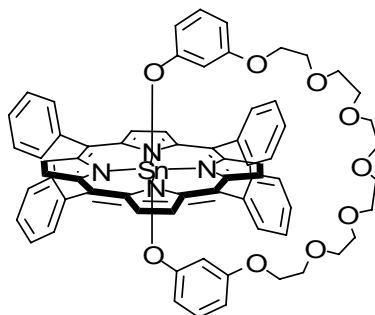
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) 3,63-3,80 (m, 20H, CH<sub>2</sub>O), 4,03-4,06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4,67 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 6,39-6,47 (m, 6H, CH<sub>res</sub>), 7,07 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz), 7,37 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz), 7,67 (t, 3H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 67,4 (CH<sub>2</sub>O), 69,7 (CH<sub>2</sub>O), 70,3 (CH<sub>2</sub>O), 70,5 (CH<sub>2</sub>O), 70,7 (CH<sub>2</sub>O), 70,9 (CH<sub>2</sub>O), 73,4 (ArCH<sub>2</sub>), 102,8 (CH<sub>res</sub>), 106,3 (CH<sub>res</sub>), 108,5 (CH<sub>res</sub>), 120,9 (CH<sub>Py</sub>), 129,9 (CH<sub>res</sub>), 137,9 (CH<sub>Py</sub>), 157,4 (C<sub>quat</sub>), 157,5 (C<sub>quat</sub>), 159,9 (C<sub>quat</sub>).

Anal.: Calculée pour C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>10</sub> % C=63,36, H=7,03, N=2,38; Mesurée % C=63,06, H=7,26, N=2,07.

## Synthèse des portails moléculaires basés sur deux sites monodentates

### TPPSn(HexaGly) :



Une solution de **7** (33,8 mg, 0,073 mmol, 1,1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (30 ml) est additionnée goutte à goutte sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo [5,10,15,20-tétraphénylporphyrine] d'étain(IV) (50,2 mg, 0,066 mmol, 1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (20 ml). La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 5 jours. L'évolution de la réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Après évaporation du solvant, la poudre est recristallisée avec un mélange de solvant toluène/*n*-hexane par diffusion liquide/liquide. Le composé TPPSn(HexaGly) est obtenu sous forme d'un poudre cristalline bordeaux (68,3 mg, 85 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,35 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,1$  Hz), 1,59 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz,  $^4\text{J} = 2,0$  Hz), 3,15 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 4,9$  Hz), 3,50 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 4,9\text{Hz}$ ), 3,59-3,74 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5,39 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz), 5,53 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz), 7,78-7,86 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Phmeta/para}}$ ), 8,21-8,24 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ph ortho}}$ ), 9,11 (s, 8H,  $\text{CH}_{\text{pyrrolique}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 12,4$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 66,3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,6 (2x $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 71,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 103,2 (CH), 103,6 (CH), 110,4 (CH), 121,8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126,3 (CH), 127,0 (CH), 128,3 (CH), 132,6 (CH), 134,9 (CH), 141,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 147,3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ) Les signaux des deux carbones quaternaires du groupement résorcinol ne sont pas visibles.

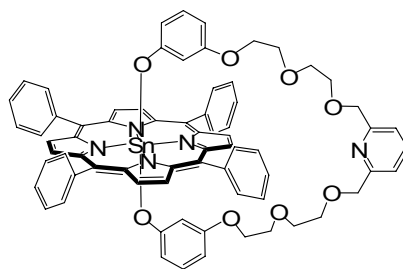
$\text{UV-VIS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $2,7 \cdot 10^5$ ), 561 ( $1,6 \cdot 10^4$ ), 600 ( $0,9 \cdot 10^4$ ).

*Anal* : Calculée pour  $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_9\text{Sn} \cdot \text{H}_2\text{O}$  % C=67,22, H=5,11, N=4,61; Mesurée % C=67,29, H=5,19, N=4,07.

*Masse (MALDI TOF)* 1197,32 ( $\text{M-H}^+$ , calculé 1197,34).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de *n*-hexane dans une solution du composé dans le toluène.

### TPPSn(DiGly) :



Une solution de **14a** (30,2 mg, 0,060 mmol, 1,1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (34 ml) est additionnée goutte à goutte sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo [5,10,15,20-tétraphénylporphyrine] d'étain(IV) (42,1 mg, 0,055 mmol, 1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (18 ml). La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 4 jours. L'évolution de la réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Le solvant est évaporé sous vide. La poudre résultante est recristallisée avec un mélange de solvant toluène/*n*-hexane par diffusion liquide/liquide pour obtenir TPPSn(DiGly) sous forme d'une poudre violette cristalline (62,0 mg, 92 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,33 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,3$  Hz), 1,55 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz,  $^4\text{J} = 1,8$  Hz), 3,15 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,48 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,65 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,75 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,76 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 5,35 (ddd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz,  $^4\text{J} = 2,4$  Hz,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz), 5,51 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz), 7,45 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,6$  Hz), 7,70 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,6$  Hz), 7,78 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ph meta/para}}$ ), 8,20 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ph ortho}}$ ), 9,03 (s, 8H,  $\text{CH}_{\beta\text{pyrrolique}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 12,4$  Hz).

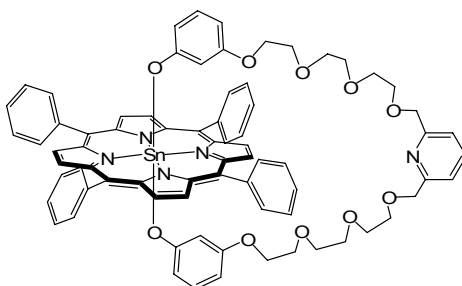
$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)  $\delta$  (ppm) 66,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 71,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 74,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 103,3 (CH), 110,4 (CH), 120,4 (CH), 121,7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126,2 (CH), 126,9 (CH), 128,2 (CH), 129,0 (CH), 132,4 (CH), 134,9 (CH), 137,2 (CH), 141,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 147,2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 155,8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 157,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 158,1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ).

$\text{UV-VIS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $3,0 \cdot 10^5$ ), 561 ( $1,9 \cdot 10^4$ ), 601 ( $1,1 \cdot 10^4$ ).

$\text{Masse}$  (MALDI TOF) 1230,31 ( $\text{M-H}^+$ , calculé 1230,34).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de *n*-hexane dans une solution du composé dans le toluène.

## TPPSn(TriGly) :



Une solution de **14b** (20,0 mg, 0,034 mmol, 1,1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (20 ml) est additionnée goutte à goutte sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo [5,10,15,20-tétraphénylporphyrin] étain(IV) (24,0 mg, 0,031 mmol, 1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (10 ml). La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 6 jours. L'évolution de la réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Le solvant est évaporé sous vide. La poudre résultante est recristallisée avec un mélange de solvant toluène/*n*-hexane par diffusion liquide/liquide pour obtenir une poudre violette cristalline (40,0 mg, 96 %)

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,38 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz), 1,53 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz,  $^4\text{J} = 2,1$  Hz), 3,16 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 5,0$  Hz), 3,49 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 5,0$  Hz), 3,59 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,64 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,76 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,74 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 5,38 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz), 5,53 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz), 7,34 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz), 7,42 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz), 7,78 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$  méta/para), 8,19 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$  ortho), 9,07 (s, 8H,  $\text{CH}_{\beta\text{-pyrrolique}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 12,6$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)  $\delta$  (ppm) 66,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 74,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 103,2 (CH), 103,7 (CH), 110,4 (CH), 120,1 (CH), 121,8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126,3 (CH), 126,9 (CH), 128,3 (CH), 132,5 (CH), 134,9 (CH), 137,2 (CH), 141,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 147,2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 155,8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 157,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 158,0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ).

$\text{UV-VIS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $3,2 \cdot 10^5$ ) 561 ( $2,0 \cdot 10^4$ ) 600 ( $1,3 \cdot 10^4$ ).

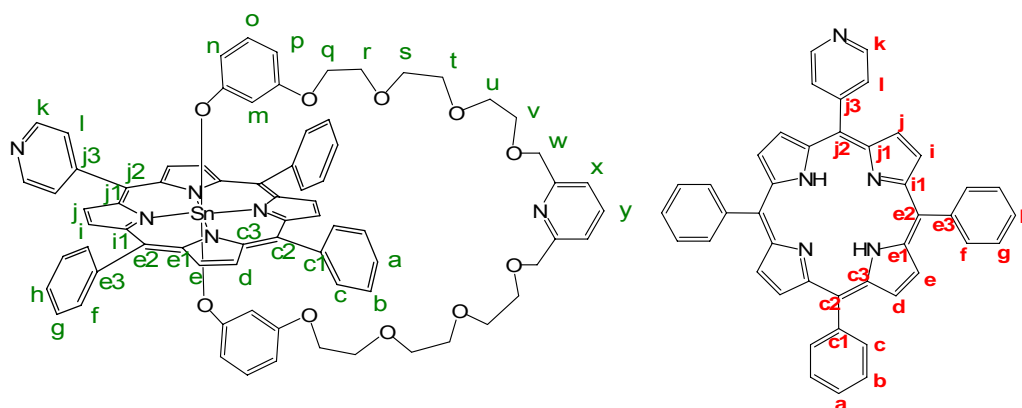
*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{75}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{Sn}$  % C=68,39, H=5,13, N=5,32 ; Mesurée % C=68,28, H=5,11, N=5,30.

*Masse (MALDI TOF)* 1318,36 ( $\text{M-H}^+$ , calculé 1318,39).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de *n*-hexane dans une solution du composé dans le toluène.



## MonoPySn(TriGly) :



Une solution de **14b** (21,6 mg, 0,037 mmol, 1,1 éq) dans du  $\text{CHCl}_3$  sec (25 ml) est additionnée goutte à goutte sous argon à une solution de *trans*-dihydroxo [5,10,15-triphenyl-20-(4-pyridyl) porphyrine] d'étain(IV) (25,6 mg, 0,033 mmol, 1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  (25 ml). La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 18 jours. L'évolution de la réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Après évaporation, le brut de réaction est recristallisé par diffusion lente de *n*-hexane (75 ml) dans une solution du brut de réaction dans le toluène (17 ml). Une poudre cristalline violette est obtenue (42,2 mg, 97 %).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) 1,21 (t, 2H,  $\text{H}_m$ ,  $^4\text{J} = 2,3$  Hz), 1,41 (ddd, 2H,  $\text{H}_n$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz,  $^4\text{J} = 2,1$  Hz,  $^4\text{J} = 0,8$  Hz), 3,12 (t, 4H,  $\text{H}_q$ ,  $^3\text{J} = 4,6$  Hz), 3,41 (m, 4H,  $\text{H}_r$ ), 3,49 (m, 4H,  $\text{H}_s$ ), 3,55 (m, 4H,  $\text{H}_t$ ), 3,62 (m, 4H,  $\text{H}_u$ ), 3,67 (m, 4H,  $\text{H}_v$ ), 4,58 (s, 4H,  $\text{H}_w$ ), 5,33 (ddd, 2H,  $\text{H}_p$ ,  $^3\text{J} = 8,2$  Hz,  $^4\text{J} = 2,4$  Hz,  $^4\text{J} = 0,8$  Hz), 5,50 (t, 2H,  $\text{H}_o$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz), 7,21 (d, 2H,  $\text{H}_x$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 7,36 (t, 1H,  $\text{H}_y$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 7,83-7,90 (m, 9H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_h$ ), 8,13 (dd, 2H,  $\text{H}_l$ ,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz,  $^4\text{J} = 1,6$  Hz), 8,17-8,19 (m, 6H,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_f$ ), 9,04 (dd, 2H,  $\text{H}_k$ ,  $^3\text{J} = 4,2$  Hz,  $^4\text{J} = 1,5$  Hz), 9,09 (d, 2H,  $\text{H}_i$ ,  $^3\text{J} = 4,9$  Hz), 9,10 (s, 4H,  $\text{H}_{e,d}$ ), 9,12 (d, 2H,  $\text{H}_j$ ,  $^3\text{J} = 4,9$  Hz).

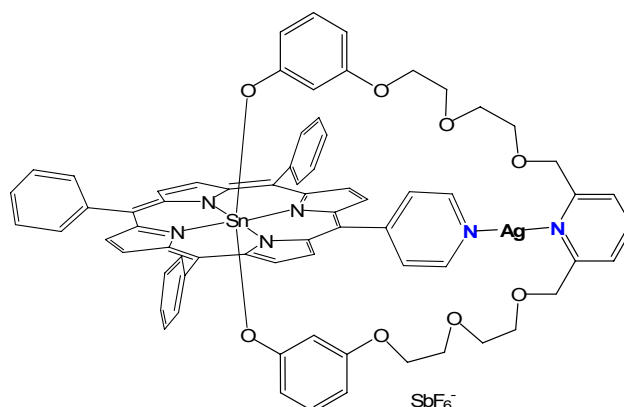
$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) 67,0 ( $\text{C}_q$ ), 69,9 ( $\text{C}_r$ ), 70,92 ( $\text{C}_v$ ), 70,96 ( $\text{C}_u$ ), 71,05 ( $\text{C}_s$ ), 71,14 ( $\text{C}_t$ ), 74,6 ( $\text{C}_w$ ), 103,7 ( $\text{C}_m$ ), 104,4 ( $\text{C}_p$ ), 110,5 ( $\text{C}_n$ ), 119,7 ( $\text{C}_{j2}$ ), 120,7 ( $\text{C}_x$ ), 123,5 ( $\text{C}_{e2}$ ), 127,6 ( $\text{C}_o$ ), 128,0 ( $\text{C}_{b,g}$ ), 129,6 ( $\text{C}_{a,h}$ ), 130,3 ( $\text{C}_l$ ), 133,0 ( $\text{C}_j$ ), 133,9 ( $\text{C}_{d,e}$ ), 134,1 ( $\text{C}_i$ ), 135,7 ( $\text{C}_{c,f}$ ), 138,2 ( $\text{C}_y$ ), 141,5 ( $\text{C}_{e3}$ ), 147,1 ( $\text{C}_{e3,e1}$ ), 148,4 ( $\text{C}_{j1}$ ), 149,3 ( $\text{C}_k$ ), 149,7 ( $\text{C}_{j3}$ ), 157,0 ( $\text{C}_{m2}$ ), 158,9 ( $\text{C}_{m1}$ ), 159,3 ( $\text{C}_{w1}$ ).

$\text{UV-VIS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $3,2 \cdot 10^5$ ), 560 ( $2,1 \cdot 10^4$ ), 600 ( $1,0 \cdot 10^4$ ).

$\text{Masse}$  (MALDI TOF) 1319,43 (calculé pour  $[\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Sn}]^+$  1319,39).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de *n*-hexane dans une solution de toluène.

### [MonoPySnTriGly – Ag]<sup>+</sup> :



A une solution de MonoPySn(TriGly) (15,5 mg, 0,0117 mmol, 1 éq) est ajouté sous argon une solution d'hexafluoroantimonate d'argent de concentration  $2,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  (5,4 ml, 0,0117 mmol, 1 éq) dans l'acétonitrile sec. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 1h15. Après évaporation du solvant, le résidu violet est séché sous vide pour donner lieu à une poudre violette métallique (19,4 mg, 99 %).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25°C) δ (ppm) 1.17 (t, 2H, H<sub>m</sub>, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz), 1.48 (ddd, 2H, H<sub>n</sub>, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J=2.1 Hz, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz), 3.17 (t, 4H, H<sub>q</sub>, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz), 3.44 (m, 4H, H<sub>r</sub>), 3.60 (m, 4H, H<sub>s</sub>), 3.68 (m, 4H, H<sub>t</sub>), 3.80 (m, 4H, H<sub>u</sub>), 3.83 (m, 4H, H<sub>v</sub>), 4.79 (s, 4H, H<sub>w</sub>), 5.30 (ddd, 2H, H<sub>p</sub>, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz), 5.51 (t, 2H, H<sub>o</sub>, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.46 (d, 2H, H<sub>x</sub>, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 7.86-7.95 (m, 10H, H<sub>a,b,g,h</sub> and H<sub>y</sub>), 8.23-8.25 (m, 6H, H<sub>f</sub> and H<sub>L</sub>), 8.36 (m, 2H, H<sub>c</sub>), 8.96 (d, 2H, H<sub>j</sub>, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 16.8 Hz), 9.11 (d, 2H, H<sub>i</sub>, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 16.7 Hz), 9.15 (dd, 2H, H<sub>k</sub>, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 9.22 (d, 2H, H<sub>e</sub>, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 17.4 Hz), 9.28 (d, 2H, H<sub>d</sub>, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 17.2 Hz).

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ max (nm) (ε) 425, 560, 600.

Masse (ESI MS) 1425.37 (calculé pour [C<sub>74</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>SnAg]<sup>+</sup> 1425.29).

### Réaction de MonoPySn(TriGly) avec différents équivalents de AgOTf :

Une solution stock de MonoPySn(Trigly) (16,5mg, 0,0125mmol) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé (5,5ml) est préparée. 1ml (3mg,  $2,27 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1éq) de cette solution est introduit dans 5 ballons. Une solution **B** de triflate d'argent (13.6mg, 0.0529mmol) dans CH<sub>3</sub>CN anhydre (11.6ml) est préparée. Aux 5 solutions de MonoPySn(TriGly) sont additionnés respectivement 0.25ml de B ( $1,135 \cdot 10^{-3}$  mmol, 0.5éq) et 0.75ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre, 0.5ml de B ( $2,27 \cdot 10^{-3}$  mmol, 1éq) et 0.5ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre, 1.0ml de B ( $4,54 \cdot 10^{-3}$  mmol, 2éq) et 1.5ml de B ( $6,81 \cdot 10^{-3}$  mmol,

3éq). Les 5 solutions résultantes sont agitées à température ambiante pendant 2h. Après évaporation du solvant, les 5 résidus sont redissouts dans 0,5ml de CD<sub>3</sub>CN.

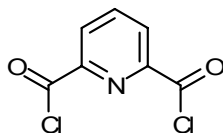
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz, 25°C) δ (ppm) : Les déplacements chimiques des différents protons sont repertoriés en fonction du nombre d'équivalents d'Ag<sup>+</sup> ajoutés dans le tableau suivant.

<b>H</b>	<b>a,b,g,h</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>i</b>	<b>J</b>	<b>k</b>	<b>L</b>
<b>0éq</b>	7,86	8,17-8,19	9,10	9,10	8,17-8,19	9,12	9,09	9,04	8,13
<b>0,5éq</b>	7,89	8,28	9,20	9,16	8,20-8,22	9,10-9,12	9,01	9,10-9,12	8,20-8,22
<b>1,0éq</b>	7,86-7,95	8,36	9,28	9,22	8,23-8,25	9,11	8,96	9,15	8,23-8,25
<b>2,0éq</b>	7,87-8,00	8,40	9,31	9,24	8,25-8,27	9,10	8,94	9,18	8,25-8,27
<b>3,0éq</b>	7,87-8,01	8,40	9,31	9,24	8,25-8,28	9,10	8,94	9,18	8,25-8,28

<b>H</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>o</b>	<b>p</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>s</b>	<b>t</b>	<b>u</b>	<b>v</b>	<b>w</b>	<b>x</b>	<b>y</b>
<b>0éq</b>	1,21	1,41	5,50	5,33	3,12	3,41	3,49	3,55	3,62	3,67	4,58	7,21	7,36
<b>0,5éq</b>	1,19	1,45	5,50	5,31	3,14	3,43	3,55	3,62	3,71	3,75	4,69	7,35	7,65
<b>1,0éq</b>	1,17	1,48	5,51	5,30	3,17	3,44	3,60	3,68	3,80	3,83	4,79	7,46	7,86-7,95
<b>2,0éq</b>	1,17	1,49	5,51	5,30	3,18	3,45	3,62	3,71	3,84	3,86	4,84	7,52	7,87-8,00
<b>3,0éq</b>	1,16	1,49	5,51	5,30	3,18	3,45	3,62	3,71	3,84	3,86	4,84	7,52	7,87-8,01

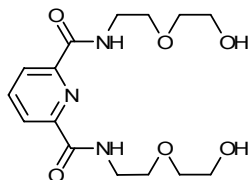
## Synthèse de l'anse DiAmide

### Produit 15 : Chlorure de pyridine 2,6-dicarboxyl :



Une suspension d'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (5,0 g, 30 mmol, 1 éq) dans le chlorure de thionyle (50 ml, 685 mmol, 23 éq) est chauffée à reflux sous argon pendant 7h. Puis le chlorure de thionyle est évaporé. Le produit est séché pendant la nuit sous vide. Une poudre beige est obtenue (6,1 g, 100 %).

### Produit 16 :



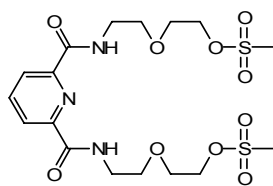
A une solution de 2-(2-aminoéthoxy)éthanol (2,1 g, 20,0 mmol, 2 éq) dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé refroidie dans un bain de glace est ajoutée de la triéthylamine (3,0 ml, 21,6 mmol, 2,2 éq) sous argon à 0°C. Une solution de **15** (2,0 g, 9,8 mmol, 1 éq) dans 350 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé est additionnée à la solution précédente via canule sous argon à 0°C. L'agitation est continuée à température ambiante pendant 18h. Après évaporation de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant dichlorométhane / méthanol (0 à 10 %). Une huile incolore est obtenue (2,4 g, 72 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 2,57 (br s, 2H, OH) 3,60-3,79 (m, 16H, CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>N), 7,95 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,27 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,82 (br s, 2H, NH)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 39,3 (CH<sub>2</sub>N) 61,5 (CH<sub>2</sub>O) 69,9 (CH<sub>2</sub>O) 72,1 (CH<sub>2</sub>O) 124,7 (CH<sub>Py</sub>) 138,7 (CH<sub>Py</sub>) 148,7 (C<sub>Py</sub>) 163,8 (C<sub>carbonyl</sub>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O % C=50,09 H=6,97 N=11,69 ; Mesurée % C=50,01 H=7,29 N=11,94.

### Produit 17 :



A une solution de **16** (1,50 g, 4,4 mmol, 1 éq) dans 300 ml de THF anhydre distillé sont additionnés successivement de la triéthylamine distillé (2,0 ml, 14,5 mmol, 3,3 éq) sous argon et du chlorure de mésyle (1,05 ml, 13,5 mmol, 3 éq). L'agitation est continuée à température ambiante pendant 5h. Après évaporation du THF, le solide jaune pâle résultant est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 ml) et lavé avec de l'eau (3x200 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile jaune obtenue est séchée sous vide et recristallisée avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / cyclohexane (15 ml/10 ml). Une poudre blanche est obtenue (1,58 g, 72 %)

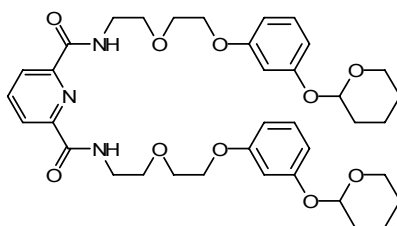
$^1\text{H RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,04 (s, 6H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,70-3,78 (m, 12H, CH<sub>2</sub>N et CH<sub>2</sub>O), 4,38-4,41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 8,00 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,34 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,37 (br s, 2H, NH).

$^{13}\text{C RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 37,8 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) 39,4 (CH<sub>2</sub>N) 68,7 (CH<sub>2</sub>O) 69,1 (CH<sub>2</sub>O) 70,0 (CH<sub>2</sub>O) 125,0 (CH<sub>Py</sub>) 138,7 (CH<sub>Py</sub>) 148,8 (C<sub>Py</sub>) 163,8 (C<sub>carbonyl</sub>).

*Anal.*: Calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>·0,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=38,88, H=5,18, N=7,78 ; Mesurée % C=38,86, H=5,48, N=7,92.

*Point de Fusion* : 95°C

### Produit 18 :



A une solution dégazée de 3-(cyclohexyloxy)phénol **4** (426 mg, 2,22 mmol, 2,2 éq) dans 60 ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre est additionné sous flux d'argon du carbonate de césium (798 mg, 2,26 mmol, 2,3 éq). La solution est agitée à température ambiante pendant 2h. Une solution dégazée de **17** (500 mg, 1,00 mmol, 1 éq) dans 60 ml de CH<sub>3</sub>CN est ensuite additionnée à la solution précédente via canule sous argon. La solution est chauffée à reflux pendant 72h.

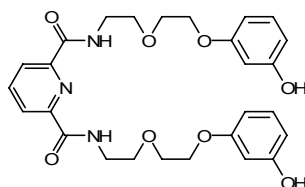
Après filtration et évaporation de CH<sub>3</sub>CN, le résidu violet est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 ml) et lavé avec de l'eau (2x100 ml) puis une solution saturée de NaCl (100 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile orange obtenue est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant dichlorométhane/méthanol (0 à 2%). Une huile incolore est obtenue (549 mg, 79 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,54-1,98 (m, 12H, CH<sub>THP</sub>), 3,51-4,08 (m, 18H, CH<sub>2</sub>O<sub>THP</sub> et CH<sub>2</sub>O), 5,32 (t, 2H, CH<sub>THP</sub>, <sup>3</sup>J = 3,2 Hz), 6,48 (dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz), 6,59 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 6,63 (dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz), 7,10 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz), 7,98 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz), 8,31 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz), 8,52 (t, 2H, NH, <sup>3</sup>J = 5,6 Hz)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 18,7 (CH<sub>2</sub>), 25,1 (CH<sub>2</sub>), 30,2 (CH<sub>2</sub>), 39,2 (CH<sub>2</sub>), 61,9 (CH<sub>2</sub>), 67,3 (CH<sub>2</sub>), 69,2 (CH<sub>2</sub>), 69,9 (CH<sub>2</sub>), 96,2 (CH), 103,3 (CH), 107,6 (CH), 109,0 (CH), 124,8 (CH), 129,7 (CH), 138,7 (CH), 148,7 (C<sub>quat</sub>), 158,1 (C<sub>quat</sub>), 159,4 (C<sub>quat</sub>), 163,5 (C<sub>quat</sub>)

Anal.: Calculée pour C<sub>37</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·0,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> % C=61,12, H=6,52, N=5,70 ; Mesurée % C=61,06, H=6,87, N=5,81.

### Produit 19 :



Une solution de **18** (253 mg, 0,37 mmol, 1 éq) dans 75 ml de méthanol en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 37 % (30 gouttes) est agitée pendant 24h. La solution est ensuite basifiée à l'aide de NaHCO<sub>3</sub> solide. Après évaporation du méthanol, le résidu solide est extrait à l'aide d'un montage de Soxhlet contenant 150 ml d'éther pendant 24h. Après évaporation de Et<sub>2</sub>O, une huile incolore est obtenue. Après lavage à l'hexane et séchage sous vide une poudre blanche est obtenue (160 mg, 75 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 3,52-3,95 (m, 16H, CH<sub>2</sub>N et CH<sub>2</sub>O), 6,31 (dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 2,0 Hz), 6,42 (dd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 2,0 Hz), 6,48 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>4</sup>J = 2,2 Hz), 7,02 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz), 7,96 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,29 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,76 (t, 2H, NH, <sup>3</sup>J = 5,9 Hz).

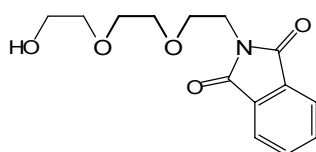
$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 39,5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) 67,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 69,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 70,1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 102,9 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 105,4 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 108,9 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 124,9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ) 130,1 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 138,8 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ) 148,7 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ) 159,3 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ) 157,3 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ) 164,1 ( $\text{C}_{\text{carbonyl}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  % C=59,61, H=6,07, N=7,72 ; Mesurée % C=59,54, H=6,27, N=7,47.

*Point de fusion* : 63-65°C

## Synthèse de l'anse TriAmide

### Produit 20 :



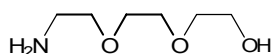
A une solution de 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol (10,32 g, 61,2 mmol, 1 eq) dans 100 ml de DMF sur tamis est ajouté sous argon le phthalimide de potassium (12,6 g, 68,0 mmol, 1,1 éq). La solution résultante est chauffée à 110°C pendant 6h laissant place à une solution jaune trouble. Après refroidissement de la solution dans un bain de glace, le précipité obtenu est filtré et lavé avec 100 ml de  $\text{Et}_2\text{O}$ . Les filtrats sont regroupés et laissés au repos pendant une nuit. La solution est filtrée à nouveau puis évaporée à sec. L'huile jaune obtenue est purifiée par chromatographie (silice, éluant acétate d'éthyle) pour obtenir après 24h de séchage sous vide une poudre blanche (13,6 g, 80 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 2,41 (br s, 1H, OH), 3,51-3,53 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,57-3,66 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,74 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J} = 5,7$  Hz), 3,90 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3\text{J} = 5,6$  Hz), 7,70 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{Phth}}$ ,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz,  $^4\text{J} = 3,1$  Hz), 7,84 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{Phth}}$ ,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz,  $^4\text{J} = 3,1$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 37,2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 61,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 67,9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 123,3 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 132,1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 134,0 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 168,4 ( $\text{C}_{\text{carbonyl}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$  % C=60,21, H=6,14, N=5,02; Mesurée % C=60,48, H=6,33, N=4,95.

*Point de fusion* : 47-49°C

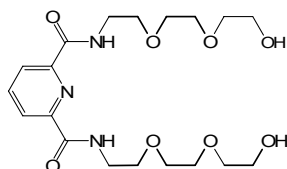
**Produit 21 :**

A une suspension de **20** (2,40 g, 8,6 mmol, 1 éq) dans 30 ml d'éthanol est additionnée de l'hydrazine hydratée à 98 % (0,45 ml, 8,6 mmol, 1 éq). La solution est chauffée à reflux pendant 15h. Après refroidissement de la solution, une solution d'HCl 1 M (9 ml) est additionnée. La solution est à nouveau chauffée à reflux pendant 4h. Après évaporation à sec de la solution, une pâte jaune pâle est obtenue. 50 ml d'eau sont ajoutés et le précipité est filtré. La phase aqueuse obtenue est basifiée jusqu'à pH 12 avec une solution de NaOH à 10 % (30 ml). La phase aqueuse résultante est évaporée à sec et le résidu est lavé avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis filtré. L'huile jaune obtenue est purifiée par distillation sous pression réduite pour donner lieu à une huile incolore (0,82 g, 64 %).

*<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C)* δ (ppm) 2,86 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N, <sup>3</sup>J = 5,0 Hz), 3,51-3,70 (m, 10H, CH<sub>2</sub>O).

*<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)* δ (ppm) 41,4 (CH<sub>2</sub>N), 61,5 (CH<sub>2</sub>O), 70,1 (CH<sub>2</sub>O), 70,3 (CH<sub>2</sub>O), 72,7 (CH<sub>2</sub>O), 72,9 (CH<sub>2</sub>O).

*Anal. :* Calculée pour C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>·2,2H<sub>2</sub>O % C=38,14, H=10,28, N=7,41; Mesurée % C=38,26, H=10,51, N=7,05.

**Produit 22 :**

A une solution de **21** (1,17 g, 7,84 mmol, 2 éq) dans 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé anhydre à 0°C est additionné de la triéthylamine distillé (1,2 ml, 8,84 mmol, 2,2 éq). Une solution de **15** (0,80 g, 3,92 mmol, 1 éq) dans 90 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé est additionnée à la solution précédente à 0°C via canule. L'agitation est continuée pendant 44h à température ambiante. Après évaporation, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant dichlorométhane / méthanol (0 à 10 %). Une huile incolore est obtenue (1,25 g, 75 %).

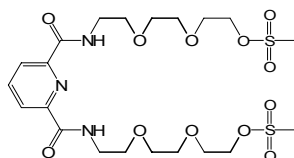
*<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C)* δ (ppm) 3,59-3,74 (m, 24H, CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>N), 7,98 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,30 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz), 9,11 (br s, 2H, NH).



$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 39,5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 61,4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72,7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 124,7 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 138,6 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 148,8 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 164,1 ( $\text{C}_{\text{carbonyl}}$ ).

*Anal.* : Calculée pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  % C=48,98, H=7,52, N=9,02 ; Mesurée % C=49,05, H=7,23, N=9,00.

### Produit 23 :



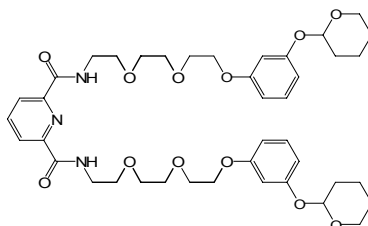
A une solution de **22** (0,80 g, 1,86 mmol, 1 éq) dans 120 ml de THF distillé sous argon sont additionnés successivement la triéthylamine distillée (1,0 ml, 7,32 mmol, 3,9 éq) et une solution de chlorure de mésyle (0,5 ml, 6,21 mmol, 3,3 éq) dans 60 ml de THF via canule en 15 minutes. La solution est agitée à température ambiante pendant 45h. Après évaporation du THF, la pâte beige est reprise dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (170 ml) et lavé avec de l'eau (3x130 ml). La phase organique est séchée avec  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. L'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant dichlorométhane / méthanol (0 à 10 %). Une huile incolore est obtenue (0,80 g, 74 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,04 (s, 6H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 3,65-3,76 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,33-4,36 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 8,01 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,33 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,52 (br s, 2H, NH).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 37,6 ( $\text{CH}_3$ ), 39,4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 68,9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,0 (2x $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 124,9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 138,8 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 148,8 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 163,8 ( $\text{C}_{\text{carbonyl}}$ ).

*Anal.* : Calculée pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  % C=41,75, H=6,13, N=6,96; Mesurée % C=41,72, H=6,21, N=7,12.

### Produit 24 :



A une solution dégazée de 3-(cyclohexyloxy)phénol **4** (438 mg, 2,26 mmol, 2,3 éq) dans 60 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre est additionnée du carbonate de césium (810 mg, 2,30 mmol,

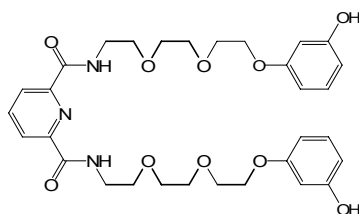
2,4 éq) sous flux d'argon. La solution est agitée à température ambiante pendant 3h30 pour donner lieu à une suspension blanchâtre. Une solution de **23** (566 mg, 0,97 mmol, 1 éq) dans 75 ml de CH<sub>3</sub>CN anhydre est ensuite additionnée via canule sous argon en 30 minutes. Après 65h de reflux, la solution est rouge avec un précipité beige. Après filtration et évaporation de CH<sub>3</sub>CN, le résidu est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 ml) et lavé avec de l'eau (3x100 ml) puis une solution saturée de NaCl (150 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. L'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur alumine avec un mélange de solvant dichlorométhane / méthanol (0 à 3 %). Une huile incolore est obtenue (478 mg, 63 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,56-2,03 (m, 12H, CH<sub>2</sub>THP), 3,55-4,08 (m, 24H, CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>N), 5,36 (t, 2H, CH<sub>THP</sub>, <sup>3</sup>J = 3,2 Hz), 6,47 (ddd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,4 Hz, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz, <sup>4</sup>J = 0,8 Hz), 6,57 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 2,3 Hz), 6,63 (ddd, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz, <sup>4</sup>J = 0,7 Hz), 7,11 (t, 2H, CH<sub>res</sub>, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz), 7,96 (t, 1H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,29 (d, 2H, CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 8,62 (br s, 2H, NH).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) 18,8 (CH<sub>2</sub> THP), 25,2 (CH<sub>2</sub> THP), 30,3 (CH<sub>2</sub> THP), 39,5 (CH<sub>2</sub>N), 62,0 (CH<sub>2</sub>O), 67,2 (CH<sub>2</sub>O), 69,6 (CH<sub>2</sub>O), 70,0 (CH<sub>2</sub>O) 70,1 (CH<sub>2</sub>O) 70,7 (CH<sub>2</sub>O), 96,4 (CH<sub>THP</sub>) 103,3 (CH<sub>res</sub>), 107,6 (CH<sub>res</sub>) 109,0 (CH<sub>res</sub>) 124,8 (CH<sub>Py</sub>) 129,7 (CH<sub>res</sub>) 138,6 (CH<sub>Py</sub>) 148,8 (C<sub>Py</sub>) 158,2 (C<sub>res</sub>) 159,6 (C<sub>res</sub>) 163,8 (C<sub>carbonyl</sub>).

Anal. : Calculée pour C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>·H<sub>2</sub>O % C=61,51, H=7,26, N=5,25; Mesurée % C=61,85, H=7,60, N=5,21.

### Produit 25 :



Une solution de **24** (392 mg, 0,50 mmol) dans 80 ml de méthanol analytique en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 37% (1 ml) est agitée à température ambiante pendant 3h. La solution est alors basifiée avec du NaHCO<sub>3</sub> solide pour atteindre un pH de 7. Après évaporation du méthanol, le résidu blanc obtenu est extrait à l'aide d'un appareil de Soxhlet contenant 300 ml de Et<sub>2</sub>O pendant 3,5 jours. Après évaporation de Et<sub>2</sub>O, une huile incolore est obtenue (188 mg, 61 %)

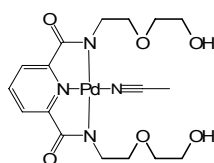
$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,62-3,79 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,97-4,01 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,34 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz,  $^4\text{J} = 2,1$  Hz), 6,40 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,3$  Hz), 6,45 (dd, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz,  $^4\text{J} = 2,0$  Hz), 7,02 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz), 7,95 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,28 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 9,00 (br s, 2H, NH).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 39,6 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) 67,0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 69,6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 69,8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 69,9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 102,7 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 106,3 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 108,7 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 125,0 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ) 130,1 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ) 138,9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ) 148,7 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ) 157,4 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ) 159,6 ( $\text{C}_{\text{res}}$ ) 164,4 ( $\text{C}_{\text{carbonyl}}$ ).

*Anal.*: Calculée pour  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_{10}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  % C=59,74, H=6,42, N=6,75 ; Mesurée % C=59,77, H=6,32, N=6,35.

## Synthèse des complexes de Palladium

### Produit 26 :



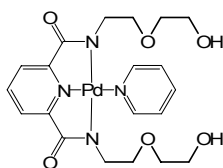
L'acétate de palladium (54,3 mg, 0,242 mmol, 1,1 éq) est additionné à une solution de **16** (74,9 mg, 0,219 mmol, 1 éq) dans 25 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$  sec sous argon. La solution est limpide et de couleur orange. L'agitation est continuée à température ambiante pendant 25h. Un précipité jaune s'est formé. Ce précipité est filtré et séché sous vide (55,4 mg, 52 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,96 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 3,44 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3\text{J} = 6,1$  Hz), 3,57 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,59 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,11 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8\text{Hz}$ )

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) 47,3 ( $\text{CH}_2$ ), 62,5 ( $\text{CH}_2$ ), 72,1 ( $\text{CH}_2$ ), 73,8 ( $\text{CH}_2$ ), 125,7 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 153,7 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 170,9 ( $\text{C}=\text{O}$ )

*Anal.* : en cours

### Produit 27 :

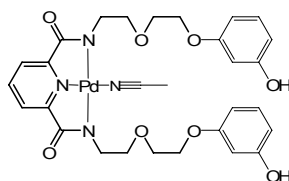


Quelques milligrammes du produit précédent sont dissout dans 1 ml de pyridine et cristallisés par diffusion de vapeurs d'éther. Les cristaux obtenus ne permettent pas de résolution structurale.

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,07 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 5,9$  Hz), 3,28 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 5,7$  Hz), 3,40 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 4,4$  Hz), 3,54 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 4,4$  Hz), 7,68 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$  anse,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 7,73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 8,11 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 8,19 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$  anse,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 9,06 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ )

Anal : en cours

### Produit 28 :

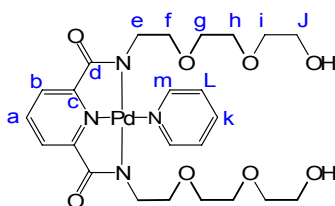


L'acétate de palladium (11,6 mg, 0,052 mmol, 1,3 éq) est additionné à une solution de **19** (21,7 mg, 0,041 mmol, 1 éq) dans 10 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$  sec sous argon. La solution jaune limpide est agitée à température ambiante pendant 21h30. Un précipité jaune se forme alors. Après filtration, la poudre jaune obtenue est séchée sous vide (15,2 mg, 55 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,44-3,51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,59-3,62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,75-3,79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,06-4,10 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,33-6,41 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6,48 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz), 7,03 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,4$  Hz), 7,57 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,6$  Hz), 8,09 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz).

Anal : en cours

### Produit 29 :



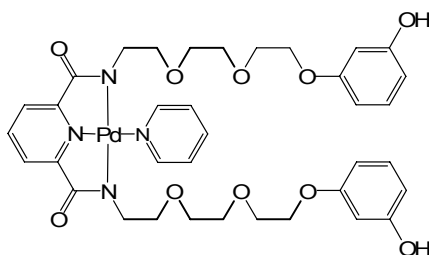
L'acétate de palladium (33,4 mg, 0,0149 mmol, 1,2 éq) est additionné à une solution de **22** (54,4 mg, 0,127 mmol, 1 éq) dans 15 ml de CH<sub>3</sub>CN sec sous argon. Pour solubiliser tout le palladium, 5 ml de CH<sub>3</sub>CN sec sont ajoutés. La solution limpide orange est alors agitée à température ambiante pendant 24h. Aucun précipité ne se forme. La solution est évaporée et une huile jaune est obtenue. L'huile est reprise dans 3 ml de pyridine et cristallisé par diffusion de vapeur d'éther. Les cristaux jaunes obtenus sont filtrés et séchés sous vide (27 mg, 35%).

<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ (ppm) 3,06 (t, 4H, CH<sub>2</sub><sub>e</sub>, <sup>3</sup>J = 6,1 Hz), 3,32 (t, 4H, CH<sub>2</sub><sub>f</sub>, <sup>3</sup>J = 6,1 Hz), 3,46 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>g</sub>), 3,54 (m, 8H, CH<sub>2</sub><sub>h</sub> et <sub>i</sub>), 3,63 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>j</sub>), 7,69 (d, 2H, CH<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz), 7,73 (m, 2H, CH<sub>L</sub>), 8,10 (tt, 1H, CH<sub>k</sub>, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J = 1,6 Hz), 8,18 (t, 1H, CH<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz), 9,10 (dt, 2H, CH<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J = 4,9 Hz, <sup>4</sup>J = 1,5 Hz).

<sup>13</sup>C RMN (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 100 MHz) δ (ppm) 46,3 (e), 62,3 (j), 71,1 (g), 71,2 (h), 71,3 (f), 73,5 (i), 125,3 (b), 127,6 (L), 142,3 (a), 142,6 (k), 153,9 (m), 154,2 (c), 172,3 (d).

Anal : en cours

### Produit 30 :



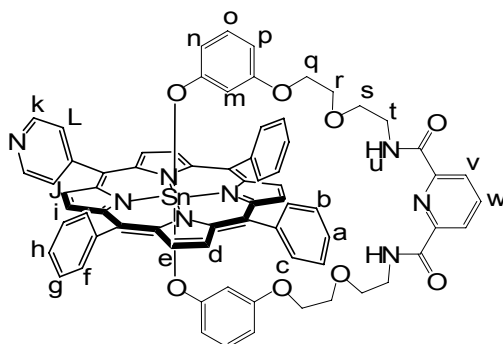
L'acétate de palladium (31,4 mg, 0,140 mmol, 1,1 éq) est additionné à une solution de **25** (75,0 mg, 0,122 mmol, 1 éq) dans 60 ml de CH<sub>3</sub>CN sec sous argon. La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 18h. La solution jaune obtenue est évaporée. Après recristallisation à chaud dans CH<sub>3</sub>CN, la solution jaune est filtrée à chaud puis évaporée. L'huile jaune est dissoute dans 4 ml de pyridine et précipité par diffusion de vapeurs d'éther (40 ml). Un solide brun précipite au fond du ballon qui est éliminé par filtration. Le filtrat est évaporé pour donner lieu à une huile jaune (43,4 mg, 45 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 3,09 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz), 3,34 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz), 3,45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,31 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^4\text{J} = 2,2$  Hz), 6,39 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7,08 (t, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz), 7,67 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7,73 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py anse}}$ ,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz), 8,04 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 8,18 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Py anse}}$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 9,13 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Py}}$ ).

Anal. : en cours

## Synthèse des portails moléculaires basés sur un site monodentate et un site tridentate

**MonoPySn(DiAmide) :**



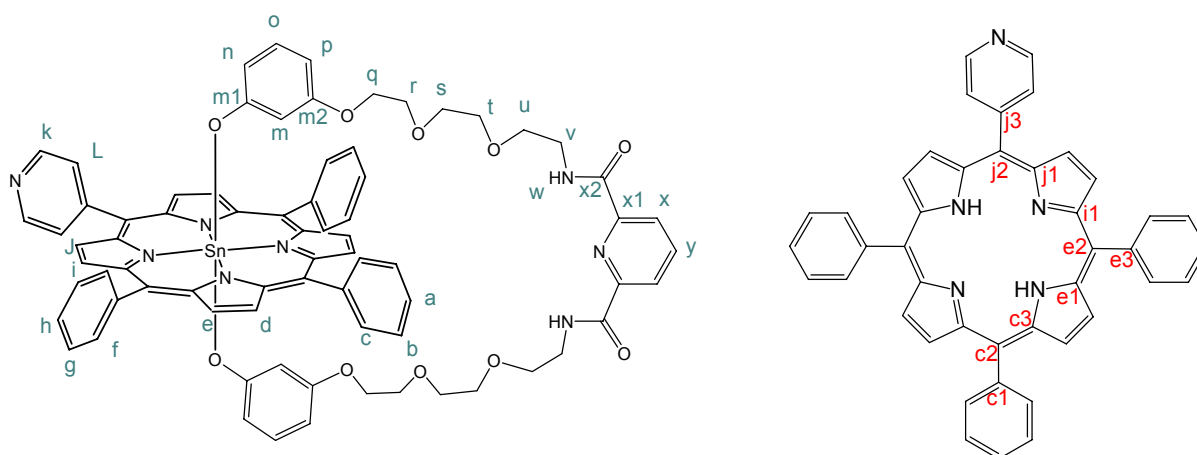
Une solution de **19** (27,2 mg, 0,052 mmol, 1,1 éq) dans 45 ml de  $\text{CHCl}_3$  sec est additionnée via canule sous argon goutte à goutte à une solution de  $\text{MonoPySn}(\text{OH})_2$  (35,7 mg, 0,045 mmol, 1 éq) dans 30 ml de  $\text{CHCl}_3$  sec. La solution résultante est agitée à température ambiante pendant 26 jours. Après évaporation du solvant, le résidu est recristallisé avec un mélange de solvant toluène/*n*-hexane (40 ml/120 ml) pour obtenir une poudre bordeaux (30,2 mg, 52 %).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,20 (t, 2H,  $\text{H}_m$ ,  $^3\text{J} = 2,3$  Hz), 1,56 (dd, 2H,  $\text{H}_n$ ,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz,  $^4\text{J} = 2,3$  Hz), 3,15 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 4,7$  Hz), 3,49-3,53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,69-3,73 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 5,40 (dd, 2H,  $\text{H}_p$ ,  $^3\text{J} = 8,1$  Hz,  $^4\text{J} = 2,3$  Hz), 5,56 (t, 2H,  $\text{H}_o$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz), 7,83-7,90 (m, 9H,  $\text{H}_{a,b,g,h}$ ), 8,17-8,30 (m, 11H,  $\text{H}_{c,f,l,y}$ ), 8,48 (d, 2H,  $\text{H}_v$ ,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz), 9,07-9,25 (m, 10H,  $\text{H}_{d,e,l,j,k}$ )

UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 425 ( $3,3 \cdot 10^5$ ), 561 ( $2,5 \cdot 10^4$ ), 600 ( $1,4 \cdot 10^5$ ).

Masse (MALDI TOF) 1257,29 (calculé pour  $[\text{M}-\text{H}]^+$  1257,32)

### MonoPySn(TriAmide) :



Une solution de **25** (35,3 mg, 0,057 mmol, 1,1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (40 ml) est additionnée via canule sous argon goutte à goutte à une solution de  $\text{MonoPySn}(\text{OH})_2$  (40,1 mg, 0,052 mmol, 1 éq) dans  $\text{CHCl}_3$  sec (30 ml). La solution est agitée à température ambiante pendant 14 jours. L'évolution de la réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Après évaporation du solvant, le résidu est recristallisé avec un mélange de solvant toluène/pentane (12 ml/60 ml) pour obtenir une poudre violette bordeaux (63,9 mg, 91 %).

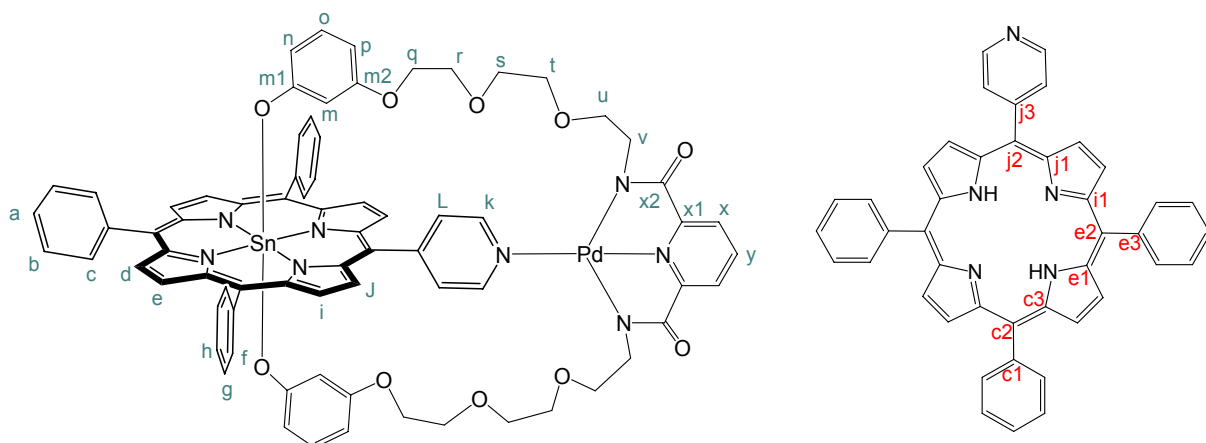
$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25°C)  $\delta$  (ppm) 1,26 (t, 2H,  $\text{H}_m$ ,  $^4\text{J} = 2,3$  Hz), 1,55 (dd, 2H,  $\text{H}_n$ ,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz,  $^4\text{J} = 2,1$  Hz), 3,20 (t, 4H,  $\text{H}_q$ ,  $^3\text{J} = 4,5$  Hz), 3,51 (t, 4H,  $\text{H}_r$ ,  $^3\text{J} = 4,6$  Hz), 3,56 (m, 4H,  $\text{H}_v$ ), 3,67-3,71 (m, 12H,  $\text{H}_s$ ,  $\text{H}_t$ ,  $\text{H}_u$ ), 5,35 (dd, 2H,  $\text{H}_p$ ,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz,  $^4\text{J} = 2,4$  Hz), 5,54 (t, 2H,  $\text{H}_o$ ,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz), 7,83-7,92 (m, 9H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_g$  et  $\text{H}_h$ ), 8,09 (t, 1H,  $\text{H}_y$ ,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz), 8,22-8,25 (m, 6H,  $\text{H}_f$  et  $\text{H}_l$ ), 8,37-8,41 (m, 4H,  $\text{H}_x$  et  $\text{H}_c$ ), 9,00 (d, 2H,  $\text{H}_j$ ,  $^3\text{J} = 4,7$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 16,7$  Hz), 9,13 (d, 2H,  $\text{H}_i$ ,  $^3\text{J} = 4,7$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 16,7$  Hz), 9,16 (dd, 2H,  $\text{H}_k$ ,  $^3\text{J} = 4,3$  Hz,  $^4\text{J} = 1,3$  Hz), 9,23 (m, 4H,  $\text{H}_e$  et  $\text{H}_w$ ), 9,30 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 4,8$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{Sn-H}} = 17,3$  Hz).

$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm) 40,0 ( $\text{C}_v$ ), 66,9 ( $\text{C}_q$ ), 69,9 ( $\text{C}_r$ ), 70,4 ( $\text{C}_u$ ), 70,9 ( $\text{C}_t$  et  $\text{C}_s$ ), 103,4 ( $\text{C}_p$ ), 103,8 ( $\text{C}_m$ ), 110,8 ( $\text{C}_n$ ), 118,6 ( $\text{C}_{j3}$ ), 122,4 ( $\text{C}_{e2}$ ), 122,8 ( $\text{C}_{c2}$  et  $\text{C}_{j2}$ ), 125,1 ( $\text{C}_x$ ), 127,1 ( $\text{C}_o$ ), 127,4 ( $\text{C}_a$  et  $\text{C}_h$ ), 128,9 ( $\text{C}_b$  et  $\text{C}_g$ ), 130,1 ( $\text{C}_l$ ), 132,0 ( $\text{C}_j$ ), 133,3 ( $\text{C}_e$ ), 133,4 ( $\text{C}_d$  et  $\text{C}_i$ ), 135,1 ( $\text{C}_{c1}$ ), 135,4 ( $\text{C}_f$ ), 135,5 ( $\text{C}_c$ ), 139,3 ( $\text{C}_y$ ), 140,8 ( $\text{C}_{e3}$ ), 146,5 ( $\text{C}_{j1}$ ), 147,2 ( $\text{C}_{c3}$ ), 147,5 ( $\text{C}_{i1}$ ), 147,9 ( $\text{C}_{e1}$ ), 149,4 ( $\text{C}_{x1}$ ), 149,6 ( $\text{C}_k$ ), 164,2 ( $\text{C}_{x2}$ ).

$\text{UV-VIS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  max (nm) ( $\epsilon$ ) 427 ( $3,9 \cdot 10^5$ ), 561 ( $1,5 \cdot 10^4$ ), 600 ( $0,6 \cdot 10^4$ ).

$\text{Masse (MALDI TOF)}$  1345,61 (calculé pour  $[\text{M-H}]^+$  1345,38).

## MonoPySn(TriAmide)-Pd



Une solution de **30** (10,5 mg, 0,013mmol, 1,1 éq) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé (25 ml) est additionnée via canule sous argon goutte à goutte à une solution de MonoPySn(OH)<sub>2</sub> (9,3 mg, 0,012 mmol, 1 éq) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml). La solution est agitée à température ambiante pendant 4 jours. L'évolution de la réaction est suivie par RMN <sup>1</sup>H. Après évaporation du solvant, une poudre violette est obtenue (16,0 mg, 90 %).

<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz, 25°C) δ (ppm) 1,15 (t, 2H, H<sub>m</sub>, <sup>4</sup>J = 2,5 Hz), 1,48 (dd, 2H, H<sub>n</sub>, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J = 1,7 Hz), 2,66 (m, 4H, H<sub>v</sub>), 3,28 (m, 4H, H<sub>q</sub>), 3,61 (m, 4H, H<sub>r</sub>), 3,68 (m, 4H, H<sub>s</sub>), 3,76 (m, 4H, H<sub>t</sub>), 3,97 (m, 4H, H<sub>u</sub>), 5,31 (m, 2H, H<sub>p</sub>), 5,53 (t, 2H, H<sub>o</sub>, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz), 7,68 (d, 2H, H<sub>x</sub>, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz), 7,80-7,89 (m, 9H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>g</sub> et H<sub>h</sub>), 8,02 (t, 1H, H<sub>y</sub>, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz), 8,24 (m, 4H, H<sub>f</sub>), 8,40-8,43 (m, 4H, H<sub>L</sub> et H<sub>c</sub>), 8,89 (d, 2H, H<sub>I</sub>, <sup>3</sup>J = 5,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 17,0 Hz), 9,12 (d, 2H, H<sub>i</sub>, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 16,5 Hz), 9,28 (d, 2H, H<sub>e</sub>, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 17,5 Hz), 9,32 (d, 2H, H<sub>d</sub>, <sup>3</sup>J = 5,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 17,0 Hz), 9,65 (dd, 2H, H<sub>k</sub>, <sup>3</sup>J = 5,0 Hz, <sup>4</sup>J = 1,5 Hz),

<sup>13</sup>C RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ (ppm) 47,3 (C<sub>v</sub>), 66,5 (C<sub>q</sub>), 69,6 (C<sub>t</sub>), 70,0 (C<sub>r</sub>), 70,8 (C<sub>s</sub>), 70,9 (C<sub>u</sub>), 101,9 (C<sub>p</sub>), 103,9 (C<sub>m</sub>), 110,7 (C<sub>n</sub>), 117,0 (C<sub>e2</sub>), 123,9 (C<sub>x</sub>), 126,4 (C<sub>o</sub>), 127,1 (C<sub>a,h</sub>), 127,5 (C<sub>e2</sub>), 128,5 (C<sub>b,g</sub>), 128,9 (C<sub>e1</sub>), 130,9 (C<sub>j</sub>), 131,2 (C<sub>L</sub>), 132,9 (C<sub>e</sub>), 133,3 (C<sub>d</sub>), 133,4 (C<sub>i</sub>), 133,6 (C<sub>j2</sub>), 134,9 (C<sub>f</sub>), 135,2 (C<sub>c</sub>), 140,6 (C<sub>y</sub>), 140,7 (C<sub>e3</sub>), 146,4 (C<sub>j1</sub>), 147,2 (C<sub>c3</sub>), 147,3 (C<sub>i1</sub>), 148,0 (C<sub>e1</sub>), 151,9 (C<sub>j3</sub>), 152,2 (C<sub>k</sub>), 153,1 (C<sub>x1</sub>), 156,0 (C<sub>m1</sub>), 157,2 (C<sub>m2</sub>).

Masse (MALDI TOF) 1449,26 (calculé pour [M-H]<sup>+</sup> 1449,27).

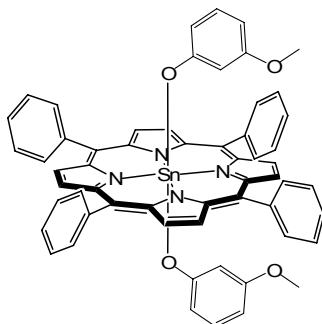


## **Données Cristallographiques**



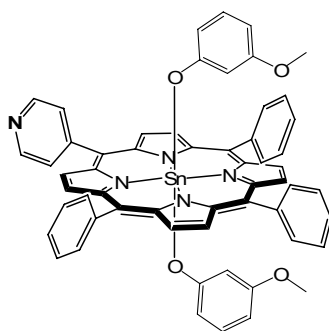
# Données cristallographiques

## TPPSn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>



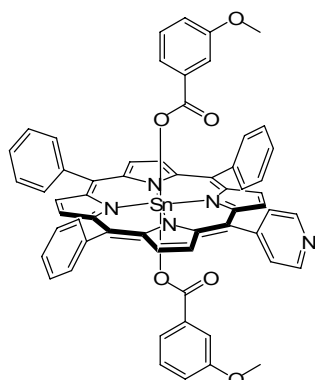
Empirical formula	C <sub>58</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Sn	
Formula weight	977.65	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.1064(15) Å	α = 90°.
	b = 24.374(7) Å	β = 94.580(7)°.
	c = 11.057(3) Å	γ = 90°.
Volume	2177.8(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.491 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.644 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1000	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.03 to 27.51°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 3, -31 ≤ k ≤ 30, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	12436	
Independent reflections	4933 [R(int) = 0.0662]	
Completeness to theta = 27.51°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9872 and 0.9503	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4933 / 0 / 305	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0863	
R indices (all data)	R1 = 0.0898, wR2 = 0.0965	
Largest diff. peak and hole	1.188 and -0.793 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	e531a	

## MonoPySn(méthoxyphénol)<sub>2</sub>



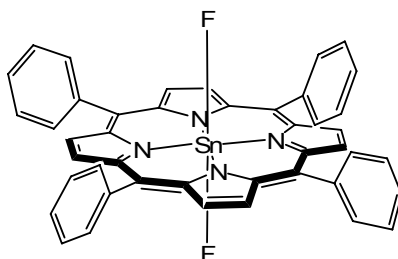
Empirical formula	C <sub>57</sub> H <sub>41</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn	
Formula weight	978.64	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.1031(5) Å	α = 90°.
	b = 24.3383(14) Å	β = 94.753(3)°.
	c = 11.0133(6) Å	γ = 90°.
Volume	2164.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.502 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.649 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1000	
Crystal size	0.17 x 0.16 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.50 to 27.39°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -31 ≤ k ≤ 27, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	13968	
Independent reflections	4817 [R(int) = 0.0731]	
Completeness to theta = 27.39°	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9745 and 0.8977	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4817 / 0 / 306	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0695, wR2 = 0.1599	
R indices (all data)	R1 = 0.1393, wR2 = 0.2032	
Extinction coefficient	0.0081(13)	
Largest diff. peak and hole	1.302 and -1.914 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e1018a	

## MonoPySn(méthoxybenzoate)<sub>2</sub>

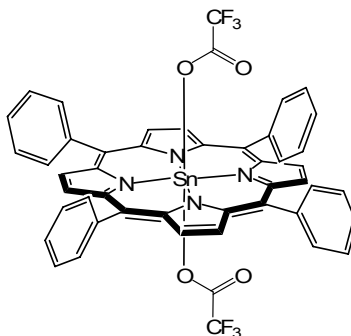


Empirical formula	C <sub>59</sub> H <sub>41</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Sn	
Formula weight	1034.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 10.9418(7) Å	α = 90°.
	b = 18.5509(14) Å	β = 104.022(2)°.
	c = 11.8677(9) Å	γ = 90°.
Volume	2337.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.470 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.608 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1056	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.82 to 30.09°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 15, -26 ≤ k ≤ 26, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	51358	
Independent reflections	6784 [R(int) = 0.0436]	
Completeness to theta = 30.09°	98.6 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9417 and 0.9306	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6784 / 0 / 323	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1527	
R indices (all data)	R1 = 0.0819, wR2 = 0.1670	
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.943 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e978a	

## TPPSnF<sub>2</sub>

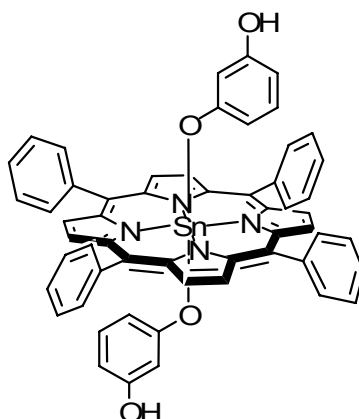


Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> F <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Sn=C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Sn, 4(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)'	
Formula weight	933.61	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.7712(2) Å	α = 86.8510(10)°.
	b = 12.0438(3) Å	β = 74.1180(10)°.
	c = 12.3260(3) Å	γ = 80.6560(10)°.
Volume	1094.82(5) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.416 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.639 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	476	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.41 to 30.05°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	24442	
Independent reflections	6393 [R(int) = 0.0258]	
Completeness to theta = 30.05°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9749 and 0.9507	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6393 / 1 / 288	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.961	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0675	
R indices (all data)	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0691	
Largest diff. peak and hole	0.444 and -0.294 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e731b	

**TPPSn(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>**

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Sn	
Formula weight	957.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.4354(2) Å	α = 104.479(2)°.
	b = 10.5166(2) Å	β = 103.888(2)°.
	c = 12.5859(4) Å	γ = 105.7210(10)°.
Volume	982.24(5) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.619 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.733 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	480	
Crystal size	0.16 x 0.15 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.14 to 27.0°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	8835	
Independent reflections	4133 [R(int) = 0.0303]	
Completeness to theta = 27.00°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9237 and 0.8918	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4133 / 12 / 285	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1529	
R indices (all data)	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1671	
Extinction coefficient	0.035(4)	
Largest diff. peak and hole	1.278 and -1.374 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e730b	

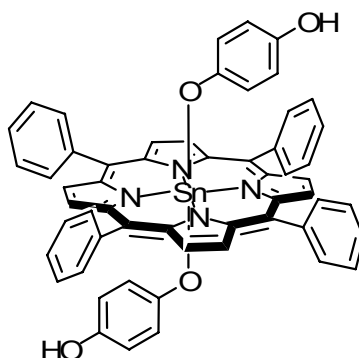
**[TPPSn(Résorcinol)<sub>2</sub>](Résorcinol)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>**



Empirical formula	C <sub>76</sub> H <sub>66</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Sn = 'C <sub>56</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Sn, 2(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ), 2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)'	
Formula weight	1314.02	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.0220(4) Å	α = 95.2410(10)°.
	b = 13.1836(4) Å	β = 101.1710(10)°.
	c = 13.9432(4) Å	γ = 106.1860(10)°.
Volume	1543.82(9) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.413 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.481 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	680	
Crystal size	0.18 x 0.10 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.73 to 27.71°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	14361	
Independent reflections	7126 [R(int) = 0.0294]	
Completeness to theta = 27.71°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9904 and 0.9184	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7126 / 0 / 431	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0875	
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0911	
Largest diff. peak and hole	0.572 and -0.501 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e649b	

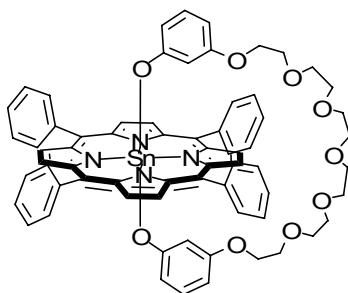


**[TPPSn(Hydroquinone)<sub>2</sub>](THF)<sub>3</sub>**



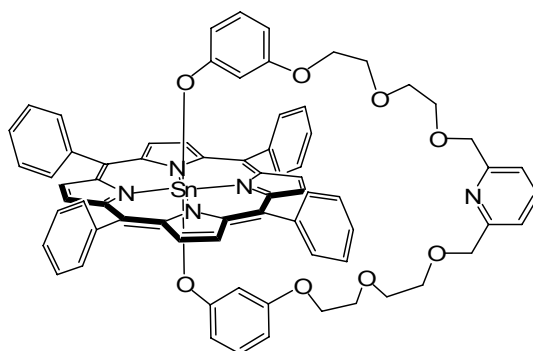
Empirical formula	C <sub>68</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Sn=C <sub>56</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Sn, 3(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)'	
Formula weight	1165.91	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.1968(5) Å	α = 72.170(3)°.
	b = 14.6917(8) Å	β = 77.298(3)°.
	c = 19.8528(11) Å	γ = 86.954(3)°.
Volume	2761.7(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.402 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.524 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1208	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.38 to 27.72°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 8, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	35591	
Independent reflections	12815 [R(int) = 0.0818]	
Completeness to theta = 27.72°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9793 and 0.9692	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12815 / 15 / 675	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1429	
R indices (all data)	R1 = 0.1226, wR2 = 0.1653	
Largest diff. peak and hole	1.661 and -1.204 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e671a	

## TPPSn(HexaGly)



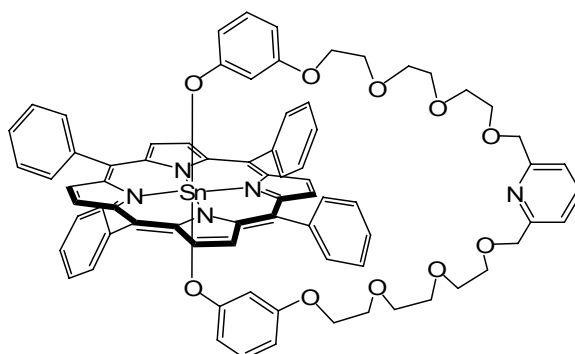
Empirical formula	$C_{143}H_{127}N_8O_{18}Sn_2 = 2(C_{68}H_{60}N_4O_9Sn), C_7 H_7'$	
Formula weight	2482.91	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 13.054(3) \text{ \AA}$ $b = 15.356(3) \text{ \AA}$ $c = 17.510(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 66.82(3)^\circ$ $\beta = 69.99(3)^\circ$ $\gamma = 75.08(3)^\circ$
Volume	3001.1(14) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.374 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.489 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1285	
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.37 to 27.27°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	37566	
Independent reflections	13392 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 27.27°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9807 and 0.9302	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13392 / 20 / 741	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.134	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1590	
R indices (all data)	R1 = 0.0782, wR2 = 0.1715	
Largest diff. peak and hole	1.393 and -1.046 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	e684a	

## TPPSn(DiGly)



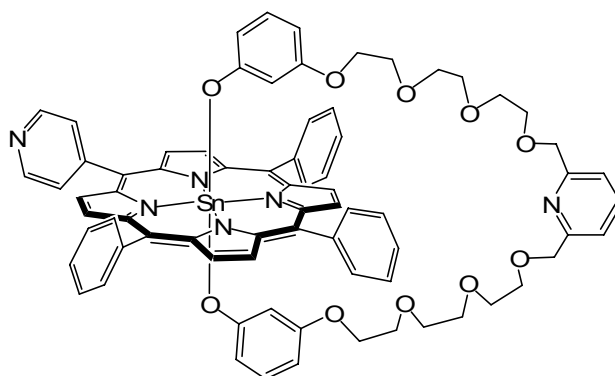
Empirical formula	$C_{289}H_{248}N_{20}O_{32}Sn_4=4(C_{71}H_{59}N_5O_8Sn), C_5H_{12}'$	
Formula weight	4987.83	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 12.5364(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.3928(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 29.3337(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6396.0(6) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.295 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.459 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2578	
Crystal size	0.10 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.14 to 27.49°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 9, -18 \leq k \leq 22, -38 \leq l \leq 36$	
Reflections collected	40054	
Independent reflections	14491 [R(int) = 0.0625]	
Completeness to theta = 27.49°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9819 and 0.9555	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	14491 / 7 / 794	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.002	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1352	
R indices (all data)	R1 = 0.0925, wR2 = 0.1494	
Absolute structure parameter	-0.05(2)	
Largest diff. peak and hole	0.933 and -0.767 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e677a	

## TPPSn(TriGly)



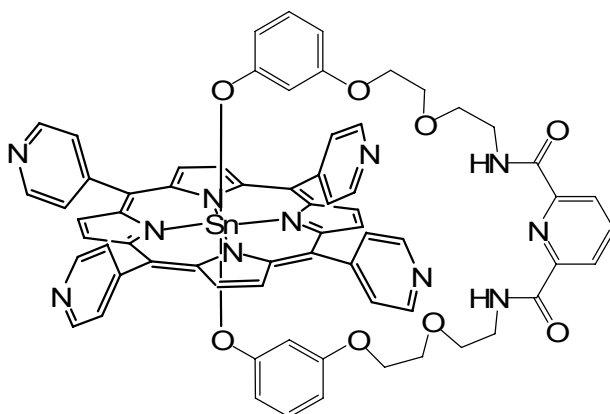
Empirical formula	$C_{75} H_{67} N_5 O_{10} Sn$	
Formula weight	1317.03	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.725(3) \text{ \AA}$ $b = 14.584(3) \text{ \AA}$ $c = 22.158(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 74.778(9)^\circ$ $\beta = 80.195(8)^\circ$ $\gamma = 70.823(8)^\circ$
Volume	$3145.0(12) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.391 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.473 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1364	
Crystal size	$0.10 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.52 \text{ to } 27.60^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 19, -26 \leq l \leq 28$	
Reflections collected	25833	
Independent reflections	14380 [R(int) = 0.0922]	
Completeness to theta = $27.60^\circ$	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9953 and 0.9542	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	14380 / 10 / 720	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.008	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1361, wR2 = 0.3701	
R indices (all data)	R1 = 0.2422, wR2 = 0.4282	
Largest diff. peak and hole	1.886 and $-1.736 \text{ e. \AA}^{-3}$	
Identification code	e538a	

## MonoPySn(TriGly)



Empirical formula	C <sub>74</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Sn	
Formula weight	1318.02	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.6530(6) Å	α = 74.790(9)°.
	b = 14.5219(9) Å	β = 80.042(8)°.
	c = 22.1502(13) Å	γ = 70.823(9)°.
Volume	3109.0(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.408 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.479 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1364	
Crystal size	0.10 x 0.04 x 0.01 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.52 to 27.54°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	36623	
Independent reflections	14084 [R(int) = 0.0491]	
Completeness to theta = 27.54°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9952 and 0.9537	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	14084 / 10 / 708	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0800, wR2 = 0.1998	
R indices (all data)	R1 = 0.1391, wR2 = 0.2446	
Largest diff. peak and hole	1.869 and -1.169 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	e795a	

## TPyPSn(DiAmide)



Empirical formula	$C_{71}H_{63}N_{11}O_9Sn=C_{67}H_{53}N_{11}O_8Sn, 0.5(C_4H_{10}O), 0.5(C_4H_{10}O)'$	
Formula weight	1333.01	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.31840 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 16.2748(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 17.6570(11) \text{ \AA}$	$\beta = 92.902(3)^\circ$ .
	$c = 23.6996(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6801.7(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.302 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.241 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2752	
Crystal size	0.05 x 0.03 x 0.01 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	0.64 to 13.90°.	
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24, -26 \leq k \leq 26, -35 \leq l \leq 35$	
Reflections collected	153124	
Independent reflections	24042 [R(int) = 0.0551]	
Completeness to theta = 13.90°	98.1 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	24042 / 10 / 864	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.107	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0771, wR2 = 0.2210	
R indices (all data)	R1 = 0.0948, wR2 = 0.2503	
Extinction coefficient	0.243(8)	
Largest diff. peak and hole	2.341 and -1.856 e.Å <sup>-3</sup>	
Identification code	s756	

## **Références bibliographiques**





## Références bibliographiques

1. R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22-36.
2. C. Toumey, *Nat Nano*, 2007, **2**, 9-10.
3. V. Balzani, A. Credi, Francisco M. Raymo and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3348-3391.
4. B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and P. Walter, in *Molecular Biology of the Cell*, Garland Science, Taylor and Francis Group, New York, 2002, pp. 775-782.
5. B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and P. Walter, in *Molecular Biology of the Cell*, Garland Science, Taylor and Francis Group, New York, 2002, pp. 949-968.
6. K. Kinbara and T. Aida, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1377-1400.
7. P. D. Boyer, *Nature*, 1999, **402**, 247-249.
8. J. P. Abrahams, A. G. W. Leslie, R. Lutter and J. E. Walker, *Nature*, 1994, **370**, 621-628.
9. H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida and K. Kinosita, *Nature*, 1997, **386**, 299-302.
10. Y. Sambongi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada and M. Futai, *Science*, 1999, **286**, 1722-1724.
11. W. R. Browne and B. L. Feringa, *Nat Nano*, 2006, **1**, 25-35.
12. E. R. Kay, D. A. Leigh and F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 72-191.
13. G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek and J. Michl, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1281-1376.
14. A. H. Flood, R. J. A. Ramirez, W.-Q. Deng, R. P. Muller, W. A. Goddard III and J. F. Stoddart, *Aust. J. Chem.*, 2004, **57**, 301-322.
15. J.-P. Sauvage, ed., *Molecular Machines and Motors*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.
16. Special-Issue, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 409-522.
17. D. J. Cardenas, A. Livoreil and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11980-11981.
18. J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi and J. F. Stoddart, *Science*, 2004, **303**, 1845-1849.
19. M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker and J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3284-3287.
20. M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker and J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1456-1466.
21. Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H. R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C. M. Ho and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9745-9759.
22. T. R. Kelly, H. De Silva and R. A. Silva, *Nature*, 1999, **401**, 150-152.
23. T. R. Kelly, X. Cai, F. Damkaci, S. B. Panicker, B. Tu, S. M. Bushell, I. Cornella, M. J. Piggott, R. Salives, M. Cavero, Y. Zhao and S. Jasmin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 376-386.
24. R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer and B. L. Feringa, *Nature*, 2006, **440**, 163-163.
25. J. F. Morin, Y. Shirai and J. M. Tour, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1713-1716.

26. Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J. F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4854-4864.
27. G. Vives, A. Gonzalez, J. Jaud, J.-P. Launay and G. Rapenne, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 5622-5631.
28. G. Vives, A. Carella, S. Sistach, J.-P. Launay and G. Rapenne, *New. J. Chem.*, 2006, **30**, 1429-1438.
29. T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5612-5613.
30. T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida, *Nature*, 2006, **440**, 512-515.
31. M. Takeuchi, T. Imada and S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2096-2099.
32. M. Ikeda, T. Tanida, M. Takeuchi and S. Shinkai, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1803-1805.
33. M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naruta, S. Sakamoto and K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5541-5550.
34. J. D. Crowley, I. M. Steele and B. Bosnich, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 8935-8951.
35. S. Hiraoka, M. Shiro and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1214-1218.
36. M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4810-4823.
37. Y. Tong, D. G. Hamilton, J. C. Meillon and J. K. M. Sanders, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1343-1346.
38. F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 672.
39. J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H.-J. Kim, C. C. Mak and S. J. Webb, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Academic Press, 2000, pp. 1-48.
40. W. R. Scheidt, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Academic Press, 2000, pp. 53-56.
41. K. M. Smith, in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, ed. K. M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, pp. 3-28.
42. P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7323-7344.
43. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2010-2011.
44. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 625-627.
45. P. Rothmund and A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 267-270.
46. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476-476.
47. R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach and J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 343-349.
48. J. S. Lindsey, H. C. Hsu and I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 4969-4970.
49. G. P. Arsenault, E. Bullock and S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4384-4389.
50. D. M. Wallace, S. H. Leung, M. O. Senge and K. M. Smith, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 7245-7257.
51. P. D. Rao, B. J. Littler, G. R. Geier and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 1084-1092.
52. S. H. H. Zaidi, R. M. Fico and J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.*, 2006, **10**, 118-134.
53. M. Gouterman, *J. Mol. Spectroscopy*, 1961, **6**, 138-163.
54. S. J. Shaw, S. Shanmugathan, O. J. Clarke, R. W. Boyle, A. G. Osborne and C. Edwards, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2001, **5**, 575-581.

55. D. P. Arnold and J. Blok, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 299-319.
56. P. Rothmund and A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1808-1812.
57. P. Sayer, M. Gouterman and C. R. Connell, *Acc. Chem. Res.*, 1982, **15**, 73-79.
58. S. J. Webb and J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5920-5929.
59. D. G. Whitten, J. C. N. Yau and F. A. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2291-2296.
60. G. D. Dorough and F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3974-3976.
61. G. D. Dorough, J. R. Miller and F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4315-4320.
62. T. N. Lomova, E. Y. Tulaeva, E. G. Mozhzhukhina and M. E. Klyueva, *Mendeleev Commun.*, 1997, 225-227.
63. U. Eisner and M. J. C. Harding, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4089-4101.
64. J.-H. Furhop and T. Lumbantobing, *Tetrahedron Lett.*, 1970, **32**, 2815-2818.
65. D. Canet, J.-C. Boubel and E. Canet Soulas, in *La RMN : Concepts, Méthodes et applications*, Dunod, 2002, pp. 28-33.
66. M. J. Crossley, P. Thordarson and R. A. S. Wu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 2294-2302.
67. E. Stulz, C. C. Mak and J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 604-613.
68. J. Chen and L. K. Woo, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3269-3275.
69. D. Y. Dawson, J. C. Sangalang and J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6082-6083.
70. G. Du, A. Ellern and L. K. Woo, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 2379-2386.
71. K. P. C. Vollhardt and N. E. Schore, in *Traité de Chimie Organique*, De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1999, pp. 991-992.
72. J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock and H. H. Schneehage, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 2710-2732.
73. S. Nimri and E. Keinan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8978-8982.
74. D. P. Arnold, *Polyhedron*, 1986, **5**, 1957-1963.
75. D. P. Arnold and J. P. Bartley, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1486-1490.
76. L. Giribabu, T. A. Rao and B. G. Maiya, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4971-4980.
77. G. D. Fallon, M. A. P. Lee and S. J. Langford, *Acta Cryst. Section E*, 2001, **57**, m564-m565.
78. G. D. Fallon, S. J. Langford, M. A. P. Lee and E. Lygris, *Inorg. Chem. Comm.*, 2002, **5**, 715-718.
79. G. D. Fallon, M. A. P. Lee, S. J. Langford and P. J. Nichols, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1895-1898.
80. A. A. Kumar, L. Giribabu, D. R. Reddy and B. G. Maiya, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6757-6766.
81. S. J. Langford, M. A.-P. Lee, K. J. Macfarlane and J. A. Weigold, *J. Inclusion Phenom.*, 2001, **41**, 135-139.
82. D. P. Arnold, *J. Chem. Ed.*, 1988, **65**, 1111-1112.
83. J. C. Hawley, N. Bampos and J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 5211-5222.
84. J. C. Hawley, N. Bampos, R. J. Abraham and J. K. M. Sanders, *Chem. Comm.*, 1998, 661-662.
85. H. J. Jo, S. H. Jung and H.-J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1869-1873.
86. S. J. Langford and C. P. Woodward, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 218-221.
87. Z. Wang, Z. Li, C. J. Medforth and J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2440-2441.

88. Z. Wang, C. J. Medforth and J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15954-15955.
89. Z. Wang, C. J. Medforth and J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16720-16721.
90. J. E. Redman, N. Feeder, S. J. Teat and J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 2486-2499.
91. H. J. Kim, N. Bampos and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8120-8121.
92. H. J. Kim, K.-M. Park, T. K. Ahn, S. K. Kim, K. S. Kim, D. Kim and H.-J. Kim, *Chem. Comm.*, 2004, 2594-2595.
93. H. J. Kim, W. S. Jeon, J. H. Lim, C. S. Hong and H.-J. Kim, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2517-2522.
94. H.-J. Kim, H. J. Jo, J. Kim, S.-Y. Kim, D. Kim and K. Kim, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 417-420.
95. G. Z. G. Meng, B. R. James and K. A. Skov, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1894-1909.
96. G. Smith, D. P. Arnold, C. H. L. Kennard and T. C. W. Mak, *Polyhedron*, 1991, **10**, 509-516.
97. D. P. Arnold, E. A. Morrison and J. V. Hanna, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1331-1336.
98. Y. Ma, K. C. Gross, C. A. Hollingsworth, P. G. Seybold and J. S. Murray, *J. Mol. Model.*, 2004, **10**, 235-239.
99. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76.
100. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, M. Gomez-Lopez, W. Hayes and J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 3062-3075.
101. P. E. Brown, R. A. Lewis and M. A. Waring, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1990, 2979-2988.
102. J. J. Marugan, C. Manthey, B. Anaclerio, L. Lafrance, T. Lu, T. Markotan, K. A. Leonard, C. Crysler, S. Eisennagel, M. Dasgupta and B. Tomczuk, *J. Med. Chem.*, 2005, **48**, 926-934.
103. N. Hoffmann, J.-P. Pete, Y. Inoue and T. Mori, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 2315-2322.
104. B. Rezzonico and M. Grigon-Dubois, *J. Chem. Research (S)*, 1994, 142-143.
105. C. Acerete, J. M. Bueno, L. Campayo, P. Navarro and M. I. Rodriguez-Franco, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 4765-4774.
106. Y. Nakamura, S. Takeuchi and Y. Ohgo, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 4595-4620.
107. F. A. Cotton and G. Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and sons, New York, 1988, pp. 939-945.
108. M. Kondo, Y. Kimura, K. Wada, T. Mizutani, Y. Ito and S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 2000, 818-819.
109. L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio and F. Porta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 317-322.
110. E. Bosch and C. L. Barnes, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3234-3236.
111. G. A. Bowmaker, Effendy, K. C. Lim, B. W. Skelton, D. Sukarianingsih and A. H. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 4342-4370.
112. N. J. Greco, M. Hysell, J. R. Goldenberg, A. L. Rheingold and Y. Tor, *Dalton Trans.*, 2006, 2288-2290.
113. L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 117-123.
114. Z. Yan, S. Xia, M. Gardlik, W. Seo, V. Maslak, J. Gallucci, C. M. Hadad and J. D. Badjic, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 2301-2304.
115. N. Bogdan, I. Grosu, G. Benoît, L. Toupet, Y. Ramondenc, E. Condamine, I. Silaghi-Dumitrescu and G. Plé, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2619-2622.

116. T.-C. Chou, C.-L. Hwa, J.-J. Lin, K.-C. Liao and J.-C. Tseng, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 9717-9726.
117. G. Englert, *Pure & Appl. Chem.*, 1991, **63**, 59-70.
118. K. A. Connors, in *Binding Constants - The Measurement of Molecular Complex Stability*, John Wiley and sons, 1987, pp. 189-215.
119. V. P. Solov'ev, V. E. Baulin, N. N. Strakhova, V. P. Kazachenko, V. K. Belsky, A. A. Varnek, T. A. Volkova and G. Wipff, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 1489-1498.
120. W. J. Peard and R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1593-1596.
121. A.-M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. H. Oswald, S. Parsons and D. B. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3914-3918.
122. D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin and D. B. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4557-4564.
123. D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin and D. B. Walker, *Chem. Comm.*, 2005, 4919-4921.
124. T. Moriuchi, S. Bandoh, M. Miyaishi and T. Hirao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **3**, 651-657.
125. Y. Furusho, T. Matsuyama, T. Takata, T. Moriuchi and T. Hirao, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 9593-9597.
126. G. W. H. Wurpel, A. M. Brouwer, I. H. M. van Stokkum, A. Farran and D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11327-11328.
127. A. S. Lane, D. A. Leigh and A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11092-11093.
128. J. Berna, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Perez, P. Rudolf, G. Teobaldi and F. Zerbetto, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 704-710.
129. D. A. Leigh, M. Á. F. Morales, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, A. M. Brouwer, W. J. Buma, G. W. H. Wurpel, S. León and F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3062-3067.
130. D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez and F. Zerbetto, *Nature*, 2003, **424**, 174-179.
131. A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia and G. W. H. Wurpel, *Science*, 2001, **291**, 2124-2128.
132. S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston and J. D. Woollins, *Dalton Trans.*, 2004, 862-871.
133. A. M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin and D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12612-12619.
134. S. Botros, A. W. Lipkowski, A. E. Takemori and P. S. Portoghese, *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 874-876.
135. H. Maeda, S. Furuyoshi, Y. Nakatsuji and M. Okahara, *Tetrahedron*, 1982, **38**, 3359-3362.

## Publications

*A molecular gate based on a porphyrin and a silver lock*, Aurélie Guenet, Ernest Graf, Nathalie Kyritsakas, Lionel Allouche and Mir Wais Hosseini, *Chem. Comm.*, 2007, 2935-2937.

## Communications

### Présentation orale

*Etude d'un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse et un cation : esquisse d'une machine moléculaire*, Séminaire Jeune Chercheur, Strasbourg, 30 Janvier 2007.

*A molecular gate based on a porphyrin and a silver lock*, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Salice Terme (Pavia), Italie, 24-28 Juin 2007

### Communication Flash et présentation de poster

*Machines Moléculaires: un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse et un cation*, SFC Journées de la Division de Chimie de Coordination, Paris, 22-23 Janvier 2007

### Présentation de poster

*Porphyrines d'étain phénolates : réseaux moléculaires par liaisons hydrogène*, SAJEC 7ème Symposium Sigma-Aldrich, Montpellier, 16-18 octobre 2006



## Résumé

Le présent mémoire décrit la synthèse d'un portail moléculaire conçu autour d'une porphyrine d'étain, la « charnière », et d'une anse. En l'absence de stimulus, l'anse décrit un mouvement rotatif libre et le portail est en « position ouverte ». La « fermeture » du portail se fait par coordination simultanée des sites d'interaction placés sur la charnière et sur l'anse respectivement. La synthèse de ce portail a nécessité un certain nombre d'études préliminaires.

Le premier chapitre traite de la réactivité des charnières seules. Les études menées à l'aide de la RMN et de la diffraction des rayons X sur monocristal sur des porphyrines d'étain substituées en positions axiales par des phénates ont permis de vérifier leurs propriétés de coordination et de déterminer leurs structures. Il a été montré, en particulier, par RMN que la liaison étain-oxygène n'est pas stable en conditions acides. Les deux chapitres suivants décrivent la synthèse proprement dite des portails. Le deuxième chapitre décrit un portail comportant un site de reconnaissance monodentate sur la charnière et un site dynamique monodentate sur l'anse tandis que le troisième chapitre aborde la synthèse d'un portail comportant un site tridentate sur l'anse. Les mouvements d'ouverture et de fermeture du portail constitué de deux sites d'interaction monodentates se font par l'ajout successif de cations argent et d'anions bromures. Ces processus ont été mis en évidence par RMN bidimensionnelles mais aussi par spectrométrie de masse. Le portail possédant un site dynamique tridentate n'a pas encore montré sa capacité à se coordiner à un métal tel que le palladium. Cependant, l'établissement, selon le solvant employé, de liaisons hydrogène intramoléculaires a été mis en évidence par RMN bidimensionnelle.

## Abstract

This monograph describes the synthesis of a molecular gate. The design of the gate is based on a tin porphyrin, the "hinge", bearing a coordination site oriented away from its centre, and a handle whose coordination site is oriented towards the hinge. As long as the handle swivels freely around the hinge, the gate is said to be "opened". The "closing" of the gate occurs through simultaneous coordination of both interaction sites located on the hinge and on the handle. The synthesis of such a gate has required several steps. The first chapter is dedicated to the study of the hinge alone. Tin porphyrins bearing phenolates as axial ligands have been studied by NMR spectroscopy so as to check their coordination properties and by X-Ray diffraction in order to determine their structures. In particular, it has been observed by NMR spectroscopy that the tin-oxygen bond is unstable under acidic conditions. The next two chapters are devoted to the actual synthesis of molecular gates. Two types of gate have been synthesised depending on the denticity of the coordination site on the handle. In the case of the gate based on two monodentate sites, the "closing" and "opening" processes of the gate are achieved upon addition of silver cation acting as a lock and bromide anion respectively as shown by 2D NMR spectroscopy. The gate based on a tridentate coordination site is in the closed position thanks to the establishment of intramolecular hydrogen bonds that occur in solvents such as dichloromethane.

## Mots Clés

Porphyrines d'étain, Résonance Magnétique Nucléaire, Chimie de coordination, Reconnaissance Moléculaire, Interactions non covalentes.