



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Sciences Chimiques

Par Thomas LANG

Synthèse et caractérisation de machines moléculaires à base de porphyrines

Soutenue le 7 Décembre 2010 devant la commission d'examen :

Prof. Jean-Pierre Launay (CEMES, Toulouse)

Prof. Roger Guilard (Université de Bourgogne, Dijon)

Prof. Francis Sécheresse (Université de Versailles St Quentin)

Dr. Jean-Paul Collin (Université de Strasbourg)

Prof. Mir Wais Hosseini (Université de Strasbourg)

Dr. Ernest Graf (Université de Strasbourg)

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu le Pr. Jean-Pierre Launay, le Pr. Roger Guillard, le Pr. Francis Sécheresse et le Dr. Jean-Paul Collin pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail et au temps qu'ils y ont consacré.

Je suis reconnaissant au Pr. Mir Wais Hosseini de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée et de m'avoir permis de travailler sur ce sujet fascinant. Je souhaiterais également remercier mon co-directeur de thèse, le Dr. Ernest Graf, pour son accueil, ses conseils avisés quelque soit le domaine, sa disponibilité et pour toutes les astuces qu'il m'a transmises.

Je tiens à remercier chaleureusement les personnes suivantes sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu aboutir. Tout d'abord notre cristallographe, Nathalie Kyritsakas-Gruber, qui a réussi, à force de patience, à trouver les bons petits cristaux et à résoudre les structures. Merci également d'avoir toujours apporté sa dose de bonne humeur lors de toutes les pauses café. Un immense merci à tout le service commun de RMN, Maurice Coppe, Lionel Allouche, Roland Graff et tout particulièrement Jean-Daniel Sauer pour leur disponibilité tout au long de ces années. Mes remerciements vont également au service commun de spectrométrie de masse.

Un grand merci également à tous les membres permanents du laboratoire : Dr. Stéphane Baudron qui a toujours été de bon conseil, Dr. Abdelaziz Jouaiti et Valérie Rey pour leurs aides et nos discussions autour d'un bon café, Dr. Sylvie Ferlay-Charitat et Pr. Véronique Bulach pour leurs aides diverses concernant l'enseignement, Pr. Jean-Marc Planeix et Audrey Fluck-Salomon.

Merci également à mes « anciens » collègues de bureau : Dr. Elisabeth Kühn, Dr. Cristina Carpanese, Dr. Dmitry Pogozhev avec lesquels on a passé de bons moments à oublier un peu la chimie, à ceux qui sont passés un temps plus court : Dr. Cory Black, Diana Salem, Aude Barthel, Claude Wolter et à mon collègue actuel Alexander Ovsyannikov.

Je remercie également tous les docteurs, thésards et étudiants avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler et qui ont toujours entretenu une bonne ambiance au sein du groupe : Dr. Jérôme Ehrhart, Dr. Aurélie Guenet, Dr. Catherine Bronner, Dr. Fabrice Eckes, Dr. Mei-Jin Lin, Dr. Pierre Dechambenoit, le petit et le grand Nicolas, Fabien, Antoine, Patrick, Sarah, Catalin, Alexandre, Christie, Yusuke, Manuela, Eric, Brandon, Katia, Arnaud, Thibault, Riccardo, Serge, Sébastien...

Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant le monitorat : Christophe Jeandon, Pierre Mobian, Aline Maise-François, Claude Sirlin, Thibault, Aurore, Quentin...

Je tiens aussi à remercier mes amis, mes parents et grand parents et mon fan numéro un, mon frère Julien, qui m'ont tout du long manifesté leur soutien.

Pour conclure, je voudrais remercier ma femme Marina, pour sa patience, son soutien, ses nombreux conseils, ainsi que toute sa famille pour leurs encouragements.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Liste des abréviations | 7 |
| I Introduction..... | 9 |
| I.1 Introduction générale | 11 |
| I.2 Moteurs et machines moléculaires | 11 |
| I.2.1 Vers un muscle artificiel | 12 |
| I.2.1.a Le muscle naturel : la myosine | 13 |
| I.2.1.b Un muscle artificiel basé sur un dimère de rotaxane..... | 13 |
| I.2.2 Autres machines à mouvement de translation..... | 15 |
| I.2.2.a Contrôle du déplacement par pH..... | 16 |
| I.2.2.b Contrôle du déplacement par coordination d'un cation métallique et liaisons hydrogène | 17 |
| I.2.3 L'ATP synthase : un moteur rotationnel naturel | 18 |
| I.2.4 Moteurs et machines rotationnels artificiels..... | 19 |
| I.2.4.a Les caténanes..... | 19 |
| I.2.4.b Autres machines à mouvement de rotation | 21 |
| I.2.4.c Description du projet à base de porphyrine | 25 |
| I.3 Généralités sur les porphyrines..... | 26 |
| I.3.1 Synthèse, propriétés et utilisations des porphyrines..... | 26 |
| I.3.1.a Synthèse..... | 26 |
| I.3.1.b Propriétés..... | 29 |
| I.3.1.c Utilisations..... | 31 |
| I.3.2 Les porphyrines métallées | 32 |
| I.3.2.a Généralités sur la métallation des porphyrines..... | 32 |
| I.3.2.b Synthèse des porphyrines d'étain, de zinc et de palladium..... | 33 |
| I.3.3 Porphyrines palissades et dérivés | 33 |
| I.4 Bibliographie | 35 |
| II Chapitre I..... | 41 |
| II.1 Introduction | 43 |
| II.1.1 Portail moléculaire | 43 |
| II.1.1.a Description du tourniquet..... | 44 |
| II.2 Synthèse des tourniquets | 47 |
| II.2.1 Synthèse des porphyrines | 47 |
| II.2.2 Synthèse des anses | 48 |

| | | |
|-----------|--|----|
| II.2.2.a | Anse pyridine | 49 |
| II.2.2.b | Anses pyridines diamides | 50 |
| II.2.3 | Synthèse des tourniquets dans leurs différents états limites..... | 51 |
| II.2.3.a | Synthèse des modèles..... | 52 |
| II.2.3.b | Synthèse des tourniquets « ouverts » | 52 |
| II.2.3.c | Synthèse des tourniquets « fermés » | 53 |
| II.3 | Etudes détaillées des tourniquets moléculaires | 54 |
| II.3.1 | Rappel des avantages de la RMN pour ces molécules | 54 |
| II.3.2 | Etudes par RMN des différents tourniquets | 56 |
| II.3.2.a | Etude RMN des complexes modèles..... | 56 |
| II.3.2.b | Etude des tourniquets ouverts | 57 |
| II.3.2.c | Etudes des tourniquets « fermés »..... | 61 |
| II.3.2.d | Etude du changement de site et de la fermeture réouverture des systèmes basés sur l'anse amide | 67 |
| II.3.2.e | Etude de la fermeture et de l'ouverture du système basé sur l'anse pyridine | 73 |
| II.3.3 | Etude des différents tourniquets à l'état solide | 74 |
| II.3.3.a | Etudes des porphyrines intermédiaires..... | 75 |
| II.3.3.b | Etude des tourniquets | 76 |
| II.4 | Conclusions | 77 |
| II.5 | Bibliographie | 80 |
| III | Chapitre II | 83 |
| III.1 | Introduction..... | 85 |
| III.1.1 | Les porphyrines pontées | 85 |
| III.1.1.a | Avantages par rapport aux tourniquets | 85 |
| III.1.1.b | Stratégies de synthèse | 85 |
| III.1.2 | Description du projet..... | 86 |
| III.1.2.a | Constitution du moteur | 87 |
| III.1.2.b | Principe de fonctionnement | 87 |
| III.2 | Synthèse des porphyrines pontées..... | 88 |
| III.2.1 | Synthèse des anses | 88 |
| III.2.1.a | Anse pyridine | 88 |
| III.2.1.b | Anse amide | 89 |
| III.2.2 | Synthèse des porphyrines pontées..... | 91 |
| III.2.2.a | Stratégie A : condensation de l'anse aldéhyde avec les dipyrrométhanés... 91 | |
| III.2.2.b | Stratégie B : condensation de l'anse dipyrrométhane avec les aldéhydes... 92 | |

| | | |
|-------------------------------------|---|-----|
| III.2.2.c | Méallation des porphyrines pontées | 95 |
| III.3 | Etude détaillée des porphyrines pontées | 96 |
| III.3.1 | Etude par RMN des différentes porphyrines pontées..... | 97 |
| III.3.1.a | Etude des porphyrines « base libre » | 98 |
| III.3.1.b | Etudes des porphyrines méallées..... | 103 |
| III.3.2 | Etude par diffraction des rayons X..... | 112 |
| III.3.2.a | Etude de la porphyrine 44 | 112 |
| III.3.2.b | Etude de la porphyrine 46..... | 113 |
| III.3.3 | Fermeture des systèmes sur les positions <i>méso</i> et changement de station | 113 |
| III.3.3.a | Ouverture du système à anse pyridine fermé par le zinc (II)..... | 113 |
| III.3.3.b | Ouverture du système à anse pyridine diamide fermé par liaison hydrogène. | 115 |
| III.3.3.c | Perspectives de fermeture sur les positions <i>méso</i> non-pontantes de la porphyrine | 115 |
| III.3.3.d | Perspectives de changement de station..... | 116 |
| III.4 | Conclusions..... | 117 |
| III.5 | Bibliographie..... | 119 |
| IV | Conclusion générale | 121 |
| V | Partie expérimentale | 127 |
| V.1 | Solvants et appareillages | 129 |
| V.1.1 | Solvants et réactifs : | 129 |
| V.1.2 | Appareillages..... | 129 |
| V.2 | Partie expérimental | 130 |
| V.2.1 | Synthèse des dipyrrométhanes | 130 |
| V.2.2 | Synthèse des porphyrines | 132 |
| V.2.3 | Méallation à l'étain des porphyrines | 135 |
| V.2.4 | Anses | 140 |
| V.2.5 | Synthèse des tourniquets | 141 |
| V.2.6 | Synthèse des anses aldéhydes | 150 |
| V.2.7 | Synthèse des porphyrines coiffées | 155 |
| V.3 | Récapitulatif des produits synthétisés..... | 167 |
| VI | Données cristallographiques | 171 |
| Conditions de cristallisation | | 173 |

Liste des abréviations

| | |
|----------------|---|
| ADP | Adénosine DiPhosphate |
| Am | Amide |
| Anal. | Analyse élémentaire |
| ATP | Adénosine TriPhosphate |
| CPK | Corey-Pauling-Koltun |
| DDQ | 2,3-Dichloro-5,6-DicyanobenzoQuinone |
| DHP | 2,3-DiHydroPyrane |
| DMAP | 4-DiMéthylAminoPyridine |
| DMF | DiMéthylFormamide |
| DMSO | DiMéthylSulfOxyde |
| dppy | 2,6-DiPhénylPYridine |
| EDTA | Acide EthylèneDiamineTétraacétique |
| éq. | Equivalent |
| GOESY | Gradient enhanced nuclear Overhauser Effect Spectroscopy |
| IR | Spectroscopie Infra-Rouge |
| IR (ATR) | Spectroscopie Infra-Rouge Attenuated Total Reflectance |
| j | Jours |
| KNPht | Phtalimide de potassium |
| m/z | Rapport masse sur charge |
| MS (ESI) | Spectroscopie de masse électrospray |
| MS (MALDI-TOF) | Spectroscopie de masse Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight |
| ORTEP | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot |
| pH | Potentiel Hydrogène |
| pKa | Potentiel de constant d'acidité |
| ppm | Partie Par Million |

| | |
|--------|---|
| PPTS | Pyridinium de ParaToluèneSulfonate |
| Py | Pyridine |
| pyr. | Pyrrolique |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| ROESY | Rotating frame nuclear Overhauser Effect SpectroscopY |
| RX | Rayon X |
| ta | Température ambiante |
| TFA | Acide TriFluoroacétique |
| THF | TétraHydroFurane |
| THP | TétraHydroPyrane |
| UdS | Université de Strasbourg |
| UV-Vis | Spectroscopie Ultra-Violet-Visible |
| ρ | Rendement |

Introduction

I.1 Introduction générale

Le mouvement, phénomène aléatoire, difficilement prévisible s'il n'est pas contrôlé, est un sujet fascinant qui passionne l'homme depuis toujours. Un des grands défis est de le comprendre, le maîtriser afin de pouvoir le contrôler et donc de l'utiliser.

Ainsi, progressivement les différents phénomènes générant du mouvement ont été maîtrisés. De ce fait, la compréhension du mouvement des fluides, que ce soit l'air ou l'eau, a permis le développement de l'aéronautique et de la météorologie entre autres et la construction de machines comme les bateaux, sous-marins et avions par exemple. Le mouvement est présent partout autour de nous, que ce soit la Terre qui tourne autour du soleil, sur elle-même, où les plaques terrestres qui se déplacent. Ces mouvements terrestres sont à l'origine du monde tel que nous le connaissons aujourd'hui. Ainsi, l'étude de la tectonique des plaques, pour comprendre les origines de ce mouvement et aussi pour pouvoir le prévoir est d'un grand intérêt pour l'homme.

Une fois que les différentes lois régissant le mouvement ont pu être définies, le défi pour l'homme a été de pouvoir élaborer des machines capables de reproduire un mouvement spécifique, répété et de grande amplitude. C'est ainsi que sont nés les premiers moteurs. En contrôlant à la fois la nature, la direction et la vitesse du mouvement généré, l'homme a pu utiliser ces moteurs pour faciliter son déplacement ou ses tâches quotidiennes par exemple.

Le grand défi à l'heure actuelle est de comprendre et de reproduire ce contrôle à des échelles toujours plus petites. Ainsi, la nature elle-même crée ses propres moteurs qui sont à l'origine de nombreuses transformations. Elle constitue donc une grande source d'inspiration. Il est donc tout naturel que l'homme se penche sur ces phénomènes pour mieux les comprendre dans un premiers temps puis de les mimer afin de pouvoir par la suite reproduire de manière artificielle les fonctions générées par ces machines naturelles. Ainsi, les deux grandes catégories de mouvement étudiées et reproduites sont d'une part les mouvements de translation observés par exemple dans les fibres musculaires sous l'action de la myosine et d'autre part les mouvements de rotation comme observés dans le cas de l'ATP synthase.

Les machines à l'échelle moléculaire ainsi développées ou en cours de développement ont pour vocation d'une part la curiosité et le défi scientifique de créer de tels objets et d'autre part le défi technologique de la miniaturisation. Dans cette optique, l'élaboration de machines moléculaires représente une avancée majeure.

I.2 Moteurs et machines moléculaires

Un des grands défis que s'est lancé l'homme du XXI^e siècle est de concevoir des objets performants de plus en plus petits. Pour cela, deux approches sont envisageables. La première, consiste à miniaturiser les objets existants, ce qui entraîne des problèmes à la fois techniques et technologiques. La seconde, évoquée par Richard Feynman¹ en 1959, consiste quant à elle, à partir des plus petites briques de construction telles que les atomes et/ou les molécules à construire des objets de plus en plus volumineux. Cette approche bien que novatrice, n'est pas nouvelle. En effet, les systèmes biologiques^{2,3} en général et les êtres humains en particulier utilisent constamment cette voie pour former des architectures d'une

grande complexité fonctionnant à l'échelle macroscopique. Ainsi, les progrès réalisés au cours des dernières décennies en matière d'analyses d'objets microscopiques,⁴ le développement de la chimie supramoléculaire,⁵ la meilleure compréhension de divers mécanismes chimiques⁶ et biologiques⁷ ont été à l'origine de la conception et construction de machines moléculaires.

Tout comme n'importe quelle machine, une machine moléculaire peut être définie comme « un assemblage d'un nombre fini de composants moléculaires assemblés dans le but de produire un mouvement mécanique en réponse à une stimulation extérieure spécifique ». ⁸ Elle est caractérisée, d'une part par la nature de la stimulation entraînant son fonctionnement et d'autre part par la nature du mouvement qui en résulte. De plus, pour pouvoir parler de machine, il faut être capable de maîtriser le mouvement produit, c'est-à-dire être capable de contrôler son amplitude, sa vitesse et sa direction, et de pouvoir le répéter.

Pour créer de telles machines, la nature présente de formidables sources d'inspiration. En effet, l'étude et la compréhension des systèmes naturels a permis ces dernières années de développer des prototypes de machines moléculaires mimant certaines des propriétés de ces architectures complexes. Ainsi, dans la grande diversité que nous offre la nature, on peut distinguer deux grandes catégories de mouvements. D'une part, les mouvements de rotation dont l'une des sources d'inspiration est l'ATP synthase^{3,7,9} et d'autre part, les mouvements de translation s'inspirant entre autre du fonctionnement des muscles.^{2,10}

Comme évoqué plus haut, une caractéristique fondamentale d'une machine découle de la possibilité de contrôler et de répéter infiniment le même mouvement. Pour cela, il faut que la stimulation extérieure entraînant le mouvement passe par des transformations réversibles, car sans le retour à l'état initial, l'itération du mouvement est impossible. Aussi, la recherche¹¹ de la stimulation qui est à l'origine du mouvement dans les systèmes artificiels s'oriente, le plus souvent, vers des effecteurs de nature photochimique ou électrochimique. Cependant des exemples de machines fonctionnant à partir de stimulation induite par l'addition d'un réactif chimique tel qu'un ion, un acide ou une base ont également été décrits. Le principal avantage des systèmes photo ou électrochimique réside dans la non-accumulation de déchets qui peuvent compromettre la périodicité du mouvement souhaité.

1.2.1 Vers un muscle artificiel

La synthèse de machines de taille moléculaire s'inspire fortement de la nature qui est capable de générer des mouvements macroscopiques à partir d'un assemblage d'entités microscopiques. C'est pourquoi, il est tout naturel de s'inspirer et d'essayer de copier ces systèmes afin de mieux comprendre et maîtriser les facteurs contrôlant leur fonctionnement. A l'heure actuelle, nous sommes toujours dans une phase de découverte et d'apprentissage des principes fondamentaux de ces systèmes. Néanmoins, les travaux entrepris et les connaissances déjà acquises nous permettent de synthétiser des prototypes simples capables de reproduire certaines des caractéristiques des machines naturelles, comme le mouvement de contraction des muscles qui est contrôlé entre autre par la myosine.^{2,10}

I.2.1.a Le muscle naturel : la myosine

La contraction musculaire repose sur l'interaction entre les filaments d'actine et la myosine présents dans les fibres musculaires. Dans ces cellules, les molécules de myosines sont alignées dans une même direction afin de permettre un mouvement de translation unidirectionnel résultant de l'accrochage et du décrochage de ces molécules sur les filaments d'actine. La source principale d'énergie de ce mouvement est fournie par l'ATP, véritable carburant des cellules des êtres vivants. L'initialisation et la terminaison du mouvement sont contrôlées par la concentration en ion calcium (II). Ainsi, en l'absence de calcium (II) (Figure I.2-1, a), les sites d'interaction du filament d'actine ne sont pas accessibles et la myosine, comportant déjà une molécule d'ADP et un phosphate inorganique résultant de l'hydrolyse d'une molécule d'ATP, ne s'attache pas au filament d'actine. Lorsque des ions calcium (II) sont introduits (Figure I.2-1, b et c), les sites d'interaction du filament d'actine sont libérés et rendus accessibles aux molécules de myosines qui s'y fixent. Une fois la myosine fixée (Figure I.2-1, d), les molécules d'ADP et de phosphate inorganique sont expulsées. Cette libération du site catalytique de la myosine (Figure I.2-1, e) entraîne un mouvement de cette dernière qui déplace le filament d'actine d'environ 10 nm, provoquant ainsi la contraction des fibres musculaires. Puis, une nouvelle molécule d'ATP vient se fixer à la myosine (Figure I.2-1, f) pour y être hydrolysée en ADP et phosphate inorganique et ainsi entamer un nouveau cycle (Figure I.2-1, a).

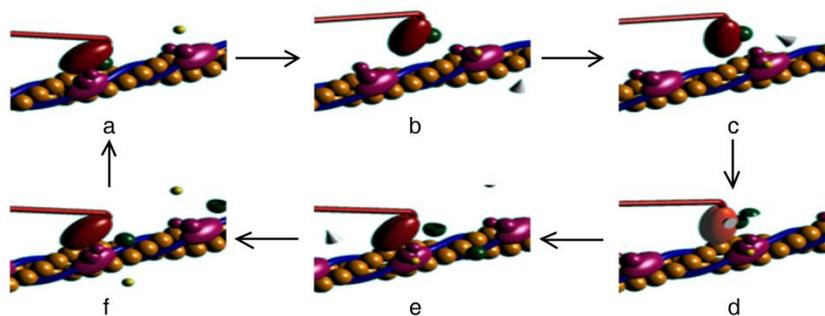


Figure I.2-1 : Fonctionnement du muscle naturel. a) état de départ : myosine et actine séparées, b) exposition des sites d'interaction par l'ajout de calcium (II), c) coordination de la myosine sur l'actine, d) expulsion de l'ADP et du phosphate inorganique, e) mouvement de la myosine causant la translation du filament d'actine, f) fixation d'ATP sur la myosine.

Ainsi, la répétition de ce cycle, jusqu'à cinq fois par seconde, conduit à la contraction du muscle. Cependant le mouvement de contraction ne résulte pas de l'action d'une seule molécule de myosine. Pour arriver à générer un tel mouvement, il est important d'avoir la coopération d'un grand nombre de ces molécules qui fonctionnent en même temps et dans le même sens. Mais avant d'en arriver à une telle complexité, une première étape importante consiste à synthétiser un système artificiel mimant le mouvement de contraction et décontraction du muscle, puis par la suite de comprendre et contrôler ce mouvement.

I.2.1.b Un muscle artificiel basé sur un dimère de rotaxane¹²

Le mouvement de contraction et décontraction du muscle peut être schématisé par un mouvement de va-et-vient linéaire. Ainsi, la machine moléculaire mimant le fonctionnement du muscle doit avoir un mouvement de translation, pouvoir s'arrêter sur les positions limites étendues et contractées et bien sûr pouvoir passer de l'une à l'autre. Ainsi, le choix s'est porté

sur un rotaxane ou plus exactement sur un dimère de rotaxane comportant chacun sur son axe deux stations différenciées. L'une des extrémités de chaque axe est terminée par un bouchon pour éviter la dissociation du dimère alors que l'autre extrémité est terminée par un anneau coordinant enfilé sur l'axe et interagissant avec les différentes stations. Le principe de fonctionnement (Figure I.2-2) repose sur la différence de géométrie de coordination des cations métalliques cuivre (I) et zinc (II). Ainsi, le cation cuivre (I) adopte préférentiellement une géométrie de coordination tétraédrique provenant de la coordination de ce dernier avec deux phénantrolines (en rouge). Le zinc (II) quant à lui préfère une pentacoordination obtenue par coordination de celui-ci avec une phénantroline (en rouge) et une terpyridine (en bleu). A partir de ces données, le mouvement de contraction-décontraction peut être généré par une réaction chimique d'échange de métal. Ainsi, le passage de l'état décontracté (Figure I.2-2, a) à l'état contracté (Figure I.2-2, c) se fait tout d'abord par démétallation du cation cuivreux du système en utilisant un excès de cyanure de potassium pour aboutir à un état intermédiaire (Figure I.2-2, b) où les deux unités peuvent bouger librement, puis par la métallation au zinc, en ajoutant du nitrate de zinc (II) qui conduit finalement à l'état contracté. Le retour de l'état contracté à l'état décontracté se fait directement par ajout d'un excès de sel de cuivre (I), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$.

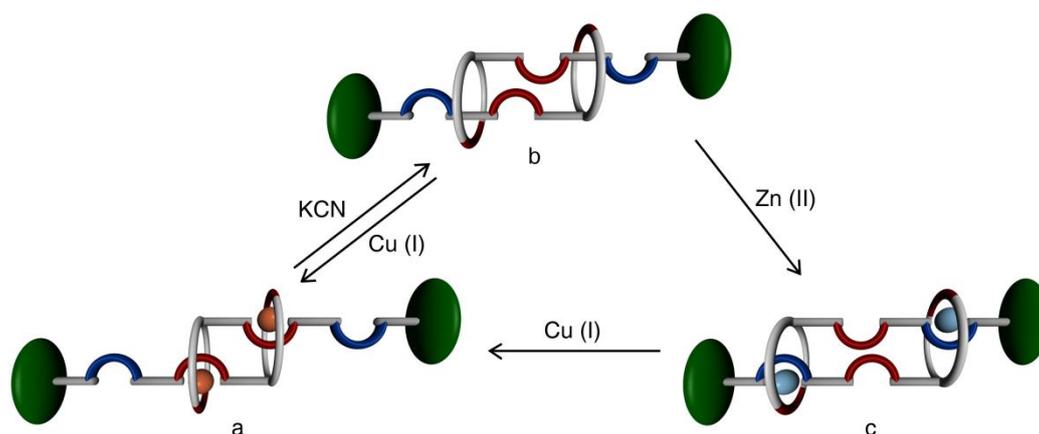


Figure I.2-2 : Principe de fonctionnement du muscle artificiel. a) Muscle détendu, b) Muscle libre, c) Muscle contracté.

La synthèse d'un tel édifice a été réalisée de manière séquentielle : d'une part l'anneau comportant une phénantroline et la station phénantroline de l'axe sont connectés puis d'autre part le dérivé tris(*tert*-butyl-phényl)méthane, servant de bouchon, et la terpyridine de l'axe sont connectés. La réaction d'enfilage est favorisée par un effet de matrice suite à la coordination du cuivre (I) par les phénantrolines de l'anneau d'une part et celles de l'axe d'autre part. Le dispositif est alors clos par une réaction de « bouchonnage » entre le dimère et le bouchon comportant la station terpyridine. Ainsi, la formation du dimère dirigée par la complexation du cation cuivre (I) aboutit à la forme décontractée (Figure I.2-3, 1), puis la forme décomplexée (Figure I.2-3, 2) est obtenue de façon quantitative par une démétallation en utilisant un excès de KCN et la forme contractée (Figure I.2-3, 3) correspondant à la coordination de zinc (II) est obtenue quantitativement par métallation au zinc (II) de la forme libre. L'existence de ces trois espèces sous forme de dimère a été montrée par spectrométrie de masse et le passage d'un état à l'autre a pu être suivi par spectroscopie RMN du proton en

suivant les signaux significatifs de certains protons, notamment ceux des unités phénantrolines et terpyridines de la molécule.

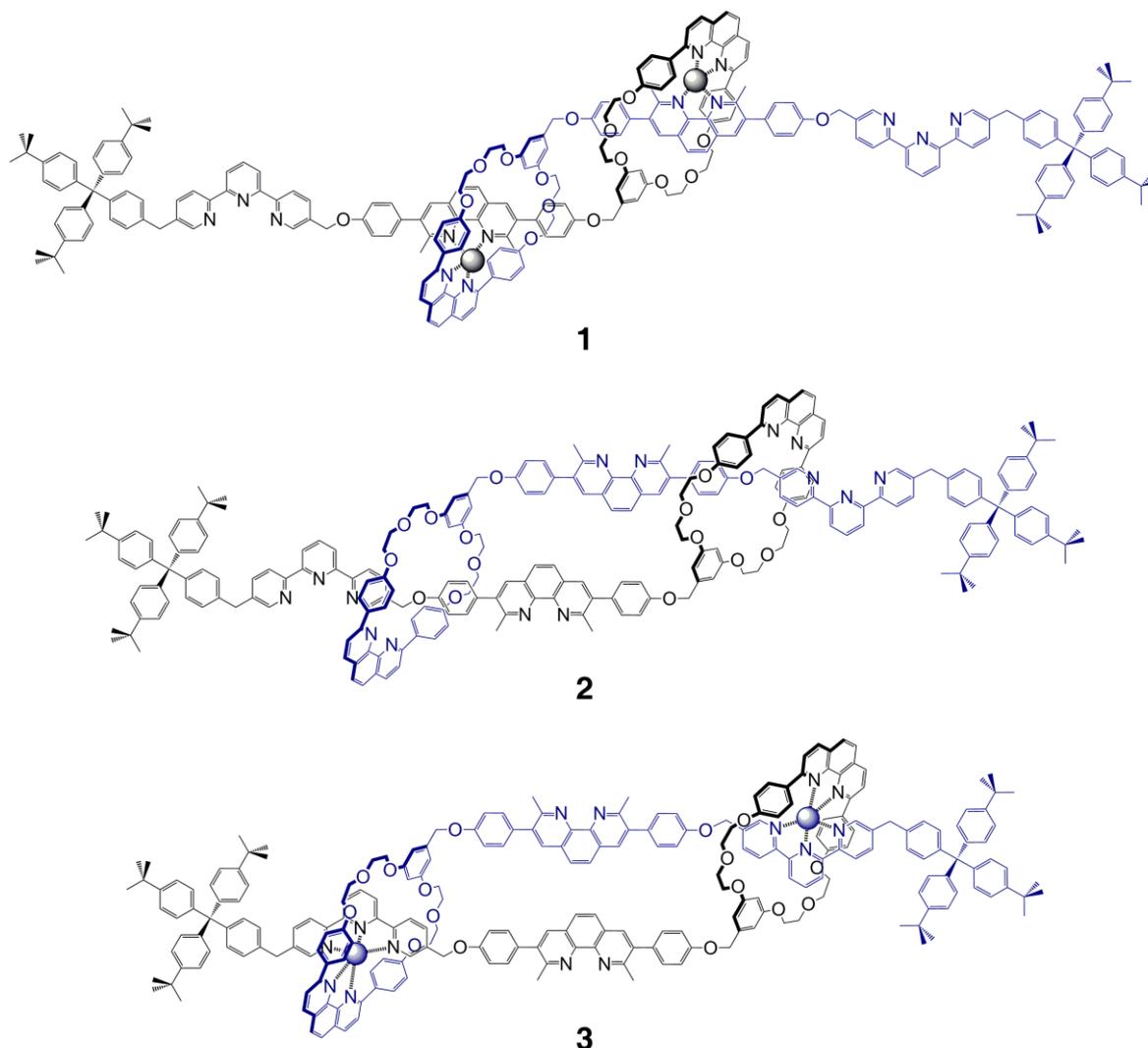


Figure I.2-3 : Différents états du muscle artificiel : en haut le muscle étendu (1), au milieu le muscle libre (2), en bas le muscle contracté (3).

Le dimère de rotaxane formé ainsi est donc capable de se contracter et se décontracter de façon contrôlée sous l'action de stimulations chimiques à l'image du muscle naturel. De plus, les estimations basées sur les modèles de Corey-Pauling-Koltun (CPK) montrent que le passage de l'état étendu à l'état contracté engendre un raccourcissement de l'ordre de 18 Å soit environ 27 %, ce qui est du même ordre de grandeur que celui observé dans le muscle naturel.

I.2.2 Autres machines à mouvement de translation

Les rotaxanes sont des entités très utilisées pour la synthèse de machines moléculaires^{8,13} car la structure linéaire de l'axe permet de produire aisément le mouvement de va-et-vient. De plus, la synthèse dirigée en utilisant l'effet de matrice permet d'obtenir ces composés avec des rendements satisfaisants. Les défis actuels du chimiste consistent à multiplier le nombre de stations sur l'axe du rotaxane et à pouvoir induire le mouvement par différents stimuli afin d'avoir un meilleur contrôle de celui-ci. Ainsi, les stimulations

envisagées peuvent être, comme nous l'avons présenté pour le muscle artificiel, un phénomène de coordination et d'échange de cation, cependant, d'autres stimuli sont tout à fait envisageables. Ainsi, nous détaillerons ici dans un premier temps un exemple où le déplacement d'une station vers l'autre est contrôlé par le pH (Figure I.2-4), puis nous verrons également un exemple de contrôle par coordination et décoordination de l'ion palladium (II) (Figure I.2-5) qui fut une des sources d'inspiration pour l'ouverture et la fermeture des systèmes décrits dans le chapitre I.

Cependant, ces deux moyens de contrôle ne sont pas les seuls utilisés, la littérature^{8,12} fait également mention de contrôles par voie électrochimique ou photochimique ayant comme avantage d'être réversibles et surtout de ne pas introduire dans le milieu de nouveaux produits qui en s'accumulant viendraient éventuellement perturber le système et à terme le rendre non-opérationnel.

I.2.2.a Contrôle du déplacement par pH¹⁴

Dans cet exemple de rotaxane, les deux stations, l'une un dialkylammonium secondaire (en bleu) et l'autre une unité bis-pyridinium de type paraquate (en rouge), sont des sites cationiques, présentant des affinités différentes pour le dibenzo[24]couronne-8 qui constitue l'anneau du rotaxane capable de naviguer d'une station à l'autre. En effet, en milieu acide, l'amine secondaire est protonée et l'anneau est en interaction avec cette dernière (Figure I.2-4, a). Cependant, lorsqu'une base est introduite, l'ammonium est déprotoné et l'anneau coulisse pour interagir dans ce cas avec le bis-pyridinium (Figure I.2-4, b). Le chemin inverse peut être effectué par addition d'un acide.

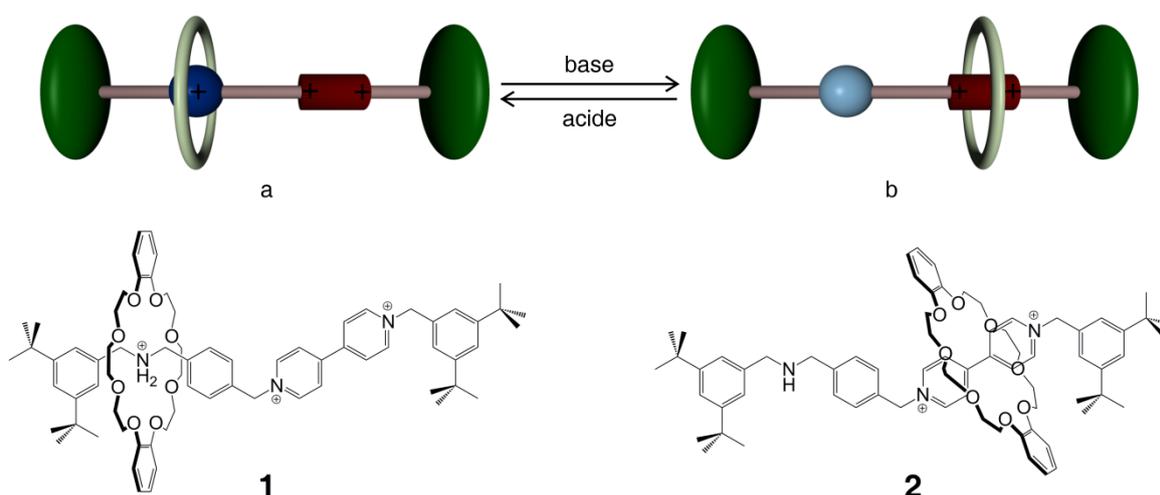


Figure I.2-4 : Fonctionnement du rotaxane par contrôle du pH. a) Forme acide (1), b) Forme basique (2).

La synthèse d'un tel rotaxane se fait là encore de manière séquentielle. Dans un premier temps, la réaction d'enfilage se fait sur l'axe déjà « bouchonné » à l'une des extrémités par un groupement 3,5-di-*tert*-butylbenzyle comportant l'ammonium secondaire capable d'interagir avec l'anneau comme le faisait le cuivre (I) dans l'exemple précédent. Puis après une nouvelle réaction de « bouchonnage », le rotaxane figé sur l'ammonium est obtenu (Figure I.2-4, 1). Le passage quantitatif vers le bis-pyridinium (Figure I.2-4, 2) est assuré par l'ajout de diisopropyléthylamine dans le milieu et le retour sur l'amine est obtenu

quantitativement par l'ajout de TFA. Le passage d'une station à l'autre est suivi d'une part par spectroscopie RMN du proton en s'attachant particulièrement au déplacement des protons du bis-pyridinium et des CH₂ voisins de l'ammonium et d'autre part par des expériences de RMN 1-D GOESY (Gradient enhanced nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) pour détecter les proximités spatiales.

I.2.2.b Contrôle du déplacement par coordination d'un cation métallique et liaisons hydrogène¹⁵

Le système de fermeture du rotaxane présenté ici a fortement inspiré notre travail. En effet, l'utilisation d'un métal de transition de géométrie carré plane, coordonné d'une part par un ligand monodentate, une pyridine (en orange), situé sur l'axe du rotaxane et d'autre part par un ligand tridentate, une pyridine substituée par deux amides (en violet), situé sur l'anneau, sera reproduite dans nos systèmes. Contrairement aux exemples précédents, ce système ne possède qu'une seule station où l'anneau du rotaxane peut venir se fixer. Son originalité réside dans le fait que le blocage de l'anneau est assuré soit par coordination avec le cation palladium (II) (Figure I.2-5, a), soit par liaisons hydrogène (Figure I.2-5, b) obtenues après démétallation.

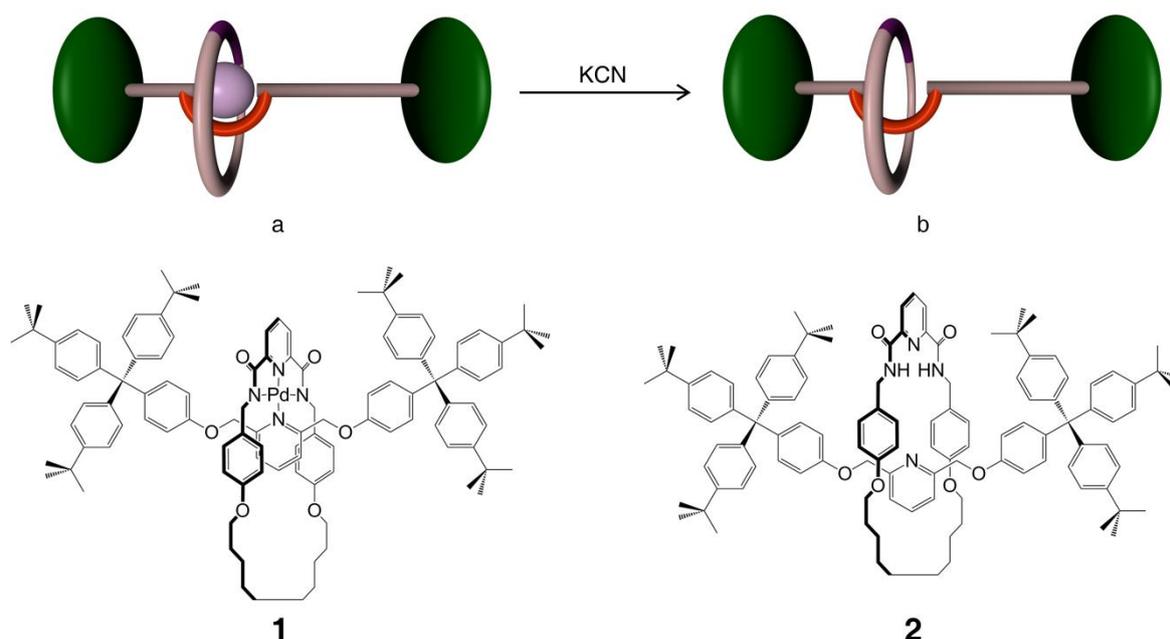


Figure I.2-5 : Fonctionnement du rotaxane contrôlé par coordination du palladium (II).
 a) Rotaxane coordonné (1), b) Rotaxane décoordiné (2).

Une autre originalité de ce rotaxane réside dans sa synthèse. En effet, l'utilisation d'un métal de géométrie carré plane pour diriger la synthèse et l'utilisation d'une réaction de métathèse pour fermer l'anneau ne sont pas les voies les plus courantes pour la synthèse de tels objets. Ainsi, en utilisant cette stratégie, la géométrie des composés joue un rôle primordial. En effet, pour que l'anneau soit enfilé sur l'axe après la réaction de métathèse, il faut que celui-ci soit déjà préorganisé autour de ce dernier sans quoi on obtiendrait non pas le rotaxane désiré mais les deux entités dissociées. Ainsi, dans un premier temps l'axe comportant une pyridine est bouché à ses deux extrémités par des groupements encombrants pour éviter le désenfilage, ainsi que le précurseur de l'anneau comportant le site tridentate et

les doubles liaisons terminales sont synthétisés. Une fois le précurseur de l'anneau métallé au palladium, celui-ci forme avec l'axe un complexe qui donnera après métathèse et hydrogénation le rotaxane métallé (Figure I.2-5, 1) qui peut aisément être démétallé par l'action du cyanure de potassium pour donner le rotaxane bloqué par liaisons hydrogène (Figure I.2-5, 2). Les différents états ont été, ici aussi, caractérisés par spectrométrie de masse prouvant ainsi que l'anneau est bien enfilé sur l'axe, ainsi que par spectroscopie RMN du proton qui, par le suivi de certains protons sondes, permet de définir la position d'une unité par rapport à l'autre. C'est ainsi que la liaison hydrogène a pu être mise en évidence dans le système démétallé où les protons de l'amide se retrouvent fortement déplacés vers les champs faibles.

Les machines moléculaires constituent un domaine de recherche très diversifié.^{8,13} Par définition, une machine se caractérise principalement par la nature du mouvement et la nature de la stimulation qui génère ce mouvement. Jusqu'à présent, nous n'avons décrit qu'une grande classe de machines moléculaires, celle dont le mouvement produit est linéaire. Nous avons vu que celui-ci pouvait être la conséquence de diverses actions, aussi bien des phénomènes de complexation et d'échange de ligands, que des phénomènes acido-basiques ou bien d'autres encore que nous n'avons pas abordés ici mais qui font l'objet de nombreuses recherches^{8,13} tels que des phénomènes d'oxydoréduction ou de photoisomérisations. Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement à une autre grande catégorie de machines moléculaires, celle dont le mouvement produit est un mouvement de rotation.

I.2.3 L'ATP synthase : un moteur rotationnel naturel

Comme nous avons pu le voir avec la synthèse de machines moléculaires linéaires, la nature est souvent la plus importante source d'inspiration. En ce qui concerne les moteurs moléculaires rotatifs, l'exemple naturel d'inspiration est l'ATP synthase (Figure I.2-6).^{3,7,9} Cette enzyme, présente dans les mitochondries, bactéries et chloroplaste, a pour rôle de catalyser la synthèse d'ATP à partir d'ADP et de phosphate inorganique, mais elle peut également fonctionner en sens inverse et donc catalyser l'hydrolyse de l'ATP.

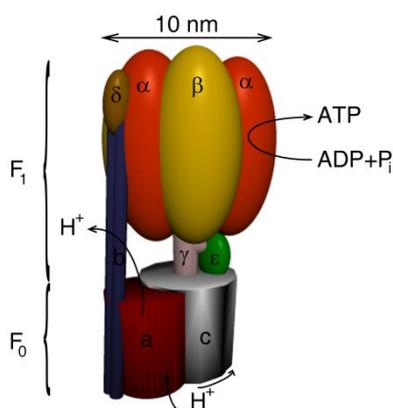


Figure I.2-6 : Structure de l'ATP Synthase.

Ainsi, cette enzyme se compose de deux parties distinctes, la partie F_0 contenue dans la membrane cellulaire et la partie F_1 hydrophile contenue dans la cellule. Le passage de protons à travers des canaux présents dans la partie F_0 entraîne la rotation de l'axe dissymétrique γ . La rotation de cet axe entraîne des modifications structurales des sous-unités

β , sites catalytiques de la formation ou de l'hydrolyse de l'ATP, permettant de ce fait d'expulser les molécules d'ATP formées. Ainsi, une rotation correspond au passage de douze protons à travers la partie F_0 et à la libération de trois molécules d'ATP. De plus, l'ATP synthase effectue jusqu'à 17 rotations par seconde, ce qui se traduit par une consommation de 204 protons et la libération de 51 molécules d'ATP par seconde qui vont pouvoir être utilisées dans d'autres processus telle que la contraction musculaire par exemple.

Comme nous avons pu le voir, les systèmes naturels relèvent d'une grande complexité et sont principalement basés sur la coopération de différents phénomènes. A l'heure actuelle, le scientifique s'efforce de comprendre et de reproduire séparément chacun de ces processus dans l'espoir de pouvoir par la suite les assembler et ainsi se rapprocher un peu plus des systèmes naturels.

I.2.4 Moteurs et machines rotationnels artificiels

Les premières étapes vers la complexification sont la synthèse de composés modèles permettant de mimer certaines propriétés, mais surtout permettant de mieux comprendre et de mieux maîtriser les facteurs clés conduisant au contrôle des opérations envisagées. Ainsi, comme dans le cas des moteurs linéaires, les moteurs rotatifs présentent un grand intérêt. Les stimuli conduisant au départ ou à l'arrêt de la rotation peuvent avoir des origines très variés. En effet, des systèmes contrôlés par électrochimie, photochimie et par coordination ont été étudiés ces dernières années. L'exemple le plus emblématique, le mieux étudié, fait partie de la famille dite des caténanes. En effet, ce type d'architecture a conduit à une grande famille de moteurs moléculaires rotatifs capables d'être stimulés de diverses manières. Outre les caténanes, d'autres molécules peuvent aussi être assimilées à des machines rotationnelles.

I.2.4.a Les caténanes

Les premières synthèses^{16,17} de caténanes, datant des années 1960, résultaient principalement de la fermeture d'un fil préalablement enfilé statistiquement dans un premier anneau¹⁷ ou alors de l'utilisation de liaison covalente réversible¹⁶ pour préorganiser dans l'espace les différentes parties du caténane. Cependant ces méthodes ont rapidement montré leurs limites synthétiques. En effet, l'aspect statistique et la grande complexité synthétique de ces méthodes ont été un frein important à leur développement. Mais, l'apparition dans les années 1980 d'une nouvelle méthode de préparation¹⁸ reposant sur l'utilisation de l'effet de matrice du cuivre (I) a permis de disposer de quantités raisonnables des différents composants du caténane et donc de surmonter les difficultés synthétiques rencontrées jusque là. Dès lors, l'intérêt pour cette famille de molécules, désormais plus facilement et plus rapidement accessible avec des rendements acceptables, a repris et s'est amplifié, en particulier parce que ces molécules peuvent être utilisées pour la synthèse de modèle de machines moléculaires.

Ainsi, des caténanes toujours plus sophistiqués et comportant de plus en plus d'états limites ont pu être préparés. Nous détaillerons ici un exemple de caténanes dont le mouvement est induit par un processus d'oxydoréduction des ions cuivre et par les différences de leurs géométries de coordination qui entraînent des différences de stabilité des complexes du cuivre formés (Figure I.2-7).¹⁹ Ainsi, le caténane formé de deux anneaux comportant

chacun un site de coordination bidentate, une phénantroline (en rouge) et un site de coordination tridentate, une terpyridine (en bleue) peut adopter trois géométries différentes. Une première géométrie octaédrique (la plus stable pour l'ion cuivre (II)) (Figure I.2-7, **1**) est obtenue par la coordination de l'ion cuivre (II) par les deux terpyridines et la deuxième tétraédrique (plus stable pour l'ion cuivre (I)) (Figure I.2-7, **2**) résultant de la coordination de l'ion cuivre (I) par les deux phénantrolines et enfin la troisième pentacoordinée intermédiaire (Figure I.2-7, **3**) résultant de la coordination du métal par une phénantroline et une terpyridine (obtenue intermédiairement lors de la rotation d'un des anneaux résultant de l'oxydoréduction de l'ion cuivre).

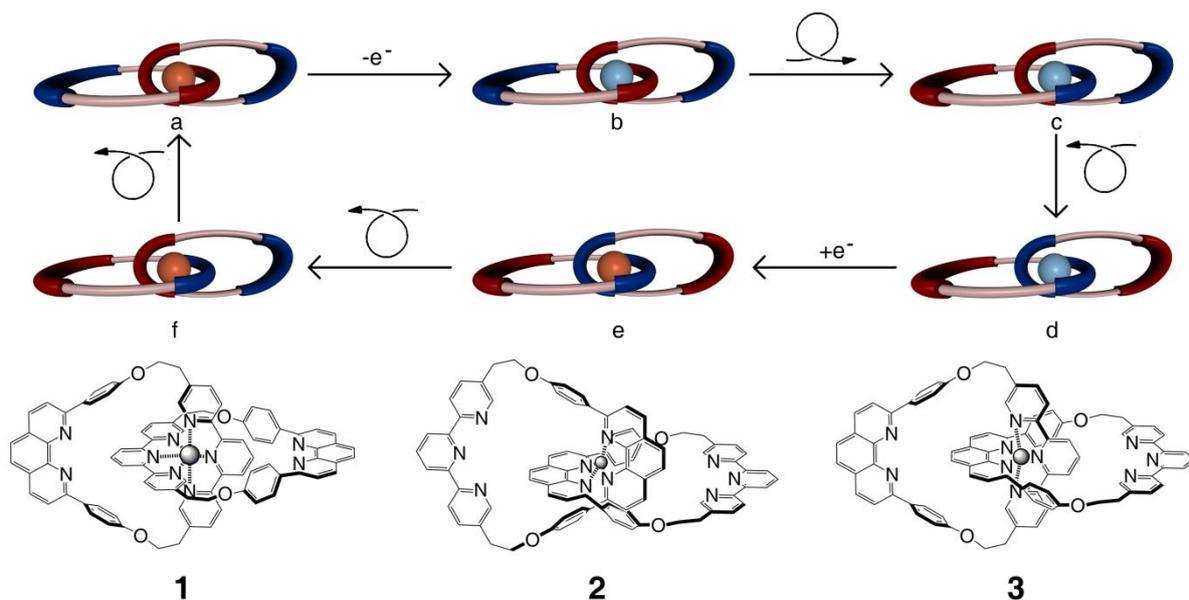


Figure I.2-7 : Fonctionnement et géométrie du caténane. a) Complexe stable de cuivre (I) tétracoordiné, b) Complexe instable de cuivre (II) tétracoordiné, c) Complexe intermédiaire de cuivre (II) pentacoordiné, d) Complexe stable de cuivre (II) hexacoordiné, e) Complexe instable de cuivre (I) hexacoordiné, f) Complexe intermédiaire de cuivre (I) pentacoordiné.

(1) géométrie hexacoordinée, (2) géométrie tétracoordinée, (3) géométrie pentacoordinée.

Ce caténane fut synthétisé par effet de matrice en utilisant le cuivre (I) pour préorganiser les deux phénantrolines des deux anneaux de manière à former le caténane tétracoordiné de cuivre (I) (Figure I.2-7, a). Celui-ci est alors électrochimiquement oxydé pour former le caténane instable tétracoordiné de cuivre (II) (Figure I.2-7, b) qui va alors se réarranger par rotation de l'anneau tout d'abord en un complexe pentacoordiné de cuivre (II) intermédiaire (Figure I.2-7, c) puis en un complexe stable hexacoordiné de cuivre (II) (Figure I.2-7, d). Le retour vers l'état initial s'opère par réduction électrochimique du complexe hexacoordiné de cuivre (II) conduisant à un complexe instable hexacoordiné de cuivre (I) (Figure I.2-7, e) qui va se réarranger par rotation successivement en un complexe intermédiaire pentacoordiné de cuivre (I) (Figure I.2-7, f) pour aboutir au complexe stable tétracoordiné de cuivre (I) de départ (Figure I.2-7, a).

Le processus de rotation est suivi d'une part par voltampérométrie cyclique où les vagues d'oxydoréduction des complexes tétra-, penta- et hexa-coordiné sont détectées respectivement à $+0,63$ V, $-0,05$ V et $-0,41$ et d'autre part par spectroscopie UV-visible car le complexe tétraédrique de cuivre (I) est caractérisé par une bande intense à 439 nm traduisant

un transfert de charge du métal vers le ligand, le complexe octaédrique de cuivre (II) quant à lui est caractérisé par une bande de faible intensité à 687 nm alors que le complexe intermédiaire tétraédrique de cuivre (II) présente une bande à 670 nm.

I.2.4.b Autres machines à mouvement de rotation

Les caténanes et aussi les rotaxanes, très étudiés depuis que la voie de synthèse par effet de matrice a été mise au point, offrent de nombreuses perspectives d'utilisation dans le domaine des nanosciences, du stockage d'information ou encore dans les systèmes logiques.²⁰ Cependant, la littérature est également riche d'autres systèmes présentant des atouts pour être le siège de mouvements de rotation.^{8,13} Pour ces systèmes, le mouvement de rotation peut être déclenché ou stoppé par des stimulations diverses. Nous aborderons ici différents exemples représentatifs mais non restrictifs de conception de moteurs moléculaires rotationnels.

i Contrôle du mouvement et de la directionalité par photoisomérisation et réarrangement thermique

Un exemple remarquable de moteur rotatif est celui basé sur la photoisomérisation et le changement d'hélicité²¹ car le mouvement de ces entités moléculaires a pu être visualisé à l'échelle macroscopique en incorporant ces moteurs dans une phase cholestérique d'un cristal liquide. Suivant ce principe, une nouvelle génération de moteurs fixée sur surface²² (Figure I.2-8) a été réalisée dans le but de pouvoir par la suite étudier non plus la répercussion de molécules isolées mais l'action conjuguée d'un grand nombre de ces molécules.

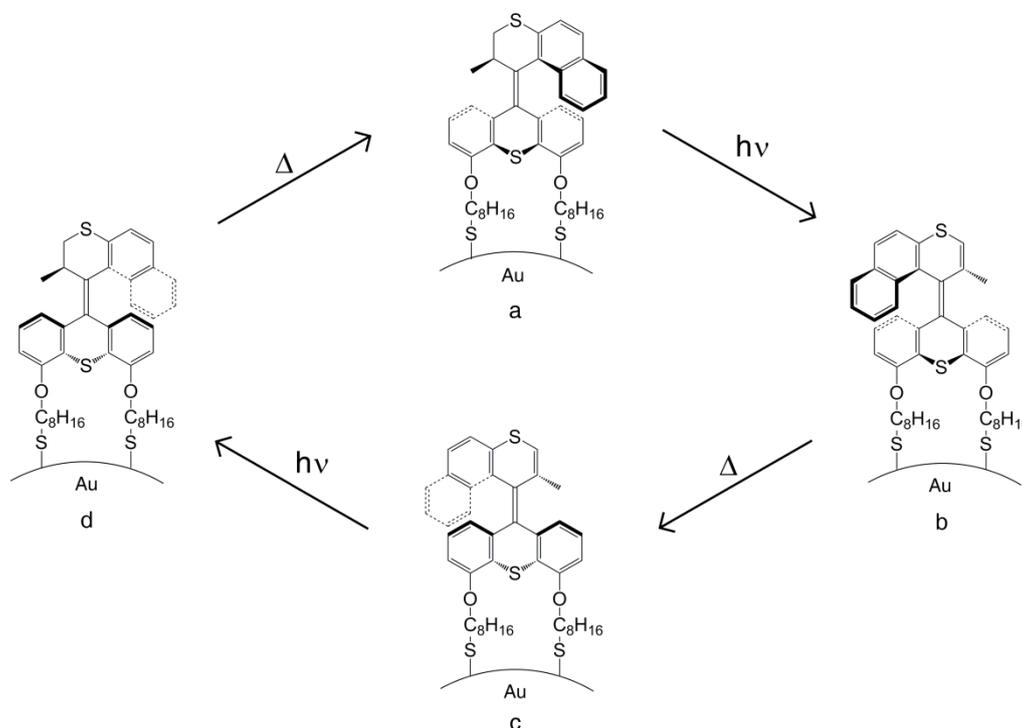


Figure I.2-8 : Fonctionnement du moteur unidirectionnel greffé sur surface. a) Isomère stable (2'R)-(M) avec le méthyle en position axiale, b) Isomère instable (2'R)-(P) avec le méthyle en position équatoriale, c) Isomère stable (2'R)-(M) avec le méthyle en position axiale, d) Isomère instable (2'R)-(P) avec le méthyle en position équatoriale.

Le fonctionnement de ce moteur repose essentiellement sur deux phénomènes, d'une part la rotation photo-induite autour de la double liaison carbone-carbone soit à une longueur d'onde supérieure à 280 nm soit à 365 nm et d'autre part un changement d'hélicité, dû à l'instabilité du groupement méthyle en position pseudo-équatoriale, conduisant à l'isomère le plus stable où ce dernier se retrouve en position pseudo-axiale. Ainsi, l'irradiation à une longueur d'onde supérieure à 280 nm de la molécule dans son état initial (Figure I.2-8, a) entraîne un premier changement d'hélicité pour obtenir l'isomère instable avec le méthyle en position pseudo-équatoriale (Figure I.2-8, b) qui par traitement thermique à une température supérieure à 50°C se réarrange pour redonner l'isomère de départ avec le méthyle en position pseudo-axiale (Figure I.2-8, c) mais où le rotor de la molécule a tourné de 180°. La même séquence d'irradiation formant l'isomère instable (Figure I.2-8, d) et le traitement thermique permet de retrouver l'état initial (Figure I.2-8, a) suite à une rotation de 360°.

Les différentes étapes de la rotation ont pu être suivies par dichroïsme circulaire et l'unidirectionalité du mouvement a été démontrée par des expériences de spectroscopie RMN où l'une des pattes attachées à la surface est enrichie en carbone 13, permettant ainsi de dissymétriser le système.

ii Conception de tourniquets moléculaires

Le mouvement de rotation est une propriété intrinsèque de nombreuses molécules. En effet, l'existence de différents rotamères du 1,2-dichloroéthane montre bien que la rotation autour de la simple liaison carbone-carbone peut conduire à différents états limites. Cependant la molécule de 1,2-dichloroéthane ne peut pas être considérée comme une machine moléculaire. Néanmoins, la libre rotation autour d'une simple liaison reste une possibilité de produire un mouvement rotatoire. Ainsi, un macrocycle portant sur un axe de rotation une unité capable de tourner « librement » autour de cet axe (Figure I.2-9) peut être considéré comme un gyroscope²³ moléculaire dont certaines propriétés sont assimilables à celles d'un tourniquet.

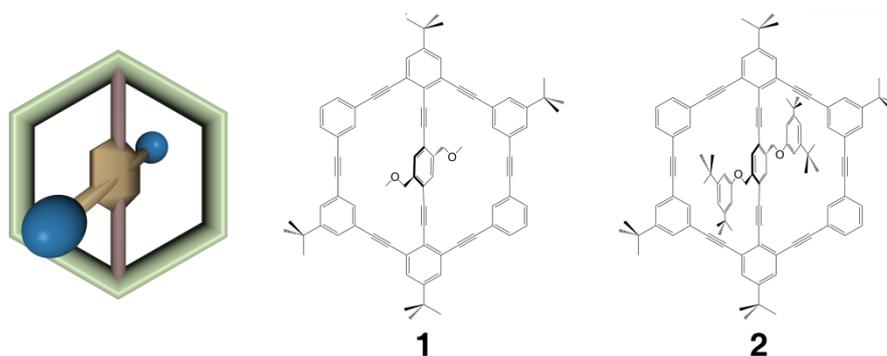


Figure I.2-9 : Représentation schématique et structure de tourniquets moléculaires.²⁴

Ainsi, différents macrocycles comprenant des groupements plus ou moins encombrés au niveau de l'axe de rotation ont été synthétisés afin de montrer comment la rotation peut être modulée en fonction de l'encombrement de la chaîne localisée sur l'axe du gyroscope. Ainsi, les composés comportant le 2,5-bis(méthoxyméthyl)benzène (Figure I.2-9, 1) et le 2,5-bis((3,5-di-*tert*-butylphénoxy)méthyl)benzène (Figure I.2-9, 2) sur l'axe central ont été étudiés par spectroscopie RMN du proton à température variable pour montrer l'influence de

la température sur la rotation. En effet, les protons du groupement méthylène ont un comportement différent selon la vitesse de rotation. Dans le cas d'une rotation rapide, ces protons sont équivalents et ils apparaissent sous forme d'un singulet, par contre si la rotation est lente, ces protons sont différenciés et ils apparaissent alors comme un doublet. Dans le cas du tourniquet le moins encombré (Figure I.2-9, 1), l'étude à température variable montre qu'à température ambiante la rotation est libre alors qu'elle est ralentie à des températures inférieures à $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le cas du tourniquet plus encombré, l'étude à température variable montre qu'entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ le mouvement de rotation est empêché par l'encombrement des noyaux aromatiques substitués.

Comme nous avons pu le voir plus haut, les différentes machines moléculaires ont pour objectif, si elles travaillent en coopération, d'amplifier le mouvement résultant. Mais ces molécules peuvent également agir de manière isolée et ainsi trouver une application dans les nanotechnologies. Ainsi, différents prototypes de tourniquets moléculaires²⁵ destinés à être greffés sur surface entre deux électrodes et potentiellement capables de transformer un flot d'électrons en un mouvement rotatoire unidirectionnel ont été synthétisés (Figure I.2-10).

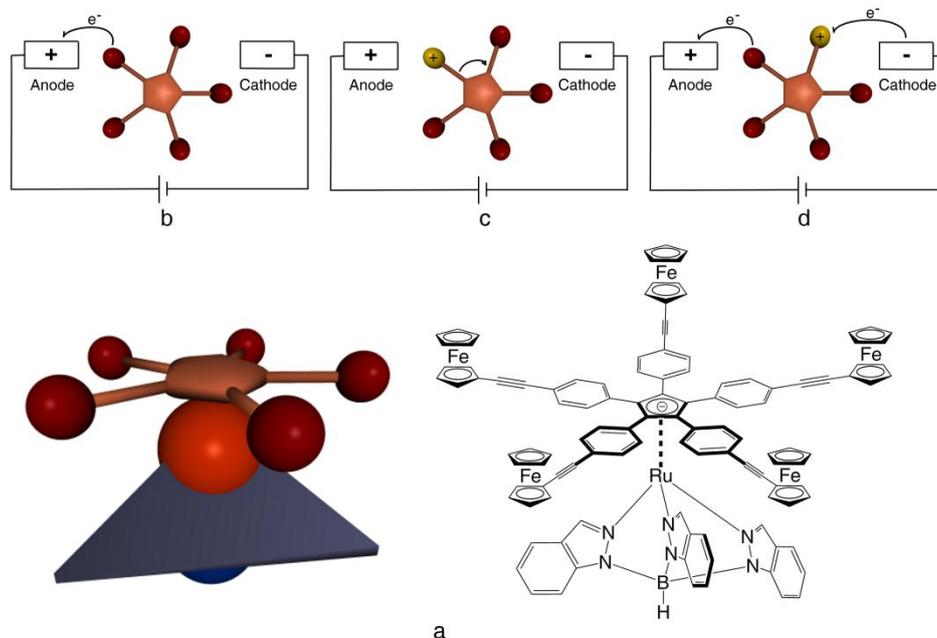


Figure I.2-10 : Représentation schématique et principe de fonctionnement du tourniquet moléculaire.
 a) Schéma et structure du tourniquet, b) Oxydation anodique du groupement électroactif,
 c) Rotation induite par répulsion électrostatique, d) Réduction cathodique et oxydation anodique d'un nouveau groupement électroactif.

Ainsi, le tourniquet constitué d'un stator de type hydrotris(indazolyl)borate pouvant être greffé sur des surfaces une fois substitué, d'un ion ruthénium (II) faisant la jonction entre le stator et le rotor et d'un rotor construit autour d'un ligand cyclopentadiényle substitué par cinq bras terminés chacun par un ferrocène, un groupement électroactif dont le potentiel d'oxydoréduction n'interfère pas avec celui du ruthénium (II). Une fois greffé sur une surface entre deux électrodes, un moteur de ce type devrait transformer le flot d'électrons en un mouvement de rotation unidirectionnel. Pour ce faire, dans un premier temps, un électron du groupement ferrocène est transféré à l'anode (Figure I.2-10, b), le cation ferrocénium ainsi formé va déclencher la rotation à cause de la répulsion électrostatique (Figure I.2-10, c). Cette

rotation va placer le cation férrocénium en face de la cathode où il sera réduit en férrocène. En même temps, du fait de la rotation, un autre férrocène va se retrouver placé en face de l'anode (Figure I.2-10, d) où il pourra être oxydé et de cette manière initier un nouveau cycle.

iii Contrôle du mouvement de libre rotation par coordination de cations métalliques

Comme il a été vu précédemment, le contrôle du mouvement de libre rotation autour d'une simple liaison carbone-carbone est une étape importante. Une façon de faire est d'induire de la gêne stérique afin de ralentir voire de stopper le mouvement. Cette gêne stérique peut résulter d'un changement conformationnel induit par la coordination d'un cation métallique. Ainsi, suivant ce principe un frein moléculaire²⁶ a pu être synthétisé (Figure I.2-11).

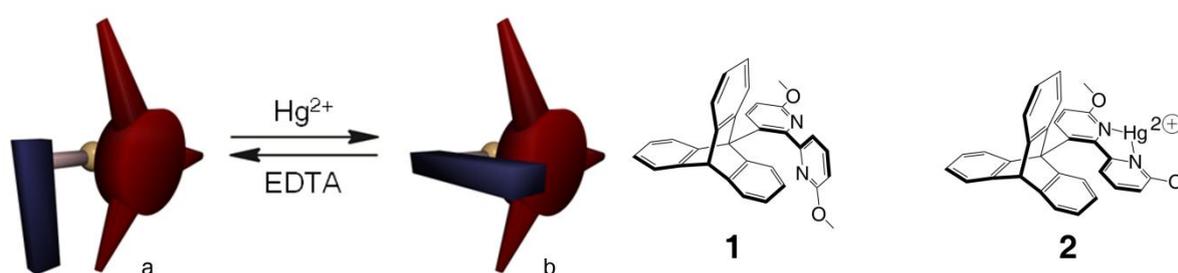


Figure I.2-11 : Fonctionnement et structure du frein moléculaire. a) Frein désactivé (1), b) Frein activé (2).

La partie rotative est constituée d'un triptycène alors que le frein est lui composé d'une 2,2'-bipyridine capable de coordonner un cation métallique. Ainsi, en l'absence de cation métallique (Figure I.2-11, a, **1**), la rotation du triptycène n'est pas perturbée par la présence de la bipyridine. Lors de l'ajout d'un sel de mercure (II), celui-ci va se coordonner aux azotes de la bipyridine et forcer ainsi la planéarité de cette dernière (Figure I.2-11, b, **2**). De ce fait, la bipyridine va venir perturber la rotation du triptycène jusqu'à la bloquer à basse température. Le retour à la libre rotation est assuré par l'ajout d'EDTA qui va complexer le sel de mercure (II) et ainsi restaurer la libre rotation de la liaison pyridine-pyridine permettant de débloquent le frein.

Les évidences de l'arrêt et de la reprise de la rotation du triptycène ont été apportées par spectroscopie RMN du proton et par des expériences à température variable.

Les résultats discutés ci-dessus montrent que la conception de machines moléculaires aussi bien linéaires que rotatives n'est limitée que par l'imagination des chimistes. De nombreux autres systèmes non décrits ici ont été rapportés dans la littérature.^{8,13,27-30} La connaissance des facteurs régissant le mouvement et son contrôle est de plus en plus précise et permet l'élaboration de machines toujours plus sophistiquées. Afin d'analyser ces machines et leurs mouvements, la spectroscopie RMN à 1 et 2 dimensions semble être la technique de choix car elle apporte le plus d'informations. A cette technique, il est possible de combiner des analyses de photospectrométrie, de spectrométrie de masse ou de voltampérométrie pour apporter une caractérisation plus fine de l'état dans lequel se trouve le système.

I.2.4.c Description du projet à base de porphyrine

C'est dans ce contexte que nous nous proposons d'élaborer un système basé sur une porphyrine à anse et dont le mouvement de rotation pourra être contrôlé principalement soit par coordination d'un cation métallique, soit par le pH (présence ou absence de protons). Afin d'atteindre l'objectif principal qui consiste à contrôler pas à pas le mouvement de rotation, l'utilisation du squelette porphyrinique nous a semblé particulièrement adéquate car il présente de nombreuses possibilités de substitution. Ainsi, en substituant différemment certaines positions de la porphyrine, il devrait être possible d'obtenir un contrôle séquentiel du mouvement de rotation.

Dans le but d'atteindre l'objectif fixé, deux systèmes basés sur des porphyrines substituées en positions *méso* ont été envisagés. Le premier repose sur une porphyrine d'étain à laquelle est attachée une anse fonctionnalisée capable d'interagir avec les différents groupements en position *méso* de la porphyrine selon la nature de l'effecteur introduit (Figure I.2-12, gauche). Le second système a été envisagé afin de pallier certains problèmes de stabilité du premier. Pour cela, l'anse fonctionnalisée n'est plus coordonnée sur le métal introduit au centre de la porphyrine mais directement fixée sur deux positions *méso* de la porphyrine de façon covalente (Figure I.2-12, droite). Ainsi, là encore, l'introduction d'effecteurs différents devrait permettre le contrôle de la coordination sur les deux autres positions *méso* libres ainsi que sur le métal coordonné par la cavité de la porphyrine.

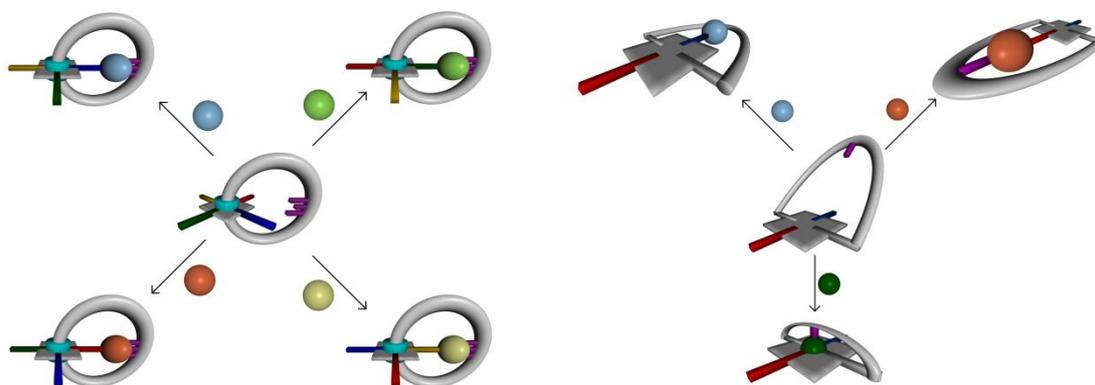


Figure I.2-12 : Principe de fonctionnement des moteurs à base de porphyrine.

A gauche : le système où l'anse est coordonnée sur un métal central, à droite : le système où l'anse est directement attachée sur la porphyrine.

Cependant, pour arriver à ce niveau de contrôle du mouvement, différentes étapes doivent être franchies. La première consistait à confirmer la viabilité du projet basé sur l'utilisation de la porphyrine d'étain^{31,32} et de définir les effecteurs utilisables et les conditions dans lesquelles le système peut être utilisé et étudié.^{31,33} La deuxième étape, qui constitue l'objectif central de ce travail, consiste d'une part à améliorer le système à l'étain en ajoutant de nouveaux sites de coordination³⁴ afin de découper le mouvement de rotation et d'autre part à montrer si la seconde approche où l'anse est attachée de façon covalente à la porphyrine est réalisable.

I.3 Généralités sur les porphyrines

Comme nous l'avons évoqué, les machines moléculaires que nous envisageons sont à base de porphyrines, des macrocycles polypyrroliques aromatiques, différemment substituées. Le choix de ce macrocycle repose d'une part sur sa capacité à pouvoir coordonner un métal dans sa cavité centrale et d'autre part à la diversité des substituants qu'il est possible d'introduire à la périphérie du macrocycle (Figure I.3-1).

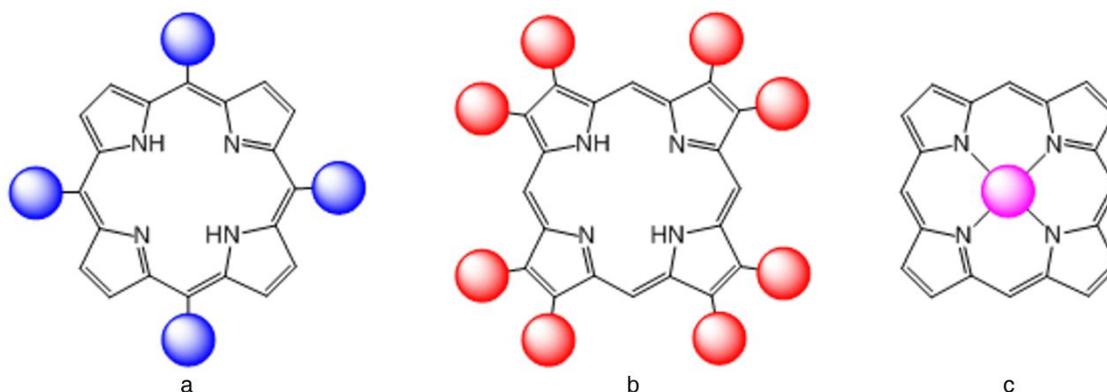


Figure I.3-1 : Substitutions des porphyrines. a) Substitution en position *méso*, b) Substitution en position β -pyrrolique, c) Substitution de la cavité centrale.

I.3.1 Synthèse, propriétés et utilisations des porphyrines

Ainsi, les porphyrines peuvent porter jusqu'à douze substituants (huit sur les positions β -pyrrolique et quatre sur les positions *méso*), elles présentent également des propriétés optiques et électroniques intéressantes. De ce fait, ces composés, présentant beaucoup d'intérêts dans un grand nombre de domaines, ont été très étudiés.³⁵

I.3.1.a Synthèse

Les porphyrines et autres molécules de la même famille telles que les chlorines, bactériochlorines et *isobactériochlorines* (Figure I.3-2) sont des molécules largement étudiées du fait de leur implication dans un grand nombre de fonctions biologiques telle la fixation de l'oxygène par l'hème³⁶ ou la photosynthèse⁷ impliquant la chlorophylle. De ce fait, la maîtrise de la synthèse et de la substitution de ces composés est d'une importance primordiale. Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux porphyrines substituées en positions *méso*. Ainsi, nous ne décrivons que les méthodes de synthèses et leur évolution qui concernent la substitution de ces positions.

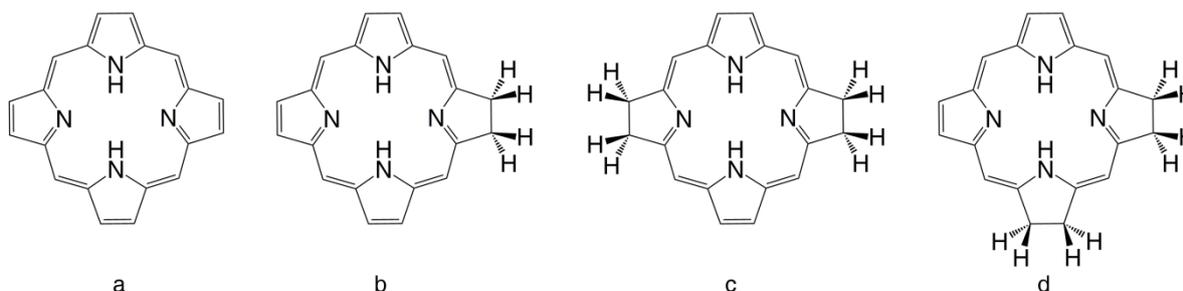


Figure I.3-2 : Porphyrine et ses dérivés. a) Porphyrine, b) Chlorine, c) Bactériochlorine, d) *Isobactériochlorine*.

i Méthode de Rothemund

Les premières synthèses³⁷ de *méso*-tétraarylporphyrines remontent aux années 1930 et elles consistent à faire réagir le pyrrole et le benzaldéhyde dans une solution de pyridine sous atmosphère inerte en tube scellé à 220 °C pendant 48 heures. Ainsi, en utilisant cette méthode la *méso*-tétraphénylporphyrine est obtenue avec un rendement d'environ 10 %.

ii Méthode d'Adler et Longo

Dans les années 1960, des recherches sur le mécanisme de synthèse des porphyrines ont conduit à une nouvelle méthodologie de synthèse.³⁸ Cette méthode constitue une nette amélioration des conditions expérimentales précédemment décrites car le temps de réaction est très fortement diminué avec une augmentation du rendement. En effet, dans les conditions décrites par Adler et Longo, le pyrrole et le benzaldéhyde sont chauffés à reflux dans une solution d'acide propionique pendant seulement 30 min pour conduire après une simple filtration suivie d'un lavage au méthanol à la *méso*-tétraphénylporphyrine avec un rendement d'environ 20 %. Cette méthode, encore largement utilisée, permet l'obtention en grande quantité de *méso*-tétraarylporphyrine portant quatre substituants identiques.

iii Méthode des aldéhydes mixtes

Les méthodologies décrites plus haut pour obtenir des *méso*-tétraarylporphyrines ne concernaient que les porphyrines de type A_4 où les quatre substituants sont identiques. Cependant, la synthèse, par ces méthodes, de porphyrine comportant jusqu'à quatre groupements différents en positions *méso* du cycle peut conduire à sept produits différents (Figure I.3-3).

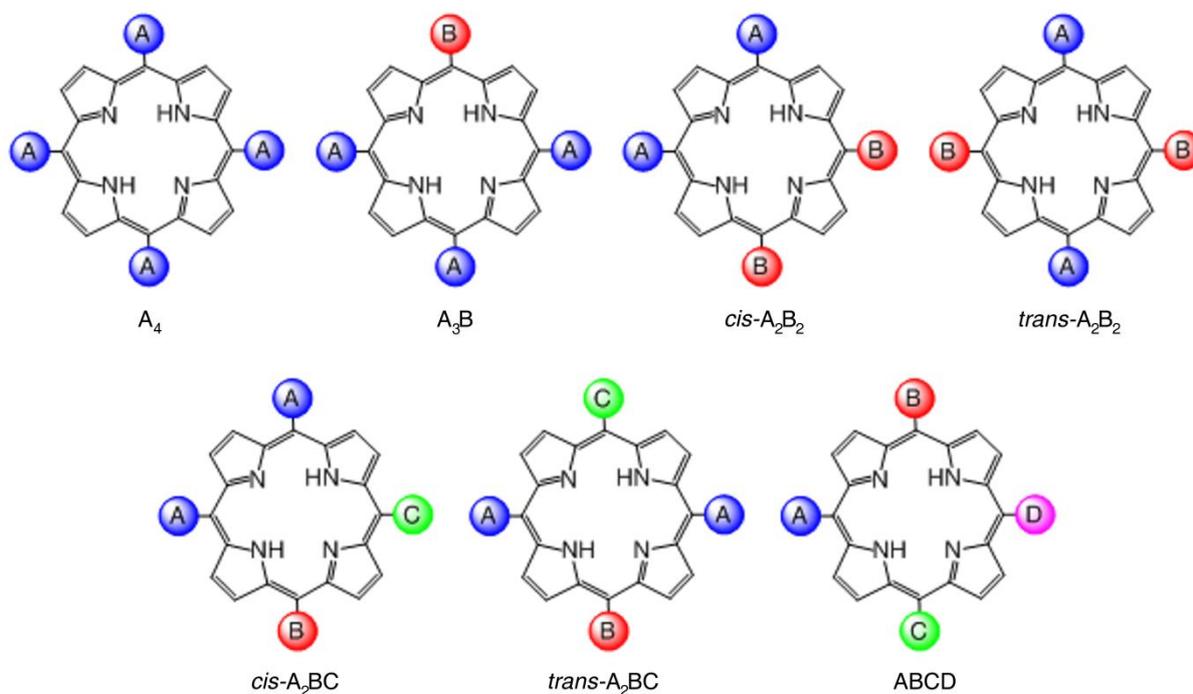


Figure I.3-3 : Différents types de porphyrines *méso*-substituées.

Ainsi, dans les années 1970, une méthode dérivée de la méthode d'Adler et Longo a été mise au point dans le but d'obtenir non plus uniquement des porphyrines A_4 , mais

également les porphyrines A_3B , *cis*- et *trans*- A_2B_2 . Cette méthode de synthèse, dite des « aldéhydes mixtes »,³⁹ consiste à mélanger le pyrrole avec deux aldéhydes différents dans l'acide propionique à reflux. Ainsi, en ajustant la stœchiométrie des réactifs de départ, il est possible de contrôler les proportions de chaque type de porphyrines dans le mélange final. Cette voie de synthèse présente l'avantage d'obtenir en une seule réaction des porphyrines différemment substituées. Cependant, ces produits sont obtenus avec de faibles rendements de l'ordre de 5 à 10 %, et surtout après de longues étapes de purification par chromatographie sur colonne. De plus, les conditions de ces méthodes de synthèse, en particulier la présence d'un milieu acide, sont inappropriées pour certains composés.

iv Synthèse séquentielle

Aussi, des voies de synthèses alternatives^{40,41,42} permettant d'introduire étape par étape les différents substituants en position *méso* ont été développées. Ces synthèses séquentielles consistent en la condensation de dipyrrométhanés ou de dérivés de dipyrrométhanés en conditions diluées suivie d'une oxydation par la DDQ et permettent souvent d'obtenir spécifiquement un type de porphyrine avec des rendements de l'ordre de 20 %. En utilisant cette voie de préparation, le type de porphyrine obtenu est contrôlé par la nature des produits de départ ou des intermédiaires de synthèse (Schéma I.3-1).

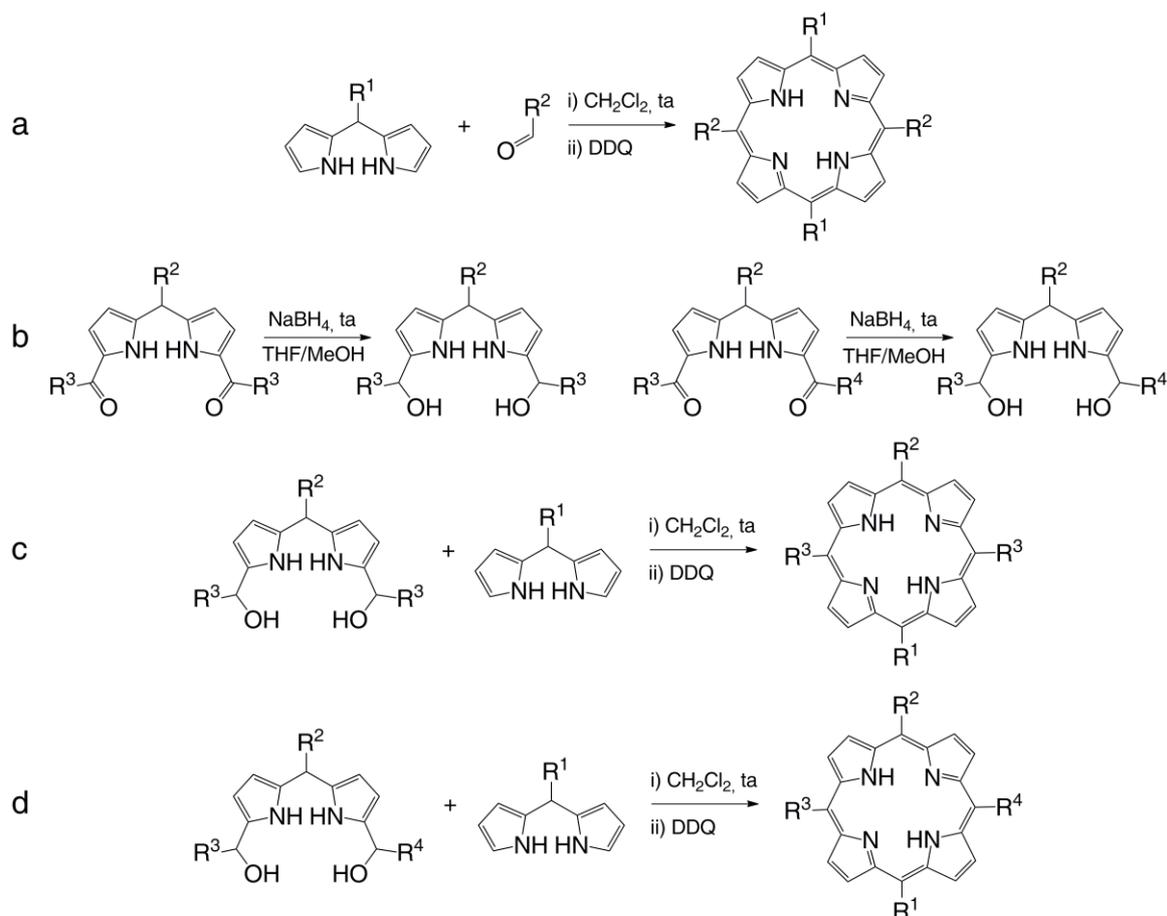


Schéma I.3-1 : Synthèse séquentielle de porphyrines. a) Synthèse de porphyrine *trans*- A_2B_2 , b) Synthèse des dicarbinoldipyrrométhanés, c) Synthèse des porphyrines A_3B , *trans*- A_2B_2 et *trans*- A_2BC , d) Synthèse des porphyrines *cis*- A_2B_2 , *cis*- A_2BC et $ABCD$.

L'utilisation d'un dipyrrométhane et d'un aldéhyde conduit à la formation d'une porphyrine *trans*-A₂B₂. En partant d'un dérivé 1,9-diacyldipyrrométhane symétrique et d'un dipyrrométhane, il est possible d'obtenir les porphyrines A₃B, *trans*-A₂B₂ et *trans*-A₂BC. La réaction d'un dérivé 1,9-diacyldipyrrométhane non-symétrique en présence d'un dipyrrométhane peut conduire à la formation des porphyrines, *cis*-A₂B₂, *cis*-A₂BC ou ABCD.

Au cours de ce travail, nous avons principalement utilisé des porphyrines *trans*-A₂B₂ et *trans*-A₂BC. Aussi, la stratégie de synthèse employée fut basée sur la condensation d'un dipyrrométhane avec différents aldéhydes (Schéma I.3-1, a).

I.3.1.b Propriétés

Les porphyrines sont des molécules présentant des propriétés physico-chimiques nombreuses et variées, ce qui les rend particulièrement attractives. Nous discuterons ici, certaines de ces propriétés avant de montrer comment certaines de ces caractéristiques peuvent être utilisées pour des applications diverses.

i La cavité centrale

Comme déjà évoqué, la porphyrine est un macrocycle aromatique composé de quatre entités pyrroliques reliées par des ponts méthylène. Les quatre azotes de ses unités pyrroliques pointent vers l'intérieur de la cavité définissant ainsi un site de coordination tétradentate. Cette cavité centrale, comme nous le détaillerons par la suite, peut être occupée par un grand nombre d'éléments⁴³ et notamment les métaux de transition. De plus, les pyrroles procurent à la cavité centrale des propriétés acido-basiques (Schéma I.3-2).⁴⁴

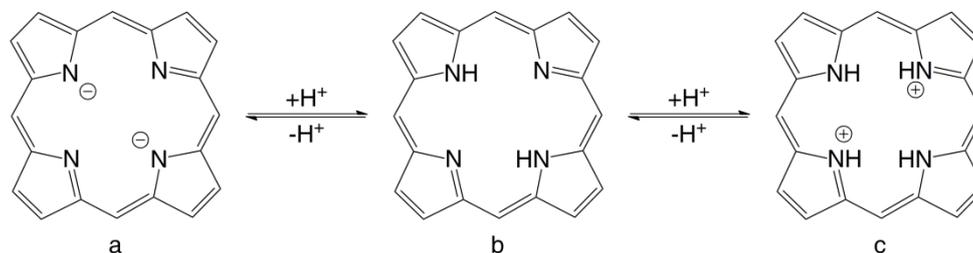


Schéma I.3-2 : Propriété acido-basique des porphyrines. a) Forme basique dianionique, b) Forme neutre, c) Forme acide dicationique.

En effet, la forme neutre, dite « base libre » (Schéma I.3-2, b), peut en milieu acide être protonée pour obtenir la porphyrine sous sa forme dicationique (Schéma I.3-2, c) où tous les pyrroles sont protonés. Il est en revanche plus difficile d'obtenir la porphyrine sous sa forme dianionique (Schéma I.3-2, a), le pK_a des pyrroles dans le cycle porphyrinique étant estimé à environ 16.⁴⁴

ii Spectroscopie UV-Vis⁴⁵

Les porphyrines, dont le nom dérive du grec *porphura* signifiant pourpre, est en rapport avec la couleur de la majorité de ces composés. En effet, la forte conjugaison due au système aromatique à 18 électrons π procure à ces molécules un spectre d'absorption caractéristique dans le proche UV et le visible. Ce spectre se compose de deux types d'absorption liés à des transitions π - π^* (Figure I.3-4). La première, dans le proche UV vers 390-430 nm, appelée bande de Soret ou bande B, est de forte intensité (coefficient

d'extinction molaire, ϵ , de l'ordre de $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). La seconde, dans le visible entre 480 et 700 nm, appelée bandes Q, est de plus faible intensité. Ces bandes Q sont affectées par la nature et par la position des différents substituants.

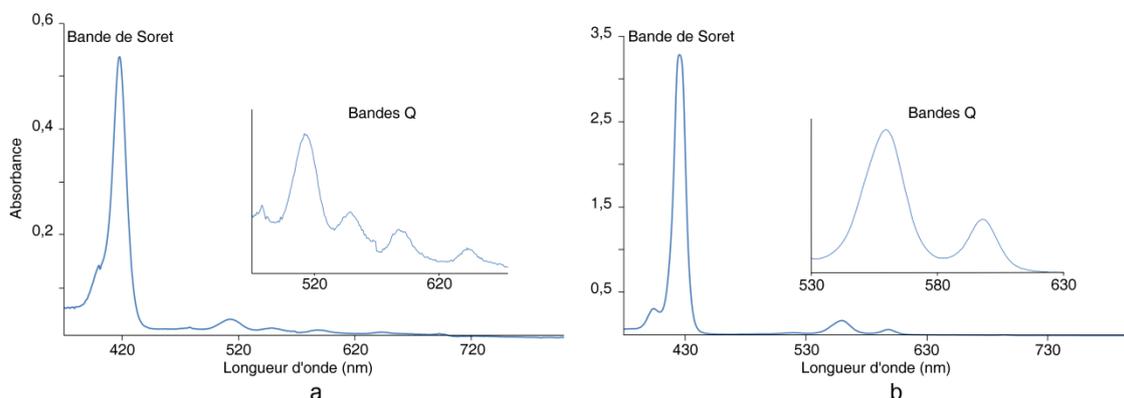


Figure I.3-4 : Spectres UV-Vis de porphyrines. a) Porphyrine base libre, b) Porphyrine métallée.

Ainsi, la protonation ou la métallation de la cavité se traduit par la présence de seulement deux bandes Q (Figure I.3-4, b), alors que la forme « base libre » en compte quatre (Figure I.3-4, a). De plus, l'intensité relative de ces bandes Q est modifiée en fonction de la substitution. On distingue alors quatre types de spectre appelés : *étio*, *rhodo*, *oxorhodo* et *phyllo*.

iii Spectroscopie RMN

L'étude des machines et moteurs moléculaires se faisant principalement par RMN, les propriétés⁴⁶ particulières du spectre proton liées à la présence d'un cône de blindage et à la substitution des positions *méso* décrites dans le chapitre I sont d'un grand intérêt. En effet, un grand nombre d'informations structurales peuvent être déduites par une simple lecture du spectre RMN 1-D.

Le spectre carbone est affecté par deux phénomènes⁴⁷ qui peuvent rendre difficile l'observation de certains signaux, notamment les carbones quaternaires du macrocycle. Ces phénomènes sont dus d'une part, aux échanges tautomériques des protons NH conduisant à l'élargissement de certains signaux et d'autre part aux temps de relaxation relativement élevés, de l'ordre de la seconde, pour les carbones quaternaires.

iv Electrochimie

Les porphyrines, « base libre » et surtout métallées sont très étudiées par électrochimie⁴⁸ et ceci notamment à cause de leur participation dans des processus biologiques de transfert d'électron.⁴⁹ Ainsi, il est possible soit d'oxyder le macrocycle de la porphyrine ou métalloporphyrine et d'obtenir ainsi le radical π -cation et le dication,⁴⁸ soit de le réduire et d'obtenir ainsi le radical π -anion et le dianion.⁴⁸ Dans le cas des métalloporphyrines où le degré d'oxydation du métal peut également varier, ce phénomène intervient généralement entre la première oxydation du macrocycle et sa première réduction.

Ainsi, selon le degré de réduction de la porphyrine, les espèces suivantes peuvent être obtenues : chlorine (Figure I.3-2, b) où un pyrrole est réduit, bactériochlorine (Figure I.3-2, c)

et *isobactérochlorine* (Figure I.3-2, d) où deux pyrroles respectivement en *trans* et en *cis* sont réduits.

v Etudes structurales

Bien que théoriquement plan, le macrocycle porphyrinique peut, à l'état cristallin et même en solution, adopter différentes conformations limites (Figure I.3-5).⁵⁰ Ces conformations proviennent principalement de la nature et la position des différents substituants, de la nature de l'empilement dans le cristal, ainsi que de la nature du substituant de la cavité centrale.

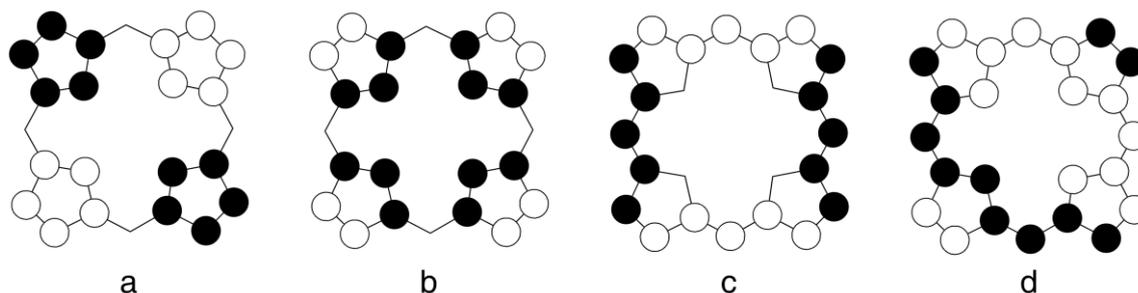


Figure I.3-5 : Conformations limites de la porphyrine. En noir les atomes au dessus du plan moyen, en blanc ceux en dessous. a) Selle de cheval, b) Dôme, c) Ondulation, d) Vague.

De plus, dans le cas des porphyrines *méso*-substituées par des groupements phényle, ces derniers à l'état cristallin sont quasi perpendiculaires au plan du macrocycle afin de limiter la gêne stérique entre les protons en *ortho* du phényle et ceux en positions β -pyrrolique.

I.3.1.c Utilisations

Les nombreuses propriétés des porphyrines en font des molécules particulièrement utilisées par les chimistes. En effet, les porphyrines trouvent des applications entre autres dans des domaines aussi variés que le transfert d'énergie, le transfert d'électron, la catalyse ou encore comme briques de construction de réseaux moléculaires.

i Pour les transferts d'énergie et d'électron

Du fait de leurs propriétés optiques et électrochimiques, les porphyrines trouvent de nombreuses applications.⁵¹ En effet, ces dernières peuvent servir d'antenne et ainsi concentrer et transférer par la suite l'énergie apportée par des photons. Ainsi, au laboratoire, le transfert d'énergie de porphyrines métallées vers un lanthanide a été mis en évidence.⁵²

De plus, le caractère soit accepteur, soit donneur d'électrons des porphyrines en fonction de la nature du métal introduit dans la cavité centrale, permet l'utilisation de complexe diporphyrinique⁵³ pour réaliser de la séparation de charges.⁷

ii En catalyse

La capacité des porphyrines et notamment des porphyrines métallées à catalyser certaines transformations biologiques a inspiré les chimistes. En effet, la catalyse de la réaction d'hydroxylation par le cytochrome P₄₅₀⁵⁴ fait intervenir une porphyrine de fer (III).

Aussi, en s'inspirant de ce modèle, les chimistes ont utilisé les porphyrines métallées par divers métaux comme catalyseur de plusieurs réactions.⁵⁵

iii Pour la synthèse de réseaux poreux

L'utilisation de tectons à base de porphyrine dans la construction de réseaux a pour avantage d'une part de générer des matériaux poreux⁵⁶ et d'autre part d'introduire une fonctionnalité. Ainsi, des réseaux présentant une activité catalytique ont été synthétisés.⁵⁷ Au laboratoire, des réseaux à base de porphyrines fonctionnalisées ont été obtenus⁵⁸ et ont montré une affinité différente pour les solvants en fonction de la nature des groupements portés par la porphyrine en positions *méso*.

I.3.2 Les porphyrines métallées

La cavité centrale de la porphyrine une fois déprotonée est un hôte de choix pour accueillir divers éléments⁴³ et plus particulièrement les métaux. Comme nous avons pu le voir à travers les exemples précédents, la nature du métal introduit permet de moduler les propriétés de la porphyrine et permet son utilisation dans des domaines très variés.

I.3.2.a Généralités sur la métallation des porphyrines

Du fait de la présence des quatre azotes pointant vers l'intérieur de la cavité, la porphyrine peut être considérée comme un ligand chélatant tétradentate. Ainsi, de nombreux éléments et plus particulièrement des métaux ont pu être incorporés dans la cavité de la porphyrine. Suivant la nature et la taille du métal introduit, diverses géométries peuvent être obtenues (Figure I.3-6). Ainsi, des métaux tels que le palladium (II), le platine (II) ou encore le nickel (II) seront localisés au centre de la porphyrine adoptant une géométrie carré plane (Figure I.3-6, a), des cations métalliques plus volumineux tels que les lanthanides seront préférentiellement situés au-dessus du plan moyen de la porphyrine (Figure I.3-6, b), les métaux tels que le fer, le rhodium ou encore le zinc peuvent être pentacoordinés (Figure I.3-6, c) alors que des éléments comme le phosphore (V), l'étain (IV) ou le platine (IV) seront hexacoordinés avec les deux ligands en *trans* (Figure I.3-6, d). Enfin, dans certains cas, une géométrie hexacoordinée avec les deux ligands en *cis* (Figure I.3-6, e) peut être observée.⁵⁹

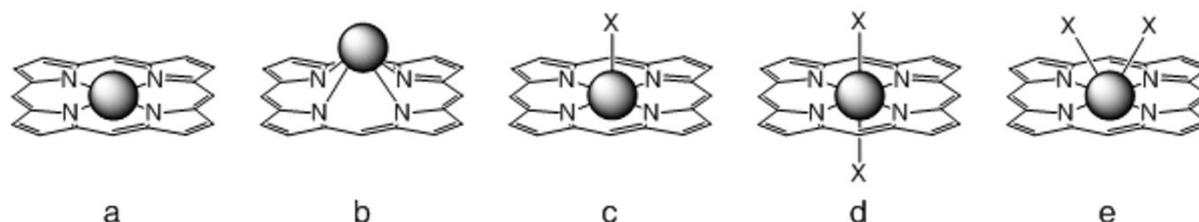


Figure I.3-6 : Géométrie des porphyrines métallées. a) Carré plan, b) Métal au dessus du plan moyen, c) Pyramidal à base carré, d) Octaédrique, e) Ligands en *cis*.

Dans ce travail nous nous sommes intéressé particulièrement aux complexes métallés par le palladium (II), le zinc (II) et l'étain (IV) ayant respectivement une géométrie carré plane, pyramidale à base carrée et octaédrique.

I.3.2.b Synthèse des porphyrines d'étain, de zinc et de palladium

L'introduction d'un métal dans la porphyrine peut se faire à température ambiante ou plus généralement en chauffant le milieu réactionnel. Souvent, la présence d'une base faible visant à piéger les protons libérés lors de la métallation est nécessaire.

Néanmoins, cette méthode générale peut être adaptée selon la nature de l'élément à introduire dans la cavité de la porphyrine. Ainsi, la métallation au zinc (II) se fait traditionnellement aisément à température ambiante en ajoutant à la porphyrine un excès d'acétate de zinc (II). La métallation au palladium (II) à partir de l'acétate de palladium (II) nécessite quant à elle le chauffage du milieu réactionnel. Dans ces deux cas, l'anion acétate joue le rôle de base servant à piéger les protons libérés lors de la métallation. En ce qui concerne la métallation à l'étain (IV), celle-ci se fait à partir du chlorure d'étain (II) au reflux de la pyridine. La porphyrine d'étain (II) intermédiairement obtenue est rapidement oxydée à l'air en porphyrine d'étain (IV).

I.3.3 Porphyrines palissades et dérivés

La fixation et le transport de l'oxygène par les hémoprotéines tels que la myoglobine et l'hémoglobine sont des sujets fascinants pour le chimiste. Ainsi, afin de mimer au mieux le phénomène réversible d'oxygénation de l'hème, de nombreux modèles reposant principalement sur différentes porphyrines de fer ont été synthétisés et étudiés.⁶⁰ Pour mimer au plus près l'environnement du site actif de l'hème, toute une famille de porphyrines encombrées sur l'une voire les deux faces a été synthétisée (Figure I.3-7). Le but étant d'une part de permettre le rapprochement d'une base azotée (imidazole ou pyridine par exemple) et d'autre part d'empêcher la formation de dimère μ -peroxo par l'encombrement d'une des faces.

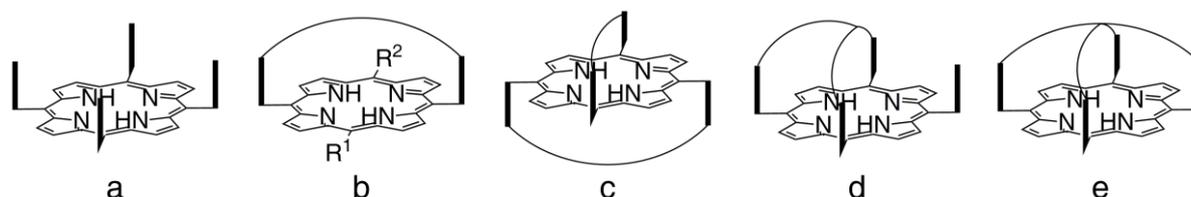


Figure I.3-7 : Dérivés de porphyrine palissade. a) Porphyrine palissade, b) Porphyrine pontée, c) Porphyrine doublement pontée, d) Porphyrine poche, e) Porphyrine panier.

Ainsi, pour réaliser les différentes machines moléculaires nous nous sommes inspirés des porphyrines pontées (Figure I.3-7, b) où l'anse est directement attachée sur deux positions *méso en trans*.

Comme nous venons de le voir, les dérivés de type porphyrine offrent de nombreuses possibilités de substitution et des propriétés singulières et intéressantes. De ce fait, au cours de ce travail, nous les avons considérés comme la base de la construction de machines moléculaires rotatives.

Nous détaillerons donc dans un premier chapitre leur utilisation pour la conception de tourniquets moléculaires reposant sur la coordination d'une anse fonctionnalisée mobile sur le cation étain (IV) localisé au centre de la porphyrine. Dans un second chapitre, nous étudierons

le comportement des porphyrines ponté (accrochage de l'anse par liaisons covalentes) pour la réalisation de machines moléculaires.

I.4 Bibliographie

- 1 R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22.
- 2 R. D. Vall et R. A. Milligan, *Science*, 2000, **288**, 88.
- 3 M. J. Schnitzer, *Nature*, 2001, **410**, 878.
- 4 G. Binning et H. Rohrer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 606.
- 5 J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 89 ; D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **27**, 1009 ; C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **27**, 1021.
- 6 R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1111.
- 7 J. Deisenhofer et H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 829 ; R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 848 ; P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2296 ; J. E. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2308 ; J. C. Skou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2320.
- 8 V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo et J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3348.
- 9 T. Elston, H. Wang et G. Oster, *Nature*, 1998, **391**, 510 ; H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida et K. Kinoshita Jr, *Nature*, 1997, **386**, 299 ; V. K. Rastogi et M. E. Girvin, *Nature*, 1999, **402**, 263 ; Y. Sambongi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada et M. Futai, *Science*, 1999, **286**, 1722.
- 10 J. Howard, *Nature*, 1997, **389**, 561 ; Y. Lecarpentier, J.-C. Lambry, D. Chemla et C. Coirault, *Med. Sci.*, 1998, **14**, 1077.
- 11 R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi et M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 445.
- 12 M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et A. De Cian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1295 ; M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3284.
- 13 W. R. Browne et B. L. Feringa, *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**, 25 ; A. H. Flood, R. J. A. Ramirez, W.-Q. Deng, R. P. Muller, W. A. Goddard III et J. F. Stoddart, *Aust. J. Chem.*, 2004, **57**, 301 ; K. Kinbara et T. Aida, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1377 ; V. Balzani, A. Credi et M. Venturi, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 202 ; E. R. Kay, D. A. Leigh et F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 72 ainsi que les références citées.
- 14 M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer et J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1904.
- 15 A.-M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. H. Oswald, S. Parsons et D. B. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3914.

- 16 G. Schill et A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 567.
- 17 E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4433 ; H. L. Frisch et E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3789.
- 18 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 5095 ; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3043.
- 19 D. J. Cárdenas, A. Livoreil et J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11980.
- 20 G. Periyasamy, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, R. D. Levine et F. Remacle, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 1310 ; C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart et J. R. Heath, *Science*, 2000, **289**, 1172.
- 21 R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. Serrano Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer et B. L. Feringa, *Nature*, 2006, **440**, 163 ; R. Eelkema, M. M. Pollard, N. Katsonis, J. Vicario, D. J. Broer et B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14397 ; B. L. Feringa, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 6635.
- 22 R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura et B. L. Feringa, *Nature*, 2005, **437**, 1337.
- 23 K. Skopek, M. C. Hershberger et J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1723 ; E. B. Bauer, F. Hampel et J. A. Gladysz, *Organometallics*, 2003, **22**, 5567.
- 24 T. C. Bedard et J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10662.
- 25 A. Carella, G. Rapenne et J.-P. Launay, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 288 ; G. Vives, A. Carella, S. Sistach, J.-P. Launay et G. Rapenne, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 1429 ; G. Vives et G. Rapenne, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 11462 ; G. Vives, H.-P. Jacquot de Rouville, A. Carella, J.-P. Launay et G. Rapenne, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1551.
- 26 T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim et M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3657 ; T. R. Kelly, H. De Silva et R. A. Silva, *Nature*, 1999, **401**, 150 ; T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 514.
- 27 C.-F. Lee, D. A. Leigh, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco et R. E. P. Winpenney, *Nature*, 2009, **458**, 314 ; M. von Delius, E. M. Geertsema et D. A. Leigh, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 96.
- 28 S. Hiraoka, M. Shiro, et M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1214 ; S. Hiraoka, T. Tanaka et M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13038 ; E. Okuno, S. Hiraoka et M. Shionoya, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4107.
- 29 A. Sugasaki, M. Ikeda, M. Takeuchi, A. Robertson et S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 3259 ; T. Ikeda, S. Shinkai, K. Sada et M. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 2006.

- 30 T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi et T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5612 ; T. Muraoka, K. Kinbara et T. Aida, *Nature*, 2006, **440**, 512.
- 31 A. Guenet, Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse : synthèse, étude et premiers pas vers le développement de machines moléculaires, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, soutenue le 4 décembre 2007.
- 32 A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche et M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2007, 2935.
- 33 A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas et M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1872.
- 34 T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas et M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3508.
- 35 K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975 ; K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, 2000, 45.
- 36 M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan et R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**, 309 ; J. C. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff et D. C. Phillips, *Nature*, 1958, **181**, 662 ; M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullins, H. Muirhead, G. Will et A. C. T. North, *Nature*, 1960, **185**, 416.
- 37 P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2010 ; P. Rothmund et A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 267.
- 38 A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour et L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476.
- 39 R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach et J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 343.
- 40 C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig et D. Dolphin, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 2182.
- 41 G. P. Arsenault, E. Bullock et S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4384.
- 42 J. S. Lindsey, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 45 ; B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1391 ; P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7323 ; D. Gryko et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2249 ; J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise et J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.*, 2003, **7**, 799 ; D. S. Sharada, A. Z. Muresan, K. Muthukumar et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3500 ; S. H. H. Zaidi, R. M. Fico Jr. et J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.*, 2006 **10**, 118 ; J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 300.
- 43 J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H.-J. Kim, C. C. Mak et S. J. Webb, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 1.

- 44 M. d. G. H. Vicente, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 149.
- 45 M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, **6**, 138.
- 46 D. P. Arnold, *J. Chem. Ed.*, 1988, **65**, 1111.
- 47 S. J. Shaw, S. Shanmugathasan, O. J. Clarke, R. W. Boyle, A. G. Osborne et C. Edwards, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, 2001, **5**, 575.
- 48 K. M. Kadish, E. van Caemelbecke et G. Royal, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 1 ; K. M. Kadish et D. G. Davis, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1973, **206**, 495, R. H. Felton et H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1113 ; J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin et R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3451 ; C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard et Y. Le Mest, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 823.
- 49 S. Fukuzumi, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 115.
- 50 W. R. Scheidt, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 49 ; E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**, 105 ; K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner et K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8851 ; D. J. Nurco, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, M. M. Olmstead et K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10918.
- 51 J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 1.
- 52 F. Eckes, Dispositifs luminescents à base de porphyrines et de lanthanides, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, Strasbourg, soutenue le 18 décembre 2009 ; F. Eckes, V. Bulach, A. Guenet, C. A. Strassert, L. De Cola et M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 619.
- 53 I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage et L. Flamigni, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5507.
- 54 T. L. Poulos, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 189.
- 55 J. T. Groves, K. Shalyaev et J. Lee, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 17 ; B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel et J. Bernadou, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 119 ; P. Tagliatesta, B. Floris, P. Galloni, A. Leoni et G. D'Arcangelo, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7701.
- 56 D. W. Smithenry, S. R. Wilson et K. S. Suslick, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7719 ; T. Ohmura, A. Usuki, K. Fukumori, T. Ohta, M. Ito et K. Tatsumi, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7988.

- 57 A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp et S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4204.
- 58 E. A. Kühn, Molecular tectonics: 2- and 3-D molecular organisations based on porphyrins, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, Strasbourg, soutenue le 25 novembre 2009 ; E. Kühn, V. Bulach et M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2008, 5104 ; E. Deiters, V. Bulach et M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2005, 3906.
- 59 D. Y. Dawson, J.C. Sangalang et J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6082.
- 60 M. Momenteau et C. A. Reed, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 659 ; J. P. Collman, P. C. Herrmann, B. Boitrel, X. Zhang, T. A. Eberspacher, L. Fu, J. Wang, D. L. Rousseau et E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9783 ; J. P. Collman, L. Fu, P. C. Herrmann, X. Zhang, *Science*, 1997, **275**, 949 ; V. Bulach, D. Mandon et R. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 572 ; B. Andrioletti, B. Boitrel et R. Guilard, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 1312 ; J. P. Collman et C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2048 ; J. P. Collman, J. I. Brauman, T. J. Collins, B. L. Iverson, G. Lang, R. B. Pettman, J. L. Sessler et M. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3038

Chapitre I

Synthèse et caractérisation de tourniquets moléculaires à base de porphyrines d'étain (IV)

II.1 Introduction

Le but de la synthèse de tourniquets moléculaires est de concevoir des moteurs moléculaires rotatifs.¹⁻⁹ Elle constitue, après l'étude des portails moléculaires, une nouvelle étape cruciale vers l'aboutissement de l'objectif final.

II.1.1 Portail moléculaire

La conception de machine moléculaire rotative basée sur des porphyrines d'étain a débuté au laboratoire par la synthèse et l'étude de portails moléculaires.⁷⁻⁹ Ces portails sont constitués de trois composantes (Figure II.1-1) : un stator : une tétraarylporphyrine (Figure II.1-1, milieu), une anse, elle-même composée de trois sous-unités : un espaceur, un site de reconnaissance et deux sites d'accrochage (Figure II.1-1, haut) et une charnière : un ion étain (IV) (Figure II.1-1, bas) introduit dans le cœur de la porphyrine permettant l'accrochement de l'anse.

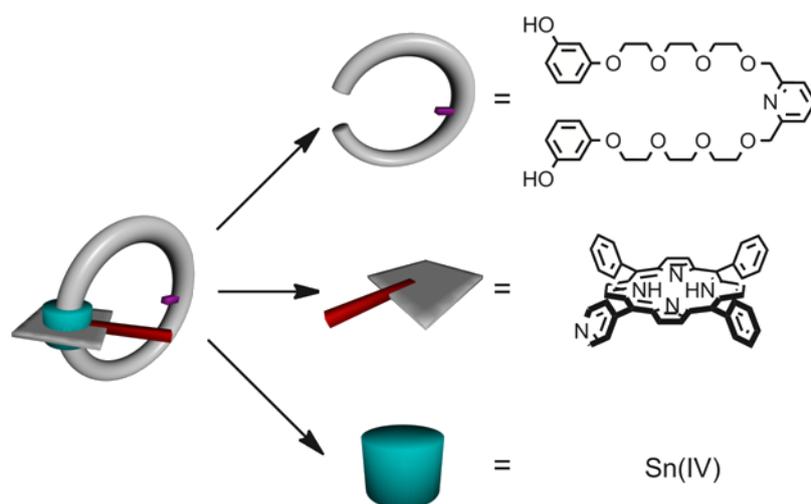


Figure II.1-1 : Constitution du portail. En haut : l'anse, au milieu : le stator et en bas : la charnière.

Une fois le système assemblé, le comportement de celui-ci a pu être étudié, en solution, par spectroscopie RMN du proton à une et deux dimensions. Dans le cas du portail (Figure II.1-2), deux états limites sont attendus : un état dit « ouvert », où l'anse peut tourner librement et un état dit « fermé » où la rotation est bloquée par la coordination d'un cation argent (I) entre les deux unités pyridine de la porphyrine et de l'anse. L'existence de ces deux états, ainsi que le passage de l'un à l'autre en solution ont été démontrés.⁷ L'ajout d'un sel d'argent permet la fermeture du système, alors que l'addition de bromure permet le retour vers l'état « ouvert ».

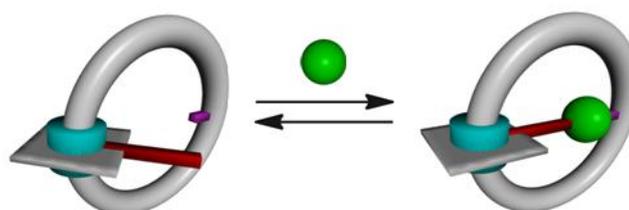


Figure II.1-2 : Fonctionnement du portail.

Ainsi, la réalisation au sein du laboratoire de portails moléculaires a donc permis d'initier ce projet, mais aussi de montrer les limites du système et définir les axes à

approfondir lors de ce travail. En effet, la fragilité de la liaison Sn-O,⁸ qui s'hydrolyse en milieu acide, interdit l'utilisation d'un acide de Brønsted comme effecteur.

II.1.1.a Description du tourniquet

Après la réalisation de portails moléculaires, édifices ne possédant qu'une seule station, l'étape suivante est tout naturellement la conception d'une machine moléculaire de deuxième génération, constituée de plusieurs stations. Cette nouvelle famille de machine, que l'on nommera « tourniquet »,^{4,5,10-13} s'appuie sur les concepts et les enseignements déduits du portail moléculaire, en particulier sur la nature des différents stimuli potentiellement utilisables.

i Principe de fonctionnement

Cette nouvelle série de machines moléculaires a un fonctionnement similaire (Figure II.1-3) à celui déjà décrit précédemment pour le portail moléculaire. L'anse du tourniquet, en l'absence de stimulus extérieur, tourne librement autour de la porphyrine. Ce mouvement est arrêté sur l'une des stations du tourniquet en fonction de la nature du stimulus externe appliqué.

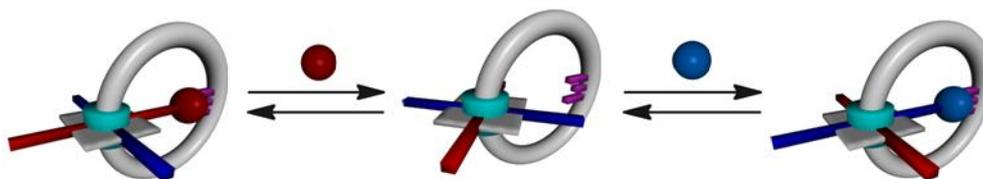


Figure II.1-3 : Fonctionnement du tourniquet. A gauche et à droite : les deux différents états « fermés », au milieu : l'état « ouvert ».

Afin de permettre au système de fonctionner selon le schéma voulu, il faut construire des stators comportant différents groupements coordinants et un stator n'en contenant qu'un seul mais capable d'interagir de manière séquentielle avec les différents stimuli envisagés. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à la fermeture du système soit par une liaison de coordination entre un cation d'un métal de transition, le palladium (II), et les différents sites d'interaction, soit par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène entre les différents sites du stator et du rotor. Dans le cadre de la fermeture par liaison de coordination, le schéma de fonctionnement est légèrement modifié (Figure II.1-4). En effet dans ce cas, une fois le métal introduit, celui-ci reste coordonné à l'anse tridentate de l'anse. L'intervention d'un effecteur différent devrait permettre le retour à la libre rotation et restaurer ainsi un système fonctionnant comme un portail moléculaire puisque le retour à l'état « fermé » sera possible par l'ajout d'un effecteur supplémentaire. L'introduction du nouvel effecteur a un double rôle d'inhiber les premiers sites de coordination et de permettre la coordination aux seconds sites.

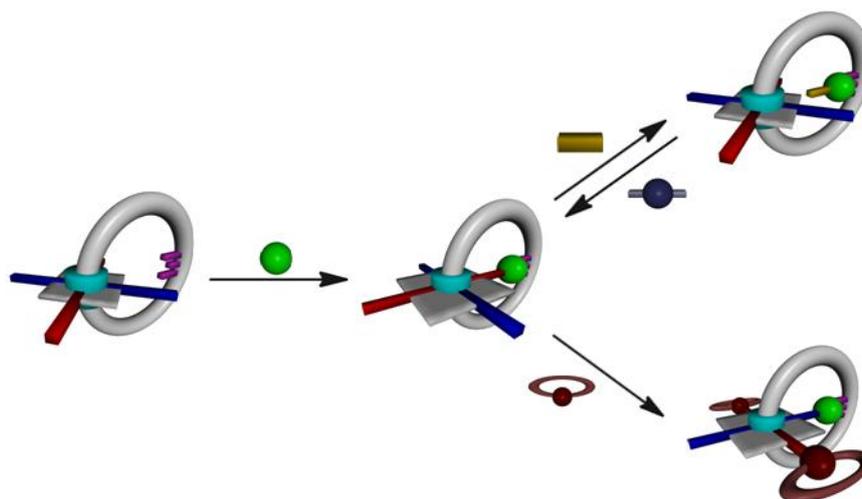


Figure II.1-4 : Fonctionnement du tourniquet au palladium. Vers le haut : ouverture du système, vers le bas : changement de site de coordination.

ii Constitution du tourniquet

Pour atteindre cet objectif, il a fallu concevoir une famille de composés afin d'étudier leur comportement *vis-à-vis* des différents stimuli envisagés. C'est ainsi, que d'une part une série de stators basés sur des tétraarylporphyrines et d'autre part deux rotors dont les sites de reconnaissance différents ont été synthétisés. Ce qui a permis par la suite d'étudier quatre catégories de tourniquets différents, deux « ouverts » et deux « fermés ».

• Stators

Tout comme lors des travaux précédents⁷⁻⁹ ayant conduit à la synthèse de portails moléculaires, le stator du tourniquet repose sur des tétraarylporphyrines substituées en position *méso*. Le choix du squelette porphyrinique se justifie tout d'abord par la possibilité d'une grande diversité de substitution (Figure II.1-5) allant jusqu'à quatre groupements différents sur les positions *méso*,^{14,15} mais également car le cœur de la porphyrine est capable de coordonner des cations métalliques octaédrique comme l'étain (IV). En effet, l'introduction de ce centre métallique devrait permettre de cadénasser le rotor au stator.

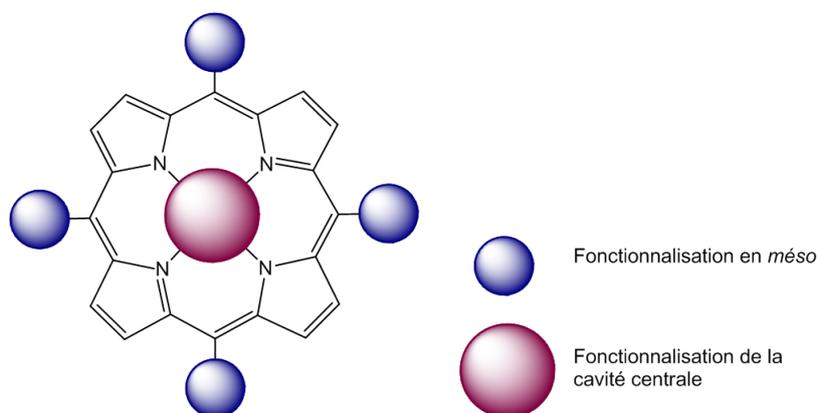


Figure II.1-5 : Fonctionnalisation des porphyrines.

Ainsi, au cours de ce travail, différentes séries de tétraarylporphyrines *trans*-A₂B₂ ont été synthétisées (Figure II.1-6) dans le but d'obtenir les différents tourniquets moléculaires. Le choix de porphyrines *trans*-A₂B₂ se justifie d'une part par la présence de deux sites

différents capables d'interagir avec l'anse et d'autre part pour des raisons synthétiques. En effet, la duplicité de site est nécessaire pour aboutir au tourniquet et la voie synthétique la plus simple pour y aboutir est de synthétiser différentes porphyrines *trans*-A₂B₂ plutôt que des porphyrines *cis*-A₂B₂, *cis*-A₂BC ou *trans*-A₂BC qui présentent également deux sites différents mais qui sont synthétiquement plus difficile à obtenir.

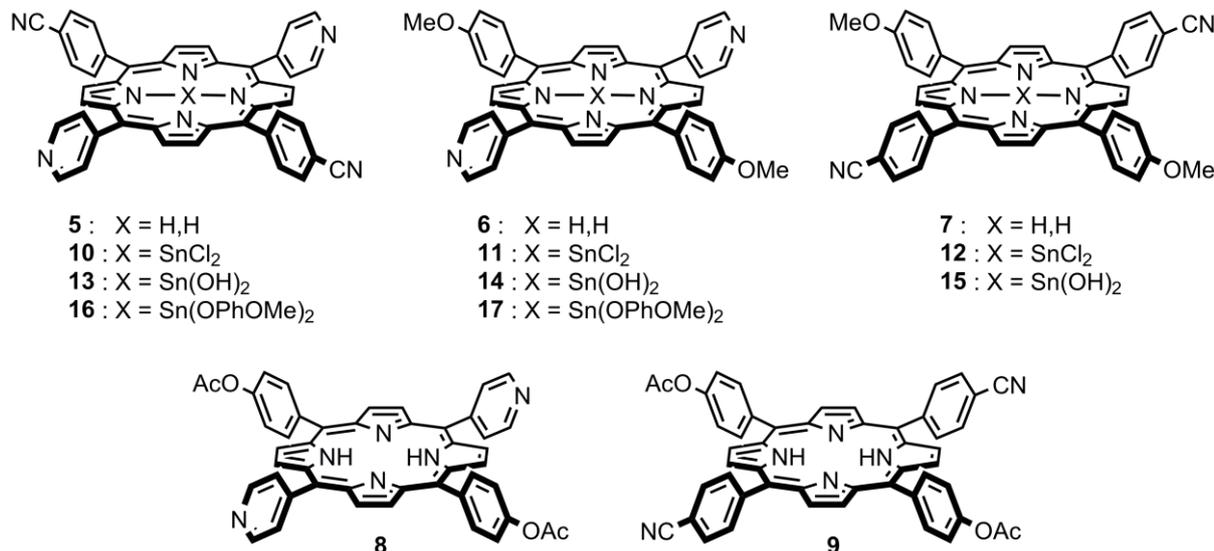


Figure II.1-6 : Stators synthétisés.

Lorsque ces différentes charnières sont métallées à l'étain, elles sont condensées avec les différents rotors pour obtenir les tourniquets désirés.

• Rotors

L'étude du portail moléculaire a permis de mettre en avant les points importants requis pour l'anse. Ainsi, lors de ce travail les anses utilisées sont constituées de trois composants essentiels (Figure II.1-7) : un site de coordination, deux points d'encrage et un connecteur reliant les deux composantes précédentes.

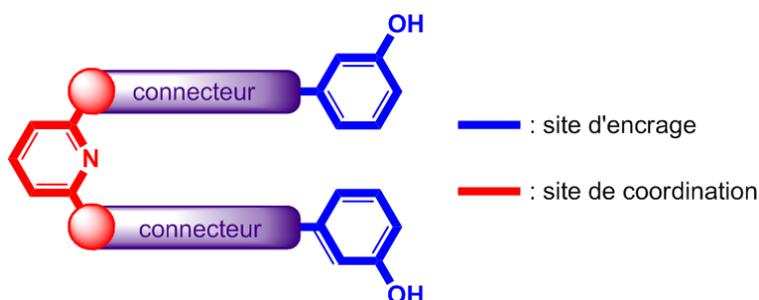


Figure II.1-7 : Représentation schématique de la constitution de l'anse.

Dans ce travail deux types de rotors sont utilisés (Figure II.1-8), la différence se trouvant dans la nature du site de coordination. En effet, les deux anses reposent sur le même squelette composé de résorcinol comme site d'ancrage à la charnière et d'un connecteur, une chaîne de type polyéthylène glycol. Le site de coordination est quant à lui constitué dans le premier cas par une pyridine substituée en position 2 et 6 par des groupements amide et dans le second cas simplement par une pyridine. La pyridine disubstituée par des amides devrait permettre la coordination d'un ion à géométrie carré plane tel que le palladium (II), alors que la pyridine devrait interagir, comme dans le cas du portail, avec l'ion argent (I).

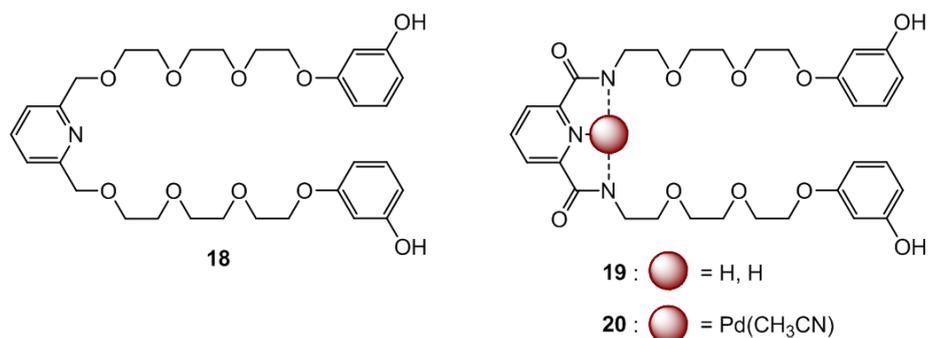


Figure II.1-8 : Anses utilisées.

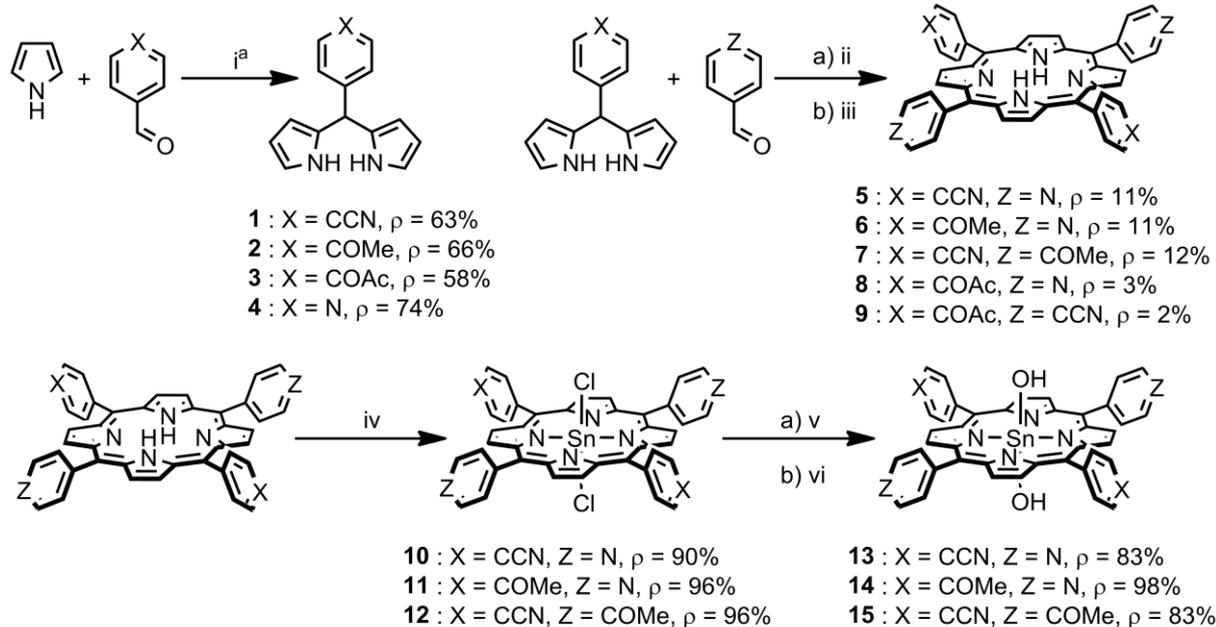
La combinaison de ces différents éléments a conduit à la synthèse d'une série variée de tourniquets. La synthèse est suivie de l'étude, principalement en solution, du comportement des tourniquets, par la caractérisation des différents états limites ainsi que la dynamique du passage d'un état vers un autre.

II.2 Synthèse des tourniquets

La synthèse du tourniquet repose sur la préparation des deux éléments constituant le système, à savoir une *trans*-A₂B₂ tétraarylporphyrine et une anse fonctionnalisée. Ces éléments synthétisés, leur combinaison devrait conduire à l'obtention du tourniquet.

II.2.1 Synthèse des porphyrines

Comme cela a été mentionné auparavant, l'utilisation de porphyrine *trans*-A₂B₂ se justifie par le nombre de sites d'interaction mais aussi pour des raisons synthétiques. En effet, la synthèse de porphyrines substituées donne lieu à de faibles rendements et ceci d'autant plus que les substituants sont différents. Ainsi, dans notre cas, la présence d'au minimum deux sites d'interaction différents, fait que la synthèse selon la méthode d'Adler et Longo¹⁶ n'est pas la mieux adaptée. Nous nous sommes donc dirigés vers une synthèse séquentielle^{17,18} (Schéma II.2-1) conduisant aux porphyrines *trans*-A₂B₂ présentant toutes les caractéristiques requises pour être utilisées comme stator au niveau du tourniquet. Suivant cette stratégie, nous avons, dans un premiers temps, traité les différents aldéhydes avec un excès de pyrrole en présence d'acide trifluoroacétique pour obtenir les dipyrrométhanés^{15,17,18} (composés **1-4**) correspondant avec des rendements allant de 58 à 74 %. Puis dans un second temps, les différents dipyrrométhanés sont condensés avec un nouvel aldéhyde dans un mélange CH₂Cl₂/EtOH en présence d'acide trifluoroacétique. Cette condensation est directement suivie par une oxydation par la DDQ dans le THF en présence de triéthylamine pour obtenir les différentes porphyrines *trans*-A₂B₂^{19,20} (composés **5-9**) avec des rendements allant de 2 à 12 %. Les porphyrines d'étain dichloro²¹ (composés **10-12**) sont obtenues après traitement des porphyrines sous forme de base libre par le chlorure d'étain dihydraté dans la pyridine à reflux avec des rendements allant de 90 à 96 %. Les dérivés dihydroxy²² (composés **13-15**) sont finalement obtenus par traitement des dérivés dichloro par un excès de K₂CO₃ dans un mélange CHCl₃/MeOH suivi d'une hydrolyse sur colonne d'alumine avec des rendements allant de 83 à 98 %. Suivant ce schéma de synthèse, nous avons pu obtenir trois stators différents (Schéma II.2-2), dont les groupements coordinants sont soit des pyridines, soit des benzonitriles.



Conditions : i) TFA, Ar, 5 min, ta, ^a pour **4** : Ar, 16 h, 85°C; ii) CH₂Cl₂/EtOH, TFA, Ar, obscurité, 48 h, ta; iii) Et₃N, THF, DDQ, 24 h, ta; iv) Py, SnCl₂, reflux; v) CH₂Cl₂/MeOH, K₂CO₃, 4 h, reflux; vi) Al₂O₃

Schéma II.2-1 : Synthèse des porphyrines.

Les stators composés des groupements méthoxy et acétoxy auraient dû après déprotection conduire au groupement phénol. Ce dernier aurait alors permis d'étudier la formation d'un cadenas avec la pyridine de l'anse par l'établissement d'une liaison hydrogène. Malheureusement les diverses tentatives de déprotection du groupement méthoxy n'ont jamais conduit à la formation du composé phénolique. En ce qui concerne le groupement acétoxy, nous avons tenté la métallation à l'étain de la porphyrine, malheureusement le produit obtenu se révèle être insoluble dans les solvants utilisables pour poursuivre la synthèse et nous n'avons donc pas pu continuer dans cette voie. Le produit insoluble obtenu pourrait être un polymère résultant de la déprotection du groupement acétoxy et de la coordination du groupement phénol formé sur l'étain d'une autre porphyrine.

Ainsi, compte tenu de ces observations et de la relative instabilité de la liaison Sn-O, l'utilisation du groupement phénolique comme station de coordination est fortement compromise. Pour pouvoir utiliser un tel groupement, il faudrait pouvoir déprotéger le phénol une fois l'anse greffée, ce qui en l'état actuel semble impossible. Afin de pallier ce problème, il serait intéressant dans l'avenir de remplacer l'ion étain (IV) par un autre cation octaédrique, tel que le phosphore (V) susceptible de former une liaison plus stable avec la fonction phénolate du résorcinol de l'anse.

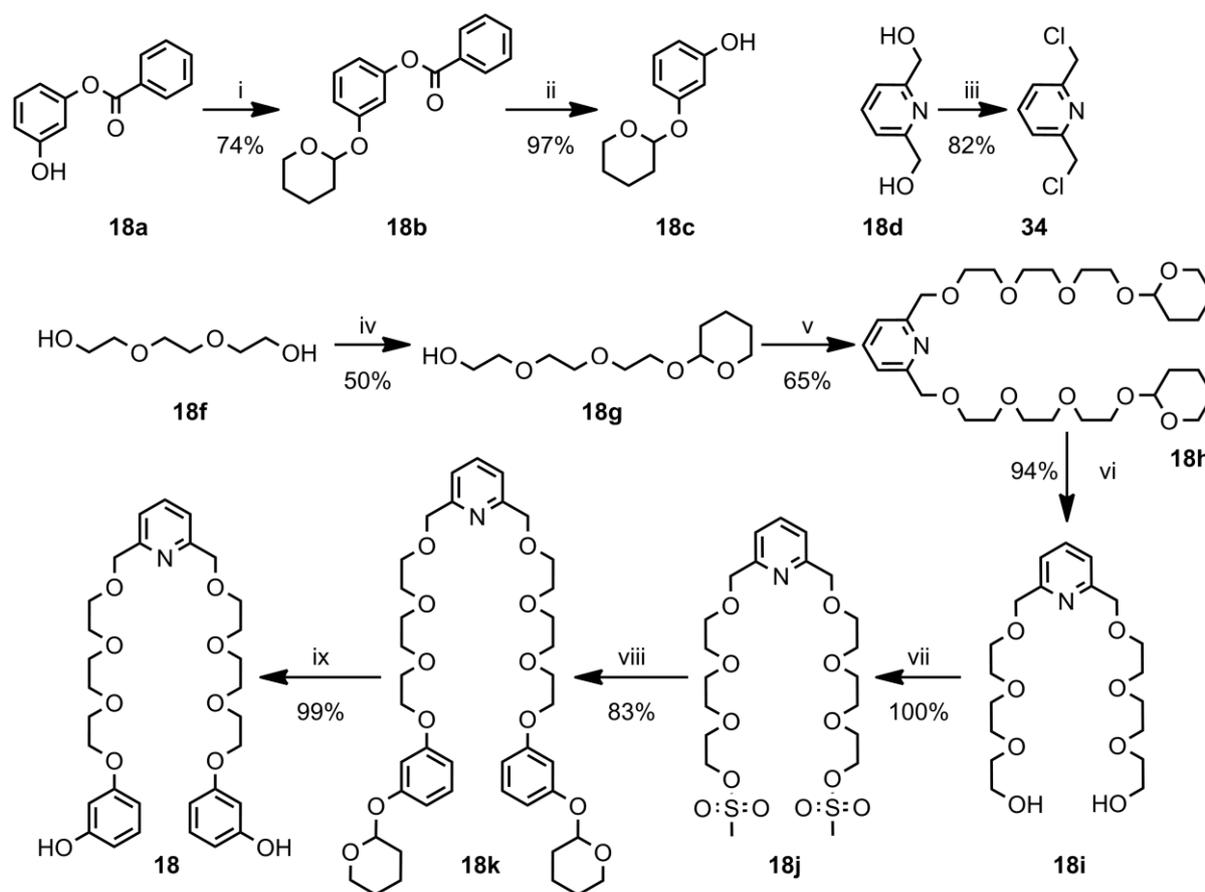
II.2.2 Synthèse des anses

Le second composant de ces tourniquets est une anse fonctionnalisée capable d'interagir *via* un effecteur externe avec les sites de reconnaissance portés par les porphyrines et comportant un connecteur suffisamment long et flexible pour tourner librement autour des porphyrines tout en permettant l'interaction avec les sites de coordination fixés sur la porphyrine. La longueur de chaîne optimale qui permet à la fois la libre rotation autour des porphyrines et la fermeture du système sur un site de reconnaissance porté par la porphyrine a

été déterminée lors des travaux précédents. Ainsi, au cours de ce travail, nous ne nous intéresserons qu'aux anses triéthylèneglycol. Par ailleurs, deux types de site de reconnaissance ont été envisagés et synthétisés au laboratoire : d'une part une pyridine accepteuse de liaison hydrogène et susceptible d'interagir avec un cation métallique tel que l'argent (I) et d'autre part une pyridine 2,6-diamides donneuse et accepteuse de liaison hydrogène et susceptible d'interagir avec un cation métallique carré plan tel que le palladium (II).

II.2.2.a Anse pyridine

L'anse pyridine triéthylèneglycol **18** a été décrite lors des travaux précédents sur le portail moléculaire,⁷⁻⁹ nous ne ferons ici que rappeler brièvement sa synthèse (Schéma II.2-2).



Conditions : i) DHP, ϵ TFA, EtOAc, 3 j, ta; ii) NaOH 1,5 M, THF, 24 h, ta; iii) SOCl₂, THF, Ar, 20 h, ta; iv) DHP, ϵ PPTS, CHCl₃, 48 h, ta; v) NaH, **34**, THF, 5 j, reflux; vi) HCl, MeOH, 6 h, ta; vii) MsCl, Et₃N, THF, 5 h, ta; viii) **18c**, NaH, THF, 3 j, reflux; ix) HCl, MeOH, 6 h, ta

Schéma II.2-2 : Synthèse de l'anse pyridine.

Dans un premier temps, le groupement résorcinol servant à l'ancrage de l'anse à la porphyrine doit être synthétisé sous sa forme monoprotégée par un groupement THP (composé **18c**). Pour cela le résorcinol monoprotégé par un benzoate (composé **18a**) est traité avec du DHP dans l'acétate d'éthyle pour former avec un rendement de 74 % le résorcinol diprotégé par un benzoate d'une part et un THP d'autre part (composé **18b**). La déprotection sélective du benzoate en milieu basique conduit alors avec un rendement de 97 % au composé

monoprotégé par le THP (composé **18c**). Par ailleurs, la 2,6-diméthanolpyridine **18d** est convertie en son dérivé chloré²³ **34** par l'action du chlorure de thionyle dans le THF avec un rendement de 82 %. Ces deux fragments sont ensuite attachés sur le connecteur triéthylèneglycol de la façon suivante : le triéthylèneglycol **18f** est tout d'abord monoprotégé²⁴ par un groupement THP (composé **18g**) avec un rendement de 50 % par l'action du DHP dans le chloroforme. Ce composé, traité par NaH, est alors mis en présence de la 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine dans le THF pour obtenir le dérivé **18h**²⁵ avec un rendement de 65 %. Après déprotection en milieu acide (composé **18i**, 94 %), les fonctions alcool de la chaîne polyéthylèneglycol sont activées en dérivé mésylate **18j** avec un rendement quantitatif par réaction avec le chlorure de mésyle dans le THF. La substitution des groupements mésylate par le résorcinol protégé (composé **18k**) par le THP se fait dans le THF avec un rendement de 83 % et la déprotection finale des THP (99 %) conduit à l'anse désirée **18**.

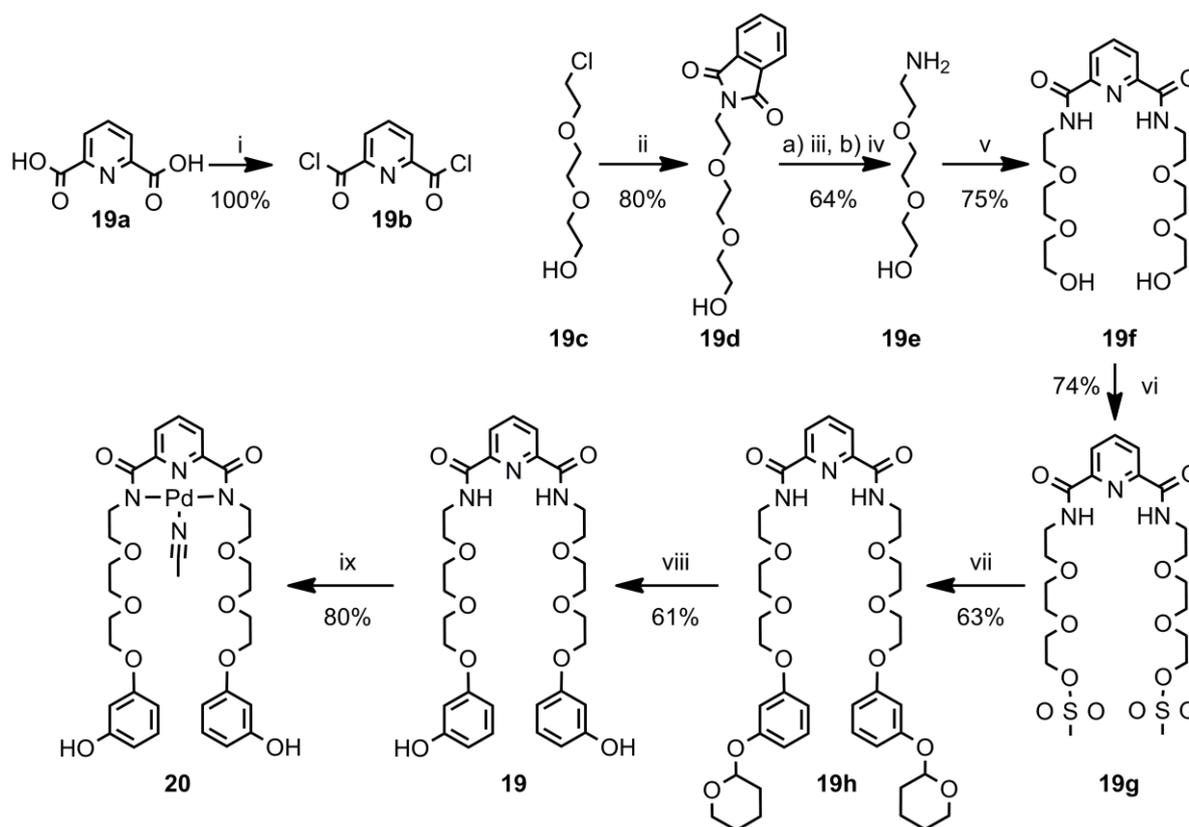
Ainsi, après les neuf étapes de synthèse, l'anse **18** est obtenue avec un rendement global de 15 %.

II.2.2.b Anses pyridines diamides

Tout comme l'anse **18**, l'anse **19** a été décrite lors des travaux précédents sur le portail moléculaire,⁹ nous ne ferons ici que rappeler brièvement sa synthèse (Schéma II.2-3).

Comme précédemment, la première étape consiste à obtenir le groupement résorcinol monoprotégé par un groupement THP (composé **18c**). Par ailleurs, l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique **19a** est converti quantitativement en son dérivé chloré²⁶ **19b** par l'action du chlorure de thionyle. Ces deux parties sont ensuite reliées par le connecteur triéthylèneglycol de la façon suivante : tout d'abord, le 2-(2-(2-aminoéthoxy)-éthoxy)éthanol **19e** est obtenu en deux étapes à partir du 2-(2-(2-chloroéthoxy)-éthoxy)éthanol **19c** par synthèse de Gabriel²⁷ avec un rendement de 51 % ; ce composé est alors condensé avec le chlorure de pyridine-2,6-dicarbonyl **19b** en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane pour obtenir le dérivé **19f**²⁸ avec un rendement de 75 %. Les fonctions alcool de la chaîne éthylèneglycol sont activées en dérivé mésylate par l'action du chlorure de mésyle dans le THF avec un rendement de 74 %. La substitution des groupements mésylate par le résorcinol protégé par le THP se fait dans le THF avec un rendement de 63 % et la déprotection finale des THP (61 %) conduit à l'anse désirée **19**.

Cette même anse a également été métallée au palladium par l'action d'acétate de palladium (II) dans l'acétonitrile à température ambiante. Une molécule d'acétonitrile vient compléter la sphère de coordination du palladium. Cette anse métallée²⁸ **20** servira à la synthèse des tourniquets dans leur état « fermé ».



Conditions : i) SOCl_2 , 7 h, reflux; ii) KNPhT, DMF, Ar, 6 h, 110°C ; iii) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EtOH, 15 h, reflux, iv) HCl, EtOH, 4 h, reflux; v) Et_3N , **19b**, CH_2Cl_2 , 44 h, ta; vi) Et_3N , MsCl, THF, Ar, 45 h, ta; vii) **18c**, Cs_2CO_3 , MeCN, 65 h, reflux; viii) HCl, MeOH, 3 h, ta; ix) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, MeCN, 18 h, ta

Schéma II.2-3 : Synthèse des anses amides.

Ainsi, après les neuf étapes de synthèse, l'anse pyridine diamide est obtenue avec un rendement global de 8 %. Une étape supplémentaire de métallation permet d'introduire directement à ce niveau l'effecteur servant à fermer le dispositif.

II.2.3 Synthèse des tourniquets dans leurs différents états limites

Une fois les différentes parties du tourniquet synthétisées, il s'agit de les assembler pour obtenir les différents états limites des tourniquets. La réaction mise en œuvre ici est une substitution des groupements hydroxy, présents en position apicale sur l'étain coordonné par la cavité de la porphyrine, par les groupements phénols de l'anse avec élimination d'eau.²⁹ Lors de cette réaction, plusieurs sous produits sont susceptibles de se former, tels que des dimères ou des oligomères résultant de substitutions intermoléculaires et non intramoléculaires qui, elles, conduisent au tourniquet. Ainsi, le temps de réaction et les conditions de dilution sont des facteurs à prendre en considération, pour pallier l'éventuel problème de formation de produits secondaires. En effet, du fait de la réversibilité de la liaison Sn-O, l'augmentation du temps de réaction devrait conduire à la formation du produit thermodynamique, à savoir le tourniquet. De plus, une forte dilution favorisera aussi la réaction intramoléculaire c'est à dire la formation du dispositif désiré.

C'est en tenant compte de ces données que nous avons entrepris la synthèse des différents tourniquets.

II.2.3.a Synthèse des modèles

Avant d'aborder l'étude de la dynamique des tourniquets, une vérification de la non interférence avec les différents groupes fonctionnels fixés sur les porphyrines **13** et **14** a été effectuée. Pour cela, le suivi de la complexation d'un résorcinol monoprotégé, le 3-méthoxyphénol, a été analysé. Les résultats de ces expériences valident le mode opératoire choisi car le résorcinol se fixe exclusivement sur l'étain (IV).

II.2.3.b Synthèse des tourniquets « ouverts »

i Tourniquets amides

Nous avons tout d'abord synthétisé les différents tourniquets non cadenassés. Pour cela, la condensation dans le dichlorométhane fraîchement distillé d'un équivalent des complexes dihydroxyporphyrine d'étain (IV) **13**, **14** ou **15** et d'un équivalent de l'anse amide **19** a été réalisée. L'évolution de la réaction (Schéma II.2-4) a été suivie par RMN du proton et le processus est arrêté lorsque les signaux de l'anse libre ont disparu.

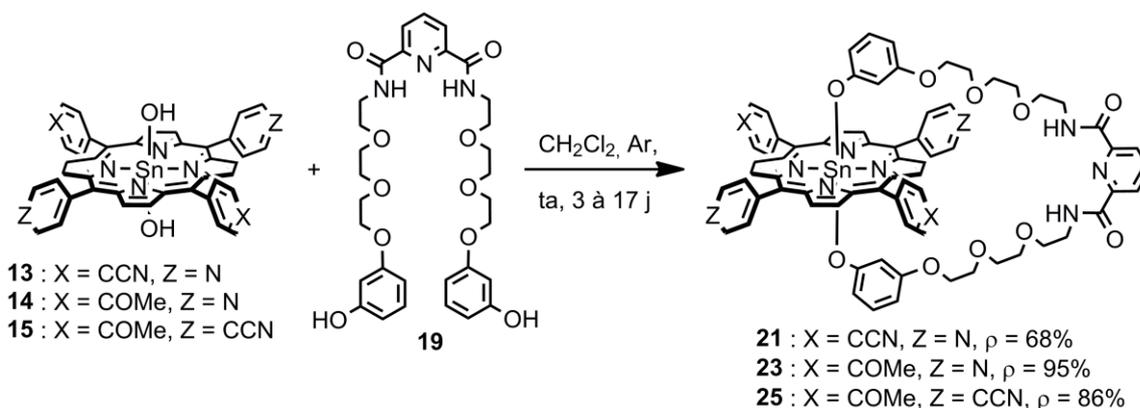


Schéma II.2-4 : Synthèse des tourniquets « ouverts » à base de l'anse amide.

La fragilité de la liaison Sn-O restreint les moyens de purification, la seule solution efficace se révèle être la précipitation du produit formé. Néanmoins, avec cette méthode de purification, une partie non négligeable du produit final, surtout lorsque les quantités sont faibles, est également perdue.

Ainsi, nous avons obtenu avec des rendements variables trois tourniquets, **21**, **23** et **25** sans cadenas ou « dans leur état ouvert ». Une étude détaillée des caractéristiques et des propriétés de ces composés sera exposée plus loin.

ii Tourniquet pyridine

La synthèse du tourniquet comportant une anse pyridine est réalisée dans les mêmes conditions que son analogue comportant une anse amide. Un équivalent du complexe dihydroxyporphyrine d'étain (IV) **13** et un équivalent d'anse pyridine **18** sont dissous dans le dichlorométhane fraîchement distillé. L'évolution de la réaction (Schéma II.2-5) est suivie par RMN du proton et arrêtée lorsque les signaux de l'anse libre ont disparu.

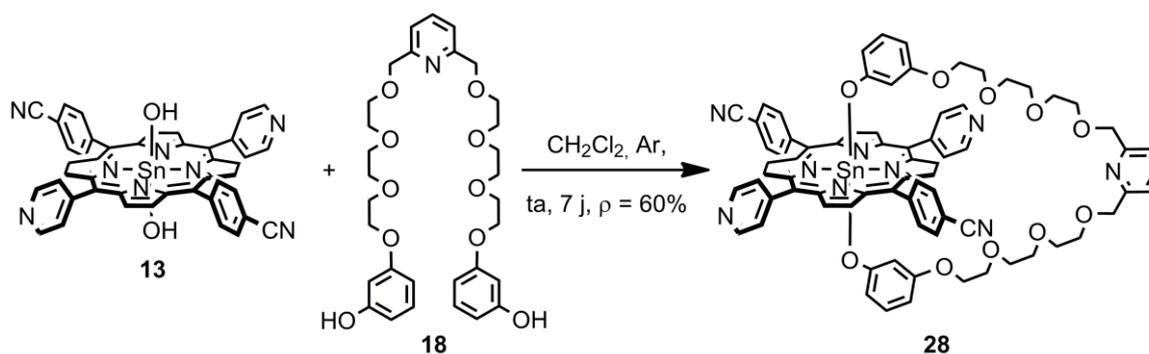


Schéma II.2-5 : Synthèse du tourniquet « ouvert » à base de l'anse pyridine.

Tout comme précédemment, la purification se fait exclusivement par précipitation ce qui conduit à un rendement moyen bien que la réaction semble quantitative d'après le spectre RMN du brut.

II.2.3.c Synthèse des tourniquets « fermés »

i Tourniquets amides

Le même mode opératoire que précédemment a été employé pour la synthèse des tourniquets « fermés ». En effet, nous mélangeons un équivalent du complexe dihydroxyporphyrine d'étain (IV) **13**, **14** ou **15** avec un équivalent de l'anse amide métallée au palladium **20** dans le dichlorométhane fraîchement distillé. L'avancement de la réaction (Schéma II.2-6) a été suivi par RMN du proton et celle-ci est arrêtée lorsque les signaux de l'anse non coordonnée ont disparu. Contrairement à notre attente, le temps de réaction n'est pas très différent de celui de la synthèse précédente. Ceci indique que l'effet de matrice supposé par la présence du métal n'a que peu d'influence sur la cinétique de la réaction.

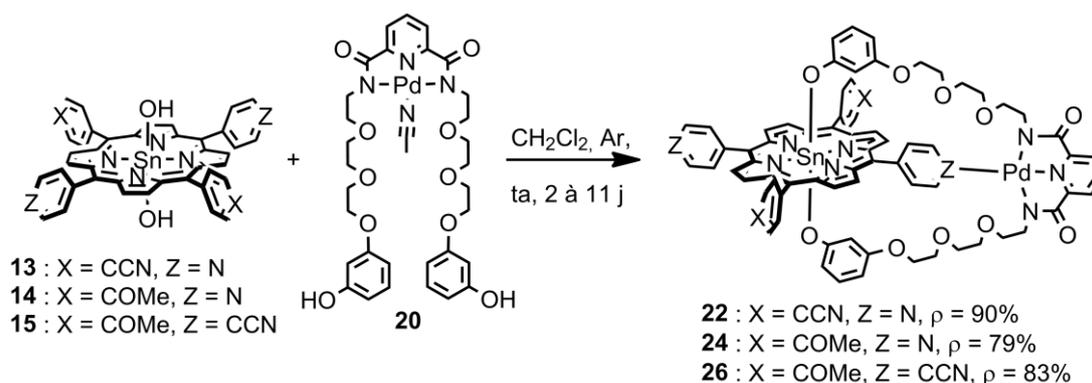


Schéma II.2-6 : Synthèse des tourniquets « fermés » à base de l'anse amide.

La purification de ces composés fut également problématique, aussi la même méthode de précipitation a été utilisée pour obtenir les trois tourniquets **22**, **24** et **26** cadencés ou « dans leur état fermé ». Une étude détaillée de ces composés sera exposée plus loin.

Il est intéressant de noter ici que lors de la synthèse du tourniquet **22** qui comporte deux sites (pyridine et benzonitrile) susceptibles de coordonner le palladium, seule la pyridine intervient comme site de coordination. Cette observation sera commentée plus loin.

Une autre possibilité, pour obtenir les tourniquets « fermés » consisterait à faire réagir le tourniquet « ouvert » avec un sel de palladium afin d'immobiliser le système. Mais pour cela, à cause de la fragilité de la liaison Sn-O en présence d'anions coordinants il faut éviter leur présence, en sus, il faut aussi neutraliser les protons libérés. Ainsi, le sel de palladium (II) choisi est le $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{PF}_6)_2$ utilisé en présence d'un excès de triéthylamine pour neutraliser les protons libérés. Une étude détaillée de cette approche sera explicitée par la suite.

ii Tourniquet pyridine

Dans le cas du tourniquet **28** à base de l'anse pyridine, l'état « fermé » **29** est obtenu directement par l'introduction du cation métallique argent (I) sur le système « ouvert » (Schéma II.2-7).

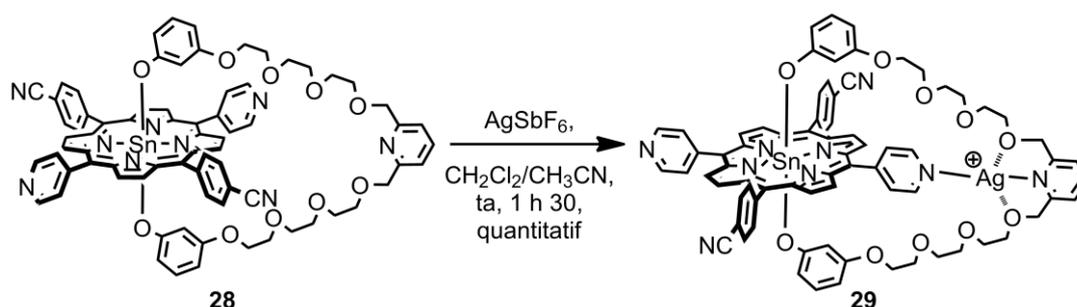


Schéma II.2-7 : Synthèse du tourniquet « fermé » à base de l'anse pyridine.

La réaction de complexation est suivie par RMN du proton et conduit à la formation quantitative du produit métallé après 1,5 heures d'agitation à l'abri de la lumière.

L'étude détaillée du comportement en solution de ce système « fermé » sera exposée plus loin. La dynamique de ce système sera analysée

II.3 Etudes détaillées des tourniquets moléculaires

Une fois les tourniquets synthétisés, il faut caractériser les différents états limites, à savoir l'état non cadenassé dit « ouvert » et l'état cadenassé dit « fermé », ainsi que le passage de l'un vers l'autre. Pour cela, la principale technique utilisée est la RMN du proton, mais nous discuterons aussi la caractérisation des composés obtenus à l'état solide.

II.3.1 Rappel des avantages de la RMN pour ces molécules

Les tourniquets moléculaires ont pour vocation d'être des molécules en mouvement, un mouvement que nous désirons contrôler, arrêter et réenclencher. Pour ce faire, les principales études et caractérisations de ces molécules devront se faire dans un milieu où le mouvement est possible, à savoir en solution. Dans cette optique, il existe un outil remarquable, capable de fournir *via* un nombre important et diversifié d'expériences une grande quantité d'informations sur le comportement de ces molécules. Cet outil est la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, RMN.

Comme évoqué dans l'introduction, la porphyrine est un macrocycle aromatique à 18 électrons π délocalisés sur l'ensemble du macrocycle. Cette circulation d'électrons est à

l'origine d'un cône de blindage (Figure II.3-1).^{30,31} Ainsi, si des atomes se trouvent dans cette zone de blindage, leurs déplacements chimiques seront affectés et ils seront d'autant plus déplacés vers les hauts champs qu'ils se trouveront localisés au cœur du cône de blindage.

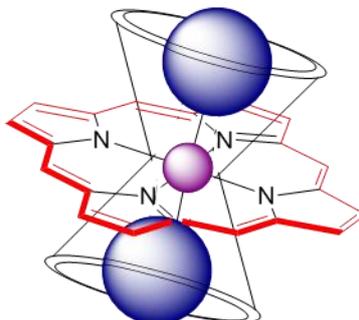


Figure II.3-1 : Représentation du cône de blindage de la porphyrine.

Ainsi, la substitution des groupements hydroxy de la dihydroxyporphyrine d'étain (IV) en positions apicales de l'étain par un résorcinol peut être suivie aisément par RMN du fait que ce fragment sera situé au centre du cône de blindage. En effet la coordination sur cette position s'accompagne d'un important déplacement des signaux vers les champs forts, ce qui permettra de corroborer l'établissement de la liaison entre le stator et le rotor.

En plus de ces informations, les protons β -pyrrolique de la porphyrine sont aussi de très bonnes sondes car ils sont sensibles à la nature des quatre groupements en position *méso* (Figure II.3-2). En effet, dans le cas où les quatre substituants sont identiques, ceux-ci apparaissent sous forme d'un singulet, car les protons sont équivalents. Dans le cas d'une porphyrine *trans*-A₂B₂, la symétrie de la molécule diminue (deux axes sont perdus) et les protons apparaissent sous la forme de deux doublets et c'est aussi le cas quand l'anse tourne librement autour d'une telle porphyrine. Enfin, dans le cas d'une porphyrine *trans*-A₂BC, la symétrie est encore abaissée (un axe supplémentaire est perdu) et cette fois les protons apparaissent comme quatre doublets, c'est la même situation qui est observée pour le tourniquet « fermé » (la coordination sur l'un des sites entraîne la différenciation de ces deux sites). Ainsi, la seule analyse du spectre RMN 1-D du proton donne déjà de très précieux renseignements quant à l'état dans lequel se trouve le système.

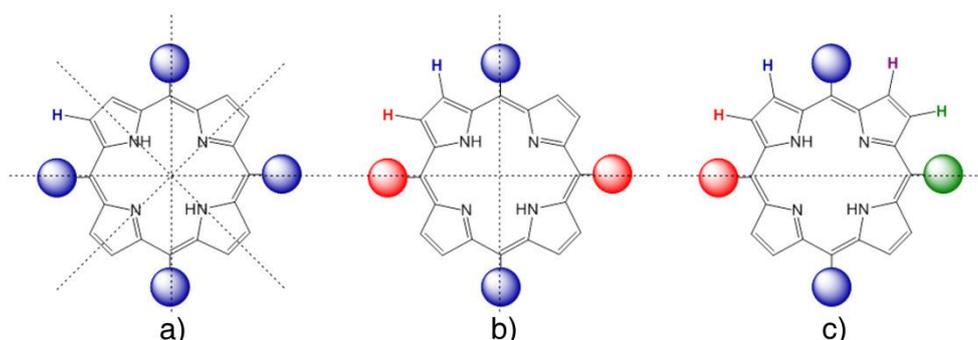


Figure II.3-2 : Equivalence des protons β -pyrrolique selon la substitution et la symétrie des porphyrines : a) quatre groupements identiques, b) porphyrine *trans*-A₂B₂, c) porphyrine *trans*-A₂BC.

La fermeture du système par une liaison de coordination entre le site coordinant de la porphyrine, le métal et le site de coordination de l'anse peut être confirmée par des analyses de RMN 2-D, telle que la ROESY. En effet, cette technique permet de rendre compte de

l'agencement dans l'espace des molécules par l'analyse des spectres RMN du proton en 2-D. Dans le cas des tourniquets, cette technique est particulièrement utile car pour le dispositif bloqué, nous nous attendons à un certain nombre de corrélations spatiales caractéristiques de cet état (Figure II.3-3).

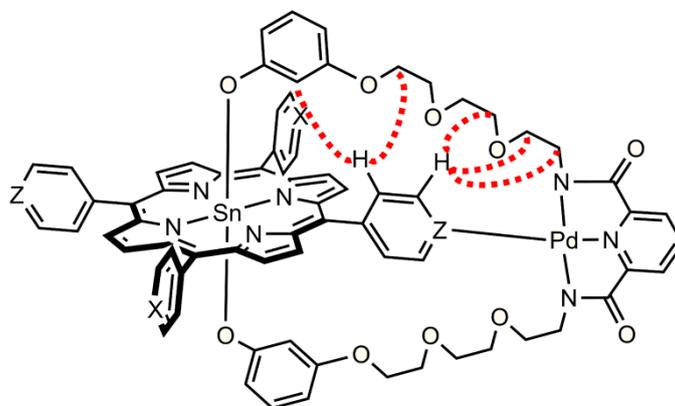


Figure II.3-3 : Corrélations attendues en ROESY pour les tourniquets « fermés ».

En plus de ces données primordiales pour la caractérisation des tourniquets, la RMN de ces composés présente d'autres singularités intéressantes. En effet, la présence du cation étain (^{117}Sn et ^{119}Sn de spin $1/2$) permet l'observation d'un couplage avec les protons β -pyrroliques et l'introduction du palladium (II) dans le site de coordination de l'anse conduit à une inversion des signaux de la pyridine de l'anse.

II.3.2 Etudes par RMN des différents tourniquets

Comme on vient de le voir, la spectroscopie RMN est la technique de choix pour l'étude des tourniquets. Nous présentons ci-après l'analyse détaillée des spectres RMN 1- et 2-D permettant de tirer tous les renseignements nécessaires à la caractérisation des différents états limites des dispositifs.

II.3.2.a Etude RMN des complexes modèles

L'étude des complexes modèles par spectroscopie RMN du proton est très riche en renseignements. Elle montre que l'unité 3-méthoxyphénol se coordine sur l'étain permettant ainsi de conclure à la fixation de l'anse aux porphyrines d'étain (IV). En effet, comme évoqué précédemment, la présence de protons subissant le cône de blindage de la porphyrine induit un déplacement des signaux correspondant vers les champs forts. Ainsi, comme l'illustrent les spectres (Figure II.3-4), les signaux aromatiques du 3-méthoxyphénol sont fortement blindés (1 à 5 ppm) lorsque ce dernier est coordonné à l'étain. Les protons aromatiques *h* et *i* du méthoxyphénol, les plus proches, sont les plus affectés par le cône de blindage, initialement à 6,43 et 6,45 ppm, on les retrouve dans les complexes à 1,33 et 1,44 ppm pour le composé **16** et à 1,37 et 1,47 ppm pour le composé **17**, soit un déplacement de près de 5 ppm vers les champs forts. Cet effet est moins important pour les protons aromatiques *j*, *k* et *l* du méthoxyphénol (initialement à 7,14, 6,51 et 3,78 ppm), on les retrouve dans les complexes à 5,54, 5,39 et 3,01 ppm pour le composé **16** et à 5,53, 5,38 et 2,97 ppm pour le composé **17**, plus éloignés du cône de blindage, qui ne sont déplacés vers les champs forts que de 1 à 2 ppm.

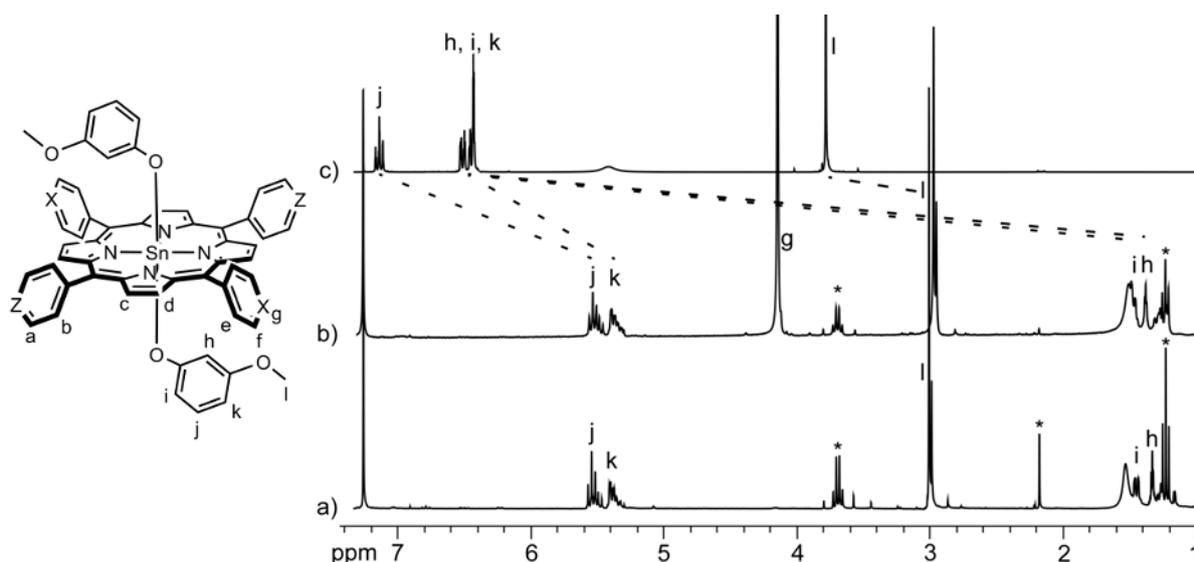


Figure II.3-4 : Attribution des atomes d'hydrogènes et comparaison des signaux du méthoxyphénol sur les spectres ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz). a) porphyrine 16 (X = CCN, Z = N), b) porphyrine 17 (X = COMe, Z = N), c) 3-méthoxyphénol. * correspond aux pics des solvants (éthanol et acétone) restant.

Ainsi, ces déplacements significatifs servent de référence pour déterminer si la coordination de l'anse à la porphyrine a bien eu lieu.

II.3.2.b Etude des tourniquets ouverts

i Tourniquets amides

L'analyse des différents modèles achevée, nous pouvons désormais nous intéresser aux différents tourniquets, en commençant par les tourniquets « ouverts ». La preuve de la formation de ces tourniquets est établie par spectrométrie de masse, car le pic de l'entité discrète est observé. Pour cela, nous avons dans un premiers temps décortiqué les spectres RMN 1-D, puis nous nous sommes intéressés aux informations apportées par les spectres 2-D en appliquant la séquence d'impulsion ROESY (Rotating frame nuclear Overhauser Effect Spectroscopy).

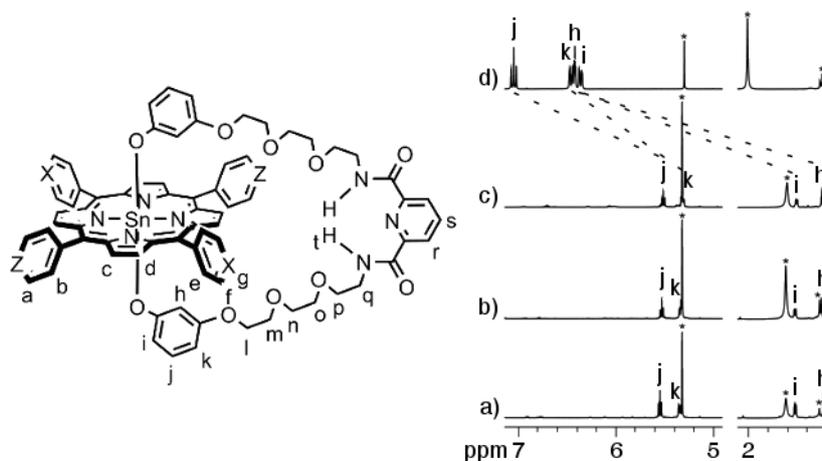


Figure II.3-5 : Attribution des protons et portion des spectres ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) prouvant la coordination de l'anse : a) tourniquet 21, b) tourniquet 23, c) tourniquet 25, d) anse 19^a. * correspond aux pics du dichlorométhane, de l'eau et de la graisse restants. ^a CDCl_3 , 300 MHz.

Avant d'entamer l'étude à proprement parler, il faut vérifier que la coordination de l'anse a bien eu lieu. Pour cela, comme vu précédemment, les déplacements chimiques des protons des groupements résorcinol sont de très bons indicateurs de la coordination. Comme on peut le constater (Figure II.3-5), l'anse est bien attachée sur la porphyrine. En effet, les protons *h*, *i*, *j* et *k* des groupements résorcinol sont déplacés vers les champs forts comme nous l'avons signalé dans le cas des composés modèles.

Toutes les preuves confirmant la structure des tourniquets étant réunies, nous pouvons à présent étudier le comportement de ces derniers en solution par RMN du proton.

• Etude par RMN 1-D

Nous allons dans un premiers temps nous intéresser aux informations fournies par la RMN 1-D. En effet, comme décrit plus haut, celle-ci permet de déterminer la symétrie de la molécule. Ainsi l'étude des signaux dans la région des aromatiques (Figure II.3-6), montre que pour les trois tourniquets « ouverts » **21**, **23** et **25**, les caractéristiques d'une porphyrine de symétrie *trans*-A₂B₂ sont conservées. En effet, d'une part les signaux *d* et *c* des protons β-pyrroliques apparaissent sous forme de doublet intégrant chacun pour quatre protons. D'autre part, les différents substituants en *méso* demeurent équivalents, ce qui se traduit sur le spectre RMN par quatre doublets pour les signaux *a*, *b*, *e* et *f* intégrant chacun pour quatre protons.

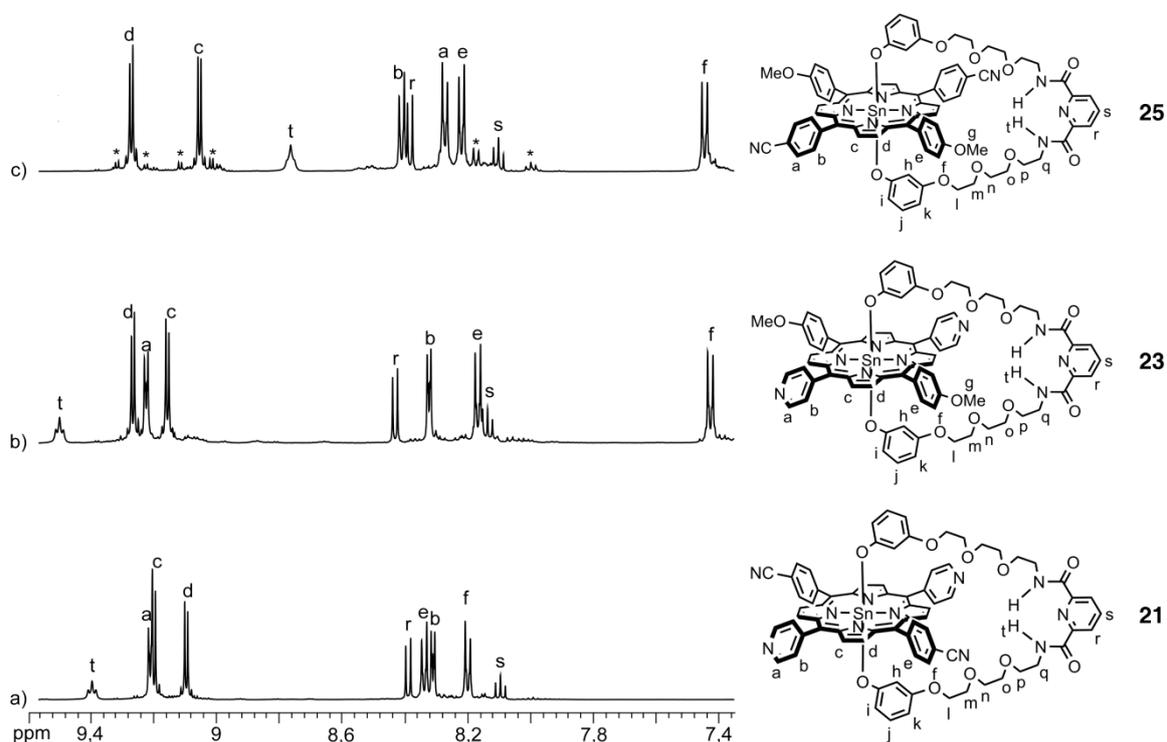


Figure II.3-6 : Portion des spectres ¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz) des tourniquets « ouverts » : a) tourniquet 21, b) tourniquet 23, c) tourniquet 25. * correspond aux produits de départ et aux produits d'hydrolyse de la liaison Sn-O.

Ces observations montrent clairement que l'anse n'adopte pas en solution de position préférentielle par rapport à la porphyrine et que le mouvement de l'anse autour de la

porphyrine est parfaitement libre. L'étude des tourniquets en RMN 2-D va renforcer et consolider les hypothèses de la libre rotation de l'anse.

• Etude par RMN 2-D

Comme évoqué précédemment, la RMN 2-D et plus particulièrement la ROESY est une technique dont on peut tirer un grand nombre d'informations, notamment celles concernant la position dans l'espace d'un élément par rapport à un autre. C'est précisément la détection de proximité spatiale qui nous intéresse ici. En effet, la figure suivante (Figure II.3-7) rassemble d'une part les interactions spatiales entre les protons aromatiques *a*, *b*, *e* et *f* des groupements en position *méso* et ceux des ponts éthylèneglycol *l*, *m*, *n*, *o* et *p* de l'anse et d'autre part celles entre ces même protons aromatiques et les protons *i* et *h* du résorcinol.

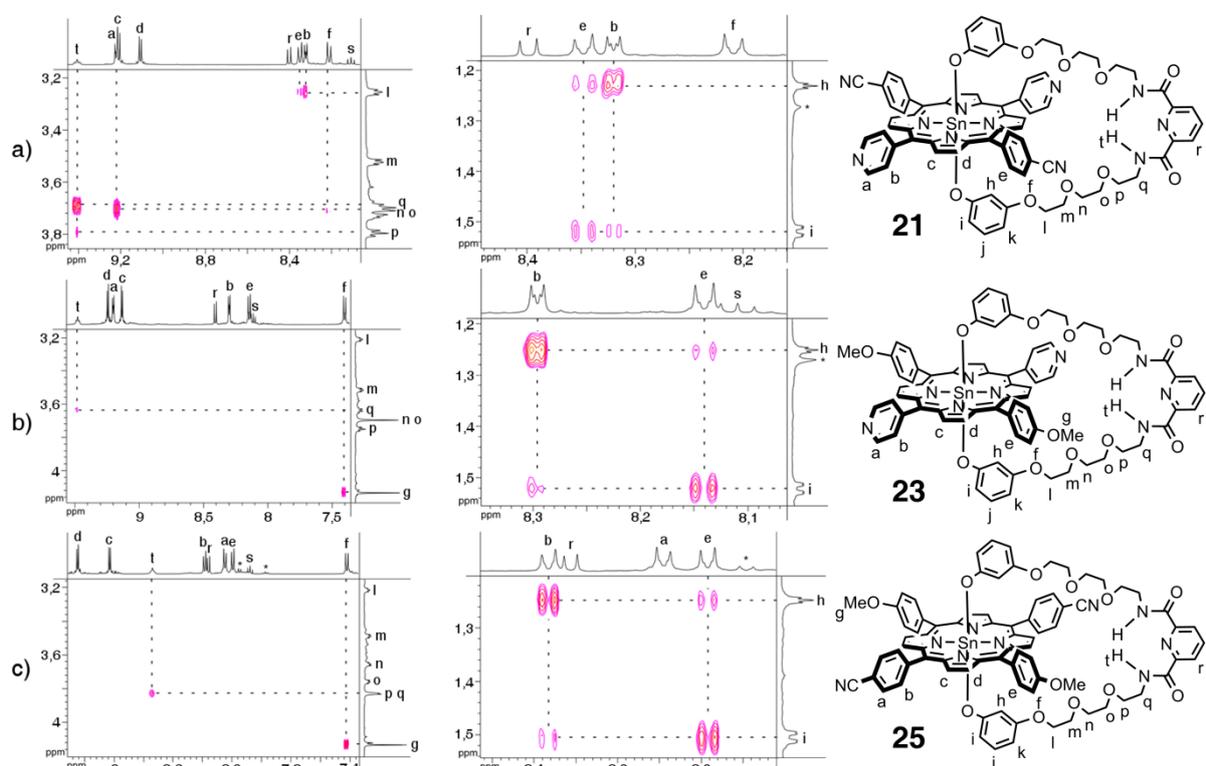


Figure II.3-7 : Portions des spectres de ROESY (CD_2Cl_2 , 500 MHz) des tourniquets « ouverts ». A gauche : interactions avec l'anse, à droite : avec le résorcinol : a) tourniquet 21, b) tourniquet 23, c) tourniquet 25. * correspond aux pics de graisse et des produits d'hydrolyse de la liaison Sn-O.

On constate ici que quel que soit le groupement en positions *méso*, un comportement similaire *vis-à-vis* de l'anse est observé, ce qui renforce encore plus l'hypothèse de la libre rotation de l'anse déduite de l'analyse 1-D. Les seules corrélations observées sont dues d'une part à des proximités spatiales propres à la constitution de la molécule comme celles observées entre les protons de l'amide *t* et ceux de la chaîne *q*, ou entre les protons du groupement méthoxy *g* et ceux du cycle aromatique *f*. D'autre part, des corrélations peuvent apparaître du fait de la coordination de l'anse sur la porphyrine qui a comme conséquence de rapprocher les protons *h* et *i* du résorcinol des protons aromatiques *b* et *e* des groupements en position *méso*. Cependant, la présence d'interaction spécifique n'est en aucun cas détectée en solution. En tenant compte de tous ces renseignements, on peut affirmer ici, avoir caractérisé par RMN un état limite « ouvert ».

Avant de passer à l'étude des tourniquets à l'état « fermé », rappelons les différentes caractéristiques RMN de l'état « ouvert » :

- Forts déplacements des protons *h*, *i*, *j* et *k* du résorcinol vers les champs forts indiquant la coordination de l'anse.
- Persistance de la symétrie de la porphyrine *trans-A₂B₂*, se traduisant par deux doublets pour les protons β-pyrroliques *c* et *d*.
- Equivalence des deux groupements en position *méso* deux à deux, se traduisant par un système de deux doublets (*a*, *b* et *e*, *f*) pour chacun des groupements.
- Comportement similaire de tous les groupements en position *méso vis-à-vis* de l'anse impliquant l'absence d'interaction spécifique entre ces deux composants.

ii Tourniquet pyridine

Avant de commencer à proprement parler de l'étude en solution du tourniquet basé sur l'anse pyridine, nous nous sommes comme précédemment assurés que l'anse est bien coordonnée sur l'étain de la porphyrine par l'intermédiaire des résorcinols. Pour cela, nous avons regardé le déplacement des protons *h*, *i*, *j* et *k* des groupements résorcinols de l'anse (Figure II.3-8). Ici encore, un important déplacement vers les champs fort est observé, ce qui confirme bien la coordination. De plus, la spectrométrie de masse nous indique que nous sommes bien en présence de l'entité discrète.

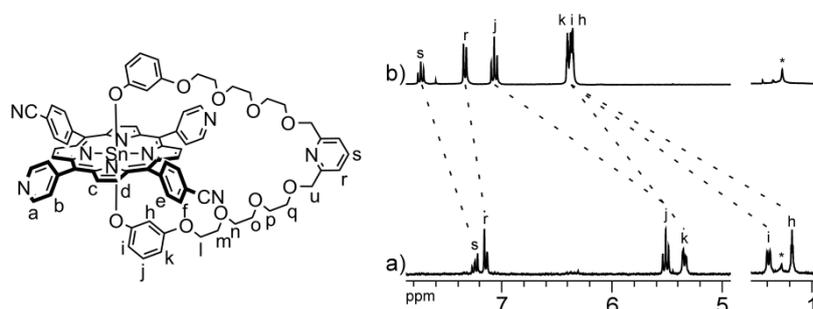


Figure II.3-8 : Attribution des protons et portion des spectres ¹H-RMN (CD₃CN, 300 MHz) prouvant la coordination de l'anse : a) tourniquet « ouvert » 28, b) anse 18. * correspond au pic de graisse.

Ainsi, toutes les preuves de la formation du tourniquet étant réunies, il est possible d'étudier par spectroscopie RMN 1-D (Figure II.3-9) le comportement de ce dernier en solution. L'étude de la région des aromatiques et plus particulièrement les signaux des protons β-pyrroliques *c* et *d* sont riches d'enseignements. En effet, la présence de seulement deux doublets pour les protons β-pyrroliques indique que la symétrie d'une porphyrine *trans-A₂B₂* est conservée et ceci malgré la présence de l'anse. De plus, l'équivalence des deux pyridines (signaux *a* et *b* sous forme de deux doublets intégrant chacun pour quatre protons) et des deux benzonitriles (signaux *e* et *f* sous forme de deux doublets intégrant chacun pour quatre protons) vient renforcer l'hypothèse de la libre rotation de l'anse. Il est particulièrement intéressant de noter ici les déplacements chimiques des protons *s*, *r* (de la pyridine située sur l'anse) et *u* (du pont méthylène de l'anse reliant la pyridine au connecteur polyéthylène glycol) à respectivement 7,24, 7,14 et 4,55 ppm pour pouvoir les comparer par la suite à ceux observés dans le tourniquet « fermé ». En effet, ce sont ces protons qui devraient être le plus affectés par la présence du cation argent (I).

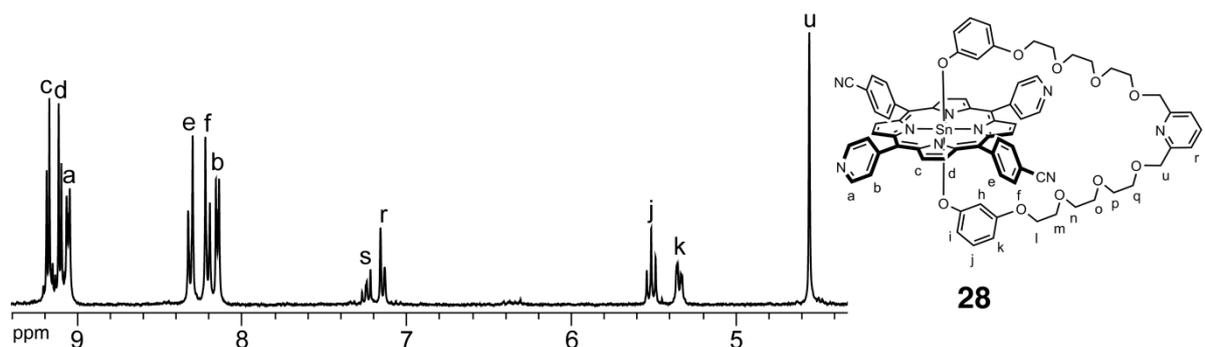


Figure II.3-9 : Portion du spectre $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 300 MHz) du tourniquet 28.

Les différents tourniquets ayant à présent été caractérisés dans leur état « ouvert », nous allons, désormais, nous intéresser à leur état « fermé ».

II.3.2.c Etudes des tourniquets « fermés »

i Tourniquets amides

Nous allons à présent nous pencher sur l'étude des tourniquets « fermés » par le cation palladium (II), dont la formation a été confirmée par spectrométrie de masse, car le pic de l'entité discrète est observé. Pour cela, nous étudierons dans un premiers temps les spectres RMN 1-D, puis nous nous intéresserons aux compléments d'informations apportés par les spectres 2-D de ROESY.

La première précaution à prendre est de s'assurer que l'anse en solution reste bien coordonnée à la porphyrine. Pour cela, comme évoqué à plusieurs reprises déjà, les protons *h*, *i*, *j* et *k* du résorcinol sont l'indicateur de choix. En effet, comme on peut le constater (Figure II.3-10), ces protons sont blindés ce qui confirme que l'anse est bien attachée sur la porphyrine.

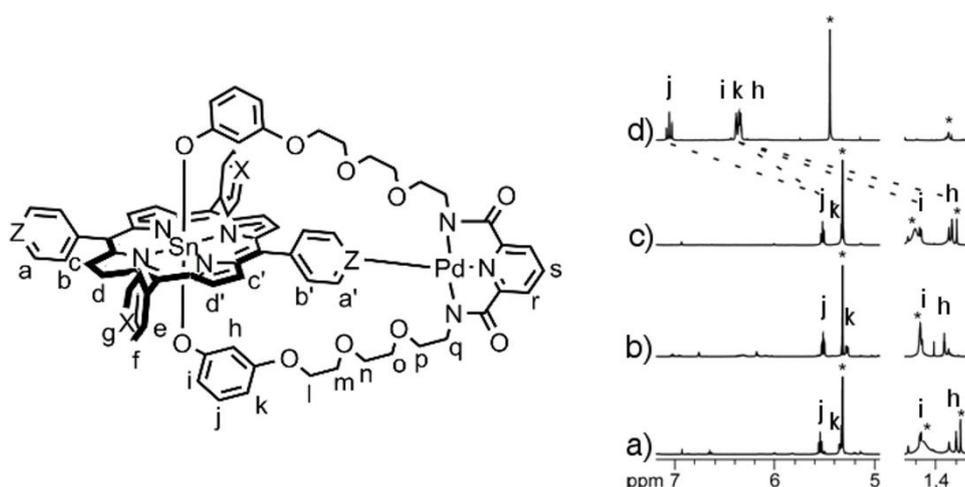


Figure II.3-10 : Attribution des protons et portion des spectres $^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) prouvant la coordination de l'anse : a) tourniquet 22, b) tourniquet 24, c) tourniquet 26, d) anse 20^a. * correspond aux pics du dichlorométhane, de l'eau et de la graisse. ^a CD_3CN , 300 MHz.

Les preuves confirmant la formation des tourniquets étant réunies, nous pouvons, à présent, étudier en solution par RMN du proton ces systèmes.

- Etude par RMN 1-D

Tout comme précédemment, nous allons rechercher dans les différents spectres RMN les indications d'une diminution de la symétrie due à la coordination du palladium avec l'un des sites de la porphyrine. Ici encore, c'est la région des protons aromatiques (Figure II.3-11) qui apporte ces renseignements.

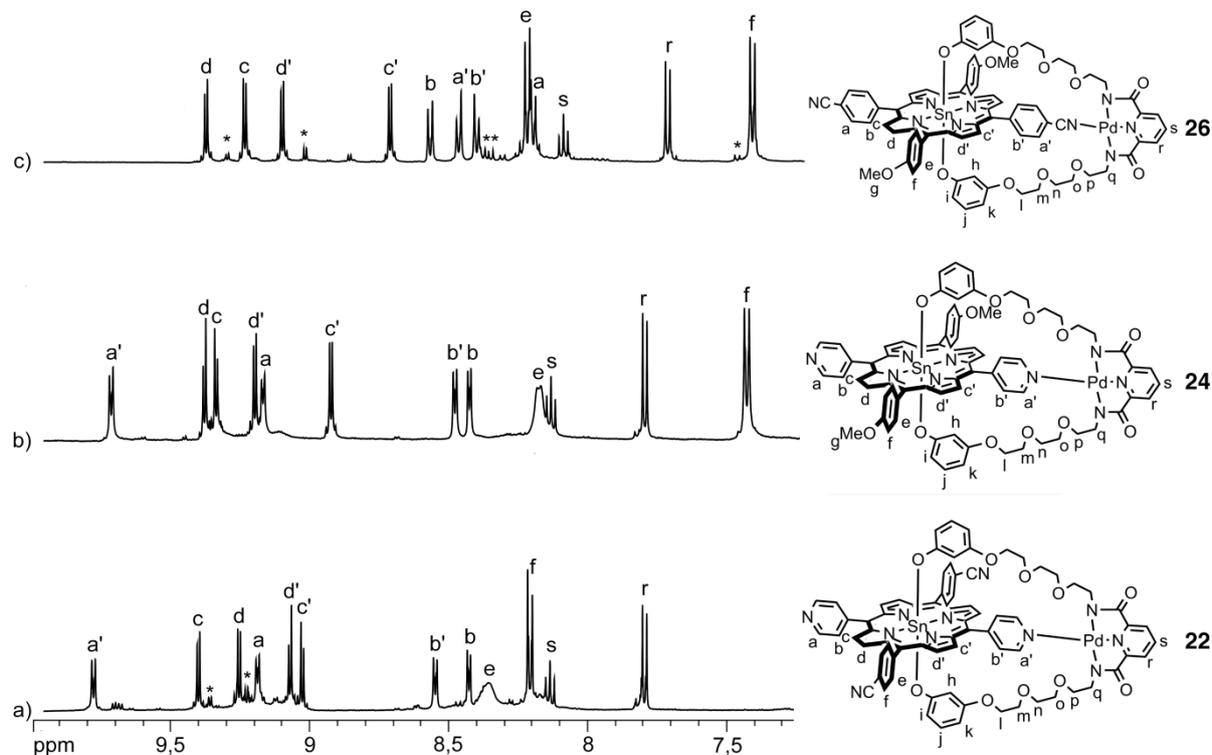


Figure II.3-11 : Portion du spectre ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz) des tourniquets « fermés » :
 a) tourniquet **22**, b) tourniquet **24**, c) tourniquet **26**. * correspond aux pics des produits de départ.

En effet, cette fois-ci, on constate une augmentation du nombre de signaux pour les protons β -pyrrolique c , c' , d et d' présents sous la forme de quatre doublets intégrant chacun pour deux protons. Cette augmentation de nombre de signaux traduit le fait que la symétrie de la molécule est abaissée. En fait, on observe une différenciation des deux sites d'interaction (soit la pyridine dans le cas des tourniquets **22** et **24** soit le benzonitrile dans le cas du tourniquet **26**), l'un étant coordonné au palladium (signaux a' et b' , intégrant chacun pour deux protons) et l'autre non (signaux a et b , intégrant aussi pour deux protons chacun). Les groupements (soit benzonitrile dans le cas du tourniquet **22**, soit anisole dans le cas des tourniquets **24** et **26**) situés sur les deux autres positions *méso* demeurent quant à eux équivalents (signaux e et f intégrant chacun pour quatre protons).

L'augmentation du nombre de signaux et la différenciation de certains d'entre eux montrent clairement que l'anse est immobilisée en solution sur un des sites de coordinations de la porphyrine et que donc le mouvement de l'anse autour de la porphyrine est bloqué. Le blocage de la rotation de l'anse est également mis en évidence par l'étude des tourniquets en RMN 2-D.

• Etude par RMN 2-D

Dans le cas présent des tourniquets « fermés », la RMN 2-D et plus particulièrement la ROESY est la technique dont on va pouvoir tirer un grand nombre d'informations, principalement des renseignements concernant la position d'un élément par rapport à un autre. Cette proximité permet de démontrer que le système est bien bloqué sur une et une seule position, les autres n'ayant aucune interaction avec l'anse. En effet, la figure suivante (Figure II.3-12) rassemble d'une part les interactions spatiales des protons aromatiques *a*, *a'*, *b* et *b'* des deux sites d'interaction en position *méso* ainsi que des protons aromatiques *e* et *f* des deux autres groupements en position *méso* avec ceux des ponts éthylène glycol *l*, *m*, *n*, *o*, *p* et *q* de l'anse et d'autre part celles entre ces mêmes protons aromatiques et les protons *h* et *i* du résorcinol.

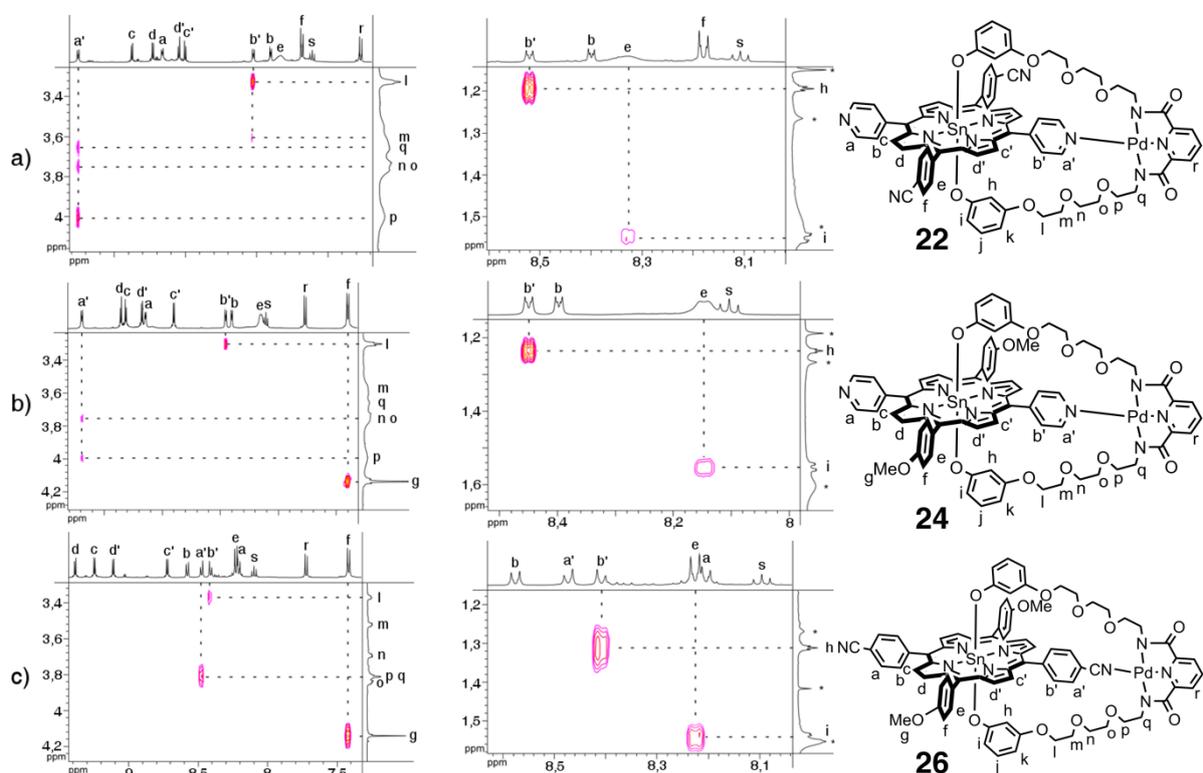


Figure II.3-12 : Portions des spectres de ROESY (CD_2Cl_2 , 500 MHz) des tourniquets « fermés ». A gauche : interactions avec l'anse, à droite : avec le résorcinol. a) Tourniquet 22, b) Tourniquet 24, c) Tourniquet 26. * correspond aux pics de l'eau, de la graisse et du cyclohexane.

On constate donc ici que les différents groupements en positions *méso* ont un comportement différent *vis-à-vis* de l'anse : un site d'interaction (signaux *a'* et *b'*, correspondant à une pyridine pour les tourniquets 22 et 24 et à un benzonitrile pour le tourniquet 26) est en relation avec les ponts éthylène glycol (signaux *l*, *m*, *n*, *o*, *p* et *q*) de l'anse ainsi que, pour les protons *b'*, avec uniquement les protons *h* du résorcinol, ce qui, compte tenu de la disposition de ce dernier, est tout a fait normal ; les deux sites non coordinants (signaux *e* et *f*, correspondant à un benzonitrile pour le tourniquet 22 et à un anisole pour les tourniquets 24 et 26), sont supposés ne pas interagir, n'interagissent effectivement pas mais ces signaux (*e* et *f*) sont sous l'influence des protons *i* du résorcinol, ce qui compte tenu de la disposition de ce dernier est également attendu ; le deuxième site d'interaction (signaux *a* et *b*, correspondant à une pyridine pour les tourniquets 22 et 24 et à

un benzonitrile pour le tourniquet **26**) ne voit pas non plus l'anse ce qui renforce encore plus l'hypothèse de la coordination sur une et une seule position déjà établie suite à l'analyse 1-D. En tenant compte de tous ces renseignements, on peut affirmer ici, avoir caractérisé par RMN un autre état limite du système correspondant à l'état « fermé ».

Avant de passer à l'étude du passage d'un état vers l'autre dans le cas du tourniquet **26**, rappelons les différentes caractéristiques RMN de l'état « fermé » :

- Forts déplacements des protons *h*, *i*, *j* et *k* du résorcinol vers les champs forts indiquant la coordination de l'anse.
- Diminution de la symétrie de la porphyrine *trans-A₂B₂* vers une symétrie de porphyrine *trans-A₂BC*, se traduisant par quatre doublets pour les protons β-pyrroliques *c*, *c'*, *d* et *d'*.
- Non-équivalence des deux sites d'interactions (soit la pyridine dans le cas des tourniquets **22** et **24**, soit le benzonitrile dans le cas du tourniquet **26**), se traduisant par la présence de deux systèmes de deux doublets (signaux *a*, *b* et *a'*, *b'*).
- Comportements différents des groupements en position *méso vis-à-vis* de l'anse :
 - Un site coordiné au palladium (signaux *a'* et *b'*) en interaction avec l'anse (signaux *l*, *m*, *n*, *o*, *p* et *q*) et les protons *h* des résorcinols.
 - Un groupement non coordinant (signaux *e* et *f*) en interaction avec uniquement les protons *i* des résorcinols.
 - Un site de coordination libre (signaux *a* et *b*) n'ayant aucune interaction avec l'anse.

ii Tourniquet pyridine

Tout comme pour les tourniquets précédents, l'étude commence par la vérification de la coordination de l'anse sur l'étain en regardant le déplacement chimique des protons *h*, *i*, *j* et *k* du résorcinol de l'anse. En fait, dans le cas présent, nous avons montré qu'il n'y a pas eu de décooordination due à l'ajout du sel d'argent (I) au système (Figure II.3-13).

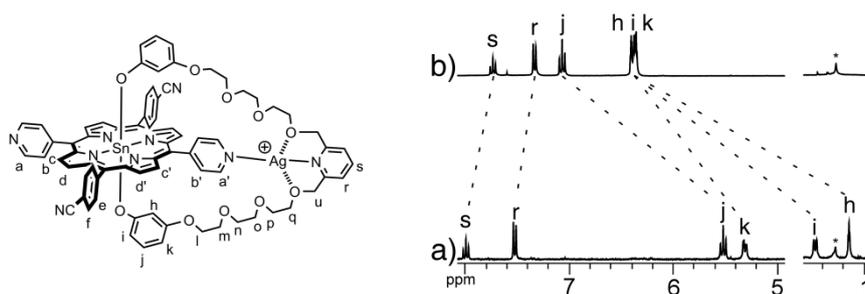


Figure II.3-13 : Attribution des protons et portion des spectres ¹H-RMN (CD₃CN, 300 MHz) prouvant la coordination de l'anse. a) Tourniquet « fermé » **29**, b) Anse **18**. * correspond au pic de la graisse.

Comme précédemment, les signaux *h*, *i*, *j* et *k* du résorcinol demeurent fortement déplacés vers les champs forts et les signaux de l'anse **18** ne sont pas observés, ce qui confirme que l'addition du sel d'argent (I) n'entraîne pas la décooordination de l'anse.

• Etude par RMN 1-D

Nous avons étudié l'effet de l'ajout du cation argent (I) sur le système en solution et montré que celui-ci permet, sous certaines conditions, de bloquer le système en une position

« fermée » sur l'une des pyridines. En effet, l'observation du spectre RMN 1-D à température ambiante (Figure II.3-14, a) ne semble à première vue pas indiquer de fermeture du système par l'ajout d'argent (I). En effet, le nombre de signaux β -pyrroliques (signaux *c* et *d* intégrant pour huit protons) semble indiquer une symétrie *trans*-A₂B₂ du tourniquet. Cette symétrie est également confirmée par l'équivalence des deux pyridines (deux doublets *a* et *b* intégrant chacun pour quatre protons) et des deux benzonitriles (deux doublets *e* et *f* intégrant chacun pour quatre protons). Cependant, un déplacement vers les champs faibles des signaux *s*, *r* (de la pyridine située sur l'anse) et *u* (du pont méthylène de l'anse reliant la pyridine au connecteur polyéthylèneglycol) qui se retrouvent maintenant respectivement à 7,99 ($\Delta = +0,75$ ppm), 7,52 ($\Delta = +0,38$ ppm) et 4,84 ($\Delta = +0,29$ ppm) indiquent la coordination de l'argent (I) à l'anse. Ainsi, l'hypothèse serait que le système à température ambiante oscille entre les deux pyridines et qu'une diminution de la température devrait permettre de ralentir et de bloquer ce mouvement d'oscillation, c'est à dire de fixer l'argent (I) entre une des deux pyridines de la porphyrine et celle de l'anse. La descente en température (Figure II.3-14) montre bien que l'on passe progressivement d'un système en libre rotation ou oscillant entre deux positions à température ambiante (Figure II.3-14, a) à un système figé sur une seule position à -70 °C (Figure II.3-14, h).

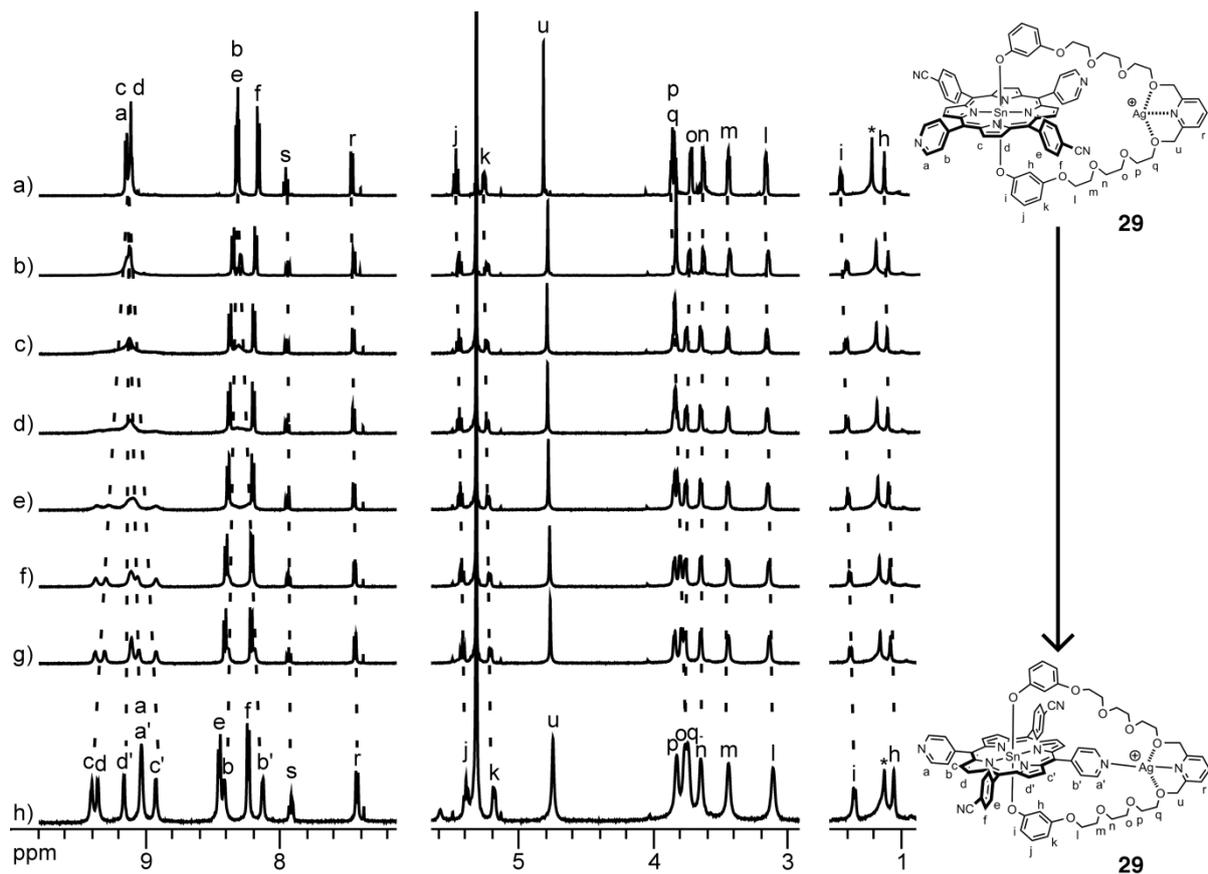


Figure II.3-14 : Etude en température par ¹H-RMN (CD₂Cl₂/CD₃CN, 500 MHz) du tourniquet 29.
a) 25 °C, b) -8 °C, c) -20 °C, d) -25 °C, e) -30 °C, f) -40 °C, g) -45 °C et h) -70 °C. * correspond au pic de la graisse.

A cette température, les données caractéristiques d'un système bloqué sur une position unique, tel qu'on a pu l'observer précédemment avec le palladium (II), sont bien présentes. En effet, l'augmentation du nombre de signaux β -pyrroliques (quatre massif *c*, *c'*, *d* et *d'*

intégrant chacun pour deux protons) révèle une diminution de la symétrie. De plus, la différenciation des deux pyridines liées à la porphyrine (signaux a , a' , b et b' intégrant chacun pour deux protons) résultant de la coordination du cation argent (I) sur l'une d'elles est bien observée. Ces données prouvent l'immobilisation du tourniquet.

De cette étude en température, nous avons pu déterminer une température de coalescence du système d'environ 248 K, une constante cinétique à la température de coalescence de 317 s^{-1} (Équation II.3-1) et une énergie d'activation à cette même température de 48,5 kJ (Équation II.3-2).

$$k_c = \frac{\Pi \cdot (\nu_1 - \nu_2)}{\sqrt{2}}$$

avec k_c : constante cinétique, ν_1 et ν_2 : déplacement chimique en Hz des protons b et b'

Équation II.3-1 : Détermination par RMN de la constante cinétique à la température de coalescence.

$$E_a = -\ln\left(\frac{k_c \cdot h}{k_B \cdot T_c}\right) \cdot R \cdot T_c$$

avec E_a : énergie d'activation, k_B : constante de Boltzmann, R : constante des gaz parfait, T_c : température de coalescence, k_c : constante cinétique à la température de coalescence, h : constante de Planck

Équation II.3-2 : Détermination de l'énergie d'activation.

- Etude par RMN 2-D

L'étude par spectroscopie RMN 1-D en abaissant la température a permis de mettre en évidence que nous avons un système figé sur une position à basse température, comme nous l'avons vu pour le système utilisant l'anse amide et le cation palladium (II), mais un système qui, dans ce cas, tourne à température ambiante. L'étude par RMN 2-D et plus particulièrement par ROESY (Figure II.3-15), permet de confirmer le blocage du système à $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'identifier la nature du mouvement à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. En effet, dans ce dernier cas, deux hypothèses sont en concurrence, soit le système est en libre rotation et la présence du cation argent (I) sur la pyridine de l'anse n'entraîne aucune interaction privilégiée avec les différents sites de coordination de la porphyrine, soit plus vraisemblablement le système oscille entre les deux pyridines. D'une part le spectre de ROESY à température ambiante (Figure II.3-15, a) montre l'existence de corrélations entre les signaux a et b de la pyridine de la porphyrine et les signaux l , o , p et q des ponts éthylèneglycol de l'anse, confirmant ainsi l'hypothèse d'une oscillation de l'anse entre les deux pyridines. D'autre part le spectre de ROESY à $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure II.3-15, b) fait apparaître l'interaction d'une seule des deux pyridines avec l'anse. En effet, les protons a et a' étant confondus, leur interaction avec les protons o et q de l'anse ne permet pas de conclure quant à la coordination d'une seule des deux pyridines. Par contre, le fait que seuls les protons b' d'une pyridine interagissent avec les protons l de l'anse nous permet de justifier que le système s'immobilise sur une des deux positions de la porphyrine.

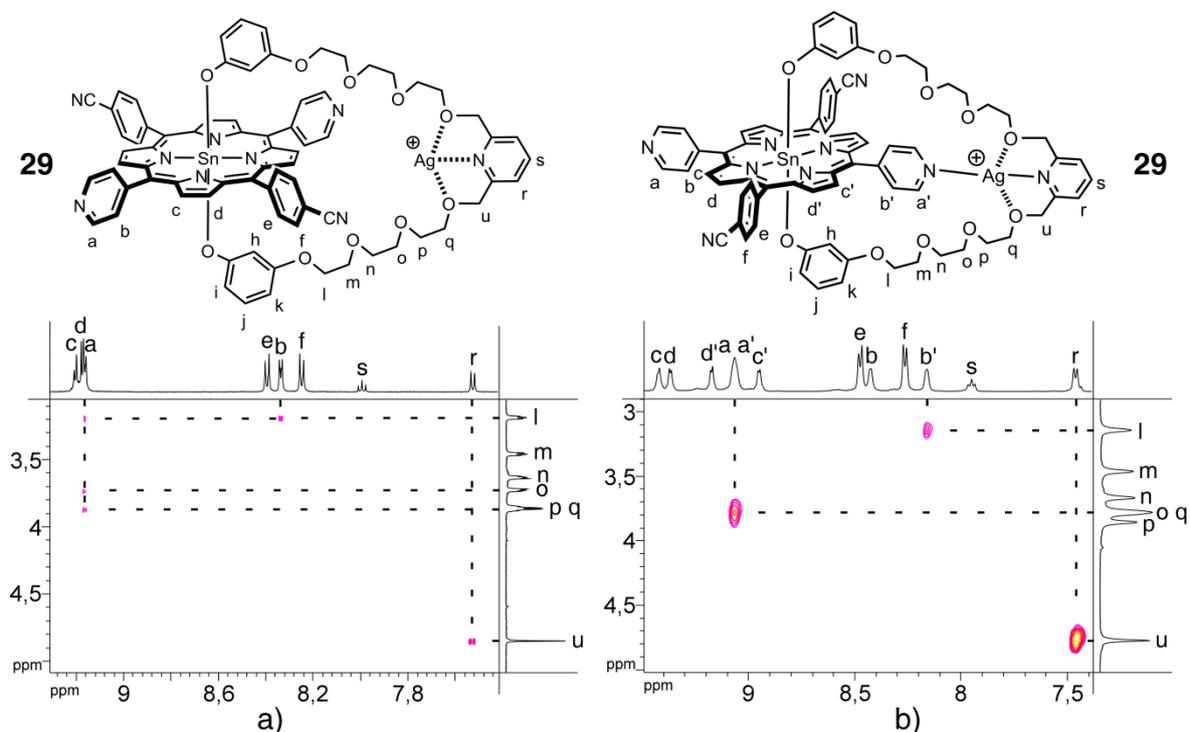


Figure II.3-15 : Portion des spectres de ROESY ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 500 MHz) du tourniquet 29 : a) à 25°C, b) à -70°C.

Les états « ouverts » et « fermés » des différents systèmes sont parfaitement caractérisés en solution, nous allons à présent pouvoir étudier la possibilité de passer d'un état vers l'autre.

II.3.2.d Etude du changement de site et de la fermeture réouverture des systèmes basés sur l'anse amide

Maintenant que les différents états du système sont caractérisés, nous allons nous intéresser à la manière de réaliser le passage du premier état « fermé » vers le second. Comme nous avons vu dans l'étude précédente, à la fois la pyridine et le nitrile sont capables de se coordonner au palladium et de fermer le système. Ce qui est plus intéressant ici, c'est le fait que lorsque ces deux sites de coordination sont tous les deux présents, la coordination a uniquement lieu sur la pyridine. Ainsi, dans le système comportant ces deux sites de coordination, si l'on parvient à bloquer la pyridine, on devrait arriver à ouvrir le système et à le faire tourner pour qu'il se bloque sur le nitrile selon le schéma suivant (Figure II.3-16).

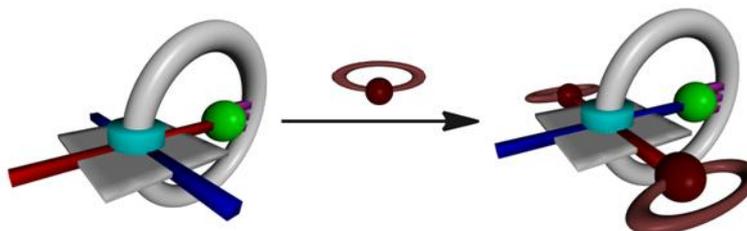


Figure II.3-16 : Principe du changement de site de coordination.

Nous étudierons également un comportement similaire à celui du portail, où le système est capable de s'ouvrir et de se refermer sur une même position (Figure II.3-17). Ce comportement, peut être considéré comme une première étape vers une machine où le

mouvement est contrôlé. Mais pour faire fonctionner une telle machine, il nous faut maîtriser et contrôler la fermeture du système afin de le forcer à se refermer sur une autre position.

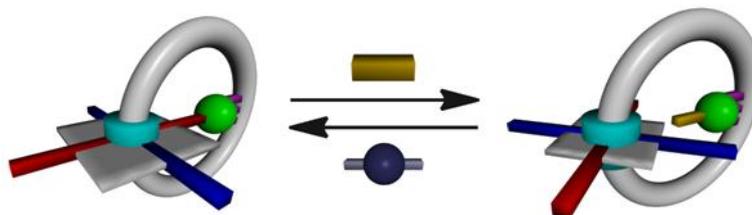


Figure II.3-17 : Principe de fonctionnement de l'ouverture et de la fermeture du système.

Le principe de fonctionnement énoncé, il faut définir sa mise en œuvre. En d'autres termes, la nature des effecteurs et leurs caractéristiques permettant de réaliser soit le passage d'un site au suivant soit l'ouverture ou la fermeture du système.

i Changement de site de coordination

Nous avons vu précédemment que la pyridine a un pouvoir coordinant bien plus important que le benzonitrile. De ce fait, pour pouvoir déplacer la coordination sur le benzonitrile, il faut inhiber la coordination sur la pyridine, et ceci de préférence de façon réversible pour que l'on puisse réutiliser par la suite ce site de coordination. Ainsi la complexation d'un autre centre métallique sur le premier site nous a semblé judicieuse. Car la liaison de coordination avec un atome tel que le platine (II), qui a une affinité supérieure pour la pyridine que le palladium (II), devrait permettre de bloquer la pyridine sans pour autant la rendre inutilisable par la suite. De plus, l'addition d'un ligand compétiteur de la pyridine devrait décoordiner le complexe de platine (II) et libérer la pyridine pour reformer le complexe initial. L'utilisation du cation platine (II) se justifie car, comme évoqué plus haut, il a une affinité plus importante pour la pyridine, mais également à cause de ses propriétés nucléaires, en effet le platine (II) est diamagnétique ce qui permet d'étudier l'évolution du système par spectroscopie RMN. De plus, l'isotope 195 du platine, de spin $\frac{1}{2}$, se couple avec les protons du voisinage entraînant une augmentation de la multiplicité des signaux de ceux-ci et permet ainsi de vérifier si la coordination a eu lieu. A partir de ces données et en préférant un complexe neutre pour ne pas décoordiner l'anse, nous avons opté pour le complexe cyclométallé^{32,33} **27**, carré plan de la 2,6-diphénylpyridine. C'est un complexe neutre comportant un ligand labile, celui-ci permet sa fixation sur la pyridine du tourniquet.

L'addition au tourniquet **22** de deux équivalents du complexe **27** devrait entraîner la libération des deux pyridines liées à la porphyrine par la formation du composé **31a** et permettre ainsi au palladium complexé aux fonctions amide de l'anse d'interagir avec les benzonitrile présents dans le tourniquet **22**. Ceci devrait avoir pour effet de faire tourner l'anse d'un quart de tour de son positionnement initial sur la pyridine vers le benzonitrile (Schéma II.3-1, haut). Le même produit final **31a** peut aussi être obtenu directement (Schéma II.3-1, bas) par condensation de l'anse métallée au palladium **20** sur le stator **30** où les pyridines ont été bloquées par le complexe au platine (II). La porphyrine **30** a été préalablement préparée avec un rendement de 66 % par réaction de la porphyrine **13** avec 2,5 équivalents du complexe **27** dans le dichlorométhane à température ambiante.

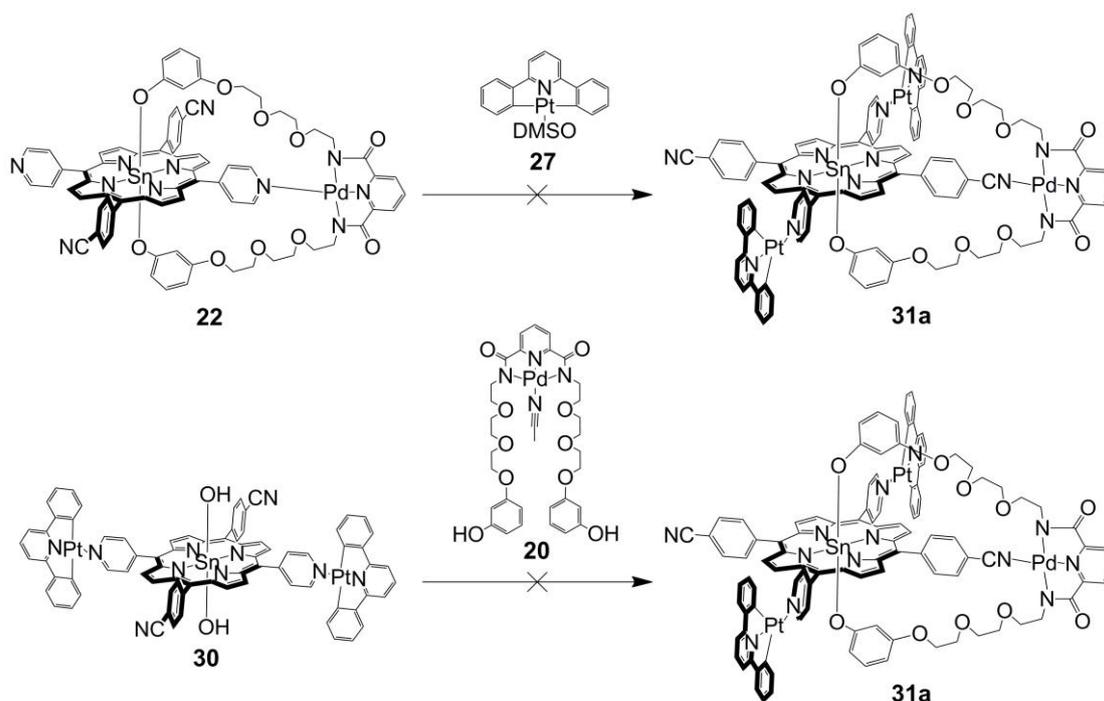


Schéma II.3-1 : Changement de site de coordination.

- Etude ^1H -RMN de la tentative de changement de site avec le complexe « bouchon » de 2,6-diphénylpyridine platine dmso

Les expériences précédemment envisagées ont été réalisées et suivies par RMN du proton (Figure II.3-19). L'étude par RMN montre que dans aucune des deux stratégies envisagées, le composé désiré **31a** n'est obtenu. Mais plus étonnant encore, le produit formé est le même dans les deux cas (Figure II.3-19, b et c). Il a été identifié par RMN comme étant le composé **31** (Figure II.3-18), où les deux benzonitriles sont libres alors que l'une des pyridines reste coordonnée au palladium de l'anse et que l'autre se lie au platine du complexe **27**.

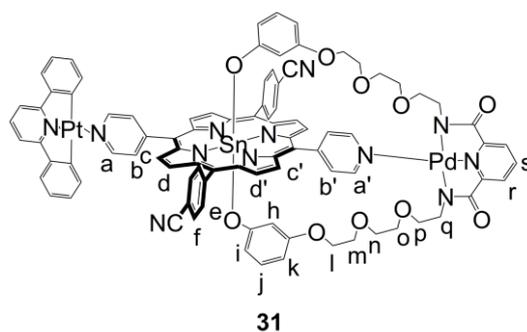


Figure II.3-18 : Attribution des protons du complexe 31.

L'obtention du composé **31** à partir du tourniquet **22** en présence d'un excès de complexe **27** se traduit (Figure II.3-19, a et b) par le déplacement des signaux *a* et *b* correspondant à la pyridine de la porphyrine coordonnée à présent par le complexe de platine et par l'apparition de nouveaux signaux correspondant à ce même complexe. Dans le cas où le complexe **31** est obtenu par réaction entre la porphyrine **30** où les pyridines sont bloquées par le complexe au platine et l'anse **20**, on constate (Figure II.3-19, c et d) d'une part un changement de la symétrie de la porphyrine se traduisant par une augmentation des signaux

β -pyrroliques (on passe de deux doublets *c* et *d* intégrant chacun pour quatre protons à quatre doublets *c*, *c'*, *d* et *d'* intégrant chacun pour deux protons) et d'autre part une différenciation des deux pyridines de la porphyrine (signaux *a*, *a'*, *b* et *b'*). Dans aucun cas, les signaux *e* et *f* des groupements benzonitrile ne sont modifiés, ce qui exclut toute coordination sur ces sites de coordination.

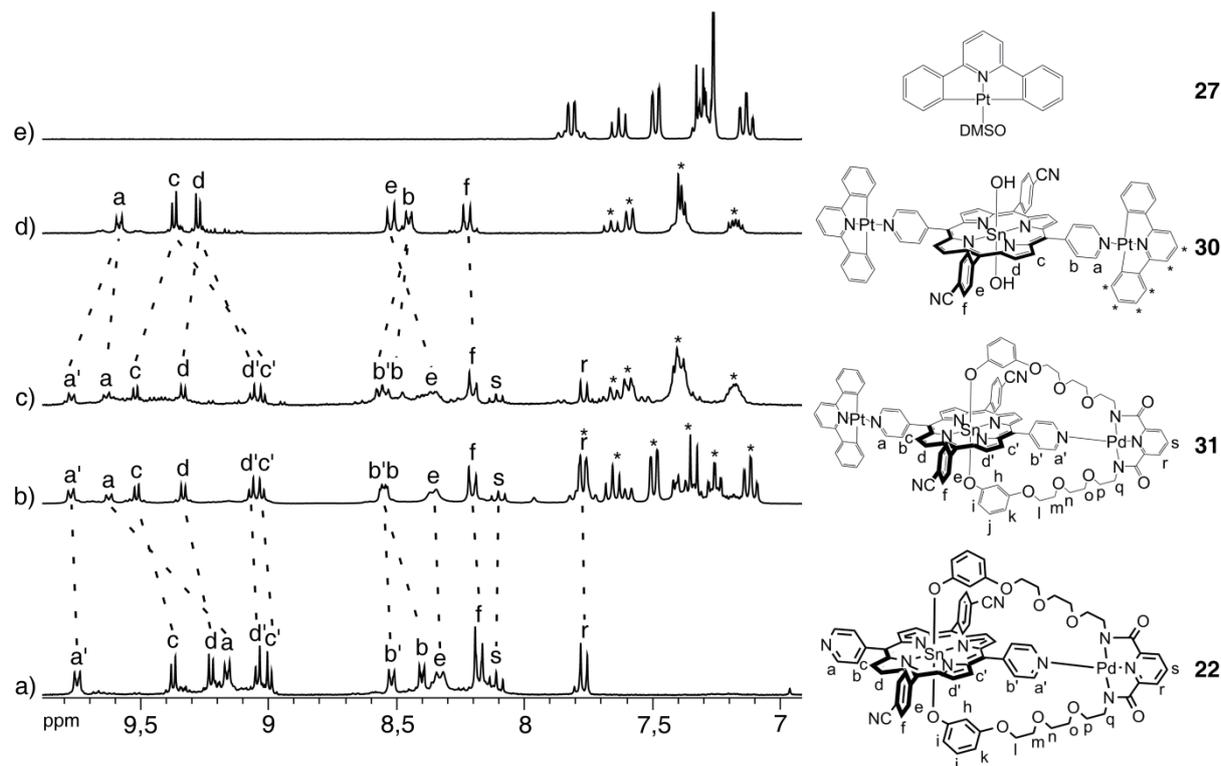


Figure II.3-19 : Portion de spectres ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) : a) tourniquet **22**, b) complexe **31** obtenu par ajout de **dppyPtDMSO 27**, c) complexe **31** obtenu par condensation de la porphyrine **30** et de l'anse **20**, d) porphyrine **30**, e) **dppyPtDMSO 27**. * correspond aux pics du complexe **27**. ^a CDCl_3 , 300 MHz.

La formation d'un tel complexe peut s'expliquer dans le cas où l'on part du tourniquet « fermé » **22** soit à cause d'une trop faible différence entre le pouvoir coordonnant du palladium et celui du platine, soit et probablement à cause de l'encombrement du complexe au platine **27** ne permettant pas de décoordonner l'anse et cela même en présence d'un excès de complexe au platine. Dans le cas où l'on part de la porphyrine **30** où les pyridines sont coordonnées par le complexe de platine, la formation du composé **31** est plus surprenante car pour cela il faut tout d'abord décoordonner le complexe de platine de l'un des deux sites pyridiniques et ensuite le substituer par le palladium coordonné dans le site tridentate de l'anse. Ceci est possible si la stabilité entre des complexes au platine et au palladium est proche.

ii Ouverture et fermeture d'un tourniquet

Comme mentionné précédemment, la première étape est celle qui apparaît comme la plus évidente consiste à refermer les tourniquets par adjonction d'un équivalent de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{PF}_6)_2$. Cependant cette étape n'est pas aussi évidente à réaliser. En effet dans le cas du tourniquet **25**, l'insertion du palladium n'a pas lieu, même si ce dernier est en excès. Pour les deux tourniquets restant **21** et **23**, il faut utiliser un excès de palladium pour obtenir le

produit final mais il reste tout de même environ 20 % de produit non cadenasé. Plus dérangentant encore est la présence d'environ 15 % de l'anse décoordinée (Figure II.3-20).

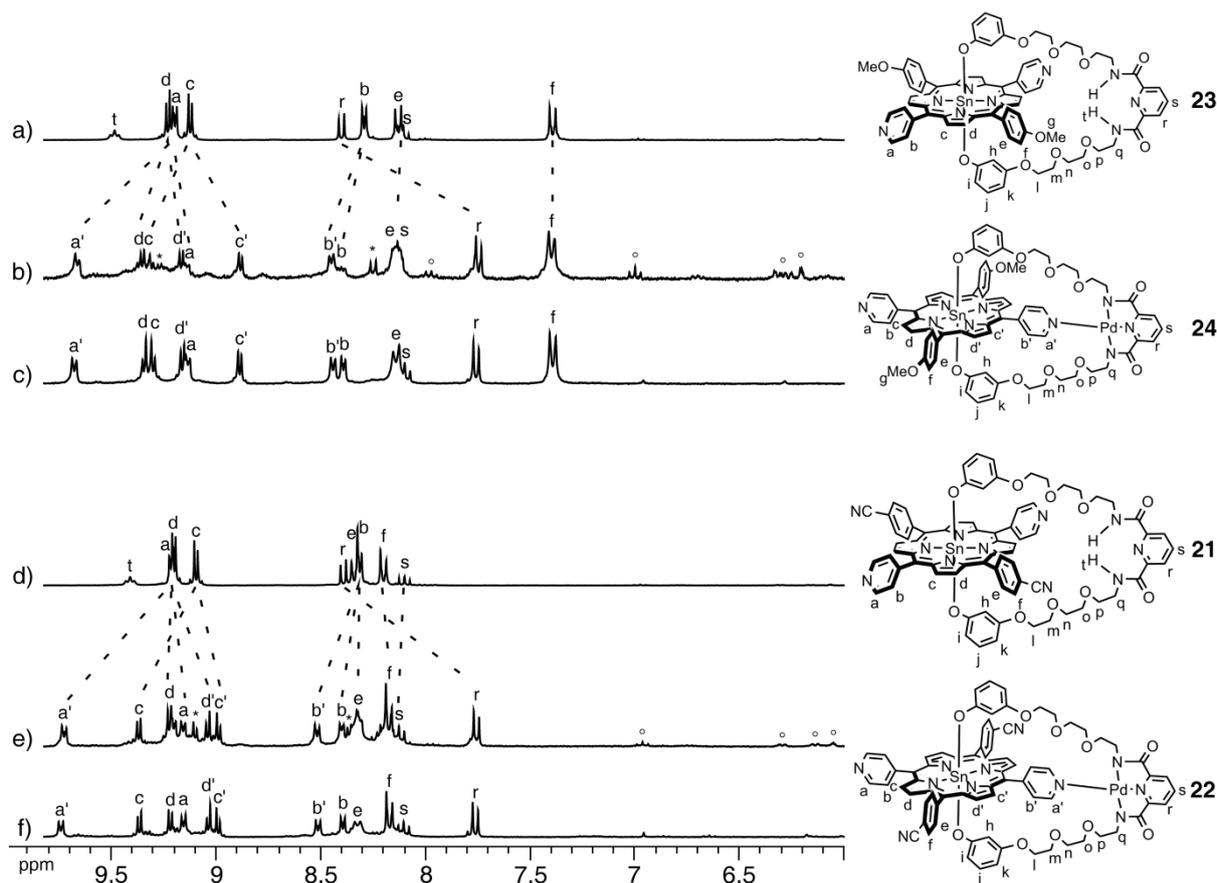


Figure II.3-20 : Portion des spectres ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) du suivi de l'insertion du palladium dans les tourniquets « ouverts » : a) tourniquet « ouvert » 23, b) tourniquet 24 fermé par l'ajout de palladium, c) tourniquet « fermés » 24, d) tourniquet « ouvert » 21, e) tourniquet 22 fermé par l'ajout de palladium, f) tourniquet « fermé » 22. * correspond aux pics des tourniquets « ouverts » restant et ° correspond aux pics de l'anse décoordinée.

Les spectres (Figure II.3-20, c et f) des tourniquets **24** et **22** obtenus à partir de la condensation de l'anse **20** avec les porphyrines **14** et **13**, servent ici de référence pour contrôler si l'ajout d'un sel de palladium conduit bien à la formation des tourniquets « fermés ». Ainsi, l'addition du sel de palladium sur les tourniquets « ouverts » (Figure II.3-20, b et e) conduit à : une inversion des signaux *r* et *s* de la pyridine de l'anse caractéristique de la coordination du palladium ; la disparition des signaux *t* de l'amide due à la coordination du palladium ; l'augmentation du nombre de signaux pour les protons β -pyrroliques résultant de la diminution de symétrie induite par la coordination du palladium sur l'un des sites de coordination de la porphyrine (on passe de deux doublets *c* et *d* à quatre doublets *c*, *c'*, *d* et *d'*) et à la différenciation des deux pyridines due à la coordination du palladium sur l'une des deux (on passe de deux doublets *a* et *b* à quatre doublets *a*, *a'*, *b* et *b'*). Cependant, comme mentionné auparavant, des signaux (*) correspondant aux tourniquets « ouverts » demeurent mais il apparaît aussi des signaux (°) de l'anse décoordinée, ce qui rend malheureusement cette approche inappropriée pour la fermeture des tourniquets.

L'étude de la commutation des tourniquets a été notre objectif suivant. C'est en effet la première étape du passage d'un site de coordination vers le suivant. Pour ce faire, nous

nous sommes inspirés des observations faites lors de la synthèse du composé **22**. En effet, les pyridines et les benzonitriles situés sur la porphyrine étaient en compétition pour venir compléter la sphère de coordination du palladium complexé par l'anse. Dans ce cas, seule l'unité pyridine est en interaction avec le palladium. Cette observation nous a conduit à ajouter de la pyridine ou l'un des ses dérivés comme ligand compétiteur³⁴ pour rouvrir le tourniquet **26** et ceci en venant se substituer au benzonitrile attaché à la porphyrine.

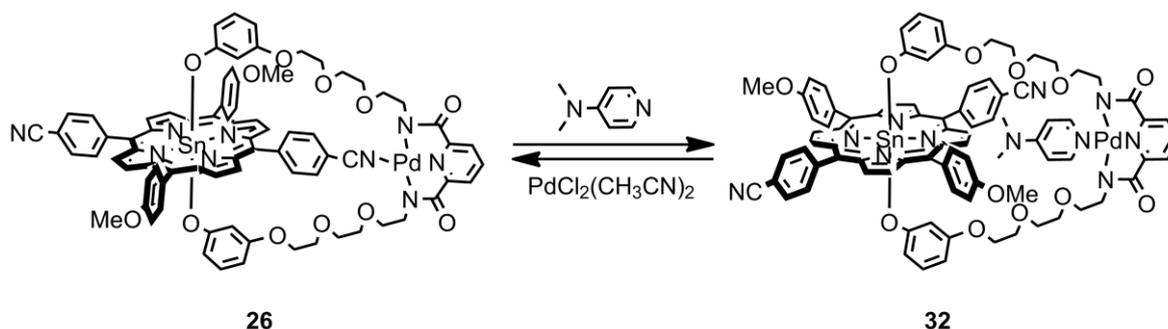


Schéma II.3-2 : Ouverture et fermeture du tourniquet à base de l'anse amide.

Ainsi, l'ajout d'un équivalent de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) au composé **26** dans le dichlorométhane conduit à la réouverture de ce tourniquet (Schéma II.3-2). La re-fermeture du système est induite par l'ajout d'un sel métallique conduisant à la coordination de la DMAP sur celui-ci et libérant ainsi la quatrième position du palladium coordonné à l'anse. Une fois libérée, cette position va pouvoir être réoccupée par le groupement coordinant lié à la porphyrine. Concernant les tourniquets où le métal est coordonné par une pyridine de la porphyrine, l'addition de pyridine ou d'un de ses dérivés risque de conduire à des équilibres entre les différents états à cause de la faible différence entre les pouvoirs coordinants de chaque espèce. Dans ce cas, l'utilisation de cyanure²⁸ de tétrabutylammonium, par exemple, pourrait conduire à la réouverture du système.

- Etude ¹H-RMN du comportement de portail moléculaire du système sous l'action de 4-diméthylaminopyridine (DMAP)

L'ouverture et la fermeture du système ont été suivies par RMN (Figure II.3-21). Les différents états limites ayant été caractérisés précédemment, l'identification des différentes espèces peut se faire par simple comparaison des spectres. En effet, le passage de l'état « fermé » à l'état « ouvert » se traduit par une augmentation de la symétrie et une diminution du nombre de signaux RMN des protons β-pyrroliques et de ceux des groupements coordinants. C'est ce qui est observé après l'ajout au système fermé **26** d'un équivalent de DMAP (Figure II.3-21, b). En effet, les signaux des protons β-pyrroliques *c* et *d* ainsi que ceux des pyridines situées sur la porphyrine *a* et *b*, qui sont dédoublés avant l'addition de DMAP, fusionnent après l'addition de celle-ci (Figure II.3-21, a et b). Le retour vers l'état « fermé » se traduit par une diminution de la symétrie et donc une augmentation du nombre de signaux RMN des protons β-pyrroliques et de ceux des groupements coordinants. Ce phénomène est bien observé (Figure II.3-21, c) lorsque sur le système re-ouvert **32**, un demi équivalent de PdCl₂(CH₃CN)₂ est ajouté, car ce sel coordine la DMAP. En effet, nous observons que les signaux *a*, *b*, *c* et *d* (Figure II.3-21, b) se dédoublent sous l'effet de l'addition de PdCl₂(CH₃CN)₂ (Figure II.3-21, c).

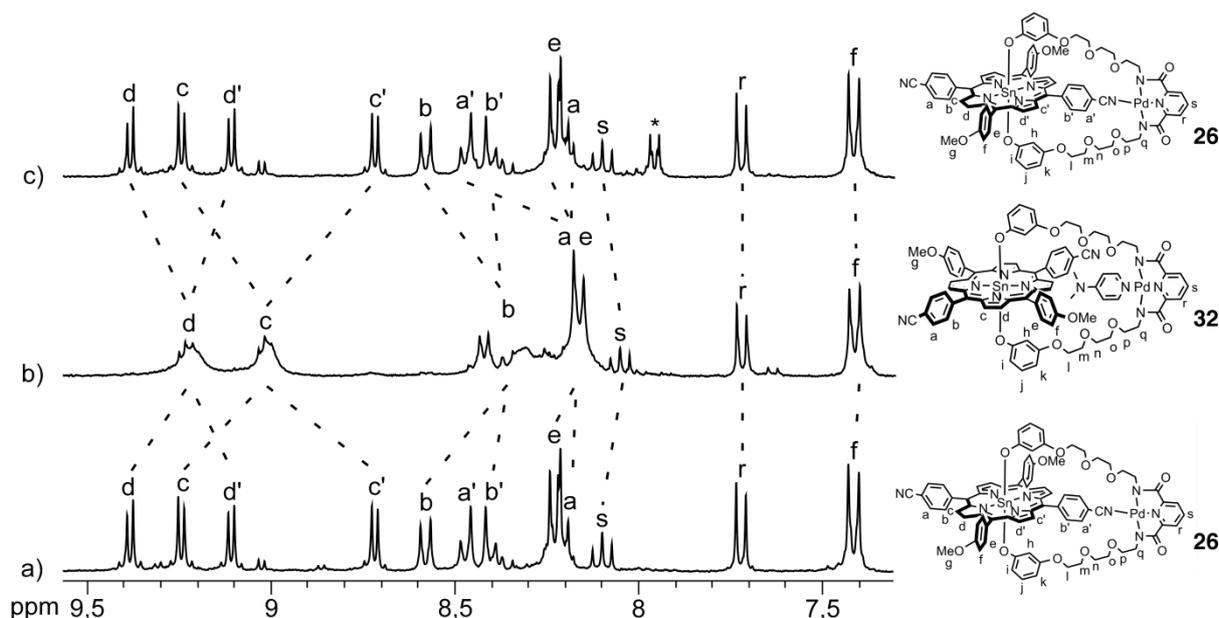


Figure II.3-21 : Portion de spectres ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) : a) tourniquet **26**, b) tourniquet **32** ouvert par addition de DMAP, c) tourniquet **26** refermé après addition de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. * correspond au pic de DMAP.

En résumé, nous affirmons qu'une fois les états limites « ouverts » et « fermés » caractérisés, nous sommes capables d'induire et de suivre le passage d'un état vers l'autre dans le cas du composé **26**. De ce fait, ce tourniquet est également un portail moléculaire.

II.3.2.e Etude de la fermeture et de l'ouverture du système basé sur l'anse pyridine

En utilisant le même procédé que pour le portail moléculaire, il est possible de réaliser plusieurs cycles de fermeture et d'ouverture du tourniquet **28** (Schéma II.3-3). La fermeture du tourniquet moléculaire est assurée par l'ajout d'un équivalent d'hexafluoroantimonate d'argent (I). Alors que l'ouverture est rendue possible par la précipitation du sel d'argent suite à l'ajout d'un équivalent de bromure de tétraéthylammonium.

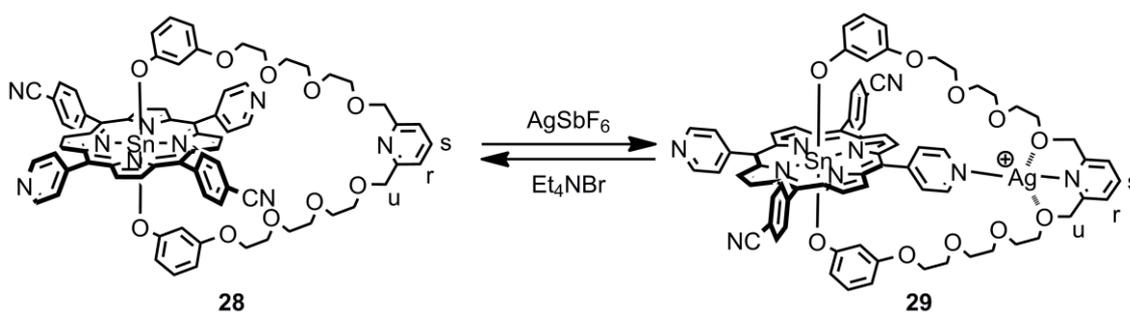


Schéma II.3-3 : Ouverture et fermeture du tourniquet à base de l'anse pyridine.

Ce processus d'ouverture et de fermeture peut être suivi par RMN (Figure II.3-22), et plus particulièrement en analysant le comportement des protons *s*, *r* et *u* qui lors de la complexation du cation argent (I) sont déplacés vers les champs faibles et qui retrouvent leurs positions initiales après l'ajout de bromure.

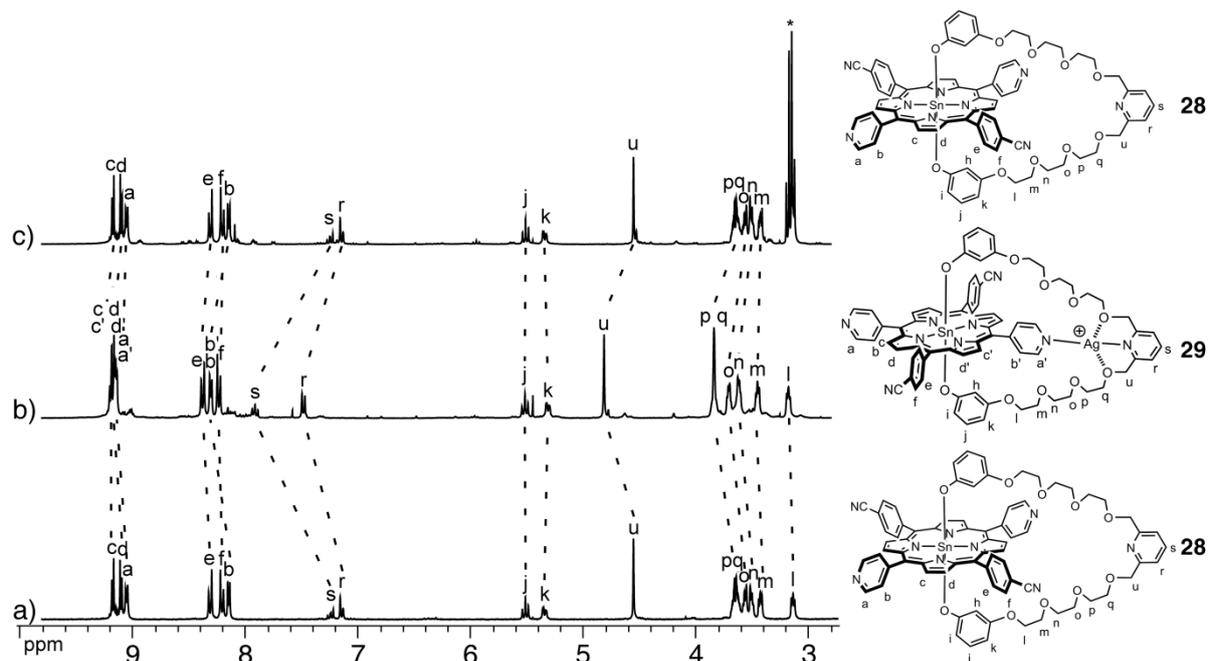


Figure II.3-22 : Portion des spectres ^1H -RMN (CD_3CN , 300 MHz, 25°C) de l'ouverture et la fermeture du tourniquet à base de l'anse pyridine : a) tourniquet « ouvert » 28, b) tourniquet « fermé » 29, c) tourniquet rouvert 28 par l'ajout de Et_4NBr . * correspond au pic de Et_4N^+ .

L'étude en solution des différents tourniquets basés sur l'anse amide et sur l'anse pyridine dans leurs états « ouvert » et « fermé » a permis de repérer les différents marqueurs permettant une identification rapide de l'état dans lequel se trouve le système. Ainsi, la position des protons du résorcinol (h , i , j et k) renseigne sur la coordination de l'anse sur l'étain, le nombre de signaux correspondant aux protons β -pyrroliques (c et d) et aux protons des groupements en position *méso* (a , b , e et f) permet d'identifier la symétrie de la molécule que l'on peut aussi corrélérer à l'état dans lequel se trouve le système. L'analyse en RMN 2-D conforte les arguments tirés des spectres 1-D en visualisant les proximités spatiales entre les différents composants des systèmes. Tous les états caractérisés, l'étude de l'ouverture-fermeture et du changement de site du système au palladium a montré les limites d'un tel système principalement dû à la fragilité de la liaison Sn-O. Concernant le système à base de l'anse pyridine, nous avons pu montrer qu'à température ambiante, nous étions en présence d'un système dynamique que l'on peut arrêter en abaissant la température.

Cette étude en solution a été suivie d'une étude à l'état solide, dont les résultats seront exposés ci-dessous.

II.3.3 Etude des différents tourniquets à l'état solide

Pour consolider les résultats obtenus précédemment, les différents produits, lorsqu'ils cristallisent sous forme de monocristaux, ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Un certain nombre de composés ont été analysés et sont présentés dans cette partie. Les monocristaux ont été obtenus dans une solution de chloroforme, de dichlorométhane ou de dichloroéthane contenant le produit dans laquelle on fait diffuser lentement une solution de pentane.

II.3.3.a Etudes des porphyrines intermédiaires

En suivant cette méthode de cristallisation, la structure des intermédiaires **6**, **9** et **10** a pu être analysée (Figure II.3-23). Dans les trois cas, le cœur de la porphyrine n'est pas déformé, il reste plan, alors que les groupements aromatiques en position *méso* sont quasi orthogonaux au plan de la porphyrine.

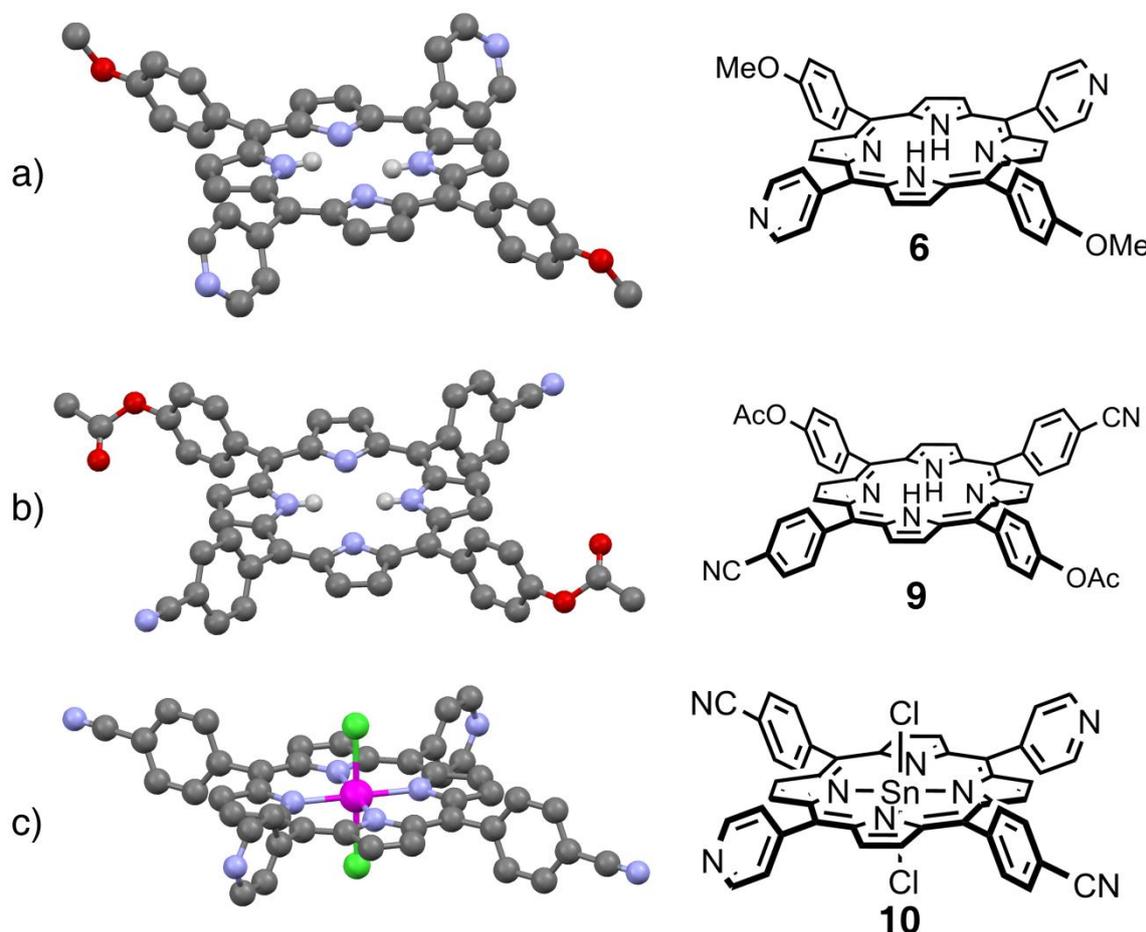


Figure II.3-23 : Structures cristallines des porphyrines intermédiaires. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour des raisons de clarté.

En effet, dans le cas de la porphyrine **6** (Figure II.3-23, a) cristallisant dans le groupe d'espace triclinique $P-1$, les angles dièdres sont de $-70,2^\circ$ et $68,3^\circ$ pour les groupements anisoles et $59,1^\circ$ et $56,9^\circ$ pour les groupements pyridine ; dans le cas de la porphyrine **9** (Figure II.3-23, b) cristallisant aussi dans le groupe d'espace triclinique $P-1$, les angles dièdres sont de $89,7^\circ$ et $88,9^\circ$ pour les groupements phényl acétoxy et $-62,9^\circ$ et $65,0^\circ$ pour les groupements benzonitrile. Enfin dans le cas de la porphyrine **10** métallé au SnCl_2 (Figure II.3-23, c), elle cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pnna$, les angles dièdres sont de $-77,4^\circ$ et $78,7^\circ$ pour les groupements benzonitrile et $-87,3^\circ$ et $84,1^\circ$ pour les groupements pyridine.

Nous observons pour la porphyrine **10** que l'étain hexacoordiné se place au centre de la cavité de la porphyrine. Les distances Sn-N vont de 2,090 à 2,094 Å et la distance Sn-Cl est de 2,425 Å et l'angle N-Sn-N est de $180,0^\circ$ pour les azote en *trans* et varie de $89,60^\circ$ à $90,40^\circ$ pour les azotes en *cis*. Remarquons que les angles N-Sn-Cl varient entre $89,30^\circ$ et $90,70^\circ$ et que l'angle Cl-Sn-Cl est linéaire.

II.3.3.b Etude des tourniquets

De la même manière, des monocristaux des tourniquets **23** et **26** ont été obtenus dans une solution de dichlorométhane contenant le produit par diffusion lente d'une solution de pentane, les monocristaux du tourniquet **28** quant à eux, ont été obtenus dans une solution d'acétonitrile contenant le produit par diffusion lente d'une solution de diéthyléther. Ces monocristaux ont pu être analysés par diffraction des rayons X (Figure II.3-24). Comme pour les porphyrines, les groupements aromatiques des tourniquets en position *méso* sont quasi orthogonaux au plan de la porphyrine.

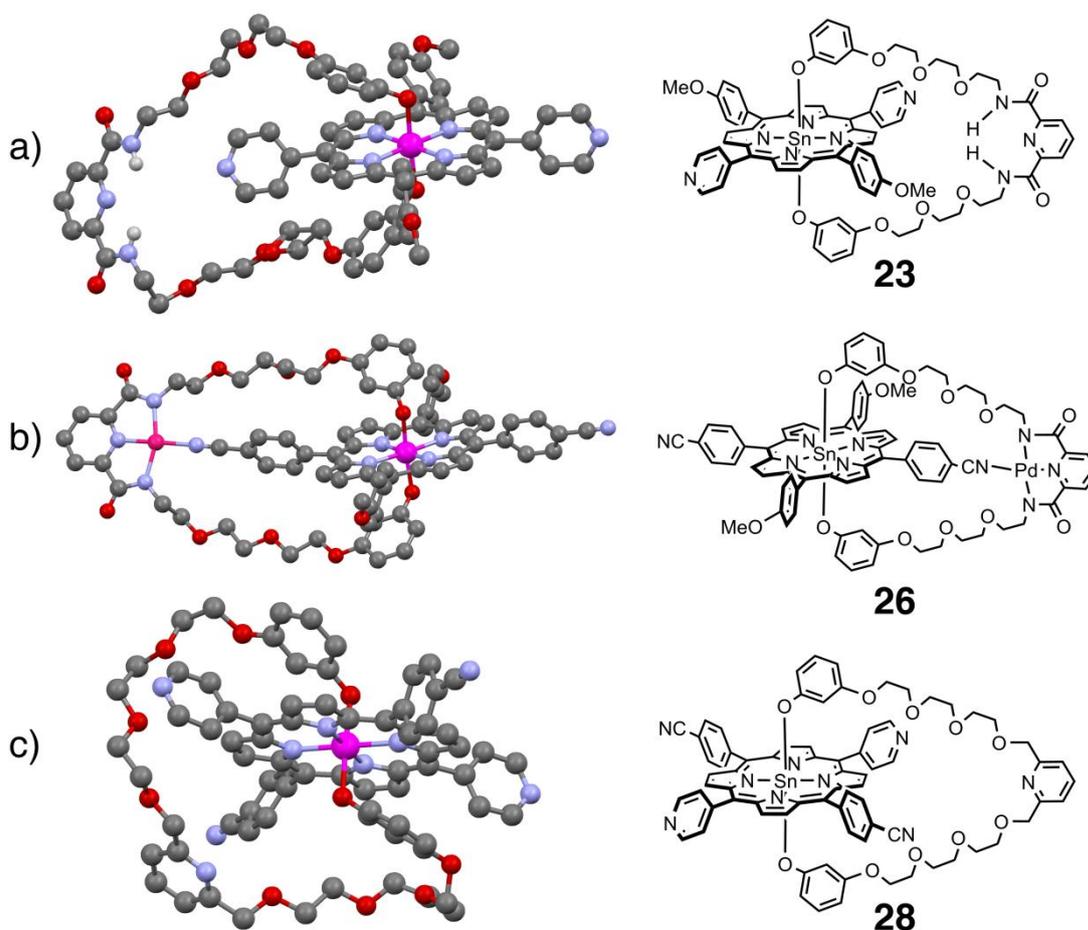


Figure II.3-24 : Structures cristallines des tourniquets. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été omis pour des raisons de clarté.

Ainsi, dans le cas du tourniquet « ouvert » **23** (Figure II.3-24, a) cristallisant dans le groupe d'espace triclinique $P-1$, les angles dièdres sont de $-83,9^\circ$ et $52,5^\circ$ pour les groupements anisole et $-64,5^\circ$ et $-77,6^\circ$ pour les groupements pyridine. Pour le tourniquet « fermé » **26** (Figure II.3-24, b) cristallisant aussi dans le groupe d'espace triclinique $P-1$, les angles dièdres sont de $-66,6^\circ$ et $73,2^\circ$ pour les groupements anisole et de $-55,2^\circ$ pour le groupement benzonitrile libre mais de $58,8^\circ$ pour le groupement benzonitrile coordonné au palladium. Enfin dans le cas du tourniquet « ouvert » **28** (Figure II.3-24, c) cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique Pc , les angles dièdres sont de $-69,4^\circ$ et $-89,6^\circ$ pour les groupements benzonitriles et $-67,4^\circ$ et $85,9^\circ$ pour les groupements pyridine.

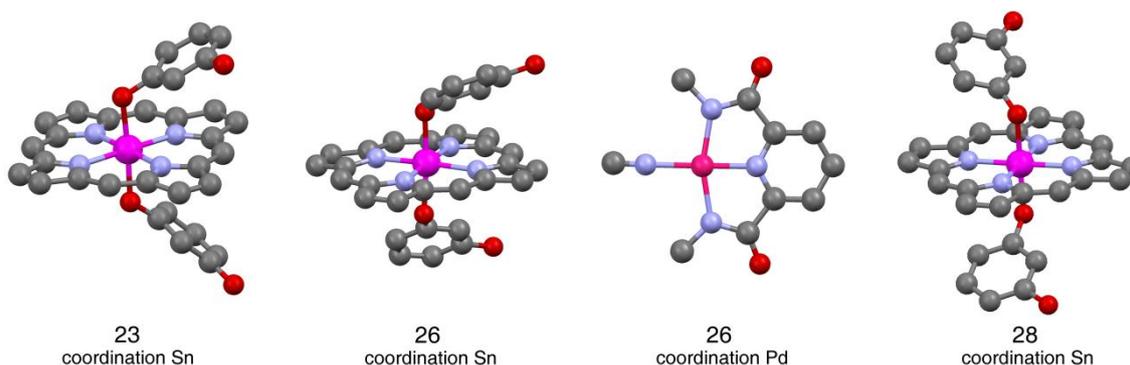


Figure II.3-25 : Portions des structures cristallines des tourniquets « ouverts » (23 et 28) et « fermés » (26).

La fixation de l'anse sur l'étain hexacoordiné situé au centre de la porphyrine ne déforme pas cette dernière, elle reste plane (Figure II.3-25, Tableau II.3-1 et Tableau II.3-2) et l'angle O-Sn-O est toujours quasi linéaire.

| | $d_{\text{Sn-N}}$ (Å) | $d_{\text{Sn-O}}$ (Å) |
|-----------|----------------------------|-----------------------|
| 23 | 2,094, 2,095, 2,101, 2,111 | 2,034, 2,065 |
| 26 | 2,083, 2,087, 2,099, 2,109 | 2,039, 2,050 |
| 28 | 2,087, 2,092, 2,093, 2,102 | 2,042, 2,053 |

Tableau II.3-1 : Sélection de distances des structures des tourniquets 23, 26 et 28.

| | $\Phi_{\text{NSnN trans}}$ (deg) | $\Phi_{\text{NSnN cis}}$ (deg) | Φ_{NSnO} (deg) | Φ_{OSnO} (deg) |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 23 | 178,5 | 89,3-90,4 | 89,8-92,4 | 176,3 |
| 26 | 178,8, 177,1 | 89,1-90,7 | 84,0-93,3 | 175,3 |
| 28 | 179,4-179,7 | 89,5-90,7 | 87,9-92,2 | 177,7 |

Tableau II.3-2 : Sélection d'angles des structures des tourniquets 23, 26 et 28.

En ce qui concerne le palladium dans le tourniquet « fermé » **26** (Figure II.3-25), celui-ci adopte une géométrie carrée plane peu déformée et les distances Pd-N sont de 2,038 et de 2,051 Å avec les azotes de l'amide, de 1,918 Å avec l'azote de la pyridine et de 2,003 Å avec l'azote du benzonitrile. Les angles N-Pd-N sont de 162,1° et de 176,6° en *trans* et ils varient de 80,5° à 99,9° pour ceux en *cis*.

II.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré la faisabilité de différents tourniquets moléculaires basés sur des porphyrines *méso* tétrasubstitués en *trans*-A₂B₂. Pour cela, nous avons entrepris d'une part la synthèse des porphyrines par une méthode séquentielle et d'autre part la synthèse de deux types d'anses, l'une dont le pôle de coordination tridentate est assuré par une pyridine disubstituée par deux groupements amide, l'autre monodentate comportant uniquement la pyridine. Après métallation à l'étain des différentes porphyrines, nous avons pu attacher à ces dernières les différentes anses pour obtenir les différents tourniquets dans leurs états soit « ouverts », soit « fermés ».

La synthèse de ces composés réalisée, un travail systématique de caractérisation en solution par spectroscopie RMN 1- et 2-D a été réalisé et a permis de dégager les particularités suivantes :

- Pour les systèmes « ouverts » :

- Le déplacement des protons des groupements résorcinol (*h*, *i*, *j* et *k*) vers les champs forts (entre 1,2 et 1,6 ppm pour les protons *h* et *i* et entre 5,3 et 5,6 ppm pour les protons *j* et *k*) est caractéristique de la coordination de l'anse à la porphyrine.
- La multiplicité des signaux β-pyrroliques (deux doublets, *c* et *d*) et des groupements en position *méso* (deux fois deux doublets, *a*, *b* et *e*, *f*) est caractéristique d'une symétrie *trans*-A₂B₂ de la porphyrine, et confirme la libre rotation de l'anse.
- L'absence d'interaction spécifique en ROESY entre les protons de l'anse et ceux des positions *méso* renforce l'hypothèse précédente de la libre rotation.
- Pour les systèmes « fermés » :
 - Le déplacement des protons des groupements résorcinol (*h*, *i*, *j* et *k*) vers les champs forts (entre 1,2 et 1,6 ppm pour les protons *h* et *i* et entre 5,3 et 5,6 ppm pour les protons *j* et *k*) est caractéristique de la coordination de l'anse à la porphyrine.
 - La multiplicité des signaux β-pyrroliques (quatre doublets, *c*, *c'*, *d* et *d'*) et des groupements en position *méso* (trois fois deux doublets, *a*, *a'*, *b*, *b'* et *e* et *f*) est maintenant caractéristique d'une symétrie *trans*-A₂BC de la porphyrine, ceci corrobore l'immobilisation par coordination de l'anse à la porphyrine par un cadenas.
 - L'observation d'interactions spécifiques en ROESY entre les protons de l'anse avec un seul site de coordination de la porphyrine renforce l'hypothèse précédente de fixation de l'anse sur une position *méso* qui entraîne le blocage de la rotation.

En ce qui concerne le système basé sur l'anse pyridine et utilisant le cation argent (I) pour bloquer le système, un comportement légèrement différent est observé. En effet, alors que le système au palladium (II) permet de bloquer le système à température ambiante, dans le cas de l'argent (I), celui-ci à température ambiante oscille entre les deux positions coordinantes et se fige sur l'une des positions qu'à -70 °C. Ainsi, de l'étude à température variable, il a été possible de déterminer une énergie d'activation de 48,5 kJ pour une température de coalescence du système de 248 K soit -25 °C.

Le contrôle de cette oscillation entre deux positions identiques de coordination peut être considéré comme une première étape vers le contrôle du passage d'un état vers le suivant. Concernant le système à l'argent, en plus du contrôle de l'oscillation en fonction de la température, il est possible d'introduire et de retirer le cation argent (I). Ceci nous permet donc de passer d'un système en libre rotation à un système oscillant et enfin à un système bloqué et de revenir ensuite vers un système en libre rotation.

En ce qui concerne le système basé sur l'anse amide et le cation palladium (II), nous avons montré que le passage du système « ouvert » vers le système « fermé » est possible dans certains cas mais implique la dégradation d'une partie du tourniquet ce qui pour la suite de ce travail n'est pas viable. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la réouverture d'un tel

système et nous avons montré d'une part que l'ajout de DMAP permettait d'ouvrir le système et que d'autre part l'ajout d'un sel de palladium (II) conduisait à sa fermeture, générant ainsi un système similaire au portail moléculaire déjà décrit. Puis, nous nous sommes intéressés à la possibilité de passer d'une station vers la suivante en bloquant le premier site de coordination mais malheureusement les résultats obtenus ne vont pas dans le sens escompté car le système reste coordonné au premier site en présence de l'effecteur choisi.

La difficulté majeure de notre système réside dans la fragilité de la connexion de l'anse à la porphyrine, c'est-à-dire de la liaison Sn-O. Cette liaison rend difficile la purification du produit sans dégradation, de plus elle empêche l'utilisation de certains stimuli tel que le proton. Pour remédier à cette situation, deux voies peuvent être envisagées : tout d'abord la substitution de l'étain par un autre métal ou métalloïde tel que le phosphore (V) ou alors utiliser un système où l'anse ne serait plus attaché par une liaison de coordination mais directement de façon covalente à la porphyrine. Ainsi, l'approche au phosphore (V), actuellement en cours d'investigation au laboratoire, semble montrer une bonne stabilité en milieu acide et pourrait être employé pour une nouvelle génération de tourniquets. La seconde possibilité où l'anse est directement reliée de façon covalente à la porphyrine est décrite dans le prochain chapitre.

II.5 Bibliographie

- 1 S. Hiraoka, K. Hirato et M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3814.
- 2 D. J. Cárdenas, A. Livoreil et J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11980.
- 3 G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek et J. Michl, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1281.
- 4 A. Carella, J. Jaud, G. Rapenne et J.-P. Launay, *Chem. Commun.*, 2003, 2435.
- 5 A. Carella, J.-P. Launay, R. Poteau et G. Rapenne, *Chem.-Eur. J.*, 2008, **14**, 8147.
- 6 D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin et D. B. Walker, *Chem. Commun.*, 2005, 4919.
- 7 A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche et M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2007, 2935.
- 8 A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas et M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1872.
- 9 A. Guenet, Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse : synthèse, étude et premiers pas vers le développement de machines moléculaires, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, soutenue le 4 décembre 2007.
- 10 T. C. Bedard et J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10662.
- 11 K. Skopek, M. C. Hershberger et J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1723.
- 12 E. B. Bauer, F. Hampel et J. A. Gladysz, *Organometallics*, 2003, **22**, 5567.
- 13 N. Weibel, A. Mishchenko, T. Wandlowski, N. Neuburger, Y. Leroux et M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 6140.
- 14 J. S. Lindsey, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 45.
- 15 P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7323.
- 16 A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour et L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476.
- 17 B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1391.
- 18 D. Gryko et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2249.
- 19 S. Rucareanu, A. Schuwey et A. Gossauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3396.
- 20 D. T. Gryko et M. Tasiar, *Tet. Lett.*, 2003, **44**, 3317.
- 21 H. J. Jo, S. H. Hung et H.-J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1869.

- 22 M. J. Crossley, P. Thordarson et R. A.-S. Wu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 2294.
- 23 B. Rezzonico et M. Grignon-Dubois, *J. Chem. Research (S)*, 1995, 142.
- 24 C. Acerete, J. M. Bueno, L. Campayo, P. Navarro et M. I. Rodriguez-Franco, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 4765.
- 25 Y. Nakamura, S. Takeuchi et Y. Ohgo, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 4595.
- 26 S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston et J. D. Woolins, *Dalton Trans.*, 2004, 862.
- 27 S. Botras, A. W. Lipkowski, A. E. Takemori et P. S. Portoghese, *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 874.
- 28 A. M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin et D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12612.
- 29 S. J. Langford, M. A.-P. Lee, K. J. Macfarlane et J. A. Weigold, *J. Inclusion Phenom.*, 2001, **41**, 135.
- 30 D. P. Arnold, *J. Chem. Ed.*, 1988, **65**, 1111.
- 31 H. Scheer et J. J. Katz, in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, ed. K. M. Smith, Elsevier, Amsterdam, 1975, 400.
- 32 G. W. V. Cave, F. P. Fanizzi, R. J. Deeth, W. Errington et J. P. Rourke, *Organometallics*, 2000, **19**, 1355.
- 33 W. Lu, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung et C.-M. Che, *Organometallics*, 2001, **20**, 2477.
- 34 R. Schneider, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian et J. Fischer, *Chem. Commun.*, 1998, 1625.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de machines moléculaires à base de porphyrines pontées

III.1 Introduction

Comme nous avons pu le voir lors de l'étude des tourniquets moléculaires au chapitre précédent, l'utilisation de porphyrines substituées en position *méso* par des groupements coordinants tels que le benzonitrile ou la pyridine permet par ajout de cations métalliques de bloquer le mouvement de rotation de l'anse coordonnée à la porphyrine. Cependant la relative instabilité de la liaison de coordination liant l'anse à la porphyrine *via* le cation étain (IV) rend impossible l'utilisation de certains effecteurs et notamment les acide de Brønsted.^{1,2} Pour contourner cet obstacle, nous avons synthétisé une série de porphyrines pontées en utilisant les deux positions *méso* en *trans*.

III.1.1 Les porphyrines pontées

Les porphyrines pontées font partie de la grande famille des porphyrines palissades ayant principalement pour objectif de mimer au plus près le site actif de l'hème³ afin de mieux comprendre les facteurs contrôlant les transformations ayant lieu dans ces protéines.

Les porphyrines pontées reposent sur un squelette porphyrinique où deux atomes de carbone en périphérie de la porphyrine sont connectés par une chaîne. Dans le cas des porphyrines mimant les systèmes naturels, les porphyrines sont soit pontées entre deux positions β -pyrrolique,^{4,5} soit entre deux positions *méso* en *trans*.³ Lorsque le pontage se fait sur les positions *méso*, celui-ci est le plus souvent réalisé au moyen d'une jonction amide en *ortho* du cycle aromatique empêchant ainsi la rotation de l'anse.

III.1.1.a Avantages par rapport aux tourniquets

Tout comme les tourniquets, les porphyrines pontées peuvent être fonctionnalisées d'une part sur les deux positions *méso* restantes par différents groupements coordinants qui joueraient le rôle de stations. D'autre part, la cavité centrale de la porphyrine, une fois métallée, peut également jouer le rôle de station. Ainsi, une machine reposant sur une porphyrine pontée peut comporter jusqu'à trois stations différentes et présenter, surtout, par rapport aux tourniquets précédemment étudiés, l'avantage de pouvoir utiliser une gamme plus étendue d'effecteurs pour déclencher ou stopper le mouvement de rotation, ou pour provoquer le changement de site de coordination. En effet, contrairement aux tourniquets basés sur la coordination de l'anse à la porphyrine *via* le cation étain (IV), l'anse étant fixée de façon covalente, l'assemblage ne risque pas de se dissocier lors de l'ajout d'effecteurs tel que les acides de Brønsted par exemple. Ainsi, un contrôle de la coordination par formation de liaison hydrogène ou par la présence de protons peut être envisageable.

III.1.1.b Stratégies de synthèse

La première difficulté, et non la moindre, de ce projet consiste en la synthèse des porphyrines pontées. Contrairement aux porphyrines décrites dans le cadre de l'élaboration d'hèmes artificiels,³ le pontage ne se fera pas sur la position *ortho* du groupement aromatique en *méso* de la porphyrine, mais sur la position *méta* pour favoriser la rotation. De plus, l'utilisation de la jonction amide, volumineuse et présentant un caractère coordinant pouvant interférer lors de l'introduction d'effecteur cationique, n'a pas été retenue pour lier l'anse à la porphyrine.

Ainsi, nous nous sommes orientés vers une stratégie où l'anse fonctionnalisée sera construite, puis condensée pour former directement la porphyrine pontée. Pour ce faire, deux voies de condensation peuvent être envisagées (Figure III.1-1).

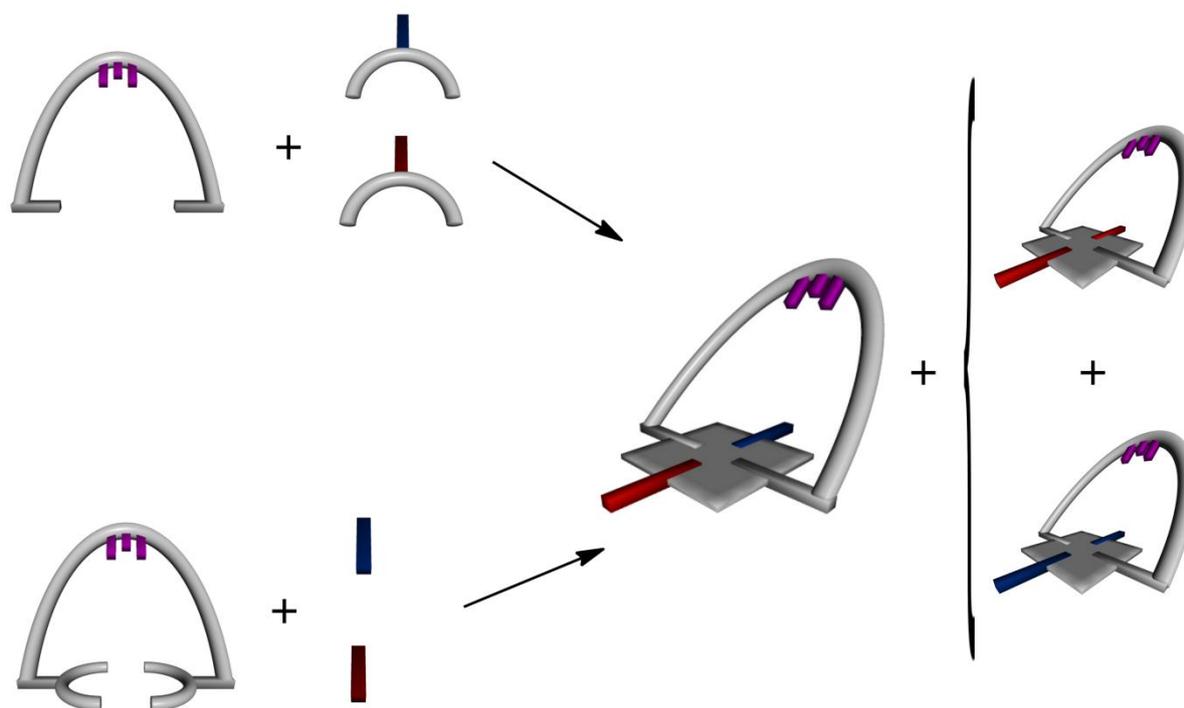


Figure III.1-1 : Stratégies de synthèse des porphyrines pontées. En haut, stratégie A : condensation de l'anse aldéhyde avec les dipyrrométhane, en bas, stratégie B : condensation de l'anse dipyrrométhane avec les aldéhydes.

Les deux stratégies employées dérivent des méthodes dites des « aldéhydes mixtes »⁶ et des méthodes séquentielles.⁷ La première méthode, stratégie A, (Figure III.1-1, en haut) consiste à condenser l'anse portant des fonctions aldéhyde avec les différents dipyrrométhanes dans différents rapports stœchiométriques. La seconde méthode, stratégie B, (Figure III.1-1, en bas), l'anse contenant les deux fonctions aldéhyde est d'abord transformée en son dérivé bis-dipyrrométhane, puis celui-ci est condensé avec les différents aldéhyde dans différents rapports stœchiométriques.

Ainsi, en suivant ces deux méthodes, les différentes porphyrines pontées substituées par des groupements benzonitrile et pyridine ont été obtenues. Nous détaillerons plus loin, les conséquences de la stratégie employée sur la nature des produits obtenus.

III.1.2 Description du projet

Ce nouveau projet, visant à surmonter une partie des difficultés rencontrées lors de la réalisation des tourniquets moléculaires, est toujours basé sur des porphyrines *méso* substituées à anse. Après avoir réalisé et étudié différents composés modèles,⁸ nous avons montré la faisabilité de telles architectures. A partir de ces données ainsi que de celles tirées de l'étude de différents modèles CPK de porphyrines pontées par des anses de longueurs variables, nous avons pu définir les caractéristiques qui nous semblent appropriées à la réalisation de machines moléculaires.

III.1.2.a Constitution du moteur

Les premiers prototypes réalisés à partir d'anse di- et tri-éthylèneglycol⁸ montrent que la longueur de la chaîne est insuffisante pour pouvoir se coordiner sur les positions *méso* restantes. L'étude des différentes structures RX et des modèles CPK suggère qu'une anse tétraéthylèneglycol devrait être suffisante pour permettre la coordination.

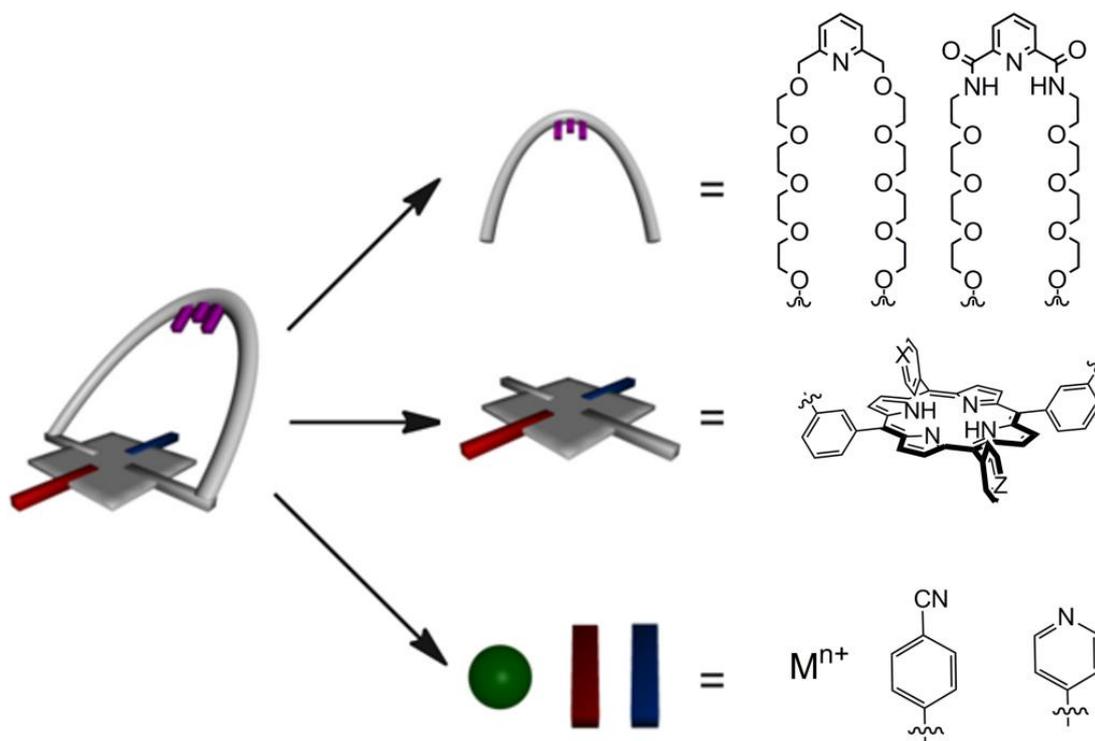


Figure III.1-2 : Constitution des porphyrines pontées.

Ainsi, les porphyrines pontées réalisées (Figure III.1-2) sont basées sur une anse jouant le rôle de rotor (Figure III.1-2, en haut) composée d'un connecteur tétraéthylèneglycol et d'un site de coordination comportant soit une pyridine, soit une pyridine fonctionnalisée en position 2 et 6 par des amides et un stator de type porphyrine *méso* substituée (Figure III.1-2, au milieu) sur lequel le rotor est attaché de façon covalente. Cet assemblage offre jusqu'à trois sites d'interaction (Figure III.1-2, en bas), les deux positions *méso* en *trans* restantes et la cavité centrale de la porphyrine une fois celle-ci métallée.

III.1.2.b Principe de fonctionnement

Les différentes porphyrines pontées réalisées, leur mode de fonctionnement (Figure III.1-3) pourra être analysé. Le comportement des porphyrines pontées par l'anse fonctionnalisée soit par la pyridine soit par la pyridine disubstituée par des amides n'est modifié que par la nature de la stimulation et le mode d'interaction avec les différents groupements fixés sur la porphyrine. Ainsi, l'anse pyridine seule sera plus adaptée pour l'utilisation d'effecteur tel que les acides de Brønsted ou le cation argent (I), alors que l'anse pyridine diamide sera plus adaptée pour des interactions de type liaisons hydrogène ou complexes avec le cation palladium (II).

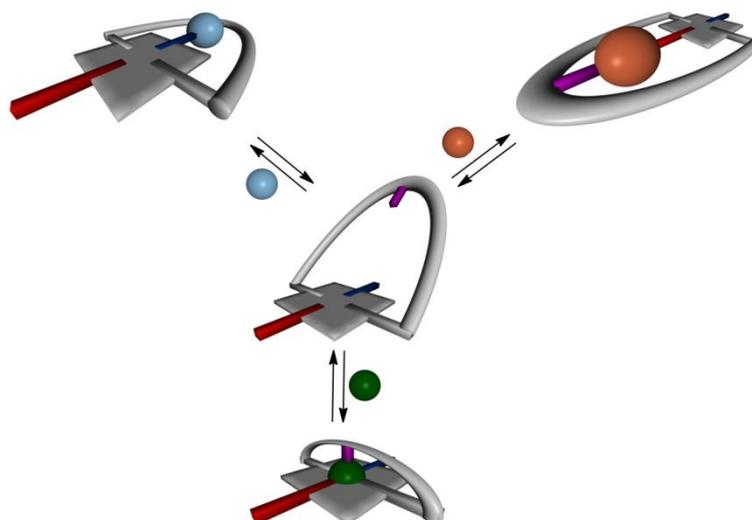


Figure III.1-3 : Fonctionnement des machines moléculaires basées sur les porphyrines pontées. En haut : les états « fermés » sur les positions *méso* de la porphyrine, au centre : l'état « ouvert » et en bas : l'état « fermé » sur la position centrale de la porphyrine.

Aussi, à partir de l'état dit « ouvert » (Figure III.1-3, au centre) où l'anse n'est en interaction avec aucun site de la porphyrine, l'introduction d'effecteurs différents peut conduire à trois états dits « fermés » différents, deux par interaction avec les sites en position *méso* de la porphyrine (Figure III.1-3, en haut) et le troisième lorsque la cavité centrale de la porphyrine est occupée par un métal capable d'interagir avec le groupement fonctionnel de l'anse (Figure III.1-3, en bas).

III.2 Synthèse des porphyrines pontées

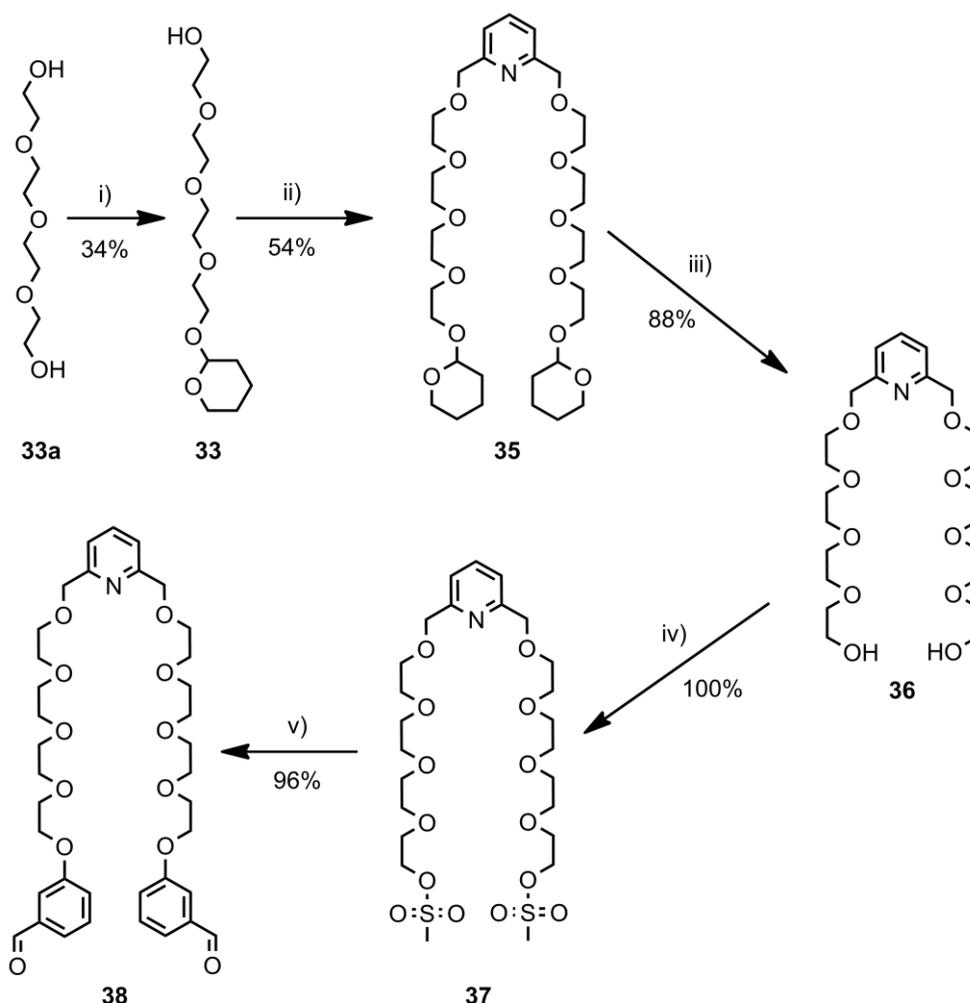
Les différentes porphyrines pontées par des anses tétraéthylèneglycol fonctionnalisées ont donc été synthétisées suivant les deux stratégies de synthèse définies plus haut. Ces porphyrines ont par la suite été successivement métallées par les cations zinc (II), palladium (II) et étain (IV).

III.2.1 Synthèse des anses

Compte tenu de la stratégie de synthèse employée, les premières étapes consistent en la préparation des deux anses fonctionnalisées soit par une pyridine qui sera appelée par la suite « anse pyridine » soit par une pyridine substituées en position 2 et 6 par des groupements amides qui sera appelée par la suite « anse amide ». Pour cela une voie de synthèse fortement inspirée de celle utilisée pour la réalisation des anses des tourniquets a été utilisée.

III.2.1.a Anse pyridine

La synthèse de l'anse pyridine tétraéthylèneglycol **38** est réalisée à partir du tétraéthylèneglycol **33a** commercial par une succession d'étapes (Schéma III.2-1) similaires à celles décrites pour la synthèse de l'anse **18**. Aussi, nous ne rappellerons ici que brièvement sa synthèse.



Conditions : i) DHP, ϵ PPTS, CHCl_3 , 48 h, ta; ii) NaH, **34**, THF, 5 j, reflux; iii) HCl, MeOH, 5 h, ta; iv) MsCl, Et_3N , THF, 5 h, ta; v) 3-hydroxybenzaldéhyde, K_2CO_3 , CH_3CN , 16 h, reflux

Schéma III.2-1 : Synthèse de l'anse pyridine. 34 = 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine.

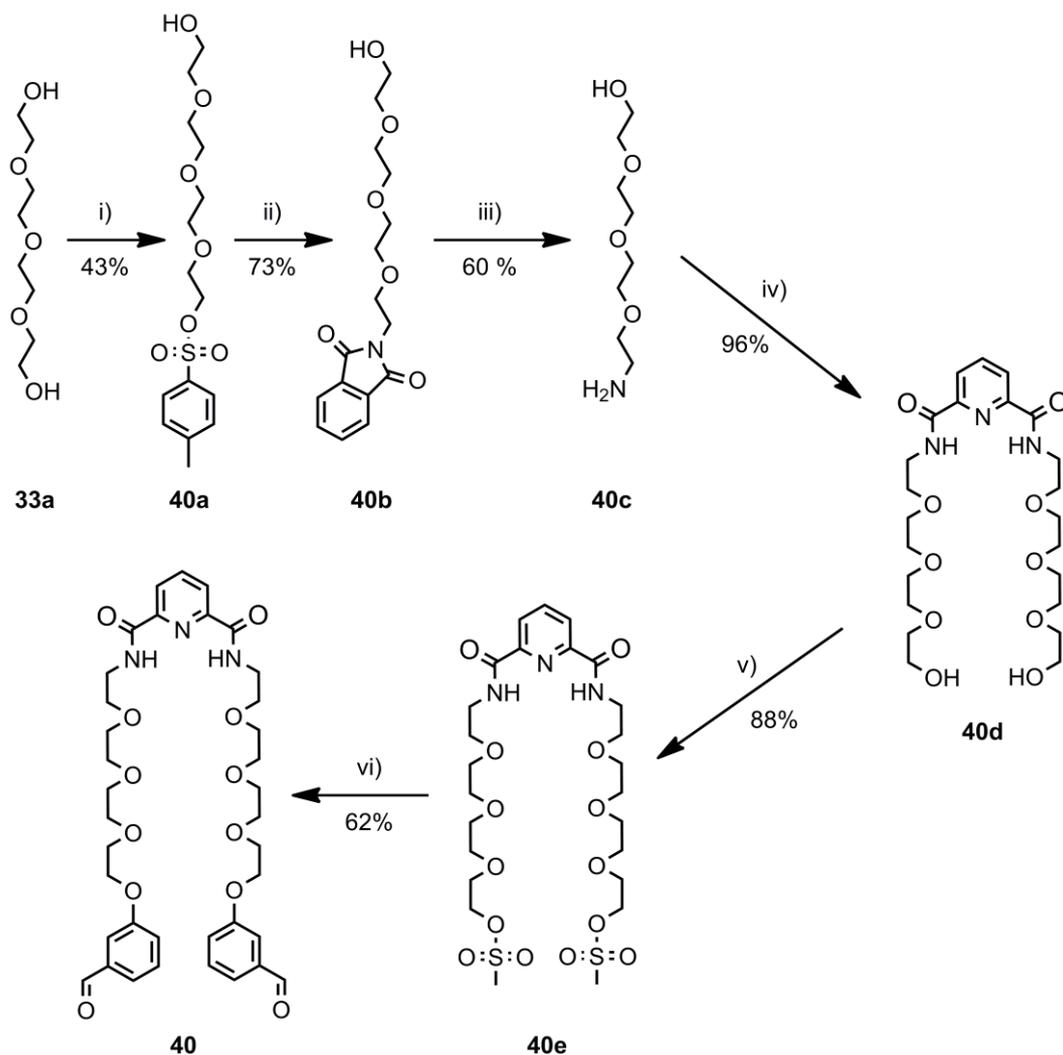
Dans un premier temps, le tétraéthylène glycol commercial **33a** est monoprotégé par un groupement THP⁹ (composé **33**) avec un rendement de 34 % par l'action du DHP dans le chloroforme. Ce composé, traité par NaH, est alors mis à réagir avec la 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine¹⁰ **34** dans le THF pour donner le dérivé **35**¹¹ avec un rendement de 54 %. Après déprotection en milieu acide (composé **36**, 88 %), le diol est activé en dérivé dimésylate **37** avec un rendement quantitatif par réaction avec le chlorure de mésyle dans le THF. La substitution des groupements mésylate par le 3-hydroxybenzaldéhyde commercial se fait en présence de carbonate de potassium dans l'acétonitrile à reflux pour donner avec un rendement de 96 % l'anse désirée **38**.

Ainsi, après six étapes de synthèse, l'anse pyridine **38** est obtenue avec un rendement global de 13 %.

III.2.1.b Anse amide

La synthèse de l'anse amide tétraéthylène glycol **40** a été réalisée au laboratoire à partir du tétraéthylène glycol **33a** commercial par une succession d'étapes (Schéma III.2-2)

similaires à celles décrites lors de la synthèse de l'anse **19**. Aussi, nous ne rappellerons ici que brièvement sa synthèse.



Conditions i) TsCl, Et₃N, CH₃CN, 16 h, ta; ii) Phtalate de Potassium, DMF, 16h, 110°C; iii) a) Hydrazine, EtOH, 20 h, 80°C; b) Dowex Basique; iv) **19b**, Et₃N, CH₂Cl₂, 15 h, ta; v) MsCl, Et₃N, THF, 15 h, ta; vi) 3-hydroxybenzaldehyde, K₂CO₃, CH₃CN, 17 h, reflux

Schéma III.2-2 : Synthèse de l'anse diamide. 19b = chlorure de pyridine-2,6-dicarbonyle.

Dans un premier temps, le tétraéthylène glycol commercial **33a** est monoactivé en son dérivé monotosyle **40a** avec un rendement de 43 % par l'action du chlorure de tosylo en présence de triéthylamine dans l'acétonitrile. Le dérivé monoamine **40c** est obtenu en deux étapes par synthèse de Gabriel¹² avec un rendement de 73 % pour la formation de l'intermédiaire phtalimide **40b** et un rendement de 60 % pour la libération de l'amine. L'aminoalcool **40c** obtenu est alors condensé avec le chlorure de pyridine-2,6-dicarbonyle¹³ **19b** en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane pour obtenir le dérivé **40d**¹⁴ avec un rendement de 96 %. Les fonctions alcool en bout de chaîne sont activées (composé dimésylate **40e**) par l'action du chlorure de mésyle dans le THF avec un rendement de 88 %. La substitution des groupements mésylate par le 3-hydroxybenzaldéhyde commercial se fait en présence de carbonate de potassium dans l'acétonitrile à reflux pour donner avec un rendement de 62 % l'anse désirée **40**.

Ainsi, après sept étapes de synthèse, l'anse amide **40** est obtenue avec un rendement global de 10 %.

III.2.2 Synthèse des porphyrines pontées

Les différentes anses aldéhyde synthétisées sont ensuite condensées selon les voies de synthèse A ou B pour donner les différentes porphyrines pontées.

III.2.2.a Stratégie A : condensation de l'anse aldéhyde avec les dipyrrométhanés

Cette première stratégie de synthèse consiste à faire réagir l'anse aldéhyde pyridine (Schéma III.2-3) ou l'anse aldéhyde amide (Schéma III.2-4) avec les différents dipyrrométhanés.¹⁵

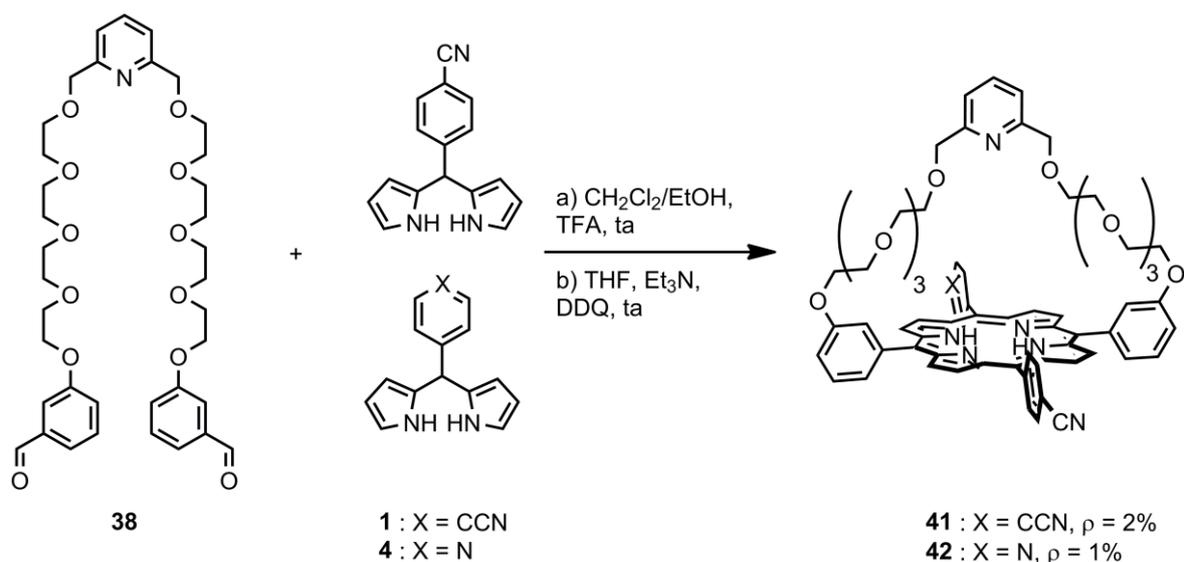


Schéma III.2-3 : Synthèse des porphyrines pontées par l'anse pyridine suivant la stratégie A.

Ainsi, l'anse pyridine **38** est condensée dans un mélange de dichlorométhane et d'éthanol en présence de TFA avec les dipyrrométhanés benzonitrile **1** et pyridine **4** conduisant aux différents porphyrinogènes correspondant qui sont alors oxydés par réaction avec la DDQ dans le THF.

La réaction avec un équivalent du dipyrrométhane benzonitrile **1** et un équivalent du dipyrrométhane pyridine **4** conduit au mélange des porphyrines pontées **41** comportant deux benzonitriles en positions *méso* avec un rendement de 2 % et **42** comportant un benzonitrile et une pyridine en position *méso* avec un rendement de 1 %. La présence de la porphyrine pontée **43** comportant deux pyridines en position *méso* n'est pas détectée. Après une purification délicate par chromatographie sur colonne, les différentes porphyrines pontées sont obtenues avec encore des traces de l'aldéhyde **38** de départ. Afin d'éliminer ce dernier, la porphyrine est métallée au zinc par l'action d'un excès d'acétate de zinc puis le complexe est précipité et ainsi purifié. Après démétallation par exposition à des vapeurs d'acide chlorhydrique et déprotonation, la porphyrine séparée de l'aldéhyde est obtenue. La structure des différentes porphyrines a été confirmée par spectrométrie de masse où le pic moléculaire de chaque espèce a été détecté.

Ainsi, en prenant en compte la synthèse de l'anse aldéhyde et celle du dipyrrométhane, les porphyrines pontées **41** et **42** sont obtenues avec un rendement global de l'ordre de 0,2 %.

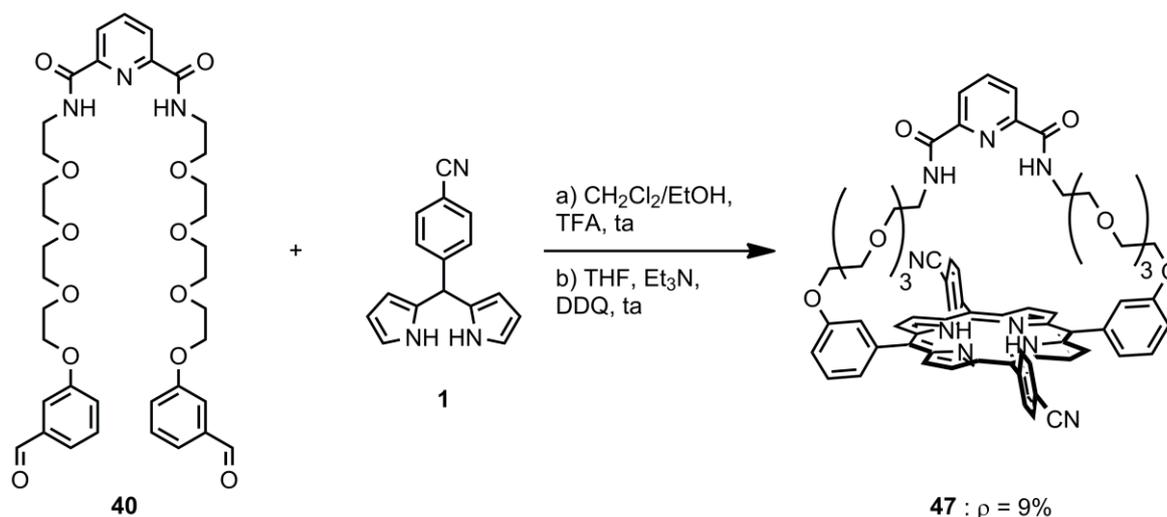


Schéma III.2-4 : Synthèse des porphyrines pontées par l'anse pyridine diamides suivant la stratégie A.

L'anse amide **40** est aussi condensée dans un mélange de dichlorométhane et d'éthanol en présence de TFA avec soit le dipyrrométhane benzonitrile **1**, soit le dipyrrométhane pyridine **4** conduisant aux deux porphyrinogènes correspondants qui sont alors oxydés par réaction avec la DDQ dans le THF.

Suivant ce protocole, la réaction avec le dipyrrométhane benzonitrile **1** conduit, après une purification délicate par chromatographie sur colonne, à la porphyrine pontée **47** comportant deux benzonitriles en position *méso* avec un rendement de 9 %. La structure de la porphyrine a été confirmée par spectrométrie de masse où le pic moléculaire a été observé.

Ainsi, en prenant en compte la synthèse de l'anse aldéhyde et celle du dipyrrométhane, la porphyrine pontée **47** est obtenue avec un rendement global de 0,6 %.

En ce qui concerne la réaction avec le dipyrrométhane pyridine **4**, celle-ci ne conduit pas à la formation de la porphyrine pontée **51**. En effet, le suivi par chromatographie sur couche mince ne révèle pas la présence de cette porphyrine. Cette constatation corrobore l'observation faite plus tôt, lors de la préparation de la porphyrine dissymétrique, où le produit issu de la condensation avec deux dipyrrométhanés pyridine **4** n'est pas détecté.

Aussi, dans le but d'obtenir également les porphyrines pontées **43** et **51** comportant deux pyridines sur les positions *méso*, une nouvelle stratégie de synthèse reposant sur la préparation du complexe dipyrrométhane de l'anse a été mise en œuvre.

III.2.2.b Stratégie B : condensation de l'anse dipyrrométhane avec les aldéhydes

Comme nous avons pu le voir, la stratégie A permet l'obtention avec de faibles rendements de certaines des porphyrines pontées désirées. Cependant certaines porphyrines demeurent inaccessibles, c'est pourquoi nous avons tenté une autre approche synthétique.

i Synthèse de l'anse dipyrrométhane

Cette nouvelle approche nécessite tout d'abord la formation des différentes anses bis-dipyrrométhane par condensation avec le pyrrole (Schéma III.2-5).

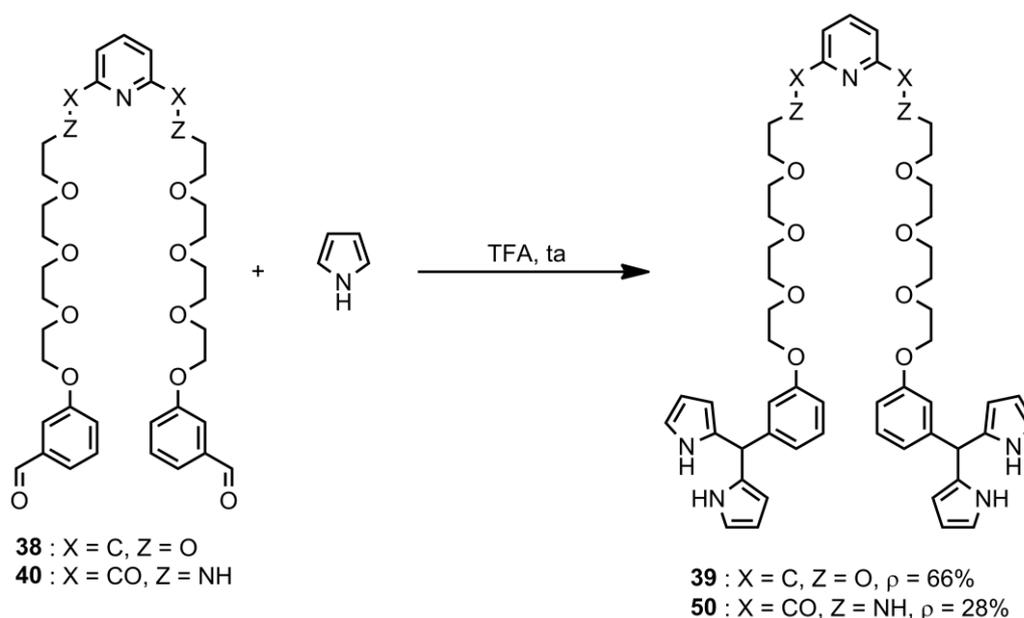


Schéma III.2-5 : Synthèse des anses bis-dipyrrométhane.

Ainsi, les deux différentes anses aldéhyde **38** et **40** réagissent avec le pyrrole en excès en présence d'une quantité catalytique de TFA pour donner les différents bis-dipyrrométhane correspondant **39** et **50** avec un rendement de respectivement 66 et 28 %. Ces rendements bien que moyens restent acceptables. En effet, ils correspondraient à un rendement respectif de 81 et 52 % pour chaque fonction aldéhyde, ce qui correspond à l'ordre de grandeur pour ce type de réactions.

Cependant, le faible rendement du bis-dipyrrométhane **50**, peut être mis en relation avec sa grande instabilité. En effet, lors de sa tentative de caractérisation par RMN du proton, nous avons constaté que le produit purifié par chromatographie sur colonne se dégrade rapidement en solution. Les signaux caractéristiques d'un dipyrrométhane apparaissent mais l'interprétation complète du spectre RMN du proton n'est pas possible. C'est pourquoi, il a été utilisé directement lors de l'étape suivante sans avoir été complètement isolé.

ii Condensation

Les différents bis-dipyrrométhanes obtenus, ceux-ci ont été condensés avec différents aldéhydes pour donner les différentes porphyrines pontées basées soit sur l'anse pyridine (Schéma III.2-6) soit sur l'anse amide (Schéma III.2-7).

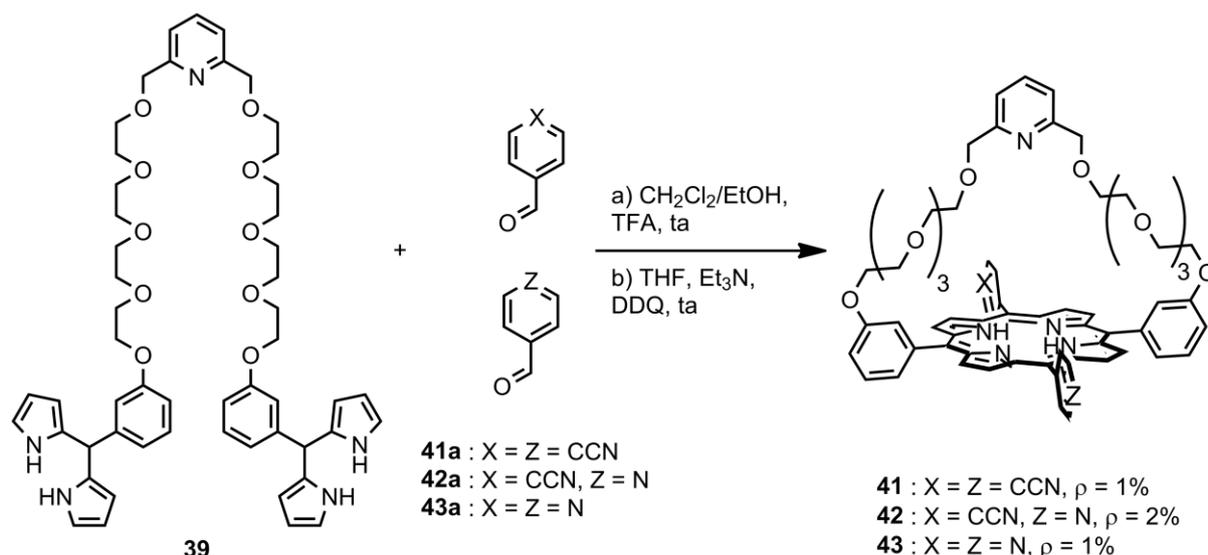


Schéma III.2-6 : Synthèse des porphyrines pontées par l'anse pyridine suivant la stratégie B.

Ainsi, l'anse bis-dipyrrométhane **39** est condensée avec le cyanobenzaldéhyde et/ou le pyridinecarboxaldéhyde dans un mélange de dichlorométhane et d'éthanol en présence de TFA conduisant aux porphyrinogènes correspondant qui sont alors oxydés par l'action de la DDQ dans le THF.

La réaction d'un équivalent de l'anse **39** avec deux équivalents de cyanobenzaldéhyde conduit à la formation de l'unique porphyrine pontée **41** avec un rendement de 1 %.

La réaction d'un équivalent de l'anse **39** avec un équivalent de cyanobenzaldéhyde et un équivalent de pyridinecarboxaldéhyde conduit à la formation du mélange de porphyrines pontées **41**, **42**, **43** avec un rendement inférieur à 1 % pour les porphyrines **41** et **43** et un rendement de 2 % pour la porphyrine **42**.

La réaction d'un équivalent de l'anse **39** avec deux équivalents de pyridinecarboxaldéhyde conduit à la formation de l'unique porphyrine pontée **43** avec un rendement de 1 %. La structure de la porphyrine a été confirmée par spectrométrie de masse où le pic moléculaire a été détecté.

Ainsi, en suivant cette méthode, il est désormais possible d'obtenir la porphyrine pontée **43** possédant sur les deux positions *méso* restantes de la porphyrine des groupements pyridine avec un rendement global de 0,2 %. Les porphyrines pontées **41** et **42** sont également obtenues mais sans amélioration du rendement de l'étape de cyclisation, avec un rendement global de 0,1 %. Aussi dans le cas de ces deux porphyrines, le passage par cette stratégie ne présente pas d'intérêt du point de vue du rendement. Néanmoins, il présente l'avantage d'une purification un peu moins contraignante dans la mesure où l'étape de séparation par précipitation de la porphyrine métallée n'est plus nécessaire.

Cette méthodologie de synthèse a également été mise en œuvre pour l'obtention de la porphyrine pontée **51** basée sur l'anse amide et portant sur les deux positions *méso* de la porphyrine restantes des groupements pyridines.

- Métallation au zinc (II)

La métallation des porphyrines **41** et **42** se fait avec un large excès d'acétate de zinc (II) dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol à température ambiante pour conduire aux porphyrines de zinc (II) correspondantes **44** et **45** avec des rendements respectifs de 100 et 60 %.

- Métallation au palladium (II)

La métallation de la porphyrine **41** se fait par l'addition d'un léger excès d'acétate de palladium (II) dans un mélange de chloroforme et de méthanol à reflux pour donner la porphyrine de palladium (II) **46** avec un rendement de 66 %.

ii Métallation à l'étain des porphyrines pontées par l'anse amide

La porphyrine pontée par l'anse amide **47** et comportant sur ses positions *méso* non-pontées des groupements benzonitrile a également été métallée. Le métal choisi dans ce cas est l'étain (IV) car celui-ci étant de géométrie octaédrique, il peut être fonctionnalisé sur ces positions apicales par des groupements capables d'interagir avec l'amide par liaison hydrogène.

Ainsi, la porphyrine d'étain (IV) dichloro¹⁸ **48** a été synthétisée par réaction avec un excès de chlorure d'étain (II) dans la pyridine à reflux avec un rendement de 57 %. Cette même porphyrine a par la suite été convertie en son dérivé dihydroxy¹⁹ **49** avec un rendement de 37 % en utilisant un large excès de carbonate de potassium dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol à reflux suivie d'une hydrolyse sur colonne d'alumine.

Nous avons donc synthétisé ici six nouvelles porphyrines pontées basées sur l'anse pyridine. Trois d'entre elles (composés **41**, **42** et **43**) sont sous leur forme dite « base libre » et trois autres ont été métallées soit au zinc (II) (composés **44** et **45**) soit au palladium (II) (composé **46**). De plus, nous avons également synthétisé quatre nouvelles porphyrines pontées basées sur l'anse amide. Deux d'entre elles (composés **47** et **51**) sont sous leur forme dite « base libre », les deux autres ont été métallées à l'étain (IV) sous les formes dichloro (composé **48**) et dihydroxy (composé **49**).

Ces porphyrines synthétisées, nous allons à présent rechercher à travers une étude détaillée, principalement par RMN 1- et 2-D, les différentes caractéristiques de chacun des états dans lequel se trouvent les différentes porphyrines.

III.3 Etude détaillée des porphyrines pontées

Nous allons dans cette partie nous intéresser largement à la caractérisation en solution par RMN du proton à 1- et 2-D des différentes porphyrines pontées et de l'état dans lequel elles se trouvent. En effet, les porphyrines « base libre » et métallées au palladium (II) sont supposées être dans un état dit « ouvert » où il n'y a aucune interaction avec les différentes stations situées sur la porphyrine. Par contre les porphyrines métallées au zinc (II) ainsi qu'à l'étain (IV) sont supposées être dans un état dit « fermé » où il y a interaction avec le métal dans la cavité centrale ou l'un des ses ligands. Ces études en solution seront complétées par une étude à l'état solide de certains composés qui ont pu être analysés par diffraction des

rayons X sur monocristaux. Enfin, nous concluons cette partie par les possibilités envisagées pour rouvrir les différents systèmes et le déplacement d'une station vers une autre.

III.3.1 Etude par RMN des différentes porphyrines pontées

Comme nous avons pu le voir auparavant, la technique de choix pour analyser le comportement en solution de ces objets (Figure III.3-1) est la RMN du proton à 1- et 2-D.

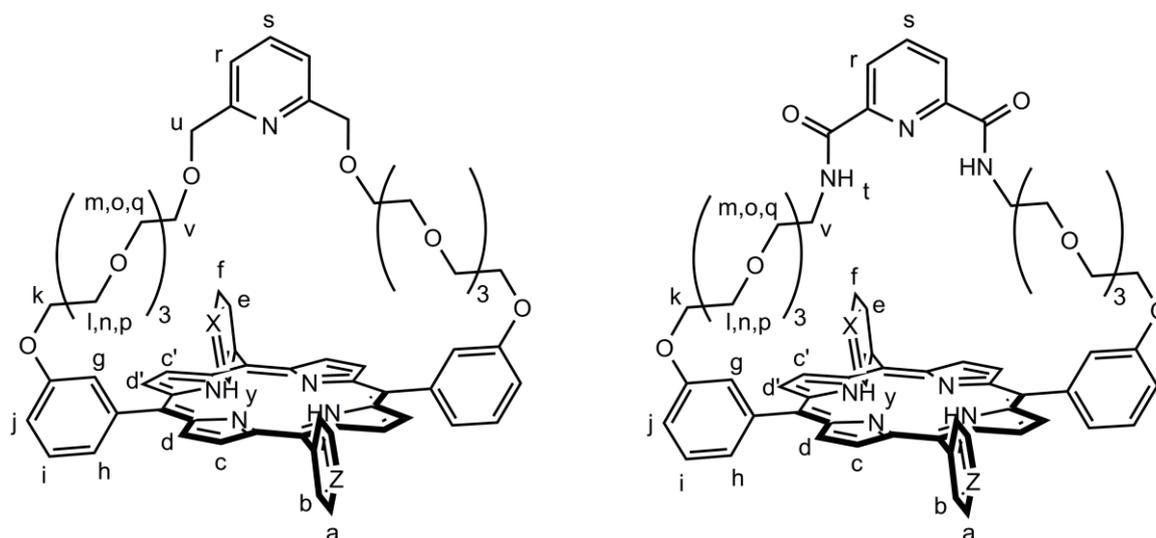


Figure III.3-1 : Attributions des différents protons. A droite : pour les porphyrines pontées par l'anse pyridine, à gauche : pour celles pontées par l'anse amide.

Là encore, la ROESY va nous apporter des informations importantes sur les proximités spatiales au sein de la molécule (Figure III.3-2) permettant ainsi de définir l'état dans lequel se trouve le système.

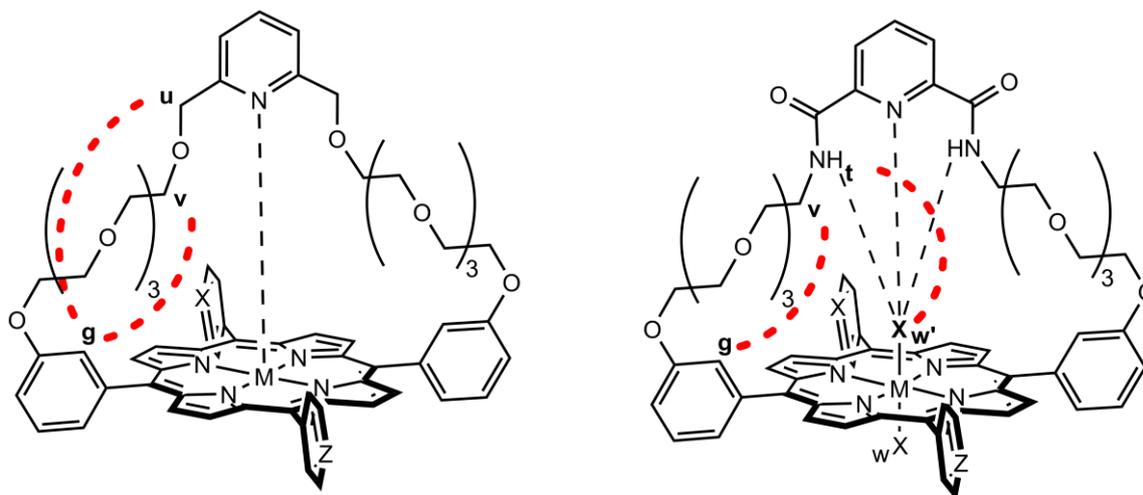


Figure III.3-2 : Corrélations attendues en ROESY. A droite : pour les porphyrines pontées par l'anse pyridine, à gauche : pour celles pontées par l'anse amide.

En effet, lorsque l'anse n'est pas en interaction avec l'élément se trouvant dans la cavité de la porphyrine, aucune proximité spatiale particulière ne doit être détectable. En revanche lorsqu'il y a une interaction avec un élément situé dans la cavité centrale, l'anse s'aplatit sur elle-même provoquant ainsi un rapprochement entre les protons *u* et *v* proches du site d'interaction de l'anse et le proton aromatique *g* situé sur les groupements aromatiques

pontant en position *méso* de la porphyrine. De plus, dans le cas du dérivé dihydroxy de la porphyrine d'étain (IV), l'établissement d'une liaison hydrogène entre le groupement hydroxy se trouvant du côté de l'anse *w'* et les protons *t* de l'amide doit entraîner une corrélation supplémentaire visible en ROESY.

III.3.1.a Etude des porphyrines « base libre »

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux différentes porphyrines dites « base libre » afin de caractériser l'état dit « ouvert » de ces systèmes. Aussi, nous analyserons tout d'abord les spectres RMN 1-D du proton, puis au moyen d'analyse 2-D en ROESY, nous montrerons l'absence d'interaction entre l'anse et les différentes stations situées sur la porphyrine.

i Porphyrines pontées par l'anse pyridine

Afin d'interpréter rapidement l'état dans lequel se trouve le système étudié, il est important de repérer des protons sondes qui vont avoir un déplacement significatif selon l'état dans lequel se trouve le système. Ainsi, comme nous avons pu le voir dans le cas des tourniquets moléculaires, les protons β -pyrroliques *c*, *c'*, *d* et *d'* sont de très bons indicateurs de la symétrie dans laquelle se trouve le système. De plus, les protons *r* et *s* portés par la pyridine de l'anse ainsi que le proton *u* du pont méthylène de l'anse sont sensibles à la coordination. Aussi, ces mêmes protons vont être plus particulièrement suivis lors des différentes analyses à une dimension. Lors de l'analyse à deux dimensions de ROESY, les protons des différentes extrémités de l'anse *k*, *u*, *v* et *q*, les protons β -pyrroliques *c*, *c'*, *d* et *d'* ainsi que le proton aromatique *g* seront plus particulièrement suivis afin de détecter des corrélations inhabituelles justifiant une interaction avec l'un des sites de coordination.

- Etude par RMN 1-D

Ainsi, nous étudierons dans un premiers temps les spectres RMN 1-D, des différentes porphyrines pontées **41**, **42** et **43** (Figure III.3-3) en nous intéressant particulièrement aux informations données par les protons sondes précédemment définis.

Dans le cas des porphyrines **41** et **43** (Figure III.3-3, b et a), la présence des protons β -pyrroliques *c* et *d* sous forme de doublet intégrant chacun pour quatre protons, la présence sous forme de doublet des protons *a* et *b* des groupements en position *méso* intégrant aussi chacun pour quatre protons ainsi que la présence des signaux aromatiques *g*, *h*, *i* et *j* intégrant chacun pour deux protons confirment bien la symétrie *trans*-A₂B₂. Le proton *u* du pont méthylène se trouve au milieu des signaux des ponts éthylèneglycol de la chaîne vers 3,7 ppm alors que les protons *s* et *r* de la pyridine sortent aux environs de 6,5 et 6,2 ppm respectivement. Le blindage subi par ces protons aromatiques s'explique par leur présence à proximité du cône de blindage généré par l'aromaticité du macrocycle porphyrinique. Dans le cas de la porphyrine **41**, la position exacte de s ces protons sondes est de respectivement 3,57, 6,15 et 6,46 ppm pour les protons *u*, *r* et *s*.

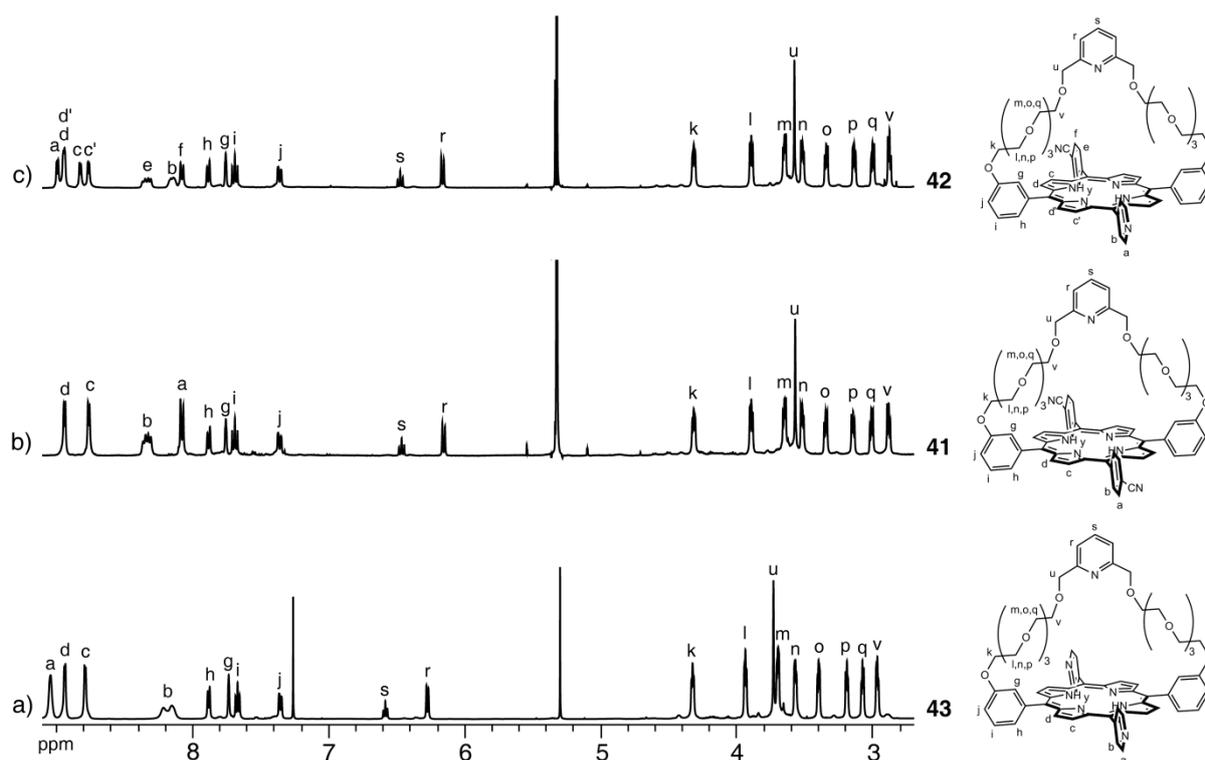


Figure III.3-3 : Spectres RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) et attribution des protons des porphyrines pontées par l'anse pyridine "ouvert". a) porphyrine 43^a, b) porphyrine 41, c) porphyrine 42. ^a CDCl_3 .

Dans le cas de la porphyrine **42** (Figure III.3-3, c), la symétrie *trans*- A_2BC est confirmée par la présence des protons β -pyrroliques c , c' , d et d' sous forme de quatre doublets intégrant chacun pour deux protons, la présence de deux systèmes de deux doublets des protons a , b , e et f des groupements en positions *méso* intégrant aussi chacun pour deux protons et la présence des signaux aromatiques g , h , i et j intégrant chacun pour deux protons. Dans ce cas encore, le proton u du pont méthylène se trouve vers 3,7 ppm au milieu des signaux des ponts éthylèneglycol de la chaîne et les protons s et r de la pyridine sont aux environs de 6,6 et 6,2 ppm respectivement. Le blindage subi par ces protons aromatiques s'explique de même que précédemment par leur présence à proximité du cône de blindage généré par l'aromaticité du macrocycle porphyrinique.

Ainsi, ces spectres RMN 1-D serviront de référence et les déplacements des protons sondes seront révélateurs de l'état « ouvert » du système. L'identification de l'état « ouvert » sera renforcée par l'analyse ROESY de ces systèmes.

• Etude par RMN 2-D

L'étude par RMN 1-D ne montrant pas de signe caractéristique de coordination sur les positions *méso* dans le cas des porphyrines **41**, **42** et **43**, nous rechercherons par des expériences de RMN 2-D de ROESY (Figure III.3-4) d'éventuelles interactions avec la cavité centrale. Ces interactions, si elles ont lieu, engendreraient des corrélations inhabituelles entre les protons de la chaîne k , l , m , n , o , p , q , v et u et aromatiques g et j . En cas d'absence de telles interactions, il sera raisonnable de penser que le système est bien dans un état « ouvert » où l'anse n'interagit avec aucun élément de la porphyrine.

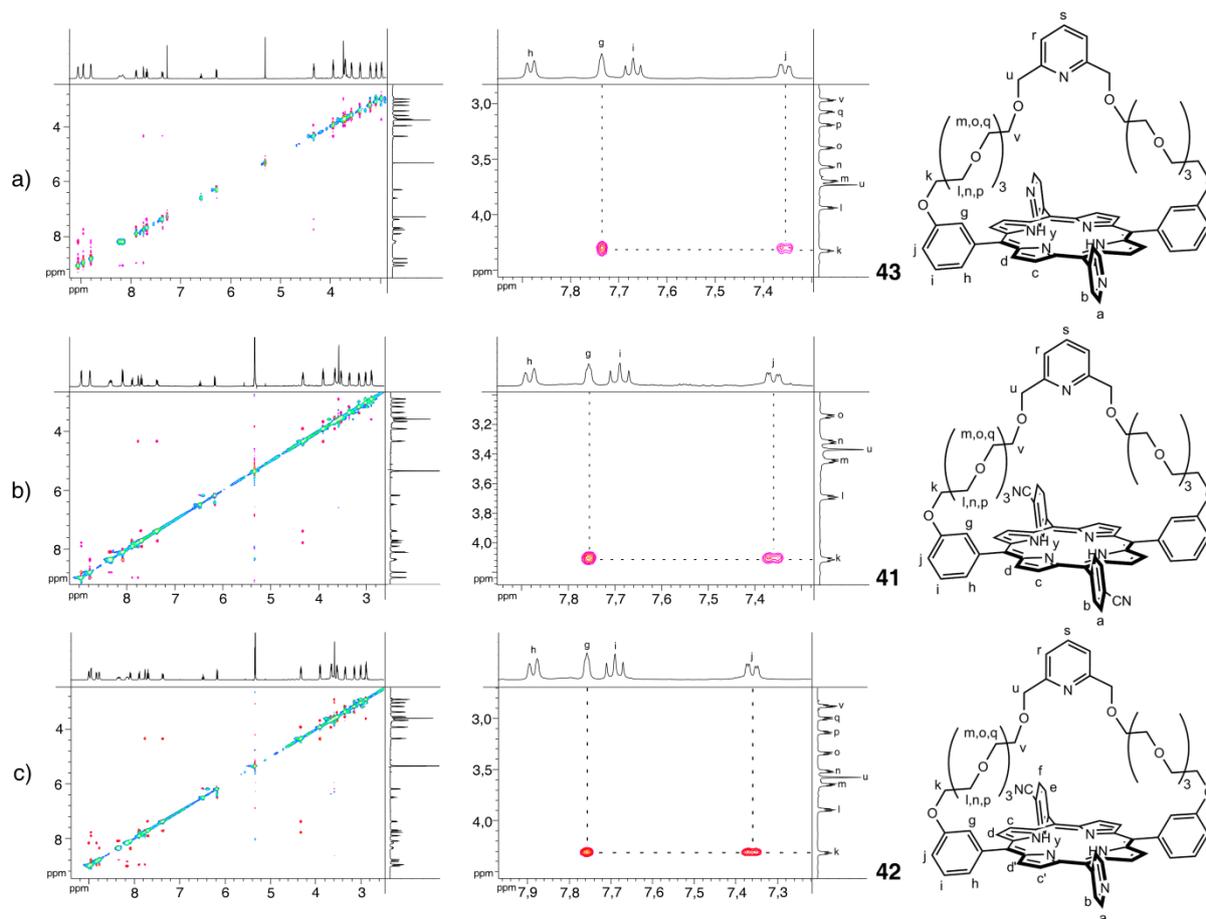


Figure III.3-4 : Spectres de ROESY (CD₂Cl₂, 400 MHz), à gauche une vue d'ensemble du spectre, à droite un zoom sur la zone de corrélation entre les protons des groupements *méso* pontant et des protons de la chaîne. a) porphyrine 43^a, b) porphyrine 41, c) porphyrine 42. ^aCDCl₃.

Ainsi, les seules corrélations détectées sont dues à des proximités spatiales propres à la constitution des molécules comme celles observées entre le proton *k* de la chaîne et les protons aromatiques *g* et *j* situés sur les groupements aromatiques pontant en position *méso* de la porphyrine. De plus, dans le cas de la porphyrine **42**, nous n'observons pas de corrélations des protons β -pyrroliques *c*, *c'*, *d* et *d'* et des protons aromatiques des groupements coordinants *a*, *b*, *e* et *f* avec les protons de l'anse *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p*, *q*, *v* et *u*. Ces observations viennent donc renforcer l'hypothèse du système « ouvert » déduite de l'analyse par RMN 1-D. Nous pouvons affirmer ici avoir caractérisé l'état limite « ouvert » du système.

Ainsi, avant de passer à l'étude des porphyrines pontées par l'anse amide, rappelons quelles sont les caractéristiques de l'état « ouvert » des porphyrines pontées par l'anse pyridine :

- Une symétrie *trans*-A₂B₂ conservée dans le cas des porphyrines **41** et **43** se traduisant par deux doublets pour les protons β -pyrroliques *c* et *d*.
- L'équivalence des groupements coordinants en position *méso* des porphyrines **41** et **43** se traduisant par un doublet pour les protons *a* et *b*.
- Un déplacement vers les champs fort des protons *r* et *s* de la pyridine traduisant leur présence à proximité du cône de blindage de la porphyrine.
- La présence du proton *u* vers 3,7 ppm.

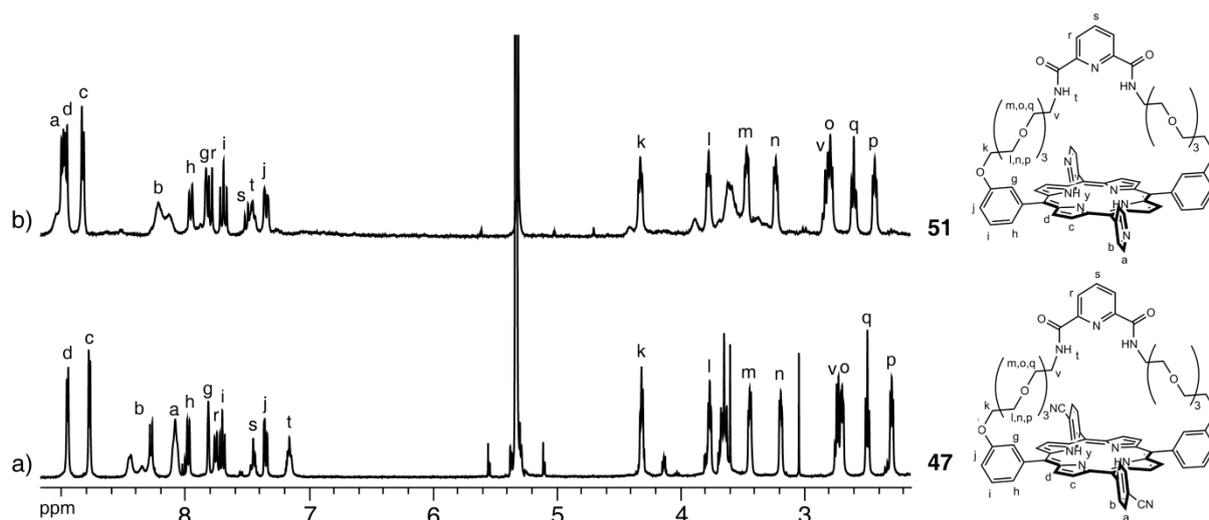
- L'absence d'interaction spécifique entre les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q, v* et *u* et les protons de la porphyrine *a, b, c, c', d, d', e, f* et *g*.

ii Porphyrines pontées par l'anse amide

Tout comme avec les porphyrines basées sur l'anse pyridine, nous allons ici définir les protons sondes dont le déplacement sera suivi plus attentivement. Ainsi, les protons β -pyrroliques *c* et *d* révélateur de la symétrie de la porphyrine, le proton *t* de l'amide, les protons *r* et *s* de la pyridine de l'anse ainsi que les différents signaux de la chaîne *k, l, m, n, o, p, q* et *v* seront suivis. Lors de l'analyse à deux dimensions par ROESY, les protons des différentes extrémités de l'anse *k* et *v*, les protons β -pyrroliques *c* et *d*, le proton de l'amide *t* ainsi que le proton aromatique *g* seront suivis avec plus d'attention afin de détecter des corrélations inhabituelles justifiant une interaction avec l'une des stations.

• Etude par RMN 1-D

Ainsi, nous étudierons dans un premiers temps les spectres RMN 1-D, des différentes porphyrines pontées **47** et **51** (Figure III.3-5) en nous intéressant plus spécifiquement aux informations données par les protons sondes précédemment définis.



Pour les deux porphyrines, la présence des protons β -pyrroliques *c* et *d* sous forme de doublet intégrant chacun pour quatre protons, la présence sous forme de doublet des protons *a* et *b* des groupements en position *méso* intégrant aussi pour quatre protons chacun ainsi que la présence des signaux aromatiques *g, h, i* et *j* intégrant chacun pour deux protons confirment bien la symétrie $\text{trans-A}_2\text{B}_2$. Les protons de la pyridine de l'anse *s* et *r* se trouvent respectivement vers 7,5 et 7,8 ppm et le proton *t* de l'amide se situe vers 7,2 ppm pour la porphyrine **47** et vers 7,4 ppm pour la porphyrine **51**. Le déplacement de ces signaux vers les champs forts reflète leur proximité du cône de blindage généré par la porphyrine.

Ainsi, ces spectres RMN 1-D serviront de référence et les déplacements des protons sondes seront caractéristiques de l'état « ouvert » du système. La caractérisation de l'état « ouvert » sera renforcée par l'analyse ROESY de ces systèmes.

- Etude par RMN 2-D

L'étude par RMN 1-D ne montrant pas de signes caractéristiques de coordination sur les positions *méso*, nous rechercherons, sur le composé **47**, par des expériences de RMN 2-D par ROESY (Figure III.3-6) d'éventuelles interactions avec la porphyrine. Ces interactions, si elles ont lieu, engendreraient des corrélations inhabituelles entre les protons de la chaîne *k, l, m, n, o, p, q* et *v* ainsi que le proton de l'amide *t* et les protons de la porphyrine *a, b, c, d, g* et *j*. En cas d'absence de telles interactions, il sera raisonnable de penser que le système est bien dans un état « ouvert » où l'anse n'interagit de façon spécifique avec aucuns éléments de la porphyrine.

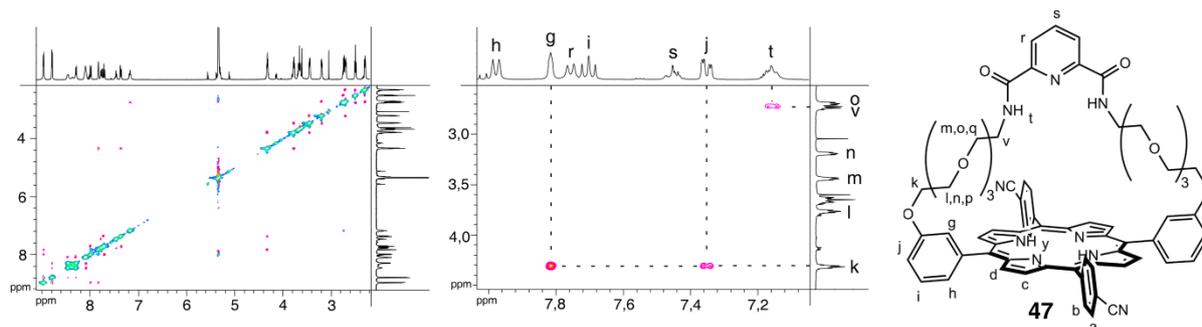


Figure III.3-6 : Spectres de ROESY de la porphyrine **47** (CD_2Cl_2 , 400 MHz), à gauche : une vue d'ensemble du spectre, à droite : un zoom sur la zone de corrélation entre les protons des groupements *méso* pontants et des protons de la chaîne.

Ainsi, les seules corrélations détectées sont dues à des proximités spatiales propres à la constitution des molécules comme celles observées entre le proton *k* de la chaîne et les protons aromatiques *g* et *j* situés sur les groupements aromatiques pontant en position *méso* de la porphyrine. De plus, comme attendu au vu de la symétrie *trans-A₂B₂* observée par RMN 1-D, nous n'observons pas de corrélations des protons β -pyrroliques *c*, et *d* et des protons aromatiques des groupements coordinants *a*, *b* avec les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q* et *v*. Ces observations viennent donc renforcer nos hypothèses du système « ouvert » déduites de l'analyse par RMN 1-D. Nous pouvons affirmer avoir caractérisé l'état limite « ouvert ». Des analyses similaires devront être menées sur la porphyrine **51** pour là aussi pouvoir affirmer de façon certaine que ce système se trouve bien dans un état « ouvert ».

Ainsi, avant de passer à l'étude des porphyrines métallées et de définir les spécificités du système « fermé » sur la position apicale du métal introduit, rappelons quelles sont les caractéristiques de l'état « ouvert » des porphyrines pontées par l'anse amide :

- Une symétrie *trans-A₂B₂* conservée se traduisant par deux doublets pour les protons β -pyrroliques *c* et *d*.
- L'équivalence des groupements coordinants en position *méso* des porphyrines se visualise par un doublet pour les protons *a* et *b*.
- Un déplacement vers les champs forts des protons *r* et *s* de la pyridine et du proton *t* de l'amide reflétant leur présence à proximité du cône de blindage de la porphyrine.
- L'absence d'interaction spécifique entre les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q* et *v* et les protons de la porphyrine *a, b, c, d* et *g*.

III.3.1.b Etudes des porphyrines métallées

Après avoir caractérisé l'état « ouvert », nous analyserons maintenant l'influence de la métallation sur le système. Ainsi, les différentes porphyrines métallées soit au zinc (II), soit à l'étain (IV) conduisent à un état dit « fermé ». Nous montrerons tout d'abord l'influence de la métallation sur le spectre RMN 1-D du proton, puis l'analyse des spectres 2-D par ROESY viendront confirmer la nature de l'état « fermé » de ces systèmes. Dans le cas de la métallation au palladium (II), une même étude 1- et 2-D montrera que dans ce cas le système demeure dans un état « ouvert ».

i Métallation au zinc (II) des porphyrines pontées par l'anse pyridine

Comme nous l'avons évoqué le zinc (II) peut adopter une pentacoordination et une géométrie pyramide à base carrée. Ainsi, la cavité de la porphyrine se comportant comme un ligand anionique tétradentate, la sphère de coordination du zinc peut être complétée par un ligand neutre. Aussi, dans notre cas, ce ligand pourrait être la pyridine portée par l'anse. Nous montrerons grâce aux études par RMN 1- et 2-D que dans le cas des porphyrines métallées **44** et **45** un autre ligand intervient. Dans le cas de la porphyrine **44**, le ligand a été identifié grâce à la détermination de la structure par diffraction des rayons X comme étant une molécule d'eau provenant des solvants utilisés, ce qui est en accord avec les phénomènes observés en RMN. Dans le cas de la porphyrine **45**, la situation est plus ambiguë, nous tenterons au moyen d'expérience de RMN 1-D de formuler une hypothèse expliquant les observations.

• Etude par RMN 1-D

Comme dans les études précédentes, l'investigation par RMN (Figure III.3-7) sera principalement axée sur le déplacement des protons sondes : β -pyrroliques *c* et *d*, de la pyridine de l'anse *s* et *r* et du pont méthylène *u*.

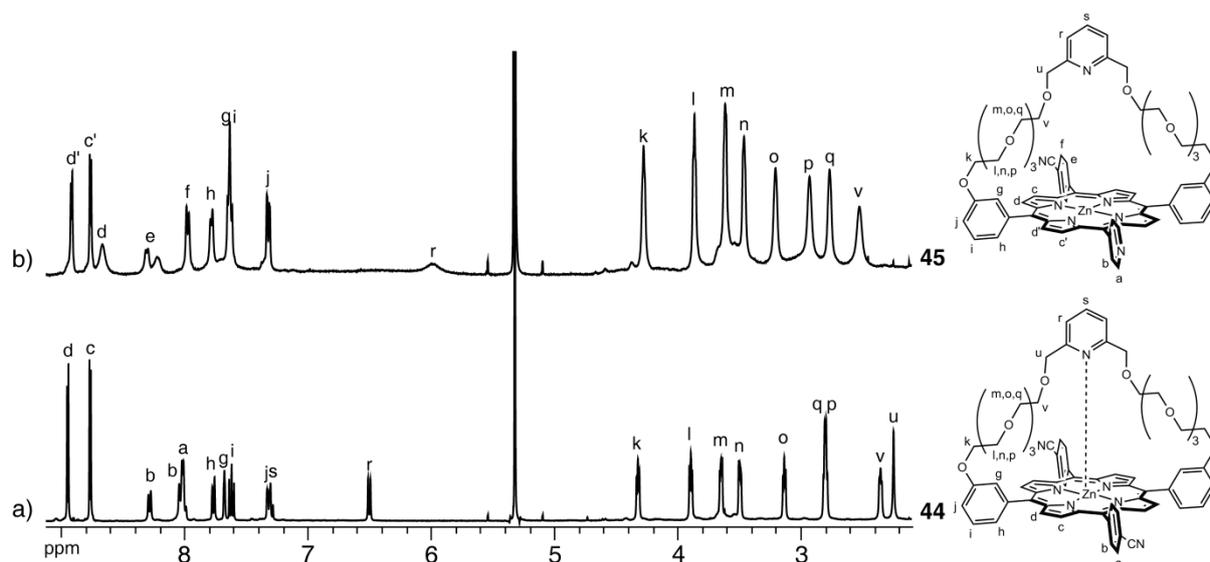


Figure III.3-7 : Spectres RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) et attributions des protons des porphyrines pontées par l'anse pyridine « fermé ». a) porphyrine **44**, b) porphyrine **45**.

Ainsi, dans le cas de la porphyrine **44**, la présence des protons β -pyrroliques *c* et *d* sous forme de doublet intégrant chacun pour quatre protons ainsi que la présence des signaux aromatiques *g*, *h*, *i* et *j* intégrant chacun pour deux protons confirment bien que la symétrie

trans-A₂B₂ est conservée. Cependant, les protons *b* des groupements en position *méso* apparaissent comme un doublet intégrant chacun pour deux protons. Cette différenciation peut avoir deux origines soit une différenciation des deux groupements en position *méso*, ce qui entrainerait une rupture de la symétrie *trans*-A₂B₂ contraire aux observations faites, soit une différenciation sur un même ensemble de protons pointant vers le haut, en direction de l'anse et de ceux pointant vers le bas. Ce dernier phénomène résulterait de l'écrasement de l'anse pour venir interagir avec le métal occupant la cavité centrale ralentissant ainsi la libre rotation des groupements en positions *méso* de la porphyrine. Le rapprochement de l'anse de la cavité centrale est également confirmé par le fort blindage ($\Delta = -1,32$ ppm) du proton *u* du pont méthylène qui se retrouve désormais à 2,25 ppm. Par ailleurs, les protons *r* et *s* de la pyridine se retrouvent à des positions déblindées respectivement 6,50 ppm ($\Delta = +0,35$ ppm) et 7,31 ppm ($\Delta = +0,85$ ppm). Ce déblindage peut paraître surprenant du fait du rapprochement de l'anse qui irait plutôt en faveur d'un blindage de ces signaux. Néanmoins il peut s'expliquer par le fait que la position respective de ces signaux ne doit plus être comparée à celle d'une pyridine mais plutôt d'un pyridinium du fait de l'existence de la liaison hydrogène due à la présence d'une molécule d'eau coordonnée au zinc. Ainsi, l'étude par RMN 1-D permet d'avancer une hypothèse raisonnable d'un système « fermé » par la coordination *via* une molécule d'eau liée au cation zinc occupant la cavité centrale. Cette hypothèse sera confirmée par l'analyse en 2-D.

Le cas de la porphyrine **45** est quant à lui bien plus ambigu. En effet, le spectre RMN (Figure III.3-7, b) montre qu'une partie des signaux n'est pas visible probablement à cause de phénomènes d'échange. Ainsi, les signaux des protons β -pyrroliques *c*, de la pyridine en position *méso* *a* et *b*, du pont méthylène *u* et de la pyridine de l'anse *s* n'ont pas pu être attribués. Le proton *r* de la pyridine de l'anse est un signal large dont l'origine peut être attribuée à un phénomène d'échange. L'échange se ferait au niveau du zinc qui pourrait coordonner soit la pyridine de l'anse, soit une pyridine en position *méso* d'une autre porphyrine pour compléter sa sphère de coordination expliquant ainsi, la disparition ou l'élargissement des signaux concernés. Afin de mettre ce phénomène en évidence, l'introduction de différents équivalents d'un ligand compétiteur,²⁰ la diméthylaminopyridine (DMAP), a été suivie par RMN (Figure III.3-8) et après l'addition d'un équivalent de DMAP le spectre similaire à la porphyrine libre est obtenu.

En effet, la DMAP se coordine sur le zinc comme cinquième ligand et met ainsi fin au phénomène d'échange invoqué précédemment et permet le retour vers l'état « ouvert ». Du fait de cette compétition, l'état « fermé » ne peut pas être caractérisé. Aussi nous ne détaillerons que l'étude de la porphyrine **44** en RMN 2-D.

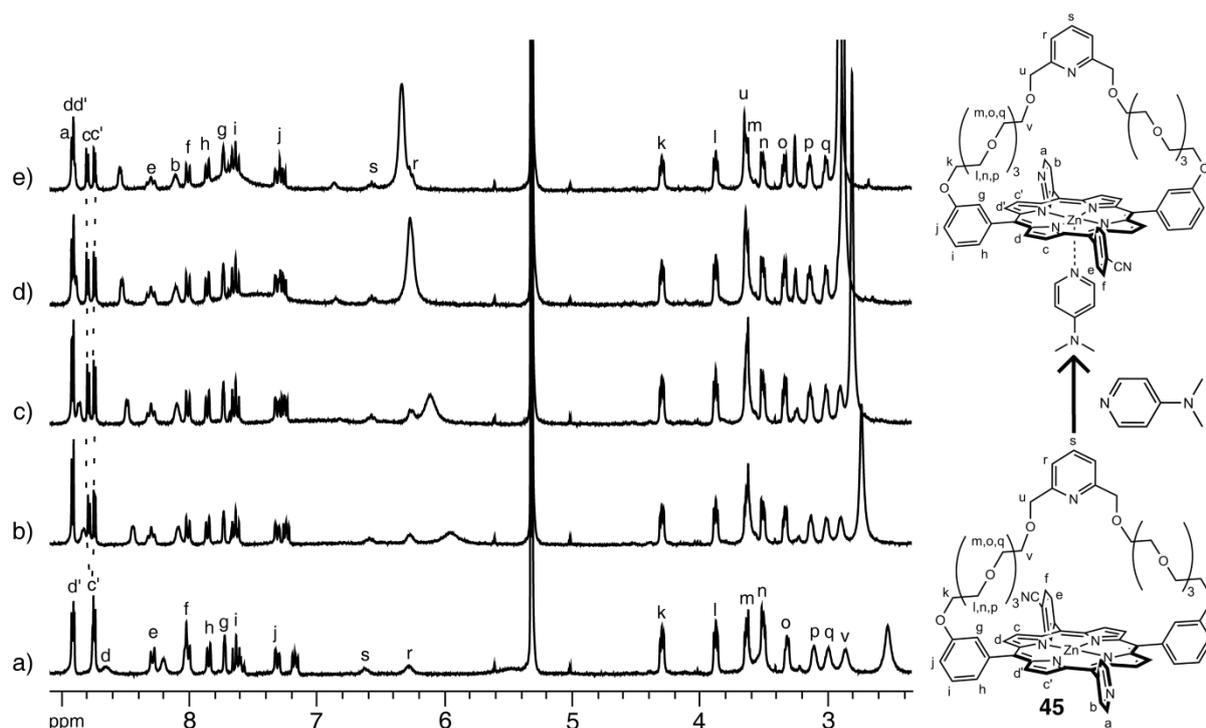


Figure III.3-8 : Suivi par RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) de l'ajout successif de DMAP à la porphyrine 45. a) porphyrine 45, b) 1 éq. de DMAP, c) 2 éq. de DMAP, d) 5 éq. de DMAP, e) 7 éq. de DMAP.

- Etude par RMN 2-D

L'étude par RMN 1-D montrant des évidences de fermeture du système par repliement de l'anse pour se coordiner au métal central *via* une molécule d'eau, une étude par ROESY (Figure III.3-9) a été menée dans le but de confirmer cette hypothèse en recherchant des corrélations spécifiques à cet état « fermé ».

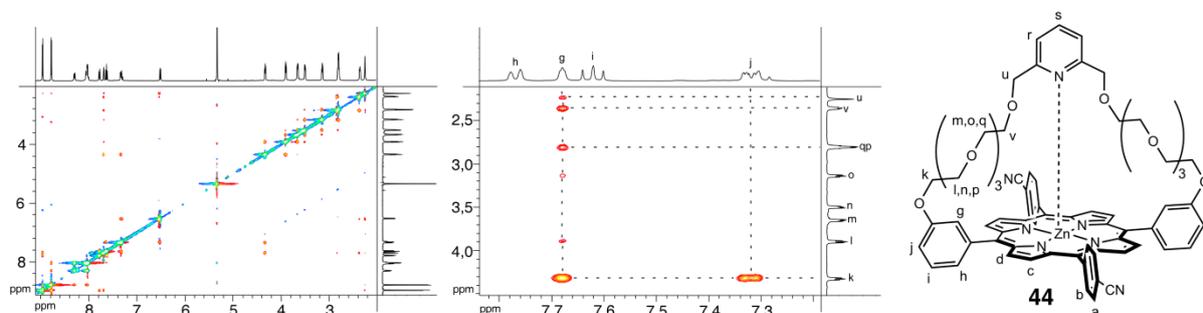


Figure III.3-9 : Spectres de ROESY de la porphyrine 44 (CD_2Cl_2 , 400 MHz), à gauche une vue d'ensemble du spectre, à droite un zoom sur la zone de corrélation entre les protons des groupements *méso* pontants et des protons de la chaîne.

Ainsi, en plus des corrélations entre les protons aromatiques *g* et *j* des groupements pontants en position *méso* de la porphyrine et le proton *k* de la chaîne éthylène glycol dues à des proximités spatiales propres à la constitution de la molécule, de nouvelles corrélations entre ces mêmes protons aromatiques et le reste de la chaîne (*u*, *v* et *q*) apparaissent. De plus, comme attendu au vu de la symétrie *trans-A*₂*B*₂ observée par RMN 1-D, nous n'observons pas de corrélations des protons β -pyrroliques *c*, et *d* et des protons aromatiques des groupements coordinants *a*, *b* avec les protons de l'anse *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p*, *q*, *v* et *u*. Ces observations viennent donc renforcer l'hypothèse du système « fermé » sur la position

centrale de la porphyrine déjà déduite de l'analyse par RMN 1-D, et il est donc possible d'affirmer ici avoir caractérisé un des états limites « fermé » du système.

Ainsi, avant de passer à l'étude de la porphyrine **46** métallée au palladium, rappelons quelles sont les caractéristiques de l'état « fermé » sur la position centrale des porphyrines pontées par l'anse pyridine :

- La symétrie *trans*-A₂B₂ de l'état « ouvert » conservée qui se traduit par deux doublets pour les protons β-pyrroliques *c* et *d*.
- Une différenciation entre les protons pointant vers le haut (en direction de l'anse) et ceux pointant vers le bas pour les groupements coordinants en position *méso* due à l'écrasement de l'anse sur la porphyrine et se traduisant par un doublet pour les protons *b*.
- Un déplacement vers les champs faibles des protons *r* et *s* de la pyridine résultant de la présence d'une liaison hydrogène avec une molécule d'eau coordonnée au zinc de la porphyrine.
- Le fort blindage du proton *u* déplacé d'environ 1,3 ppm vers les champs forts traduisant son rapprochement de la porphyrine.
- La présence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *q*, *v* et *u* et les protons *g* des groupements pontant de la porphyrine.
- L'absence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p*, *q*, *v* et *u* et les protons de la porphyrine *a*, *b*, *c* et *d*.

ii Métallation au palladium (II) des porphyrines pontées par l'anse pyridine

Dans le but de pouvoir utiliser ultérieurement des effecteurs tels que les acides de Brønsted, il est nécessaire de protéger la cavité centrale. Dans ce but, le palladium (II), carré plan, est le candidat de choix. En effet, sa géométrie tétracoordinée satisfaite par la cavité porphyrinique, le palladium ne devrait pas interagir avec l'anse laissant ainsi le système dans un état « ouvert ». Aussi, l'étude par RMN 1- et 2-D suivante démontrera la pertinence de cette hypothèse.

• Etude par RMN 1-D

Ainsi, en comparant les spectres des porphyrines **41**, **44** et **46** (Figure III.3-10) et en regardant attentivement les protons sonde, il sera possible de déduire l'état dans lequel se trouve le système **46** métallé au palladium.

La simple comparaison de l'allure des spectres des différentes porphyrines montre déjà que la porphyrine **46** métallée au palladium (Figure III.3-10, c) et la porphyrine **41** « base libre » (Figure III.3-10, a) dont les spectres sont quasi identiques doivent être dans un même état, différent de celui de la porphyrine **44** (Figure III.3-10, b). L'analyse plus fine du spectre de la porphyrine **46** montre que la symétrie *trans*-A₂B₂ est conservée. En effet, les protons β-pyrroliques *c* et *d* apparaissent sous forme d'un doublet intégrant chacun pour quatre protons. Le proton *u* du pont méthylène se trouve au milieu des signaux des ponts

éthylèneglycol de la chaîne à 3,65 ppm alors que les protons *s* et *r* de la pyridine sont à 6,57 et 6,23 ppm respectivement.

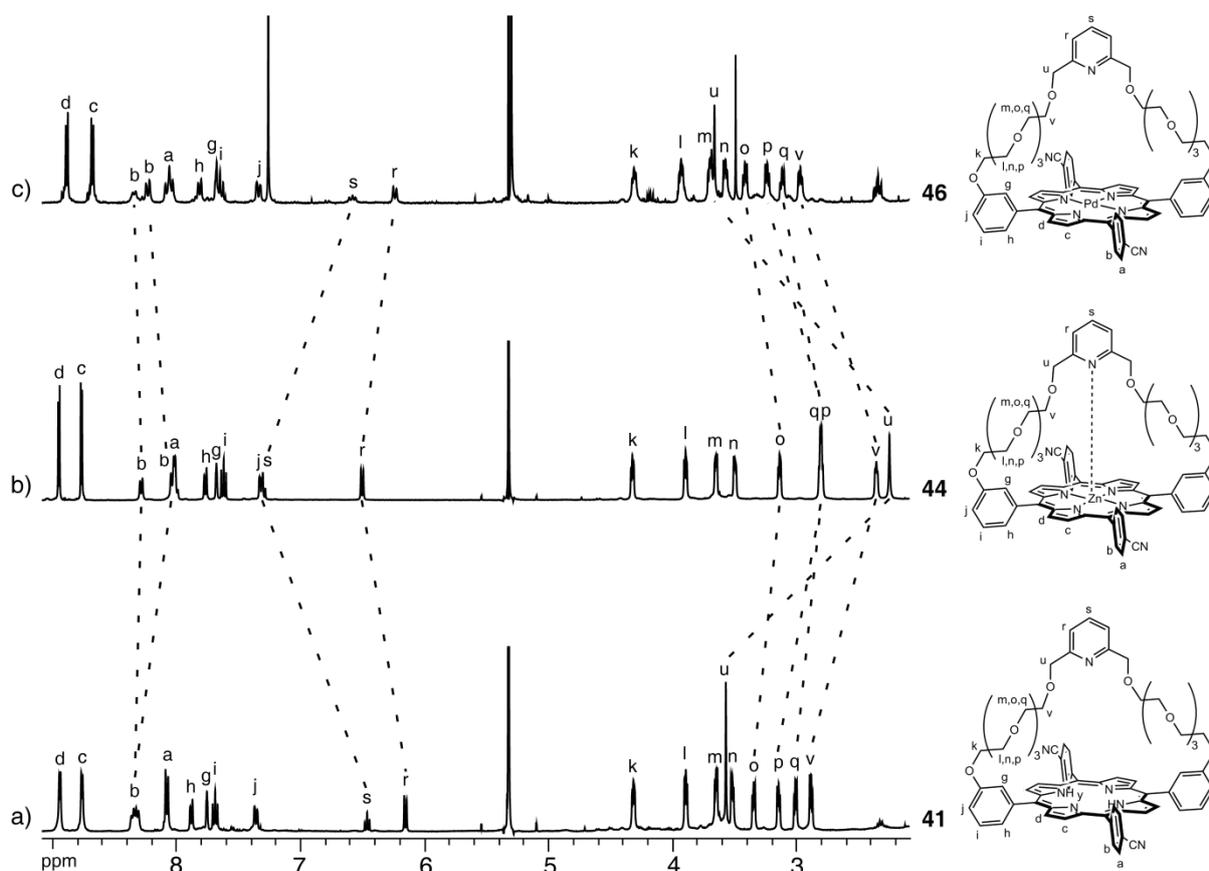


Figure III.3-10 : Comparaison des spectres RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) et attributions des protons. a) porphyrine 41 « ouvert », b) porphyrine 44 « fermé », c) porphyrine 46^a. ^a CDCl_3 , 300 MHz.

Ainsi, les caractéristiques des différents protons sondes sont en accord avec ce que nous avons défini comme l'état « ouvert ».

- Etude par RMN 2-D

Afin de valider l'état « ouvert », les caractéristiques de celui-ci vont également être recherchées sur le spectre de ROESY (Figure III.3-11).

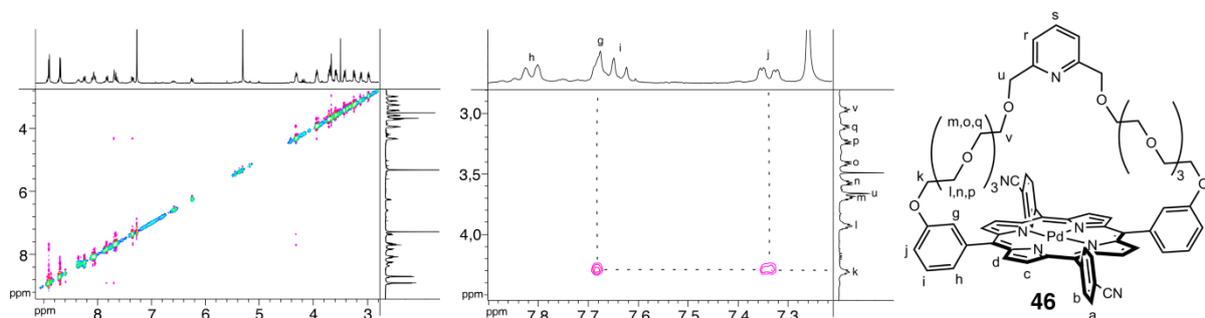


Figure III.3-11 : Spectres de ROESY de la porphyrine 46 (CDCl_3 , 400 MHz), à gauche : une vue d'ensemble du spectre, à droite : un zoom sur la zone de corrélation entre les protons des groupements *méso* pontants et des protons de la chaîne.

Ainsi, comme attendu, seules les corrélations dues à des proximités spatiales propres à la constitution de la molécule comme celles observées entre le proton *k* de la chaîne et les protons aromatiques *g* et *j* situés sur les groupements aromatiques pontant en position *méso* de la porphyrine sont détectées. De plus, nous n'observons pas de corrélations entre les protons β -pyrroliques *c* et *d* et des protons aromatiques des groupements coordinants *a* et *b* et les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q, v* et *u*.

Ces observations confirment d'une part l'état « ouvert » du système métallé au palladium (II) et surtout renforcent la pertinence du choix des protons sondes utilisés pour la détermination de l'état dans lequel se trouve le système.

iii Métallation à l'étain (IV) des porphyrines pontées par l'anse amide

Dans la même optique de bloquer le bras sur la position centrale de la porphyrine, la porphyrine **47** pontée par l'anse amide a été métallée à l'étain (IV) comportant soit deux atomes de chlore en position apicale (porphyrine **48**) soit deux groupements hydroxy (porphyrine **49**). Ces deux systèmes ont été étudiés par RMN 1- et 2-D afin de montrer que le système est fermé par l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'amide et soit un des atomes de chlore soit un des groupements hydroxy en position apicale de l'étain.

• Etude par RMN 1-D

Ainsi, l'étude RMN des composés **48** et **49** a été réalisée en solution dans le dichlorométhane (Figure III.3-12). Dans ce solvant, nous montrerons que le système est fermé par liaison hydrogène.

Pour les deux porphyrines, la présence des protons β -pyrroliques *c* et *d* sous forme de doublet intégrant chacun pour quatre protons, la présence sous forme de doublet des protons *a* et *b* des groupements en position *méso* intégrant aussi chacun pour quatre protons ainsi que la présence des signaux aromatiques *g, h, i* et *j* intégrant chacun pour deux protons indiquent une symétrie *trans*-A₂B₂. Les protons de la pyridine de l'anse se trouvent légèrement déblindés de +0,44 ppm à 7,89 ppm et de +0,22 ppm à 7,67 ppm pour *s* et de +0,31 ppm à 8,06 ppm et 7,75 ppm pour *r* dans les porphyrines **48** et **49** respectivement. Le proton *t* de l'amide se trouve lui fortement déplacé vers les champs forts se situant dans les composés **48** et **49** à respectivement 6,13 ppm ($\Delta = -1,03$ ppm) et 5,87 ppm ($\Delta = -1,29$ ppm). Le déplacement des signaux des protons de la pyridine de l'anse *r* et *s* vers les champs faibles s'explique comme dans le cas du complexe **44** par l'établissement d'une liaison hydrogène. Le fort blindage du proton *t* traduit le rapprochement de l'anse au dessus de la porphyrine permettant l'établissement de la liaison hydrogène. De plus, le réarrangement observé au niveau de l'ordre des signaux *o, p, q* et *v* de la chaîne éthylèneglycol corrobore le rapprochement de cette chaîne avec la porphyrine.

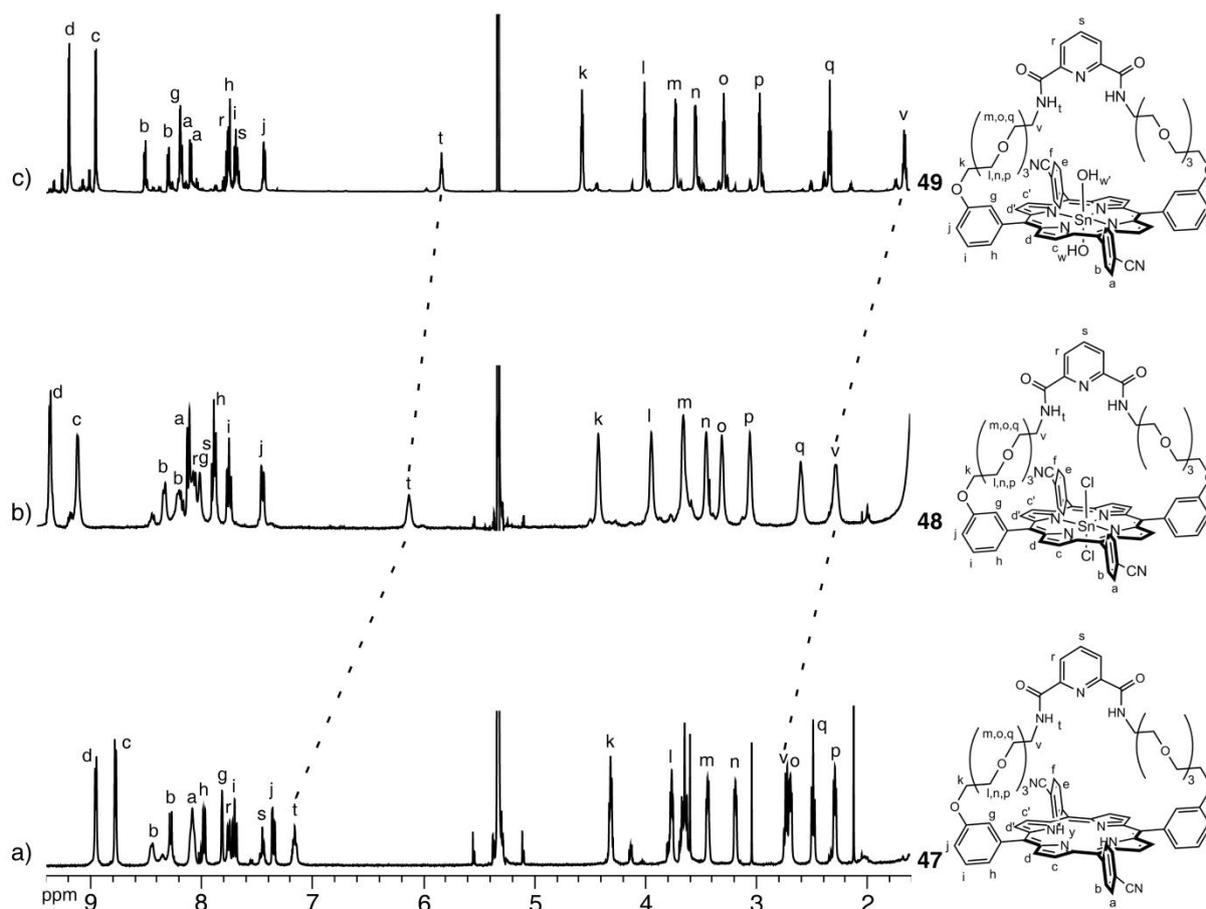


Figure III.3-12 : Spectres RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) et attributions des protons des porphyrines SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ ou OH) pontées par l'anse amide. a) porphyrine 47 « ouvert », b) porphyrine 48 « fermé », c) porphyrine 49^a « fermé ». ^a600 MHz.

Afin de vérifier que le système est bien fermé par liaison hydrogène, le composé **49** a également été étudié en solution dans le diméthylsulfoxyde (Figure III.3-13) afin de rompre les éventuelles liaisons hydrogène présentes.

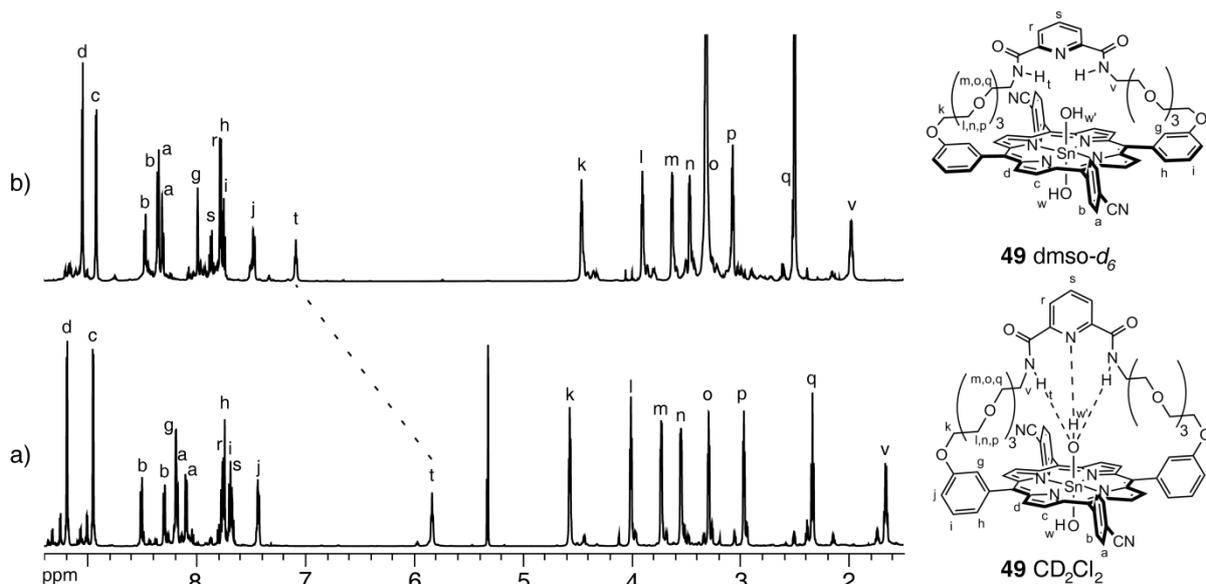


Figure III.3-13 : Spectres RMN (600 MHz) de la porphyrine 49. a) « fermé » dans CD_2Cl_2 , b) « ouvert » dans dmsd_6 .

Ainsi, dans le diméthylsulfoxyde, les caractéristiques majeures définies précédemment comme étant un système « ouvert » sont observées. En effet, le proton *t* de l'amide le plus affecté à cause de son rapprochement de la porphyrine revient à sa position initiale à 7,09 ppm caractéristique d'une anse n'interagissant pas avec la position centrale de la porphyrine.

• Etude par RMN 2-D

Afin de démontrer l'immobilisation du système par l'établissement d'une liaison hydrogène dans le dichlorométhane des composés **48** et **49** et de sa rupture dans le diméthylsulfoxyde dans le cas du dérivé hydroxy **49**, une analyse par ROESY (Figure III.3-14) a été effectuée.

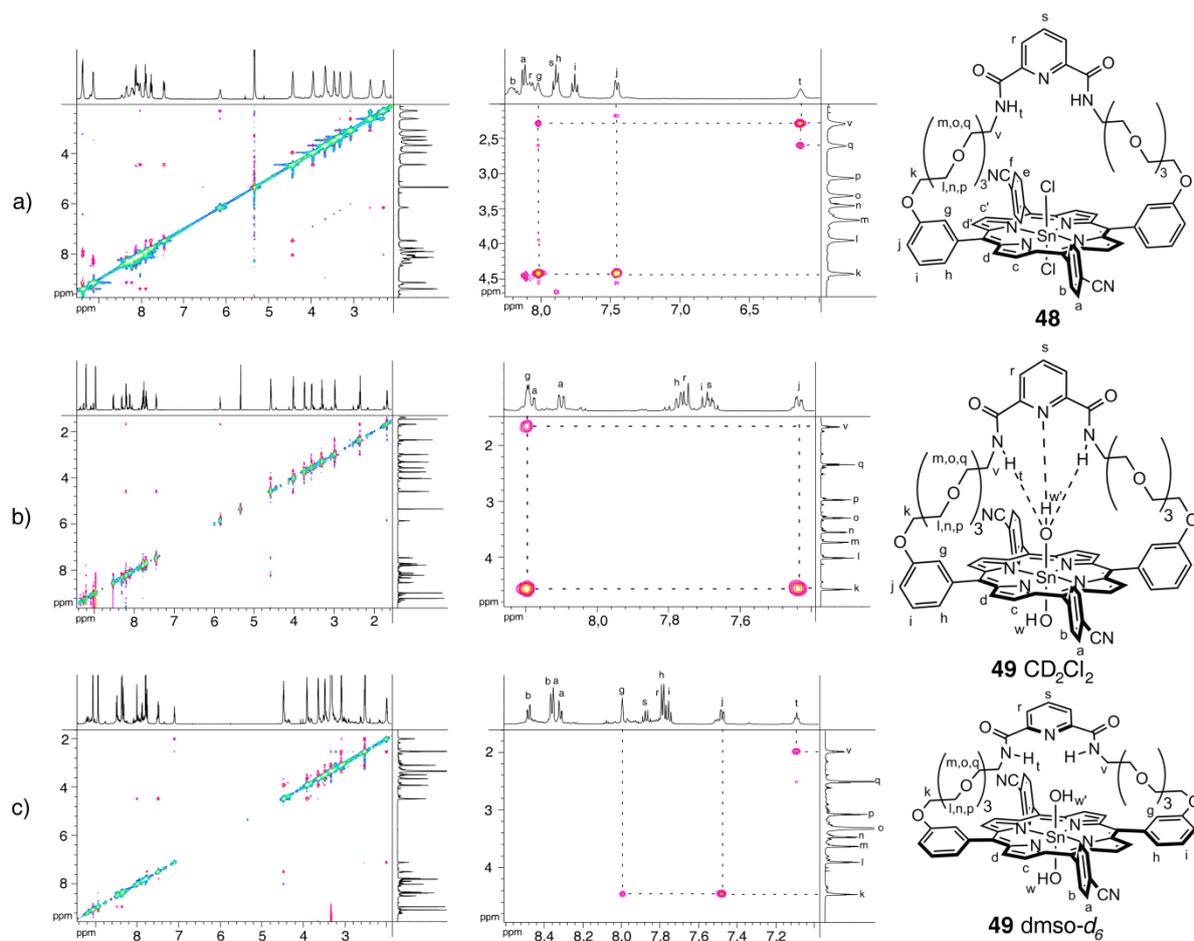


Figure III.3-14 : Spectres de ROESY (CD₂Cl₂, 600 MHz) des porphyrines pontées par l'anse amide métallées à l'étain (IV), à gauche : une vue d'ensemble du spectre, à droite : un zoom sur la zone de corrélation entre les protons des groupements *méso* pontant et des protons de la chaîne. a) porphyrine **48^a « fermé », b) porphyrine **49** « fermé », c) porphyrine **49**^b « ouvert ». ^a400 MHz, ^bdms_o-d₆.**

L'étude de ces composés dans le dichlorométhane (Figure III.3-14, a et b), montre que en plus des corrélations dues à des proximités spatiales propres à la constitution des molécules comme celles observées entre le proton *k* de la chaîne et les protons aromatiques *g* et *j* situés sur les groupements aromatiques pontant en position *méso* de la porphyrine ou entre le proton *t* de l'amide et les protons *v* de la chaîne, de nouvelles corrélations entre le proton aromatique *g* et les protons *v* et *q* de la chaîne apparaissent. De plus, comme attendu au vu de la symétrie *trans*-A₂B₂ observée par RMN 1-D, nous n'observons pas de corrélations des protons β-pyrroliques *c* et *d* et des protons aromatiques des groupements coordinaux *a*, *b* avec les

protons de l'anse *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p*, *q* et *v*. Les observations faites sur le composé **49** dans le diméthylsulfoxyde (Figure III.3-14, c) sont en accord avec un système « ouvert ».

La présence de la liaison hydrogène dans le composé **49** peut également être mise en évidence au niveau des corrélations entre les protons *w* (se trouvant du côté opposé à l'anse) et *w'* (se trouvant du côté de l'anse) des groupements hydroxy en position apicale de l'étain et le proton *t* de l'amide (Figure III.3-15).

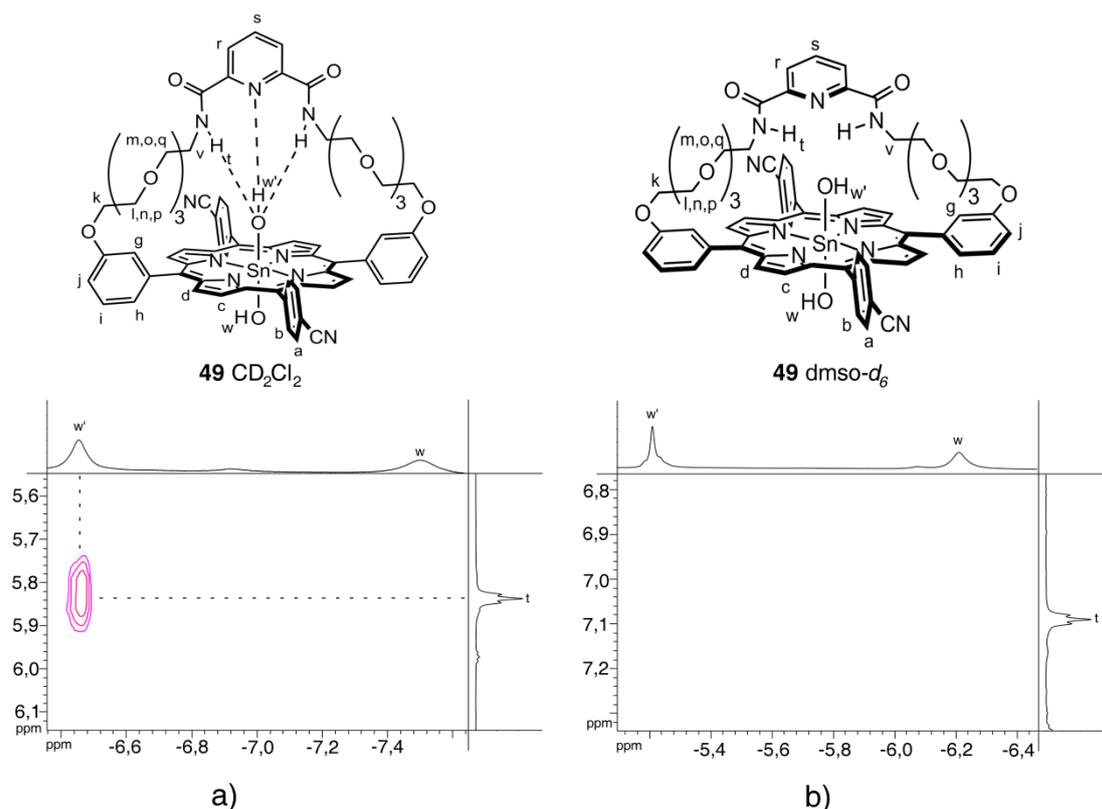


Figure III.3-15 : Portion de spectre de ROESY (600 MHz) de la porphyrine **49 dans la région des groupements hydroxy portés par l'étain coordonné dans la porphyrine et du groupement amide de l'anse. a) dans le CD_2Cl_2 , b) dans le $\text{dmsou-}d_6$.**

Ainsi, dans le dichlorométhane (Figure III.3-15, a) la proximité entre le proton *w'* du groupement hydroxy et le proton *t* des NH de l'amide est détectée, alors que dans le diméthylsulfoxyde (Figure III.3-15, b) aucune corrélation entre ces protons n'est observée.

Ces observations sur les systèmes **48** et **49** dans le dichlorométhane viennent donc renforcer l'hypothèse du système « fermé » sur la position centrale de la porphyrine déduite de l'analyse par RMN 1-D. Ces résultats nous permettent d'affirmer ici la présence de l'état limite « fermé » du système.

Les observations faites sur le système **49** dans le diméthylsulfoxyde montrent qu'il est possible de retourner vers l'état « ouvert » en jouant sur la nature (protique ou aprotique) du solvant.

Ainsi, avant de passer à l'étude des porphyrines à l'état solide par diffraction des rayons X, rappelons quelles sont les caractéristiques de l'état « fermé » sur la position centrale des porphyrines pontées par l'anse amide :

- La symétrie $trans-A_2B_2$ est conservée se traduisant par deux doublets pour les protons β -pyrroliques c et d .
- L'équivalence des groupements coordinants en position *méso* des porphyrines se traduisant par un doublet pour les protons a et b .
- Un déplacement vers les champs forts du proton t de l'amide traduisant le rapprochement de l'anse au dessus de la porphyrine.
- La présence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse q et v et les protons g de la porphyrine.
- La présence dans le cas de la porphyrine **49** d'interactions spécifiques entre le proton w' du groupement hydroxy porté par l'étain (IV) coordonné au cœur de la porphyrine et le proton t de l'amide.

III.3.2 Etude par diffraction des rayons X

Des monocristaux obtenus à partir d'une solution de dichlorométhane contenant le produit par diffusion lente d'une solution de pentane ont permis la caractérisation par diffraction des rayons X des porphyrines pontées par l'anse pyridine métallées soit au zinc (II) **44**, soit au palladium (II) **46**.

III.3.2.a Etude de la porphyrine **44**

La porphyrine de zinc (II) **44** cristallise (Figure III.3-16) dans le groupe d'espace triclinique $P-1$. Bien que le cœur de la porphyrine ne subisse pas de déformation et reste plan, le cation zinc (II) se situe légèrement au dessus du plan moyen de la porphyrine à 0,441 Å. Les groupements en position *méso* de la porphyrine sont quasi orthogonaux. Les angles dièdres sont de $-80,2^\circ$ et $59,7^\circ$ pour les groupements benzonitrile et de $-67,5^\circ$ et $-71,2^\circ$ pour les groupements aromatiques portant l'anse pontant.

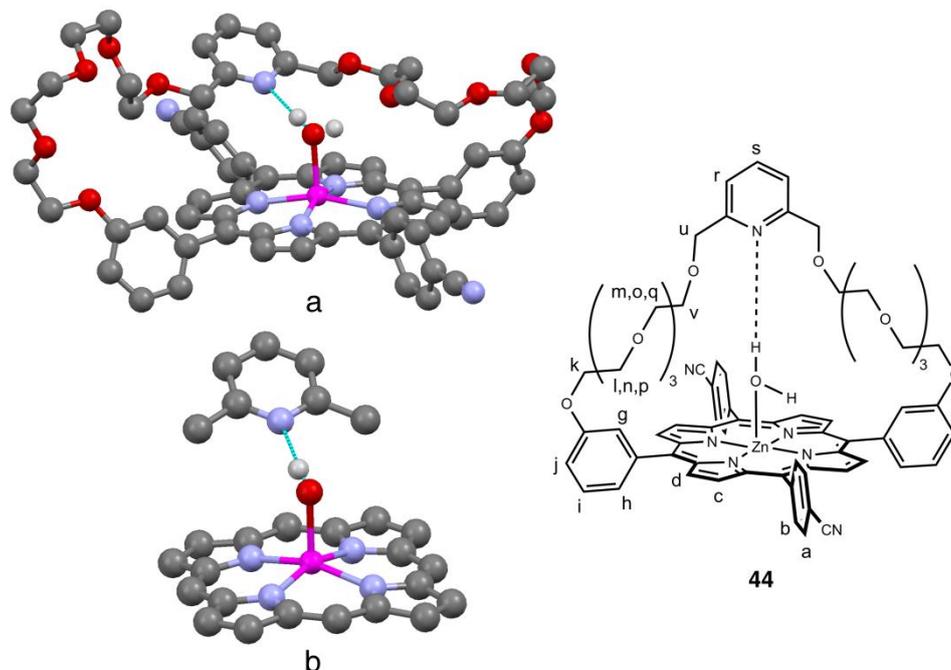


Figure III.3-16 : Structure cristalline de la porphyrine pontée **44** métallée au zinc (II). a) vue d'ensemble, b) mise en évidence de la liaison hydrogène et de l'environnement pentacoordiné du zinc (II). Les atomes d'hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis pour des raisons de clarté.

Le zinc (II) occupant la cavité centrale est pentacoordiné, les distances Zn-N vont de 2,063 à 2,083 Å et la distance Zn-O est de 2,120 Å. L'angle N-Zn-N varie de 161,0° à 160,0° pour les azotes en *trans* et varie de 87,7° à 89,1° pour les azotes en *cis*. L'angle N-Zn-O quant à lui varie de 98,5° à 100,5°. La distance N-O entre l'accepteur, c'est à dire l'azote de la pyridine de l'anse et le donneur de liaison hydrogène, c'est à dire l'oxygène de la molécule d'eau coordonnée au zinc est de 2,915 Å.

III.3.2.b Etude de la porphyrine 46

La porphyrine de palladium (II) **46** cristallise (Figure III.3-17) dans le groupe d'espace triclinique *P*-1. Le cœur de la porphyrine n'est pas déformé, il reste plan. Les groupements en position *méso* de la porphyrine sont quasi orthogonaux. Les angles dièdres sont de -75,0° et 61,0° pour les groupements benzonitrile et de -65,6° et -57,6° pour les groupements aromatiques portant l'anse pontant.

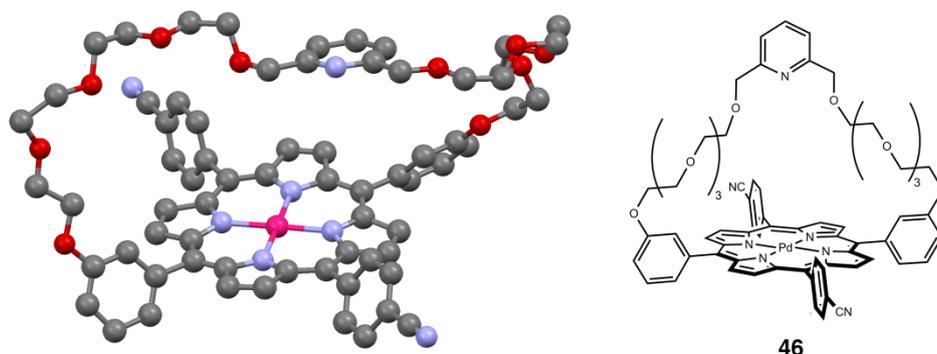


Figure III.3-17 : Structure cristalline de la porphyrine pontée **46** métallée au palladium (II). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour des raisons de clarté.

Le palladium (II) occupant la cavité centrale est tétracoordiné, les distances Pd-N vont de 1,995 à 2,024 Å. L'angle N-Pd-N varie de 178,3° à 178,6° pour les azotes en *trans* et varie de 89,7° à 90,6° pour les azotes en *cis*.

III.3.3 Fermeture des systèmes sur les positions *méso* et changement de station

Jusqu'à présent les systèmes dits « fermés » ne le sont que sur une position, à savoir la station générée par la coordination d'un cation métallique dans la cavité centrale de la porphyrine. Le défi suivant est donc d'arriver à fermer le système sur les stations disponibles en positions *méso* de la porphyrine et de caractériser par RMN à une et deux dimensions ces états. Lorsque cette étape sera réalisée, le passage entre les différents états pourra être envisagé.

III.3.3.a Ouverture du système à anse pyridine fermé par le zinc (II)

Ainsi, pour pouvoir réaliser ces différentes étapes, il est important dans un premier temps de s'assurer du passage entre état « ouvert » et état « fermé » sur le métal central. Comme nous l'avons vu, la fermeture est observée dans le cas de la porphyrine **41** substituée en position *méso* par deux benzonitrile par complexation du cation zinc (II). Nous allons à présent voir les possibilités pour retourner vers un état « ouvert ».

i Par décomplexation du zinc (II)

La solution la plus simple consiste à décomplexer le zinc en exposant le produit à des vapeurs d'acide chlorhydrique et de retrouver après neutralisation du milieu réactionnel la porphyrine « base libre » dans l'état « ouvert ».

ii Par transmétallation

Une deuxième possibilité, déjà discutée lors des tentatives d'immobilisation des stations en positions *méso* de porphyrine, consiste à remplacer le cation zinc (II) par un cation palladium (II) carré plan dont la sphère de coordination est satisfaite par la seule cavité porphyrinique. En effet, l'introduction d'un sel de palladium (II) sur le système métallé au zinc conduit préférentiellement, voire exclusivement à la transmétallation plutôt qu'à la coordination entre une station benzonitrile de la porphyrine et la pyridine située sur l'anse.

iii Par ajout de DMAP

Enfin, une dernière possibilité peut être envisagée tout en conservant le zinc coordonné à la porphyrine. Cette possibilité découle des observations faites lors de la métallation de la porphyrine **42** comportant les stations benzonitrile et pyridine. En effet, dans le cas de la porphyrine métallée **45**, comme évoqué précédemment, le zinc complète sa sphère de coordination pas exclusivement avec la pyridine de l'anse mais aussi partiellement avec une pyridine d'une autre porphyrine. Aussi, l'introduction d'un ligand compétiteur,²⁰ la DMAP, a permis le retour vers un état proche de l'état « ouvert ». Ainsi, à la suite de cette observation, différents équivalents de DMAP ont été ajoutés au système « fermé » **44** (Figure III.3-18).

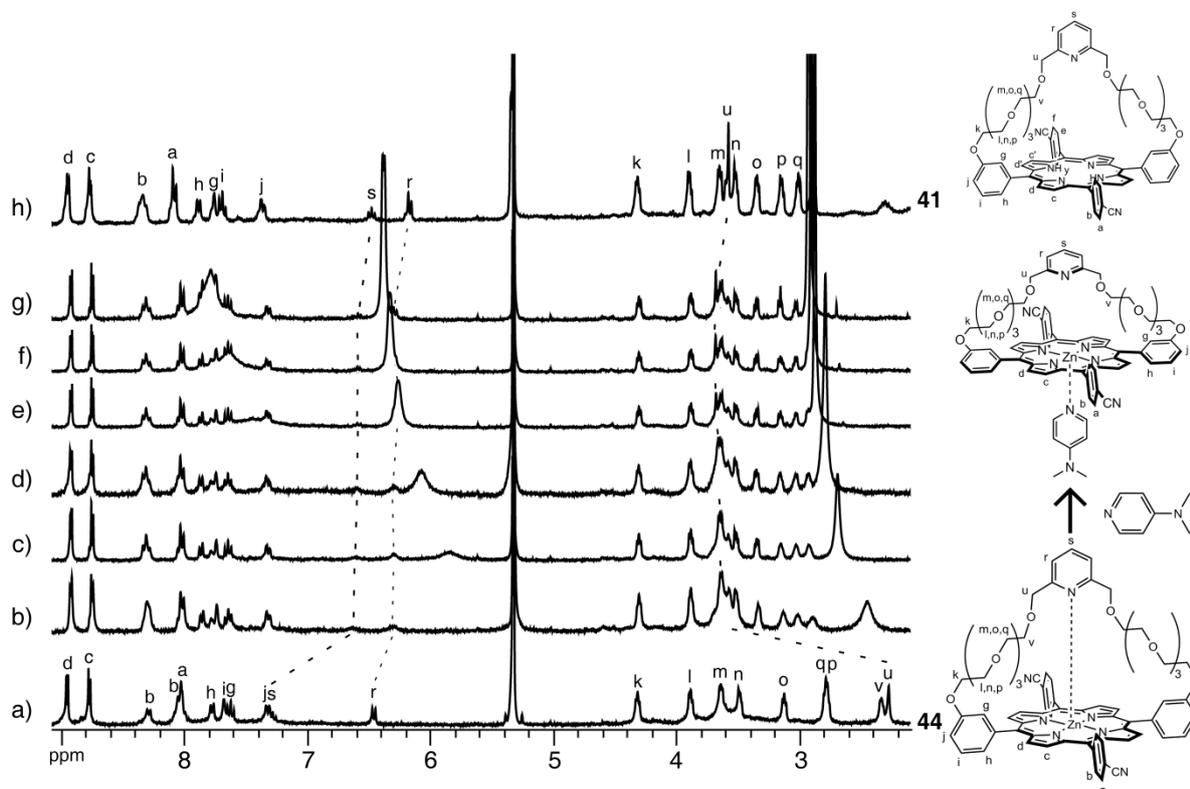


Figure III.3-18 : Suivi par RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) de l'ajout de DMAP sur la porphyrine **44.
a) porphyrine **44** « fermé », b) 1 éq. de DMAP, c) 2 éq. de DMAP, d) 3 éq. de DMAP, e) 5 éq. de DMAP, f) 7 éq. de DMAP, g) 10 éq. de DMAP, h) porphyrine **41** « ouvert ».**

Dès l'ajout d'un équivalent de DMAP le système retourne vers l'état « ouvert ». En effet, le déplacement des protons *o*, *q*, *p*, *v* vers les champs faibles et du proton *u* vers une position similaire à celle qu'ils occupent dans le système « ouvert » est observé.

III.3.3.b Ouverture du système à anse pyridine diamide fermé par liaison hydrogène

En ce qui concerne le système à anse pyridine diamide, l'état « fermé » est dû à l'établissement d'une liaison hydrogène entre un groupement hydroxy en position apicale de l'étain (IV) coordonné à la porphyrine et les fonctions amide situées sur l'anse. La réouverture du système peut être assurée par simple rupture de la liaison hydrogène. Pour ce faire, il est possible de jouer sur la nature du solvant (Schéma III.3-1).²¹

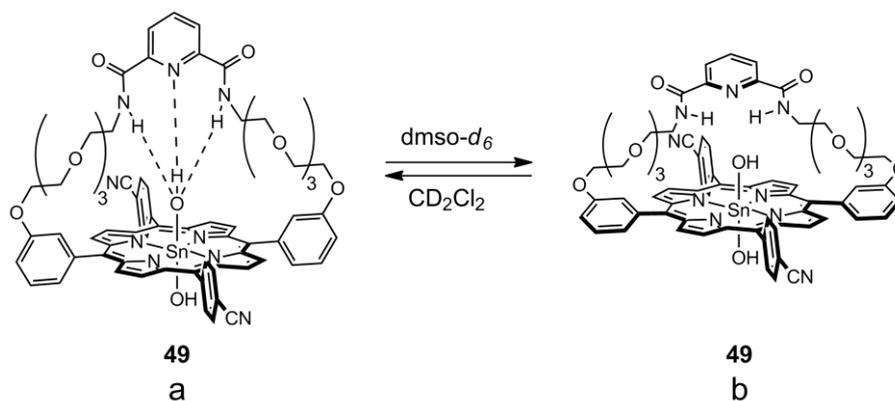


Schéma III.3-1 : Ouverture et fermeture par liaison hydrogène. a) Système fermé, b) système ouvert.

Aussi, dans un solvant aprotique et non-coordinant tel le dichlorométhane, le système sera dans son état « fermé » par établissement d'une liaison hydrogène (Schéma III.3-1, a) alors que dans un solvant protique et/ou coordinant tel le diméthylsulfoxyde, le système pour lequel les liaisons hydrogène seront rompu (Schéma III.3-1, b) sera dans son état « ouvert ».

L'établissement et la rupture de cette liaison hydrogène ont été montrés par l'étude en RMN 1-D et par des expériences de ROESY (voir III.3.1.b iii).

III.3.3.c Perspectives de fermeture sur les positions *méso* non-pontantes de la porphyrine

Le grand défi qu'il reste à relever pour ces nouveaux systèmes est de prouver que la coordination sur les stations en *méso* de la porphyrine est possible. Pour cela différentes possibilités sont envisageables tels que la coordination de différents cations métalliques ou l'établissement de liaison hydrogène.

i Systèmes à anse pyridine

Ainsi, pour le système à anse pyridine, nous pensons à l'utilisation de cations métalliques ou des acides de Brønsted qui permettent la formation de liaisons hydrogène.

- Coordination d'un cation argent (I) ou mercure (II)

Les cations métalliques envisagés découlent des observations faites avec les portails et tourniquets moléculaires. Ainsi, l'utilisation du cation argent (I) devrait permettre la

coordination entre les pyridines de la station *méso* et de l'anse. En revanche, suivant les observations faites, celui-ci n'interagit pas en solution avec les groupements benzonitrile. Dans ce cas, l'utilisation du cation mercure (II) pourrait s'avérer être une solution alternative. Pour cette étude, il semble préférable d'utiliser une porphyrine déjà métallée au palladium pour éviter d'éventuelles interactions indésirables.

- Utilisation des acides de Brønsted

Un autre effecteur est le proton des acides de Brønsted, c'est d'ailleurs pour rendre possible son utilisation que ce type de composés a été synthétisé. En effet, celui-ci est capable de protoner une des pyridines du système permettant ainsi l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'anse et une station pyridine. Dans ce cas, la cavité de la porphyrine doit être préalablement métallée pour éviter la protonation des atomes d'azote des pyrroles de la porphyrine.

ii Systèmes à anse pyridine diamide

Dans le cas du système à anse pyridine diamide, la fermeture sur les stations *méso* de la porphyrine peut se faire directement par liaison hydrogène ou par coordination d'un cation métallique.

- Etablissement de liaisons hydrogène

La présence simultanée sur certains systèmes, d'un donneur (l'amide) et d'un accepteur de liaison hydrogène (la pyridine) pourrait permettre l'observation d'une liaison hydrogène entre les différents groupements à température ambiante ou à basse température. Si cette liaison hydrogène existe, le processus d'ouverture et de fermeture pourra être réalisé en changeant la nature du solvant dans lequel se trouve le produit.

- Coordination d'un cation palladium (II)

Comme nous l'avons montré dans le cas des tourniquets moléculaires, l'amide est capable de coordiner un cation palladium (II) et pourrait, comme dans le cas des tourniquets, trouver le quatrième ligand nécessaire pour combler sa sphère de coordination sur une des stations disponibles en *méso* de la porphyrine.

III.3.3.d Perspectives de changement de station

Une fois la coordination sur les différents sites assurée et maîtrisée, l'objectif suivant consistera à passer d'un site à l'autre. Les possibilités permettant le changement de site sont nombreuses, néanmoins elles dépendent principalement des effecteurs utilisables pour assurer la fermeture du système. Aussi, il est important de bien sélectionner au préalable des effecteurs qui soient de préférence spécifiques pour une station de coordination. Dans le cas contraire, le passage par l'inhibition de la station compétitrice est indispensable. Dans un premier temps, des stratégies similaires à celles tentées avec les tourniquets moléculaires pourront être employées. Ainsi, l'inhibition de la station pyridine en position *méso* de la porphyrine permettrait l'utilisation de la station benzonitrile sur l'autre position *méso*. La rupture de la liaison hydrogène par coordination d'un cation palladium (II) dans le site tridentate de l'anse, est une autre possibilité permettant la coordination non plus sur la station en position apicale du métal localisé au centre de la porphyrine, mais sur l'une des stations

disponibles en position *méso*. L'utilisation du cation argent (I) ou du proton devrait permettre la fermeture spécifiquement sur la station pyridine

III.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis au point la synthèse de différentes porphyrines pontées entre deux positions *méso* soit par une anse pyridine, soit par une anse pyridine diamide. Pour cela, après avoir synthétisé les différentes anses comportant un site de coordination de type pyridine ou pyridine diamide, un connecteur tétraéthylèneglycol et des fonctions benzaldéhydes terminales, nous avons entrepris la synthèse des différentes porphyrines pontées selon deux stratégies. La première, basée sur la condensation de l'anse portant deux aldéhyde avec des différents dipyrrométhanés permet l'obtention d'une majorité des composés souhaités à l'exception des porphyrines comportant deux groupements pyridines sur les positions *méso* non pontant. Pour cela, une seconde stratégie a été utilisée, en condensant cette fois l'anse bis-dipyrrométhane avec différents aldéhydes. Ainsi, l'utilisation de ces deux stratégies a permis l'obtention des différentes porphyrines pontées dans un état qui sera qualifié d'« ouvert ». Les états dits « fermés » sont obtenus par coordination de l'anse soit sur les positions *méso* restantes, soit sur un site d'interaction introduit dans la cavité centrale de la porphyrine. Jusqu'à présent, seule l'utilisation du site d'interaction introduit dans la cavité centrale a pu être utilisée pour fermer ces systèmes. Pour cela, les porphyrines pontées par l'anse pyridine ont été métallées au zinc (II), alors que les porphyrines pontées par l'anse amide ont, elles, été métallées à l'étain (IV).

Suite à ce travail de synthèse, un travail systématique de caractérisation par RMN 1- et 2-D a permis de dégager les particularités suivantes :

- Pour les systèmes pyridine « ouvert » :
 - Une conservation de la symétrie de la porphyrine comme si l'anse était absente est explicitée par la multiplicité des signaux des protons β -pyrroliques.
 - Un déplacement vers les champs forts des protons *r* et *s* de la pyridine se retrouvant ainsi vers respectivement 6,2 et 6,5 ppm indique leur présence à proximité du cône de blindage de la porphyrine.
 - La présence du proton *u* vers 3,7 ppm.
 - L'absence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q, v* et *u* et les protons *g* des groupements aromatiques pontants.
- Pour les systèmes amide « ouvert » :
 - La conservation de la symétrie *trans*-A₂B₂ se traduisant par deux doublets pour les protons β -pyrroliques *c* et *d*.
 - L'équivalence des groupements coordinants en position *méso* des porphyrines se traduisant par un doublet pour les protons *a* et *b*.
 - Un déplacement vers les champs forts des protons *r* et *s* de la pyridine vers respectivement 7,8 ppm et 7,5 ppm et du proton *t* de l'amide entre 7,2 et 7,4 ppm traduisant leur présence à proximité du cône de blindage de la porphyrine.

- L'absence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q* et *v* et les protons de la porphyrine *a, b, c, d* et *g*.
- Pour les systèmes pyridine « fermé » :
 - La conservation de la symétrie de l'état « ouvert » se traduisant par la multiplicité des signaux des protons β-pyrroliques.
 - Une différenciation des protons pointant vers le haut (en direction de l'anse) et ceux pointant vers le bas des groupements coordinants en position *méso* due au repliement de l'anse sur la porphyrine se traduisant par un doublet pour les protons *b*.
 - Un déplacement vers les champs faibles des protons *r* et *s* de la pyridine résultant de la présence d'une liaison hydrogène avec une molécule d'eau coordonnée au zinc situé au centre de la porphyrine.
 - Le fort blindage du proton *u* déplacé vers les champs forts traduisant son rapprochement de la porphyrine.
 - La présence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *q, v* et *u* et les protons *g* des groupements pontant de la porphyrine.
 - L'absence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *k, l, m, n, o, p, q, v* et *u* et les protons de la porphyrine *a, b, c* et *d*.
- Pour les systèmes amide « fermé » :
 - La conservation de la symétrie de l'état « ouvert » se traduisant par la multiplicité des protons β-pyrroliques.
 - L'équivalence des groupements coordinants en position *méso* des porphyrines se traduisant par un doublet pour les protons *a* et *b*.
 - Un déplacement vers les champs forts du proton *t* de l'amide résultant du repliement de l'anse sur la porphyrine.
 - La présence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse *q* et *v* et les protons *g* de la porphyrine.
 - La présence, dans le cas des dérivés hydroxy, d'interactions spécifiques entre le proton *w'* du groupement hydroxy porté par l'étain (IV) coordonné au cœur de la porphyrine et le proton *t* de l'amide.

Des travaux sont actuellement en cours pour essayer de fermer les différents systèmes sur les positions *méso* de la porphyrine non pontant selon les stratégies décrites dans ce chapitre. La difficulté majeure avec ce genre de composés réside dans les faibles quantités de produits disponibles. Ainsi, il serait intéressant de développer de nouvelles voies de synthèse permettant d'accéder à cette classe de produits avec de meilleurs rendements. Aussi, des méthodes de préparation utilisant la chimie « click » ou des synthèses assistées par effet de matrice sont des alternatives à prendre en considération.

III.5 Bibliographie

- 1 A. Guenet, Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse : synthèse, étude et premiers pas vers le développement de machines moléculaires, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, Strasbourg, soutenue le 4 décembre 2007.
- 2 A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas et M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1872.
- 3 M. Momenteau et C. A. Reed, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 659.
- 4 H. Tang, T. P. Wijesekera et D. Dolphin. *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 1366 ; T. P. Wijesekera, J. B. Paine III, D. Dolphin. *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1345.
- 5 H. Dieckmann, C. K. Chang, T. G. Traylor. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4068 ; T. G. Traylor, D. Campbell, S. Tsuchiya. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4748 ; T. G. Traylor, N. Koga, L. A. Deardurff, P. N. Swepston, J. A. Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5132.
- 6 R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach et J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 343.
- 7 J. S. Lindsey, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 45 ; B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1391 ; P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7323 ; D. Gryko et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2249 ; J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise et J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.*, 2003, **7**, 799 ; D. S. Sharada, A. Z. Muresan, K. Muthukumar et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3500 ; S. H. H. Zaidi, R. M. Fico Jr. et J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.*, 2006 **10**, 118 ; J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 300.
- 8 C. Lee, M. W. Hosseini et E. Graf, Expansion of molecular motor toolbox; synthesis of a capped porphyrin, *Stage Erasmus*, communication privée.
- 9 C. Acerete, J. M. Bueno, L. Campayo, P. Navarro et M. I. Rodriguez-Franco, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 4765.
- 10 . Rezzonico et M. Grignon-Dubois, *J. Chem. Research (S)*, 1995, 142.
- 11 Y. Nakamura, S. Takeuchi et Y. Ohgo, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 4595.
- 12 S. Botras, A. W. Lipkowski, A. E. Takemori et P. S. Portoghese, *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 874.
- 13 S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston et J. D. Woolins, *Dalton Trans.*, 2004, 862.
- 14 A. M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin et D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12612.

- 15 P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7323 ; B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1391 ; D. Gryko et J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2249.
- 16 J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H.-J. Kim, C. C. Mak et S. J. Webb, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 1.
- 17 M. d. G. H. Vicente, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith et R. Guilard, Academic Press, 2000, 149.
- 18 H. J. Jo, S. H. Hung et H.-J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1869.
- 19 M. J. Crossley, P. Thordarson et R. A.-S. Wu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 2294.
- 20 R. Schneider, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian et J. Fischer, *Chem. Commun.*, 1998, 1625.
- 21 W. Clegg, C. Gimenez-Saiz, D. A. Leigh, A. Murphy, A. M. Z. Slawin et S. J. Teat, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4124.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été double, dans un premier temps franchir une étape supplémentaire dans la construction de tourniquets moléculaires basés sur des porphyrines d'étain (IV) à anse et dans un second temps d'initier un nouveau type de moteur basé sur des porphyrines pontées.

Afin d'étendre le concept de portail moléculaire, différents tourniquets moléculaires basés sur des porphyrines *trans*-A₂B₂, comportant sur les positions *méso* des sites d'interaction de type pyridine, benzonitrile ou un groupement anisole non-coordinant, ont été synthétisés. Ainsi, huit tourniquets différents ont été préparés et étudiés, six d'entre eux sont basés sur une anse triéthylèneglycol fonctionnalisée par un site tridentate composé d'une pyridine substituée en position 2 et 6 par des groupements amide et les deux autres sont basés sur une anse triéthylèneglycol portant uniquement par une pyridine. Les différents tourniquets ont été synthétisés dans leur état « ouvert » où l'anse tourne librement autour de l'axe du dispositif. Cet état est obtenu lorsque l'anse est condensée en partant des dérivés des différentes porphyrines dihydroxy d'étain (IV). Ces mêmes tourniquets ont également été synthétisés dans leur état « fermé » où la rotation est bloquée sur l'une des positions *méso*. Cet état est obtenu soit par condensation de l'anse préalablement métallée au palladium (II) dans les cas des dérivés de l'anse amides soit par l'addition d'un cation argent (I) directement au le système « ouvert » dans le cas des systèmes basés sur l'anse pyridine.

Ces tourniquets moléculaires ont ensuite été caractérisés, en solution, par spectroscopie RMN du proton à une et deux dimensions afin de déterminer les caractéristiques permettant de définir sans ambiguïté l'état dans lequel se trouve le système. Pour cela, différents protons dits « sondes » judicieusement choisis ont été suivis. De ces études, les caractéristiques suivantes sont retenues :

- Pour les systèmes « ouverts » :
 - Le déplacement des protons des groupements résorcinol (*h*, *i*, *j* et *k*) vers les champs forts (entre 1,2 et 1,6 ppm pour les protons *h* et *i* et entre 5,3 et 5,6 ppm pour les protons *j* et *k*) caractérise la coordination de l'anse à la porphyrine.
 - La multiplicité des signaux β-pyrroliques (deux doublets, *c* et *d*) et des groupements en position *méso* (deux fois deux doublets, *a*, *b* et *e*, *f*) reflète une symétrie *trans*-A₂B₂ de la porphyrine, et confirme la libre rotation de l'anse.
 - L'absence d'interactions spécifiques en ROESY entre les protons de l'anse et ceux des groupements aromatiques en positions *méso* renforce l'hypothèse précédente de la libre rotation.
- Pour les systèmes « fermés »
 - Le déplacement des protons des groupements résorcinol (*h*, *i*, *j* et *k*) vers les champs forts (entre 1,2 et 1,6 ppm pour les protons *h* et *i* et entre 5,3 et 5,6 ppm pour les protons *j* et *k*) caractérise la coordination de l'anse à la porphyrine.
 - La multiplicité des signaux β-pyrroliques (quatre doublets, *c*, *c'*, *d* et *d'*) et des groupements en position *méso* (trois fois deux doublets, *a*, *a'*, *b*, *b'* et *e*)

et f) caractéristique d'une symétrie *trans*-A₂BC de la porphyrine, corrobore l'immobilisation de l'anse à la porphyrine par coordination d'un cadenas.

- L'observation d'interactions spécifiques en ROESY entre les protons de l'anse avec un seul site de coordination de la porphyrine confirme l'hypothèse précédente de fixation de l'anse sur une position *méso* qui entraîne le blocage de la rotation.

A la lumière de ces différentes caractéristiques, le passage d'un état à l'autre a été étudié. Dans le cas des tourniquets amides, nous avons rouvert le système par l'ajout d'un ligand compétiteur. Les premières tentatives pour passer d'une station *méso* à la suivante par inhibition de la pyridine se sont avérées infructueuses.

En ce qui concerne le tourniquet basé sur l'anse pyridine, en présence du cation argent (I), le système oscille entre les stations pyridine situées sur la porphyrine à température ambiante. En effet, en refroidissant, le système se fige sur une et une seule de ces deux positions permettant de définir une énergie d'activation de 48,5 kJ pour une température de coalescence du système de 248 K soit -25 °C.

Un frein majeur au développement de ces tourniquets réside dans la fragilité de la liaison Sn-O liant l'anse à la porphyrine. Pour pallier ce problème, une voie alternative actuellement explorée au laboratoire est le remplacement du cation étain (IV) par un centre phosphore (V). En effet, les premières études montrent que la liaison P-O est stable en milieu acide, cette stratégie ouvre de nouvelles perspectives à la fois pour les sites de connexions entre l'anse et les porphyrines et pour les cadenas.

L'autre alternative abordée a consisté à attacher l'anse directement et de manière covalente sur deux positions *méso* en réalisant ainsi des porphyrines pontées. Cette option fait l'objet de la seconde partie de ce travail. Nous avons d'une part montré la viabilité de ce projet en synthétisant neuf porphyrines pontées dans différents états « ouverts » et « fermés ». Ces porphyrines pontées reposent sur des anses tétraéthylèneglycol fonctionnalisées soit par un site tridentate composé d'une pyridine substituée en position 2 et 6 par des groupements amides (quatre porphyrines) soit par une pyridine (cinq porphyrines). Les états « ouverts » correspondant aux porphyrines soit « base libre », soit métallées au palladium (II) alors que les états « fermés » sont observés dans les cas où l'anse interagit avec les cations zinc (II) et étain (IV) coordonnés par la cavité de la porphyrine.

Comme pour les tourniquets, les caractéristiques des différents états sont déterminées par spectroscopie RMN à une et deux dimensions en étudiant le comportement des protons appelés « sondes » :

- Pour les systèmes « ouverts » :
 - Une conservation de la symétrie de la porphyrine, comme si l'anse était absente, est démontrée par la multiplicité des signaux des protons β-pyrroliques.

- La présence du proton *u* vers 3,7 ppm ou du proton *t* de l'amide entre 7,2 et 7,4 ppm traduit leur présence à proximité du cône de blindage de la porphyrine.
- L'absence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse et les protons *g* des groupements aromatiques pontants.
- Pour les systèmes « fermés » :
 - La conservation de la symétrie de l'état « ouvert » se traduit par la multiplicité des signaux des protons β -pyrroliques.
 - Une différenciation des protons pointant vers le haut (en direction de l'anse) et ceux pointant vers le bas des groupements coordinant en position *méso* due au repliement de l'anse sur la porphyrine fait apparaître les protons *b* sous forme d'un doublet.
 - Le fort blindage des protons *u* ou *t* déplacés vers les champs forts traduit leur rapprochement de la porphyrine.
 - La présence d'interactions spécifiques entre les protons des extrémités de l'anse et les protons *g* des groupements pontant de la porphyrine.
 - L'absence d'interactions spécifiques entre les protons de l'anse et les protons de la porphyrine *a, b, c* et *d*.
 - La présence, dans le cas des dérivés hydroxy, d'interactions spécifiques entre le proton *w'* du groupement hydroxy porté par l'étain (IV) coordiné au cœur de la porphyrine et le proton *t* de l'amide de l'anse.

Ces travaux montrent la viabilité de l'approche basée sur des porphyrines pontées. Des travaux sont actuellement en cours pour montrer la possibilité d'utiliser les différentes positions *méso* de la porphyrine comme station de blocage. Cependant, les produits nécessaires à la construction de ces systèmes sont actuellement obtenus avec de très faibles rendements. En effet, les porphyrines pontées « base libre » sont obtenus avec des rendements globaux inférieur à 1 %. Aussi, les efforts à faire consisteront dans un premiers temps à développer des stratégies de synthèse permettant l'obtention de ces produits avec de meilleurs rendements. Pour cela, l'utilisation récente de la chimie « click » pourrait être une option, au même titre que la synthèse assistée par effet de matrice décrite pour les caténanes ou les rotaxanes.

Partie expérimentale

V.1 Solvants et appareillages

V.1.1 Solvants et réactifs :

L'acétonitrile et le chloroforme sont séchés sur tamis moléculaire, le THF et le CH_2Cl_2 sont respectivement distillés sous argon sur sodium et CaH_2 . La triéthylamine et la pyridine sont distillés sous argon sur KOH. Les autres solvants analytiques, ainsi que les différents produits commerciaux sont utilisés sans purification supplémentaire, à l'exception du pyrrole qui est filtré sur alumine avant utilisation.

V.1.2 Appareillages

Les spectres RMN ^1H and ^{13}C ont été enregistrés à 25 °C sauf indication contraire sur soit un spectromètre Bruker AV 300, Bruker AV 400, Bruker AV 500 ou Bruker AV 600. La référence interne correspond au pic du solvant non deutéré. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm suivis entre parenthèse de la multiplicité du signal (br : signal large, s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, dd : doublet dédoublé, ddd : doublet dédoublé dédoublé, m : multiplet), de l'intégration, de l'attribution et des valeurs des constantes de couplage en hertz. Les spectres d'absorption UV-Vis ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Uvikon XL, les longueurs d'onde sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire (ϵ) sont donnés en $\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$. Les spectres infrarouge ont été enregistrés soit sur un Perkin Elmer FTIR-1600 (KBr), soit sur un Shimadzu FTIR-8400S (ATR, Pike miracle germanium). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service de Microanalyses, UdS, Strasbourg, les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées par le Service de Spectrométrie de Masse, UdS, Strasbourg. Les structures RX ont été résolues au laboratoire par Nathalie Kyritsakas sur un diffractomètre Bruker SMART CCD, radiation Mo- $\text{K}\alpha$, à 173 K. Les structures ont été résolues avec SHELXS-97 et affinées en utilisant SHELXL-97.

V.2 Partie expérimental

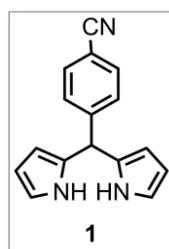
V.2.1 Synthèse des dipyrrométhanes

Procédure générale (J. Org. Chem., 1999, 64, 1391)

Dans un bicol, 1 équivalent d'aldéhyde et 25 équivalents de pyrrole sont dégazés sous argon, à l'abri de la lumière pendant 15 min. Puis 0,1 équivalents de TFA sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 5 min. Selon l'aldéhyde utilisé, le mélange réactionnel est alors purifié de manière spécifique pour donner le dipyrrométhane correspondant avec un rendement allant de 58 à 66 %.

5-(4-cyanophényl)dipyrrométhane 1 :

Le 4-cyanobenzaldéhyde (3,8 g, 29 mmol) est mis à réagir selon la procédure générale. Après 5 min de réaction le pyrrole est évaporé, le résidu huileux brun est alors repris avec un minimum d'acétate d'éthyle froid (4 mL). Le produit désiré précipite alors sous forme d'un solide blanc pour donner après filtration et séchage le 5-(4-cyanophényl)dipyrrométhane (4,5 g, 63 %).

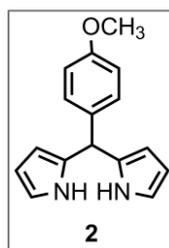


$^1\text{H-RMN}$ (acétone- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 5,58 (s, 1H, CH), 5,74 (m, 2H, pyr.), 6,00 (q, 2H, pyr., $^3\text{J} = 3,0$ Hz), 6,71 (m, 2H, pyr.), 7,39 (dd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,68 (dd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 9,80 (br, 2H, NH).

$^{13}\text{C-RMN}$ (acétone- d_6 , 75 MHz) δ (ppm) : 44,8, 107,8, 108,3, 110,9, 118,3, 119,5, 130,2, 132,7, 132,8, 150,2.

5-(4-méthoxyphényl)dipyrrométhane 2 :

Le 4-méthoxybenzaldéhyde (3,5 mL, 29 mmol) est mis à réagir selon la procédure générale. Après 5 min de réaction, NaOH (0,1 M, 50 mL) est ajouté pour neutraliser le TFA. La phase organique est lavée avec 3x40 mL d'eau distillée, puis séchée sur MgSO_4 . Le pyrrole est évaporé sous vide pour obtenir une huile rouge qui est purifiée par colonne chromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2) pour donner le 5-(4-méthoxyphényl)dipyrrométhane (4,8 g, 66 %) sous forme d'une huile brune.

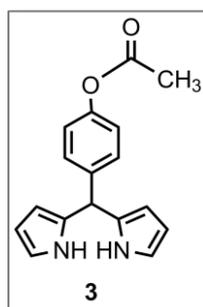


^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 3,80 (s, 3H, OCH_3), 5,43 (s, 1H, CH), 5,92 (m, 2H, pyr.), 6,16 (q, 2H, pyr., $^3\text{J} = 3,0$ Hz), 6,69 (m, 2H, pyr.), 6,86 (dd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,14 (dd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,90 (br, 2H, NH).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 43,3, 55,4, 107,2, 108,6, 114,1, 117,2, 129,5, 133,0, 134,3, 158,7.

5-(4-acétoxyphényl)dipyrrométhane **3** :

Le 4-acétoxybenzaldéhyde (2,4 g, 15 mmol) est mis à réagir selon la procédure générale. Après 5 min de réaction, le pyrrole est évaporé sous vide et le résidu brun huileux est dissous dans 25 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec NaOH (0,1 M, 20 mL), puis 2x20 mL d'eau distillée, séchée sur MgSO_4 et évaporée pour donner un solide brun. Celui-ci est purifié sur colonne chromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2) pour obtenir le 5-(4-acétoxyphényl)dipyrrométhane (2,3 g, 58 %) sous forme de mousse brunâtre.

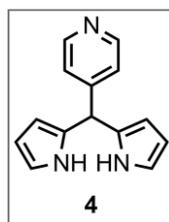


^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 2,30 (s, 3H, CH_3), 5,47 (s, 1H, CH), 5,91 (m, 2H, pyr.), 6,16 (q, 2H, pyr., $^3\text{J} = 3,0$ Hz), 6,69 (m, 2H, pyr.), 7,02 (dd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,21 (dd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,93 (br, 2H, NH).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 21,1 43,4, 107,3, 108,4, 117,3, 121,6, 129,4, 132,2, 139,6, 149,5, 169,5.

5-(4-pyridine)dipyrrométhane **4** :

Dans un bicol de 50 mL, le 4-pyridinecarboxaldéhyde (1,9 mL, 20 mmol, 1 éq.) et le pyrrole (20 mL, 504 mmol, 25 éq.) sont dégazés sous argon à l'abri de la lumière pendant 15 min. La solution est chauffée à 85 °C pendant 16 heures, puis le pyrrole est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographie (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1/0 à 1/1). Le solide orange obtenu est dissous dans un minimum d'acétate d'éthyle (15 mL) et le produit désiré est précipité au cyclohexane pour obtenir après filtration le 5-(4-pyridine)dipyrrométhane (3,3 g, 74 %) sous forme de poudre brune.



^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 5,38 (s, 1H, CH), 5,70 (m, 2H, pyr.), 5,92 (q, 2H, pyr., $^3\text{J} = 3,0$ Hz), 6,64 (m, 2H, pyr.), 7,13 (dd, 2H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,45 (dd, 2H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 10,64 (s, 2H, NH).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ (ppm) : 43,2, 106,8, 107,5, 117,7, 123,8, 131,9, 149,9, 152,8.

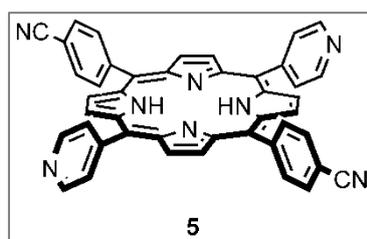
V.2.2 Synthèse des porphyrines

Procédure générale (J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3396 ; Tetrahedron Lett., 2003, 44, 3317)

Dans un bicol, 1 équivalent de dipyrrométhane est dissous dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (95/5). Un équivalent d'aldéhyde est ajouté et le mélange est dégazé sous argon pendant 5 min à l'abri de la lumière. Deux équivalents de TFA sont ajoutés et le mélange est agité à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière pendant 48 heures. Le TFA est alors neutralisé par l'ajout de 3 équivalents de triéthylamine, puis 1,5 équivalents de DDQ en solution dans le THF sont ajoutés et le mélange agité pendant 24 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu noir est purifié par chromatographie sur colonne pour donner les différentes porphyrines avec des rendements de 2 à 12 %.

5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrine 5 :

Le 5-(4-cyanophényl)dipyrrométhane **1** (2,1 g, 8 mmol) et le 4-pyridinecarboxaldéhyde (0,8 mL, 8 mmol) sont mis à réagir selon la procédure générale dans 150 mL du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Le produit brut est purifié sur deux colonnes chromatographies successives (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1/0 à 98/2) pour obtenir la 5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrine (315 mg, 11 %) sous forme de poudre violette.



IR (KBr, cm^{-1}) : 3313 (NH), 2226 (CN).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) : 418 (5,5), 512 (3,7), 549 (3,1), 588 (3,1), 643 (2,5).

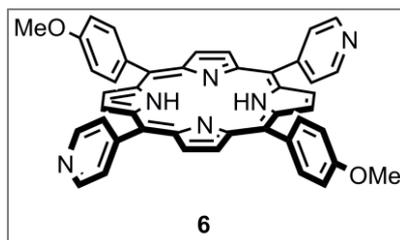
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : -2,90 (br, 2H, NH), 8,10 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,16 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,34 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,81 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 8,86 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,07 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 112,4, 117,7, 118,4, 128,6, 130,4, 131,2, 134,8, 146,5, 148,1, 150,3.

5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine 6 :

Le 5-(4-méthoxyphényl)dipyrrométhane **2** (2,4 g, 10 mmol) et le 4-pyridinecarboxaldéhyde (0,9 mL, 10 mmol) sont mis à réagir selon la procédure générale dans 150 mL du mélange CH₂Cl₂/EtOH. Le produit brut est purifié sur deux colonnes chromatographies successives (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 1/0 à 98/2) pour obtenir la 5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine (129 mg, 4 %) sous forme de poudre violette.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de chloroforme contenant le produit.



IR (KBr, cm⁻¹) : 3312 (NH).

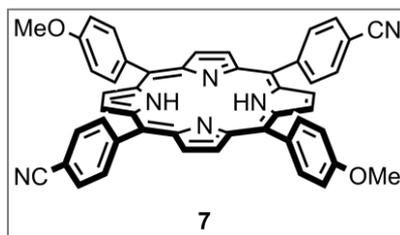
UV-Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) (log ε)) : 420 (5,3), 516 (3,9), 552 (3,6), 593 (3,4), 648 (3,3).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : -2,83 (br, 2H, NH), 4,11 (s, 6H, OCH₃), 7,31 (d, 4H, Ar, ³J = 8,5 Hz), 8,12 (d, 4H, Ar, ³J = 8,5 Hz), 8,17 (dd, 4H, Py, ³J = 4,5 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 8,80 (d, 4H, β-pyr., ³J = 5,0 Hz), 8,93 (d, 4H, β-pyr., ³J = 5,0 Hz), 9,04 (dd, 4H, Py, ³J = 4,5 Hz, ⁴J = 1,5 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) : 55,1, 111,9, 116,3, 119,9, 129,0, 130,1, 131,4, 133,6, 135,4, 148,1, 150,4, 159,0.

5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine 7 :

Le 5-(4-cyanophényl)dipyrrométhane **1** (2,0 g, 8 mmol) et le 4-méthoxybenzaldéhyde (1,0 mL, 8 mmol) sont mis à réagir selon la procédure générale dans 150 mL du mélange CH₂Cl₂/EtOH. Le produit brut est purifié sur colonne chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/3 à 1/0) pour obtenir la 5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine (361 mg, 12 %) sous forme de poudre violette.



IR (KBr, cm⁻¹) : 3321 (NH), 3291 (NH), 2222 (CN).

UV-Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) (log ε)) : 421 (5,6), 517 (4,2), 554 (3,9), 592 (3,7), 648 (3,6).

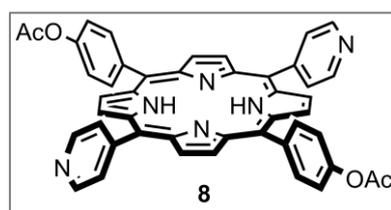
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : -2,82 (br, 2H, NH), 4,11 (s, 6H, OCH_3), 7,31 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,08 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,11 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,34 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,73 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 8,92 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm) : 55,7, 112,4, 113,7, 118,2, 119,2, 120,7, 130,8, 134,1, 135,2, 136,0, 139,0, 147,3, 159,9.

Anal. : Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_{12}$: C = 75,58 % ; H = 4,93 % ; N = 10,27 % ; Mesuré : C = 75,76 % ; H = 4,91 % ; N = 10,26 %.

5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-acétoxyphényl)porphyrine **8** :

Le 5-(4-acétoxyphényl)dipyrrométhane **3** (1,9 g, 7 mmol) et le 4-pyridinecarboxaldéhyde (0,6 mL, 7 mmol) sont mis à réagir selon la procédure générale dans 150 mL du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Le produit brut est purifié sur deux colonnes chromatographies successives (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1/0 à 98/2), puis (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) pour obtenir la 5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-acétoxyphényl)porphyrine (73 mg, 3 %) sous forme de poudre violette.



IR (ATR, cm^{-1}) : 1756 (CO ester).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) (log ϵ) : 417 (5,5), 514 (4,1), 548 (3,7), 589 (3,6), 646 (3,4).

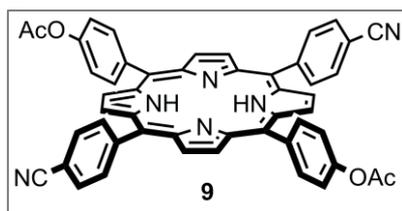
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : -2,86 (s, 2H, NH), 2,50 (s, 6H, CH_3), 7,52 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,17 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,21 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,82 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 8,94 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,05 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 20,6, 116,8, 119,7, 129,3, 130,8, 131,8, 135,1, 139,0, 147,9, 150,3, 150,8, 169,4.

5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-acétoxyphényl)porphyrine **9** :

Le 5-(4-acétoxyphényl)dipyrrométhane **3** (2,3 g, 8 mmol) et le 4-cyanobenzaldéhyde (1,1 g, 8 mmol) sont mis à réagir selon la procédure générale dans 150 mL du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Le produit brut est purifié sur deux colonnes chromatographies successives (SiO_2 , CH_2Cl_2), puis (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) pour obtenir la 5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-acétoxyphényl)porphyrine (49 mg, 2 %) sous forme de poudre violette.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de chloroforme contenant le produit.



IR (ATR, cm^{-1}) : 2229 (CN), 1752 (CO ester).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 419 (5,5), 515 (4,2), 551 (3,9), 590 (3,7), 647 (3,6).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : -2,85 (s, 2H, NH), 2,50 (s, 6H, CH_3), 7,52 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,08 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,20 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,34 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,75 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 8,92 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm) : 20,7, 111,6, 118,2, 119,9, 130,4, 130,6, 131,7, 134,7, 135,1, 139,0, 146,8, 150,7, 169,5.

V.2.3 Métallation à l'étain des porphyrines

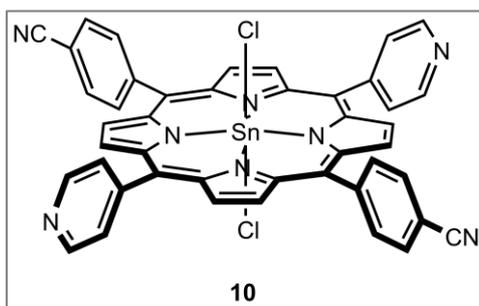
Trans-dichloroporphyrine d'étain (IV) : Procédure générale (Bull. Korean Chem. Soc., 2004, 25, 1869)

Dans un monocol, 1 équivalent de porphyrine est dissous dans de la pyridine et 3 équivalents de chlorure d'étain dihydrate est ajouté. La solution est chauffée à reflux pendant 16 heures, puis la pyridine est évaporée et le résidu filtré sur célite (CH_2Cl_2) pour obtenir les différentes *trans*-dichloroporphyrines d'étain (IV) avec des rendements de 90 à 96 %.

Trans-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) 10 :

La 5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrine **5** (263 mg, 394 μmol) est mise à réagir dans 65 mL de pyridine selon la procédure générale. Après filtration, la *trans*-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) (305 mg, 90 %) est obtenue sous forme de solide violet.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de 1,2-dichloroéthane contenant le produit.



IR (KBr, cm^{-1}) : 2227 (CN).

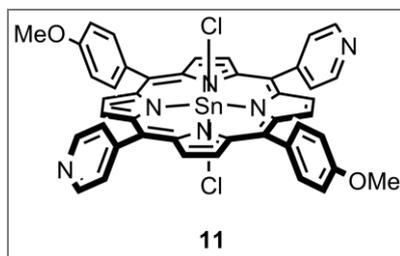
UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) (log ϵ) : 426 (5,5), 560 (4,0), 598 (3,6).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 8,18 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,27 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,46 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 9,16 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 9,19 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 11,0$ Hz), 9,24 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 10,5$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 113,2, 118,5, 119,7, 129,6, 131,1, 132,9, 133,1, 135,2, 145,5, 145,9, 148,3.

Trans-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) 11 :

La 5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine **6** (100 mg, 148 μmol) est mise à réagir dans 25 mL de pyridine selon la procédure générale. Après filtration, la *trans*-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) (123 mg, 96 %) est obtenue sous forme de solide violet.



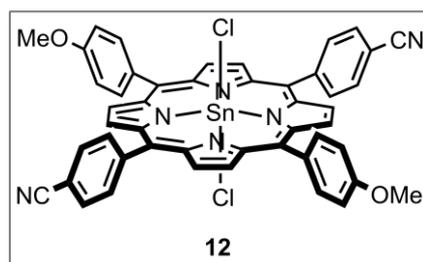
UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (log ϵ) : 432 (5,1), 564 (3,8), 606 (3,7).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 4,14 (s, 6H, OCH_3), 7,38 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,23 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,33 (d, 4H, Py, $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,12-9,19 (m, 8H, β -pyr., Py), 9,32 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 20,0\text{Hz}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 55,4, 112,8, 121,9, 129,6, 131,8, 132,1, 133,7, 136,3, 144,8, 147,9, 160,2.

Trans-dichloro[5,15-bis(4-cyanohényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) 12 :

La 5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine **7** (170 mg, 235 μmol) est mise à réagir dans 40 mL de pyridine selon la procédure générale. Après filtration, la *trans*-dichloro[5,15-bis(4-cyanohényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) (211 mg, 96 %) est obtenue sous forme de solide violet.



IR (KBr, cm^{-1}): 2229 (CN).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 432 (5,5), 563 (4,3), 606 (4,1).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 4,13 (s, 6H, OCH_3), 7,37 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,15 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,22 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,46 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 9,07-9,15 (m, 4H, β -pyr.), 9,26-9,35 (m, 4H, β -pyr.).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 55,6, 112,7, 112,7, 118,4, 121,8, 130,9, 131,6, 132,1, 133,4, 135,1, 136,0, 144,9, 145,3, 147,0, 160,1.

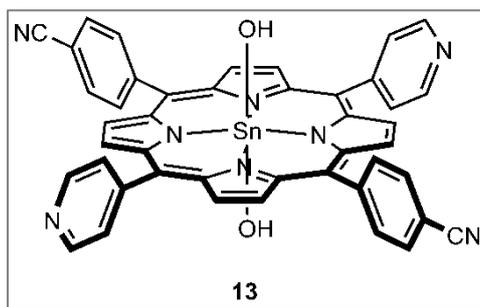
Anal. : Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Sn}$ 0,3 C_6H_{12} : C = 63,86 % ; H = 3,64 % ; N = 8,94 % ;
Mesuré : C = 64,05 % ; H = 3,79 % ; N = 8,92 %.

Trans-dihydroxyporphyrine d'étain (IV) : Procédure générale (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2001, 2294)

Dans un monocol, 1 équivalent de *trans*-dichloroporphyrine d'étain (IV) est dissous dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (4/1), puis 44 équivalents de carbonate de potassium sont ajoutés et la solution est chauffée à reflux pendant 4 heures. La phase organique est alors lavée à l'eau distillée, séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide. Le résidu violet est alors passé sur colonne (Al_2O_3 , CHCl_3 ou $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$) pour obtenir les différentes *trans*-dihydroxoporphyrine d'étain (IV) avec des rendements de 83 à 98 %.

Trans-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) 13 :

La *trans*-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) **10** (285 mg, 334 μmol) est mise à réagir selon la procédure générale dans 50 mL du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Après lavage de la phase organique (2x50 mL d'eau distillée), le résidu violet est passé sur colonne (Al_2O_3 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1/0 à 99/1) pour obtenir la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) (225 mg, 83 %) sous forme d'un solide violet.



IR (KBr, cm^{-1}) : 3635 (OH), 2227 (CN).

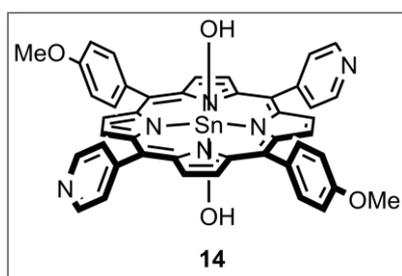
UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 425 (5,9), 559 (4,4), 598 (4,0).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : -7,46 (br, 2H, OH), 8,17 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,28 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,47 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 9,11 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,14 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 9,17 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 113,1, 118,6, 119,0, 119,8, 129,7, 131,0, 133,0, 135,4, 145,4, 146,1, 146,4, 148,8.

Trans-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) 14 :

La *trans*-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **11** (119 mg, 138 μmol) est mise à réagir selon la procédure générale dans 25 mL du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Après lavage de la phase organique (2x25 mL d'eau distillée), le résidu violet est passé sur colonne (Al_2O_3 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1/0 à 99/1) pour obtenir la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) (113 mg, 98 %) sous forme d'un solide violet.



IR (KBr, cm^{-1}) : 3620 (OH).

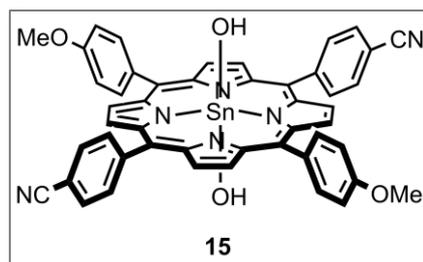
UV-Vis (CH_2Cl_2 λ_{max} (nm) (log ϵ) : 431 (5,5), 562 (4,1), 605 (4,0).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : -7,43 (br, 2H, OH), 4,13 (s, 6H, OCH_3), 7,37 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,24 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,29 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 9,09 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 15,0$ Hz), 9,11 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 9,23 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 15,5$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 55,7, 112,8, 117,9, 122,1, 129,8, 132,0, 133,2, 133,6, 136,4, 145,6, 147,5, 148,6, 149,4, 160,1.

Trans-dihydroxy[5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) 15 :

La *trans*-dichloro[5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **12** (149 mg, 163 μmol) est mise à réagir selon la procédure générale dans 75 mL du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Après lavage de la phase organique à l'eau distillée (2x50 mL), le résidu violet est passé sur colonne (Al_2O_3 , CHCl_3) pour obtenir la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) (119 mg, 83 %) sous forme d'un solide violet.



IR (KBr, cm^{-1}): 3641 (OH), 2227 (CN).

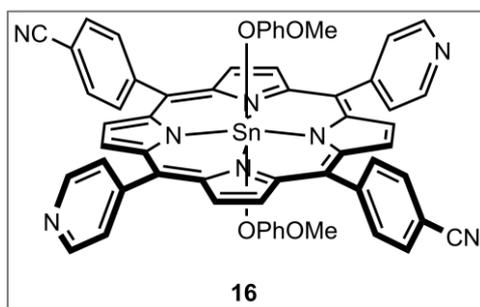
UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 432 (5,7), 565 (4,3), 606 (4,2).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): -7,44 (br, 2H, OH), 4,13 (s, 6H, OCH_3), 7,37 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 8,15 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,24 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 8,47 (d, 4H, Ar, $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 9,03 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 15,5$ Hz), 9,22 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 15,5$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 55,7, 112,6, 112,8, 118,8, 122,2, 130,9, 132,0, 133,1, 133,6, 135,4, 136,3, 145,9, 146,0, 147,4, 160,1.

Trans-di(3-méthoxyphénoxy)[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) 16 :

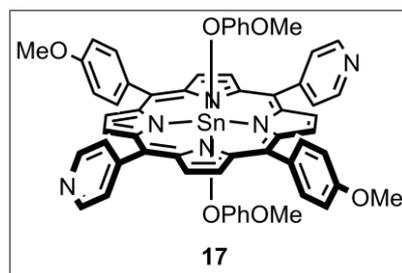
Dans un tube RMN, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) **13** (4 mg, 5 μmol , 1 éq.) et le 3-méthoxyphénol (1,4 mg, 11 μmol , 2,2 éq.) sont dissous dans 0,5 mL de CDCl_3 . Après 7 jours de réaction on n'observe plus d'évolution.



^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 1,33 (t, 2H, Ar, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 1,44 (ddd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,0$ Hz), 3,01 (s, 6H, OCH_3), 5,39 (ddd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,0$ Hz), 5,54 (t, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,16 (m, 8H, Ar, Py), 8,33 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 9,10 (m, 12H, β -pyr., Py).

Trans-di(3-méthoxyphénoxy)[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) 17 :

Dans un tube RMN, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **14** (5 mg, 6 μmol , 1 éq.) et le 3-méthoxyphénol (1,4 mg, 11 μmol , 1,8 éq.) sont dissous dans 0,5 mL de CDCl_3 . Après 6 jours de réaction on n'observe plus d'évolution et le méthoxyphénol libre a disparu.

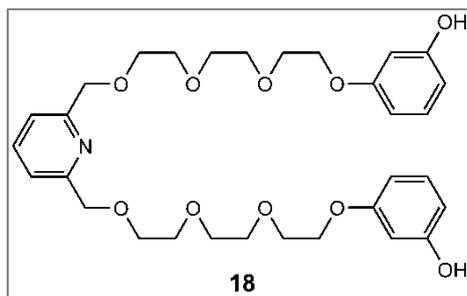


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 1,37 (t, 2H, Ar, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 1,47 (ddd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,0$ Hz), 2,97 (s, 6H, OCH₃), 4,13 (s, 6H, OCH₃), 5,38 (ddd, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,0$ Hz), 5,53 (t, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,37 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 8,12 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,15 (dd, 4H, Ar, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 9,02 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz), 9,09 (dd, 4H, Py, $^3\text{J} = 4,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 9,21 (d, 4H, β -pyr., $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz).

V.2.4 Anses

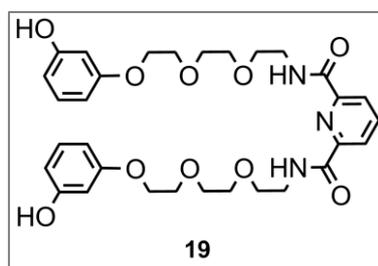
Pyridine **18** :

Produit synthétisé au laboratoire selon la procédure décrite dans *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1872.



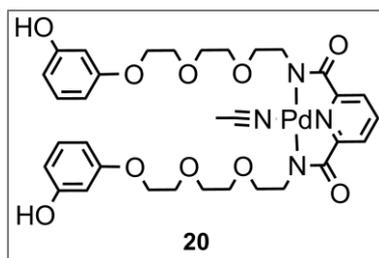
Amide libre **19** :

Produit synthétisé au laboratoire selon la procédure décrite dans *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3508.



Amide palladium **20** :

A une solution de **19** (30 mg, 49 μmol , 1 éq.) dans 25 mL d'acétonitrile sec est ajouté sous argon l'acétate de palladium (16 mg, 71 μmol 1,5 éq.). La solution est agitée à température ambiante pendant 18 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est repris dans de l'acétonitrile à chaud, filtré et évaporé pour obtenir l'anse complexée au palladium sous forme d'une huile jaune instable (30 mg, 80 %).



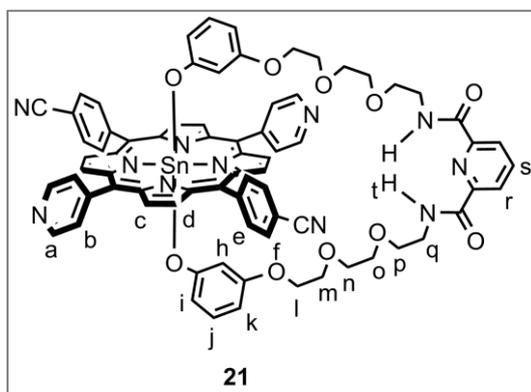
^1H -RMN (CD_3CN , 300MHz) δ (ppm) : 3,44 (m, 4H, CH_2), 3,54-3,64 (m, 12H, CH_2), 3,75 (m, 4H, CH_2), 4,00 (m, 4H, CH_2), 6,33-6,39 (m, 4H, Ar), 7,06 (t, 2H, Ar, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,57 (d, 2H, Py, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,67 (br s, 2H, OH), 8,07 (t, 1H, Py, $^3\text{J} = 8,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CD_3CN , 75 MHz) δ (ppm) : 47,0, 68,4, 70,3, 71,2, 71,3, 71,5, 102,8, 107,0, 108,9, 125,4, 131,1, 153,8, 159,3, 172,7.

V.2.5 Synthèse des tourniquets

$\text{Py}_2\text{CN}_2\text{SnAmH}_2$ **21** :

Dans un ballon de 100 mL sec, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) **13** (50 mg, 60 μmol , 1 éq.) et l'anse **19** (38 mg, 60 μmol , 1 éq.) sont dissous dans 50 mL de CH_2Cl_2 fraîchement distillé. Après 3 jours de réaction, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans 100 mL d'un mélange toluène/pentane (1/2) pour obtenir le complexe désiré (57 mg, 68 %) sous forme d'un solide rouge brique.



IR (KBr, cm^{-1}) : 3361 (NH amide), 2226 (CN), 1673 (CO amide).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 425 (5,6), 560 (4,4), 599 (3,9).

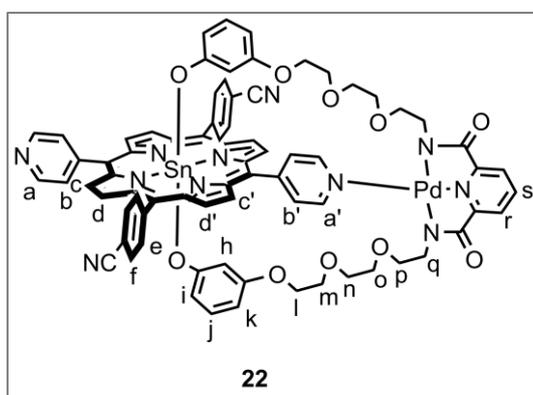
^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ (ppm) : 1,22 (t, 2H, Ar_h , $^4\text{J} = 2,5$ Hz), 1,51 (ddd, 2H, Ar_i , $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,0$ Hz), 3,22-3,27 (m, 4H, OCH_2_l), 3,49-3,53 (m, 4H, OCH_2_m), 3,65-3,75 (m, 12H, $\text{OCH}_2_{n,o}$, NCH_2_q), 3,79 (t, 4H, OCH_2_p , $^3\text{J} = 5,5$ Hz), 5,34 (ddd, 2H, Ar_k , $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,5$ Hz, $^4\text{J} = 1,0$ Hz), 5,54 (t, 2H, Ar_j , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,09 (dd, 1H, Py_s , $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^3\text{J} = 7,5$ Hz), 8,20 (d, 4H, Ar_f , $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,31 (dd, 4H, Py_b , $^3\text{J} = 4,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz), 8,34 (d, 4H, Ar_e , $^3\text{J} = 8,5$ Hz), 8,39 (d, 2H, Py_r , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 9,10 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz), 9,20 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,21 (dd, 4H, Py_a , $^3\text{J} = 4,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,5\text{Hz}$), 9,40 (t, 2H, NH_t , $^3\text{J} = 6,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz) δ (ppm) : 40,3, 66,9, 70,1, 70,4, 71,1, 103,0, 104,1, 110,7, 113,2, 119,4, 120,1, 120,9, 125,0, 127,0, 130,1, 131,5, 133,2, 133,2, 135,7, 139,2, 145,5, 147,0, 147,4, 149,0, 149,5, 149,7, 156,0, 157,7, 164,5.

MS (ESI) pour $\text{C}_{75}\text{H}_{61}\text{N}_{11}\text{O}_{10}\text{Sn}$: $1395,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+2\text{H}^+$) : calculée = 698,689 ; mesurée = 698,686.

$\text{Py}_2\text{CN}_2\text{SnAmPd 22}$:

Dans un bicol de 50 mL sec, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) **13** (13 mg, 20 μmol , 1 éq.) est dissoute dans 8 mL de CH_2Cl_2 . Sous argon l'anse au palladium **20** (10 mg, 10 μmol , 0,8 éq.) en solution dans 30 mL de CH_2Cl_2 est ajoutée. Le mélange est agité sous argon, à température ambiante pendant 11 jours. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans 105 mL d'un mélange toluène/pentane (1/3) pour obtenir le complexe désiré (21 mg, 90 %) sous forme d'un solide violet.



IR (KBr, cm^{-1}) : 2227 (CN).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 425 (5,6), 561 (4,3), 600 (3,9).

^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ (ppm) : 1,22 (t, 2H, Ar_h , $^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$), 1,58 (ddd, 2H, Ar_i , $^3\text{J} = 8,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 2,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,0 \text{ Hz}$), 3,25-3,42 (m, 4H, OCH_2_l), 3,48-3,73 (m, 8H, NCH_2_q , OCH_2_m), 3,73-3,90 (m, 8H, $\text{OCH}_2_{n,o}$), 4,03 (br, 4H, OCH_2_p), 5,37 (ddd, 2H, Ar_k , $^3\text{J} = 8,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,0 \text{ Hz}$), 5,57 (t, 2H, Ar_j , $^3\text{J} = 8,0 \text{ Hz}$), 7,79 (d, 2H, Py_r , $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$), 8,13 (t, 1H, Py_s , $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$), 8,21 (dd, 4H, Ar_f , $^3\text{J} = 7,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$), 8,35 (m, 4H, Ar_e), 8,43 (dd, 2H, Py_b , $^3\text{J} = 4,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$), 8,55 (dd, 2H, Py_b , $^3\text{J} = 5,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$), 9,03 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3\text{J} = 5,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0 \text{ Hz}$), 9,07 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3\text{J} = 5,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{Sn-H}} = 16,5 \text{ Hz}$), 9,19 (dd, 2H, Py_a , $^3\text{J} = 4,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$), 9,25 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3\text{J} = 5,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{Sn-H}} = 17,5 \text{ Hz}$), 9,40 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3\text{J} = 5,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0 \text{ Hz}$), 9,78 (dd, 2H, Py_a , $^3\text{J} = 5,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$).

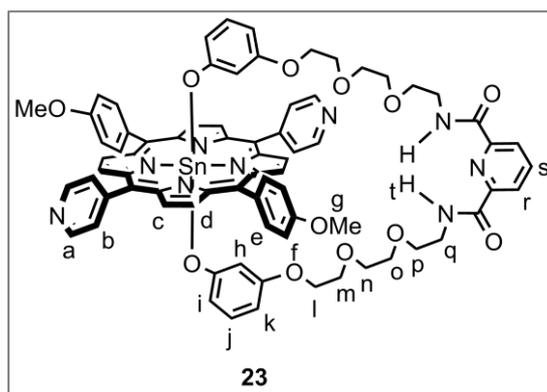
^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz) δ (ppm) : 48,0, 67,2, 70,2, 71,3, 71,7, 71,7, 102,6, 104,4, 110,9, 113,5, 119,1, 121,0, 124,4, 127,0, 130,2, 131,4, 131,5, 132,4, 133,4, 133,5, 133,7, 135,6, 141,1, 145,3, 146,8, 146,9, 147,2, 147,7, 149,3, 152,8, 153,3, 156,1, 157,6, 171,6.

MS (ESI) pour $\text{C}_{75}\text{H}_{59}\text{N}_{11}\text{O}_{10}\text{PdSn}$: $1499,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{H}^++\text{Li}^+$) : calculée = 753,638 ; mesurée = 753,638.

Py₂OMe₂SnAmH₂ 23 :

Dans un ballon de 100 mL sec, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **14** (30 mg, 40 μmol, 1 éq.) et l'anse **19** (22 mg, 40 μmol, 1 éq.) sont dissous dans 50 mL de CH₂Cl₂. Le mélange est agité sous argon, à température ambiante pendant 17 jours. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans 72 mL d'un mélange toluène/pentane (1/5) pour obtenir le complexe désiré (49 mg, 95 %) sous forme d'une poudre verte violacé.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane contenant le produit.



IR (KBr, cm⁻¹) : 3337 (NH amide), 1668 (CO amide).

UV-Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) (log ε)) : 430 (5,4), 563 (4,2), 604 (4,0).

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ (ppm) : 1,28 (t, 2H, Ar_h, ⁴J = 2,5 Hz), 1,55 (ddd, 2H, Ar_i, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, ⁴J = 1,0 Hz), 3,21-3,26 (m, 4H, OCH₂_l), 3,52-3,56 (m, 4H, OCH₂_m), 3,66 (q, 4H, NCH₂_q, ³J = 5,5 Hz), 3,72 (br, 8H, OCH₂_{n,o}), 3,78 (t, 4H, ³J = 5,5 Hz, OCH₂_p), 4,16 (s, 6H, OCH₃_g), 5,37 (ddd, 2H, Ar_k, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 2,5 Hz, ⁴J = 1,0 Hz), 5,56 (t, 2H, Ar_j, ³J = 8,0 Hz), 7,43 (dd, 4H, Ar_f, ³J = 6,5 Hz, ⁴J = 2,0 Hz), 8,14 (t, 1H, Py_s, ³J = 7,5 Hz), 8,17 (dd, 4H, Ar_e, ³J = 6,5 Hz, ⁴J = 2,0 Hz), 8,32 (dd, 4H, Py_b, ³J = 4,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 8,43 (d, 2H, Py_r, ³J = 7,5 Hz), 9,16 (d, 4H, β-pyr._c, ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 17,0 Hz), 9,22 (dd, 4H, Py_a, ³J = 4,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 9,27 (d, 4H, β-pyr._d, ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 17,0 Hz), 9,50 (t, 2H, NH_t, ³J = 6,0 Hz).

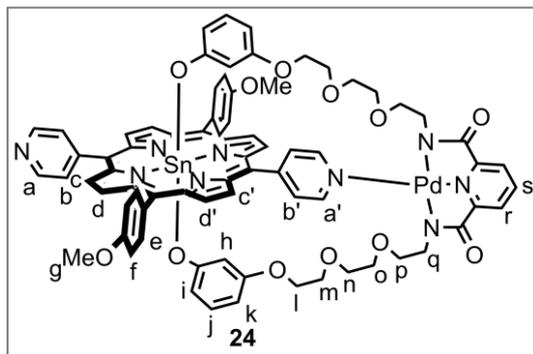
¹³C-RMN (CD₂Cl₂, 125 MHz) δ (ppm) : 40,4, 56,1, 67,0, 70,0, 71,1, 71,2, 103,3, 103,9, 110,8, 113,1, 119,2, 123,0, 125,0, 126,9, 130,1, 132,3, 133,2, 133,7, 136,5, 139,2, 146,6, 148,4, 149,4, 149,5, 149,8, 156,3, 157,6, 160,6, 164,6.

MS (ESI) pour C₇₅H₆₇N₉O₁₂Sn : 1405,10 g.mol⁻¹. m/z (M+2H⁺) : calculée = 703,705 ; mesurée = 703,701.

Py₂OMe₂SnAmPd 24 :

Dans un bicol de 50 mL sec, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **14** (13 mg, 20 μmol, 1 éq.) est dissoute dans

8 mL de CH₂Cl₂. Sous argon l'anse au palladium **20** (10 mg, 10 μmol, 0,8 éq.) en solution dans 30 mL de CH₂Cl₂ est ajoutée. Le mélange est agité sous argon, à température ambiante pendant 10 jours. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans 90 mL d'un mélange toluène/pentane (1/4) pour obtenir le complexe désiré (18 mg, 79 %) sous forme d'un solide violet.



UV-Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) (log ε)) : 431 (5,4), 563 (4,1), 607 (4,0).

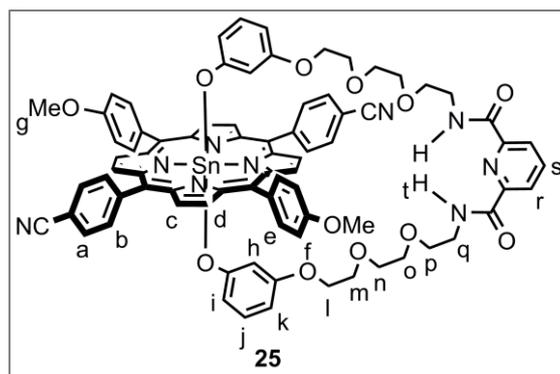
¹H-RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ (ppm) : 1,26 (t, 2H, Ar_h, ⁴J = 2,5 Hz), 1,58 (ddd, 2H, Ar_i, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, ⁴J = 0,5 Hz), 3,33 (t, 4H OCH₂_l, ³J = 4,5 Hz), 3,52-3,86 (m, 16H, OCH₂_{n,o,m}, NCH₂_q), 3,91-4,09 (m, 4H, OCH₂_p), 4,16 (s, 6H, OCH₃_g), Ar_k sous le pic de CH₂Cl₂, 5,55 (t, 2H, Ar_j, ³J = 8,0 Hz), 7,42 (dd, 4H, Ar_f, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 7,79 (d, 2H, Py_r, ³J = 7,5 Hz), 8,13 (t, 1H, Py_s, ³J = 7,5 Hz), 8,15-8,21 (m, 4H, Ar_e), 8,42 (dd, 2H, Py_b, ³J = 4,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 8,48 (dd, 2H, Py_{b'}, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 8,92 (d, 2H, β-pyr._{c'}, ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 17,0 Hz), 9,17 (dd, 2H, Py_a, ³J = 4,5 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 9,20 (d, 2H, β-pyr._{d'}, ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 16,5 Hz), 9,34 (d, 2H, β-pyr._c, ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 17,0 Hz), 9,38 (d, 2H, β-pyr._d, ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 17,5 Hz), 9,71 (dd, 2H, Py_{a'}, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz).

¹³C-RMN (CD₂Cl₂, 125 MHz) δ (ppm) : 48,0, 56,1, 67,1, 70,2, 71,3, 71,7, 102,5, 104,3, 111,1, 113,1, 123,2, 124,4, 126,9, 130,2, 131,3, 131,4, 132,8, 133,1, 134,0, 134,0, 136,5, 141,1, 146,4, 148,2, 148,7, 149,1, 152,5, 153,4, 156,3, 157,5, 160,7, 171,6.

MS (ESI) pour C₇₅H₆₅N₉O₁₂PdSn : 1509,50 g.mol⁻¹. m/z (M+2H⁺) : calculée = 755,649 ; mesurée = 755,645.

CN₂OMe₂SnAmH₂ **25** :

Dans un ballon de 100 mL sec, la trans-dihydroxy[5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **15** (15 mg, 20 μmol, 1 éq.) et l'anse **19** (11 mg, 20 μmol, 1 éq.) sont dissous dans 30 mL de CH₂Cl₂. Le mélange est agité sous argon, à température ambiante pendant 15 jours. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans 30 mL d'un mélange toluène/pentane (1/2) pour obtenir le complexe désiré (22 mg, 86 %) sous forme d'un solide vert-violacé.



IR (KBr, cm^{-1}) : 3337 (NH amide), 2225 (CN), 1671 (CO amide).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 432 (5,5), 564 (4,3), 606 (4,1).

^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ (ppm) : 1,27 (t, 2H, Ar_h , $^4J = 2,5$ Hz), 1,53 (dd, 2H, Ar_i , $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 3,22-3,26 (m, 4H, OCH_2_l), 3,49-3,53 (m, 4H, OCH_2_m), 3,66-3,71 (m, 4H, OCH_2_n), 3,76-3,80 (m, 4H, OCH_2_o), 3,82-3,89 (m, 8H, NCH_2_q , OCH_3_p), 4,16 (s, 6H, OCH_3_g), Ar_k sous le pic de CH_2Cl_2 , 5,54 (t, 2H, Ar_j , $^3J = 8,0$ Hz), 7,44 (dd, 4H, Ar_f , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,10 (t, 1H, Py_s , $^3J = 8,0$ Hz), 8,22 (dd, 4H, Ar_e , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,27 (dd, 4H, Ar_a , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,38 (d, 2H, Py_r , $^3J = 8,0$ Hz), 8,41 (dd, 4H, Ar_b , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,76 (t, 2H, NH_t , $^3J = 6,0$ Hz), 9,05 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz), 9,27 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 16,5$ Hz).

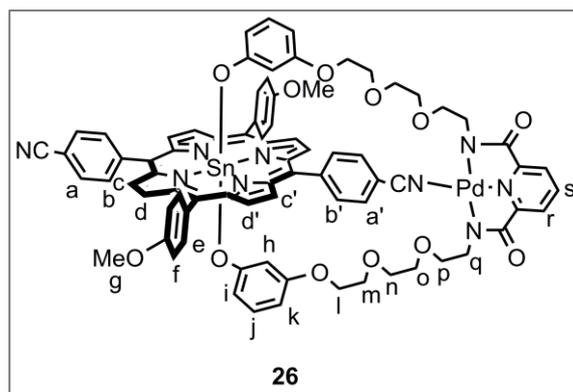
^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz) δ (ppm) : 39,9, 56,1, 66,6, 70,1, 70,2, 70,7, 71,0, 102,9, 103,8, 110,9, 113,2, 125,0, 126,8, 131,5, 132,2, 133,3, 133,7, 135,7, 136,5, 139,3, 146,0, 146,9, 148,2, 149,5, 156,4, 157,5, 160,6, 164,2.

MS (ESI) pour $\text{C}_{79}\text{H}_{67}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Sn}$: 1453,14 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{Li}^+$) : calculée = 1460,411 ; mesurée = 1460,414.

$\text{CN}_2\text{OMe}_2\text{SnAmPd}$ 26 :

Dans un bicol de 50 mL sec, la trans-dihydroxy[5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrinato] d'étain (IV) **15** (23 mg, 30 μmol , 1 équ.) est dissoute dans 10 mL de CH_2Cl_2 . Sous argon l'anse au palladium **20** (20 mg, 30 μmol , 1 équ.) en solution dans 15 mL de CH_2Cl_2 est ajoutée. Le mélange est agité sous argon, à température ambiante pendant 2 jours. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans 45 mL d'un mélange toluène/pentane (1/2) pour obtenir le complexe désiré (34 mg, 83 %) sous forme d'un solide vert.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane contenant le produit.



IR (ATR, cm^{-1}) : 2273 (CN \cdots Pd), 2227 (CN).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) (log ϵ)) : 432 (5,4), 565 (4,3), 607 (4,3).

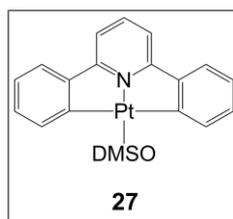
^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ (ppm) : 1,30 (t, 2H, Ar_h , $^4J = 2,5$ Hz), 1,53 (ddd, 2H, Ar_i , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz, $^4J = 0,5$ Hz), 3,31-3,38 (m, 4H, OCH_2_l), 3,49-3,54 (m, 4H, OCH_2_m), 3,66-3,71 (m, 4H, OCH_2_n), 3,78-3,82 (m, 8H, OCH_2_p , NCH_2_q), 3,82-3,86 (m, 4H, OCH_2_o), 4,13 (s, 6H, OCH_3_g), 5,27 (ddd, 2H, Ar_k , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2,5$ Hz, $^4J = 0,5$ Hz), 5,51 (t, 2H, Ar_j , $^3J = 8,0$ Hz), 7,40 (dd, 4H, Ar_f , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 7,71 (d, 2H, Py_r , $^3J = 8,0$ Hz), 8,09 (t, 1H, Py_s , $^3J = 8,0$ Hz), 8,19 (dd, 2H, Ar_a , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,22 (dd, 4H, Ar_e , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,40 (dd, 2H, Ar_b , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,46 (dd, 2H, Ar_a , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,57 (dd, 2H, Ar_b , $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 8,71 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz), 9,10 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 16,5$ Hz), 9,23 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,5$ Hz), 9,37 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,5$ Hz).

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz) δ (ppm) : 46,5, 56,1, 66,7, 71,0, 71,3, 71,3, 71,8, 101,8, 104,3, 108,6, 111,4, 113,2, 119,2, 119,4, 120,4, 123,0, 123,8, 125,0, 126,8, 131,5, 131,5, 132,7, 133,0, 133,2, 133,6, 134,0, 135,7, 136,0, 136,5, 141,6, 146,0, 146,7, 147,0, 148,3, 148,4, 148,6, 153,5, 156,9, 157,4, 160,7, 170,8.

MS (ESI) pour $\text{C}_{79}\text{H}_{65}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{PdSn}$: 1557,54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{H}^+$) : calculée = 1558,291 ; mesurée = 1558,286.

2,6-diphénylpyridine platinate DMSO 27 :

Dans un bicol de 500 mL, la 2,6-diphénylpyridine (190 mg, 817 μmol , 1,1 éq.) est dissoute sous argon à 80 °C dans 200 mL d'acide acétique. A cette solution incolore, le K_2PtCl_4 (308 mg, 742 μmol , 1 éq.) a été ajouté et le milieu réactionnel agité sous argon à 100 °C pendant 12 jours puis chauffé à reflux pendant 4 jours. La suspension jaune est filtrée et lavée avec successivement de l'eau (40 mL), de l'acétone (40 mL) et Et_2O (40 mL). La poudre jaune est dissoute dans 1 mL de DMSO chaud, le produit brut est précipité par ajout d'eau et purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) pour obtenir le complexe **27** (235 mg, 63 %) sous forme de poudre jaune.



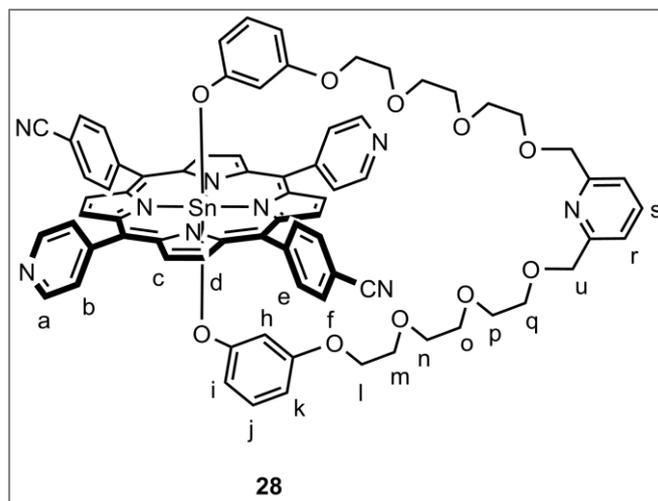
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 3,69 (s, 6H, CH_3 , $J_{\text{Pt-H}} = 27,0$ Hz), 7,13 (td, 2H, Ph, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 7,29 (td, 2H, Ph, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 7,31 (d, 2H, Py, $^3J = 8,0$ Hz), 7,49 (dd, 2H, Ph, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 7,63 (t, 1H, Py, $^3J = 8,0$ Hz), 7,82 (dd, 2H, Ph, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 23,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ (ppm) : 48,2, 115,0, 124,3, 124,7, 130,5, 136,3, 141,3, 149,7, 166,3, 166,8.

$\text{Py}_2\text{CN}_2\text{SnPy}$ **28** :

Dans un ballon de 100 mL sec, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) **13** (100 mg, 120 μmol , 1 éq.) et l'anse **18** (76 mg, 120 μmol , 1 éq.) sont dissous dans 55 mL de CH_2Cl_2 . Le mélange est agité sous argon, à température ambiante pendant 7 jours. Au milieu réactionnel, 50 mL de pentane sont ajoutés pour précipiter les produits qui n'ont pas réagi, puis après filtration 100 mL de pentane sont ajoutés aux eaux mères pour précipiter le complexe désiré (100 mg, 60 %) sous forme de solide violet.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution d'acétonitrile contenant le produit.



IR (ATR, cm^{-1}) : 2229 (CN).

^1H -RMN (CD_3CN , 300 MHz) δ (ppm) : 1,18 (t, 2H, Ar_h , $^4J = 2,5$ Hz), 1,39 (ddd, 2H, Ar_i , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz, $^4J = 0,5$ Hz), 3,13 (m, 4H, OCH_2), 3,43 (m, 4H, OCH_2), 3,50 (m, 4H, OCH_2), 3,56 (m, 4H, OCH_2), 3,65 (m, 8H, OCH_2), 4,55 (s, 4H, OCH_2_u), 5,34 (ddd, 2H, Ar_k , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2,5$ Hz, $^4J = 0,5$ Hz), 5,51 (t, 2H, Ar_j , $^3J = 8,0$ Hz), 7,14 (d, 2H, Py_r , $^3J = 8,0$ Hz), 7,24 (dd, 1H, Py_s , $^3J = 8,5$ Hz, $^3J = 7,0$ Hz), 8,15 (dd, 4H, Py_b , $^3J = 4,5$ Hz,

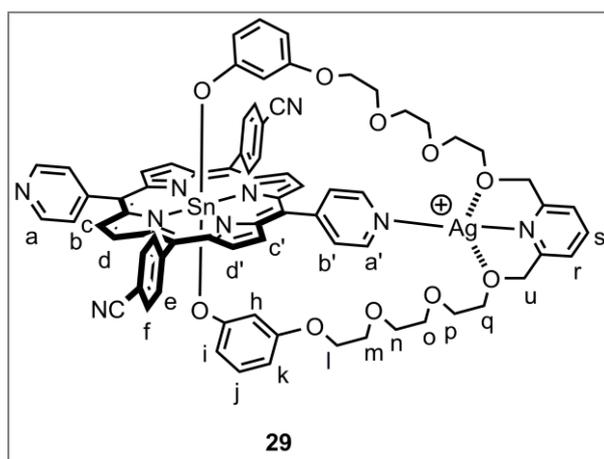
$^4J = 1,5$ Hz), 8,21 (d, 4H, Ar_f, $^3J = 8,0$ Hz), 8,31 (d, 4H, Ar_e, $^3J = 8,0$ Hz), 9,06 (dd, 4H, Py_a, $^3J = 4,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 9,10 (d, 4H, β-pyr., $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz), 9,18 (d, 4H, β-pyr., $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 17,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ (ppm) : 66,3, 69,5, 70,5, 70,8, 74,0, 103,3, 103,4, 110,1, 113,1, 118,9, 120,0, 120,8, 126,9, 129,7, 131,3, 133,2, 135,6, 137,2, 145,3, 146,9, 148,9, 155,3, 158,2, 158,3.

MS (ESI) pour C₇₅H₆₃N₉O₁₀Sn : 1369,07 g.mol⁻¹. m/z (M+2H⁺) : calculée = 685,694 ; mesurée = 685,690.

Py₂CN₂SnPyAg⁺ **29** :

Dans un ballon de 10 mL sec, le complexe **28** (5 mg, 4 μmol, 1 éq.) est dissous dans 4 mL d'un mélange CH₃CN/CH₂Cl₂ (1/1). A cette solution, le sel d'argent, AgSbF₆, (1,3 mg, 4 μmol, 1 éq.) est ajouté et le mélange est agité à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 1,5 heures. Après évaporation du solvant, le complexe désiré est obtenu quantitativement (12,5 mg) sous forme de solide violet.



UV-Vis (CH₃CN, λ_{max} (nm) (log ε)) : 418 (5,5), 555 (4,2), 594 (3,7).

^1H -RMN (CD₃CN, 500 MHz) δ (ppm) : 1,14 (t, 2H, Ar_h, $^4J = 2,0$ Hz), 1,46 (dd, 2H, Ar_i, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 3,18 (m, 4H, OCH₂_i), 3,45 (m, 4H, OCH₂_m), 3,63 (m, 4H, OCH₂_n), 3,72 (m, 4H, OCH₂_o), 3,87 (m, 8H, OCH₂_{p, q}), 4,84 (s, 4H, OCH₂_u), 5,31 (dd, 2H, Ar_k, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz) 5,52 (t, 2H, Ar_j, $^3J = 8,0$ Hz), 7,52 (d, 2H, Py_r, $^3J = 8,0$ Hz), 7,99 (t, 1H, Py_s, $^3J = 8,0$ Hz), 8,25 (d, 4H, Ar_f, $^3J = 8,0$ Hz) 8,33 (dd, 4H, Py_b, $^3J = 4,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,39 (d, 4H, Ar_e, $^3J = 8,0$ Hz), 9,16 (dd, 4H, Py_a, $^3J = 4,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 9,17 (d, 4H, β-pyr._d, $^3J = 5,0$ Hz), 9,20 (d, 4H, β-pyr._c, $^3J = 5,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm) : 66,8, 70,0, 70,8, 70,9, 71,1, 73,2, 103,6, 103,7, 110,7, 113,5, 119,5, 119,8, 121,7, 124,2, 127,4, 130,8, 132,0, 133,7, 134,0, 135,9, 140,6, 145,6, 147,5, 150,4, 150,7, 156,2, 158,3, 158,4.

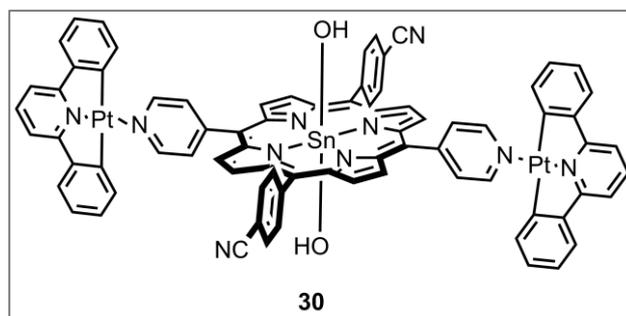
^1H -RMN (CD₂Cl₂/CD₃CN (1/4), 500 MHz, 203 K) δ (ppm) : 1,04 (br, 2H, Ar_n), 1,32 (d, 2H, Ar_i, $^3J = 7,5$ Hz), 3,11 (br, 4H, OCH₂_i), 3,43 (br, 4H, OCH₂_m), 3,63 (br, 4H, OCH₂_n), 3,74

(m, 8H, OCH₂ o, q), 3,82 (br, 4H, OCH₂ p), 4,74 (br, 4H, OCH₂ u), 5,17 (d, 2H, Ar_k, ³J = 7,5 Hz), 5,39 (t, 2H, Ar_j, ³J = 8,0 Hz), 7,43 (d, 2H, Py_r, ³J = 7,5 Hz), 7,92 (t, 1H, Py_s, ³J = 7,5 Hz), 8,12 (br, 2H, Py_b'), 8,24 (d, 4H, Ar_f, ³J = 7,5 Hz), 8,40 (br, 2H, Py_b), 8,45 (d, 4H, Ar_e, ³J = 7,5 Hz), 8,92 (d, 2H, β-pyr._c', ³J = 4,5 Hz), 9,03 (br, 4H, Py_a, a'), 9,15 (d, 2H, β-pyr._d', ³J = 4,5 Hz), 9,34 (d, 2H, β-pyr._d, ³J = 4,0 Hz), 9,39 (d, 2H, β-pyr._c, ³J = 4,0 Hz).

MS (ESI) pour C₇₅H₆₃AgN₉O₁₀Sn⁺ : 1476,94 g.mol⁻¹. *m/z* (M⁺) : calculée = 1476,278 ; mesurée = 1476,283.

[Py(Ptdppy)₂CN₂Sn(OH)₂ **30** :

Dans un ballon de 50 mL, la *trans*-dihydroxy[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato] d'étain (IV) **13** (21 mg, 25 μmol, 1 éq.) et le complexe **27** (32 mg, 63 μmol, 2,5 éq.) sont dissous dans 30 mL de CH₂Cl₂. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 12 jours. Après évaporation du solvant, le produit est reprécipité du CH₂Cl₂ par ajout de cyclohexane pour obtenir le composé **30** (28 mg, 66 %) sous forme de solide violet.



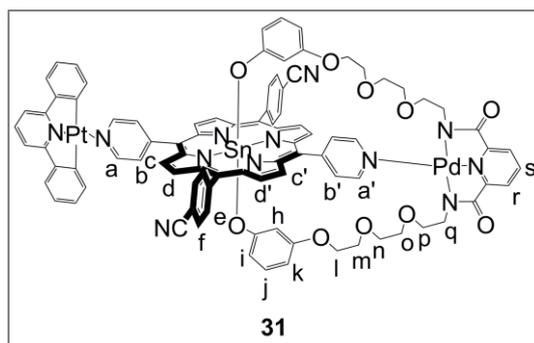
¹H-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) : 7,17 (m, 4H, Ph), 7,39 (m, 12H, Ph), 7,59 (d, 4H, Py, ³J = 8,0 Hz), 7,66 (t, 2H, Py, ³J = 8,0 Hz), 8,22 (d, 4H, Ar, ³J = 8,5 Hz), 8,45 (dd, 4H, Py, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 8,52 (d, 4H, Ar, ³J = 8,5 Hz), 9,28 (d, 4H, β-pyr., ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 14,5 Hz), 9,37 (d, 4H, β-pyr., ³J = 5,0 Hz, J_{Sn-H} = 14,5 Hz), 9,58 (dd, 4H, Py, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz, J_{Pt-H} = 44,0 Hz).

Py(Ptdppy)PyCN₂SnAmPd **31** :

Ce composé a été obtenu par deux stratégies différentes (stratégie A : en partant du tourniquet **22**, stratégie B : en partant du composé **30**).

Stratégie A. Dans un ballon de 10 mL, le tourniquet **22** (9 mg, 6 μmol, 1 éq.) et le complexe **27** (7 mg, 13 μmol, 2,2 éq.) sont dissous dans 2 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 7 jours. Le suivi par ¹H-RMN montre que le composé **31** est formé. L'addition de complexe **31** supplémentaire (d'abord 1,2 éq., puis 2,5 éq.) est sans influence, seulement le composé **31** et un excès de **27** sont présents.

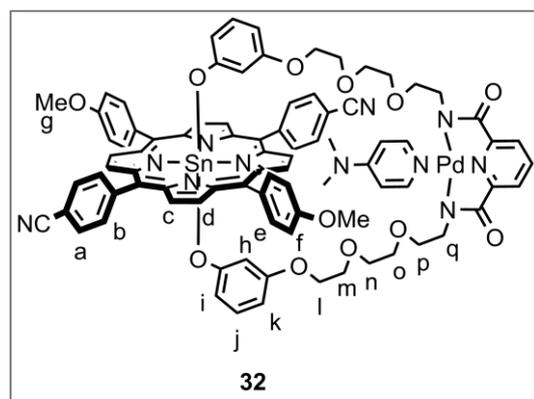
Stratégie B. Dans un ballon de 5 mL, le composé **30** (2 mg, 1 μmol, 1 éq.) et l'anse **20** (1 mg, 1 μmol, 1 éq.) sont dissous dans 0,5 mL de CD₂Cl₂. La réaction est suivie par ¹H-RMN et après 5 jours le composé **31** est formé.



^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm) : 1,22 (d, 2H, Ar_h , $^4\text{J} = 2,5$ Hz), Ar_i sous le pic de H_2O , 3,34 (m, 4H, OCH_2_i), $\text{OCH}_2_{q,m}$ sous le pic du CH_3 de **27**, 3,76 (m, 8H, $\text{OCH}_2_{n,o}$), 4,00 (m, 4H, OCH_2_p), 5,37 (dd, 2H, Ar_k , $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,5$ Hz), 5,57 (t, 2H, Ar_j , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), Py_r , Py et Ph du complexe **27** sous le pic des Py et Ph du complexe **27**, 8,10 (t, 1H, Py_s , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,20 (d, 4H, Ar_f , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,36 (m, 4H, Ar_e), 8,55 (m, 4H, $\text{Py}_{b,b'}$), 9,03 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_{c,c'}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,07 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_{d,d'}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 9,33 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_{d,d'}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $\text{J}_{\text{Sn-H}} = 17,5$ Hz), 9,52 (d, 2H, $\beta\text{-pyr}_{c,c'}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $\text{J}_{\text{Sn-H}} = 17,5$ Hz), 9,62 (dd, 2H, Py_a , $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz, $\text{J}_{\text{Pt-H}} = 44,5$ Hz), 9,77 (dd, 2H, Py_a , $^3\text{J} = 5,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,5$ Hz).

$\text{CN}_2\text{OMe}_2\text{SnAmPd}(\text{DMAP})$ **32** :

Dans un tube RMN, le tourniquet **26** (3 mg, 2 μmol , 1 eq.), est dissous dans 0,5 mL de CD_2Cl_2 . Une solution de DMAP (50 μL issu d'une solution de 0,5 mL de CD_2Cl_2 contenant 2,4 mg de DMAP, 2 μmol , 1 eq.). Après 1,5 heures, le complexe ouvert **32** est obtenu.



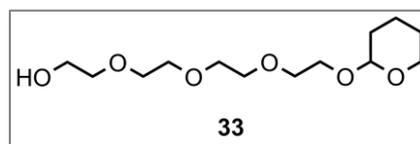
^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ (ppm) : 1,19 (t, 2H, Ar_h , $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 1,50 (dd, 2H, Ar_i , $^3\text{J} = 7,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 3,17 (m, 4H, OCH_2_i), 3,47-3,82 (m, 20H, OCH_2_{m-q}), 4,09 (m, 6H, OCH_3_g), Ar_k sous le pic de CH_2Cl_2 , 5,51 (t, 2H, Ar_j , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,41 (dd, 4H, Ar_f , $^3\text{J} = 7,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,72 (d, 2H, Py_r , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,05 (t, 1H, Py_s , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 8,16 (m, 8H, Ar_a , Ar_e), 8,29 (m, 4H, Ar_b), 9,10 (m, 4H, $\beta\text{-pyr}_{c,c'}$), 9,23 (m, 4H, $\beta\text{-pyr}_{d,d'}$).

V.2.6 Synthèse des anses aldéhydes

2-(2-(2-(2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthanol **33** :

Dans un bicol de 2 L, le tétraéthylèneglycol (37 mL, 216 mmol, 3 eq.) et le *para*-toluènesulfonate de pyridinium (1,8 g, 7.2 mmol, 0,1 eq.) sont dissous dans 1 L de CHCl_3 analytique. Puis, sous argon, une solution de DHP (6,6 mL, 72 mmol, 1 eq.) dans

300 mL de CHCl_3 analytique est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 jours. La phase organique est lavée avec une solution à 10 % de K_2CO_3 (4x400 mL) et une solution saturée de NaCl (400 mL), séchée sur MgSO_4 , évaporée et séchée sous vide pendant une nuit pour obtenir le produit désiré (6,8 g, 34 %) sous forme d'huile jaune.



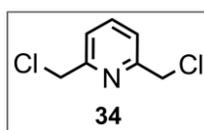
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 1,38-1,85 (m, 6H, CH_2 (THP)), 2,83 (br, 1H, OH), 3,40-3,85 (m, 18H, OCH_2 , OCH_2 (THP)), 4,58 (m, 1H, CH (THP)).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 19,6, 25,6, 30,7, 61,7, 62,4, 66,8, 70,1, 70,7, 70,8, 73,1, 99,1.

Anal. : Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_6$: C = 56,10 % ; H = 9,42 % ; Mesuré : C = 56,53 % ; H = 9,23 %.

2,6-bis(chlorométhyl)pyridine **34** :

Dans un bicol de 250 mL, le 2,6-pyridinediméthanol (2,80 g, 20 mmol, 1 éq.) est dissous sous argon dans 150 mL de THF distillé. Une solution de chlorure de thionyle (3,2 mL, 44 mmol, 2,2 éq.) dans 40 mL de THF distillé est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 heures. Le THF est évaporé et le résidu dissous dans 180 mL d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (2/1). La solution est basifiée à $\text{pH} = 9$ à l'aide d'une solution de NaOH (2,5 M). La phase organique est extraite et la phase aqueuse lavée avec CH_2Cl_2 (3x30 mL). Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO_4 . Le solide obtenu est recristallisé à chaud dans le cyclohexane pour donner le produit désiré (2,89 g, 82 %) sous forme d'aiguilles blanches.



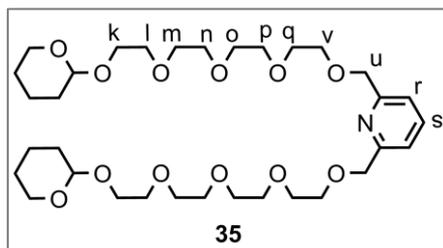
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 4,66 (s, 4H, CH_2), 7,43 (d, 2H, Py, $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,76 (t, 1H, Py, $^3\text{J} = 8,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 46,5, 122,2, 138,3, 156,5.

2,6-bis(2-(2-(2-(2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxyméthyl)pyridine **35** :

Dans un bicol de 500 mL sec, l'hydruure de sodium (60 % en suspension dans l'huile) (900 mg, 22 mmol, 2,2 éq.) est mis en suspension à 0 °C dans 150 mL de THF distillé. Une solution de 2-(2-(2-(2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthanol **33** (6,26 g, 22 mmol, 2,2 éq.) dans 50 mL de THF distillé est ajoutée goutte à goutte à 0 °C, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 40 min. Puis, une solution de

2,6-bis(chlorométhyl)pyridine **34** (1,81 g, 10 mmol, 1 éq.) dans 90 mL de THF distillé est ajoutée goutte à goutte. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 jours. Après évaporation du THF, l'huile brune résultante est lavée à l'eau (4x100 mL) et avec une solution saturée de NaCl (2x100 mL), séchée sur MgSO₄ et évaporée pour obtenir une huile orange. Cette huile est alors purifiée par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, cyclohexane/acétate d'éthyle 1/1 à 0/1) pour obtenir le produit désiré (3,62 g, 54 %) sous forme d'huile jaune.



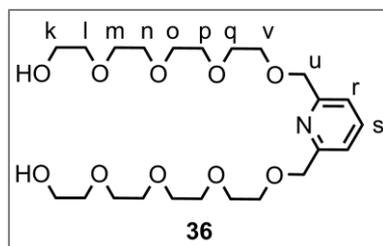
¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 1,47-1,87 (m, 12H, CH₂ (THP)), 3,45-3,90 (m, 36H, OCH₂ _{k-v}, OCH₂ (THP)), 4,62 (m, 2H, CH (THP)), 4,68 (s, 4H, OCH₂ _u), 7,39 (d, 2H, Py_r, ³J = 8,0 Hz), 7,72 (t, 1H, Py_s, ³J = 8,0 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 19,6, 25,6, 30,7, 62,4, 66,8, 70,4, 70,7, 70,8, 70,8, 74,0, 99,1, 120,1, 137,5, 157,9.

Anal. : Calculé pour C₃₃H₅₇NO₁₂ : C = 60,07 % ; H = 8,71 % ; N = 2,12 % ; Mesuré : C = 59,95 % ; H = 9,07 % ; N = 1,88 %.

2,6-bis(2-(2-(2-(2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxyméthyl)pyridine **36** :

Dans un ballon de 1 L, la 2,6-bis(2-(2-(2-(2-(2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxyméthyl)pyridine **35** (3,62 g, 5,5 mmol, 1 éq.) est dissoute dans 450 mL de méthanol et 3 mL d'acide chlorhydrique (37 %) sont ajoutés à la solution qui est ensuite agitée à température ambiante pendant 5 heures. Puis, de l'hydrogénocarbonate de sodium est ajouté jusqu'à pH neutre. Après évaporation du solvant, le solide blanc est lavé à l'éther (5x100 mL), filtré et séché sous vide pour obtenir le produit désiré (2,37 g, 88 %) sous forme d'une huile jaune pâle.



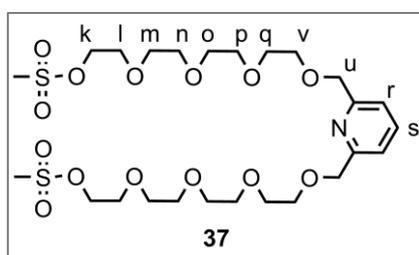
¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 2,83 (br, 2H, OH), 3,58-3,75 (m, 32H, OCH₂ _{k-v}), 4,67 (s, 4H, OCH₂ _u), 7,38 (d, 2H, Py_r, ³J = 8,0 Hz), 7,71 (t, 1H, Py_s, ³J = 8,0 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 61,8, 70,4, 70,5, 70,7, 70,8, 72,7, 74,0, 120,2, 137,6, 157,9.

Anal. : Calculé pour $C_{23}H_{41}NO_{10}$ 0,5 $C_4H_{10}O$: C = 56,80 % ; H = 8,77 % ; N = 2,65 % ;
Mesuré : C = 56,79 % ; H = 8,70 % ; N = 2,62 %.

2,6-bis(2-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxyméthyl)pyridine 37 :

Dans un bicol de 250 mL sec, la 2,6-bis(2-(2-(2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxyméthyl)pyridine **36** (2,37 g, 4,8 mmol, 1 éq.) est dissoute dans 100 mL de THF distillé. Sous argon, la triéthylamine fraîchement distillée (2,3 mL, 16 mmol, 3,4 éq.) et le chlorure de mésyle (1,1 mL, 15 mmol, 3 éq.) sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 5 heures. Après évaporation du solvant, le solide blanc est redissous dans CH_2Cl_2 (100 mL), lavé avec de l'eau (3x75 mL) et une solution à 5 % de $NaHCO_3$ (3x75 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée pour donner quantitativement le produit désiré (3,11 g) sous forme d'huile jaune.



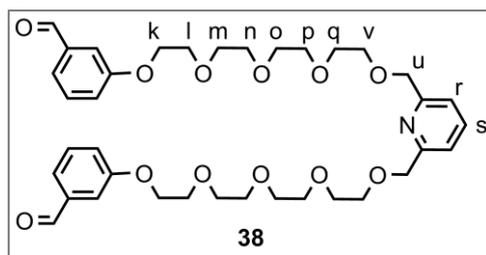
1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) : 3,06 (s, 6H, CH_3), 3,62-3,77 (m, 28H, OCH_2_{v-l}), 4,36 (m, 4H, OCH_2_k), 4,68 (s, 4H, OCH_2_u), 7,39 (d, 2H, Py_r , $^3J = 8,0$ Hz), 7,73 (t, 1H, Py_s , $^3J = 8,0$ Hz).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) : 37,9, 69,1, 69,4, 70,4, 70,7, 70,8, 73,9, 120,3, 137,8, 157,8.

Anal. : Calculé pour $C_{25}H_{45}NO_{14}S_2$: C = 46,36 % ; H = 7,00 % ; N = 2,16 % ; Mesuré :
C = 46,35 % ; H = 6,87 % ; N = 2,05 %.

2,6-bis(3-(2-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)benzaldéhyde)pyridine 38 :

Dans un bicol de 500 mL, le 3-hydroxybenzaldéhyde (2,35 g, 19 mmol, 4 éq.) est dissous dans 200 mL d'acétonitrile sec. Le carbonate de potassium (2,65 g, 19 mmol, 4 éq.) est ajouté et le milieu réactionnel est agité, sous argon, à température ambiante pendant 2 heures. Une solution de 2,6-bis(2-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxyméthyl)pyridine **37** (3,11 g, 4,8 mmol, 1 éq.) dans 100 mL d'acétonitrile sec est ajoutée *via canule* et une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le résidu huileux est redissous dans CH_2Cl_2 (300 mL), lavé à l'eau (2x150 mL) puis avec successivement avec des solutions de $NaOH$ (0,1 M, 150 mL), HCl (0,1 M, 150 mL) et $NaCl$ saturée (150 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée pour donner le produit désiré (3,22 g, 96 %) sous forme d'huile brune.

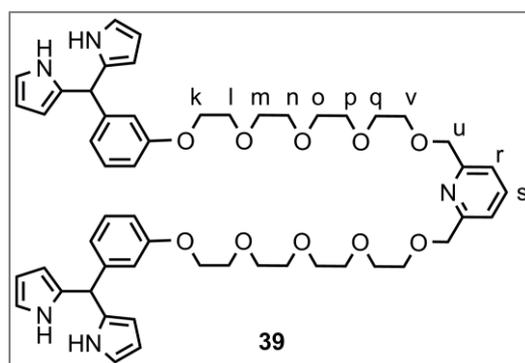


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 3,65-3,75 (m, 24H, $\text{OCH}_2_{\text{v-m}}$), 3,87 (m, 4H, OCH_2_{l}), 4,18 (m, 4H, OCH_2_{k}), 4,67 (s, 4H, OCH_2_{u}), 7,19 (m, 2H, Ar), 7,35-7,44 (m, 8H, Ar, Py_r), 7,69 (t, 1H, Py_s , $^3J = 8,0$ Hz), 9,95 (s, 2H, CHO).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 67,9, 69,7, 70,4, 70,7, 70,8, 71,0, 74,0, 113,1, 120,1, 122,2, 123,7, 130,2, 137,9, 157,9, 159,5, 192,2.

2,6-bis(3-(2-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)phényldipyrro-méthane)pyridine 39 :

Dans un bicol de 50 mL, le composé **38** (2,88 g, 4,4 mmol, 1 éq.) et le pyrrole (15 mL, 220 mmol, 50 éq.) sont dégazés sous argon à l'abri de la lumière pendant 15 min, puis le TFA (130 μL , 0,4 mmol, 0,1 éq.) est ajouté et le mélange est agité à température ambiante pendant 40 min. L'excès de pyrrole est évaporé sous vide et le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3 , éther de pétrole/ AcOEt 1/1 à 0/1) pour donner le composé **39** (2,7 g, 66 %) sous forme d'huile brune.

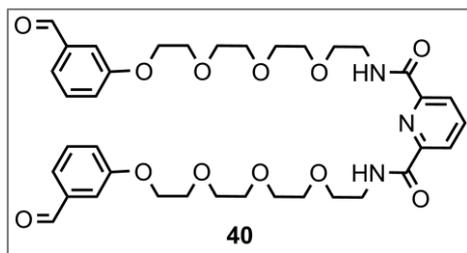


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 3,65 (m, 24H, $\text{OCH}_2_{\text{v-m}}$), 3,79 (m, 4H, OCH_2_{l}), 4,03 (m, 4H, OCH_2_{k}), 4,62 (s, 4H, OCH_2_{u}), 5,41 (s, 2H, CH), 5,90 (m, 4H, pyr.), 6,12 (q, 4H, pyr., $^3J = 3,0$ Hz), 6,66 (m, 4H, pyr.), 6,77 (m, 6H, Ar), 7,18 (dd, 2H, Ar, $^3J = 9,0$ Hz, $^3J = 7,5$ Hz), 7,35 (d, 2H, Py_r , $^3J = 7,5$ Hz), 7,69 (t, 1H, Py_s , $^3J = 7,5$ Hz), 8,15 (br, 4H, NH).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 44,1, 67,4, 69,9, 70,4, 70,6, 70,8, 70,9, 107,2, 108,4, 112,9, 115,2, 117,3, 120,3, 121,2, 129,7, 132,5, 143,9, 157,7, 159,1.

Am⁴(CHO)₂ 40 :

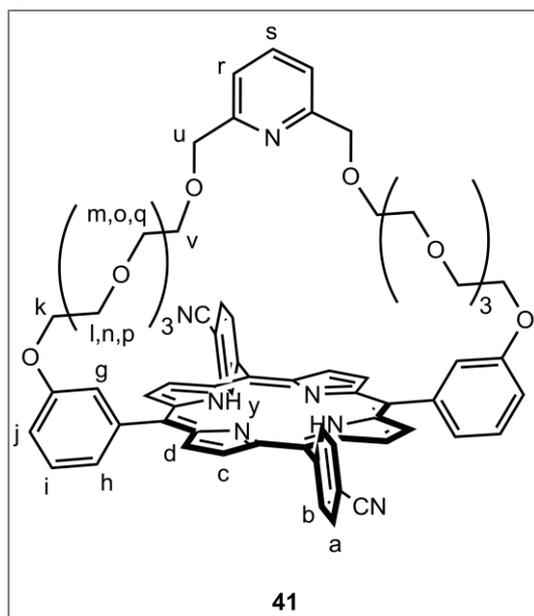
Produit synthétisé au laboratoire selon la procédure décrite dans le chapitre II.

**V.2.7 Synthèse des porphyrines coiffées***Mésopy⁴CN₂H₂ 41 :*

Ce composé a été obtenu par deux stratégies différentes (stratégie A : en partant de l'anse aldéhyde **38**, stratégie B : en partant de l'anse bis(dipyrrométhane) **39**).

Stratégie A. Dans un bicol de 500 mL, le 5-(4-cyanophényl)dipyrrométhane **1** (371 mg, 1,5 mmol, 1 éq.), le 5-(4-pyridine)dipyrrométhane **4** (335 mg, 1,5 mmol, 1 éq.) et la 2,6-bis(3-(2-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)benzaldéhyde)pyridine **38** (1,05 g, 1,5 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 200 mL d'un mélange CH₂Cl₂/EtOH (95/5). La solution est dégazée sous argon pendant 30 min puis le TFA (335 µL, 4,5 mmol, 3 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité sous argon, à température ambiante pendant 5 jours. La triéthylamine (840 µL, 6 mmol, 4 éq.) est ajoutée pour neutraliser le TFA. Puis, une solution de DDQ (511 mg, 2,3 mmol, 1,5 éq.) dans 50 mL de THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 1/0 à 98/2) pour obtenir le produit désiré (34 mg, 2 %) sous forme d'un solide violet.

Stratégie B. Dans un bicol de 100 mL, le composé **39** (900 mg, 970 µmol, 1 éq.) et le 4-cyanobenzaldéhyde (253 mg, 1,9 mmol, 2 éq.) sont dissous dans 25 mL d'un mélange CH₂Cl₂/EtOH (4/1). La solution est dégazée sous argon pendant 15 min puis le TFA (215 µL, 2,9 mmol, 3 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité sous argon, à température ambiante pendant 20 heures. La triéthylamine (540 µL, 3,9 mmol, 4 éq.) est ajoutée pour neutraliser le TFA. Puis, une solution de DDQ (330 mg, 1,5 mmol, 1,5 éq.) dans 10 mL de THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 1/0 à 97/3) pour obtenir le produit désiré (15 mg, 1 %) sous forme d'un solide violet.



$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ (ppm) : -2,94 (s, 2H, NH), 2,88 (m, 4H, OCH_2_v), 3,00 (m, 4H, OCH_2_q), 3,14 (m, 4H, OCH_2_p), 3,34 (m, 4H, OCH_2_o), 3,51 (m, 4H, OCH_2_n), 3,57 (s, 4H, OCH_2_u), 3,64 (m, 4H, OCH_2_m), 3,89 (m, 4H, OCH_2_l), 4,31 (m, 4H, OCH_2_k), 6,15 (d, 2H, Py_r , $^3J = 7,5$ Hz), 6,46 (t, 1H, Py_s , $^3J = 7,5$ Hz), 7,36 (dd, 2H, Ar_j , $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 7,69 (t, 2H, Ar_i , $^3J = 8,0$ Hz), 7,76 (m, 2H, Ar_g), 7,88 (d, 2H, Ar_h , $^3J = 7,5$ Hz), 8,08 (d, 4H, Ar_a , $^3J = 8,5$ Hz), 8,33 (m, 4H, Ar_b), 8,76 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3J = 4,5$ Hz), 8,94 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3J = 4,5$ Hz).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ (ppm) : 68,0, 69,7, 69,9, 70,0, 70,4, 70,5, 70,7, 71,0, 73,3, 112,0, 114,5, 119,1, 119,2, 120,7, 122,2, 127,7, 128,0, 130,7, 131,1, 132,3, 135,4, 136,3, 143,1, 147,0, 157,1, 157,7.

MS (ESI) pour $\text{C}_{69}\text{H}_{65}\text{N}_7\text{O}_{10}$: 1152,30 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{Na}^+$) : calculée = 1174,469 ; mesurée = 1174,497.

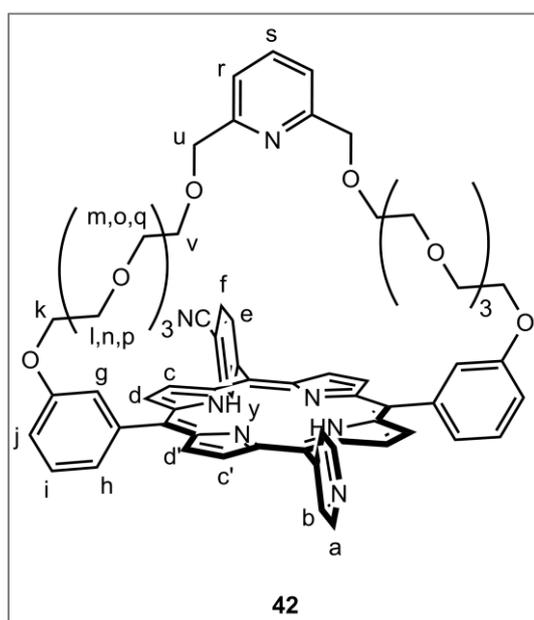
Mésopy⁴CNPyH₂ 42 :

Ce composé a été obtenu par deux stratégies différentes (stratégie A : en partant de l'anse aldéhyde **38**, stratégie B : en partant de l'anse bis(dipyrrométhane) **39**).

Stratégie A. Dans un bicol de 500 mL, le 5-(4-cyanophényl)dipyrrométhane **1** (371 mg, 1,5 mmol, 1 éq.), le 5-(4-pyridine)dipyrrométhane **4** (335 mg, 1,5 mmol, 1 éq.) et la 2,6-bis(3-(2-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)éthoxy)benzaldéhydepyridine **38** (1,05 g, 1,5 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 200 mL d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (95/5). La solution est dégazée sous argon pendant 30 min puis le TFA (335 μL , 4,5 mmol, 3 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité sous argon, à température ambiante pendant 5 jours. La triéthylamine (840 μL , 6 mmol, 4 éq.) est ajoutée pour neutraliser le TFA. Puis, une solution de DDQ (511 mg, 2,3 mmol, 1,5 éq.) dans 50 mL de THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit

brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1/0 à 95/5) pour obtenir le produit désiré (24 mg, 1 %) sous forme d'un solide violet.

Stratégie B. Dans un bicol de 100 mL, le composé **39** (1,5 g, 1,6 mmol, 1 éq.), le 4-cyanobenzaldéhyde (211 mg, 1,6 mmol, 1 éq.) et le 4-pyridinecarboxaldéhyde (150 μL , 1,6 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 40 mL d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (4/1). La solution est dégazée sous argon pendant 15 min puis le TFA (360 μL , 4,8 mmol, 3 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité sous argon, à température ambiante pendant 20 heures. La triéthylamine (900 μL , 6,4 mmol, 4 éq.) est ajoutée pour neutraliser le TFA. Puis, une solution de DDQ (550 mg, 2,4 mmol, 1,5 éq.) dans 20 mL de THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1/0 à 95/5) pour obtenir le produit désiré (30 mg, 2 %) sous forme d'un solide violet.



^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ (ppm) : -2,94 (s, 2H, NH), 2,87 (m, 4H, OCH_2_v), 3,00 (m, 4H, OCH_2_q), 3,13 (m, 4H, OCH_2_p), 3,34 (m, 4H, OCH_2_o), 3,51 (m, 4H, OCH_2_n), 3,57 (s, 4H, OCH_2_u), 3,64 (m, 4H, OCH_2_m), 3,89 (m, 4H, OCH_2_l), 4,31 (m, 4H, OCH_2_k), 6,16 (d, 2H, Py_r , $^3J = 7,5$ Hz), 6,47 (t, 1H, Py_s , $^3J = 7,5$ Hz), 7,36 (dd, 2H, Ar_j , $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz), 7,69 (t, 2H, Ar_i , $^3J = 8,0$ Hz), 7,76 (t, 2H, Ar_g , $^4J = 2,0$ Hz), 7,88 (d, 2H, Ar_h , $^3J = 7,5$ Hz), 8,08 (d, 2H, Ar_f , $^3J = 8,0$ Hz), 8,15 (m, 2H, Py_b), 8,34 (m, 2H, Ar_e), 8,77 (d, 2H, $\beta\text{-pyr.}c'$, $^3J = 5,0$ Hz), 8,83 (d, 2H, $\beta\text{-pyr.}c$, $^3J = 5,0$ Hz), 8,95 (m, 4H, $\beta\text{-pyr.}d, d'$), 8,99 (d, 2H, Py_a , $^3J = 5,0$ Hz).

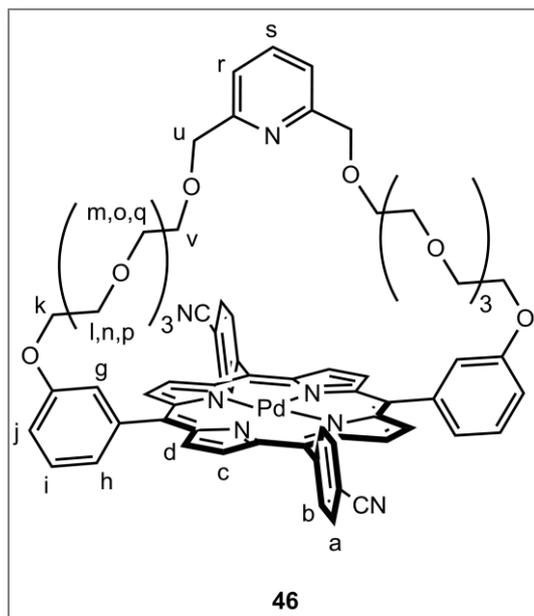
^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ (ppm) : 68,1, 69,8, 69,9, 70,0, 70,4, 70,6, 70,7, 71,1, 73,3, 112,2, 114,4, 118,9, 119,2, 120,8, 121,9, 127,5, 127,8, 129,3, 130,6, 130,7, 130,8, 131,8, 135,3, 136,0, 147,3, 148,2, 150,1, 157,1, 157,6.

MS (ESI) pour $\text{C}_{67}\text{H}_{65}\text{N}_7\text{O}_{10}$: 1128,27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{Na}^+$) : calculée = 1150,469 ; mesurée = 1150,481.

MésoPy⁴CN₂Pd 46 :

Dans un ballon de 50 mL, le composé **41** (8,8 mg, 7,6 μmol , 1 eq.) est dissous dans 20 mL d'un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5), l'acétate de palladium (2,6 mg, 11,4 μmol , 1,5 eq.) en solution dans 5 mL de CHCl_3 est ajouté. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux, sous argon, pendant 16 heures, évaporé et purifié par chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 1/0 à 95/5) pour obtenir le produit désiré (6,3 mg, 66 %) sous forme de solide orange.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane contenant le produit.



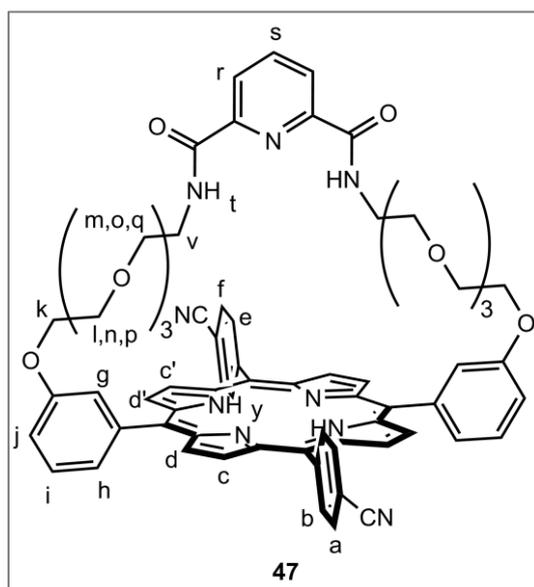
^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ (ppm) : 2,92 (m, 4H, OCH_2), 3,07 (m, 4H, OCH_2), 3,20 (m, 4H, OCH_2), 3,37 (m, 4H, OCH_2), 3,53 (m, 8H, OCH_2), 3,65 (m, 4H, OCH_2), 3,89 (m, 4H, OCH_2), 4,30 (m, 4H, OCH_2), 6,18 (d, 2H, Py_r , $^3\text{J} = 7,5$ Hz), 6,52 (t, 1H, Py_s , $^3\text{J} = 7,5$ Hz), 7,35 (dd, 2H, Ar_j , $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,68 (m, 4H, $\text{Ar}_{g,i}$), 7,82 (d, 2H, Ar_h , $^3\text{J} = 7,5$ Hz), 8,07 (m, 4H, Ar_a), 8,26 (m, 2H, Ar_b), 8,32 (m, 2H, Ar_b), 8,72 (d, 4H, $\beta\text{-pyr.}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 8,91 (d, 4H, $\beta\text{-pyr.}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm) : 68,0, 69,7, 69,8, 70,0, 70,3, 70,5, 70,7, 70,9, 73,2, 111,5, 114,9, 118,5, 119,2, 119,2, 121,2, 121,5, 127,6, 128,0, 130,8, 130,9, 132,2, 134,7, 136,6, 140,8, 141,0, 142,2, 146,2, 156,5, 157,1.

MS (ESI) pour $\text{C}_{69}\text{H}_{63}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Pd}$: 1255,37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{Na}^+$) : calculée = 1278,359 ; mesurée = 1278,358.

MésAm⁴CN₂H₂ 47 :

Dans un bicol de 250 mL, le composé **40** (650 mg, 896 μmol , 1 eq.) et le 5-(4-cyanophényl) dipyrrométhane **1** (443 mg, 1,8 mmol, 2 eq.) sont dissous sous argon dans 100 mL d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (95/5). Puis, à l'abri de la lumière, le TFA (200 μL , 2,7 mmol, 3 eq.) est ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 jours. Puis il est alors neutralisé avec de la triéthylamine, puis une solution de DDQ (610 mg, 2,7 mmol, 3 eq.) dans 20 mL de THF est ajoutée et le milieu réactionnel est agité pendant 16 heures. Le produit brut est alors purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 1/0 à 95/5) pour obtenir le produit désiré (100 mg, 9 %) sous forme de poudre violette.



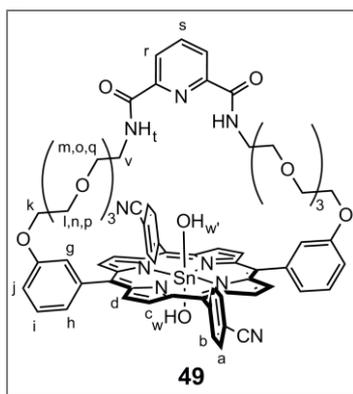
IR (ATR, cm^{-1}) : 2228 (CN), 1674 (CO amide).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 418 (5,6), 516 (4,3), 550 (3,9), 589 (3,8), 646 (3,6).

^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ (ppm) : -2,92 (br, 2H, NH), 2,29 (m, 4H, OCH_2p), 2,48 (t, 4H, OCH_2q , $^3\text{J} = 6,0$ Hz), 2,69 (m, 4H, OCH_2o), 2,73 (q, 4H, NCH_2v , $^3\text{J} = 6,0$ Hz), 3,18 (m, 4H, OCH_2n), 3,44 (m, OCH_2m), 3,76 (m, 4H, OCH_2l), 4,31 (m, 4H, OCH_2k), 7,16 (m, 2H, NH_l), 7,35 (dd, 2H, Ar_j , $^3\text{J} = 8,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz), 7,45 (m, 1H, Py_s), 7,70 (t, 2H, Ar_i , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,75 (d, 2H, Py_r , $^3\text{J} = 8,0$ Hz), 7,81 (br, 2H, Ar_g), 7,98 (d, 2H, Ar_h , $^3\text{J} = 7,5$ Hz), 8,08 (m, 4H, Ar_a), 8,28 (m, 2H, Ar_b), 8,45 (m, 2H, Ar_b), 8,78 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_\text{c}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz), 8,95 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_\text{d}$, $^3\text{J} = 5,0$ Hz).

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ (ppm) : 38,5, 68,4, 68,7, 69,2, 69,9, 70,2, 70,3, 70,9, 115,3, 122,6, 124,2, 127,3, 128,0, 131,1, 132,3, 135,4, 138,4, 148,5, 157,9, 163,2.

MS (MALDI-TOF) pour $\text{C}_{69}\text{H}_{63}\text{N}_9\text{O}_{10}$: 1178,29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{H}^+$) : calculée = 1178,478 ; mesurée = 1178,481.



IR (ATR, cm^{-1}) : 2229 (CN), 1673 (CO amide).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)) : 430 (5,6), 560 (4,2), 600 (3,9).

^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 600 MHz) δ (ppm) : -7,51 (br, 1H, OH_w), -6,49 (br, 1H, $\text{OH}_{w'}$), 1,67 (q, 4H, NCH_2_v , $^3J = 6,5$ Hz), 2,34 (t, 4H, OCH_2_q , $^3J = 7,0$ Hz), 2,96 (m, 4H, OCH_2_p), 3,28 (m, 4H, OCH_2_o), 3,54 (m, 4H, OCH_2_n), 3,72 (m, OCH_2_m), 4,00 (m, 4H, OCH_2_l), 4,56 (m, 4H, OCH_2_k), 5,87 (t, 2H, NH_t , $^3J = 6,0$ Hz), 7,43 (dd, 2H, Ar_j , $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 2,5$ Hz), 7,67 (t, 1H, Py_s , $^3J = 7,5$ Hz), 7,69 (t, 2H, Ar_i , $^3J = 8,0$ Hz), 7,75 (d, 2H, Py_r , $^3J = 7,5$ Hz), 7,77 (d, 2H, Ar_h , $^3J = 7,5$ Hz), 8,10 (dd, 2H, Ar_a , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,18 (dd, 2H, Ar_a , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,19 (br, 2H, Ar_g), 8,30 (dd, 2H, Ar_b , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,51 (dd, 2H, Ar_b , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,96 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3J = 4,5$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 15,0$ Hz), 9,20 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 15,0$ Hz).

^1H -RMN (DMSO, 600 MHz) δ (ppm) : -6,21 (br, 1H, OH), -5,21 (br, 1H, OH), 1,98 (q, 4H, NCH_2_v , $^3J = 6,5$ Hz), OCH_2_q sous le pic du DMSO, 3,07 (m, 4H, OCH_2_p), OCH_2_o sous le pic de l'eau, 3,46 (m, 4H, OCH_2_n), 3,63 (m, OCH_2_m), 3,90 (m, 4H, OCH_2_l), 4,46 (m, 4H, OCH_2_k), 7,09 (t, 2H, NH_t , $^3J = 6,0$ Hz), 7,47 (dd, 2H, Ar_j , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 7,75 (t, 2H, Ar_i , $^3J = 8,0$ Hz), 7,78 (m, 4H, Py_r , Ar_h), 7,87 (t, 1H, Py_s , $^3J = 7,5$ Hz), 7,99 (br, 2H, Ar_g), 8,31 (dd, 2H, Ar_a , $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,36 (m, 4H, Ar_a , Ar_b), 8,48 (dd, 2H, Ar_b , $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz), 8,93 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_c$, $^3J = 4,5$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 13,5$ Hz), 9,05 (d, 4H, $\beta\text{-pyr}_d$, $^3J = 5,0$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 13,5$ Hz).

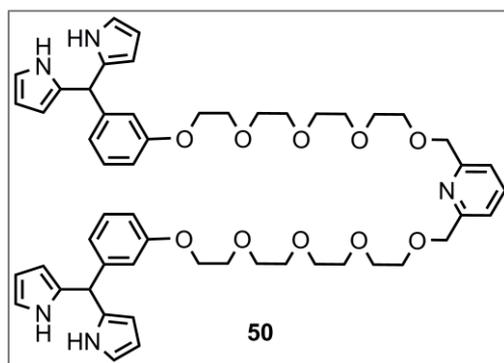
^{13}C -RMN (CD_2Cl_2 , 150 MHz) δ (ppm) : 37,4, 68,4, 68,8, 69,8, 70,0, 70,7, 70,8, 71,4, 112,8, 115,8, 119,2, 119,7, 122,5, 122,9, 123,8, 128,3, 128,8, 131,2, 131,4, 132,3, 133,9, 135,7, 136,3, 138,2, 142,1, 146,0, 146,5, 147,0, 148,2, 158,3, 163,3.

MS (ESI) pour $\text{C}_{69}\text{H}_{63}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Sn}$: 1129,00 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($\text{M}+\text{H}^+$) : calculée = 1330,371 ; mesurée = 1130,289.

*Am*⁴bisdipyrrométhane 50

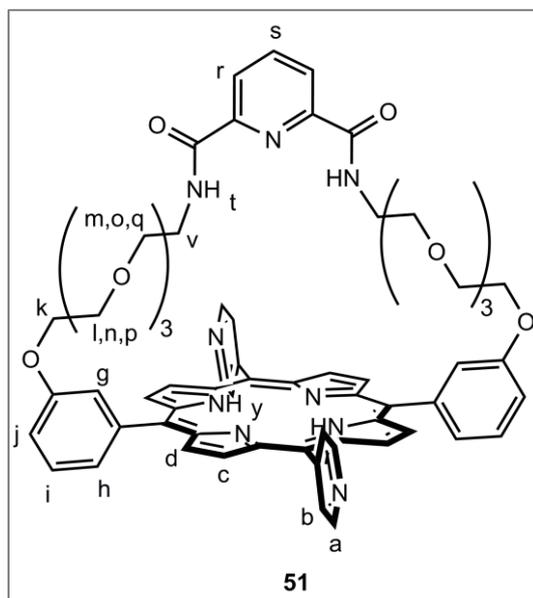
Dans un ballon de 10 mL, le composé **40** (320 mg, 440 μmol , 1 éq.), le pyrrole (1,5 mL, 22 mmol, 50 éq.) et le TFA (7 μL , 88 μmol , 0,2 éq.) sont mis à réagir à température ambiante, à l'abri de la lumière et sous argon pendant 10 min. Le pyrrole est évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 1/0 à 98/2) pour donner le produit

désiré (120 mg, 28 %) sous forme de solide blanc. Ce produit étant très instable, il a été utilisé directement pour l'étape suivante de formation de la porphyrine.



Més o Am⁴Py₂H₂ **51** :

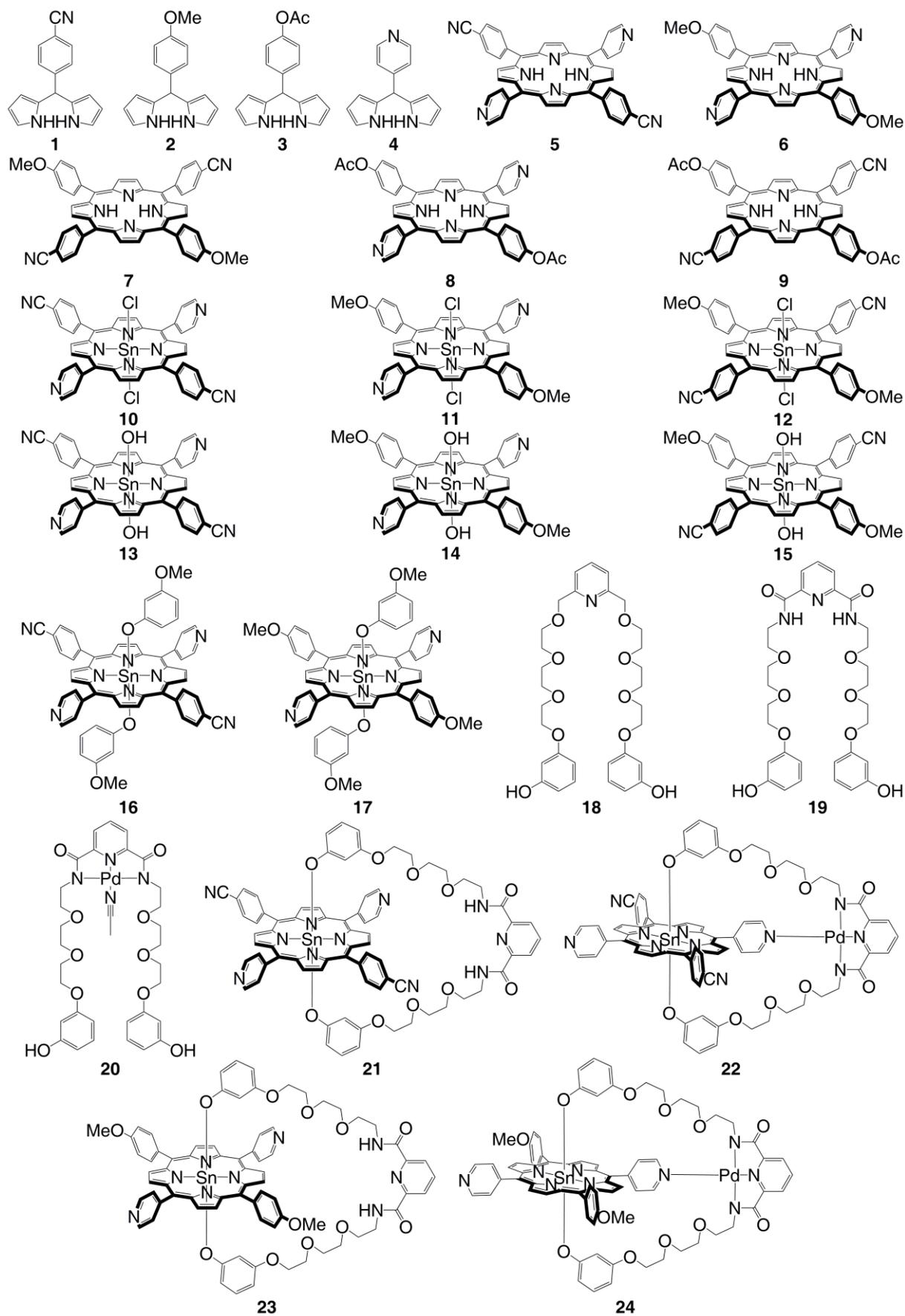
Dans un bicol de 100 mL, le composé **50** (120 mg, 125 μ mol, 1 éq.) est dissous dans 40 mL d'un mélange CH₂Cl₂/EtOH (4/1), le 4-pyridinecarboxaldéhyde (24 μ L, 250 μ mol, 2 éq.) est ajouté et le milieu réactionnel est dégazé sous argon pendant 10 min. Puis, à l'abri de la lumière, le TFA (28 μ L, 375 μ mol, 3 éq.) est ajouté et le mélange est agité à température ambiante pendant 64 heures. Après neutralisation du milieu réactionnel par la triéthylamine, une solution de DDQ (42 mg, 188 μ mol, 1,5 éq.) dans 30 mL de THF est ajoutée et le mélange est agité à température ambiante pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeOH 1/0 à 98/2) pour obtenir le produit désiré (10 mg, 7 %) sous forme d'un solide violet.

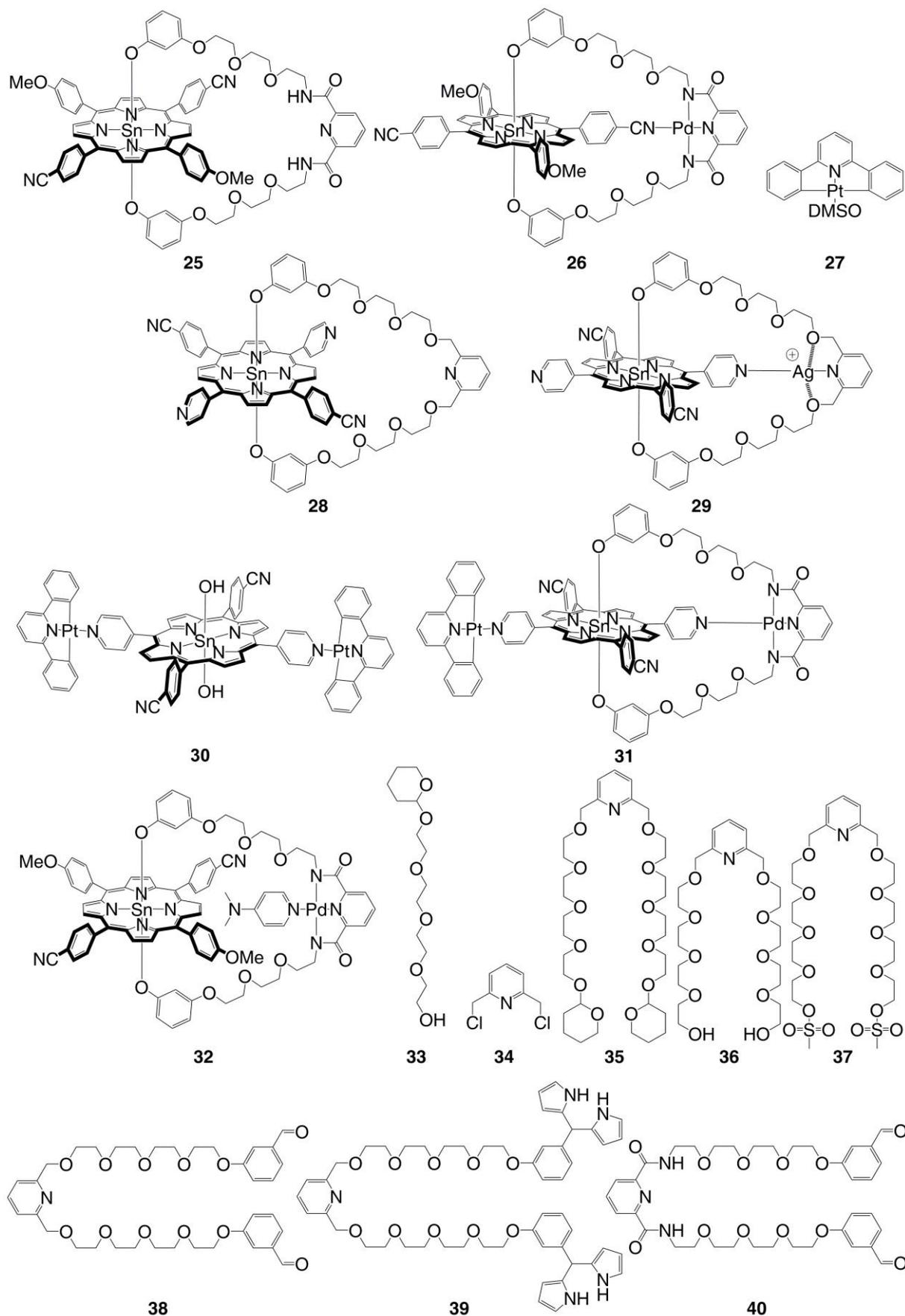


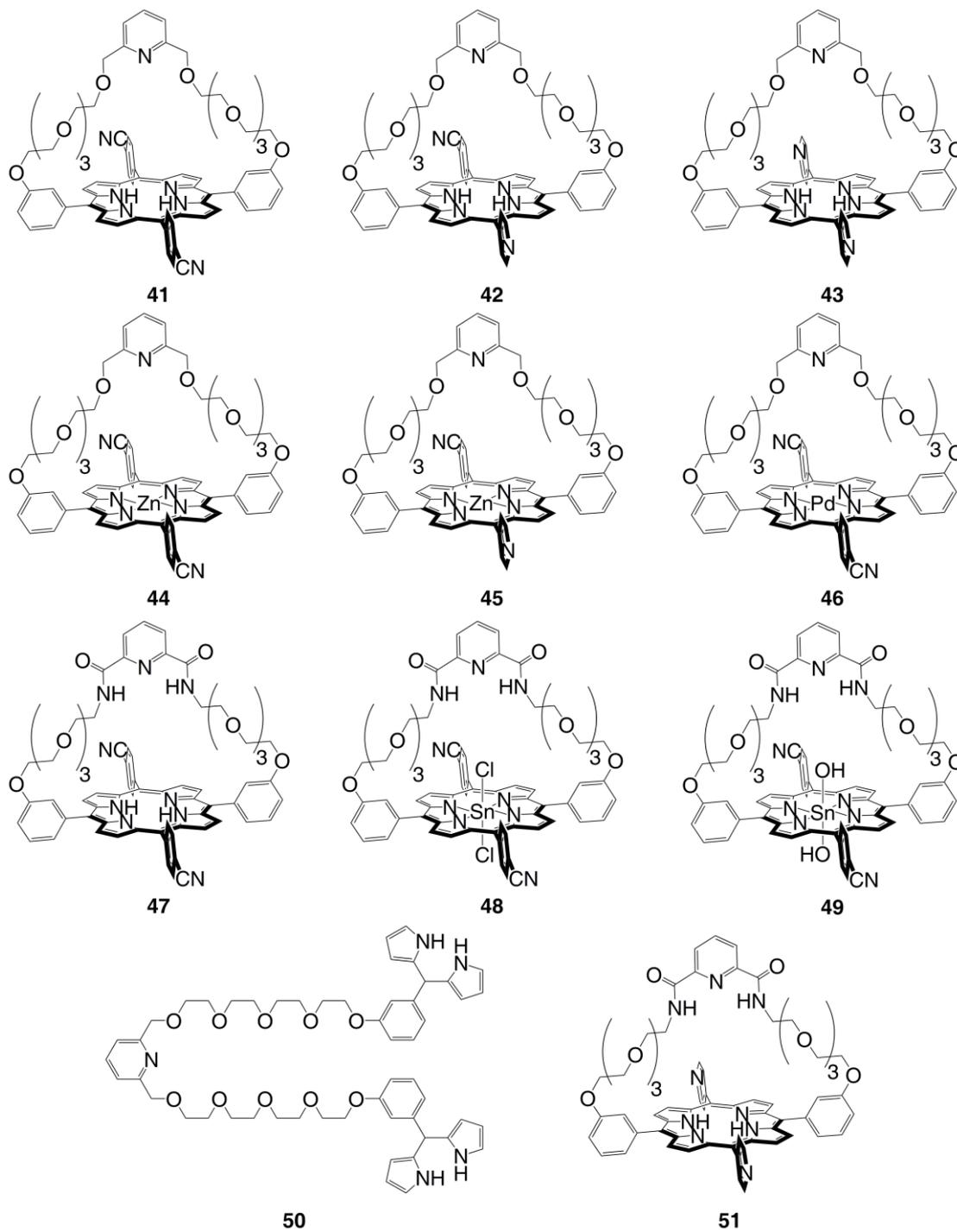
¹H-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) : -2,95 (br, 2H, NH), 2,43 (m, 4H, OCH₂), 2,60 (t, 4H, OCH₂, ³J = 6,0 Hz), 2,79 (m, 4H, OCH₂), 2,82 (q, 4H, NCH₂_v), 3,23 (m, 4H, OCH₂), 3,47 (m, 4H, OCH₂), 3,78 (m, 4H, OCH₂), 4,33 (m, 4H, OCH₂), 7,35 (dd, 2H, Ar_j, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 2,5 Hz), 7,46 (m, 2H, NH_t), 7,50 (t, 1H, Py_s, ³J = 7,5 Hz), 7,69 (t, 2H, Ar_i, ³J = 8,0 Hz), 7,80 (d, 2H, Py_r, ³J = 7,5 Hz), 7,84 (br, 2H, Ar_g), 7,96 (d, 2H, Ar_h, ³J = 7,5 Hz), 8,10-8,26 (m, 4H, Py_b), 8,84 (d, 4H, β -pyr., ³J = 5,0 Hz), 8,97 (d, 2H, β -pyr., ³J = 5,0 Hz), 9,00 (d, 2H, β -pyr., ³J = 5,0 Hz), 9,05 (m, 4H, Py_a).

MS (ESI) pour $C_{65}H_{63}N_9O_{10}$: $1130,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. m/z ($M+H^+$) : calculée = 1130,477 ; mesurée = 1130,495.

V.3 Récapitulatif des produits synthétisés







Données cristallographiques

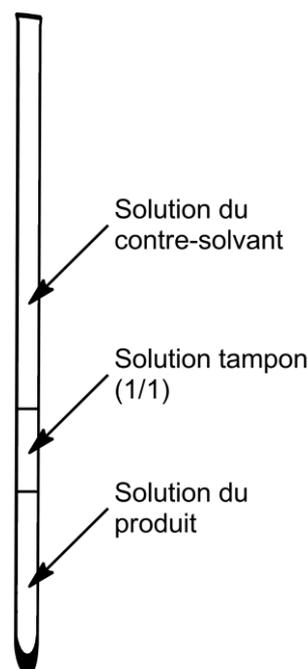
VI.1 Conditions de cristallisation

Les différentes structures à l'état solide ont été déterminées à partir de monocristaux obtenus par diffusion lente dans des tubes de cristallisation. Ces tubes ont les dimensions suivantes :

- hauteur : 20 cm
- diamètre : 0,5 cm

Ces tubes sont alors remplis de la façon suivante :

- sur les 3 à 4 premiers centimètres le produit en solution dans du dichlorométhane, du chloroforme, du 1,2-dichloroéthane ou de l'acétonitrile
- sur les 2 centimètres suivant par une solution tampon contenant un mélange 1/1 du solvant et du contre-solvant
- enfin le reste du tube est complété par un contre-solvant (pentane, hexane, heptane ou cyclohexane pour les solvants chlorés, et diéthyléther pour l'acétonitrile).

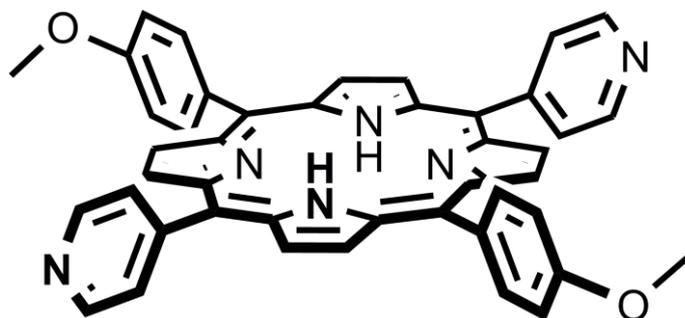


Les monocristaux ont été obtenus par diffusion lente du contre-solvant à température ambiante dans des tubes de cristallisation. Les tentatives de cristallisation par diffusion de vapeurs n'ont pas permis l'obtention de monocristaux exploitable pour la caractérisation par rayon X.

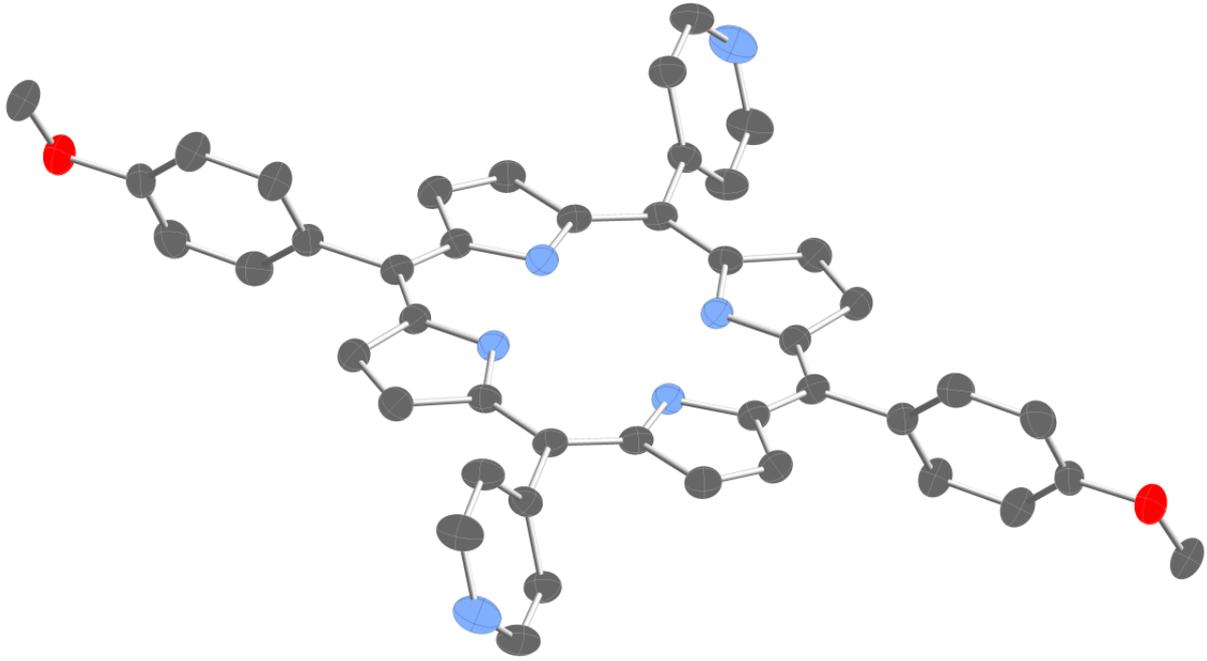
Comme évoqué précédemment, les structures RX ont été enregistrées au laboratoire sur un diffractomètre Bruker SMART CCD, radiation Mo-K α , à 173 K, résolues avec SHELXS-97 et affinées en utilisant SHELXL-97.

Données cristallographiques

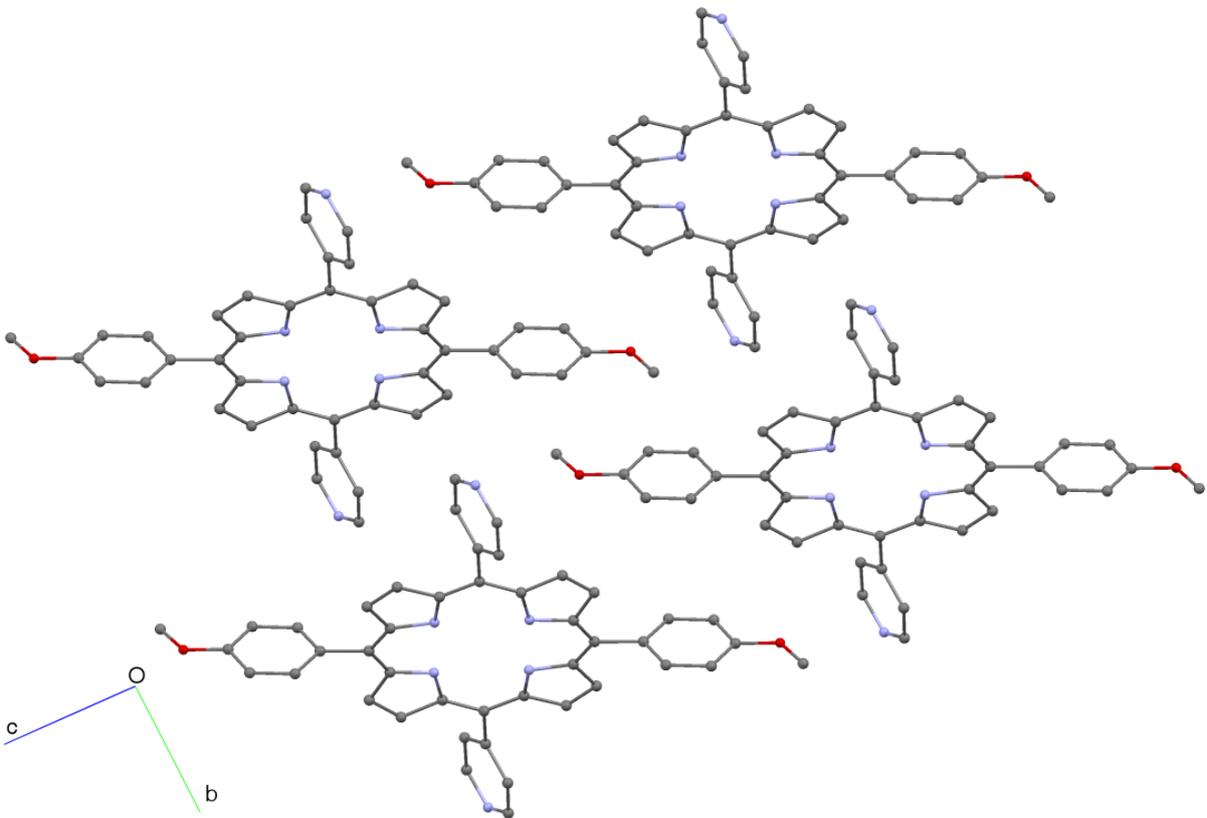
5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-méthoxyphényl)porphyrine 6 :



| | | |
|--|--|-------------------------------|
| Empirical formula | $C_{44}H_{32}N_6O_2$ | |
| Formula weight | 676.76 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | <i>P</i> -1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 6.3911(5)$ Å | $\alpha = 90.802(2)^\circ$ |
| | $b = 10.2208(7)$ Å | $\beta = 101.3810(10)^\circ$ |
| | $c = 13.4911(9)$ Å | $\gamma = 100.6400(10)^\circ$ |
| Volume | $847.92(10)$ Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.325 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.084 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 354 | |
| Crystal size | 0.09 x 0.06 x 0.05 mm ³ | |
| θ range for data collection | 3.08 to 26.37° | |
| Index ranges | $-7 \leq h \leq 7, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 16$ | |
| Reflections collected | 6549 | |
| Independent reflections | 3296 [R(int) = 0.0274] | |
| Completeness to $\theta = 26.37^\circ$ | 95.4 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9958 and 0.9925 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 3296 / 0 / 236 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.027 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0482, wR2 = 0.1054 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0704, wR2 = 0.1226 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.196 and -0.190 e.Å ⁻³ | |



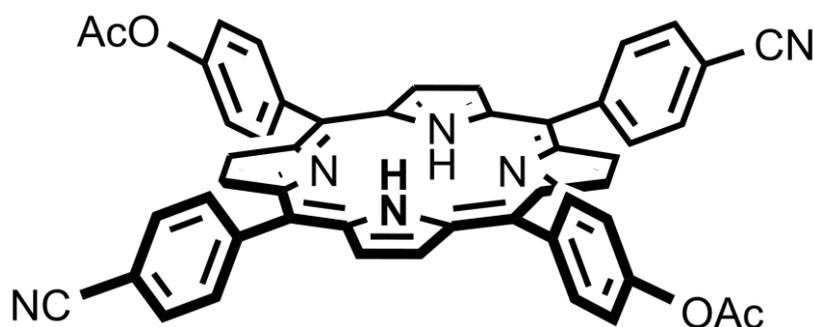
Représentation ORTEP



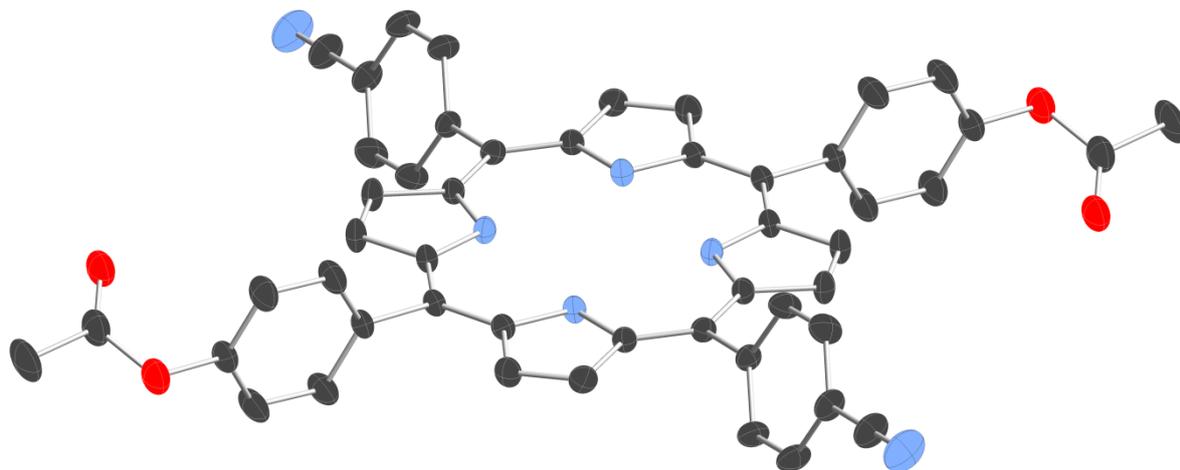
Organisation dans le cristal

Données cristallographiques

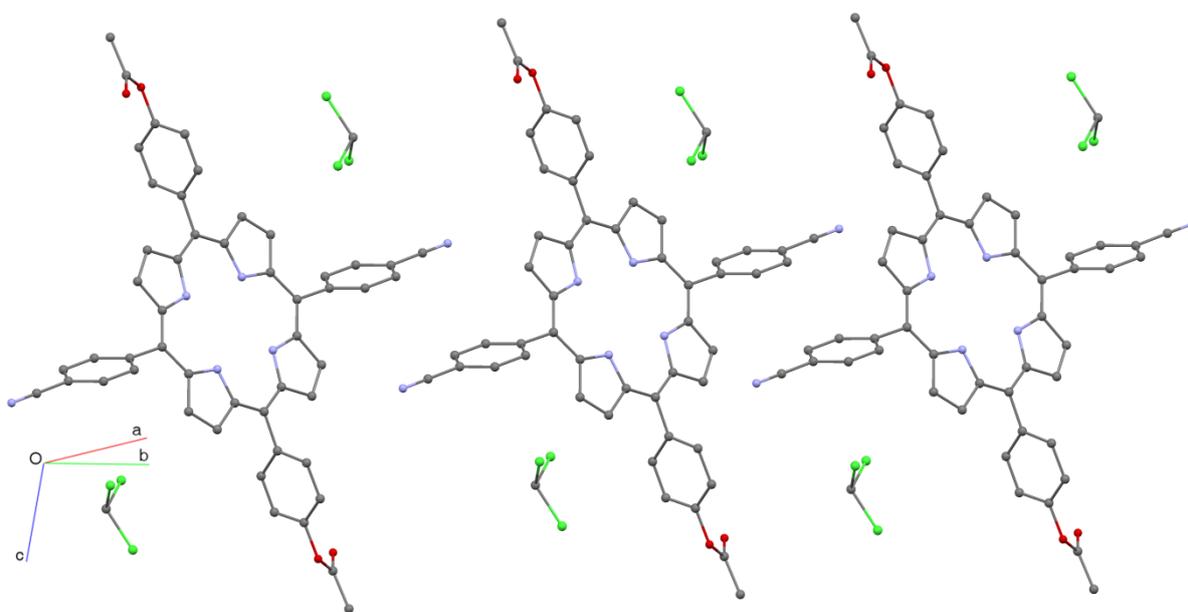
5,15-bis(4-cyanophényl)-10,20-bis(4-acétoxyphényl)porphyrine **9** :



| | | |
|--|---|----------------------------|
| Empirical formula | $C_{52}H_{34}Cl_6N_6O_4 = 'C_{50}H_{32}N_6O_4, 2(CHCl_3)'$ | |
| Formula weight | 1019.55 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | <i>P</i> -1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 6.5363(4)$ Å | $\alpha = 98.491(2)^\circ$ |
| | $b = 11.6743(8)$ Å | $\beta = 96.493(2)^\circ$ |
| | $c = 16.0887(10)$ Å | $\gamma = 92.016(2)^\circ$ |
| Volume | $1204.75(13)$ Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.405 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.410 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 522 | |
| Crystal size | 0.07 x 0.05 x 0.04 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.29 to 31.64° | |
| Index ranges | $-8 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$ | |
| Reflections collected | 10160 | |
| Independent reflections | 8012 [R(int) = 0.0154] | |
| Completeness to $\theta = 31.64^\circ$ | 98.0 % | |
| Absorption correction | None | |
| Max. and min. transmission | 0.9838 and 0.9719 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 8012 / 0 / 302 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.007 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0705, wR2 = 0.2007 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0939, wR2 = 0.2247 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.885 and -0.657 e.Å ⁻³ | |



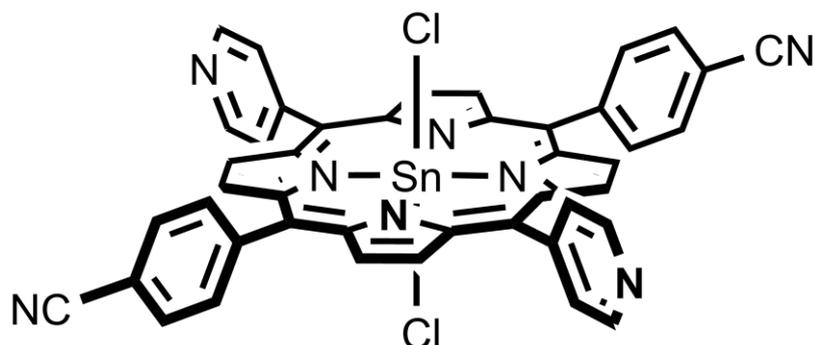
Représentation ORTEP



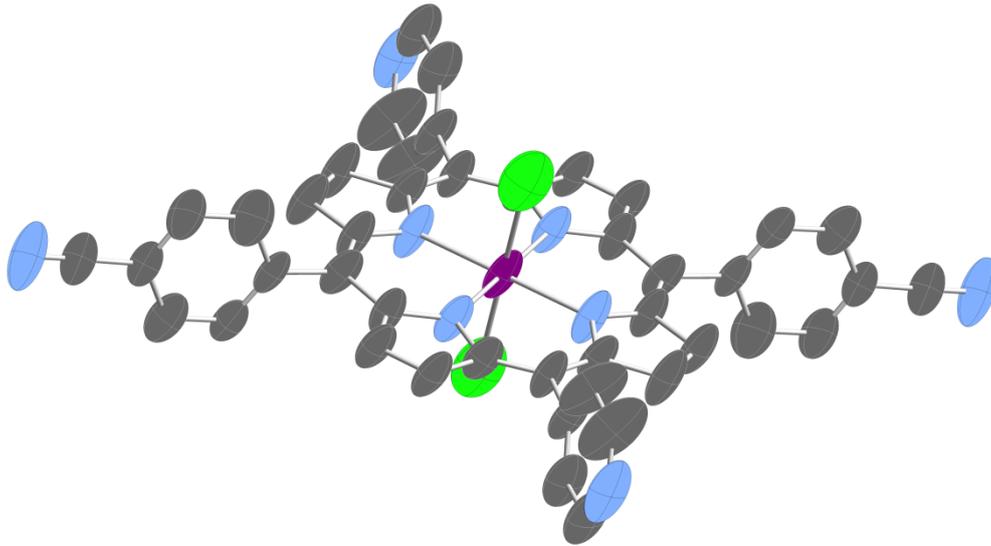
Organisation dans le cristal

Données cristallographiques

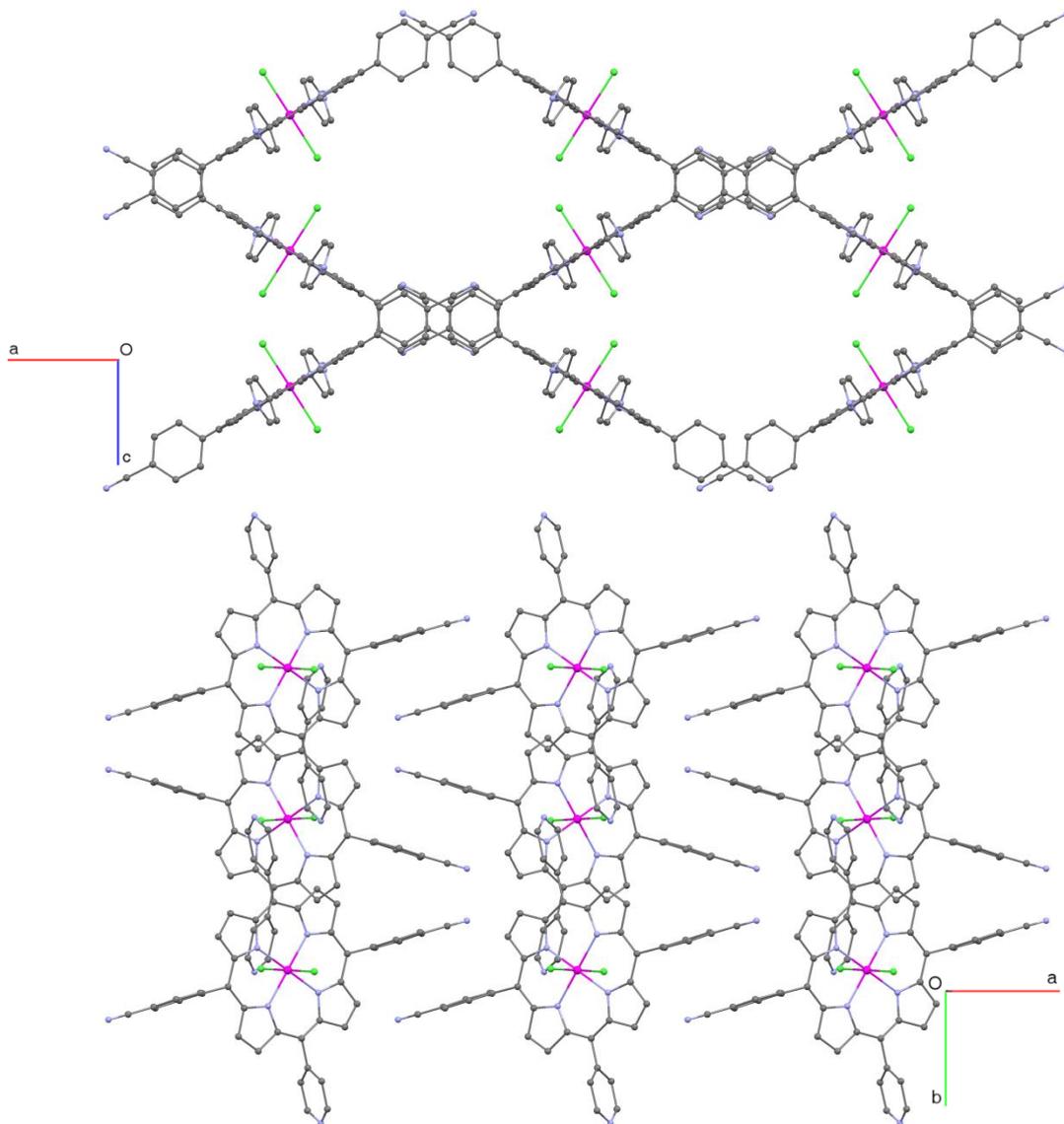
Trans-dichloro[5,15-bis(4-pyridyl)-10,20-bis(4-cyanophényl)porphyrinato]d'étain(IV) 10 :



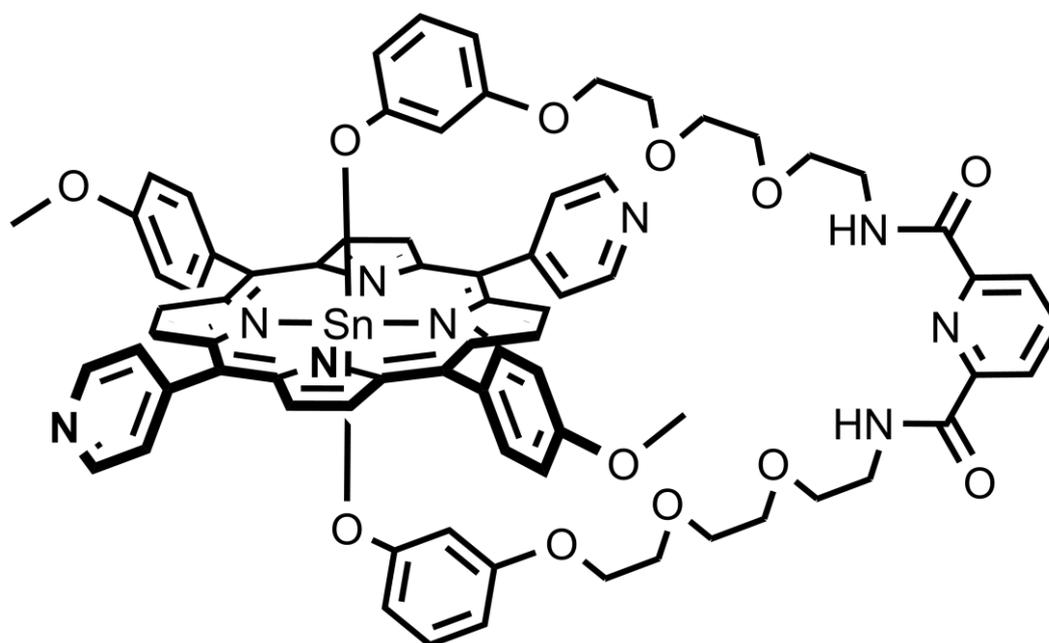
| | | |
|--|--|---------------------|
| Empirical formula | $C_{44}H_{24}Cl_2N_8Sn$ | |
| Formula weight | 854.30 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | <i>Pnna</i> | |
| Unit cell dimensions | $a = 28.3515(17)$ Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 14.9001(9)$ Å | $\beta = 90^\circ$ |
| | $c = 12.9781(8)$ Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | $5482.5(6)$ Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.035 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.594 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1712 | |
| Crystal size | 0.10 x 0.08 x 0.06 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.44 to 27.71° | |
| Index ranges | $0 \leq h \leq 36, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 16$ | |
| Reflections collected | 60675 | |
| Independent reflections | 6384 [R(int) = 0.0514] | |
| Completeness to $\theta = 27.71^\circ$ | 99.2 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9652 and 0.9430 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 6384 / 0 / 250 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.033 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0775, wR2 = 0.1938 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1372, wR2 = 0.2069 | |
| Largest diff. peak and hole | 1.499 and -0.594 e.Å ⁻³ | |



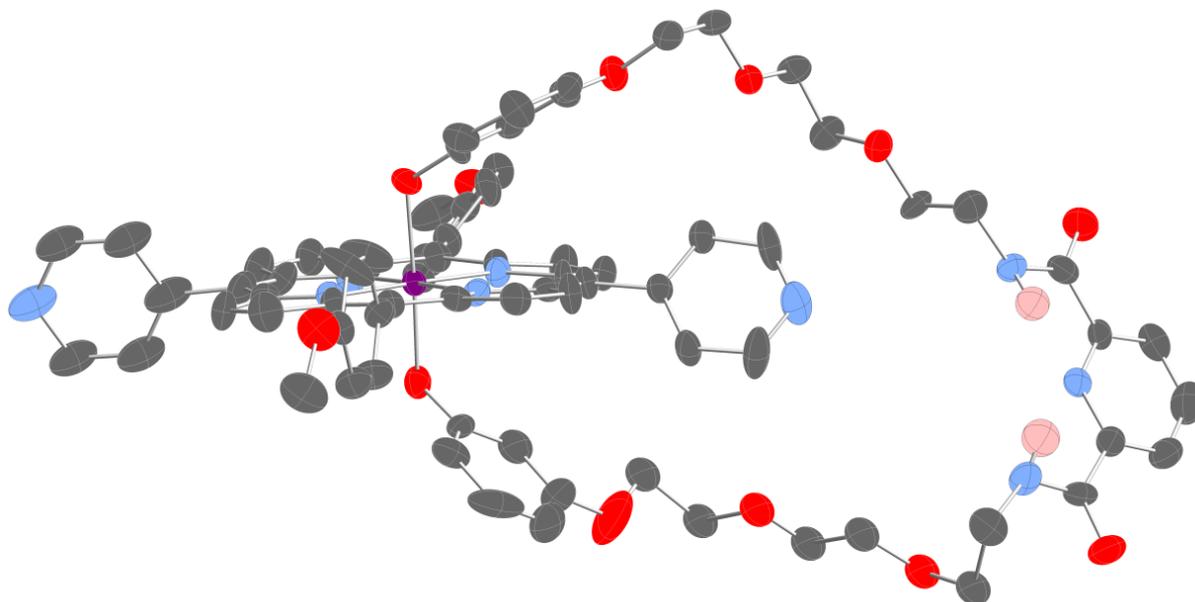
Représentation ORTEP



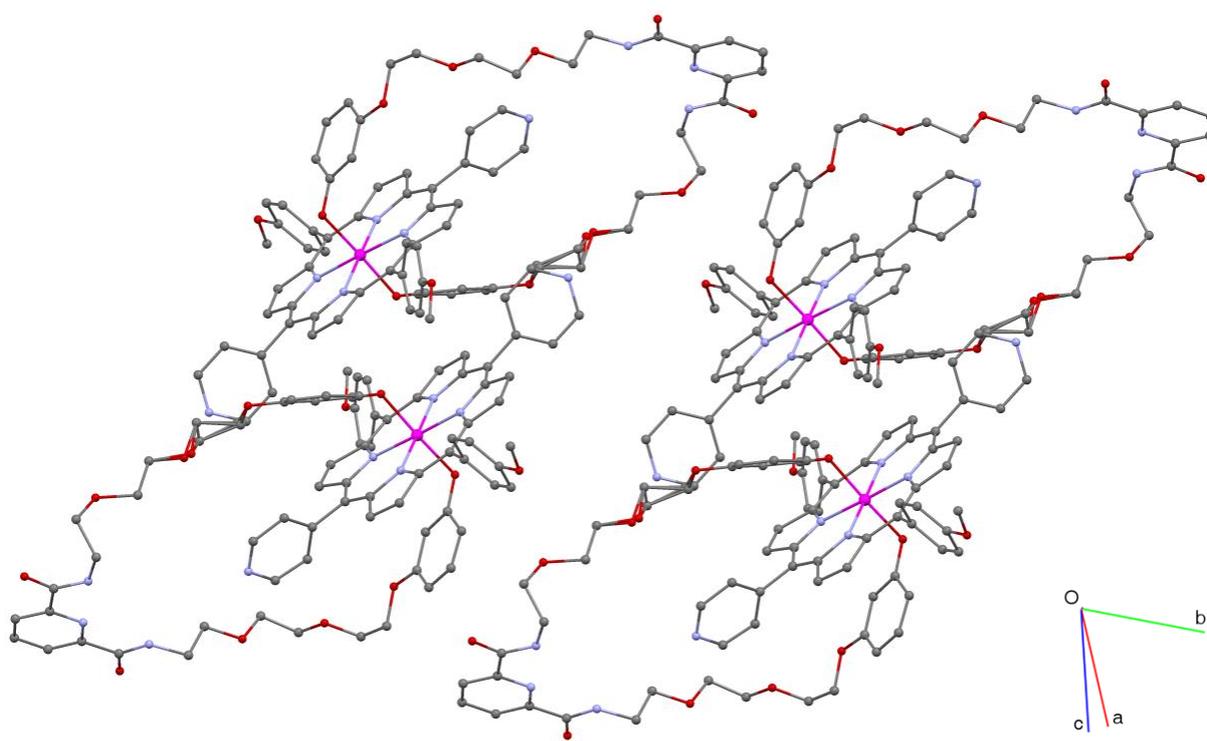
Organisation dans le cristal

Py₂OMe₂SnAmH₂ 23 :

| | | |
|-----------------------------------|---|----------------|
| Empirical formula | C ₇₅ H ₆₇ N ₉ O ₁₂ Sn | |
| Formula weight | 1399.04 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | <i>P</i> -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 10.7127(4) Å | α = 75.142(2)° |
| | b = 15.9432(6) Å | β = 81.838(2)° |
| | c = 23.9406(10) Å | γ = 81.402(2)° |
| Volume | 3884.8(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.201 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.390 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1452 | |
| Crystal size | 0.04 x 0.02 x 0.02 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.33 to 27.05° | |
| Index ranges | -13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 31 | |
| Reflections collected | 36713 | |
| Independent reflections | 16901 [R(int) = 0.0400] | |
| Completeness to θ = 27.05° | 98.3 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9922 and 0.9846 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 16901 / 13 / 861 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.038 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.1144, wR2 = 0.2894 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1927, wR2 = 0.3278 | |
| Largest diff. peak and hole | 1.735 and -1.390 e.Å ⁻³ | |

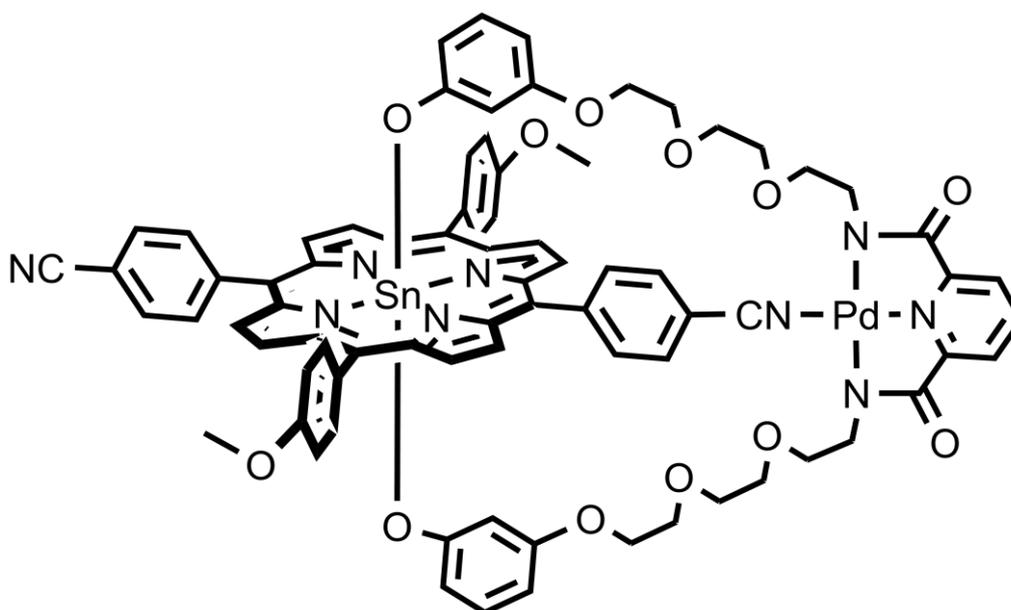


Représentation ORTEP

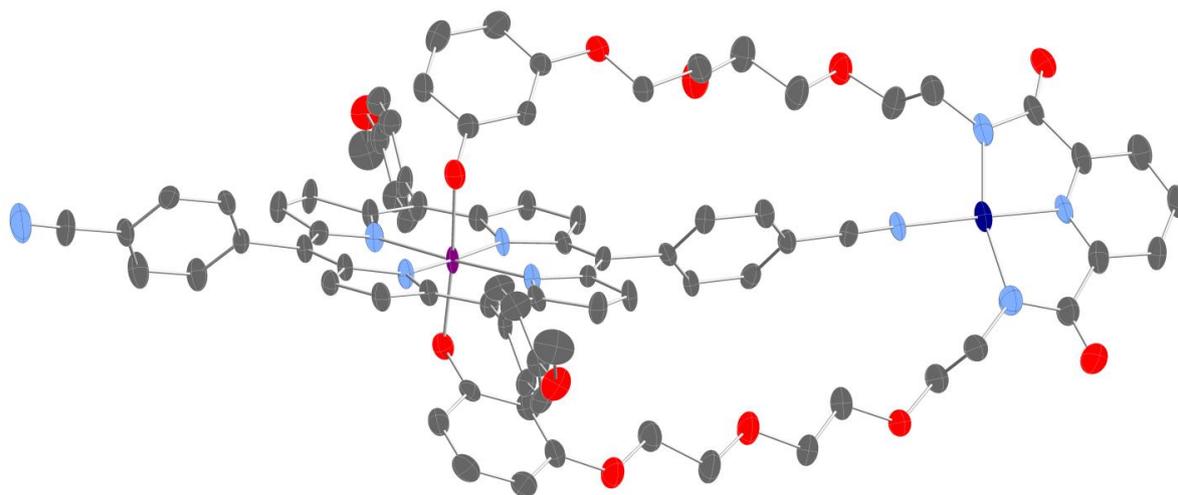


Organisation dans le cristal

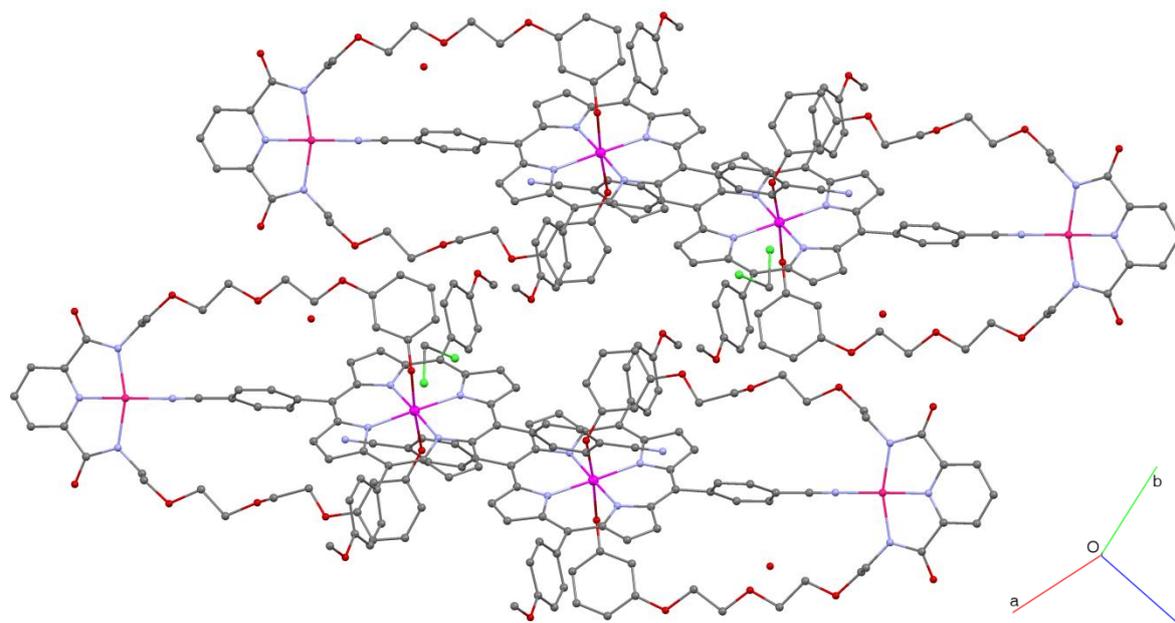
CN₂OMe₂SnAmPd 26 :



| | | |
|--|--|-----------------------------|
| Empirical formula | $C_{80}H_{71}Cl_2N_9O_{14}PdSn = '(C_{79}H_{65}N_9O_{12}PdSn), CH_2Cl_2, 2(H_2O)'$ | |
| Formula weight | 1678.45 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | <i>P</i> -1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 11.2051(7) \text{ \AA}$ | $\alpha = 99.048(2)^\circ$ |
| | $b = 15.7990(10) \text{ \AA}$ | $\beta = 102.999(2)^\circ$ |
| | $c = 22.5004(15) \text{ \AA}$ | $\gamma = 100.826(2)^\circ$ |
| Volume | $3728.3(4) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.495 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.720 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1712 | |
| Crystal size | 0.12 x 0.12 x 0.10 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.34 to 27.53° | |
| Index ranges | -14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 29 | |
| Reflections collected | 41064 | |
| Independent reflections | 16696 [R(int) = 0.0811] | |
| Completeness to $\theta = 27.53^\circ$ | 97.1 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9315 and 0.9186 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 16696 / 3 / 948 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.059 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0895, wR2 = 0.2368 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1502, wR2 = 0.2707 | |
| Largest diff. peak and hole | 1.473 and -1.286 e.Å ⁻³ | |

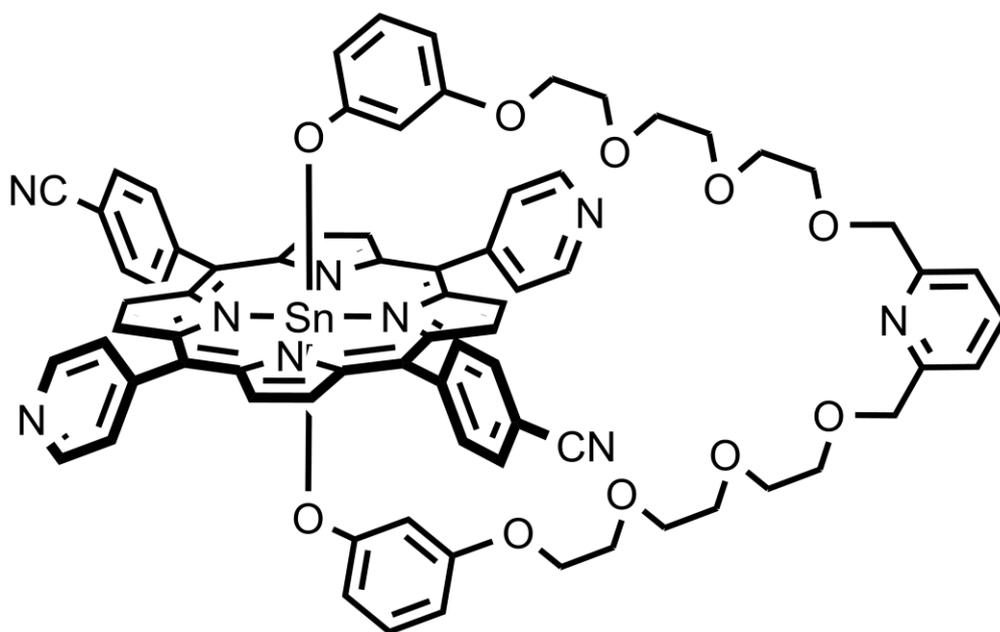


Représentation ORTEP

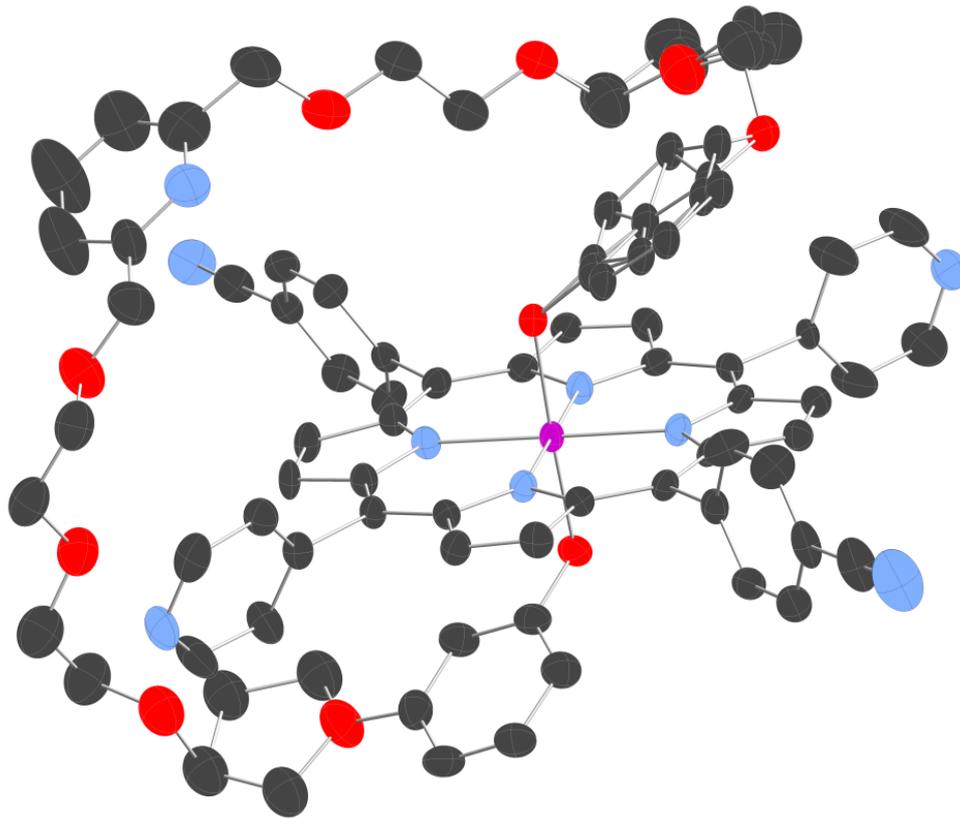


Organisation dans le cristal

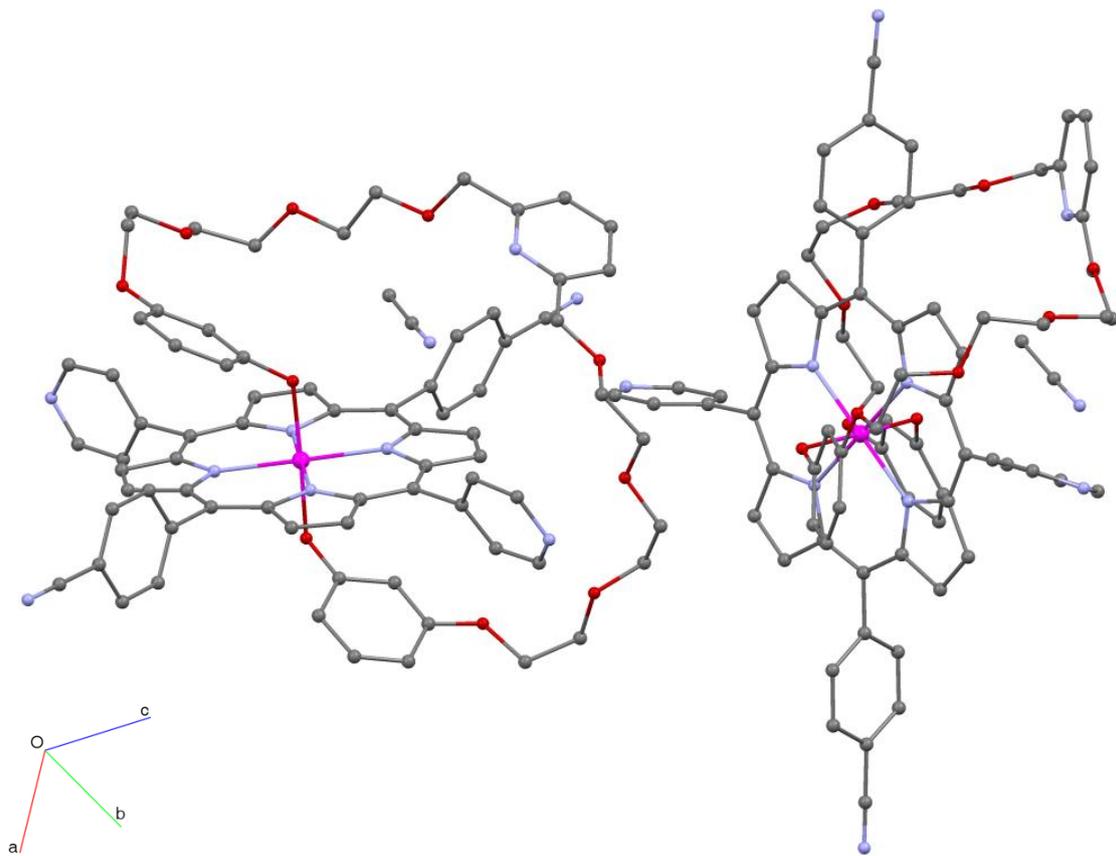
*Py*₂*CN*₂*SnPy* 28 :



| | | |
|--|--|------------------------------|
| Empirical formula | $C_{152}H_{129}N_{19}O_{20}Sn_2 = '2(C_{75}H_{63}N_9O_{10}Sn), C_2H_3N'$ | |
| Formula weight | 2779.12 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | <i>Pc</i> | |
| Unit cell dimensions | $a = 13.9419(3) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 10.2272(2) \text{ \AA}$ | $\beta = 103.4480(10)^\circ$ |
| | $c = 24.4742(5) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | $3394.01(12) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.360 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.444 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1434 | |
| Crystal size | 0.12 x 0.10 x 0.06 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.50 to 27.59° | |
| Index ranges | -18 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 13, -31 ≤ l ≤ 31 | |
| Reflections collected | 60652 | |
| Independent reflections | 15078 [R(int) = 0.0482] | |
| Completeness to $\theta = 27.59^\circ$ | 99.8 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9738 and 0.9486 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 15078 / 34 / 823 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.010 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0526, wR2 = 0.1248 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0695, wR2 = 0.1379 | |
| Absolute structure parameter | 0.01(2) | |
| Largest diff. peak and hole | 0.828 and -0.653 e.Å ⁻³ | |



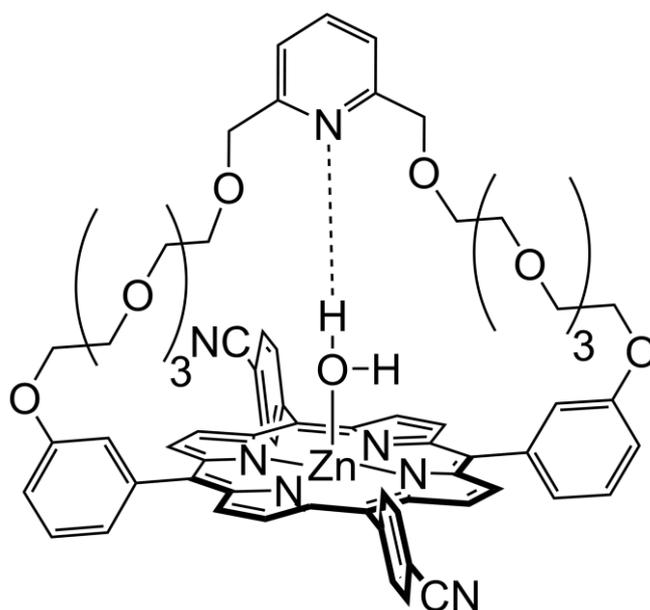
Représentation ORTEP



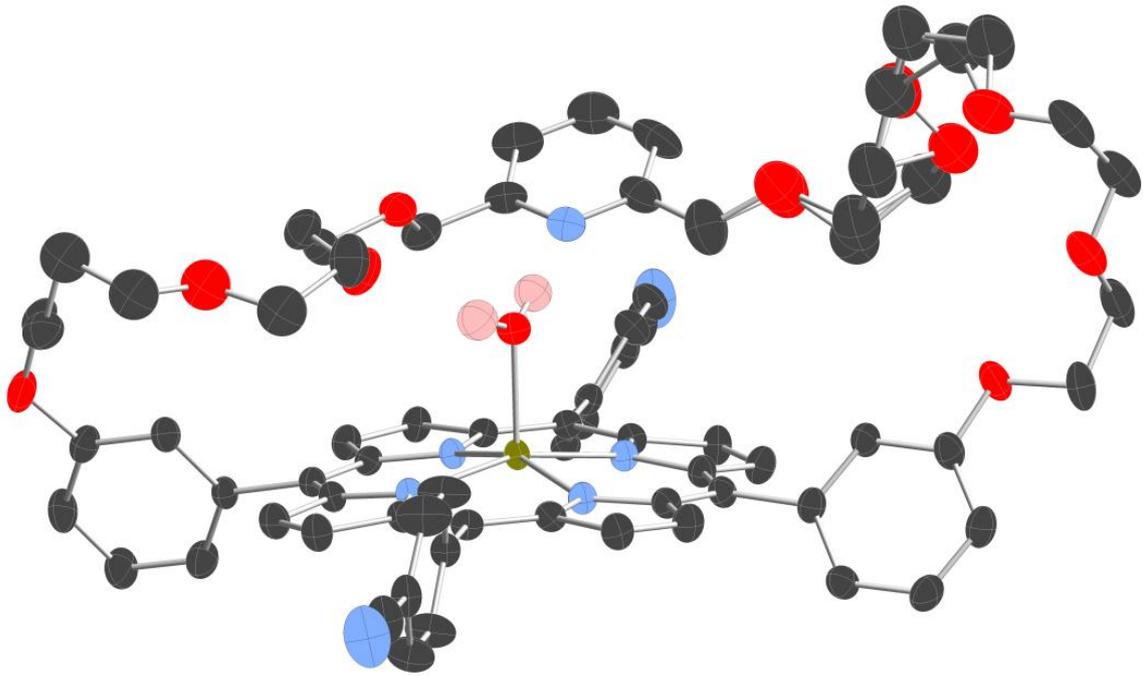
Organisation dans le cristal

Données cristallographiques

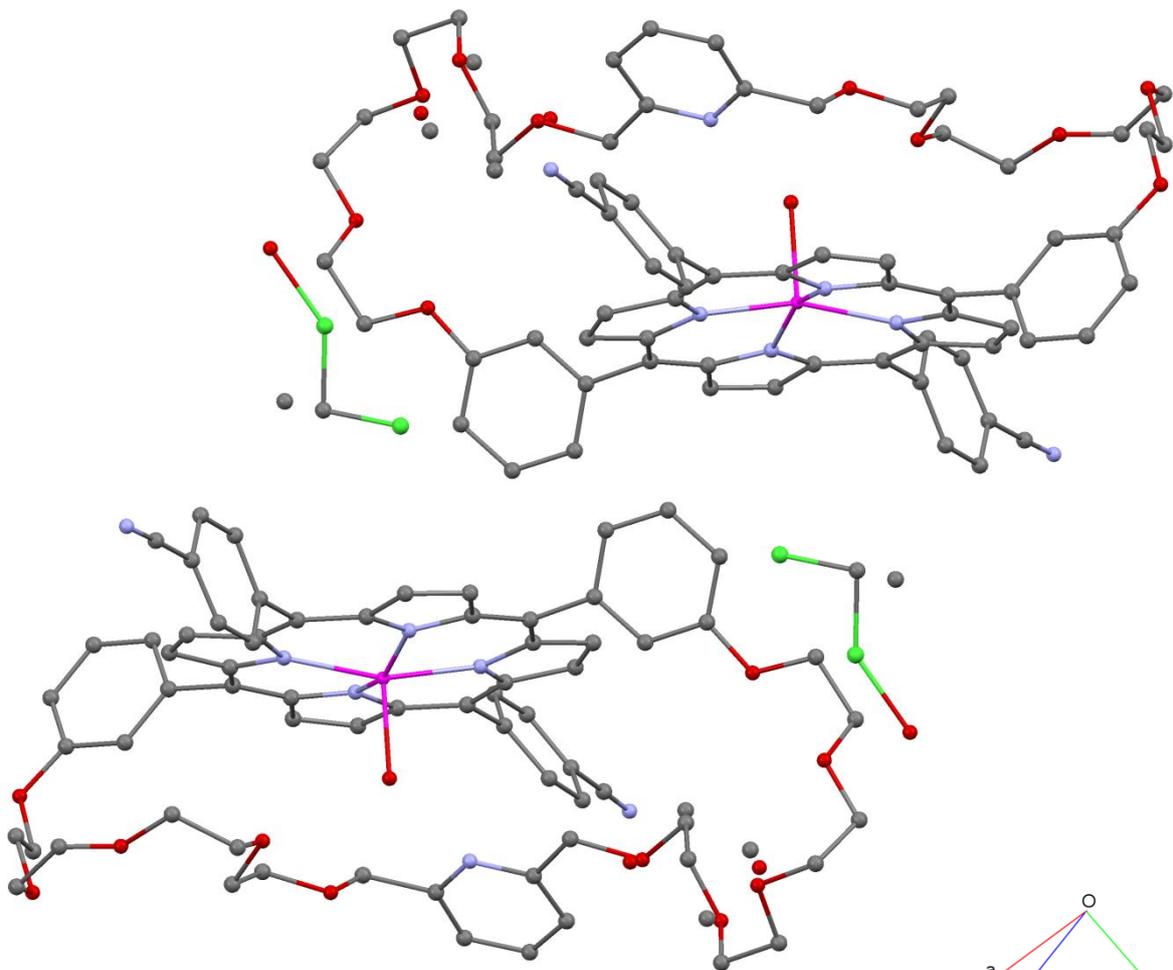
MésoPy⁴CN₂Zn 44, H₂O :



| | | |
|-----------------------------------|--|----------------|
| Empirical formula | C _{138.50} H ₁₃₁ ClN ₁₄ O ₂₃ Zn ₂ = '2(C ₆₉ H ₆₅ N ₇ O ₁₁ Zn, 0.5(CH ₂ Cl ₂), 0.5(H ₂ O)' | |
| Formula weight | 2525.81 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 13.5277(4) Å | α = 86.083(3)° |
| | b = 15.3111(7) Å | β = 67.796(2)° |
| | c = 17.7296(5) Å | γ = 77.863(3)° |
| Volume | 3323.7(2) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.262 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.454 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1321 | |
| Crystal size | 0.06 x 0.04 x 0.04 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.36 to 27.53° | |
| Index ranges | -17<=h<=16, -19<=k<=12, -23<=l<=23 | |
| Reflections collected | 34801 | |
| Independent reflections | 14673 [R(int) = 0.0240] | |
| Completeness to θ = 27.53° | 95.9 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9813 and 0.9721 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 14673 / 35 / 804 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.063 | |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0782, wR2 = 0.2357 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0969, wR2 = 0.2528 | |
| Largest diff. peak and hole | 2.421 and -1.360 e.Å ⁻³ | |

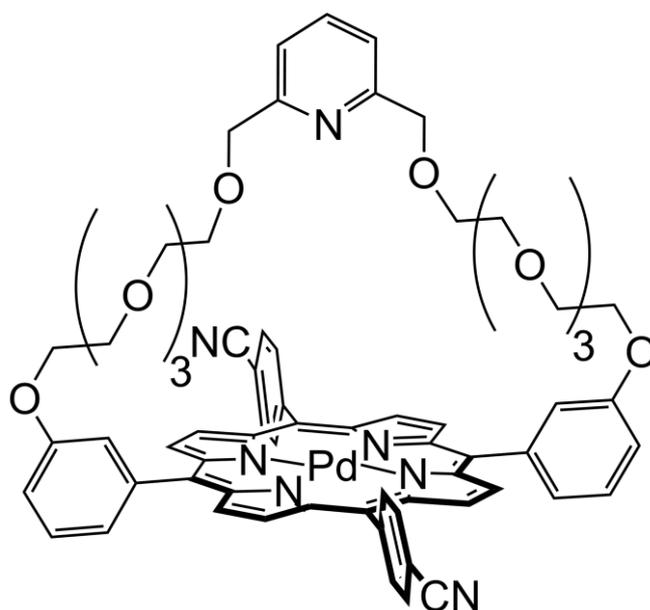


Représentation ORTEP

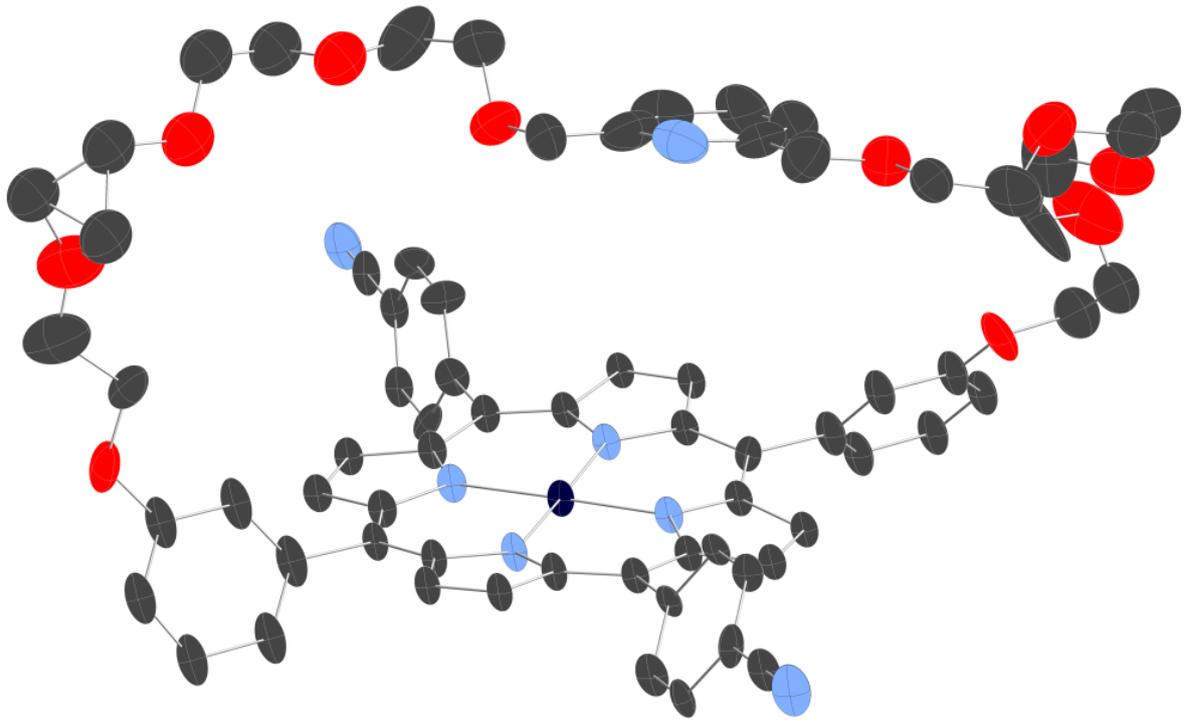


Organisation dans le cristal

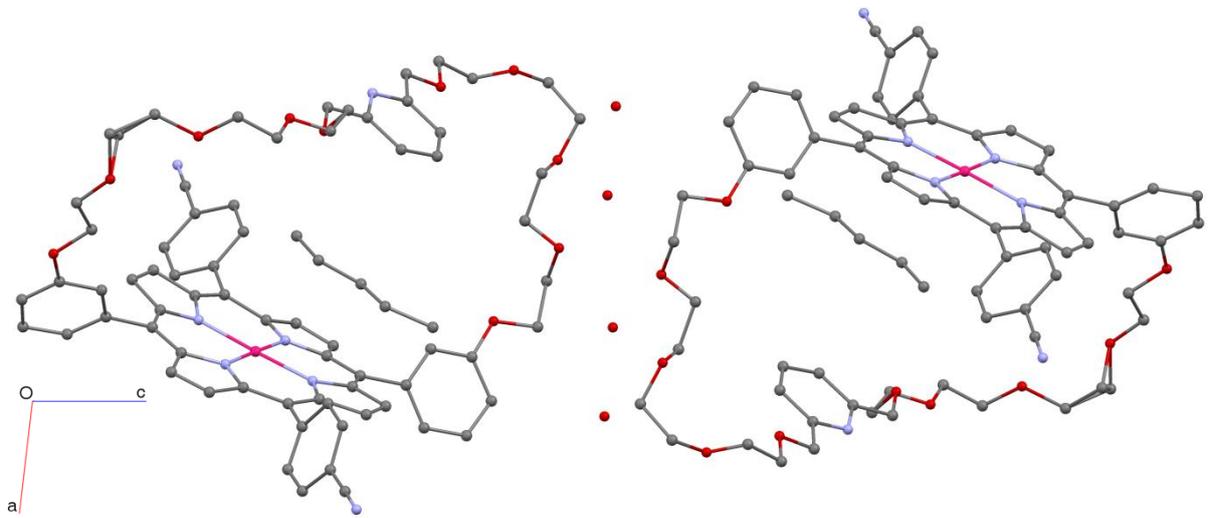
MésoPy⁴CN₂Pd 41 :



| | | |
|-----------------------------------|---|----------------|
| Empirical formula | C ₁₄₈ H ₁₅₆ N ₁₄ O ₂₃ Pd ₂ = '2(C ₆₉ H ₆₃ N ₇ O ₁₀ Pd), 2(C ₅ H ₁₂), 3(H ₂ O)' | |
| Formula weight | 2711.67 | |
| Temperature | 173(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 14.8196(12) Å | α = 63.953(3)° |
| | b = 17.1292(15) Å | β = 84.648(3)° |
| | c = 17.1532(17) Å | γ = 64.883(3)° |
| Volume | 3518.9(5) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.280 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.328 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1418 | |
| Crystal size | 0.09 x 0.06 x 0.05 mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.46 to 25.000° | |
| Index ranges | -15 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24 | |
| Reflections collected | 12750 | |
| Independent reflections | 11654 [R(int) = 0.0378] | |
| Completeness to θ = 25.00° | 92.3 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.9838 and 0.9711 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 6654 / 8 / 680 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.816 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.1132, wR2 = 0.2997 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1510, wR2 = 0.3255 | |
| Largest diff. peak and hole | 2.697 and -2.129 e.Å ⁻³ | |



Représentation ORTEP



Organisation dans le cristal

Résumé

A l'heure actuelle, le développement et la conception de machines moléculaires sont d'un intérêt grandissant. Le défi majeur dans ce domaine est d'arriver à contrôler la direction du mouvement induit. Aussi, le but de ce travail de thèse a été la conception de différentes machines moléculaires basées sur des porphyrines et présentant plusieurs sites d'interaction ou stations différenciés.

Dans une première partie, la synthèse et l'étude, principalement par spectroscopie RMN, de tourniquets moléculaires basés sur des porphyrines d'étain (IV) à anse sont décrites. Les différents états « ouvert » et « fermé » caractérisés ainsi que l'étude du processus d'« ouverture-fermeture » ainsi que des tentatives de changement du site de coordination sont décrits.

La seconde partie traite de la synthèse de porphyrines pontées, servant également de modèle pour la conception de machines moléculaire, où cette fois l'anse est directement attachée de façon covalente à la porphyrine. L'utilisation de telles architectures permet de surmonter les problèmes de stabilité rencontrés avec les porphyrines d'étain (IV). Ainsi, différentes porphyrines pontées ont été synthétisées et il a été démontré que, comme dans le cas des tourniquets moléculaires, différents états « ouvert » et « fermé » peuvent être atteints et caractérisés.

Mots clés

Machines moléculaires, Tourniquets moléculaires, Porphyrines d'étain, Porphyrines pontées, Synthèse, Résonance Magnétique Nucléaire, Chimie de coordination.

Abstract

The development of molecular machines is a topic of current interest. The main challenge in this area is to impose the directionality of the movement. Also, the aim of this thesis is the development of new porphyrins based rotary molecular machines bearing at their periphery different recognition sites.

In a first part, we describe the synthesis and the study, mainly by NMR spectroscopy, of several tin (IV) handle-porphyrin based molecular turnstiles. The “opened” and “closed” states are characterized and different studies dealing with the “opening-closing” process and the switch between one station to another are performed and discussed.

In the second part, we introduce a new type of motor based on bridged-porphyrin. In this case, the rotor is directly attached through a covalent bond to the porphyrin backbone. This type of architectures is developed in order to avoid the collapse of the system due to the low stability of the Sn-O bond in acidic media. Different bridged porphyrins were synthesized and, as for the molecular turnstiles, different “opened” and “closed” states could be reached and characterized.

Key words

Molecular motors, Molecular turnstiles, Tin porphyrins, Bridged-porphyrins, Synthesis, Nuclear Magnetic Resonance, Coordination chemistry.