



HAL
open science

Moteurs Moléculaires Cristallins Photo-pilotés

Cyprien Lemouchi

► **To cite this version:**

Cyprien Lemouchi. Moteurs Moléculaires Cristallins Photo-pilotés. Chimie organique. Université d'Angers, 2010. Français. NNT: . tel-00801226

HAL Id: tel-00801226

<https://theses.hal.science/tel-00801226>

Submitted on 15 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Moteurs Moléculaires Cristallins Photo-pilotés

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organique et Inorganique Moléculaire

ECOLE DOCTORALE 3MPL

Présentée et soutenue publiquement

le 14 octobre 2010

à Angers

par **Cyprien LEMOUCHI**

Devant le jury ci-dessous :

Rapporteurs : M. Miguel A. GARCIA-GARIBAY, *Professeur, Université de Californie Los Angeles*
Mme Françoise SPIRAU, *Professeur, ENSCM*

Membres : M. Jérôme LACOUR, *Professeur, Université de Genève*
M. Narcis AVARVARI, *Directeur de Recherche, Université d'Angers*
M. Denis GINDRE, *Maître de conférences, Université d'Angers*
M. Patrick BATAIL, *Directeur de Recherche, Université d'Angers*

Membres invités : M. Michel CHRYSOS, *Professeur, Université d'Angers*
M. Philippe LERICHE, *Professeur, Université d'Angers*

Directeur de Thèse : M. Patrick BATAIL

Laboratoire MOLTECH-Anjou
UMR 6200 CNRS-Université d'Angers, bâtiment K
2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers

« Quand nous avons soif, il nous semble que nous pourrions boire tout un océan : c'est la foi. Et quand nous nous mettons à boire, nous buvons un verre ou deux : c'est la science. »

[Anton Tchekhov]

« Rien n'est impossible, seules les limites de nos esprits définissent certaines choses comme inconcevables. »

[Marc Levy]

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur de thèse, *Pr. Patrick Batail* pour m'avoir confié ce passionnant projet de recherche d'une grande portée scientifique, ce qui m'a permis d'acquérir de nouvelles expertises et de collaborer avec des chercheurs de grands talents, également de m'avoir laissé une grande liberté d'idées et de méthodes tout en me guidant par ses connaissances et ses conseils avisés.

Je profite pour remercier mon jury en commençant par mes rapporteurs, *Pr. Miguel. A. Garcia-Garibay* et *Pr. Françoise Serein-Spirau*, également *Pr. Jérôme Lacour* pour avoir été le président de mon jury. Mais aussi, je remercie *Dr. Narcis Avarvari*, *Dr. Denis Gindre*, *Pr. Michel Chrysos* et *Pr. Philippe Leriche* d'avoir participé à l'évaluation de mes travaux et de m'avoir permis de franchir cette première étape dans le monde de la Recherche.

Je remercie tout le laboratoire MOLTECH-Anjou ainsi que son directeur Marc Salle, pour la bonne ambiance qui y règne, matérialisée par les bonnes discussions lors de la pause-café à la cafet', un clin d'œil spécial à l'équipe des sportifs avec qui j'ai partagé des footings comme Sébastien Goeb et Sébastien Sourisseau ou encore Cristelle Gautier. Un labo rassemblant des personnes toujours joyeuses et sympathiques, et en particulier je garderai en mémoire l'éternel dynamisme de Nuria Gallego-Planas ou encore Magali Allain avec qui se fut un plaisir de travailler en cristallographie et là encore je me souviens d'agréables discussions riches de conseils avec Nicolas Mercier et Nico' Leblanc, qui ce deuxième est appelé Herr Fehl... Une distinction particulière pour l'équipe des 'bleus' avec qui j'ai partagé de bons moments, je salue chaleureusement Dora au volant de sa voiture rouge, Emilie avec qui j'ai beaucoup rigolé comme avec Charlotte dont les talents en gastronomie sont reconnus par tous.

Une attention toute particulière à l'équipe CIMI, je remercie François dit 'MacGyver' aux multiples talents ! et Deni deux supers collègues toujours là pour aider ! comme Thomas mais aussi je salue le nouvel arrivant : Guillaume que j'ai eu le plaisir d'accueillir et de coacher sur le sujet. Un très grand merci à Cécile, une super collègue dont l'expertise en synthèse est d'une grande valeur. Merci à Valérie pour sa gentillesse et pour son aide. Je salue Flavia, ma collègue de bureau, pour les bonnes parties de basket avec toute la bande et notamment avec Mindauglas. De même, je tiens à remercier Diana, qui m'a énormément appris sur les MOFs, pour notre collaboration scientifique et qui m'a fait découvrir la cuisine roumaine, j'adore !

Un merci à Laurent pour les nombreuses soirées et les parties de badminton, vive la Bretagne !!, Mes souvenirs sont également emprunts des discussions passionnantes avec Théo et colorés par tes succulents cocktails! je me souviens de nos parties de tennis et notamment avec Fanny. Une pensée à Antoine pour les très bonnes randos de VTT que l'on a réalisées, comme nos 110 km en une journée !, la grimpe et vive la Sarthe !!! De même, merci à Kostas pour ta gentillesse et pour les passionnantes parties de billard.

Un merci tout particulier à ma collègue de labo Anne-Lise pour sa gentillesse, ses éclats de voix et pour ses conseils avisés, ce fut un plaisir d'avoir réalisé des projets de recherche avec toi.

Un grand merci à mes amis dans le monde à l'instar de Sergey Simonov et Lika Zorina notamment pour m'avoir formé à la cristallographie, des gens exceptionnels comme Hiroshi Yamamoto de

l'équipe du *Pr.* Reizo Kato, des scientifiques de talent, mon séjour au Japon fut exceptionnel et inoubliable!

Je remercie *Pr.* Pawel Wzietek, *Pr* Pascale Auban-Senzier et *Pr.* Claude Pasquier d'Orsay pour leur accueil et les discussions passionnantes en physique.

Je tiens personnellement à remercier ma famille d'être venu à ma soutenance. Je remercie Gwen et Deniz pour leur présence, tous ceux qui appartiennent à mon univers personnel et en particulier les personnes qui m'ont aidé et soutenu dans cette grande entreprise.

Table des matières

Introduction générale.....	1
 Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse	
Partie A : Introduction sur les « machines moléculaires ».....	5
I. UN PAS VERS UNE DEFINITION DE « MACHINES MOLECULAIRES ».....	6
II. L'ENERGIE : UN BESOIN VITAL POUR FOURNIR UN TRAVAIL	9
III. UN MOUVEMENT REPETITIF : SYSTEMES « RESONNANTS » ET SYSTEMES « NON- RESONNANTS ».....	9
III.1. Les systèmes « résonnants »	12
III.1.1. Les photo-isomérisations	12
III.1.2. Les pseudorotoxanes, rotoxanes et caténanes	13
III.1.3. Les freins moléculaires	17
III.2. Les systèmes « non-résonnants »	18
III.2.1. Machines moléculaires développées par Miguel A. Garcia-Garibay.....	18
IV. NOTRE APPROCHE DANS LE DOMAINE DES « MACHINES MOLECULAIRES ».....	32
 Partie B : Synthèse du gyroscope moléculaire : le 1,4- diéthynylbicyclo[2,2,2]octane	
I. UNE APPROCHE RETROSYNTHETIQUE.....	34
I.1. La cyclisation intramoléculaire.....	36
I.2. La cyclisation (N+M) ou condensation (1/1)	37
II.2.1. La réaction de Diels-Alder	38
I.2.2. L'alkylation d'énolates	41
II. DEUX VOIES DE SYNTHÈSE RECONSTITUEES A PARTIR DE LA LITTERATURE	43
II.1. Deux premières étapes en commun : la construction du bicyclo[2,2,2]octane	44
II.2. Deux méthodes différentes de réduction des fonctions carbonyles : la réduction de Wolfrom et la réduction de Wolff-Kishner.....	45
II.2.1. La Voie 1 : Réduction de cétone par la méthodologie de Wolfrom.....	46
II.2.2. La Voie 2 : Réduction de cétone par la méthodologie de Wolf-Kishner	48
III. SYNTHÈSE DEVELOPPEE A ANGERS	50
III.1. Optimisation de la Voie 2	50

III.2. La construction des triples liaisons par la méthode de Corey-Fuchs.....	54
III.3. Comparaison des voies de synthèse développées du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane.....	56
III.4. Elaboration d'une nouvelle synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane à partir de la Voie 2.....	57
IV. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS DISSYMETRIQUES DYNAMIQUES A BASE DE 1,4-DIETHYNYLBICYCLO[2,2,2]OCTANE.....	59
IV.1. Stratégie 1 de dissymétrisation.....	60
IV.2. Stratégie 2 de dissymétrisation.....	62
V. SYNTHÈSE DE 1,4-DIETHYNYLBICYCLO[2,2,2]OCTANES DISSYMETRIQUES ADAPTEE A TOUS SUBSTITUENTS FONCTIONNELS.....	63
V.1. Purification du BCO(H-TMS) 11a par HPLC-préparative-SEC.....	65
V.2. Une alternative : la synthèse de dérivés mono-pyridine.....	67
V.3. Synthèse générale de composés dissymétriques à base de BCO.....	70
Conclusion et Perspectives.....	72
Références du Chapitre 1.....	74

Chapitre 2. L'état solide : critères architecturaux et dimensionnalité

Partie A : Auto-assemblage de gyroscopes moléculaires..... 81

I. AUTO-ASSEMBLAGE PAR LA LIAISON HYDROGENE.....	81
I.1. Rappels sur la liaison hydrogène.....	81
I.2. Fonctionnalisation des gyroscopes moléculaires par des groupes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène.....	82
I.3. Synthèse des cibles moléculaires dynamiques.....	83
I.4. Etude des auto-assemblages.....	84
I.4.1. Etude de l'auto-assemblage des gyroscopes moléculaires fonctionnalisés par une fonction alcool (III).....	85
I.5. Synthèse de sels de radicaux cations dynamiques à base de tétrathiafulvalène (TTF).....	87
I.5.1. Brefs rappels sur les conducteurs organiques à base de TTF.....	87
I.5.2. Construction de sels de radicaux cations à base de TTF avec des dérivés monocarboxylates dynamiques.....	89
I.5.3. Etude de la structure cristalline du système de sels radicaux cations dynamiques MC-3 et présentation des systèmes MC-4 et MC-5	92
II. AUTO-ASSEMBLAGE PAR LIAISON HALOGENE.....	96
II.1. Brefs rappels sur la liaison halogène.....	96
II.2. L'élaboration de phases ternaires et la liaison halogène.....	98
II.2.1. Construction d'une phase ternaire : rappels bibliographiques.....	98

II.2.2. Synthèse des espaceurs iodés dynamiques	102
<i>Etude de la structure cristalline du BIBCO 34 (MC-6)</i>	104
II.3. Une autre utilisation des phases ternaires : la construction de nanotubes.....	116
II.3.1. Synthèse d'espaceurs polyiodés dynamiques	117
III. LES STRUCTURES COLONNAIRES OU LES STRUCTURES EN « FORME D'ECHELLE ».....	121
III.1. Définition d'une structure colonnaire ou structures en « forme d'échelle ».....	121
III.2. Structures colonnaires à base de TTF	123
III.2.1. Stratégie 1 : structure colonnaire composée de sels de radicaux cations à base de bis-TTF dynamiques	125
III.2.2. Stratégie 2 : structure colonnaire composée de sels de radicaux cations de dérivés mono-TTF dynamiques fonctionnalisés.....	129
III.3. Solides bimoléculaires organisés par liaison hydrogène.	134
 Partie B : Architectures MOF covalentes organisées par coordination autour de cations métalliques.....	 138
 I. INTRODUCTION SUR LES MOFs (METAL ORGANIC FRAMEWORK).....	 138
I.1. Les polygones supramoléculaires 2D	141
I.2. Construction de polymères de coordination poreux multifonctionnels (PCPs)	143
I.3. Construction de polymères de coordination poreux à transition de spin (SCO-PCPs)	145
II. LES « LIGANDS DYNAMIQUES ».....	150
II.1. Synthèse des « ligands dynamiques » fonctionnalisés par la pyridine.....	151
II.1.1. Synthèse d'un ligand dynamique symétrique : Le BCO(Py) ₂ 13	151
II.1.2. Le diyne 53 une molécule devenue une cible moléculaire de premier plan	157
II.1.3. Synthèses de ligands monopyridine dynamiques	167
III. CONSTRUCTION D'ARCHITECTURES ORGANISEES ATOUR DE CATIONS METALLIQUES	169
III.1. Elaboration de coins moléculaires ou de carrés moléculaires.....	169
III.3.1. La synthèse de coins moléculaires	171
III.2. Clusters à cœur Re ₆ Se ₈ fonctionnalisé par des ligands monopyridine dynamiques	176
III.4. Perspectives pour les ligands monopyridine dynamiques.....	177
III.5. Elaboration de polymères de coordination poreux à transition de spin (SCO-PCP)	180
III.5.1. Synthèse du MOF {Fe(II)[13][Pt(CN) ₄].2 H ₂ O} MC-13	180
III.5.2. Synthèse du MOF {Fe(II)[13][Ag(CN) ₂] ₂ } MC-14	182
IV. CONSTRUCTION DE POLYMERES DE COORDINATION A PARTIR DE COMPOSES DI-CARBOXYLATES.....	185
IV.1. Introduction sur les MOFs composés de ligands dicarboxylates.....	185
IV.2. Synthèse des ligands diacide carboxylique dynamiques	185
IV.3. Elaboration d'un MOF avec nœuds binucléaires hétérométalliques [Cu ^{II} Mn ^{II}].....	186

V. Conclusion et perspectives	189
Références du Chapitre 2.....	191

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

I. PRESENTATION DE L'ETUDE D'OPTIQUE NON LINEAIRE SUR MONO-CRISTAUX.....	198
I.1. Description de l'expérience	199
I.2. Le montage du cristal	200
I.2.1. Pré-requis du système cristallin pour l'analyse SHG	200
II. ANALYSE DES MOTEURS CRISTALLINS « MC » EN OPTIQUE NON LINEAIRE (ONL)	204
II.1. Etude de la réponse SHG du système MC-6 : le BIBCO.....	205
II.1.1. Etude du système MC-6 en phase 1	205
II.1.2. Etude du système MC-6 en phase 2	206
II.2. Etude de la réponse SHG du système MC-10	210
II.2.2. Etude du système MC-10 en phase 2.....	211
II.2.3. Principe de l'éolienne	216
II.3. Etude de la réponse SHG du système MC-8	225
II.3.1. Etude du système MC-8 en phase 1	225
II.3.2. Etude du système MC-8 en phase 2	226
III. Conclusion et Perspectives	233
Références du Chapitre 3.....	234
Conclusion générale	235
Annexe A. Partie expérimentale	237
Annexe B. Electrocrystallisation.....	285
Annexe C. Données Cristallographiques	289
Abréviations	312

Introduction générale

L'élaboration, depuis une douzaine d'années, de « machines » et « moteurs » moléculaires, capables d'exécuter un mouvement unidirectionnel et contrôlé sous l'influence d'un stimulus externe tel que la température, la pression, le champ électrique ou encore électromagnétique est un enjeu central pour des applications dans de nombreux domaines tels que la médecine, les matériaux et l'énergie. Elle représente 'le fer de lance' d'une révolution nanotechnologique imminente, qui dépasse en tout cas la révolution industrielle mécanique et informatique, accompagnée de ses bouleversements d'une ampleur difficilement prévisible. L'essentiel des travaux concernent aujourd'hui des machines moléculaires mises en œuvre en solution ou sous forme d'objets monomoléculaires déposés sur des surfaces.

Ce travail concerne la création de telles machines comprises comme une grande collection de nanoobjets assemblés et fonctionnant à l'état cristallin. Ce projet totalement nouveau est centré sur la chimie du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane développée jusqu'ici par seulement quelques groupes comme celui de DaCola et al.¹ en Europe, ainsi que celui de M. A. Garcia-Garibay² et ceux de M. A. Ratner et M. R. Wasielewski³ aux Etats-Unis.

Le choix d'engager un programme d'ingénierie moléculaire et cristalline de gyroscopes fonctionnels pour la construction de systèmes fortement corrélés en basse dimension a été motivé pour trois raisons principales.

¹ F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32(11), 1643-1646.

² T.-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez et M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39(6), 413-422.

³ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner et M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7659-7669.

Introduction générale

L'une découle du travail précurseur mené par Anne-Lise Barrès dans le groupe sur la liaison halogène et centré en première intention sur une stratégie de modification du compte d'électron et d'accès à des valeurs de remplissage de bande qui ne soient pas nécessairement un entier (incommensurabilité) (Figure I-1).

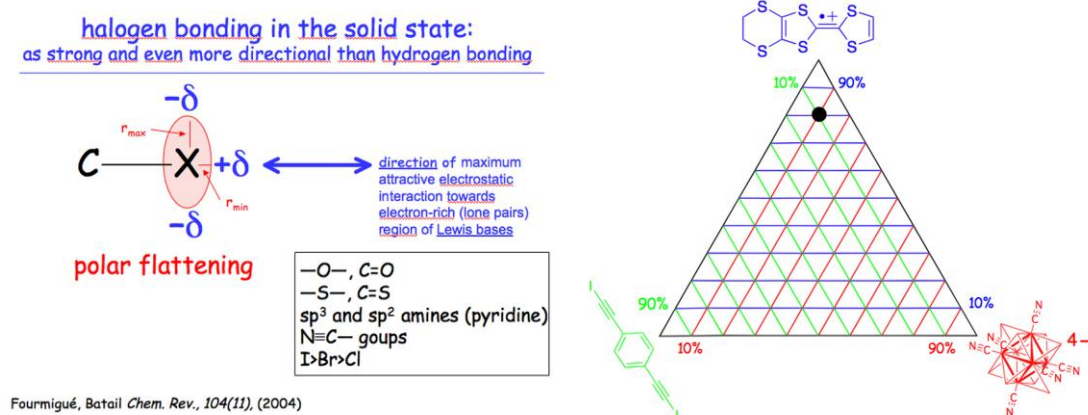


Figure I-1 : La liaison halogène et son implication dans la réalisation de systèmes ternaires métalliques, exemple de la phase 8:1:1 pour le système EDT-TTF⁺⁺/[1,4-bis(iodoéthynyl)benzène]/[Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻

En créant des systèmes ternaires métalliques, illustrés par la phase 8:1:1 dans le système EDT-TTF⁺⁺/[1,4-bis(iodoéthynyl)benzène]/[Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻ (Figure I-1),⁴ et explorant des associations à trois partenaires dirigées par la liaison halogène, comme décrites par l'exemple de la Figure I-2 ci-dessous.

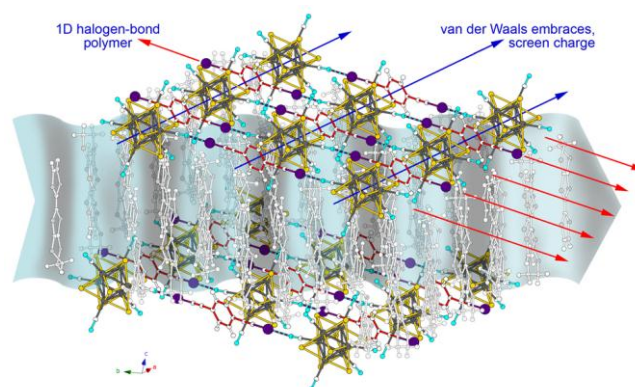


Figure I-2 : Structure cristalline de [EDT-TTF]₈[p-BIB][Re₆Se₈(CN)₆] : vue de la maille .

⁴ (a): A.-L. Barrès, A. El-Ghayoury, L. V. Zorina, E. Canadell, P. Auban-Senzier et P. Batail, *Chem. Commun.*, **2008**, 2194-2196. (b): Thèse d'Anne-Lise Barrès, soutenue le 22 novembre 2009 : « Systèmes hybrides organique/inorganique fonctionnels basés sur des formes moléculaires de chalcogénures de rhénium (III) à cluster octaédrique.

Introduction générale

Ainsi, l'objectif initial qui m'a été proposé, a-t-il été de synthétiser une première cible, le BIBCO **34**, et de l'engager dans l'exploration d'un système, [radical cation π -conjugué]/[BIBCO]/[$\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6$]⁴⁻.

L'autre facteur essentiel à l'assise de ce nouveau programme réside dans la création d'une approche d'ingénierie et de manipulation des propriétés diélectriques des conducteurs et supraconducteurs moléculaires dont les diagrammes de phase d'une grande richesse révèlent la coexistence entre caractère métallique, ferroélectricité et supraconductivité, et dont la synergie est aujourd'hui intensément étudiée⁵. Ici, tout particulièrement, il est attendu que la mise en place au sein du cristal d'une fonctionnalité dynamique (le rotor) offre l'opportunité, par sa capacité inhérente à moduler l'environnement électrostatique des porteurs d'interférences très recherchées, susceptibles de se traduire par l'installation d'ordres de charge et de structures ferroélectriques couplées avec les corrélations électroniques fortes en basse dimension caractéristiques de ces systèmes⁶.

Enfin, au regard de l'émergence aujourd'hui de la mise en œuvre d'effets photo-induits pour la manipulation de l'ordre de charge dans les métaux et supraconducteurs moléculaires, l'idée d'utiliser une radiation électromagnétique polarisée pour manipuler la réponse diélectrique de gyroscopes fonctionnels construits sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane a pris corps au Laboratoire dès l'obtention de nos premiers cristaux dans le contexte de la mise en œuvre par Denis Gindre d'une expérience d'imagerie de second harmonique, jusqu'ici dédiée aux systèmes fluides ou aux polymères et étendue depuis octobre 2008 aux monocristaux dans le cadre de nos travaux en collaboration avec Denis Gindre et Kostas Iliopoulos.

Avec l'objectif d'explorer par des approches pluridisciplinaires les propriétés de classes de systèmes cristallins à fonctionnalité dynamique, s'imposait dès le départ le défi de se doter d'une synthèse multi-étapes pour disposer de quantités significatives, de l'ordre de dizaines de grammes, de leur précurseur commun, le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Notons que cette

⁵ (a): L. Zorina, S. Simonov, C. Meziere, E. Canadell, S. Suh, S. E. Brown, P. Foury-Leylekian, P. Fertey, J. P. Pouget, P. Batail, Charge ordering, symmetry and electronic structure issues and Wigner crystal structure of the quarter-filled band Mott insulators and high pressure metals δ -(EDT-TTF-CONMe₂)₂X, X = Br and AsF₆, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (38), 6980-6994. (b): P. Auban-Senzier, C. R. Pasquier, D. Jerome, S. Suh, S. E. Brown, C. Meziere, P. Batail, Phase Diagram of Quarter-Filled Band Organic Salts [EDT-TTF-CONMe₂]₂X, X=AsF₆ and Br. *Physical Review Letters* **2009**, 102, (25), 257001.

⁶ T. Giamarchi, Theoretical framework for quasi-one dimensional systems., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5037-5055

Introduction générale

chimie est sans précédent au Laboratoire. Ce travail de synthèse devait en même temps être vu comme permettant de pouvoir accéder à des approches diverses de la fonctionnalisation, symétrique ou non, de ce gyroscope moléculaire. Un des points fondamentaux reste l'organisation des « rotors » dans le cristal. La mise en place d'une approche d'ingénierie cristalline, nous amènera à explorer de nombreux domaines, allant jusqu'à la frontière entre l'organique et l'inorganique, que ce soit par auto-assemblage par des interactions faibles ou encore par la construction d'architectures organisées autour de cations métalliques (MOFs). Enfin, le pilotage des moteurs moléculaires cristallins par la lumière et la compréhension du phénomène d'interaction entre une onde électromagnétique polarisée et le rotor découverts et explorés au cours de ce travail, nous imposent de travailler et de raisonner à l'échelle nanométrique en utilisant des techniques d'analyse et d'observation dans le domaine de l'optique non linéaire. L'objectif final reste de tracer un chemin, encore inconnu, pour observer d'encore plus près le mouvement, le contrôler, et explorer les notions de « macro-mouvement » et de « mouvement corrélé ». Enfin, l'utilisation du mouvement photo-induit au sein d'un cristal générera une ouverture vers d'autres domaines comme celui de la modulation des propriétés diélectriques de conducteurs moléculaires.

Chapitre 1.

Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

Partie A : Introduction sur les « machines moléculaires »

Le concept de machine moléculaire est très large, le très grand nombre d'articles et de revues^{1,2,3,4,5,6} traitant de ce sujet en témoigne. Cela s'explique par le fait que la définition du terme « machine moléculaire » est très générale et par conséquent chacun apporte sa propre vision en développant des systèmes dynamiques. C'est pourquoi nous n'avons pas l'ambition de formuler une définition de la « machine moléculaire » mais du moins d'expliquer notre propre conception en fonction des systèmes dynamiques que nous avons réalisés tout en se basant sur celle formulée par les scientifiques travaillant dans ce domaine. Toutefois, en étudiant la littérature on s'aperçoit qu'il y a des points sur lesquels la communauté scientifique se rejoint comme le fait que le terme « machine » peut être étendu à l'échelle moléculaire si nous imaginons et synthétisons des espèces (macro)moléculaires capables de réaliser un mouvement mécanique, en utilisant une énergie extérieure. Ceci est le challenge que se sont donnés les chercheurs pour préparer la révolution 'nanotechnologique' dont la venue est inéluctable.

¹ J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 611-619.

² T.-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez et M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39(6), 413-422.

³ E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angw. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 72-91.

⁴ B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 504-513.

⁵ V. Balzani, M. Gomez-Lopez et J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31(7), 405-414.

⁶ D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2725-2828.

I. Un pas vers une définition de « machines moléculaires »

Une définition générale de « machines moléculaires » est difficile à formuler pour les raisons évoquées avant, néanmoins par souci de clarté on peut commencer à définir le terme de « machine » sans le lier à « moléculaire ». Toutefois, on verra que l'un et l'autre sont liés pour des raisons que nous allons développer au cours de cette partie.

Si nous consultons wikipédia⁷, l'encyclopédie libre d'internet, on s'aperçoit que le mot « machine » vient du latin *machina* signifiant une astuce, une invention ingénieuse ou encore un dispositif. Il s'agit d' « [un produit fini mécanique capable d'utiliser une source d'énergie communément disponible pour effectuer par elle-même, sous la conduite ou non d'un opérateur, une ou plusieurs tâches spécifiques, en exerçant un travail mécanique sur un outil, la charge à déplacer ou la matière à façonner] »⁷. Néanmoins lorsque nous entendons le mot « machine » nous ne pouvons pas nous empêcher de penser à des objets au fonctionnement complexe comme une automobile, un ordinateur... mais cette vision peut paraître restrictive lorsqu'on considère également comme machine le corps humain et des microorganismes très complexes tels que les enzymes, qui consomment l'ATP, le 'fioul' biologique, pour effectuer leurs tâches. En effet ils sont constitués d'une série d'acteurs qui agissent de concert dans un même but : la survie de l'être. Ainsi, on s'aperçoit que les machines font partie intégrante de notre vie de tous les jours.

Dans son Guest Editorial sur les machines moléculaires, J. Fraser Stoddart⁸ attire notre attention sur le fait que même si la définition de « machine » est très large, tous les systèmes aussi différents les uns des autres, possèdent tous en commun le fait qu'ils consomment une énergie et qu'ils effectuent une tâche répétitive, souvent de manière cyclique. Ceci se rapproche de la définition du mot « moteur » qui a été donnée par J. P. Sauvage à l'occasion de sa conférence sur les « Machine et moteurs moléculaires, de la biologie aux molécules de synthèse », donnée à l'Université de tous les savoirs, le 20 juin 2006 et reprise dans le journal 'Le Monde'⁹, il affirme que « Si une source d'énergie alimente le système de manière

⁷ Nom de la page : Machine, Contenu soumis à la license CC-BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.fr>) source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Machine>

⁸ J. Fraser Stoddart, University of California, Los Angeles, Guest Editorial "Molecular Machines" *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 410-411.

⁹ Source sur internet : http://www.lemonde.fr/savoirs-et-connaissances/article/2006/06/20/jean-pierre-sauvage-machine-et-moteurs-moleculaires-de-la-biologie-aux-molecules-de-synthese_786023_3328.html

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

continue, et qu'un mouvement périodique en résulte, l'assemblée moléculaire en mouvement pourra être considérée comme un "moteur" » et usuellement le mot « moteur » supplantera le terme « machine ».

Dans son introduction sur les machines moléculaires⁸, J. Fraser Stoddart évoque un événement déterminant pour le développement de ce domaine, il le remémore par une citation de l'acteur afin de saisir l'importance de l'instant. Le 29 décembre 1959 à Caltech (Le California Institute of Technology), durant un congrès de l'American Physical Society, lors d'une présentation intitulée « There's Plenty of Room at the Bottom »¹⁰, Richard Feynman, prix Nobel américain de physique, lance le challenge à la communauté scientifique de construire des machines moléculaires à l'échelle du nanomètre à partir de molécules. Mais pour que cela soit réalisable, faut-il encore pouvoir construire les pièces de la machines à l'échelle du nanomètre. La chimie organique avec ses stratégies de synthèse, sa connaissance à manipuler la matière à cette échelle répond totalement à ce nouveau challenge. Ainsi le projet de conception de moteurs moléculaires s'articulera autour des chimistes organiciens. Feynman termina sa présentation par ces quelques phrases, qui illustrent bien l'état d'esprit et l'espoir qu'il portait aux chimistes.

“Ultimately, we can do chemical synthesis ... The chemist does a mysterious thing when he wants to make a molecule. He sees that it has got that ring, so he mixes this and that, and he takes it, and he fiddles around. And, at the end of a difficult process, he usually does succeed in synthesizing what he wants”

Ainsi les termes de « machine moléculaire » ou de « moteur moléculaire » font leur apparition dans les premiers communiqués et seront repris de nombreuses fois, parfois même de façon abusive, car une définition commune n'a encore été donnée. Toutefois leur développement tardera et il n'y aura que peu de chimistes au début à répondre à cet appel. Il faudra attendre toute une série d'avancées scientifiques dans les domaines de la chimie mais aussi de la biologie. Elles étaient nécessaires car elles apportent à la fois des preuves d'un mouvement à l'échelle nanométrique, mais aussi la connaissance nécessaire à la construction

¹⁰ R. P. Feynman, *The pleasure of Finding Things out*, Perseus Books: Cambridge, MA, 1999; Chapter 5.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

d'une machine moléculaire aujourd'hui. Par la suite, les recherches et le développement de systèmes dynamiques vont aider à mieux comprendre ce terme.

Tout le monde s'accorde à dire que la machine moléculaire peut-être considérée comme un assemblage de plusieurs composants qui ont tous un rôle précis dans la réalisation du mouvement, induit par un stimulus externe. Si nous faisons un parallèle avec des exemples de machines, nous pouvons citer la montre ; elle est constituée de rouages, d'axes, de ressorts et la présence d'une énergie électrique ou de la vibration du cristal de quartz permet à l'ensemble de se mouvoir de concert pour que les aiguilles puissent tourner à une cadence précise. Maintenant si nous revenons à l'échelle du nanomètre, cela implique que les chimistes synthétisent des molécules dont la forme et la propriété puissent mimer ces mêmes pièces qui constituent la montre. Cela impose à la fois le contrôle de la forme de la molécule associée à sa propriété, on parle alors de « design » de la molécule, illustré par l'exemple des 'brouettes moléculaires'¹¹, mais il faut également disposer les composés moléculaires à des positions précises pour qu'ils puissent travailler et coopérer entre eux en vue de réaliser un travail global, résultante de la somme des travaux effectués par ces composants moléculaires : on parle d'ingénierie organisationnelle. Les chimistes commencent à préciser cette définition jusqu'à un stade où ils se donnent des critères pour qu'un système puisse être qualifié de « machine moléculaire » à l'exemple de Roberto Ballardini.

A l'université de Bologne, Roberto Ballardini¹² se donne plusieurs critères pour pouvoir caractériser une machine moléculaire, le premier est repris au **II**. Ces machines agissent *via* un arrangement électronique et nucléaire et elles sont définies selon :

1- La nature et la quantité d'énergie nécessaire pour les faire travailler
2- Le type de mouvement réalisé
3- De quelle façon le mouvement peut être contrôlé et suivi.
4- Peut-on répéter à volonté le mouvement ?
5- Le temps nécessaire pour réaliser un cycle complet
6- L'application du mouvement réalisé.

¹¹ C. Joachim, H. Tang, F. Moresco, G. Rapenne, G. Meyer, *Nanotechnology*, **2002**, 13, 330-335.

¹² R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi et M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34(6), 445-455.

II. L'énergie : un besoin vital pour fournir un travail

Le premier critère de fonctionnement est l'énergie car sans elle aucun mouvement ne peut être produit. Roberto Ballardini¹², nous apprend que sa nature permet de réaliser une première organisation des nombreux types de machines moléculaires existants.

Une machine a besoin d'énergie pour pouvoir effectuer un travail. On peut en distinguer deux catégories principales. L'énergie apportée par les réactions exergoniques et celle par les réactions endergoniques. Dans le premier cas, il faut fournir des substituants chimiques pour pouvoir générer de l'énergie mais l'inconvénient principal réside dans la génération de déchets. Dans le second cas, l'énergie est apportée soit par la lumière, la chaleur, l'énergie électrique, électrochimique ou encore photochimique, il n'y a pas production de déchets. C'est le cas des plantes qui vivent grâce au processus de photosynthèse rendu possible par l'énergie lumineuse. D'autres exemples plus proches sont exploités dans le domaine des machines moléculaires avec les travaux de D. A. Leigh³ ou encore les travaux de photo-isomérisations de Feringa⁴ ainsi que les pseudorotoxanes, rotoxanes et caténanes avec les travaux de J. P. Sauvage¹, de V. Balzani⁵, de D.B Amabilino⁶ et J. F. Stoddart^{5,6,13}. On peut également citer l'exemple des rotors moléculaires qui tournent au sein du solide grâce l'énergie apportée par la température développés par l'équipe de M. A. Garcia-Garibay, à Los Angeles, à UCLA² ou encore l'exemple des unités pyrazine dynamiques installées dans les PCPs (Polymères de Coordination Poreux) développés par S. Kitagawa¹⁴. Au cours de cette introduction on ne traitera que des systèmes qui utilisent une énergie apportée par des réactions endergoniques.

III. Un mouvement répétitif : systèmes « résonnants » et systèmes « non-résonnants »

Intéressons-nous maintenant au deuxième critère, celui qui s'emploie à décrire le mouvement. On cherche à créer un mouvement unidirectionnel et répétitif d'une partie du

¹³ M.Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. A. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37,333-337.

¹⁴ S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7226–7230.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

système moléculaire, par un apport énergétique extérieur (*premier critère*). En vue de simplifier le processus on illustre notre explication par des schémas. Au début la partie dynamique se trouve dans une position (**A**) puis se retrouve dans une autre position (**B**) sous l'effet d'un stimulus externe (température, pression, lumière, ...). Le passage de **A** à **B** décrit un mouvement. Néanmoins pour que le système soit qualifié de machine moléculaire, il faut qu'il soit répétitif, d'une manière générale cyclique. Cela implique que la partie dynamique vienne à sa position initiale (**A**). La manière employée pour y parvenir permet de classer les systèmes en deux catégories. La première constitue les systèmes dynamiques dits « résonnants » : pour réaliser le mouvement, il faut un *stimulus 1* pour passer de **A** à **B** et un *stimulus 2* pour réaliser le chemin inverse, l'application alternée des deux stimuli permet de définir un cycle, qui caractérise un mouvement répétitif. Dans cette catégorie, on distingue les processus de photo-isomérisation, les pseudorotoxanes, les rotoxanes, les caténanes et les freins moléculaires que l'on développera plus loin. D'autre part, nous pouvons préciser qu'il est plus facile d'avoir un mouvement unidirectionnel pour ces systèmes (Figure 1.1).

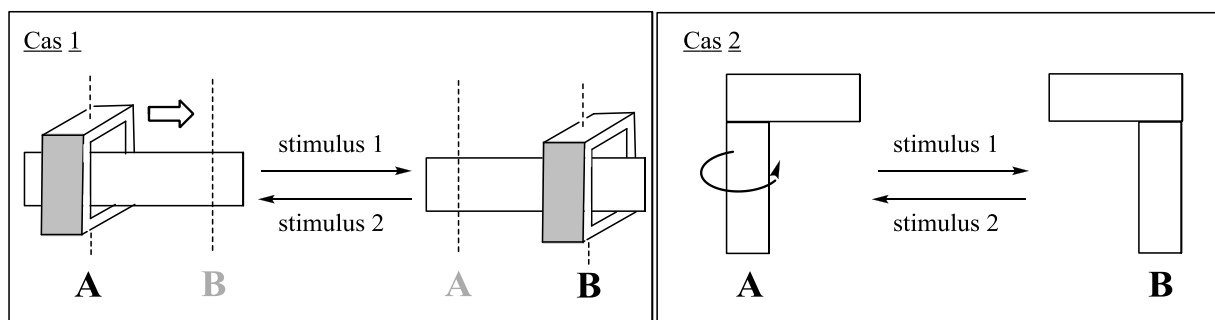


Figure 1.1 : Illustration des systèmes dynamiques dit « résonnants »

La deuxième catégorie concerne les systèmes dynamiques dits « non-résonnants ». Il s'agit d'une partie dynamique passant par plusieurs positions A,B,C, ..., selon sa nature, qui revient à sa position initiale (A), en réalisant des cycles, et cela par le biais d'un même stimulus externe, appliqué de façon continue durant le mouvement. Ce modèle se rapproche le plus de l'exemple d'un ventilateur qui ne cesse de tourner tant qu'il est alimenté en énergie électrique (Figure 1.2).

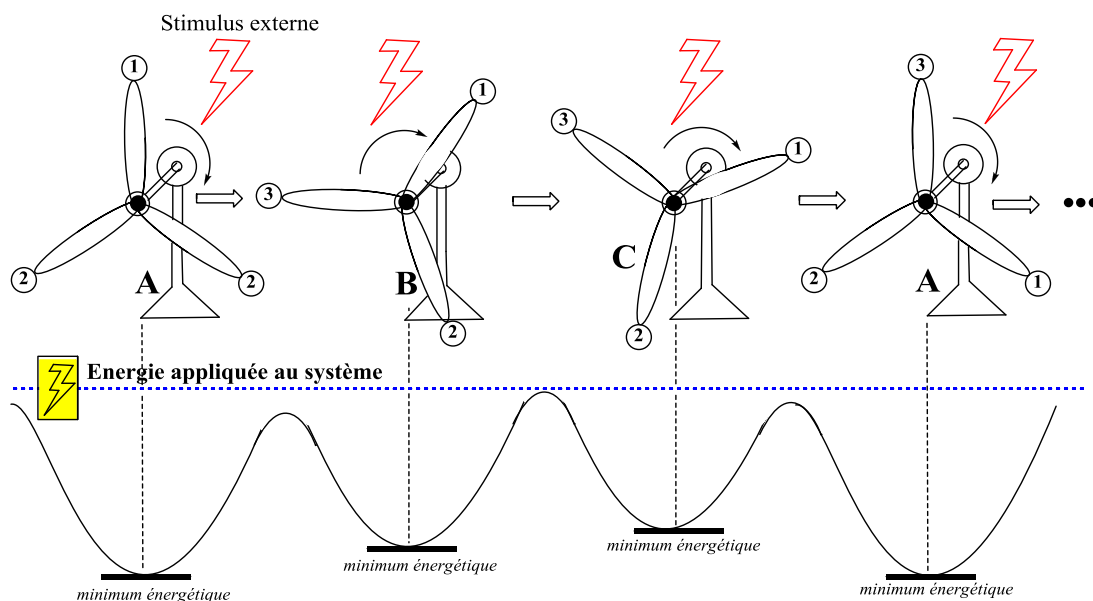


Figure 1.2. : Illustration des systèmes dynamiques dit « non-résonants »

Cette catégorie concerne les rotors moléculaires développés par Miguel A. Garcia-Garibay à UCLA² et les PCPs à base de pyrazine de Susumu Kittagawa¹⁴ évoqués auparavant. En réalité, la partie dynamique se trouve à l'état initial dans un minimum thermodynamique, en position A, le stimulus externe apporte de l'énergie au système pour qu'il puisse passer à un autre état de minimum énergétique correspondant à la position B. Ainsi, de proche en proche, il passe par plusieurs positions pour revenir à l'état initial, décrivant une rotation saccadée de 360°, qui se répète. Lorsqu'on arrête l'apport énergétique, la partie dynamique se fige dans un minimum d'équilibre. C'est un mouvement qui se produit tout seul grâce à un apport énergétique unique contrairement aux systèmes « résonants ».

En vue de caractériser au mieux le terme de « machines moléculaires » nous allons d'abord développer les systèmes « résonants » puis les « non-résonants ».

III.1. Les systèmes « résonnants »

III.1.1. Les photo-isomérisations

La photo-isomérisation⁴ consiste à irradier un composé chiral en vue de provoquer son isomérisation. Le changement de conformation s'accompagne d'un mouvement de rotation d'une partie de la molécule (Figure 1.3). Ainsi, la partie dynamique peut être considérée comme une machine moléculaire qui produit un travail sous l'effet de la lumière.

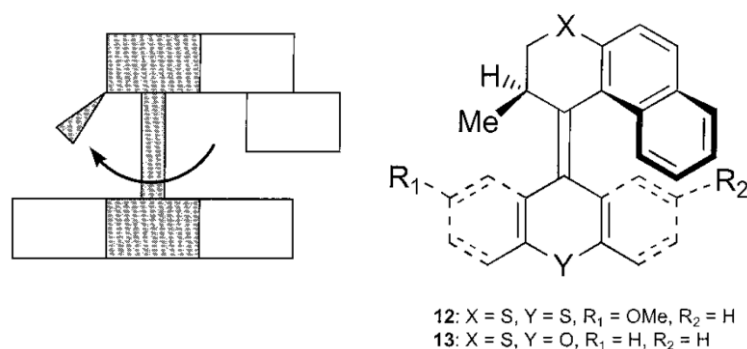


Figure 1.3. Exemple d'un système dynamique utilisé dans le processus de photoisomérisation (Réf. 4)

Dans ce domaine, nous pouvons citer en particulier les travaux de Feringa⁴ sur l'interconversion des dérivés des stilbènes par la lumière. Ces molécules en forme d'hélice, représentées sur la Figure 1.4, sont très utilisées pour cette étude car les deux énantiomères *cis* et *trans* sont photostables¹⁵. La chiralité recherchée est souvent hélicoïdale. En irradiant à une longueur précise λ_1 on passe d'un énantiomère à l'autre avec un mouvement de rotation de 180° de la partie supérieure du composé, dans un sens unique. Ce processus est réversible car il suffit d'irradier l'énantiomère généré à une autre longueur d'onde λ_2 pour pouvoir restituer l'énantiomère initial. La détection se fait principalement par spectroscopie UV/visible.

¹⁵ B. L. Feringa, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 602-603.

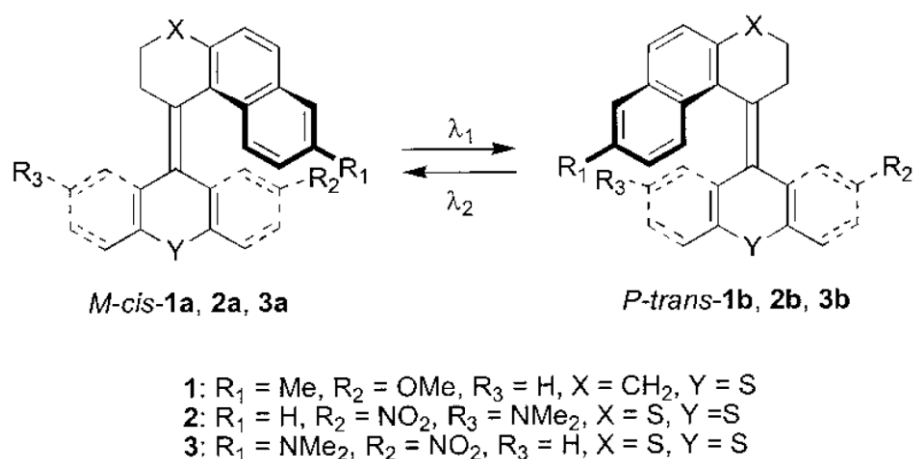


Figure 1.4. : Photoisomérisation des systèmes dynamiques à base de stilbène (réf. 4)

Ainsi, en irradiant le composé disposé en film mince, on peut créer un mouvement unidirectionnel, réversible. Les améliorations portent sur l'augmentation de la photostabilité des composés en vue de réaliser le plus grand nombre de cycles d'irradiation sans que la racémisation de la molécule se produise au cours du temps. L'autre amélioration porte sur l'organisation de ces molécules pour qu'elles puissent être utilisables sur des surfaces en vue d'applications industrielles comme celle du stockage de données.

III.1.2. Les pseudorotaxanes, rotoxanes et caténanes

J. P. Sauvage¹, Balzani⁵, Amabilino⁶ et Stoddart^{5,6} se sont beaucoup impliqués dans la construction de supramolécules qui présentent un micromouvement sous l'effet d'un stimulus externe, ce sont les caténanes, les pseudorotaxanes et les rotoxanes.

Ce sont des systèmes composés principalement de deux parties. Concernant les pseudorotaxanes il s'agit d'un anneau que l'on fait passer autour d'un cylindre. Dans les rotoxanes on déplace par un mouvement de translation l'anneau d'un site A à un site B le long du cylindre. Quant aux caténanes ils diffèrent dans leur composition, car ils sont constitués de deux cylindres, l'anneau se trouve autour du premier et on réalise son transfert autour du second. Dans les trois systèmes distincts, le mouvement s'effectue par l'utilisation d'une énergie dont la nature peut être chimique, électrochimique ou photochimique (Figure 1.5).

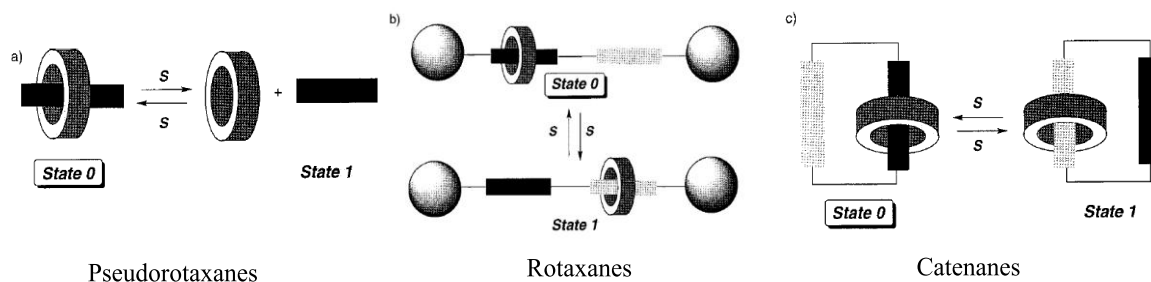


Figure 1.5. : Illustration des systèmes dynamiques résonnants pseudorotaxanes, rotaxanes et caténanes

Les pseudorotaxanes

Ce système, motif élémentaire des autres organisations (caténanes et rotaxanes), est constitué d'un anneau que l'on place autour d'un cylindre, la cohésion de l'ensemble repose sur des interactions de nature électrostatique ou tout autre comme la liaison hydrogène¹⁶, qui sont générées par des réactions chimiques, électrochimiques ou encore photochimiques.

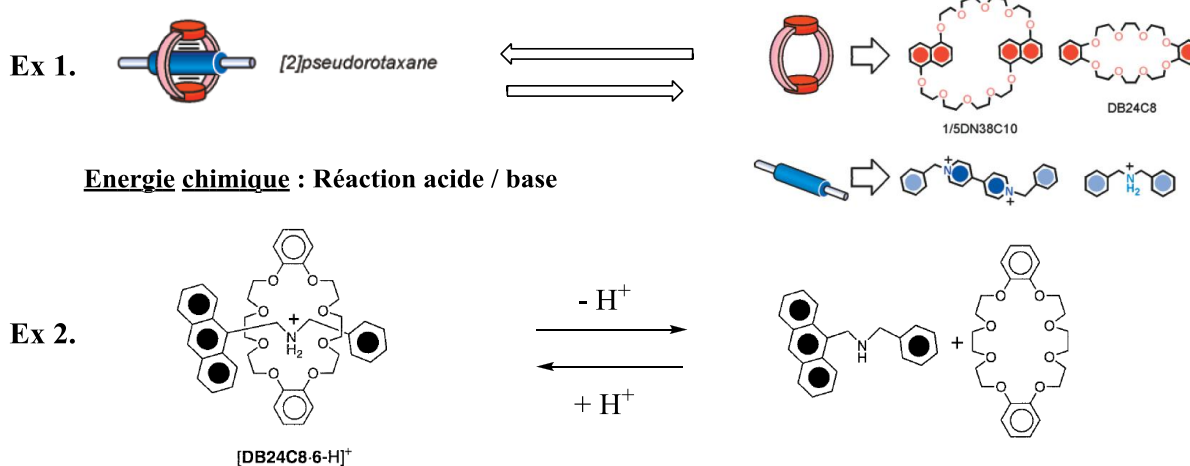


Figure 1.6. : Exemple de pseudorotaxane utilisant l'énergie chimique (Ex 1. : Réf. 6, Ex 2. : Réf. 16)

Ainsi dans un sens, on génère ces interactions pour assembler le pseudorotaxane⁶ et dans l'autre sens on les détruit pour démanteler le dispositif. Le procédé dynamique est réversible et il est contrôlé par le type de réaction utilisée. L'assemblage est suivi par RMN, par absorption électronique / UV ou encore par mesure de la luminescence. La Figure 1.6 illustre différents systèmes de pseudorotaxanes, qui se créent et de se désassemblent avec des

¹⁶ P. R. Ashon, R. Ballardini, V. Balzani, M. Gomez-Lopez, S. E. Lawrence, M. V. Martinez-Diaz, M. Montalti, A. Piersanti, L. Prodi, J. F. Stoddart et D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10641-10651.

énergies de nature différente. Des évolutions ont permis également la synthèse de pseudorotaxanes tétramères¹⁷.

Les rotaxanes

Les rotaxanes, pour les premiers apparus en 1991 sont souvent qualifiés dans la littérature de « navette », si on s'intéresse à leur assemblage, on remarque qu'une partie est analogue au pseudorotaxane (l'anneau autour d'un cylindre). Le rotaxane a la forme d'un tube terminé à ses extrémités par deux groupes bloqueurs très encombrés, sur le cylindre il existe deux sites de reconnaissance autour desquels un anneau va se positionner selon la nature des interactions impliquant celui-ci et le site (Figure 1.7). Initialement l'anneau est localisé autour du premier site de reconnaissance A et l'assemblage est gouverné par des interactions de nature électrostatique dans la majorité des cas, et sous l'influence d'un stimulus externe, la nature des interactions entre A et l'anneau peuvent se retrouver modifiées. Dans d'autres cas cela permet de générer des interactions plus attractives en B, ce qui oblige l'anneau à se diriger vers le deuxième site B, par un mouvement de translation. Comme pour les pseudorotaxanes, les stimuli peuvent être également l'énergie chimique, électrochimique¹⁸ ou photochimique. Le processus est réversible, le contrôle du passage de l'anneau de A vers B ou de B vers A se fait par le choix de l'application de tel ou tel stimulus. Sa position est déterminée par une étude RMN. L'exemple 1¹⁹, Figure 1.7 décrit un système qui peut être utilisé pour le cryptage de données des ordinateurs, fonctionnant comme un système binaire. Les évolutions ont porté sur la synthèse de dimères de rotaxanes²⁰ et des rotaxanes jouant le rôle de récepteur²¹ avec les travaux de J. P. Sauvage.

¹⁷ T. Kraus, M. Budesinsky, J. Cvacka et J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 258-261.

¹⁸ R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, 369, 133.

¹⁹ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, M. -V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White et D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11932-11942.

²⁰ M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker et J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**

²¹ J. Frey, C. Tock, J. -P. Collin, V. Heitz et J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4592-4593.

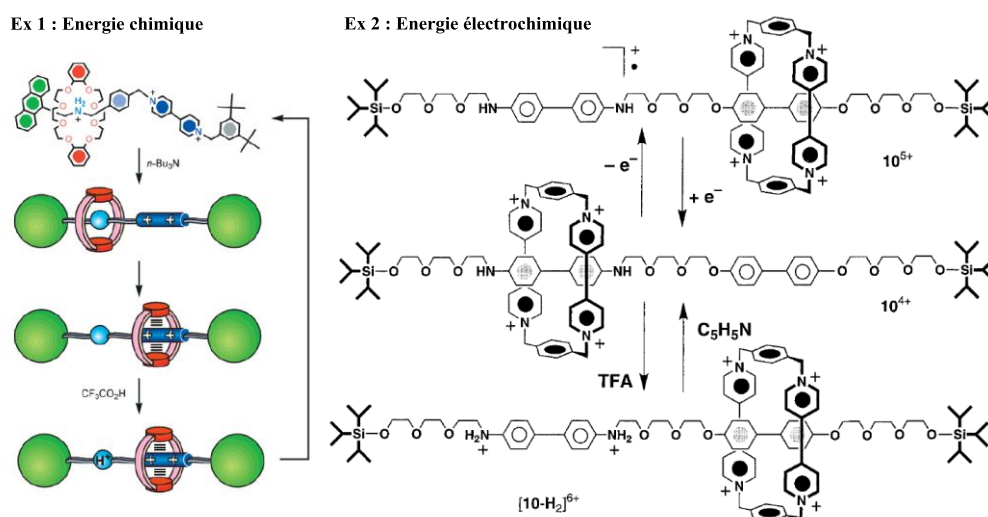


Figure 1.7. : Illustration de deux exemples de rotaxanes. Ex 1.énergie chimique (Réf. 19) et Ex 2. énergie électrochimique (Réf. 18).

Les caténanes

Ce sont des composés moléculaires interconnectés composés de deux anneaux. A l'exemple des travaux de J. P. Sauvage^{22,23}, de nombreux groupes se sont employés à synthétiser les caténanes en exploitant la coopérativité qui existe entre les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène, la complexation avec un cation métallique²³ ou encore les interactions π - π entre deux cycles aromatiques (Figure 1.8).

Scheme 11. A Copper Gatenate That Is Electrochemically Switchable between Two States Involving a Controlled Ring Motion

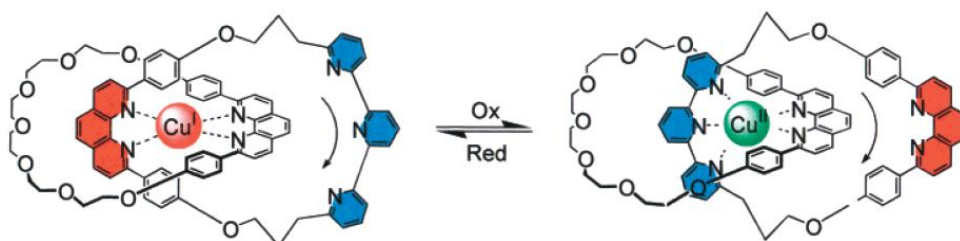


Figure 1.8. : Exemple d'un caténane dont l'assemblage repose sur la complexation à un cation métallique et où le mouvement se fait par une réaction d'oxydo/ réduction (Réf. 23)

Quelle que soit la nature de la coopérativité entre les deux anneaux, le processus reste le même. Le premier anneau possède deux sites de reconnaissance constitués par une fonction, l'une peut être plus déficiente en densité électronique que l'autre. Le deuxième anneau plus

²² C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3043-3045

²³ A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker et J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9399-9400.

riche en électrons comme un éther couronne, va se placer initialement sur le premier site de reconnaissance déficient en électrons. Ensuite en modifiant ce site par une réaction chimique en le rendant plus riche en électron que le second site de reconnaissance, on parle de « switch chimique », électrochimique (« switch électrochimique ») ou photochimique (« switch photochimique »), on oblige alors l'anneau à quitter le premier site pour se placer autour du second, pour que ce mouvement soit réversible, il suffit de restituer le défaut de densité électronique du premier site qui ré-attire alors l'anneau vers la position initiale.

III.1.3. Les freins moléculaires

La construction d'une roue qui peut être bloquée par un frein a été développée à l'échelle moléculaire. Nous pouvons donner l'exemple de Kelly²⁴ qui, en reprenant de nombreux travaux issus de la littérature²⁵, a développé ces freins moléculaires et en a étudié le mouvement (Figure 1.9).

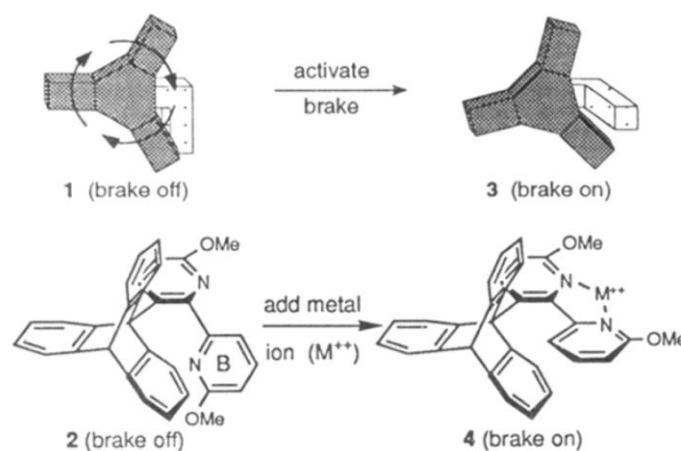


Figure 1.9. : Exemple de freins moléculaires (Réf. 24)

Ces machines moléculaires se composent de deux parties. La première est constituée par les triptycènes : ce sont des bicyclo[2,2,2]octanes dont les pales sont fonctionnalisées par des phényles et qui présentent l'avantage d'avoir la forme d'une roue à trois dents. C'est la partie

²⁴ T. R. Kelly, M. C. Browyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim et M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3657-3658.

²⁵ (a): Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1449. (b): C. A. Cozzi, F. Mislow, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1438. (c): Y. Kawada, H. Sakai, M. Oguri, G. Koga, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35(1-3), 139. (d): G. Yamamoto, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 2761.

dynamique, qui tourne autour de la liaison simple qui est reliée au frein. Cette rotation est rapide et s'effectue à 30°C. La deuxième partie est un dérivé 2,2'-bipyridine encombré qui joue le rôle de frein. On peut arrêter la rotation en faisant pivoter le groupe encombrant pour qu'il puisse bloquer les pales de la roue par contact stérique, ce changement de conformation est imposé par la complexation des deux fonctions pyridine de la 2,2'-dipyridine avec un centre métallique comme les ions mercure (II), le zinc(II) ou encore le palladium (II). Ainsi, nous avons un contrôle du mouvement de rotation, nous pouvons le laisser se faire ou le bloquer. En chauffant le composé, on détruit le complexe, ce qui a pour conséquence de réactiver la rotation. Par conséquent en plus du contrôle du mouvement, il s'agit un processus réversible. L'étude du mouvement se fait par étude RMN ^1H , en solution et en fonction de la température. Au vu de ces études, nous pouvons détecter simplement le mouvement de la partie dynamique, évaluer l'efficacité du frein à stopper la rotation et la capacité de réversibilité du processus.

III.2. Les systèmes « non-résonnants »

III.2.1. Machines moléculaires développées par Miguel A. Garcia-Garibay

Miguel A. Garcia-Garibay² a développé des machines moléculaires pouvant tourner à température ambiante, qui miment l'exemple concret d'une turbine tournant autour de son axe de rotation fixé à deux stators par ses deux extrémités. Par conséquent, le groupe de Miguel A. Garcia-Garibay a construit des systèmes organiques en s'imposant la contrainte qu'elles possèdent ces trois parties : le rotor, l'axe de rotation et le stator pour que le mouvement puisse se faire à température ambiante. Dans la suite de cette présentation sur les rotors, nous détaillerons, en nous basant en particulier sur les recherches du groupe de Miguel A. Garcia-Garibay, les trois parties pour définir les critères que nous devons respecter en vue de construire un système dynamique. Dans la littérature, ces systèmes sont également appelés gyroscopes moléculaires ou encore rotors moléculaires. Un modèle de gyroscope moléculaire est représenté Figure 1.10, il s'agit du 1,4-bis(3,3,3-triphénylpropynyl)benzène^{26,27} **Gy1**, qui possède le *p*-phénylène comme rotor et les groupes triarylméthyle comme stator.

²⁶ Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(11), 2398-2399.

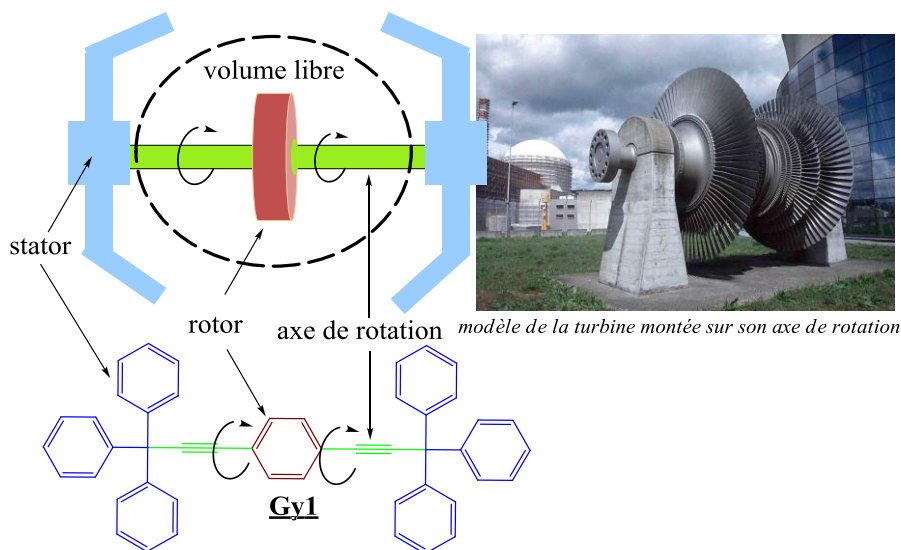


Figure 1.10. : Modèle d'un gyroscope moléculaire composé de trois parties : le rotor, l'axe de rotation et le stator

Un des côtés les plus innovants de ce projet est de mettre en évidence la notion de « coopération » en essayant d'organiser les machines de telle manière qu'elles puissent communiquer un mouvement entre elles au sein d'une même couche. Le second concept qui nous a interpellé est celui du « macro-mouvement » qui est défini comme la résultante de la somme de plusieurs milliards de micro-mouvements. L'exemple de la structure du muscle illustre bien cette notion (Figure 1.11).

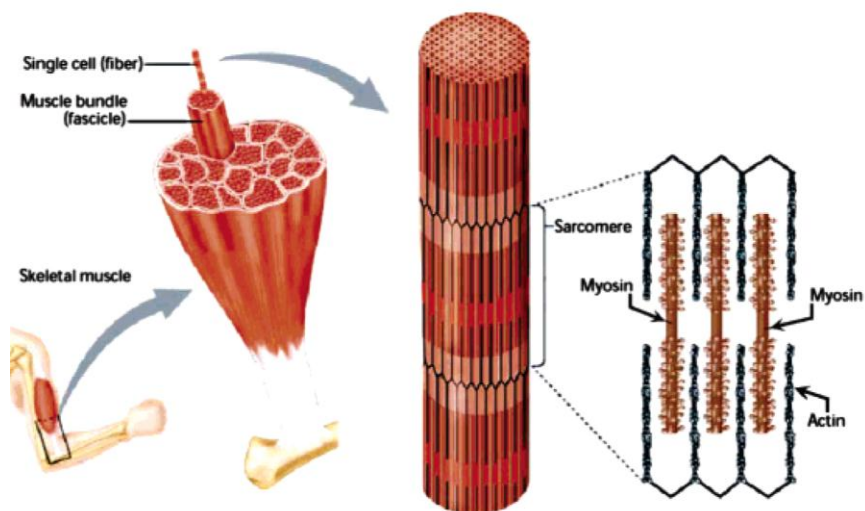


Figure 1.11. : Composition d'une fibre musculaire avec les actines et les myosines (Ref 2)

²⁷ S. D. Karlen, S. I. Khan et M. A. Garcia-Garibay, *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5(1), 53-55.

Une fibre musculaire est composée d'un grand nombre d'actines et de myosines auto-organisées de manière précise pour former une « macro-structure » qui n'est autre que le muscle (Figure 1.11). La fixation d'une molécule d'ATP sur la tête de myosine et ainsi son passage par différents états d'énergie provoquent le mouvement de la tête, qui entraînera par interactions moléculaires, le glissement des fibres d'actines. La somme de ces 'milliards de milliards' de mouvements entraîne une réponse macroscopique : la contraction ou l'extension du muscle. Ainsi, les notions de « mouvement corrélé », de « macro-mouvement » sont destinées à être étudiées pour le développement d'applications révolutionnaires dans de nombreux domaines tels que la médecine ou celui des matériaux multifonctionnels. Peut-on construire des machines moléculaires pouvant coopérer entre elles, mettre à profit leur micro-mouvement pour pouvoir réaliser une action bien plus grande : le macro-mouvement ? Pour cela, il est nécessaire de procéder par étapes : en premier lieu il faut se doter d'une machine moléculaire, puis trouver un moyen d'organisation pour qu'elles puissent agir de concert et enfin étudier le macro-mouvement qui serait la réponse à un stimulus externe comme la chaleur, la pression, la température, un champ électrique ou encore un champ électromagnétique.

La méthode d'organisation des machines moléculaires va imposer des conditions sur la forme, la constitution de la machine moléculaire, en résumant sur le « design » de la molécule dynamique.

L'organisation des machines moléculaires

En essayant de mimer une organisation telle que celle des muscles, il faut une stratégie d'assemblage qui permettrait d'avoir un empilement compact de machines moléculaires en interaction. Le solide cristallin est le plus adapté car il permet un auto-assemblage de gyroscopes moléculaires par différentes interactions comme les liaisons halogène, hydrogène, interactions électrostatiques ou interactions de van der Waals. Ainsi, une molécule dynamique pourrait communiquer un mouvement de proche en proche dans une couche du cristal. Ce phénomène aurait lieu par contacts stériques, interactions électrostatiques ou encore par des forces magnétiques. On parle alors de machines moléculaires cristallines. Le cristal comme le muscle est considéré comme une macro-machine composée de milliards de milliards de micro-machines, soit de gyroscopes moléculaires.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

La notion de cristal est trop restrictive, dans notre cas, il faut plutôt utiliser le terme de « cristal amphidynamique² » (Figure 1.12).

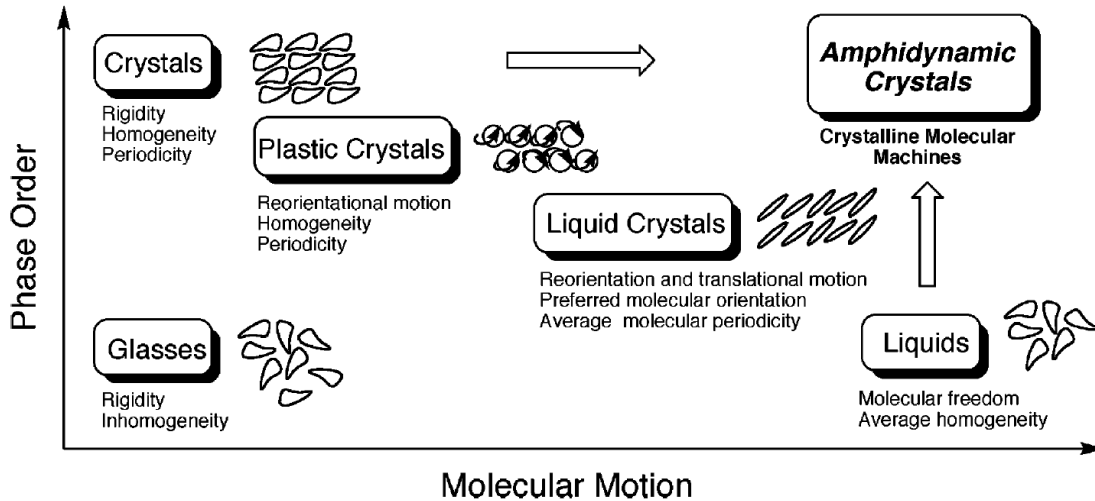


Figure 1.12. : Diagramme représentant le mouvement moléculaire en fonction de l'ordre (ref 2)

En effet le cristal est une phase ordonnée, où il y a peu de degré de liberté nécessaire au mouvement, mais il présente le grand avantage d'organiser les machines moléculaires dans des positions précises et selon des motifs répétitifs: elles peuvent par exemple être alignées selon la direction d'un même axe. Ceci est un pré-requis pour le contrôle du mouvement. Cependant si l'empilement est trop compact alors le mouvement ne sera pas favorisé. Par conséquent, nous chercherons à développer des « cristaux amphidynamiques », avec une structure ouverte pour que le mouvement ait lieu en phase solide. Il s'agit d'un compromis entre l'ordre de la phase et le mouvement des molécules comme il est représenté sur la Figure 1.12.

La machine moléculaire

Nous avons vu que le gyroscope était constitué de trois parties : le rotor qui constitue la partie dynamique, l'axe de rotation et enfin les stators. La définition de chaque partie va nous aider à comprendre les notions de « volume libre » et de « conservation de volume ».

L'axe de rotation

Le choix de la nature de l'axe de rotation du gyroscope moléculaire dépend de la facilité avec laquelle le rotor peut tourner autour de son axe, comme il est représenté en Figure 1.13. Cela revient à s'intéresser aux valeurs des barrières énergétiques de rotation autour d'une liaison simple.

L'analyse conformationnelle est un domaine qui s'intéresse principalement au phénomène de rotation autour d'une simple liaison $C(sp^3) - C(sp^3)$ au sein d'une molécule. L'exemple le plus connu est la rotation interne de la molécule d'éthane découverte par K. S. Pitzer en 1936²⁸, qui évalue la barrière de rotation à seulement 3 kcal.mol⁻¹. Des études complémentaires²⁹ montreront que la rotation interne est surtout due à un effet stérique et seulement à une faible contribution de l'hyperconjugaison. La faible énergie de la barrière de rotation de la molécule d'éthane indique que la rotation est permanente à température ambiante. Cette valeur change selon la nature des substituants disposés de part et d'autre de la liaison C-C. L'encombrement de ces groupes mais encore plus l'état d'hybridation des carbones connectés aux carbones (sp^3) de la liaison simple influent sur cette valeur. Les études vibrationnelles en IR et Raman accompagnées de calculs Ab-initio comme celles effectuées sur la molécule de pent-2-yne³⁰, montrent que la barrière énergétique de rotation autour d'une liaison $C(sp^3) - C(sp)$ est quasi nulle, en d'autres termes la rotation est quasiment libre autour de la liaison $Me(C(sp^3)) - (C(sp)\equiv C(sp))Et$. Devant ce constat, ils introduisent la notion de « méthyl rotor » (Figure 1.13).

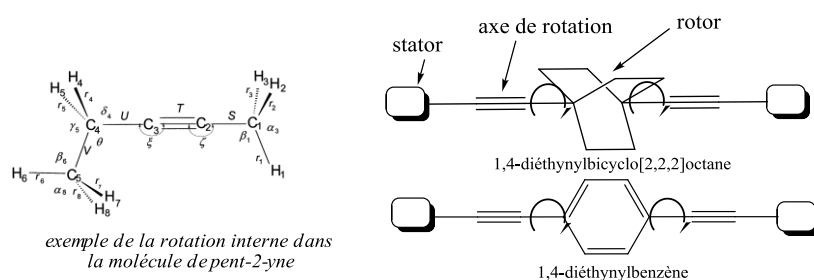


Figure 1.13. : Représentation du motif dynamique « 1,4-diéthynyl[rotor] »

²⁸ J. D. Kemp et K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 749.

²⁹ Y. Mo et J. Gao, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 113-119.

³⁰ S. Bell, G. A. Guirgis, S. Wong Hur, J. R. Durig, *Spectrochimica Acta Part A*, **1999**, 55, 2361-2374

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de synthétiser des systèmes possédant le motif dynamique : 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane ou 1,4-diéthynylbenzène comme gyroscopes moléculaires, où deux triples liaisons connectées au rotor bicyclo[2,2,2]octane (BCO) ou *p*-phénylène (Ph) en position 1 et 4 constituent l'axe de rotation. Leur présence va permettre de faciliter la rotation du BCO ou du *p*-phénylène en ayant une barrière énergétique de rotation très faible autour de la liaison C(sp³) – C(sp).

Le rotor

Dans cette partie, on considère le rotor de façon indépendante, il correspond à la partie dynamique du gyroscope moléculaire qui tourne grâce à un apport énergétique fourni aussi bien par la chaleur que la lumière ou d'une autre nature. Sa forme est d'une grande importance pour sa facilité à tourner. En effet l'idéal est qu'il adopte une forme cylindrique, car la rotation d'un cylindre autour de son axe de rotation C_n génère le moins de perturbation face à son environnement, si on considère qu'il est entouré de molécules de solvant ou d'autres gyroscopes moléculaires. Ainsi, si nous voulons nous rapprocher le plus possible de ce cas idéal, il faut que la molécule, qui joue le rôle de rotor ait une symétrie C_n avec n le plus élevé possible (Figure 1.14).

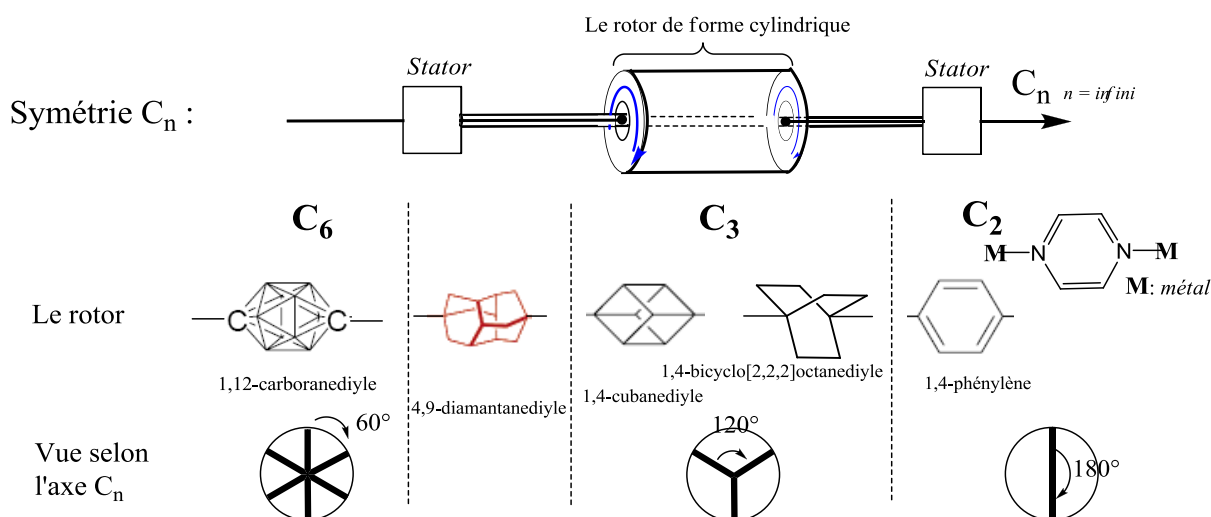


Figure 1.14. : Exemples de rotors utilisés dans les systèmes dynamiques

Dans la littérature, plusieurs molécules peuvent répondre plus ou moins bien à ces critères, dont certaines ont déjà été utilisées comme rotor, on trouve le 1,4-phénylène^{26,27} (symétrie C₂), la pyrazine complexée par les deux azotes¹⁴ (symétrie C₂), le 1,4-

bicyclo[2,2,2]octanediyle (symétrie C_3), le 1,4-cubanediyile (symétrie C_3), le 4,9-diamantanediyle³¹ et le 1,12-carboranediyle (symétrie C_6), la liste n'est sans doute pas exhaustive (Figure 1.14).

Ainsi, plus le rotor a une symétrie élevée et plus la rotation sera facilitée et donc plus la fréquence de rotation sera élevée. Ceci est confirmé par la comparaison des énergies d'activation E_a des systèmes : le 1,4-phénylène ($E_a = 13,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$), le 4,9-diphényldiamantane ($E_a = 4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ainsi le 4,9-diamantanediyl, plus haut en symétrie (symétrie C_n avec $n > 2$), tourne 20 000 fois plus rapidement que le 1,4-phénylène (symétrie C_2)³¹.

La « conservation » du volume initial autour du rotor

La forme cylindrique est la forme le plus adapté pour la rotation du rotor. En vue de l'expliquer, il faut tout d'abord définir la notion de « conservation de volume ». Cette notion est à la fois liée au degré de perturbation de l'environnement du rotor, constitué de molécules de solvant ou d'autres gyroscopes moléculaires, et à la nature du mouvement du rotor (*rotation, flipping, ...*).

La notion de la « conservation de volume » correspond au volume qui entoure directement le rotor. On donne une forme à ce volume, comme on le donnerait à une poche qui envelopperait le rotor. On détermine la forme initiale de cette poche, à l'état 1, représenté en bleu sur la Figure 1.15, puis en tournant le rotor autour de son axe C_n , on regarde si cette poche ne se déforme pas. Si c'est le cas, alors il y a perturbation de l'environnement proche et alors le mouvement est moins facile. Etudions une situation concrète avec l'exemple du *p*-phénylène de symétrie C_2 , lorsqu'il tourne de 180° autour de son axe C_2 , à 90° la poche du volume initial (en bleu) n'épouse plus la forme du rotor tourné de 90° . Il faut qu'il ait accompli une rotation de 180° pour qu'il conserve son volume initial. Donc ce système, pour perturber son environnement au minimum, il aura tendance à faire un mouvement de « flipping », c'est-à-dire des sauts rotatoires de 180° autour de son axe C_2 , très rapide, dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens contraire.

³¹ S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 6554-6555.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

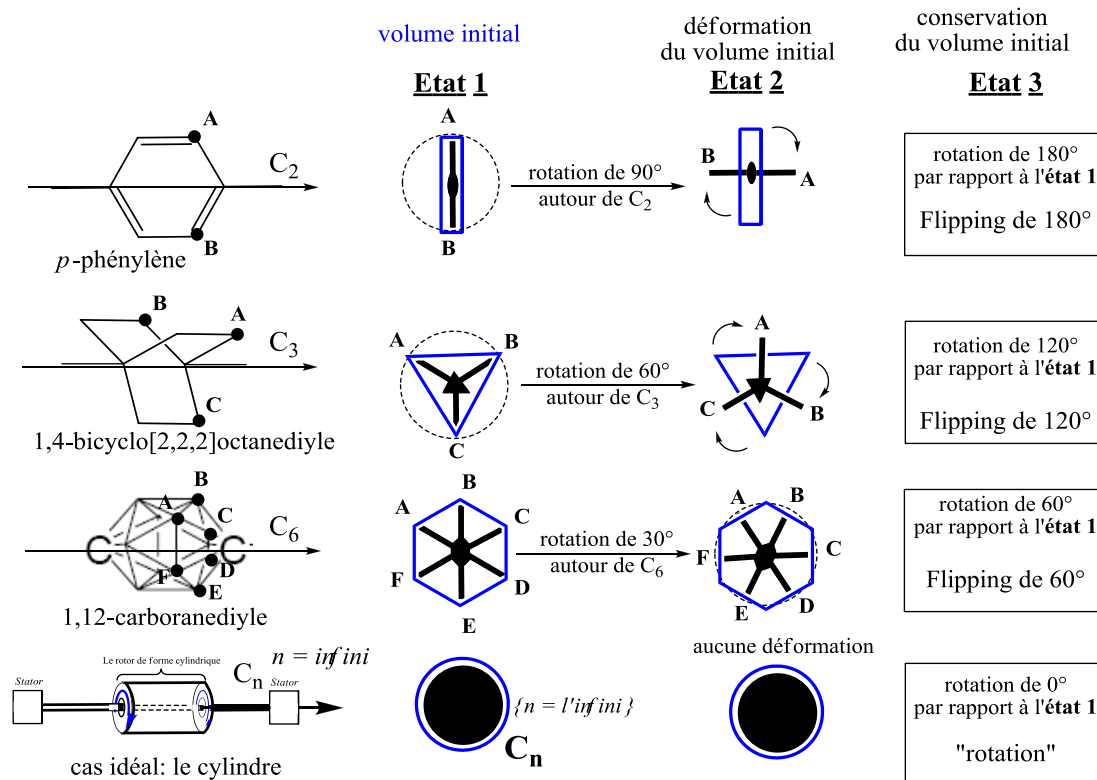


Figure 1.15. : Comparaison des formes et de la « conservation de volume » pour plusieurs rotors

Maintenant si nous prenons le cas du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane, de symétrie C₃, la rotation autour de l'axe passant par les positions 1 et 4, n'entraîne que peu de perturbations par rapport au phényle car il a une forme plus cylindrique que celui-ci. Toutefois on observe qu'après une rotation de 60°, la forme du rotor n'épouse plus totalement la forme de la poche du volume initial. Il faut qu'il réalise une rotation de 120°, autour de son axe C₃, pour qu'il retrouve son volume initial. Ainsi ce système aura un mouvement de flipping de 120° autour de son axe C₃ pour perturber au minimum son environnement. Par conséquent, nous en déduisons que le 1,12-carboranediyle (symétrie C₆) (Figure 1.14) génèrera encore moins de perturbation et conservera encore mieux le volume initial du rotor et sera donc plus apte à tourner facilement.

Cela revient à dire que plus il y a perturbation de l'environnement du rotor plus il sera nécessaire de garantir un « volume libre » autour de celui-ci pour faciliter son mouvement. La notion de « volume libre » est définie dans la partie qui traite des stators.

Nous nous sommes intéressés à deux rotors : le *p*-phénylène et le 1,4-bicyclo[2,2,2]octanediyle. Le premier a été choisi, car la synthèse de gyroscopes à base de

1,4-diéthynylbenzène est généralement plus facile que celles impliquant les autres rotors, ceci nous permet de tester rapidement nos systèmes dynamiques d'abord avec ce rotor. Par contre, le 1,4-bicyclo[2,2,2]octanediyle (BCO) reste le rotor le plus adapté pour nos systèmes, car il possède une symétrie élevée et une forme quasi cylindrique. D'autre part, même s'il existe d'autres rotors de symétrie plus élevée, il possède plusieurs particularités qui se révéleront capitales pour sa réactivité dynamique sous l'action de la lumière, à savoir de posséder trois pales comme un moulin ou un ventilateur et de présenter une hélicité au niveau de ses pales. Ceci sera développé dans le Chapitre 3.

Un mouvement de flipping ou sauts rotatoires

La rotation correspond au mouvement idéal d'un rotor idéal, où le rotor ne posséderait pas d'énergie d'activation E_a ($kcal.mol^{-1}$). Ceci lui permettrait de tourner de façon continue contrairement aux systèmes réels où il ne s'agit pas d'une rotation mais d'un flipping ou de sauts rotatoires. Un système, en fonction de sa symétrie, possède des minima énergétiques du point de vue thermodynamique. Ainsi la molécule va passer d'une position à une autre par sauts rotatoires (*flipping*) dans un sens ou dans un autre, en occupant successivement les différents minima énergétiques, c'est pourquoi le mot rotation est souvent utilisé abusivement. La Figure 1.16 compare le diagramme des puits de potentiel des deux rotors : le *p*-phénylène³² et 1,4-bicyclo[2,2,2]octanediyle, en considérant le rotor de façon indépendante, ce qui explique la nature du mouvement de chacun.

La fréquence de rotation (k_r , s^{-1}) et l'énergie d'activation (E_a , $kcal.mol^{-1}$), déterminés par l'analyse RMN dynamique du solide (Cf. partie *caractérisation du mouvement*) sont les données qui caractérisent le mouvement du rotor au sein d'un gyroscope moléculaire. L'augmentation de l'apport énergétique au système (augmentation de la température) permet de peupler les niveaux énergétiques, ce qui rend plus facile le dépassement de la barrière de rotation (E_a) qui permet de passer dans les autres positions et ainsi de faciliter le mouvement. La valeur de E_a dépend du système : plus un système dynamique est favorable au mouvement et plus E_a sera faible. La Figure 1.16 représente un modèle idéal, le nombre de puits de potentiel peut varier en fonction de la nature du stator et des interactions entre le rotor et son environnement proche.

³² M. A. Garcia-Garibay et C. E. Godinez, *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9(7), 3124-3128.

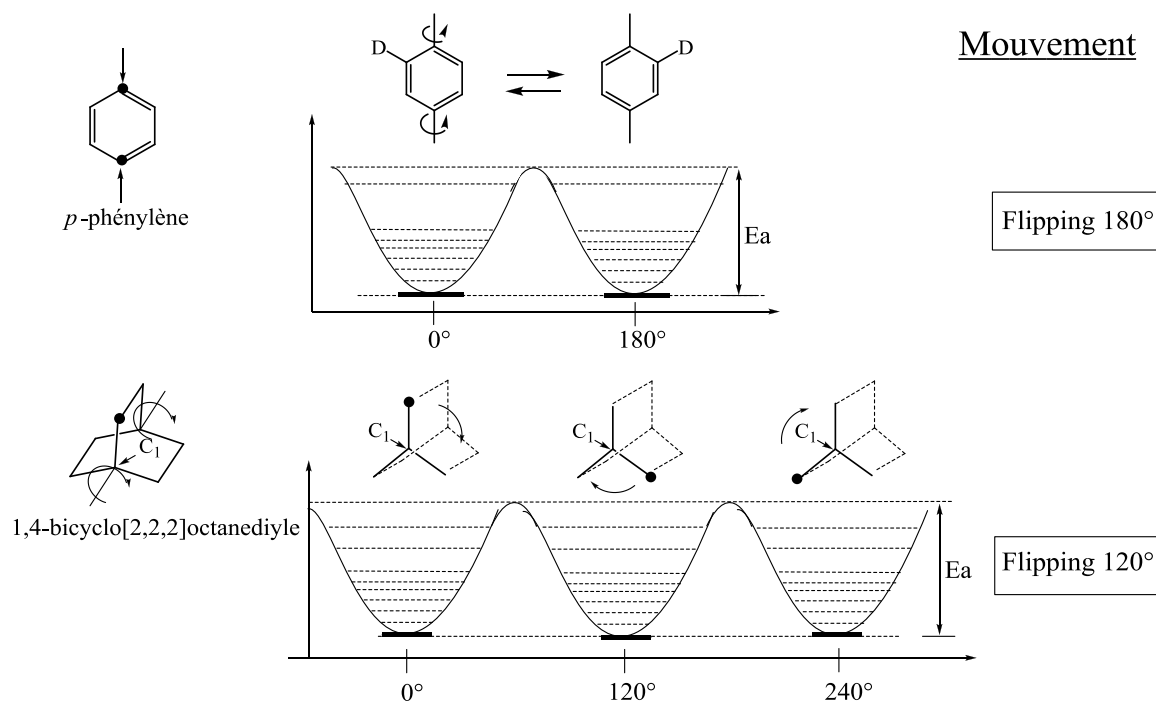


Figure 1.16. : Modèle idéal des potentiels rotationnels pour le *p*-phénylène et le 1,4-bicyclo[2,2,2]octanediyle

Le mouvement du rotor reste dépendant du « volume libre » qui l'entoure, qui est créé par la présence des stators.

Les stators

Les stators ont un premier rôle d'agir comme des boucliers qui préservent le mouvement du rotor contre le choc des molécules environnantes en créant une pseudo-cavité, ce qui définit le « volume libre ». Il s'agit du volume minimum nécessaire autour du rotor, pour qu'il puisse tourner. Le second rôle du stator est de permettre l'auto-assemblage des gyroscopes moléculaires au sein de la structure cristalline en l'équipant de fonctions qui s'organisent par différents types d'interactions comme les liaisons hydrogène ou halogène. L'équipe de Miguel A. Garcia-Garibay a utilisé les groupes trityles²⁶ (*trt*) et triptycyles³³ comme stator car ils présentent un fort encombrement stérique, représentés sur la Figure 1.17. Les groupes trityles s'organisent selon des interactions que l'on nomme « 6-fold phenyl embrace »²⁷ ce qui permet l'alignement des gyroscopes dans le cristal.

³³ S. D. Karlen, C. E. Godinez et M. A. Garcia-Garibay, *Organic Letters*, **2006**, 8(16), 3417-3420.

Cependant le groupe trityle (*trt*) présente l'inconvénient de générer du désordre dans la structure cristalline par son manque de rigidité et d'autre part il ne permet pas d'obtenir un système cristallin de haute symétrie à cause du conflit de symétrie entre le stator de symétrie C_3 et le rotor *p*-phénylène de symétrie C_2 ²⁷. Cela montre que la structure du stator et du rotor influe directement sur la symétrie de l'objet créé. Une solution serait d'utiliser des stators plus rigides comme le groupe triptycyle (Figure 1.17). Cependant la structure cristalline présente une compacité trop élevée³³ pour que le mouvement puisse se faire au sein du solide, en d'autres termes le volume libre autour des rotors n'est plus suffisant pour permettre la rotation. Ainsi, la mesure de compacité de la structure, définie par Kitaigorodskii³⁴ comme le rapport du volume des molécules présentes dans la maille sur le volume de la maille, peut nous donner une indication sur la possibilité qu'un mouvement puisse se faire. Une structure plus 'aérée' dite ouverte serait préférable pour émuler les propriétés dynamiques du gyroscope. En effet, la possibilité de greffer des groupes encombrants ou des chaînes alkyles sur les groupes triptycyles ou de les relier pour créer une cage a permis de diminuer la compacité de la structure cristalline et de rendre le système dynamique³⁵.

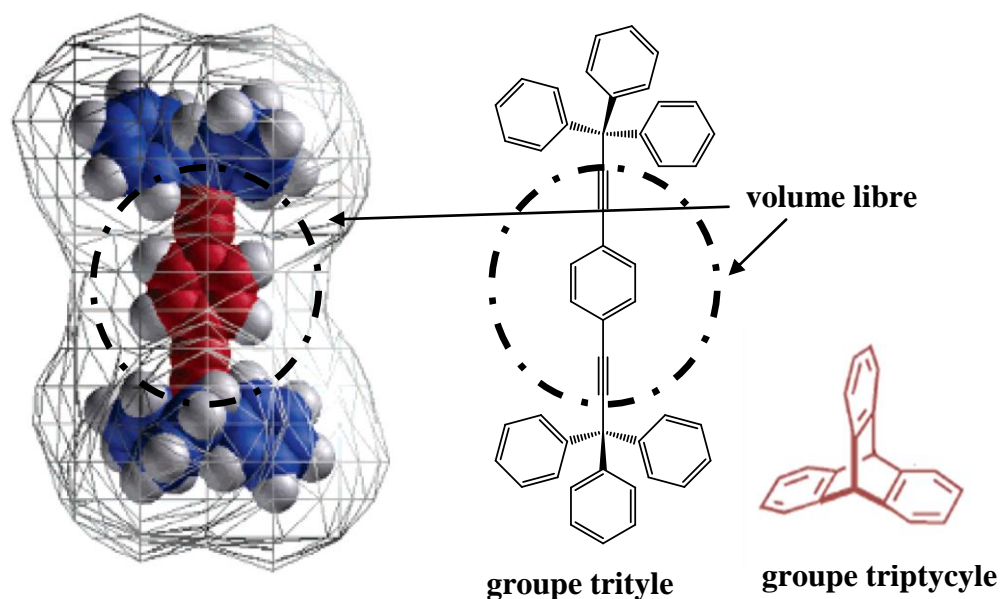


Figure 1.17. : illustration d'un gyroscope moléculaire ($\text{Ph}(\text{trt})_2$) constitué du *p*-phénylène pour la partie rotor et des groupes trityles (*trt*) pour la partie stator

Un système ne peut pas être dynamique si nous ne veillons pas créer une cavité libre autour du rotor, la notion de « volume libre » est très importante et est liée à la nature de

³⁴ A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules* ; Academic Press: New York 1973.

³⁵ C. E. Godinez, G. Zepeda et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4701-4707.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

l'empilement des gyroscopes ainsi qu'à leur mode d'organisation et donc à la nature des stators. L'étude qui consiste à déterminer la fréquence de rotation du rotor en fonction de l'encombrement stérique des stators^{36,37} confirme bien que plus le stator est encombrant, plus le « volume libre » est grand et plus le mouvement est rapide (Tableau 1.1).

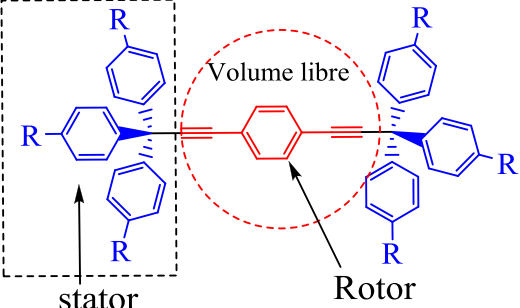
	R = H ³⁶	R = OMe ³⁶	R = ^t Bu ^{36,37}
	$k_r = 800 \text{ s}^{-1}$	$k_r = 5000 \text{ s}^{-1}$	$k_r = 1.10^8 \text{ s}^{-1}$

Tableau 1.1. : Détermination de la fréquence de sauts rotatoires (*rotation*) k_r du rotor à 298K en fonction de l'encombrement de la partie stator

Au vu de ces résultats, le modèle de la cage moléculaire est le plus adapté, car il garantit de la meilleure façon la présence d'un volume libre autour du rotor, en imitant le principe d'encapsulation. Deux possibilités s'offrent à nous. La première consiste à synthétiser une cage organique autour du rotor, pas à pas, via une synthèse multi-étapes comme illustré par l'exemple des molécules tri-pontées représentées en Figure 1.18 avec le schéma 1³⁸ ou avec le schéma 2²⁶. La synthèse d'un composé tri-ponté comme le 1,4-bis[3,3,3-triarylpropynyl]-2,3-difluorobenzène consiste à relier par des chaînes alkyles chaque phényle d'un groupe trityle avec celui du deuxième groupe trityle, localisé à l'autre extrémité du gyroscope. Quant à la cage moléculaire de Bedard et Moore³⁹, elle place le rotor phénylène au centre d'un hexagone formé de plusieurs motifs 1,3-diéthynylphényle (*système 3*, Figure 1.18).

³⁶ J. E. Nunez, Tinh-Alfredo, T. -A. V. Khuong, L. M. Campos, N. Farfan, Dang, H, S. D. Karlen, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6(4), 866-873.

³⁷ Tinh Alfredo V., T. -A. V. Khuong, G. Zepeda, R. Ruiz, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay *Cryst. Growth Des.*, 2004, 4(1), 15-18.

³⁸ J. E. Nuez, A. Natarajan, S. I. Khan et M.A. Garcia-Garibay., *Org. Lett.*, 2007, 9(18), 3559-3561.

³⁹ T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(43), 10662-10671.

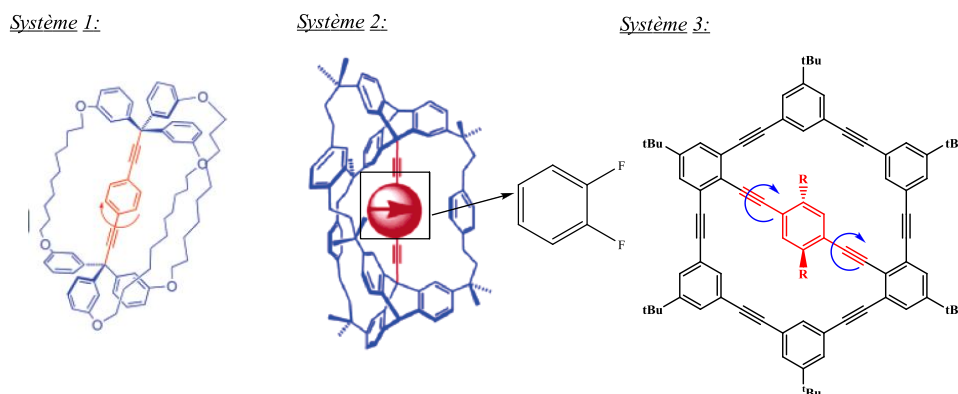


Figure 1.18. : Exemples de cages moléculaires possédant en son centre le rotor *p*-phénylène (**Syst 1** Ref 38, **Syst 2** Ref 26, **Syst 3** Ref 39)

Cependant la stratégie de construction d'une cage moléculaire requiert un effort conséquent en synthèse organique.

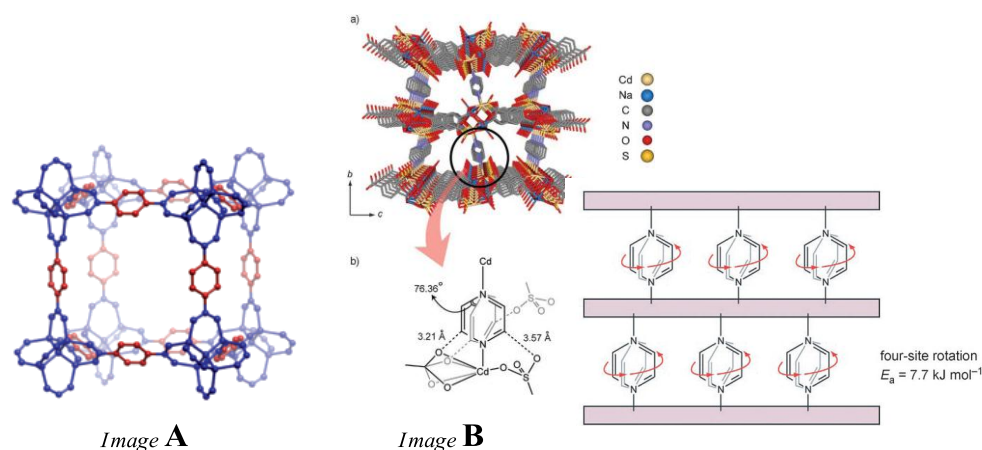


Figure 1.19. : Exemples d'installation de la fonction dynamique dans des PCPs (**Image A** Ref 41, **Image B** ref 14)

C'est pourquoi beaucoup de groupes se sont orientés vers l'élaboration de polymères de coordination poreux (PCPs) comme les *p*-phénylènesilica (PPS) d'A. Comotti et P. Sozzani⁴⁰ ou encore l'exemple de S. Kitagawa et al¹⁴ qui ont installé des pyrazines, tournant dans un PCP : $\{[\text{CdNa}(2\text{-stp})(\text{Pyz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (2-stp : 2-sulfoterephthalate, Pyz :pyrazine) ($E_a(293 \text{ K}) = 7,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $k_r(293 \text{ K}) = 10^5 \text{ s}^{-1}$, quatre sites de rotation) (**Image B**, Figure 1.19). On peut citer les travaux d'O. M. Yaghi et de M. A. Garcia-Garibay⁴¹ qui décrivent la synthèse de MOF (Metal Organic Framework) utilisant le 1,4-phénylènedicarboxylate comme ligand dynamique (**Image A**, Figure 1.19), dans lequel les rotors seraient installés dans un

⁴⁰ A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Beretta et P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1-5.

⁴¹ S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi et M. A. Garcia-Garibay., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 3246-3247.

environnement propice à la rotation. La complexation de ligands dynamiques à des cations métalliques permettrait de générer une armature robuste, qui constituerait la cage, protégeant la rotation du rotor.

Caractérisation du mouvement

L'étude de la structure cristalline du gyroscope moléculaire peut fournir une première indication sur la présence d'un mouvement au sein du solide. Celle-ci se manifeste, au niveau de la structure cristalline, par l'existence de plusieurs positions d'équilibre des atomes du rotor. Ceci a été expliqué avant dans la partie concernant les rotors dans cette même introduction. La Figure 2.20, réalisée à partir de la structure cristalline du BIBCO **34** (**MC-6**) dont le mouvement a été caractérisé en RMN CP/MAS dynamique du solide, illustre deux situations : la première (Image A, Figure 2.20) où le rotor est en mouvement dans le solide à température ambiante et la deuxième (Image B, Figure 2.20) illustrant des rotors dont le mouvement a été figé à 90K. On observe que lorsqu'il y a mouvement, les atomes du bicyclic connectés à la tête de pont possèdent plusieurs positions d'équilibre. Cependant cette observation ne constitue qu'une indication mais pas une preuve formelle, les techniques d'analyse RMN CP/MAS, RMN ^{13}C CP/MAS⁴² et RMN quadrupolaire écho $^2\text{H}^{32}$ restent les plus adaptées pour caractériser le mouvement.

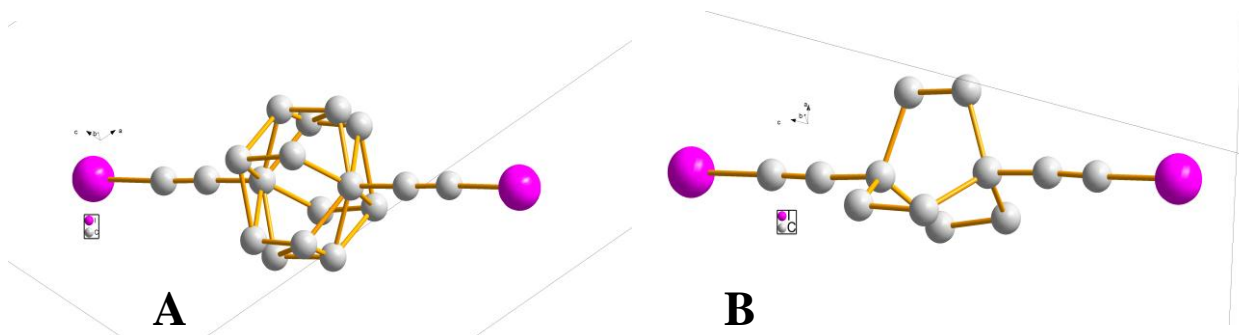


Figure 2.20. : Représentation de la molécule dynamique BIBCO **34** obtenue de la structure cristalline du système **MOLIT-6**. **Image A** : molécule de BIBCO **34** dans le cristal à température ambiante. **Image B** : molécule de BIBCO **34** dans le cristal refroidi à 90K.

Ces techniques, peu répandues, présentent l'inconvénient d'être difficiles à mettre en œuvre et c'est dans le cadre d'une collaboration avec Cornie Vogelsberg et Miguel Garcia-Garibay du centre de recherche UCLA à Los Angeles que nous avons pu étudier sur poudres,

⁴² S. D. Karlen et M. A. Garcia-Garibay, *Chem. Commun.* **2005**, 189-191.

nos systèmes dynamiques, en RMN CP/MAS, où le temps de relaxation T_1 du proton a été déterminé en fonction de la température c (Cross Polarization Magic Angle Spinning). Nous avons par la suite affiné nos résultats en réalisant l'étude sur monocristal avec Stuart Brown, Professeur au Département de Physique et d'Astronomie à UCLA. Un système dynamique est caractérisé par son énergie d'activation (E_a , Kcal.mol^{-1}) et par sa fréquence de rotation ou son taux d'échange (k_r , s^{-1}), déterminés par ces deux techniques. Il existe d'autres techniques plus spécifiques comme la RMN ^{13}C CP/MAS⁴² ou encore la RMN ^2H echo quadrupolar^{Erreur ! Signet non défini.} qui sont basées sur l'enrichissement du rotor en isotopes.

IV. Notre approche dans le domaine des « machines moléculaires »

Nous disposons de tous les éléments pour construire un gyroscope moléculaire, notre choix s'est porté sur le motif dynamique : le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane comme rotor avec son axe de rotation.

L'approche nouvelle que nous souhaitons apporter dans le domaine des machines moléculaires est de pouvoir piloter la rotation d'un gyroscope moléculaire cristallin par la lumière. Le bicyclo[2,2,2]octane, de part sa forme et sa constitution, est parfaitement adapté à cette étude. Ses trois pales et leur hélicité vont se révéler capitales dans leur interaction avec un champ électromagnétique (Figure 1.21) (*Cf. Chapitre 3*). En réalité on ne peut pas parler de molécule chirale, possédant une chiralité hélicoïdale, ni d'énantiomères δ et λ , mais de conformères, car la barrière énergétique⁴³ pour passer de l'un à l'autre n'est que de 100 cal.mol^{-1} .

En ce qui concerne le choix des stators, nous avons décidé de l'aborder à la fin, car ici aussi nous voulons proposer une approche singulière en choisissant de concentrer nos efforts sur la fonctionnalisation des deux extrémités de notre rotor par des fonctions dont le rôle est plus d'organiser que de générer un encombrement. Bien que cet encombrement soit nécessaire pour qu'il y ait un volume libre autour du rotor, nous choisissons d'auto-organiser le gyroscope par des fonctions situées à leurs extrémités pour les installer dans des réseaux ouverts, construits sur des interactions aux natures diverses comme la liaison hydrogène,

⁴³ Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Motino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 2017-2026.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

liaison halogène, interaction de Van der Waals, ... ou encore en impliquant nos gyroscopes dans des architectures organisées autour de cation métalliques.

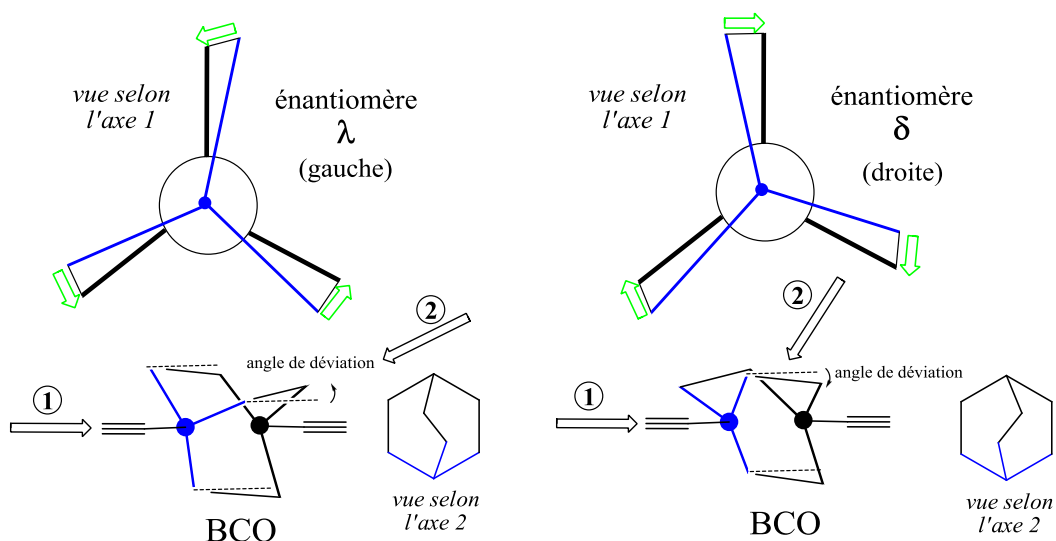


Figure 1.21. : Représentation des deux énantiomères δ (droite) et λ (gauche) du BCO

Ayant choisi tous les composants de notre gyroscope moléculaire ainsi que la démarche pour les organiser dans le solide, maintenant il nous faut relever le challenge de la synthèse du motif dynamique : le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Ce fut une étape difficile mais nécessaire.

Partie B : Synthèse du gyroscope moléculaire : le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Notre choix du gyroscope moléculaire s'est porté sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**. Celui-ci présente la particularité de posséder un bicyclic saturé composé de deux cycles à six atomes de carbone, ce qui constitue la difficulté majeure de sa synthèse. Toutefois une étude rétrosynthétique nous aide à comprendre le choix des stratégies de synthèse utilisées dans la littérature dans la construction des bicycles et finalement cela nous permettra de réaliser un choix sur la méthode que nous allons adopter tout en prenant en compte plusieurs paramètres (Figure 1.22). Aux vues des ambitions que nous portons dans ce projet de pilotage par la lumière de gyroscopes moléculaires cristallins, il sera nécessaire de se doter d'une synthèse du BCO réalisable à grande échelle et dans un délai court. D'autre part, d'autres évolutions synthétiques se mettront en place au cours de notre travail de synthèse pour exploiter au maximum les propriétés de cette molécule.

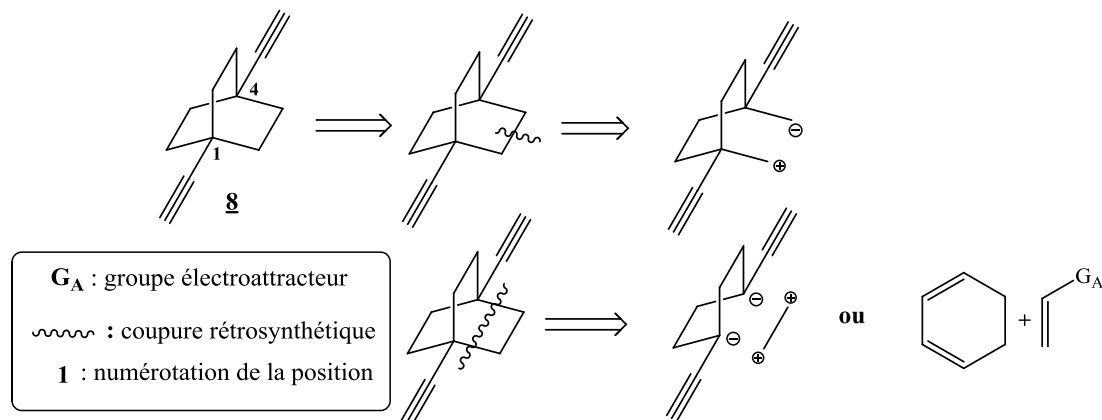


Figure 1.22. : Analyse rétrosynthétique du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane (BCO) **8**

I. Une approche rétrosynthétique

La synthèse de bicycles fait appel à des stratégies rétrosynthétiques particulières dont les principales sont réunies dans le Tableau 1.2.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

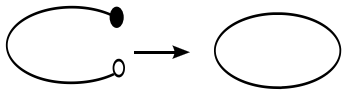
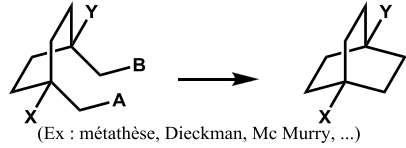
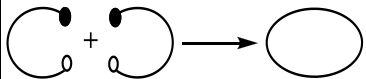
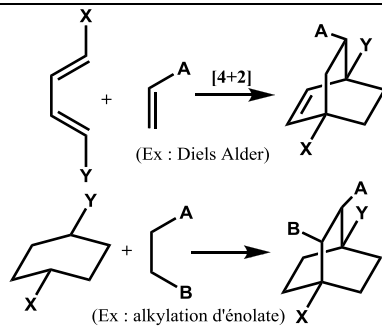
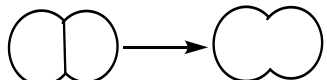
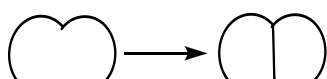
Méthode	Principe	Hypothèses de synthèse
Cyclisation intramoléculaire		 (Ex : métathèse, Dieckman, Mc Murry, ...)
Cyclisation (N+M) Condensation (1/1)		 (Ex : Diels Alder) (Ex : alkylation d'énolate)
Expansion par coupure d'une jonction		pas adapté au bicyclo[2,2,2]octane
Contraction par création d'une jonction		Pas adapté au bicyclo[2,2,2]octane

Tableau 1.2. : Liste des méthodes générales de synthèse d'un bicyclic

Le cycloadduit peut être construit soit par une cycloaddition [4+2] de Diels-Alder, soit par la réaction de Robinson ou encore par différentes techniques de cyclisation comme Dieckmann, Ziegler-Thorpe, une aldolisation suivie d'une crotonisation ou encore une alkylation d'énolate. Le Tableau 1.2 rassemble plusieurs propositions de synthèse du bicyclic **8**. La contrainte que nous nous fixons dans l'ensemble de nos stratégies de synthèse est que le bicyclo[2,2,2]octane soit substitué en position 1 et 4 par des triples liaisons.

Cette partie consiste à explorer et à apprécier les différentes stratégies de synthèse de bicyclics et plus précisément du bicyclo[2,2,2]octane issues de la littérature que l'on a organisées selon l'ordre des méthodes listées dans le Tableau 1.2. Nous les développons pour déterminer les avantages et les inconvénients de chacune et au final expliquer la voie de synthèse que nous avons choisie pour obtenir le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane le plus facilement possible en prenant en compte les paramètres de coût et de temps.

I.1. La cyclisation intramoléculaire

Les cyclisations intramoléculaires, bien que très efficaces sont très fastidieuses à mettre en œuvre car elles sont régies par des règles précises, se font à partir de synthons spécifiques et dans des conditions expérimentales adaptées (Figure 1.23).

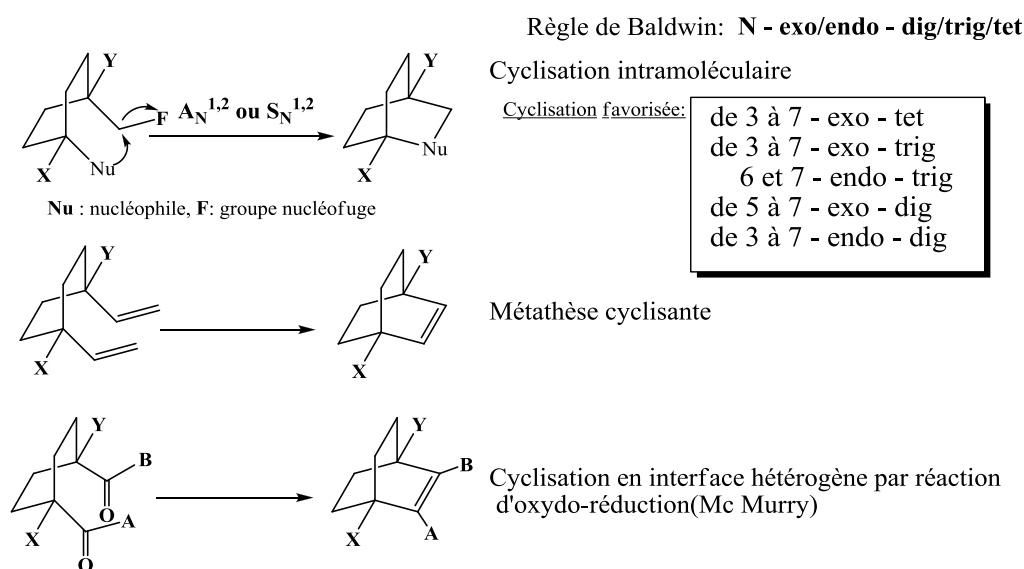


Figure 1.23. : Propositions de méthodes générales de cyclisations intramoléculaires

Les cyclisations intramoléculaires se réalisent principalement par un mécanisme de substitution nucléophile ou d'addition nucléophile et s'effectuent selon des règles précises, entre autre les règles de Baldwin. Elles sont classées selon une nomenclature : **N - exo/endo – dig/trig/tet**. La cyclisation dépend de la taille du cycle dans l'état de transition (**N**), de la position du nucléophile et de l'électrophile (**exo/endo**) et de la nature du centre réactionnel (**dig/trig/tet** où *tet* : *centre tétrahédrique*, *trig* : *centre trigonal*, *dig* : *centre digonal*) (Figure 1.23). Dans la littérature, l'exemple le plus proche est celui d'Adcock et Abeywickrema⁴⁴ qui synthétisent des dérivés fluorés du bicyclo[2,2,2]octane, mais nous pouvons également citer les travaux de Piotr Kaszynski et de Josef Michl⁴⁵ qui consistent à synthétiser des dérivés du bicyclo[1,1,1]pentane disubstitués, à partir de l'intermédiaire [1,1,1]propellane (Figure 1.24).

⁴⁴ W. Adcock et A. N. Abeywickrema, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47(15), 2952-2957.

⁴⁵ P. Kaszynski and J. Michl, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4593-4594.

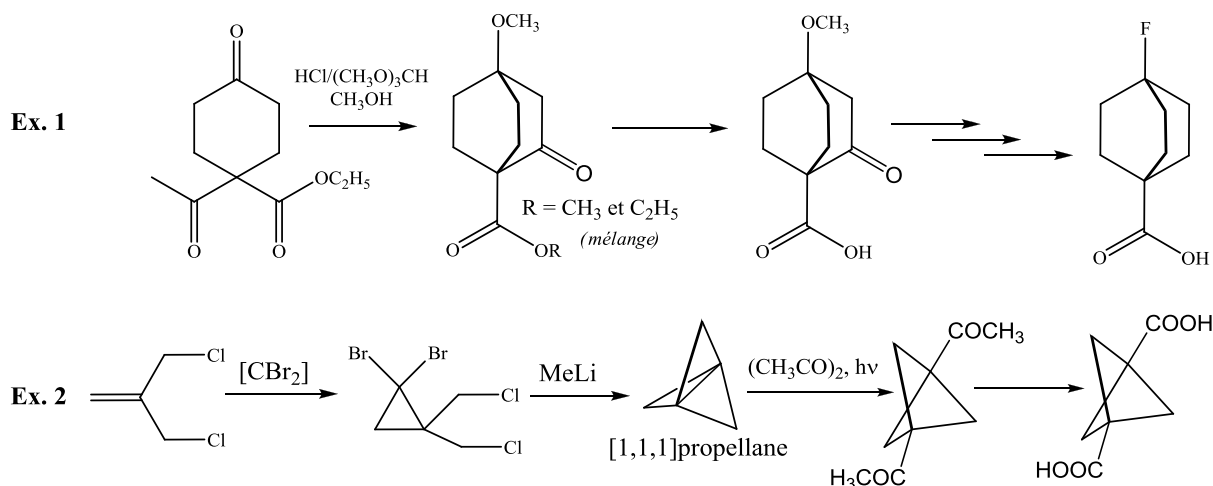


Figure 1.24. : Exemples de synthèses de bicycles utilisant la cyclisation intramoléculaire. Ex. 1 (Réf. 44) et Ex. 2 (Réf. 45).

Il faut évoquer par ailleurs les réactions de métathèse cyclisante ou la réaction de cyclisation en interface hétérogène par réaction d'oxydo-réduction selon la méthodologie de Mc Murry qui sont généralement des méthodes puissantes, cependant elles présentent la difficulté de nécessiter la présence sur le synthon de doubles ou triples liaisons dans le cas de la première méthode ou de fonctions carbonyle pour la deuxième, situées en position alpha des futures têtes de pont. Cette importante contrainte nous a décidé à les écarter dès le début.

L'étude de la littérature nous a montré que la cyclisation intramoléculaire reste une méthode difficile à mettre en œuvre pour une synthèse rapide du bicyclo[2,2,2]octane disubstitué en position 1 et 4, par conséquent, nous nous sommes intéressés à un autre type de cyclisation : les cyclisations par condensation (1/1).

I.2. La cyclisation (N+M) ou condensation (1/1)

La condensation (1/1) est une méthode privilégiée car elle s'articule souvent autour d'une stratégie de synthèse convergente et est généralement utilisée dans la construction de bicycles. Dans les cyclisations (N+M), on trouve préférentiellement la réaction de Diels-Alder ou encore l'alkylation d'énolates.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

II.2.1. la réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition [4+2], concertée et suprafaciale entre un diène et un diénoophile qui aboutit à la formation d'un cycloadduit. La réactivité est gouvernée par les interactions orbitales selon les règles de Woodward-Hoffmann et la régiosélectivité dépend de la valeur des coefficients orbitales.

Dans la littérature il existe de nombreux exemples de construction de bicycles de tailles différentes par la réaction de Diels-Alder⁴⁶ ; nous avons représenté en Figure 1.25 la synthèse de ceux qui se rapprochent le plus du bicyclo[2,2,2]octane.

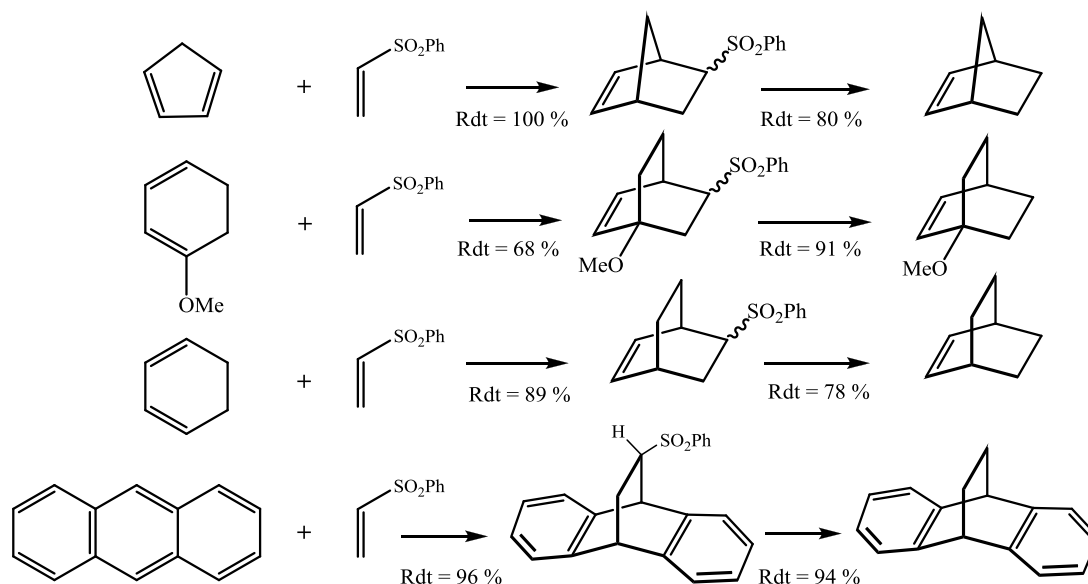


Figure 1.25. : Exemples de synthèses de bicycles par la réaction de Diels-Alder (Réf. 46).

Dans la littérature, il apparaît que dès 1958, Grob et Weiss ont synthétisé par la réaction de Diels-Alder une série de bicyclo[2,2,2]octane mono-substitués en position 1 par un halogène (Cl, Br), un alcool ou un ester ou encore un acide⁴⁷ (Figure 1.26).

⁴⁶ R. V. C. Carr, R. V. Williams et L. A. Paquette, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48(25), 4976-4986.

⁴⁷ G. A. Grob, M. Ohta, E. Renk et A. Weiss, *Helvetica Chimica Acta*, **1958**, 41(5), 1191-1197.

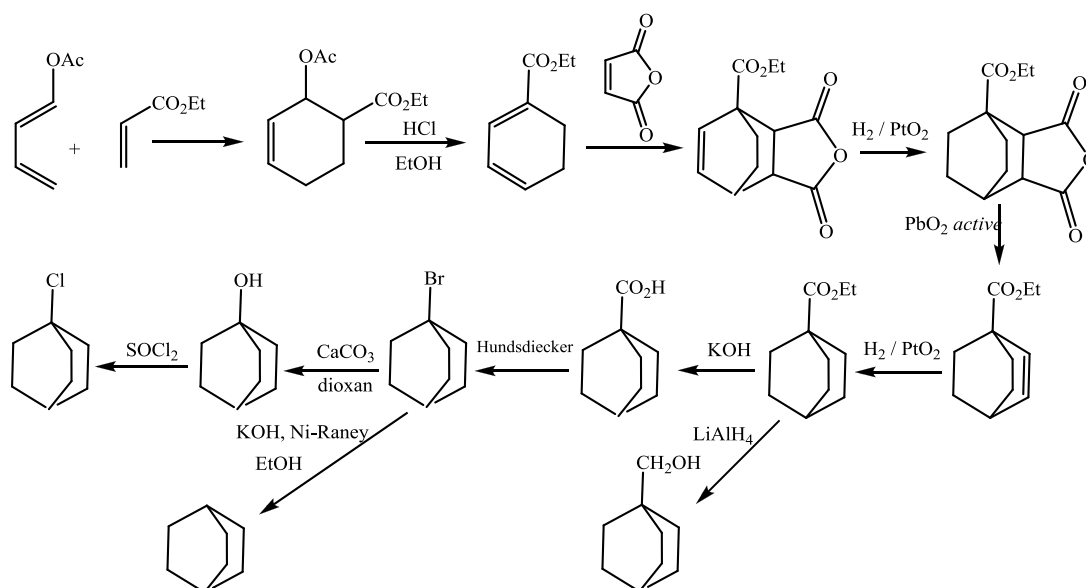


Figure 1.26. : Synthèse de bicyclo[2,2,2]octane mono-substitué en position 1

La méthode de Grob et Weiss⁴⁷ consiste à construire le bicyclic en réalisant deux condensations successives de Diels-Alder. La première s'effectue entre l'acétate de (*E*)-buta-1,3-diényle et l'acrylate d'éthyle. Le cyclo-adduit obtenu subit une pyrolyse en milieu acide pour donner le cyclohexa-1,3-diéne-carboxylate d'éthyle qui sera engagé avec l'anhydride maléique pour construire le deuxième cycle du bicyclic. Après plusieurs étapes dont une étape d'hydrogénation, le bicyclo[2,2,2]octane monosubstitué en position 1 est obtenu. A partir de la fonction ester ou acide, beaucoup de fonctions peuvent être générées comme les fonctions halogène ou alcool.

Nous ne pouvons pas appliquer cette méthode, car nous cherchons à construire un bicyclo[2,2,2]octane disubstitué en position 1 et 4. Dans la littérature, il existe peu d'exemples de bicyclics di-substitués, néanmoins nous pouvons citer les travaux de P. Kaszynski et J. Michl décrivant en 1988 la synthèse de l'acide bicyclo[1,1,1]pentane-1,3-dicarboxylique à partir du bicyclo[1,1,1]pentane⁴⁵.

En s'inspirant des méthodes de la littérature que nous avons évoquées, nous avons imaginé deux voies de synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** qui utilise la réaction de Diels Alder (Figure 1.27).

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

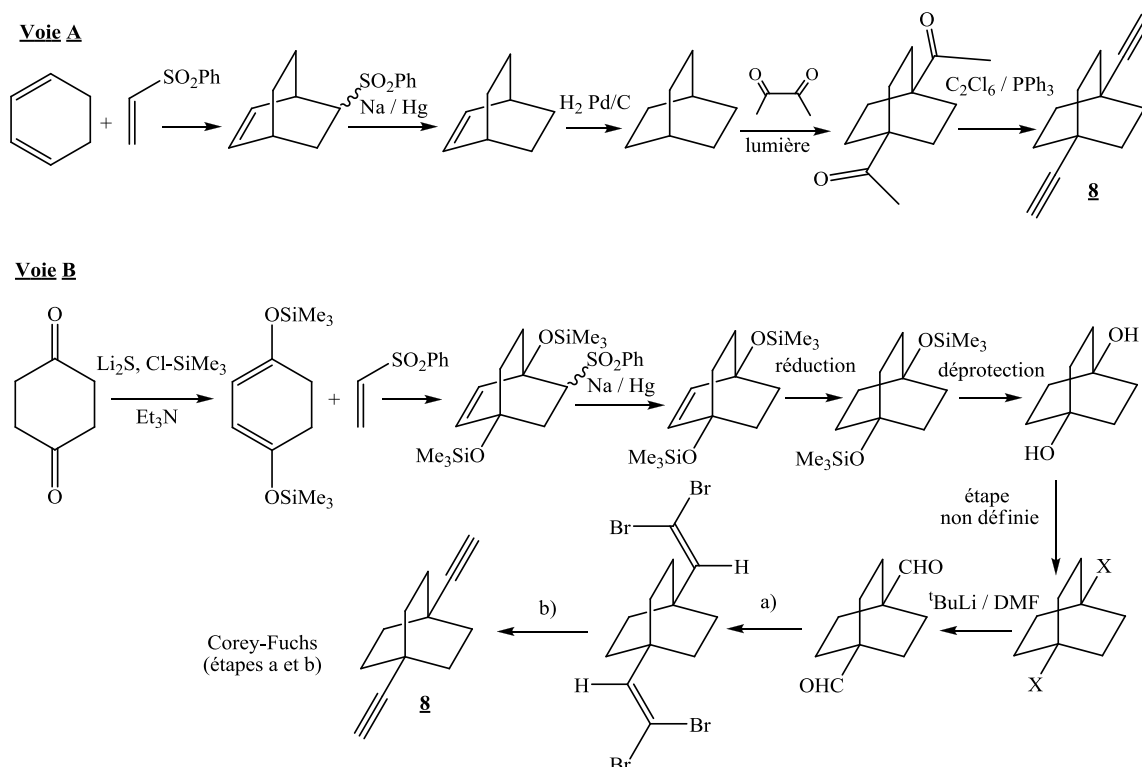


Figure 1.27. : Deux propositions de stratégie de synthèse pour la synthèse du BCO **8**

La **voie A** commence par une réaction de Diels-Alder qui se fait avec un très bon rendement (Rdt = 89%)⁴⁶, car on fait réagir le 1,3-cyclohexadiène sur un diènophile très activé : la phenylvinylsulfone. Les étapes suivantes visent d'abord à désulfoner en milieu réducteur avec un amalgame de sodium et de mercure⁴⁶ puis à hydrogéner la double liaison créée lors de la cycloaddition. La quatrième étape, qui doit être l'étape limitante, correspond à la réaction photochimique du 2,3-butanedione sur le bicyclo[2,2,2]octane selon un processus radicalaire initié par la lumière. Cette réaction a fonctionné sur un bicyclic similaire : le bicyclo[1,1,1]pentane avec un rendement de 70%⁴⁵ ce qui nous incite à appliquer cette méthode pour notre synthèse. La dernière étape qui consiste à transformer les fonctions carbonyles en fonctions alcynes, se fait en deux temps : tout d'abord on traite le dérivé carbonyle avec un mélange triphénylphosphine/ hexachloroéthane, puis l'intermédiaire obtenu est engagé avec de l'amidure de sodium dans l'ammoniaque⁴⁸.

Cette voie nous permettrait d'obtenir le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane seulement en cinq étapes. En revanche, cette stratégie de synthèse requiert beaucoup de temps pour être développée car elle fait appel à des réactions difficiles à mettre en œuvre, comme la

⁴⁸ U. Bunz and G.R. Szeimies, *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31(5), 651-652.

désulfonation ou la réaction photochimique sans compter qu'elle utilise des produits commerciaux onéreux comme la phénylvinylsulfone. C'est pourquoi nous avons pensé à une autre stratégie de synthèse avec la voie B.

La **Voie B** commence également par une réaction de Diels-Alder, qui fait réagir la phénylvinylsulfone sur le 1,4-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène. Le diène est obtenu sélectivement et avec un bon rendement par la réaction du sulfide de lithium (Li_2S) sur le cyclohexan-1,4-dione en présence de chlorotriméthylsilane et triéthylamine⁴⁹. Les étapes suivantes de désulfonation et d'hydrogénation sont similaires à celles de la voie A. Le reste de la synthèse consiste à déprotéger les groupes silylés et à générer les fonctions alcool localisées au niveau des têtes de pont. La difficulté majeure de cette voie reste à convertir la fonction alcool en fonction halogène. Le dérivé halogéné est traité selon la procédure de Olah et al⁵⁰ avec du *tert*-butyllithium en présence *N*-formylpipéridine pour générer ainsi les fonctions aldéhydes. Le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane est finalement synthétisé en appliquant la réaction de Corey-Fuchs sur le di-aldéhyde^{51,52}.

Cette voie présente l'inconvénient d'être longue (9 étapes) avec des étapes difficiles, en particulier celles de la voie A. Au regard des contraintes de temps, ces deux voies n'ont pas été explorées au Laboratoire. Toutefois, leur étude pourrait permettre l'élaboration d'une voie de synthèse originale du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Au final, nous nous sommes orientés vers une autre condensation (1/1) : la réaction d'alkylation d'énolates.

I.2.2. L'alkylation d'énolates

L'alkylation d'énolates cycliques est une méthode privilégiée pour construire un bicycle, car ce sont des réactions qui se font généralement avec un bon rendement et leur régiosélectivité est bien maîtrisée.

⁴⁹ G. A. Olah, B. G. B. Gupta, Subhash C. Narang et R. Malhotra, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44(24), 4272-4275.

⁵⁰ G. A. Olah, M. Arvanaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, 20(10), 878-889 "Synthesis methods and reactions. Aldehydes by formylation of Grignard and organolithium reagents with *N*-formylpiperidine".

⁵¹ E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3769-3772.

⁵² P. E. Eaton, E. Galoppini et R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116(17), 7588-7596.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

Selon le schéma rétrosynthétique de la construction du bicyclo[2,2,2]octane (Figure 1.28), l'introduction du pont éthane résulterait de l'attaque d'un di-énolate cyclique sur le 1,2-halogénoéthane. Le diéthyl cyclohexan-1,4-dicarboxylate **N1** et le diéthyl 1,4-cyclohexanedione-2,5-dicarboxylate **N2** sont de bons candidats.

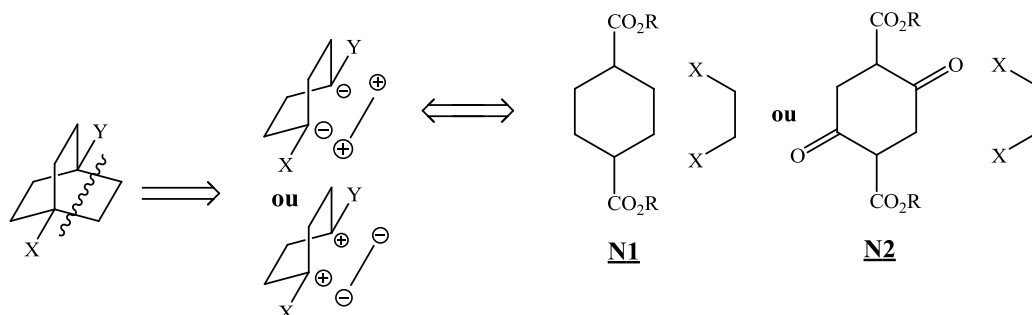


Figure 1.28. : Schéma rétrosynthétique de l'alkylation d'énolates cycliques

Cette stratégie est la plus prometteuse et en effet, dans la littérature, c'est cette méthode qui est utilisée pour construire les bicyclo[2,2,2]octane 1,4-disubstitués (Figure 1.29).

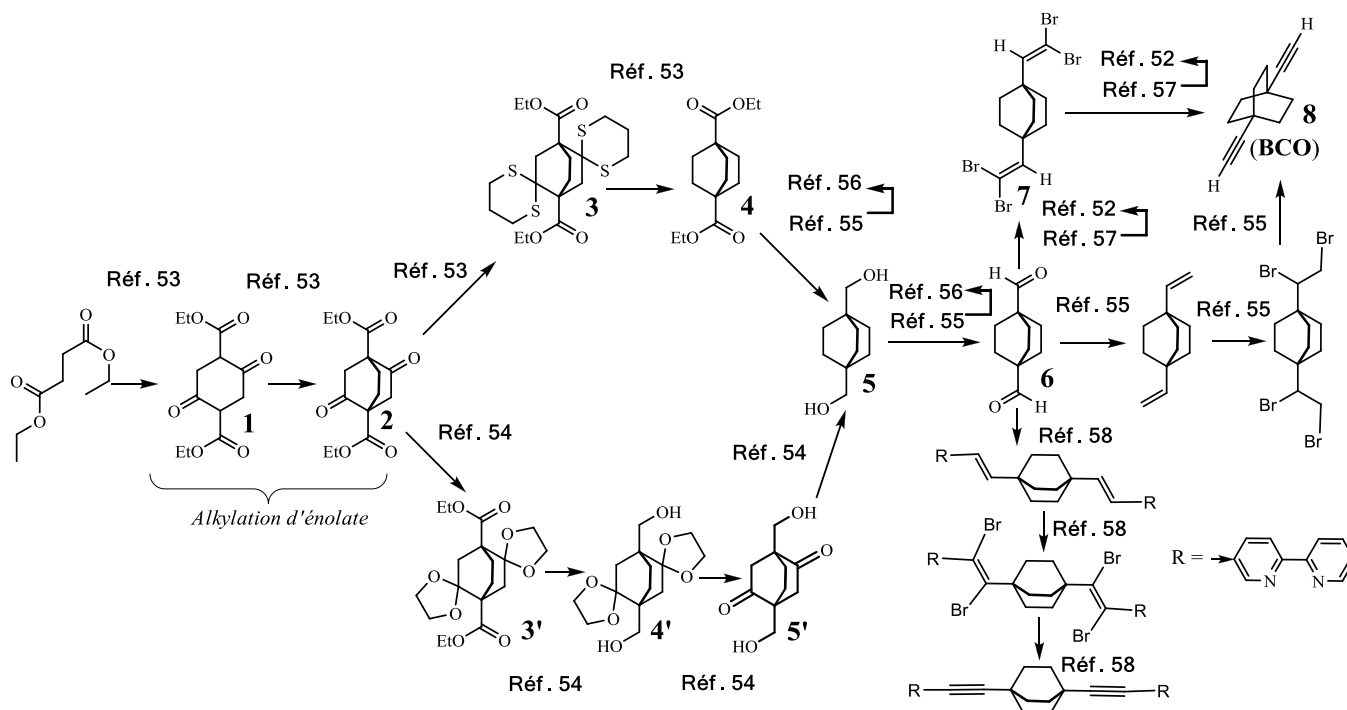


Figure 1.29. : Schéma de synthèse des différentes étapes référencées dans la littérature de la synthèse de BCO 1,4-disubstitués

Dans la littérature, la synthèse du bicyclo[2,2,2]octane substitué en position 1 et 4 est déjà rapportée depuis 1964, mais la description reste sommaire et les étapes se trouvent fragmentées dans plusieurs articles, comme indiqué Figure 1.29^{53,54,55,56,57,58}. D'autre part, la méthode qui permet de générer les triples liaisons en positions 1 et 4 du bicyclo, à partir du dialdéhyde **6** n'a pas été découverte avant que le groupe de Mark A. Ratner et Michael R. Wasielewski du département de chimie de Argonne-Northwestern Solar Energy Research (ANSER) ne publie leur synthèse totale du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane en 2008. Elle est d'ailleurs également basée sur les étapes connues de la littérature⁵⁷.

II. Deux voies de synthèse reconstituées à partir de la littérature

Peu de groupes dans le monde, typiquement jusqu'ici aux Etats-Unis, se sont intéressés à l'élaboration et à l'utilisation du BCO. L'engouement récent pour la réalisation de systèmes dynamiques au sein du solide a entraîné un regain d'intérêt pour la synthèse de ce gyroscope moléculaire. Nous pouvons mettre un accent tout particulier sur les travaux du groupe de Miguel A. Garcia-Garibay² à l'Université de Californie, Los Angeles, qui prend une part majeure à la réalisation de systèmes moléculaires dynamiques, ainsi que ceux du groupe de Mark A. Ratner et Michael R. Wasielewski à NorthWestern University⁵⁷. Chacun cherche à améliorer les synthèses existantes. Ceci fut également notre première préoccupation au sein de notre groupe à Angers durant la première partie de ma thèse, à savoir, comment synthétiser à l'échelle de plusieurs grammes cette molécule ? Ceci dans le but d'élaborer des systèmes multifonctionnels dynamiques dont on puisse contrôler les propriétés diélectriques.

Dans la littérature, deux voies de synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** peuvent être reconstituées ; elles se décomposent en huit et neuf étapes (Figure 1.30).

⁵³ J. Von Gersdorff, B. Kirste, D. Niethammer, W. Harrer et H. Kurreck, *Magnetic Resonance in Chem.*, **1988**, 26, 416-424.

⁵⁴ H. D. Holtz et L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5183-5188.

⁵⁵ E. Honegger, E. Heilbronner, N. Hess et H-D. Martin, *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 187-193.

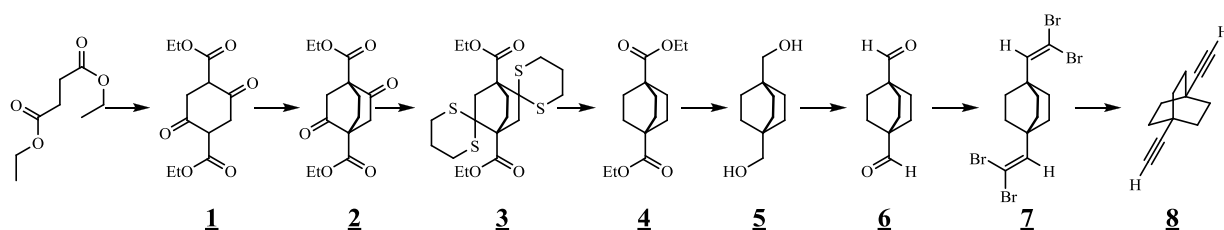
⁵⁶ K. Kumar, S. S. Wang, et C. N. Sukenik, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 665-670.

⁵⁷ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner et M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7659-7669.

⁵⁸ F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola et L. Flamigni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32(11), 1643-1646.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

Voie 1 : Méthode utilisant la technique de réduction de Wolfrom



Voie 2 : Méthode utilisant la technique de réduction de Wolff-Kishner

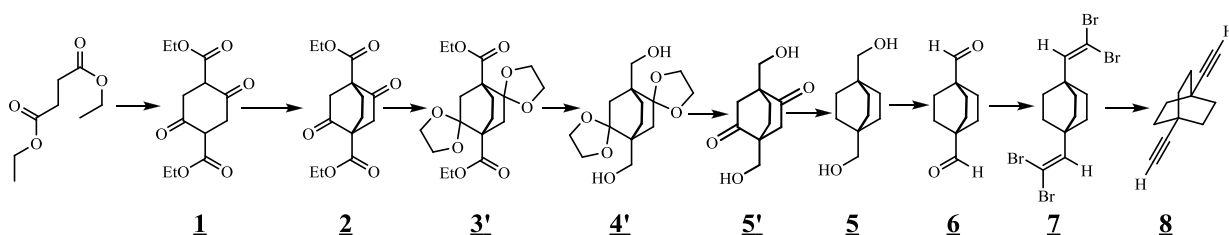


Figure 1.30. : Les deux voies de synthèse explorées du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**

Ces deux voies qui ont été explorées sont relativement similaires car elles ne diffèrent que par la méthode utilisée pour la réduction des fonctions cétones. L'une applique la méthode de réduction selon Wolfrom⁵³ et l'autre selon Wolff-Kishner⁵⁴ (Figure 1.30).

II.1. Deux premières étapes en commun : la construction du bicyclo[2,2,2]octane

Les deux voies possèdent en commun les deux premières étapes. La première consiste à synthétiser le diéthyl 1,4-cyclohexanedione-2,5-dicarboxylate **1**, avec un bon rendement, qui fait intervenir une condensation de Claisen intermoléculaire préalable suivie d'une cyclisation de Dieckmann, en s'inspirant de la synthèse du TCNQ (tétracyanoquinodiméthane). Même s'il s'agit d'un produit commercial, on trouve plus avantageux de le synthétiser en grande quantité, c'est-à-dire à une échelle de l'ordre de 200 à 300 grammes.

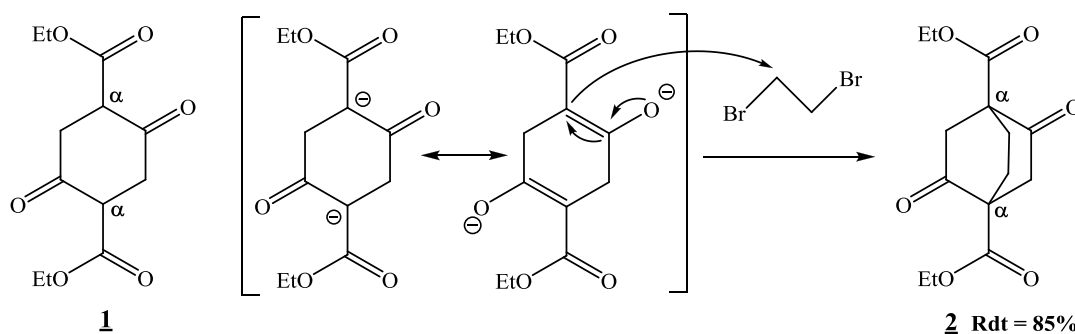


Figure 1.31. : Synthèse du diéthyl 2,5-dioxobicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylate **2**

La deuxième étape consiste à introduire le pont éthane sur le premier cycle à 6 pour former le bicyclic **2** en faisant réagir le diéthyl 1,4-cyclohexanedione-2,5-dicarboxylate **1** avec le 1,2-dibromoéthane. Cette réaction est basée sur l'alkylation d'énolates sous contrôle thermodynamique, comme représenté Figure 1.31. La déprotonation des positions énolisables de **1** par une base peu encombrée comme l'hydrure de sodium, permet l'attaque de l'énolate sur le 1,2-dibromoéthane via un mécanisme de type S_N^2 .

La régiosélectivité de la réaction est parfaitement maîtrisée car, non seulement nous nous plaçons dans les conditions thermodynamiques mais surtout la fonction ester active la position en *alpha* (α) de la fonction cétone. Ceci entraîne l'alkylation sélective de la position *alpha*. Cependant, même si cette étape s'effectue avec un bon rendement (85 %), les conditions drastiques utilisées témoignent de la difficulté pour introduire du pont. Cette étape nécessite d'être menée sur quatre jours et avec un très large excès de 1,2-dibromoéthane. En effet, la réaction n'a pas lieu lorsque nous avons réduit la quantité de 1,2-dibromoéthane en utilisant 10 équivalents au lieu de 30-35 équivalents. La réaction consiste d'abord à une attaque intermoléculaire puis à une attaque intramoléculaire. Nous pensons que c'est la deuxième attaque qui serait l'étape limitante de cette réaction.

Nous avons également essayé d'introduire le pont éthane sur le diéthyl cyclohexan-1,4-dicarboxylate **N1** dans le but de raccourcir la stratégie de synthèse en nous évitant la réduction des fonctions cétones. Cependant cette tentative est restée infructueuse. Nous pensons que cela vient à la fois d'un manque d'activation des positions en *alpha* des fonctions ester et de la plus faible réactivité des énolates d'ester.

II.2. Deux méthodes différentes de réduction des fonctions carbonyles : la réduction de Wolfrom et la réduction de Wolff-Kishner.

Si les fonctions cétones positionnées en *béta* des fonctions ester sont nécessaires pour construire le bicyclic **2**, nous allons devoir réaliser plusieurs étapes pour les réduire complètement. Ceci constitue la difficulté majeure de cette synthèse (Figure 1.32).

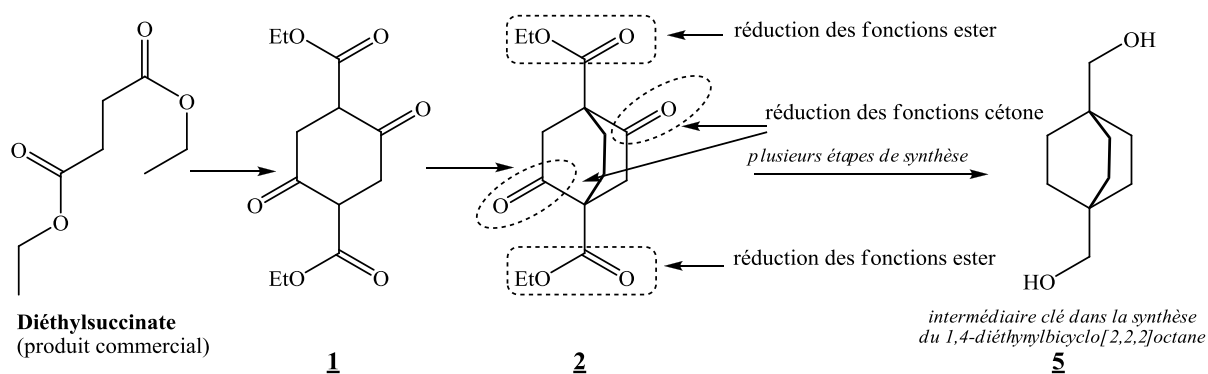


Figure 1.32. : Stratégie de synthèse nécessitant des étapes de réductions pour synthétiser l'intermédiaire clé **5**

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour réduire totalement une cétone. Parmi les plus connues figurent les réductions de Clemmensen, de Caglioti, de Wolfrom ou encore de Wolff-Kishner. La réduction de Clemmensen est la plus simple à mettre en œuvre, en milieu acide, utilisant un amalgame zinc-mercure. Quant à la réduction de Caglioti qui a lieu en milieu réducteur, elle consiste à créer un intermédiaire tosylhydrazone qui par la suite subit l'attaque de l'hydrure de lithium et d'aluminium (LiAlH_4) pour donner le produit réduit. Les techniques de Clemmensen et de Caglioti ont été testées au laboratoire sans succès. Dans la littérature, seules les méthodes de réduction de Wolff-Kishner⁵⁴ et de Wolfrom⁵³ ont donné de bons résultats et cela justifie le fait qu'il existe uniquement deux voies de synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane ; l'une utilisant la réduction de Wolfrom (Voie 1) et l'autre la réduction de Wolff-Kishner (Voie 2), chacune possède ses avantages et ses inconvénients tant en ce qui concerne son coût que sa réalisation au laboratoire.

II.2.1. La Voie 1 : Réduction de cétone par la méthodologie de Wolfrom

La **voie 1** est celle qui a été le plus utilisée, en particulier par les groupes de Miguel A. Garcia-Garibay avec la version ester méthylique et de Mark A. Ratner et Michael R. Wasielewski (ANSER) pour la version ester éthylique. Elle se décompose en huit étapes avec un rendement global de 11 à 17 %, ce qui est un très bon résultat pour une synthèse multi-étape. Sa force réside dans l'utilisation de la réduction de Wolfrom qui apporte un très bon rendement et réduit le nombre d'étapes (Figure 1.33).

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

La réaction de Wolfrom est une catalyse hétérogène utilisant le Ni-Raney, un catalyseur massique. Il est issu d'un alliage d'aluminium et de nickel traité en milieu basique pour donner le catalyseur que l'on connaît. C'est une « éponge métallique » constitué de 90 à 97 % de nickel, 4-8% d'aluminium et de 0.3 à 0.5% de Al_2O_3 . De par ses propriétés pyrophoriques, il présente beaucoup d'inconvénients à son utilisation. Hautement inflammable à l'air, il est constamment conservé dans une solution aqueuse alcaline (NaOH, KOH). En début de réaction, il doit être activé au contact de l'éthanol, le catalyseur se chargeant ainsi en hydrogène. L'hydrogénation peut se faire à reflux en milieu alcoolique ou sous pression d'hydrogène dans une bombe isobar.

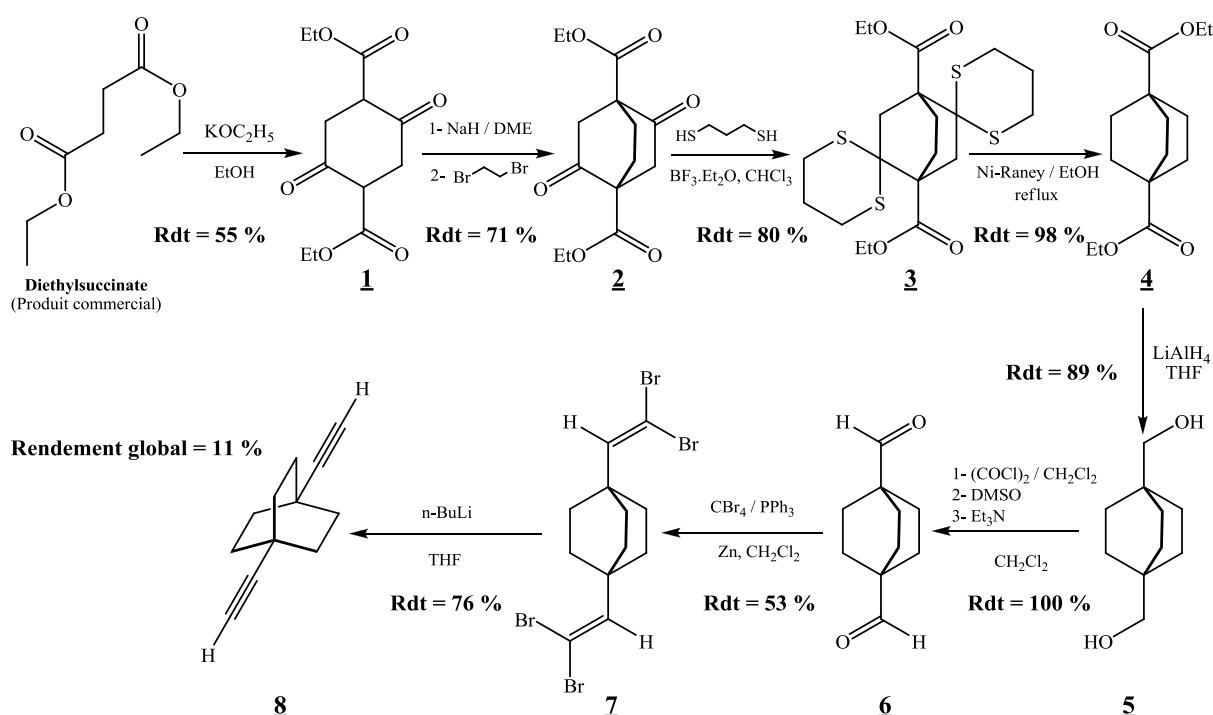


Figure 1.33. : Description des étapes de synthèse de la Voie 1, utilisant la réduction de Wolfrom, les rendements indiqués sur le schéma de synthèse sont issus de la littérature Réf. 57

Comme indiqué Figure 1.33, le thioacétal **3** est synthétisé avec un bon rendement à partir du β -dicétoester **2** en présence du propane-1,3-dithiol, toutefois la synthèse du composé protégé par l'éthanedithiol s'effectue avec un meilleur rendement (Rdt = 95 %) ⁵⁹. Finalement, le composé **3** est hydrogéné en présence de Ni-Raney à reflux dans l'éthanol pour donner

⁵⁹ Thèse de Steven D. Karlen, sous la direction de Miguel A. Garcia-Garibay (UCLA, USA), *synthèse non publiée*.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

l'ester éthylique **4**, qui sera par la suite réduit en présence d'hydruure de lithium et d'aluminium pour générer le diol **5**.

Cette voie présente l'inconvénient d'utiliser le Ni-Raney, car il s'agit d'un catalyseur dangereux et onéreux (*Acros Organics, 500 g pour 178,90 euro, ref 395925000*). Dans la littérature^{53,56}, on fait réagir 50 à 75 g de Ni/Raney avec 7,7 g de thioacetal **3** pour produire 2 g du diol **5** après deux étapes, et qui permettront de synthétiser au final 745⁵⁷ mg à 1,6⁵⁹ g de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**, dans le cas où le catalyseur ne serait pas recyclé. Ainsi pour satisfaire notre consommation annuelle de 20 grammes de BCO, il faudrait 700 g⁵⁹ à 2 kg⁵⁷ de Ni-Raney (*selon la synthèse*). C'est la raison pour laquelle, nous avons choisi de ne pas développer cette voie à grande échelle au Laboratoire. Le paramètre de dangerosité et le coût nous ont convaincu à opter finalement et définitivement pour la réduction de Wolff-Kishner.

II.2.2. la Voie 2 : Réduction de cétone par la méthodologie de Wolf-Kishner

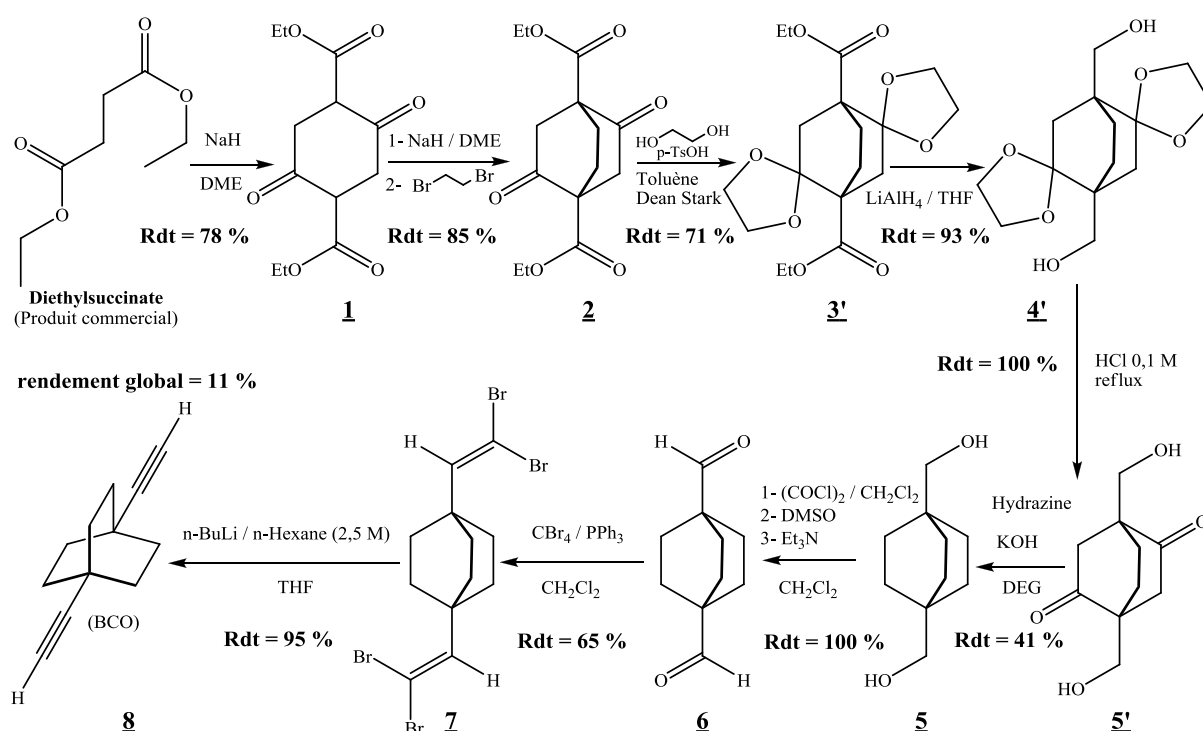


Figure 1.34. : Description des étapes de synthèse de la Voie 2, utilisant la réduction de Wolff-Kishner

Cette seconde voie est celle que nous avons choisie et développée. Elle se fait en 9 étapes avec un rendement global de 11 %. Elle nécessite une étape additionnelle par rapport à la voie 1, car il y a une étape de protection/déprotection supplémentaire. La Figure 1.34 résume la synthèse totale du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** que nous avons développé au sein de notre laboratoire à Angers ; nous y avons également fait figurer les rendements optimisés de chacune de nos étapes.

Nous ne pouvons pas réduire les fonctions carbonyles dans les conditions réactionnelles de la réaction de Wolf-Kishner en présence des fonctions ester. Ainsi, avant toute chose, les fonctions ester doivent être réduites sélectivement en fonction alcool, mais pour que cela soit possible il faut tout d'abord protéger les fonctions cétone du β -dicétoester **2** sous forme d'acétal, formant ainsi l'intermédiaire **3'**. La réduction des fonctions ester donne le composé **4'**. Ensuite, les fonctions carbonyles du diol **4'** sont déprotégées pour que finalement le dérivé di-cétonique **5'** soit réduit par la réaction de Wolff-Kishner.

La réaction de Wolf-Kishner est généralement réalisée dans un solvant polaire tel que le diéthylène glycol (DEG) et demande une forte activation, ce qui nous impose de chauffer le milieu réactionnel à une température élevée, typiquement 190 à 200°C⁶⁰. Cependant, ces conditions drastiques ne sont pas toujours en accord avec la stabilité des produits engagés. En ce qui nous concerne, la réduction s'est produite mais avec un rendement moyen de 41 %. Cette étape constitue ainsi l'étape limitante de notre voie synthétique. Nous avons essayé de l'optimiser en appliquant une méthode de réduction plus douce, dérivée de la réaction de Wolf-Kishner, qui utilise le potassium *tert*-butoxide (^tBuOK) dans le DMSO à température ambiante⁶¹. Cette voie est souvent préférée car elle est plus rapide et moins sujette à la dégradation des produits. Néanmoins, cette tentative s'est soldée par un échec ce qui nous a obligé à conserver nos conditions initiales tout en améliorant les techniques d'extraction du produit lors du traitement. L'utilisation des micro-ondes a été envisagée pour optimiser cette étape, cependant nous aurions été rapidement limités par l'échelle de la réaction souhaitée.

⁶⁰ L. J. Durham, D. J. Mc Leod, J. Cason, *Org. Synth.*, **1963**, 4, p510.

⁶¹ D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G.R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 1734-1735.

III. Synthèse développée à Angers

En 2007, dans la littérature, il n'était pas répertorié de synthèse totale du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane, avant celle du groupe de Ratner, apparue en 2008⁵⁷. Elle a été publiée de façon fractionnée dans différents journaux (Figure 1.29). Seule est disponible une partie de la synthèse des intermédiaires réactionnels ayant servi à l'élaboration de dérivés du bicyclo[2,2,2]octane pour différentes applications autres que pour leurs propriétés dynamiques, comme son utilisation comme espaceur non-conjugué pour interrompre des transferts électroniques^{57,62,63,64}. Enfin, tout cela a rendu la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane (BCO) difficile. Mais lorsque nous avons maîtrisé ces étapes, il a fallu relever un autre défi, celui de synthétiser le BCO à grande échelle. Ainsi, nous avons adapté et amélioré les procédures expérimentales initiales pour produire par dizaines de grammes le BCO afin qu'on puisse commencer à synthétiser nos cibles moléculaires et construire des matériaux multifonctionnels.

III.1. Optimisation de la Voie 2

Certaines étapes ont pu être optimisées comme il est indiqué sur le schéma de la Figure 1.35. Cette partie a pour objectif de mettre en évidence les différences majeures constatées entre notre synthèse et celle de la littérature, mais aussi d'expliquer nos améliorations qui portent sur l'adaptation de cette synthèse à une grande échelle et dans un court délai.

Etape 2 :

Le suivi de la réaction par RMN ¹H, nous a permis de constater qu'elle n'était pas complète. L'allongement du temps réactionnel de 40 h à 96 h a permis de la rendre totale et d'augmenter le rendement de l'étape. D'autre part, la pureté du composé est améliorée en

⁶² Q. Wei et E. Galoppini, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 8497-8508.

⁶³ (a): K. Kilsa, J. Kajanus, S. Larsson, A. N. Macpherson, J. Martensson et B. Albinsson, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7(10), 2122-3133. (b): K. Kilsa, J. Kajanus, A. N. Macpherson, J. Martensson et B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3069-3080.

⁶⁴ K. Kilsa, J. Kajanus, J. Martensson et B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7329-7339.

remplaçant l'ensemble des lavages de trituration par une simple extraction à l'acétate d'éthyle suivie d'une cristallisation dans l'éthanol.

Etape 3 :

Cette étape consiste à protéger les fonctions carbonyles du β -dicetoester **2** sous forme d'acétal avec l'éthylène glycol selon la procédure de la littérature⁵⁴. Sans compter le remplacement du benzène, solvant cancérigène, par le toluène, le suivi de la réaction par spectrométrie de masse (IE) et spectroscopie RMN ^1H a permis de constater que dans les conditions expérimentales de la littérature, la réaction n'était pas complète et que subsistait le produit mono-protégé. D'autre part, nous avons réussi à cristalliser le produit au bout de quelques heures au lieu de plusieurs jours. La réduction du temps alloué au traitement est tout aussi importante que l'amélioration des rendements des étapes, car il permet de réduire la durée de la synthèse totale du BCO.

Etape 4 :

Cette étape est celle qui a été la plus optimisée. Elle consiste à réduire les fonctions ester du di-acétal **3'** en fonctions alcool par l'hydruire de lithium d'aluminium (LiAlH_4) dans l'éther diéthylique à reflux. La difficulté de cette étape réside dans le traitement de cette réaction. Le caractère polaire et très hydrophile du diol **4'** ainsi que la formation de sels d'aluminium, une substance blanche visqueuse en suspension dans la phase aqueuse, rendent difficile l'isolement du produit par une simple extraction. Les protocoles de la littérature répondent à cette difficulté en réalisant un très grand nombre d'extractions sur plusieurs jours pour espérer récupérer 89 % du produit, qui de plus n'est pas pur. Nous avons préféré évaporer la phase aqueuse à sec jusqu'à obtenir un solide blanc légèrement pâteux qui est placé dans un soxhlet pour qu'il soit extrait au dichlorométhane pendant 24 h. Cette nouvelle procédure permet de récupérer 93% du produit attendu en un jour, avec une bonne pureté.

L'étape 5 :

Le suivi de la réaction par spectrométrie de masse (IE) a permis de se rendre compte que la double déprotection du di-acétal **4'** n'était pas totale au bout de 8h car il restait toujours du produit mono-déprotégé ($m/z = 242,9$ $[\text{M}+\text{H}]^+$). L'augmentation de la

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

concentration en acide et une augmentation du temps réactionnel à 24 h a permis de la rendre complète. Lors de l'exploration de cette synthèse, les deux dernières étapes n'avaient pas été encore décrites dans la littérature lorsque nous les avons mises au point en utilisant la réaction de Corey-Fuchs.

Les améliorations de la synthèse portant à la fois sur les rendements et les temps de traitement, nous ont permis de produire sans risque 8 g de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** en trois semaines tout en limitant les coûts (Figure 1.35).

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

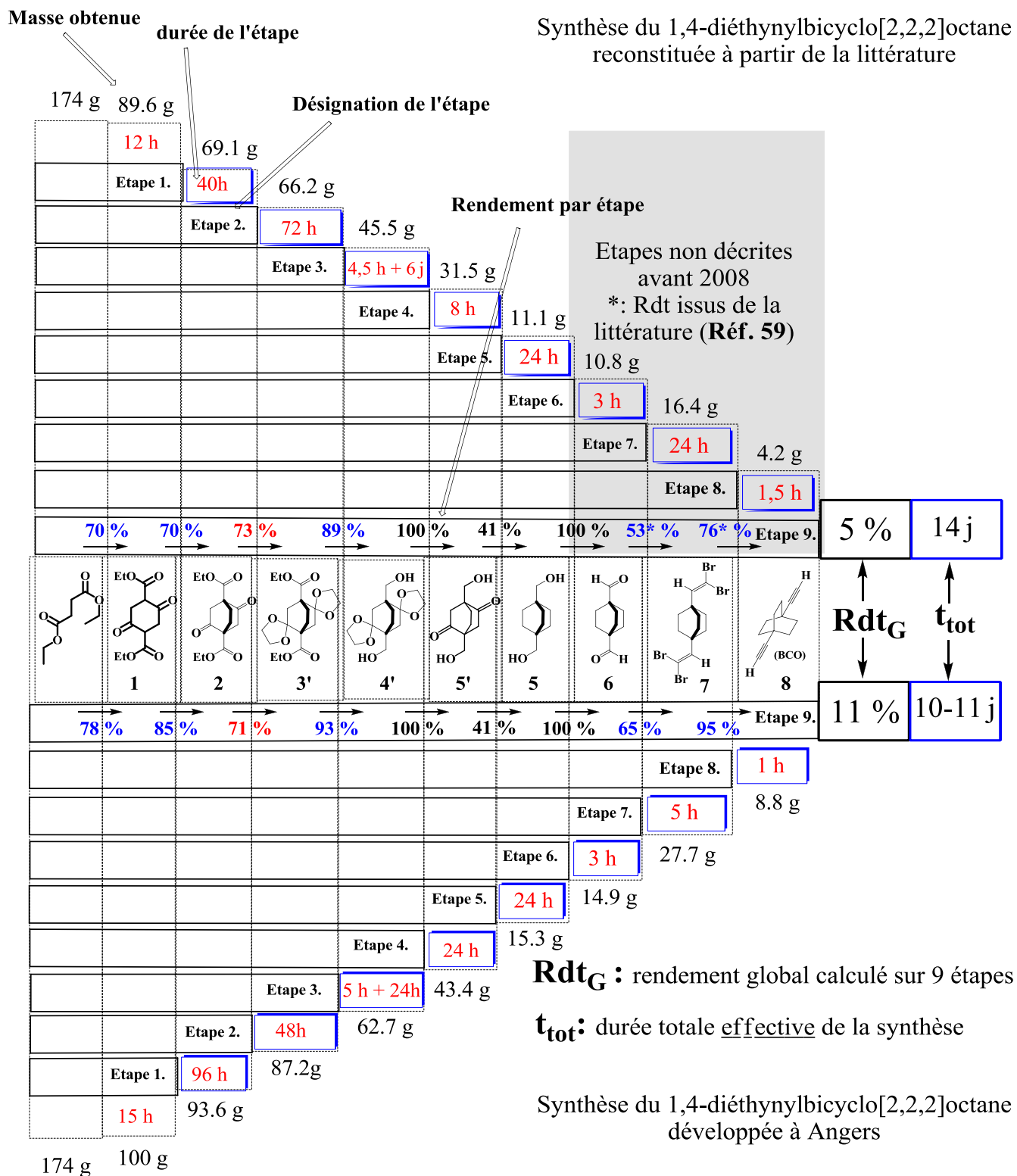


Figure 1.35. : Comparaison entre la synthèse développée à Angers et celle reconstituée à partir de la littérature

III.2. La construction des triples liaisons par la méthode de Corey-Fuchs

Au début du projet, les deux dernières étapes de la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**, qui consistent à convertir les fonctions aldéhyde du dicarbaldéhyde **6** en triple liaison, n'étaient pas encore décrites. Dans la littérature^{55,58} il existe plusieurs méthodes pour y parvenir, dont celles présentées Figure 1.36.

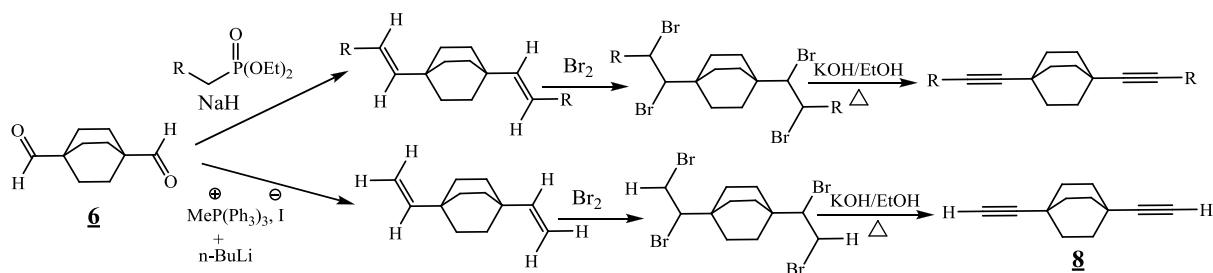


Figure 1.36. : Méthodes issues de la littérature utilisées pour synthétiser un dérivé diacétylénique à partir d'un composé dicarbaldéhyde.

Les deux méthodes décrites en Figure 1.36 s'effectuent en trois étapes et utilisent la même stratégie, qui consiste à générer d'abord une double liaison à partir de la fonction aldéhyde, qui est par la suite bromée pour obtenir un dérivé tétrabromé. Cet intermédiaire bromé est finalement transformé en un dérivé diacétylénique à la suite d'une double élimination en présence de *n*-butyllithium. Néanmoins, les deux méthodes diffèrent sur la technique utilisée pour former la double liaison, soit par la réaction de Wittig⁵⁵ qui utilise un ylure de phosphonium ou la réaction de Wadsworth-Emmons⁵⁸ qui utilise un phosphonate obtenu à la suite du réarrangement d'Arbuzov.

Aussi, Eaton et al⁵² ont appliqué une deuxième méthode. Il s'agit de la réaction de Corey-Fuchs pour synthétiser le cubylacétylène à partir de l'intermédiaire dicarboxyaldéhyde obtenu suite à l'oxydation douce du di(hydroxyméthyl)cubane. Cette stratégie est bien plus efficace car elle s'effectue en moins d'étapes. En s'inspirant de ces travaux, l'ensemble des groupes de recherche, travaillant sur la synthèse du BCO, ainsi que le notre, ont convergé vers cette méthodologie. Ce fut une réussite qui débloquent définitivement la synthèse totale du BCO. Par la suite, les groupes publient aujourd'hui leur recherche sur des matériaux ou des

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

systèmes réalisés à partir 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane et en profitent pour écrire leur synthèse totale de ce composé à l'instar du groupe de Mark A. Ratner et Michael R. Wasielewski (ANSER) en 2008⁵⁷.

La réaction de Corey-Fuchs se fait en deux étapes à partir du dérivé dicarbaldéhyde **6** (Figure 1.37).

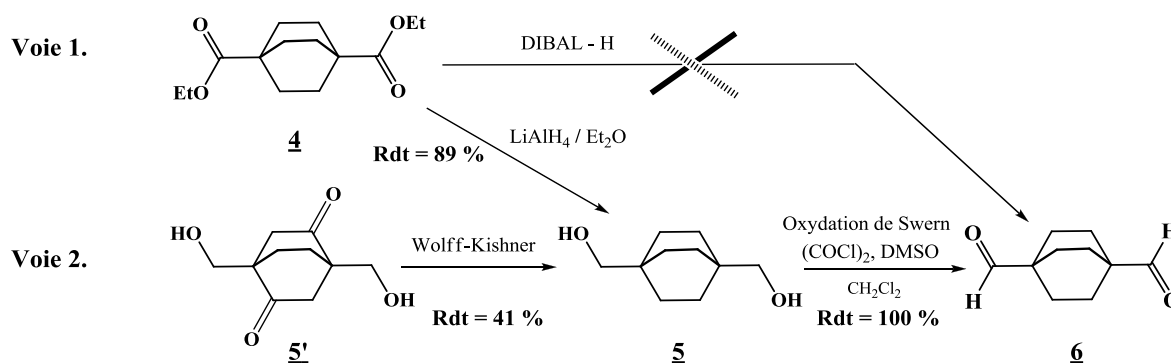


Figure 1.37. : Synthèse du dicarbaldéhyde 6

Dans la littérature, la technique de réduction par l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL-H, $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$) des fonctions ester du composé **4** directement en la fonction aldéhyde est connue comme étant infructueuse⁵⁶ ce qui oblige la voie 1 à passer par le diol **5**, intermédiaire commun avec la voie 2. Ainsi, les deux stratégies de synthèse convergent à partir de cette étape. L'oxydation du bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diméthanol **5** se fait par la réaction de Swern selon la procédure de la littérature^{55,56}. Il s'agit de la technique du diméthylformamide activé par le chlorure d'oxalyle, un procédé permettant de produire le dialdéhyde de façon quantitative (Figure 1.38).

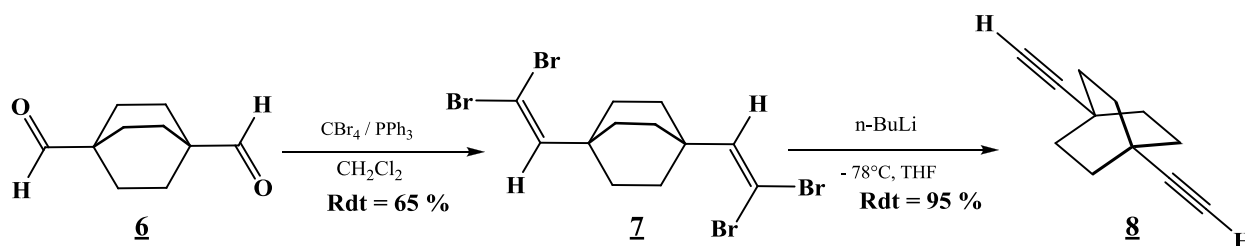


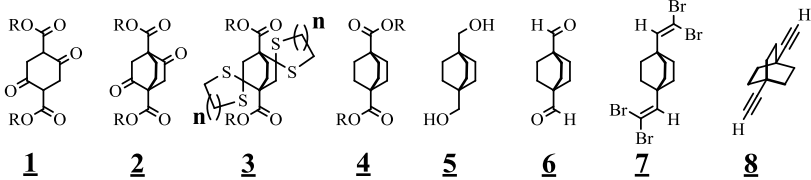
Figure 1.38. : Synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane 8 par la réaction de Corey-Fuchs

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

La première étape de la réaction de Corey-Fuchs s'apparente à la réaction de Wittig, car le di-aldéhyde **6** réagit avec un ylure de phosphonium, préalablement formé à partir de la réaction du triphénylphosphine avec le tétrabrométhane, pour donner le dérivé tétrabromé **7** avec un rendement moyen de 65%. Dans une seconde étape, cet intermédiaire **7** subit une élimination par action du n-butyllithium pour obtenir finalement le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** avec un très bon rendement.

III.3. Comparaison des voies de synthèse développées du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Aujourd'hui plusieurs groupes de recherche à l'instar du groupe de Mark A. Ratner et Michael R. Wasielewski (ANSER)⁵⁷ et de celui de Miguel A. Garcia-Garibay (UCLA)⁵⁹ publient leur synthèse du BCO construite sur celles déjà existantes en mettant en exergue leurs améliorations. Nous pouvons ainsi comparer les différentes voies et évaluer notre méthode selon les critères que nous nous sommes fixés (Figure 1.39).



(Voie 1) <i>Réf.</i> 59 R = Me, n = 1	55 %	49 %	95 %	85.6 %	89 %	100 %	99 %	90 %	Rdt_G = 17 %
(Voie 1) <i>Réf.</i> 57 R = Et, n = 2	55 %	71 %	80 %	98 %	89 %	100 %	53%	76 %	Rdt_G = 11 %
(Voie 2) ANGERS (CIM) MOLTECH-Anjou R = Et	78 %	85 %	n. c.	n. c.	n. c.	100 %	65 %	95 %	Rdt_G = 11 %

Rdt_G : rendement global de la synthèse, **n.c.** : étape non-commune

Figure 1.39. : Comparaison des différentes voies de synthèse connues du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**

Si nous comparons les synthèses existantes du BCO (Figure 1.39), nous constatons que les synthèses des différents groupes travaillant sur le BCO ont un rendement global égal ou légèrement supérieur à la notre. Ces meilleurs résultats s'expliquent par le choix de la méthode de réduction utilisée (Voie 1). En effet, nous avons déjà souligné le fait que la réduction selon Wolfrom était de loin plus efficace que la réduction selon Wolff-Kishner et

par conséquent, au premier abord, l'utilisation du Ni-Raney peut présenter un avantage majeur, car il permet d'obtenir le diol **5** avec un meilleur rendement. Cependant l'utilisation de ce catalyseur se heurte à l'adaptation de la synthèse à grande échelle, principalement à cause de sa dangerosité et de son coût. Ainsi, même si notre synthèse présente un rendement global légèrement inférieur, elle peut être appliquée à la synthèse de plusieurs centaines de grammes du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane dans les mêmes délais. Au cours des trois années de développement de ce projet, nous avons consommé près de trente grammes de BCO. Chaque année, la demande en ce composé s'est accrue. Cela nous amène à constater que le développement de systèmes dynamiques entraînera une consommation importante de BCO. A l'avenir, il nous faudra disposer d'une synthèse capable de répondre à cette demande. Nous avons donc envisagé d'améliorer notre voie de synthèse en vue d'augmenter notre rendement global.

III.4. Elaboration d'une nouvelle synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane à partir de la Voie 2

La réduction de Wolff-Kishner est l'étape limitante de notre voie de synthèse. L'application de cette réaction nous oblige en amont à protéger les fonctions cétone pour réduire les fonctions ester, puis les fonctions cétone sont déprotégées pour être finalement réduites. L'identification des limites de notre stratégie, nous a permis d'imaginer une synthèse, résumée en Figure 1.40, qui permettrait d'éliminer une étape et d'optimiser la technique de réduction des fonctions cétone.

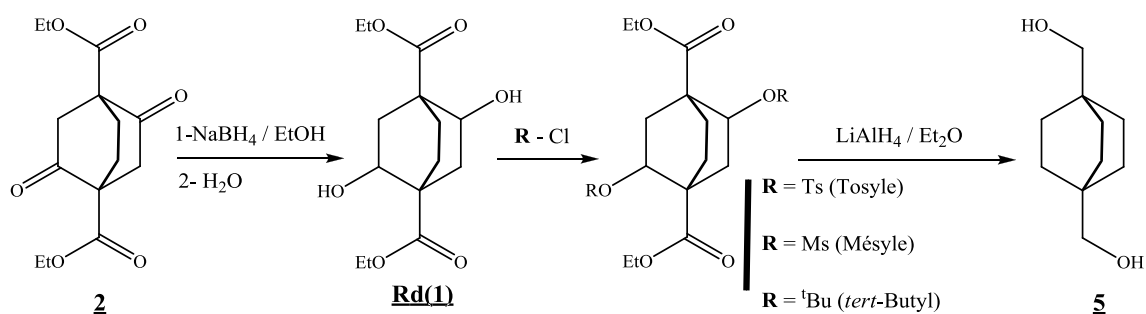


Figure 1.40. : Nouvelle stratégie de synthèse de l'intermédiaire clé **5**

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir réduire simultanément les fonctions cétone et les fonctions ester par l'hydrure de lithium et d'aluminium (LiAlH₄). L'hydrure va à la fois attaquer le carbone portant la fonction alcool tosylé (OTs) et réduire la fonction ester en fonction alcool. Pour cela, il nous faut réduire sélectivement les fonctions cétone du β -dicétoester **2** afin de générer les fonctions alcool que l'on tosyler⁶⁵ lors d'une seconde étape. L'idée est de convertir l'alcool en un bon groupe partant soit en le tosylant (OTs), soit en le métylant (OMs) ou encore en l'alkylant avec un groupe très encombrant comme le *tert*-butyle (O^tBu) (Figure 1.40).

Nous sommes parvenus à synthétiser et à isoler le produit réduit **Rd(1)**. Nous avons remarqué que dès que nous réduisons les fonctions cétone, le produit devient très hydrophile rendant son isolation très difficile. Néanmoins, la seconde étape, consistant à tosyler ou à métyler les fonctions alcool, ne fonctionne pas ou partiellement. Nous n'avons réussi à isoler qu'une faible quantité de produit avec une pureté moyenne. D'autres tentatives reposant sur un changement des conditions expérimentales ou encore sur l'utilisation du chlorure de métyle se sont soldées par des échecs. Le manque de temps nous a contraint à arrêter le projet d'optimisation de la synthèse. Nous avons préféré concentrer nos efforts sur la synthèse d'un dissymétrique du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Cette étape est devenue prioritaire pour le développement du sujet, afin d'élaborer des matériaux moléculaires multifonctionnels diversifiés.

⁶⁵ K. Asano et S. Matsubara, *Organic letters*, **2009**, 11(8), 1757-1759.

IV. Synthèse de composés dissymétriques dynamiques à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane.

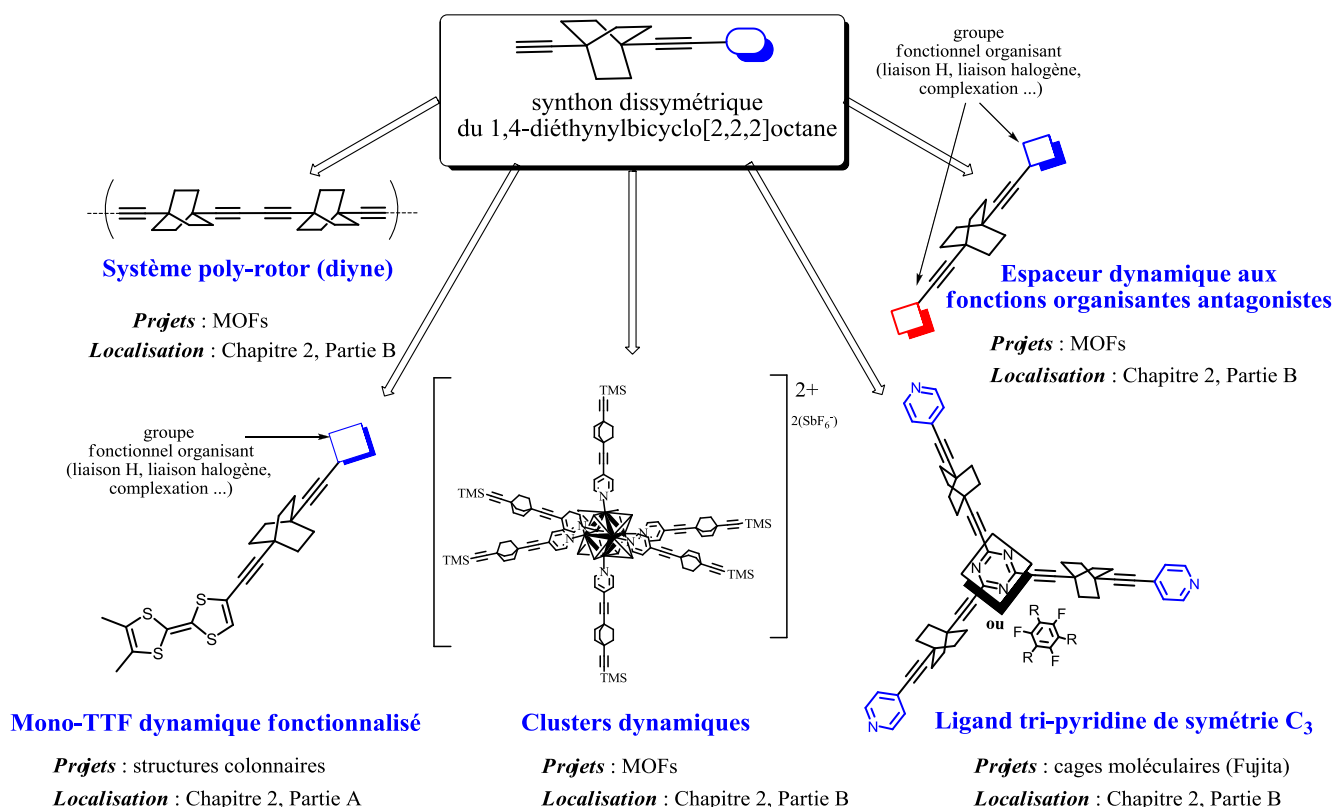


Figure 1.41. : Exemple d'application du synthon dissymétrique du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane dans les différents projets.

La synthèse d'un dissymétrique est d'un intérêt croissant, car, comme illustré dans la suite du manuscrit, il permet l'élaboration de systèmes hybrides à la fois plus complexes et plus versatiles que les systèmes symétriques quant à leur capacité à diriger les structures et orienter les propriétés. Ainsi, la synthèse d'un synthon dissymétrique général du type R₁,R₂-1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane, nous permettrait d'élaborer une grande diversité de gyroscopes moléculaires dissymétriques et ainsi des systèmes mixtes. Le rôle du dissymétrique dans différents systèmes est illustré Figure 1.41.

IV.1. Stratégie 1 de dissymétrisation

Dans l'objectif de trouver une stratégie pour dissymétriser le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**, nous nous sommes intéressés à un produit analogue : le 1,4-diéthynylbenzène, disponible commercialement. Dans la littérature, il existe deux stratégies principales pour obtenir un dissymétrique du 1,4-diéthynylbenzène. Nous allons nous en inspirer. La première stratégie est représentée en Figure 1.42.

Version 1,4-diéthynylbenzène

Schéma 1.

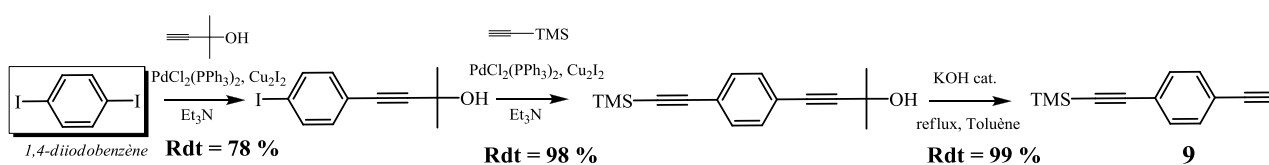


Schéma 2.

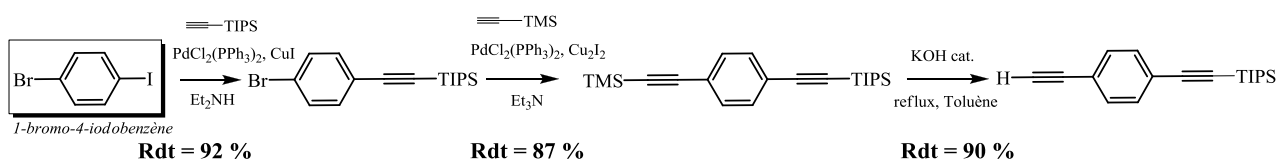


Figure 1.42. : Première stratégie de synthèse d'un synthon dissymétrique général de version 1,4-diéthynylbenzène. Schéma 1. : **Réf. 66** et Schéma 2. : **Réf. 67.**

En ce qui concerne la dissymétrisation du 1,4-diéthynylbenzène, la première stratégie repose sur l'introduction, de façon successive à partir du 1,4-diiodobenzène, de deux triples liaisons porteuses chacune à son extrémité d'un groupe protecteur différent via la réaction de couplage de Sonogashira. Il s'agit de groupes protecteurs orthogonaux. Ainsi il est possible de cliver sélectivement l'un des groupes protecteurs sans déprotéger le second. Par conséquent, nous obtenons le composé dissymétrique **9** avec une bonne sélectivité et un bon rendement⁶⁶. Une variante de cette stratégie a été mise au point par Kiyotaka Onitsuka et Shigetoshi Takahashi⁶⁷ consiste à utiliser dès le début un produit dissymétrique commercial le 1-bromo-4-iodobenzène, ce qui augmente la sélectivité de la synthèse (Figure 1.42). La différence de

⁶⁶ J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra et C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3355-3361.

⁶⁷ K. Onitsuka, M. Fujimoto, H. Kitajima, N. Oshiro, F. Takei et S. Takahashi, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10(24), 6433-6446.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

réactivité des deux liaisons carbone-halogène permet de greffer une seule triple liaison protégée à la suite d'un premier couplage de Sonogashira et puis une deuxième portant un groupe protecteur orthogonal. La dernière étape de cette méthode reste similaire à celle décrite précédemment.

Dans la littérature, Martensson et Albinsson⁶⁴ ont développé (Figure 1.43) une méthode pour dissymétriser le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane qui se rapproche de celle que nous avons expliquée auparavant pour la synthèse d'un synthon dissymétrique à partir du 1,4-diéthynylbenzène, à savoir de construire ou de greffer les triples liaisons protégées orthogonalement à partir du 1,4-diiodobicyclo[2,2,2]octane synthétisé par une variante de la réaction de Cristol-Firth-Hunsdiecker⁵⁵ à partir du précurseur diacide, comme c'est le cas pour le produit analogue dibromé. La dissymétrie repose sur la formation du mono-aldéhyde à partir du 1,4-diiodobicyclo[2,2,2]octane. A partir de ce premier intermédiaire dissymétrique, nous pouvons construire la première triple liaison par la réaction de Corey-Fuchs tout en la protégeant par un groupe protecteur silylé. La construction de la deuxième triple liaison via la même méthode, nous permet de se doter d'un intermédiaire dissymétrique à cœur BCO.

Version 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

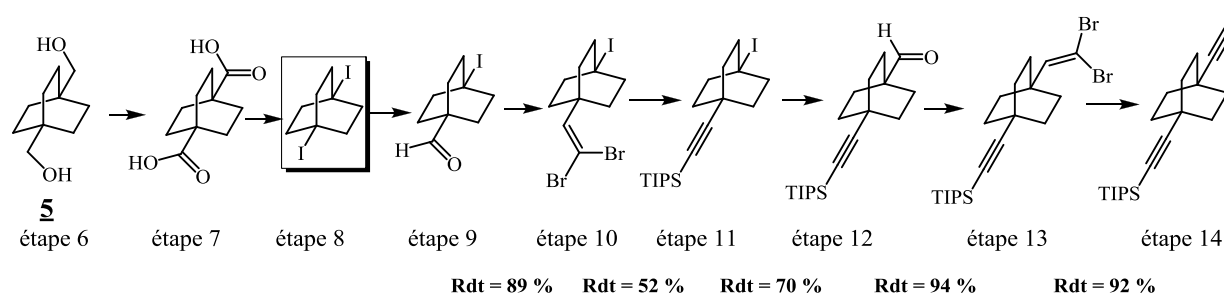


Figure 1.43. : Stratégie de synthèse d'un synthon dissymétrique général de version 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane (Réf. 64).

IV.2. Stratégie 2 de dissymétrisation

Une seconde stratégie a été proposée pour dissymétriser le 1,4-diéthynylbenzène⁶⁸. Elle est plus rapide mais moins sélective, car elle vise à substituer un groupe protecteur silylé à l'extrémité de l'une des deux triples liaisons du 1,4-diéthynylbenzène via une réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 (Figure 1.44).

Version 1,4-diéthynylbenzène

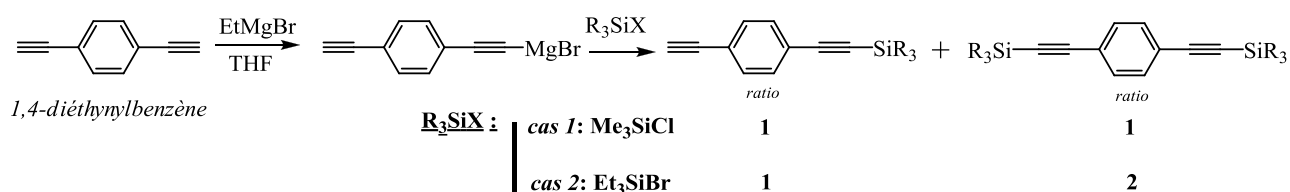


Figure 1.44. : Deuxième stratégie de synthèse d'un synthon dissymétrique général de version 1,4-diéthynylbenzène (Réf. 68).

Dans un premier temps, on forme le mono-lithien ou mono-magnésien en choisissant la nature du réactif halogénure d'alkyle magnésien ou n-alkyllithien et en contrôlant sa quantité ainsi que la température et la dilution du milieu réactionnel⁶⁸. Dans la majorité des cas, on forme à la fois du mono-magnésien/mono-lithien et du di-magnésien/di-lithien, ceci constitue une limite de cette stratégie. Toutefois, il est possible de déprotonner une seule des deux triples liaisons, car comme la molécule est conjuguée sur toute sa longueur, le fait d'arracher un hydrogène par une base sur la première triple liaison va influencer sur la réactivité de la deuxième triple liaison ou encore sur l'acidité de son proton terminal. Ainsi, cela explique pourquoi nous pouvons former le produit dissymétrique avec un rendement de 50% (*cas 1*) Figure 1.44.

Ces observations conduisent à anticiper que si cette technique fonctionne sur le 1,4-diéthynylbenzène, il n'est pas garanti qu'elle puisse s'appliquer aussi bien sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**. En effet, ce dernier est constitué d'un bicycle saturé qui interrompt la délocalisation d'électrons π d'un bout à l'autre de la molécule. Par conséquent, les triples liaisons du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** indépendantes l'une de l'autre, ont la même réactivité. Ceci explique pourquoi, nous prévoyons d'obtenir le dissymétrique ((4-

⁶⁸ B. N. Ghose, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1994**, 24(1), 29-52.

éthynylbicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)triméthylsilane **11a** BCO(H-TMS) avec un moins bon rendement que pour l'obtention du ((4-éthynylphényl)éthynyl)triméthylsilane **9** Ph(H-TMS).

Toutefois notre objectif reste de réaliser une synthèse générale d'un synthon dissymétrique général du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane en peu d'étapes avec un rendement satisfaisant. La première stratégie permet d'obtenir le dissymétrique avec une bonne sélectivité, mais il est obtenu de manière fastidieuse après 14 étapes. De plus, les réactions d'oxydation du diol et de Corey Fuchs sont difficiles. Par contre, la deuxième stratégie nous permet de synthétiser le dissymétrique en 10 étapes seulement, avec un rendement moyen. Même si la sélectivité n'est pas totale pour synthétiser le BCO dissymétrique, le faible nombre d'étapes nous convainc de choisir la deuxième stratégie.

V. Synthèse de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octanes dissymétriques adaptée à tous substituents fonctionnels.

En optant pour la deuxième stratégie, la synthèse du dissymétrique repose sur la substitution d'un groupe protecteur silylé sur l'une des triples liaisons du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**. Après plusieurs tentatives et constatant de meilleurs résultats avec la voie qui utilise les lithiens par rapport aux magnésiens, nous décidons de réaliser le mono-lithien du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** en utilisant à basse température un seul équivalent du *n*-butyllithien. Ensuite, nous faisons réagir ce dernier avec différents dérivés chlorotrialkylsilanes. Le contrôle de la température et la réactivité des différents électrophiles silylés influent sur la proportion de dissymétrique obtenu (Figure 1.45). Au final, après plusieurs essais, une température de -40°C et l'utilisation du chlorotriméthylsilane nous obtenons le composé dissymétrique (BCO(H-TMS) **11a** avec le meilleur rendement (Rdt = 30%), cependant nous formons toujours une importante quantité de produit disilylé (BCO(TMS)₂) **10a**, mais le plus gênant est que la réaction n'est pas totale.

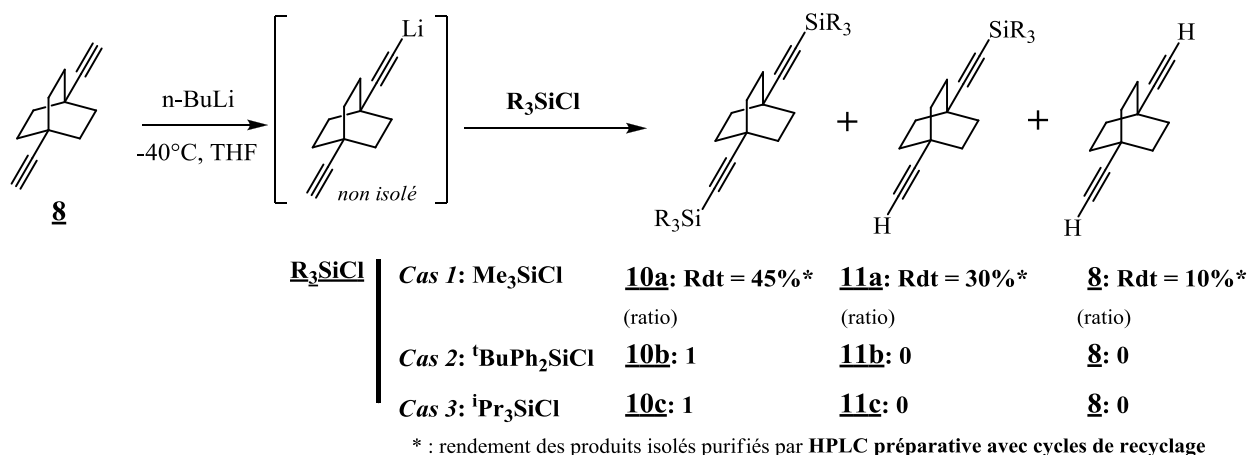


Figure 1.45. : Synthèse du synthon dissymétrique général **11a** de version 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Dans le but de forcer la réaction à être totale et ainsi augmenter la proportion de dissymétrique **11a**, nous avons essayé d'utiliser un excès de *n*-butyllithium et de chlorotriméthylsilane (2 à 2,5 éq), en dépit de former une plus grande quantité du produit disilylé **10a**. Cependant nous avons constaté qu'il restait toujours du produit de départ **8** et que le produit majoritaire qui se formait était le produit disilylé **10a**. Ceci nous conduit à émettre l'hypothèse que la cinétique de la réaction de formation du produit di-silylé doit être plus grande que celle de la réaction de formation du mono-silylé. Ainsi, nous avons trouvé préférable de conserver nos conditions initiales c'est-à-dire de réduire le nombre d'équivalents de *n*-butyllithien et de l'électrophile silylé à 1,3 équivalent. Ceci nous permet d'obtenir le dissymétrique **11a** BCO(H-TMS) avec un rendement de 30 %.

La difficulté de cette méthode, réside dans la séparation des produits obtenus. En effet, le produit de départ **8**, le produit monosilylé **11a** et le produit disilylé **10a** ont des rapports frontaux très proches lors de leur élution sur plaque CCM, et sont par conséquent très difficiles à séparer par chromatographie sur gel de silice. Néanmoins, la HPLC-préparative-SEC avec cycles de recyclage (*LC-908 Recycling preparative HPLC*) nous a permis d'isoler le produit monosilylé **11a**. Cette technique de purification, basée sur la séparation de molécules en fonction de leur taille, est couramment utilisée pour séparer des polymères de tailles différentes. La réussite de cette entreprise n'était pas assurée d'avance car la taille des trois produits à séparer est assez similaire.

V.1. Purification du BCO(H-TMS) **11a** par HPLC-préparative-SEC

Au cours d'un séjour d'un mois dans le cadre d'une collaboration franco-japonaise avec l'équipe de Reizo Kato et d'Hiroshi M. Yamamoto, au laboratoire de matériaux moléculaires condensés au RIKEN à Tokyo, nous avons appliqué cette technique de séparation par exclusion stérique avec succès. L'intérêt que nous avons porté à cette technique s'explique par le fait que la purification peut être réalisée sur un gramme de brut réactionnel et qu'elle fonctionne avec un double détecteur pour pouvoir repérer le passage des composés à la sortie de la colonne.

Cette détection s'effectue à la fois par un détecteur UV, pour les produit possédant des chromophores, mais aussi par une mesure de l'indice de réfraction pour les molécules non UV-visibles, comme c'est notre cas. Nous avons ainsi réussi à isoler 100 mg de dissymétrique pur dans un délai très court.

Le grand avantage de cette technique est de pouvoir améliorer la séparation des composés en réalisant plusieurs cycles de recyclage-séparatif. Comme illustré Figure 1.46. lorsque deux pics ne sont pas bien séparés, il est possible d'isoler seulement ces deux pics et de réinjecter le mélange des deux composés dans la colonne. A chaque cycle, la séparation des produits s'améliore au dépend de la résolution des pics. Après un compromis entre pureté et résolution, nous parvenons à isoler un pic unique et obtenir le produit pur. Après cinq cycles de recyclage, le composé monosilylé **11a** BCO(H-TMS) est ainsi obtenu avec une bonne pureté. Quant au produit disilylé **10a** BCO(TMS)₂ il peut être reconverti en 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** en déprotégeant les deux groupes protecteurs silylés en milieu basique ; cela permet de le réutiliser pour réaliser la même réaction en vue d'accumuler la quantité de produit dissymétrique.

Toutefois l'utilisation de cette technique reste limitée. En effet, d'une part elle n'est pas disponible au laboratoire à Angers et d'autre part, elle ne permet de purifier qu'une masse limitée de brut (1g). Par conséquent nous avons élaboré une autre stratégie afin de synthétiser

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

un composé dissymétrique dérivé du BCO facilement isolable après une simple chromatographie sur gel de silice. Nous pouvons atteindre cet objectif si nous décidons de substituer un groupe très polaire sur le composé monosilylé **11a** BCO(H-TMS) synthétisé mais non isolé lors de la première étape. La polarité élevée du nouveau substituant augmente la différence de polarité des produits à séparer, les rendant ainsi plus facilement séparables.

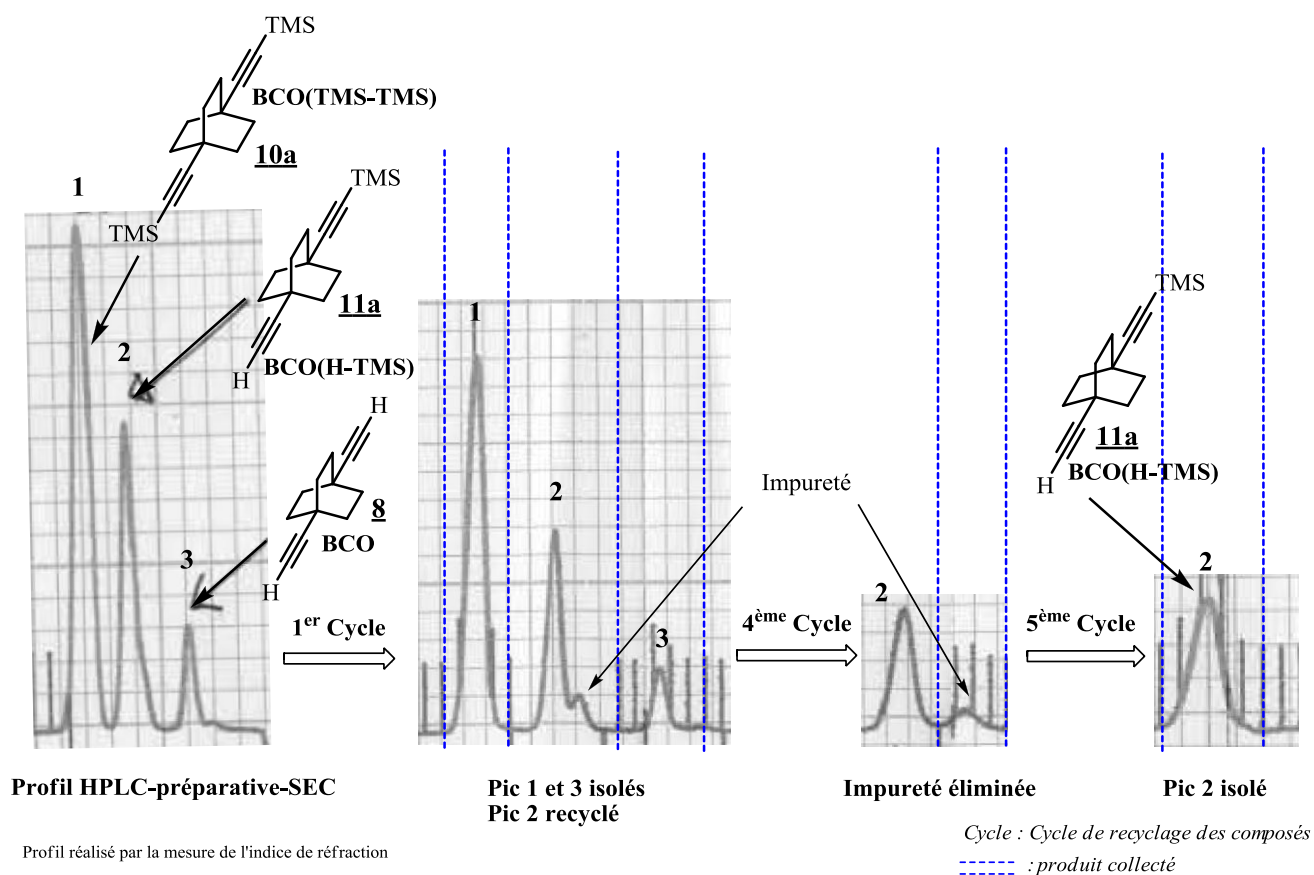


Figure 1.46. : Profil HPLC-préparative-SEC de la purification du composé mono-silylé **11a**

V.2. une alternative : la synthèse de dérivés mono-pyridine

Cette alternative a été développée pour contourner à la fois la difficulté que représentait la purification du synthon dissymétrique monosilylé **11a** et l'utilisation de la HPLC-préparative-SEC avec cycles de recyclage (Figure 1.47).

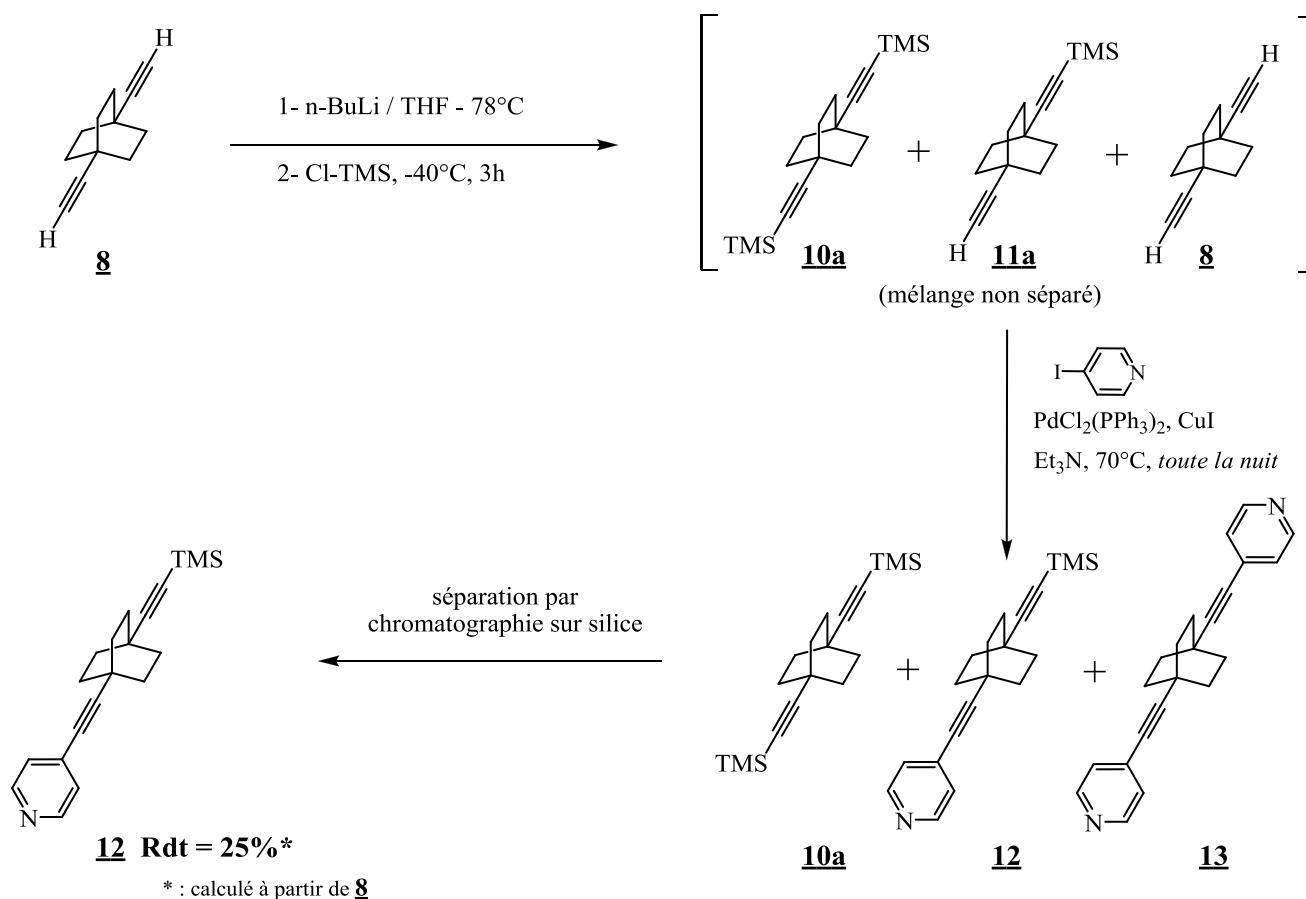


Figure 1.47. : Synthèse de dérivés dissymétriques mono-pyridine à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Notre choix d'un groupe polaire s'est porté sur la pyridine comme groupe polaire. Cela nous a permis de synthétiser toute une classe de composés mono-pyridine qui sont utilisés dans des complexations avec différents centres métalliques, par exemple pour former des coins moléculaires à base de platine (Cf. chapitre 2, Partie B). Nous avons facilement réussi à séparer par chromatographie sur gel de silice le produit disilylé **10a**, du produit mono-pyridine **12** (BCO(Py-TMS)) et du produit di-pyridine **13** (BCO(Py)₂). Ainsi nous avons pu

isoler avec une bonne pureté le produit dissymétrique **12** en utilisant une méthode de purification simple.

La déprotection en milieu basique du composé **12** nous permet de se doter du synthon mono-pyridne dissymétrique clé **14** à partir duquel nous pouvons obtenir une grande variété de dérivés mono-pyridine fonctionnalisés à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane comme il est représenté en Figure 1.48, dont les synthèses sont développées dans le chapitre 2, Partie B.

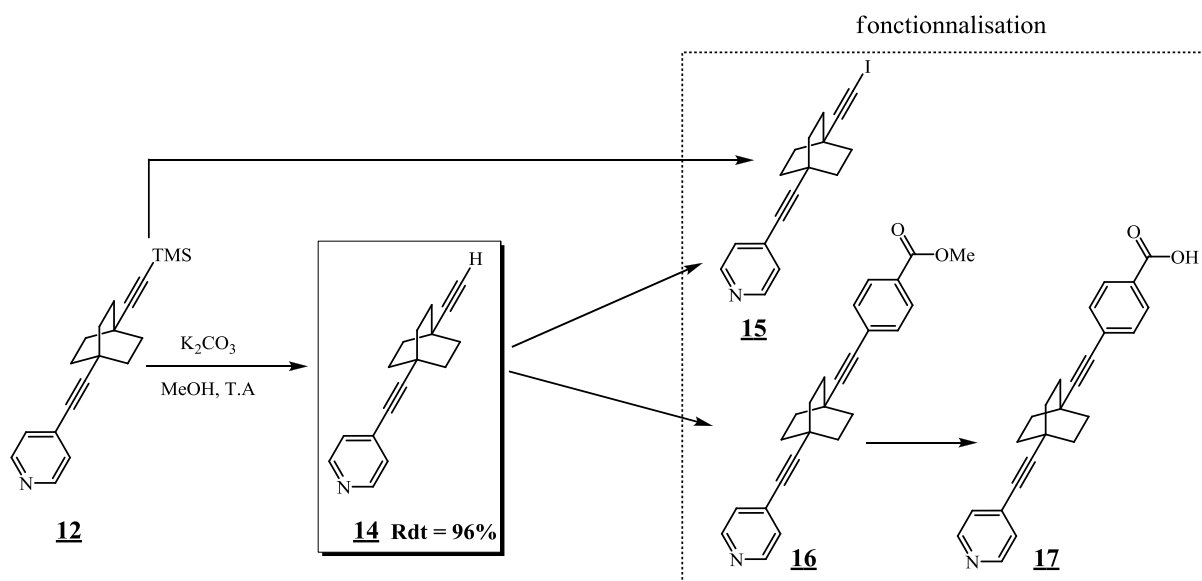


Figure 1.48. : Synthèse de dérivés mono-pyridine fonctionnalisés à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

En vue de démontrer l'intérêt que présente les composés dissymétriques dans la construction d'objets mixtes et plus complexes, nous avons engagé le BCO(Py-H) **14** avec $K_2[Pt(CN)_4]$ et du fer(II) dans une diffusion lente selon les conditions de S. Kitagawa⁶⁹, et obtenu de larges pavés incolores, la résolution de leur structure qualifie la composition du système, comme $[14H^+]_2[H_2O]_2[Pt(CN)_4]^{2-}$ (**MC-1**). Il cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/c$. L'organisation au sein de la structure repose sur un réseau de liaison hydrogène, c'est pourquoi nous avons choisi de représenter dans la Figure 1.49 le motif élémentaire de la structure pour mettre en évidence les différents types de liaison hydrogène. Nous en dénombrons trois types, l'une, $N-H \cdots NC$, 1.953 Å, s'établit entre l'hydrogène de la fonction

⁶⁹ M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1-6.

pyridinium du $\mathbf{14H}^+$ avec un groupe cyano (CN) du complexe de platine. On distingue également les liaisons hydrogène $C_{sp}-H \cdots OH_2$, 2.340 Å et $C_{sp2}-H \cdots N$, 2.468 Å, qui correspondent respectivement à l'interaction entre le proton acétylénique et l'oxygène de la molécule d'eau et à l'interaction entre un proton de la pyridine et l'azote du groupe cyano (CN) du complexe de platine.

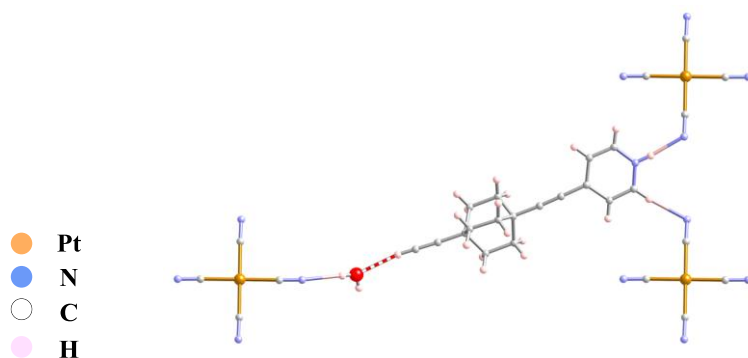


Figure 1.49. : Motif élémentaire de la structure cristalline du $[\mathbf{14H}^+]_2[\text{H}_2\text{O}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (MC-1)

Les motifs s'organisent en plusieurs couches, ce qui génère un alignement des gyroscopes au sein du solide, rendant ce système très intéressant pour son étude en optique non linéaire (Figure 1.50).

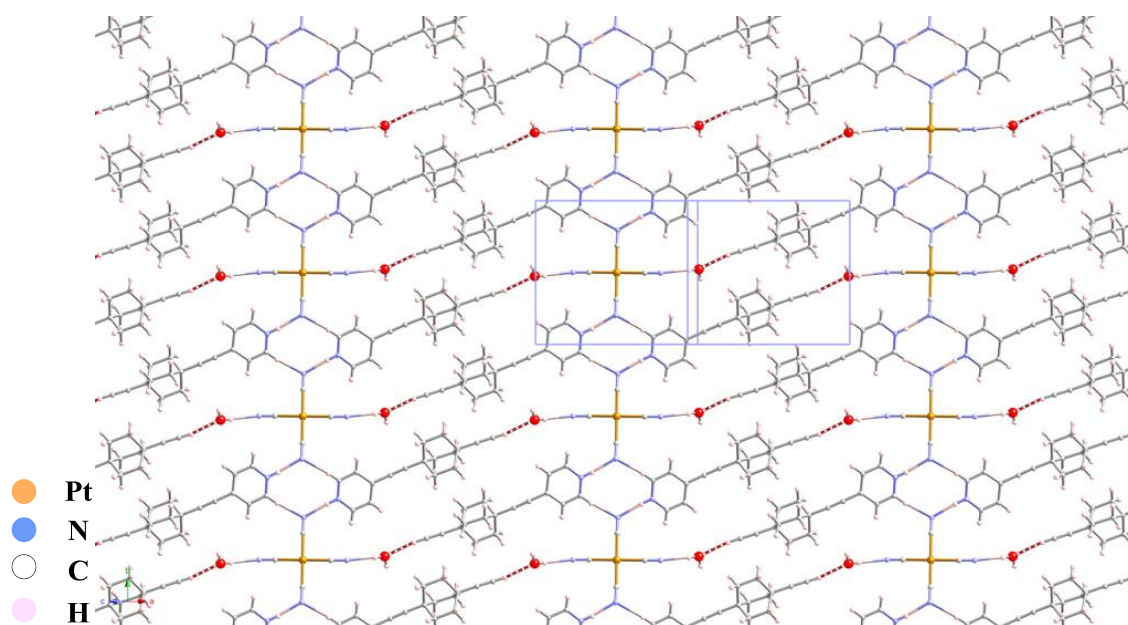


Figure 1.50. : Etendue du réseau de liaisons hydrogène issu de la structure cristalline de $[\mathbf{14H}^+]_2[\text{H}_2\text{O}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (MC-1)

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

Notons ici que cette stratégie de dissymétrisation reste limitée à la substitution de groupes polaires tels que les fonctions pyridine, acide ou encore alcool. Nous pouvons imaginer une autre technique plus générale basée sur cette méthode dont le but est d'obtenir n'importe quel type de dissymétrie après 12 ou 13 étapes. Comme dans la synthèse des dérivés mono-pyridine, nous pourrions implanter un groupe polaire, mais à la différence qu'il pourrait se cliver facilement. Le groupe alcool (III) : hydroxyisopropyl ($\text{Me}_2(\text{C})\text{OH}$), fréquemment utilisé comme groupe protecteur des triples liaisons, est un bon candidat.

V.3. Synthèse générale de composés dissymétriques à base de BCO

Cette synthèse se veut générale, car elle a pour objectif de permettre la synthèse de n'importe quel composé dissymétrique à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane aux fonctionnalisations les plus diverses en vue de les utiliser comme ligands ou espaceurs dynamiques dans des matériaux (Figure 1.51).

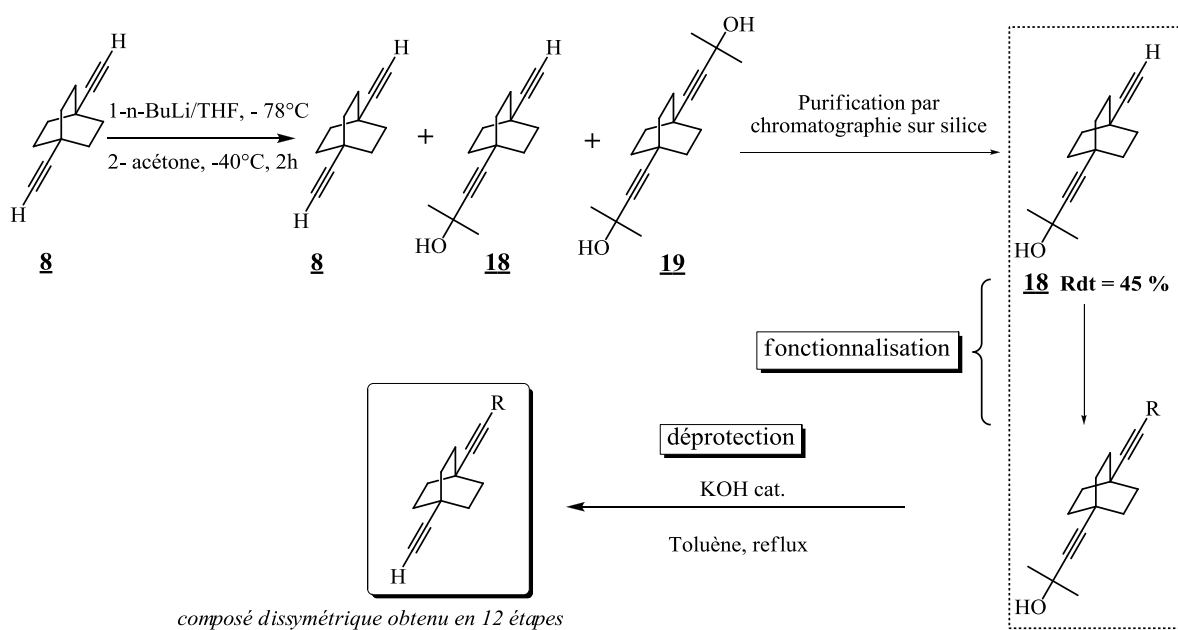


Figure 1.51. : Synthèse générale de composés dissymétriques à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Cette méthode permet d'isoler le composé monoprotégé **18** puis de substituer n'importe quel groupe à l'extrémité de la deuxième triple liaison. Enfin, en déprotégeant le groupe protecteur hydroxyisopropyl en milieu basique, nous pouvons obtenir le composé dissymétrique final avec une bonne pureté. Cette stratégie est résumée Figure 1.51. L'avantage de cette méthode est double car d'une part nous ne sommes pas limités sur la

quantité à purifier, et d'autre part nous pouvons recycler le produit di-substitué **19** pour le reconvertir en produit de départ **8** en vue de l'engager ultérieurement. Nous restons cependant contraints au faible rendement du mono-lithien du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane que nous formons in-situ. Dans le but de valider définitivement cette méthode, nous devons tester la résistance du groupe protecteur hydroxyisopropyl lors de la substitution de la deuxième triple liaison. En effet, il s'agit d'un groupe protecteur temporaire qui se déprotège habituellement en présence d'une quantité catalytique d'hydroxyde de potassium.

Nous avons testé notre groupe protecteur en synthétisant le mono-ester **20** via une réaction de couplage de Sonogashira dont les étapes sont représentées Figure 1.52. Dans ces conditions, nous avons pu isoler le produit-cible **20** issu du couplage avec une bonne pureté. Il serait d'un grand intérêt de synthétiser le mono-acide déprotégé **21** à la suite d'une saponification pour se doter d'un gyroscope moléculaires portant à son extrémité un groupe pouvant s'organiser par liaison hydrogène que l'on grefferait sur un dérivé tétrathiafulvalène (TTF), cet exemple d'utilisation est développé Chapitre 2, Partie A.

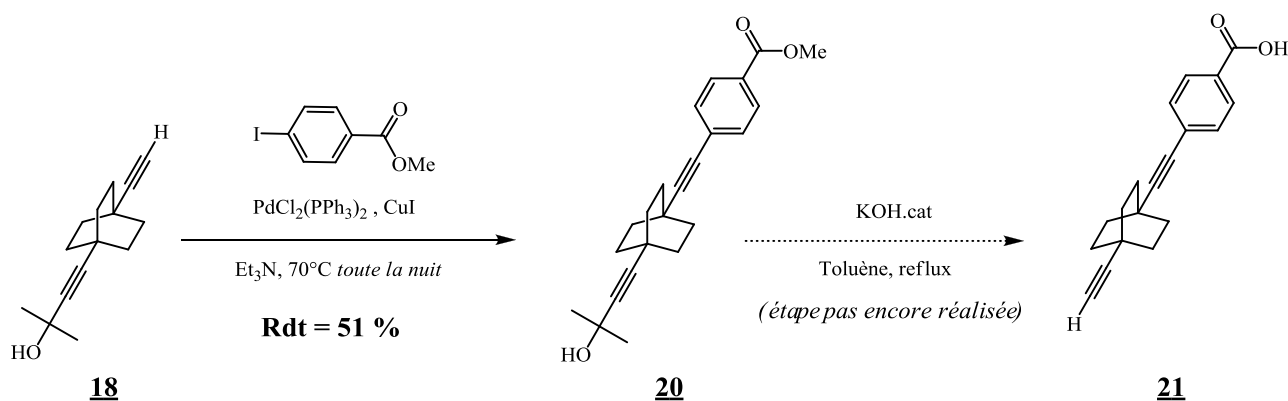


Figure 1.52. : Réaction test visant à évaluer le caractère temporaire du groupe protecteur hydroxyisopropyl dans une réaction de couplage de Sonogashira

Le succès de cette réaction-test valide l'utilisation du groupe hydroxyisopropyl comme groupe protecteur temporaire dans notre stratégie de synthèse générale de composés dissymétriques à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane en démontrant qu'il résiste aux conditions expérimentales de la réaction de couplage de Sonogashira, en fort excès d'une base faible. Toutefois, il faudra procéder à d'autres réactions tests, comme les réactions gouvernées par un mécanisme de type substitution nucléophile d'ordre 2 pour s'assurer définitivement de

la fiabilité de ce groupe protecteur mais il s'agit d'un résultat très important car il faut rappeler que la majorité des fonctionnalisations apportées au 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane se fait par la réaction de couplage de Sonogashira.

Nous pouvons conclure sur cette quête de la dissymétrie en disant que maintenant nous nous sommes dotés d'une « *brique de construction* » essentielle avec le composé **18**, pour la synthèse d'un grand nombre de gyroscopes moléculaires dissymétriques, que l'on utilisera dans la construction de matériaux hybrides et plus versatiles que les systèmes symétriques comme nous le verrons dans le chapitre 2.

Conclusion et Perspectives

La littérature a servi de point de départ au développement d'une synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane que l'on réalise en neuf étapes, à grande échelle et dans un délai court. Si la performance de cette synthèse est comparable à celles existantes, elle présente l'avantage de ne pas utiliser le Nickel de Raney. Toutefois, à l'avenir, les développements de systèmes dynamiques composés de BCO nous obligeront à trouver une manière plus efficace pour produire ce rotor : une stratégie de synthèse originale avec un rendement global d'au moins 30 % serait très désirable et les pistes évoquées sur la réaction de Diels-Alder peuvent être exploitées à cet effet. D'autre part, la synthèse générale d'un synthon dissymétrique du BCO en 10 étapes constitue une avancée majeure car elle nous permet de synthétiser des molécules plus complexes pour être utilisées pour une grande diversité de matériaux. L'impact de ce premier chapitre sur la suite du projet peut être résumé par le schéma de filiation des gyroscopes moléculaires en Figure 1.53. Ce schéma représente toutes les cibles moléculaires symétriques et dissymétriques obtenues à partir des synthons de base dont la synthèse a été développée dans ce chapitre. Notons cependant que le plus grand impact de ces synthèses se manifeste par la construction de systèmes cristallins aux architectures diverses rendus accessibles par la diversité des fonctionnalisations des gyroscopes moléculaires.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

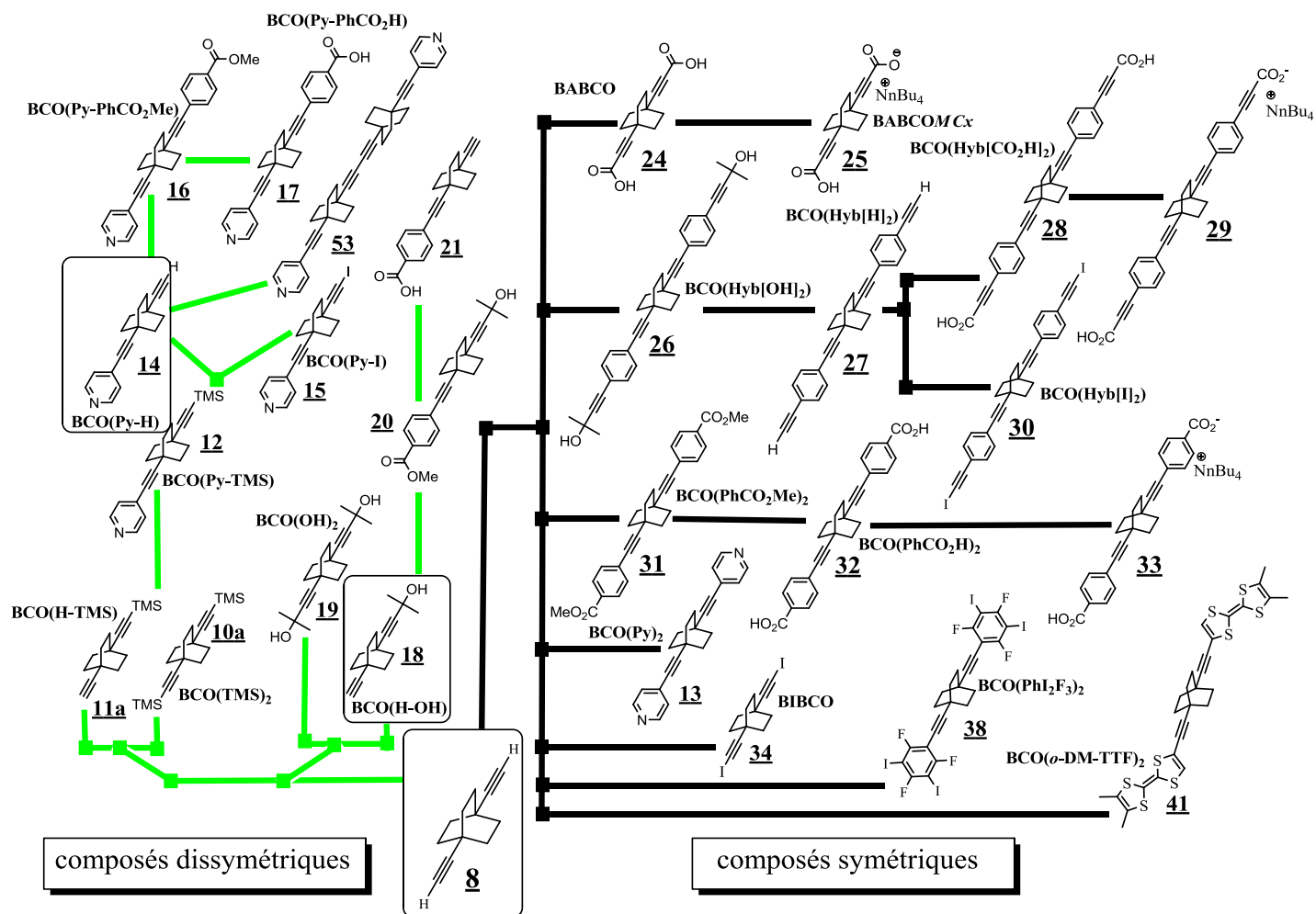


Figure 1.53. : Schéma de filiation des gyroscopes moléculaires synthétisés à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **8**. La synthèse des composés dissymétriques figure en vert et celle des molécules symétriques en noir. Les molécules encadrées correspondent aux synthons de base ou 'briques moléculaires' de ces deux types de synthèse.

Références du Chapitre 1

1. J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 611-619.
2. T.-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez et M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39(6), 413-422.
3. E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angw. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 72-91.
4. B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 504-513.
5. V. Balzani, M. Gomez-Lopez et J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31(7), 405-414.
6. D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2725-2828.
7. Nom de la page : Machine, Contenu soumis à la license CC-BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.fr>) source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Machine>
8. J. Fraser Stoddart, University of California, Los Angeles, Guest Editorial "Molecular Machines" *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 410-411.
9. Source sur internet : http://www.lemonde.fr/savoirs-et-connaissances/article/2006/06/20/jean-pierre-sauvage-machine-et-moteurs-moleculaires-de-la-biologie-aux-molecules-de-synthese_786023_3328.html
10. R. P. Feynman, *The pleasure of Finding Things out*, Perseus Books: Cambridge, MA, **1999**; Chapter 5.
11. C. Joachim, H. Tang, F. Moresco, G. Rapenne, G. Meyer, *Nanotechnology*, **2002**, 13, 330-335.
12. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi et M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34(6), 445-455.
13. M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Matternsteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. A. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 333-337.
14. S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7226-7230.
15. B. L. Feringa, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 602-603.
16. P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Gomez-Lopez, S. E. Lawrence, M. V. Martinez-Diaz, M. Montalti, A. Piersanti, L. Prodi, J. F. Stoddart et D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10641-10651.
17. T. Kraus, M. Budesinsky, J. Cvacka et J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 258-261.
18. R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, 369, 133.
19. P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, M. V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White et D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11932-11942.
20. M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker et J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**
21. J. Frey, C. Tock, J. -P. Collin, V. Heitz et J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4592-4593.
22. C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3043-3045
23. A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker et J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9399-9400.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

24. T. R. Kelly, M. C. Browyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim et M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3657-3658.
25. (a): Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1449. (b): C. A. Cozzi, F. Mislow. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1438. (c): Y. Kawada, H. Sakai, M. Oguri, G. Koga, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35(1-3), 139. (d): G. Yamamoto, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 2761.
26. Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(11), 2398-2399.
27. S. D. Karlen, S. I. Khan et M. A. Garcia-Garibay, *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5(1), 53-55.
28. J. D. Kemp et K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 749.
29. Y. Mo et J. Gao, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 113-119.
30. S. Bell, G. A. Guirgis, S. Wong Hur, J. R. Durig, *Spectrochimica Acta Part A*, **1999**, 55, 2361-2374
31. S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 6554-6555.
32. M. A. Garcia-Garibay et C. E. Godinez, *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9(7), 3124-3128.
33. S. D. Karlen, C. E. Godinez et M. A. Garcia-Garibay, *Organic Letters*, **2006**, 8(16), 3417-3420.
34. A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules* ; *Academic Press*: New York **1973**.
35. C. E. Godinez, G. Zepeda et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4701-4707.
36. J. E. Nunez, Tinh-Alfredo, T. -A. V. Khuong, , L. M. Campos, N. Farfan, Dang, H, S. D. Karlen, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6(4), 866-873.
37. Tinh Alfredo V., T. -A. V. Khuong, G. Zepeda, R. Ruiz, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4(1), 15-18.
38. J. E. Nuez, A. Natarajan, S. I. Khan et M.A. Garcia-Garibay., *Org. Lett.*, **2007**, 9(18), 3559-3561.
39. T. C. Bedard et J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(43), 10662-10671.
40. A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Beretta et P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1-5.
41. S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi et M. A. Garcia-Garibay., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 3246-3247.
42. S. D. Karlen et M. A. Garcia-Garibay, *Chem. Commun.*, **2005**, 189-191.
43. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Motino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 2017-2026.
44. W. Adcock et A. N. Abeywickrema, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47(15), 2952-2957.
45. P. Kaszynski et J. Michl, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4593-4594.
46. R. V. C. Carr, R. V. Williams et L. A. Paquette, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48(25), 4976-4986.
47. G. A. Grob, M. Ohta, E. Renk et A. Weiss, *Helvetica Chimica Acta*, **1958**, 41(5), 1191-1197.
48. U. Bunz et G.R. Szeimies, *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31(5), 651-652.
49. G. A. Olah, B. G. B. Gupta, Subhash C. Narang et R. Malhotra, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44(24), 4272-4275.

Chapitre 1. Gyroscopes moléculaires : introduction et synthèse

50. G. A. Olah, M. Arvanaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, 20(10), 878-889 "Synthesis methods and reactions. Aldehydes by formylation of Grignard and organolithium reagents with N-formylpiperidine".
51. E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3769-3772.
52. P. E. Eaton, E. Galoppini et R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116(17), 7588-7596.
53. J. Von Gersdorff, B. Kirste, D. Niethammer, W. Harrer et H. Kurreck, *Magnetic Resonance in Chem.*, **1988**, 26, 416-424.
54. H. D. Holtz et L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5183-5188.
55. E. Honegger, E. Heilbronner, N. Hess et H.-D. Martin, *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 187-193.
56. K. Kumar, S. S. Wang, et C. N. Sukenik, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 665-670.
57. R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner et M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7659-7669.
58. F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belsler, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola et L. Flamigni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32(11), 1643-1646.
Erreur ! Signet non défini. Thèse de Steven D. Karlen, sous la direction de Miguel A. Garcia-Garibay (UCLA, USA),
synthèse non publiée.
60. L. J. Durham, D. J. McLeod, J. Cason, *Org. Synth.*, **1963**, 4, p510.
61. D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G.R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 1734-1735.
62. Q. Wei et E. Galoppini, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 8497-8508.
63. K. Kilsa, J. Kajanus, S. Larsson, A. N. Macpherson, J. Martensson et B. Albinsson, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7(10), 2122-3133.
64. K. Kilsa, J. Kajanus, J. Martensson et B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7329-7339.
65. K. Asano et S. Matsubara, *Organic letters*, **2009**, 11(8), 1757-1759.
66. J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra et C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3355-3361.
67. K. Onitsuka, M. Fujimoto, H. Kitajima, N. Oshiro, F. Takei et S. Takahashi, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10(24), 6433-6446.
68. B. N. Ghose, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1994**, 24(1), 29-52.
69. M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1-6.

Chapitre 2.

Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

L'état solide : critères architecturaux et dimensionnalité

Dans la partie introduction sur les machines moléculaires, nous arrivons à la conclusion que pour étudier le mouvement des machines moléculaires et pour générer un effet coopératif entre chaque entité dynamique, il faut organiser les gyroscopes selon un empilement ordonné, compact et robuste (Figure 2.1 et Figure 2.2). En vue d'atteindre cet objectif, il faut que nous clarifiions plusieurs notions concernant l'auto-assemblage.

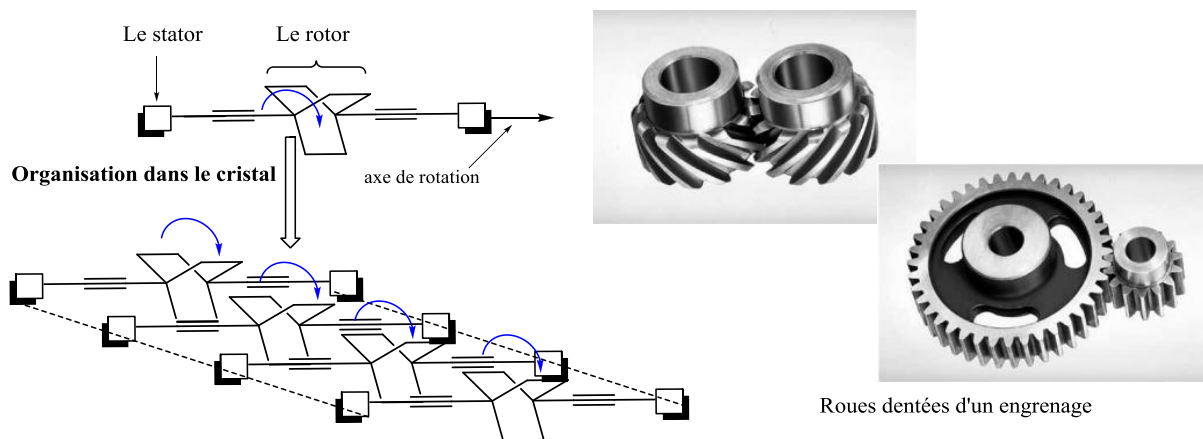


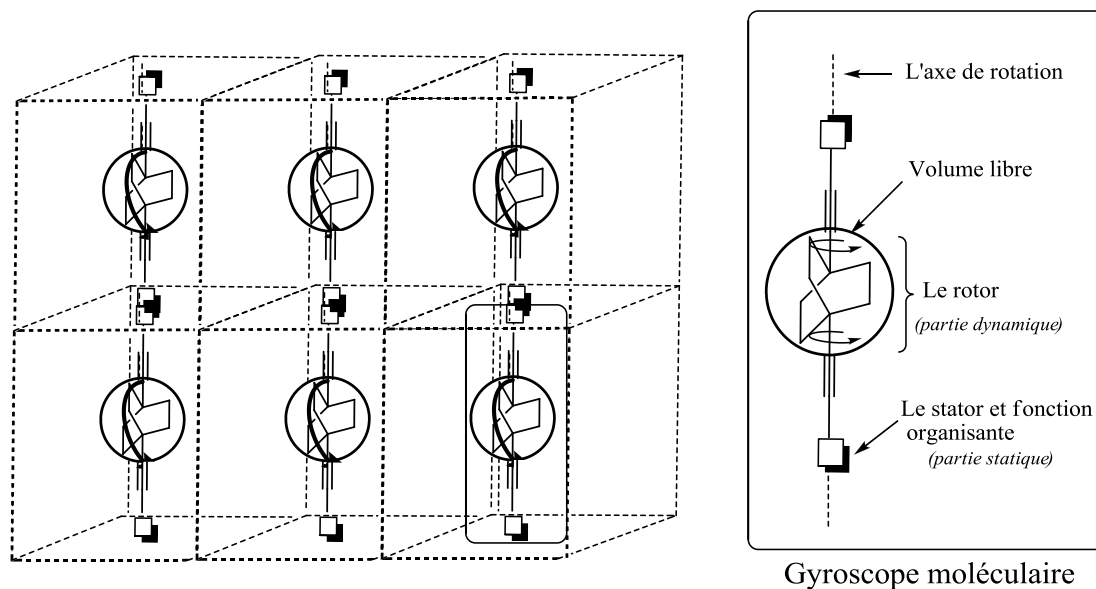
Figure 2.1. : Exemple de topologie permettant un mouvement concerté et corrélé entre les gyroscopes

Une organisation des gyroscopes moléculaires

L'organisation est déterminante: il faut assembler les gyroscopes de telle sorte que les axes s'alignent selon un directeur commun (Figure 2.1) afin d'espérer une efficacité optimum de l'activation d'une collection de rotors sous l'action ciblée d'un stimulus externe tel que la lumière ou un champ électrique. Anticipant à cet égard sur l'effet de la lumière sur les cristaux que nous avons synthétisés, et qui fait l'objet du chapitre 3 de ce manuscrit, on attend en effet que l'efficacité de la modulation du champ électrique induite par une onde électromagnétique sera corrélée à la symétrie gouvernant au sein du solide l'orientation relative des rotors. D'autre part, la régularité de l'organisation offre la possibilité aux machines moléculaires de coopérer entre elles, soit en communiquant un mouvement de proche en proche par interactions intermoléculaires corrélées (forces de dispersions (vdW), liaisons hydrogène, halogènes, interactions π - π). Nous pouvons faire le parallèle avec les rouages qui sont les pièces maîtresses de la mécanique des machines de la révolution industrielle. Nous avons à l'esprit l'image d'une séquence ordonnée de roues dentées, où la rotation de la première actionne la seconde par contact mécanique, ainsi de proche en proche le mouvement se transmet d'un point A à un point B de la chaîne. A cela s'ajoute que la nature du mouvement du début et à la fin peut être différente et que l'effet coopératif de ces mécanismes font que les machines sont capables de réaliser des tâches insurmontables pour l'Homme. Toutes ces conditions peuvent être satisfaites en utilisant la symétrie de la topologie cristalline, en particulier la symétrie de translation, comme principe d'organisation des rotors. La typologie de l'auto-assemblage des rotors peut être contrôlée en fonctionnalisant les extrémités du gyroscope par des groupes capables d'orienter les interactions intermoléculaires en tirant parti du caractère directionnel des liaisons non covalentes (liaisons hydrogène et halogène) ainsi qu'en exploitant la liaison de coordination qui exprime la symétrie du champ cristallin du métal ou d'un cluster polynucléaire.

Un empilement compact des gyroscopes moléculaires

Un empilement compact est la deuxième notion à préciser : elle se traduit à la fois par la compacité de la structure cristalline, évaluée en calculant le coefficient de compacité (Cf Chapitre 1, Partie A), mais aussi par la densité d'entités dynamiques au sein du cristal (Figure 2.2).



Une organisation compacte permet de rapprocher les rotors et d'aider ainsi à la création de l'effet coopératif que nous cherchons à explorer ; elle permet d'autre part d'augmenter la densité de gyroscope par unité de volume dans le but d'exalter la réponse du matériau sous l'action de stimuli externes. Notons à cet égard que la faible compacité de solides à architecture ouverte entraîne l'incorporation de molécules de solvant susceptibles de gêner par contrainte stérique la rotation des parties dynamiques. Toutefois un empilement trop compact peut être une entrave au mouvement en ne laissant pas suffisamment de degré de liberté pour que la rotation du rotor puisse se faire ou pour qu'un mouvement puisse être transmis d'une molécule à une autre. Dans l'introduction sur les machines moléculaires, nous prenons conscience de l'importance de la présence d'un volume libre minimum autour du rotor pour qu'il puisse tourner, ceci est garanti par une organisation de compacité modérée (Figure 2.2). Cela nous oblige à sélectionner un mode d'organisation qui serait un compromis entre une structure poreuse et une structure compacte.

Un auto-assemblage robuste

La dernière notion est la robustesse de l'empilement, directement liée à la nature des interactions qui vont piloter l'auto-assemblage. Ces interactions se feront entre les groupes fonctionnalisés situés aux deux extrémités du gyroscope moléculaire (*dérivés du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane*). La robustesse dépend du type d'interaction moléculaire qui est engagé. Dans le choix de nos architectures moléculaires, nous nous sommes concentrés sur les interactions faibles par liaisons hydrogène, halogène, les empilements par interaction π - π ainsi que les liaisons de coordination plus fortes avec les cations métalliques dans la construction de MOF. Cette partie se construit sur la présentation des organisations organique-organique et organique-inorganique basées sur ces types d'interactions, à partir desquelles nous nous sommes inspirés pour élaborer nos matériaux. Ces choix d'auto-assemblage déterminent directement la nature des gyroscopes moléculaires, fonctionnalisés aux deux extrémités, que nous devons synthétiser. En terme de gyroscopes moléculaires, nous nous sommes limités au 1,4-diéthynylbenzène et au 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane (Cf. Chapitre 1, partie A).

Avant de commencer notre approche d'ingénierie cristalline, nous avons réalisé une recherche des structures composées des dérivés du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane sur la Cambridge Structural Database¹, ce qui nous a permis de savoir qu'il n'existait qu'une seule structure cristalline. Ce sont les travaux de F. Vögtle et M. Nieger² sur la synthèse du 1,4-bis[2-2,2'-bipyridine-4-yl]éthynyl]bicyclo[2,2,2]octane. Ce composé n'est pas exploité pour ses propriétés dynamiques mais pour former des complexes à base de manganèse dans le but d'élaborer des molécules photochimiques.

¹ Cambridge Structural Database, *Version 2009*

² F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32(11), 1643-1646

Partie A : Auto-assemblage de gyroscopes moléculaires

I. Auto-assemblage par la liaison hydrogène.

Il existe de nombreux exemples d'auto-assemblages construits par des liaisons hydrogène inter ou intramoléculaire plus ou moins fortes, les plus connus sont étudiés en biologie tels que les structures secondaires des protéines ou encore la double hélice de l'ADN³.

Notre approche consiste à utiliser la liaison hydrogène pour assembler les gyroscopes entre eux et en faire un empilement ordonné, mais avant cela évoquons quelques notions sur la liaison hydrogène.

I.1. Rappels sur la liaison hydrogène

Pauling⁴ en 1930 définit la liaison hydrogène comme l'interaction entre un atome d'hydrogène H lié de façon covalente à un atome D, avec un atome A (F, O, Cl, N, Br et I) plus électronégatif, soit $D-H \cdots A$. Cette définition a été complétée par Pimentel et McClellan⁵. Ceci suggère que cette interaction est purement électrostatique. La liaison hydrogène est caractérisée comme une interaction faible et peut être facilement déformée par les autres interactions qui l'entourent. Son énergie de liaison est de l'ordre de 2 à 15 kcal.mol⁻¹. Sa valeur dépend de l'électronégativité relative de D et de A qui sont respectivement définis comme le donneur et l'accepteur de liaison hydrogène.

On peut avoir une idée sur la force de la liaison par les analyses RMN ¹H, IR ou encore en évaluant les distances donneur – accepteur ($D \cdots A$) et proton – accepteur ($H \cdots A$) dans la structure cristalline obtenue par diffraction par RX sur monocristal. Le groupe donneur de protons porte un hydrogène lié à un atome électronégatif, par contre le groupe accepteur de liaisons hydrogène possède un site électronique (paire d'électrons non liante) localisé sur un

³ G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

⁴ Pauling, *The nature of chemical bond*, 1939, Cornell University Press, N. Y.

⁵ G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The hydrogen bond*, Freeman, san Francisco, 1960.

atome non électronégatif (O, N, électrons π). Cette description nous permet de parler de groupes fonctionnels donneurs de liaison hydrogène comme en particulier la fonction O-H (alcools, acides carboxyliques) et de groupes fonctionnels accepteurs de liaison hydrogène, on peut citer quelques exemples comme R-OH (alcools, phénols) ou acides carboxyliques (Y = OH) et halogènes. Ainsi la force de la liaison dépend de la nature des groupes fonctionnels impliqués. Lorsque que D est très électronégatif et A très riche en électrons, la liaison hydrogène est très forte. Toutes ces considérations vont orienter notre choix sur le groupe que l'on greffera aux extrémités du gyroscope pour construire un réseau moléculaire.

Il existe une classification⁶ des motifs de liaison hydrogène rencontrés dans les organisations supramoléculaires organiques qui a été réalisée par M. Etter pour mieux comprendre la construction de réseaux de liaisons hydrogène.

I.2. Fonctionnalisation des gyroscopes moléculaires par des groupes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène

Dans le cas de cibles moléculaires symétriques, les groupes fonctionnels qui ont été choisis pour être introduits aux deux extrémités du rotor, sont les fonctions alcool et acide carboxylique, tout deux à la fois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. L'étude de la littérature et notre connaissance sur la liaison hydrogène nous permet d'émettre des hypothèses sur la nature des réseaux moléculaires qui vont se former (Figure 2.3).

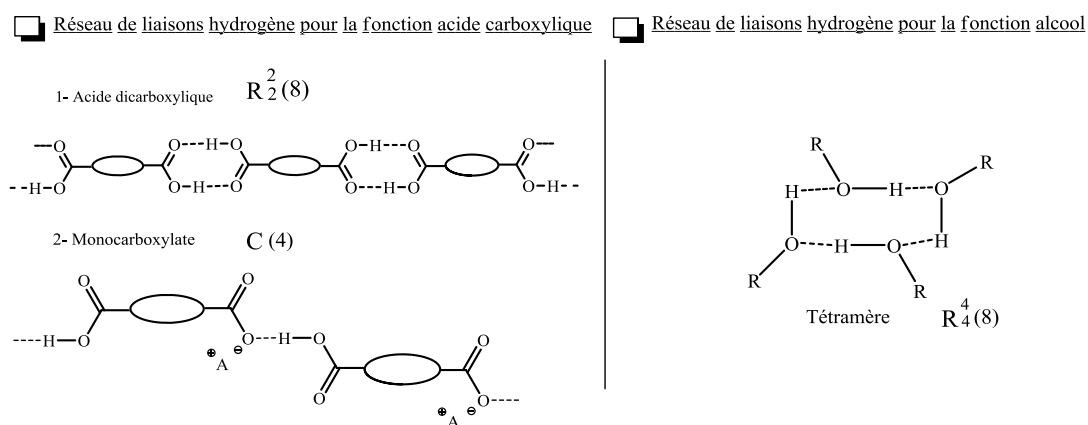


Figure 2.3 : Modèles de réseaux de liaisons hydrogène avec une fonction acide carboxylique *et al.*cool (III)

⁶ M. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120.

La possibilité de construire différents types d'organisations moléculaires à partir d'une même fonction vient du fait que l'on peut agir sur cette fonction. Par exemple si nous prenons la fonction acide carboxylique, à l'état neutre les fonctions acides vont former le motif $R^2_2(8)$ selon la classification d'Etter, comme nous avons deux fonctions acide à chaque bout du gyroscope nous nous attendons à former des collections de rotors alignés dans des chaînes supramoléculaires. Alors que dans le cas de sels d'ions dilués obtenus en déprotonant une partie des fonctions acide, nous générons un autre type de liaisons hydrogène, bien plus fortes, entre la fonction carboxylate et acide carboxylique ($C-O^- \cdots H-O-C$). Cela génère une chaîne de gyroscopes construite sur le motif C(4) selon la classification d'Etter. En ce qui concerne les fonctions alcool, nous pouvons générer des tétramères.

I.3. Synthèse des cibles moléculaires dynamiques

Nous avons synthétisé une série de gyroscopes moléculaires à la fois construits à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** mais aussi du 1,4-diéthynylbenzène fonctionnalisés à leurs deux extrémités par des fonctions acide carboxylique ou alcool (III) (Figure 2.4).

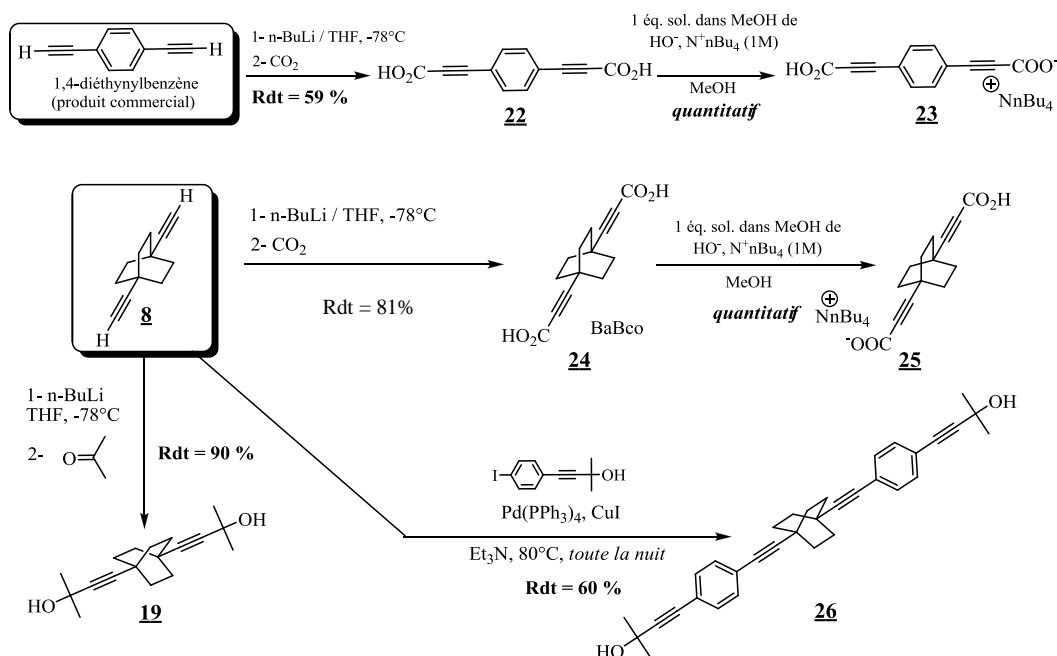


Figure 2.4. : Synthèse des gyroscopes moléculaires fonctionnalisés par des groupes fonctionnalisant par liaison hydrogène

Les deux types de gyroscopes-diacides **22** et **24** synthétisés respectivement à partir du 1,4-diéthynylbenzène et du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane ont été obtenus simplement par l'attaque nucléophile du dérivé lithien sur le dioxyde de carbone. Dans le cas du diacide **24**, le composé cristallise à chaud dans l'éthanol sous forme de plaquettes incolores. Les monocarboxylates **23** et **25** sont formés en déprotonant une seule des deux fonctions acide des diacides respectifs **22** et **24** en utilisant un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium. Nous avons également réussi à former un sel d'ions dilués à partir du monocarboxylate **25**, en formant de très larges pavés incolores à la suite d'une évaporation lente d'une solution du monocarboxylate **25** dissous dans un mélange acétonitrile/méthanol : 95/5. En ce qui concerne les alcools, le diol **19** est synthétisé avec un bon rendement par action du dilithien du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane sur l'acétone. Quant à la molécule **26**, elle peut être considérée comme un homologue supérieur du diol **19** car c'est un composé qui possède la même fonctionnalité mais dont la structure diffère par l'incorporation d'un motif éthynylbenzène supplémentaire de part et d'autre du bicycle. Cela confère à la molécule une meilleure flexibilité, ce qui est un avantage pour la construction d'auto-assemblages. En effet, on note que l'homologue supérieur **26** cristallise à la différence du diol **19**.

I.4. Etude des auto-assemblages

Dans notre stratégie d'auto-organisation des gyroscopes moléculaires par la liaison hydrogène, nous avons obtenu des cristaux de nos cibles moléculaires. Une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal nous permet de déterminer la structure cristalline et de nous renseigner sur la nature de l'auto-assemblage.

I.4.1. Etude de l'auto-assemblage des gyroscopes moléculaires fonctionnalisés par une fonction alcool (III)

Seul le diol **26** a cristallisé, la résolution de sa structure nous a permis d'étudier le mode d'organisation. On remarque que l'auto-assemblage est gouverné par un réseau de liaisons hydrogène C-O(H)···HO-C entre les différentes fonctions alcool (III) des composés. Les gyroscopes s'organisent sous forme de tétramères en interaction les uns avec les autres, formant un carré à l'interface où les fonctions alcool occupent les sommets (Figure 2.5).

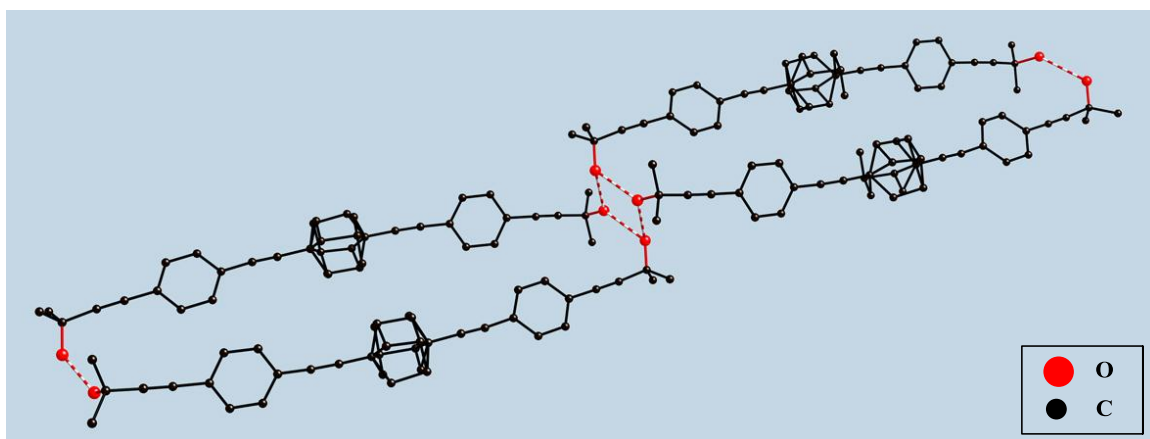


Figure 2.5. : A 4-fold O–H···O hydrogen bonded motif generates anti-parallel pairs of dimers directing an infinite polymers in the crystal of the diol **26**

I.4.2. Etude de l'auto-assemblage des gyroscopes moléculaires fonctionnalisés par une fonction acide carboxylique

Dans le cadre de cette fonctionnalité, nous sommes parvenus à obtenir à fois des cristaux du diacide **24** (BABCO) mais aussi du sel d'ions dilués du dérivé monocarboxylate **25**. La résolution de leur structure nous a permis d'étudier le mode d'auto-assemblage mis en jeu.

Etude de la structure du BABCO 24

Nous sommes parvenus à obtenir des monocristaux du composé diacide 24 sous la forme de plaquettes incolores et une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal a permis de résoudre sa structure. L'étude de la Figure 2.6 montre que les composés diacides 24 s'organisent à l'état solide par des interactions de type liaison hydrogène établies entre deux fonctions acide carboxylique portées par deux molécules voisines.

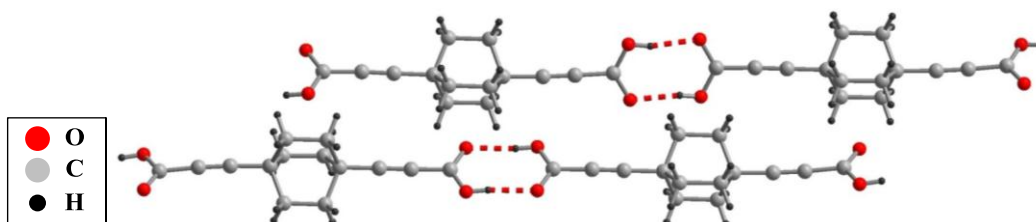


Figure 2.6. : Représentation de la structure du BABCO 24 illustrant le réseau de liaisons hydrogène

L'organisation observée est en accord avec celle attendue : comme on peut le voir, chaque molécule est reliée à une autre par des liaisons hydrogène C–O...H–O(CO) avec une distance de 1,83 à 1,86 Å, ce qui forme le dimère attendu, incluant le motif : $R^2_2(8)$.

Etude de la structure du sel d'ions dilués $[Bu_4N^+][BABCO][BABCO^-]$ MC-2

Le sel d'ions dilués MC-2 est obtenu après évaporation lente d'une solution du composé monocarboxylate 25 dissous dans un mélange acétonitrile/méthanol : 95/5. De larges pavés incolores sont obtenus. Nous avons donc réalisé une expérience de diffraction des rayons X en vue de déterminer la structure cristalline de ce système. Le sel d'ions dilués cristallise dans le groupe d'espace Monoclinique $P 2_1/c$, dont la structure est représentée en Figure 2.7.

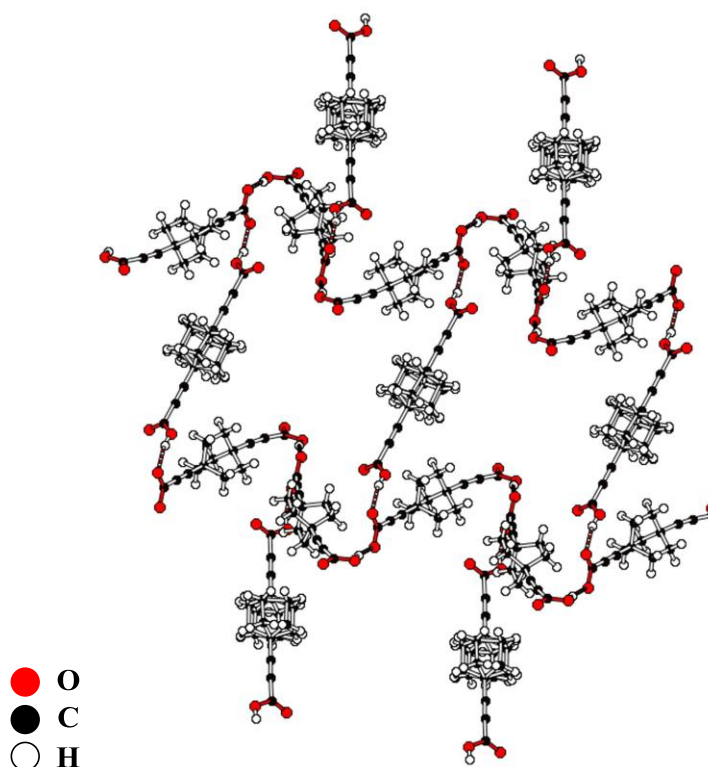


Figure 2.7.: Représentation de la structure de MC-2 : le sel de tétraphénylphosphonium du BABCO monodéprotoné. L'anion est dilué au sein du solide par la co-cristallisation 1:1 avec un équivalent d'acide.

I.5. Synthèse de sels de radicaux cations dynamiques à base de tétrathiafulvalène (TTF)

I.5.1. Brefs rappels sur les conducteurs organiques à base de TTF

Le TTF, découvert en 1970⁷, a été depuis très étudié et utilisé dans différents systèmes pour ses propriétés électrochimiques intéressantes, du fait qu'il peut être oxydé réversiblement en radical cation puis en dication (Figure 2.8).

⁷ a) F. Wudl, G. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1970**, 1453 ; b) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670

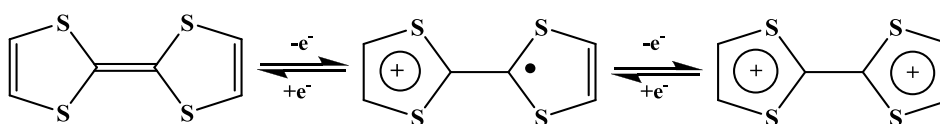


Figure 2.8. : La molécule de TTF et les deux oxydations réversibles

Le radical cation TTF $^{\bullet+}$ présente l'avantage d'être stable thermodynamiquement et est obtenu à un potentiel d'oxydation de 0,33V/ECV qui reste peu élevé. L'intérêt suscité par cette molécule a commencé par l'élaboration des premiers sels (TTF)(TCNQ) de stoechiométrie 1 : 1 présentant un caractère métallique, obtenus par la mise en commun d'un radical cation TTF $^{\bullet+}$ avec un radical anion TCNQ $^{\bullet-}$. Mais, le plus grand essor du TTF s'est réalisé avec le développement des conducteurs moléculaires, marqué par l'apparition des matériaux supraconducteurs (les sels de Bechgaard⁸, (TMTSF) $_2$ X (X = ClO $_4^-$, PF $_6^-$, AsF $_6^-$)), suivi de la découverte des complexes à transfert de charge. L'électrocristallisation⁹ est une méthode adaptée pour préparer les sels d'ions radicaux à valence mixte, elle consiste à oxyder électrochimiquement la molécule de TTF qui cristallise en présence d'un contre anion issu de l'électrolyte support. Cette méthode est expliquée en Annexe B avec la liste des conditions expérimentales que nous avons utilisées pour mener les expériences d'électrocristallisation de cette partie.

L'obtention de sels d'ions radicaux ayant un caractère métallique est très recherchée, pour ces raisons, nous nous efforçons à créer des sels radicaux cations à valence mixte de stoechiométrie 2 : 1, où une molécule de TTF est oxydée sur deux. A une certaine température, ces systèmes présentent une transition métal-isolant que l'on appelle la transition de Peierls. Ce phénomène est caractéristique des réseaux unidimensionnels. Toutefois, un moyen pour éviter cette transition serait d'augmenter la dimensionnalité du système, c'est cette méthodologie que Bechgaard a suivi dans la réalisation de ses matériaux supraconducteurs.

⁸ K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1974**, 937.

⁹ P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.-C. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3005-3015.

I.5.2. Construction de sels de radicaux cations à base de TTF avec des dérivés monocarboxylates dynamiques.

Les systèmes de sels d'ions radicaux de TTF où l'anion est un carboxylate organique ont été très développés au sein du groupe de Patrick Batail, notamment avec les travaux de Youssef Lakhdar et Michel Giffard. Ces matériaux conducteurs sont constitués d'un empilement de radicaux cations de TTF oxydés par électrocristallisation séparés par des chaînes infinies de carboxylates assemblés par des liaisons hydrogène. Le choix du carboxylate provenant d'acides carboxylique di- ou poly-acides de nature variée permet de moduler la topologie du matériau final et donc ses propriétés électriques^{10,11,12}. Il est d'un grand intérêt de générer un empilement régulier des unités TTF pour que le matériau puisse posséder d'intéressantes propriétés de conductivité qui pourrait aboutir sur la création d'une nouvelle classe de supraconducteurs organiques.

Dans le cadre de ce projet, nous nous proposons d'utiliser un carboxylate obtenu à partir d'un diacide carboxylique dynamique, qui possède soit le motif 1,4-diéthynylbenzène comme le monocarboxylate **23** ou le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane comme le monocarboxylate **25** et ses homologues supérieurs **29** et **33** (leurs synthèses sont expliquées dans ce chapitre, partie B) (Figure 2.9). Bien que l'objectif principal de ce projet reste d'organiser les gyroscopes moléculaires au sein du solide, nous avons plusieurs attentes dont la première est d'étudier l'impact du composé monocarboxylate dynamique sur l'empilement des TTF, la deuxième est d'étudier les propriétés de conductivité du matériau et leur perturbation sous l'effet du mouvement des gyroscopes installés dans le solide.

¹⁰ (a) P. Kathirgamanathan, S. A. Mucklejohn, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 86 ; (b) M. Giffard, A. Riou, G. Mabon, N. Mercier, P. Molinie, T. Phap Nguyen, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 851-853; (c) N. Mercier, M. Giffard, G. Pilet, M. Allain, P. Hudhomme, G. Mabon, E. Levillain, A. Gorgues, A. Riou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 2722; (d) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5203-5241; (e) Y. Lakhdar, A. El-Ghayoury, L. Zorina, N. Mercier, M. Allain, C. Mézière, P. Auban-Senzier, P. Batail, M. Giffard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3338-3342.

¹¹ A. El-Ghayoury, C. Mézière, S. Simonov, L. Zorina, M. Cobián, E. Canadell, C. Rovira, B. Náfrádi, B. Sipos, L. Forró, P. Batail, *Chem. Eur. J.* Accepted.

¹² Y. Lakhdar, C. Mézière, L. Zorina, M. Giffard, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, D. Jérôme, B. Náfrádi, L. Forró, *J. Mater. Chem.* Soumis

Donneurs

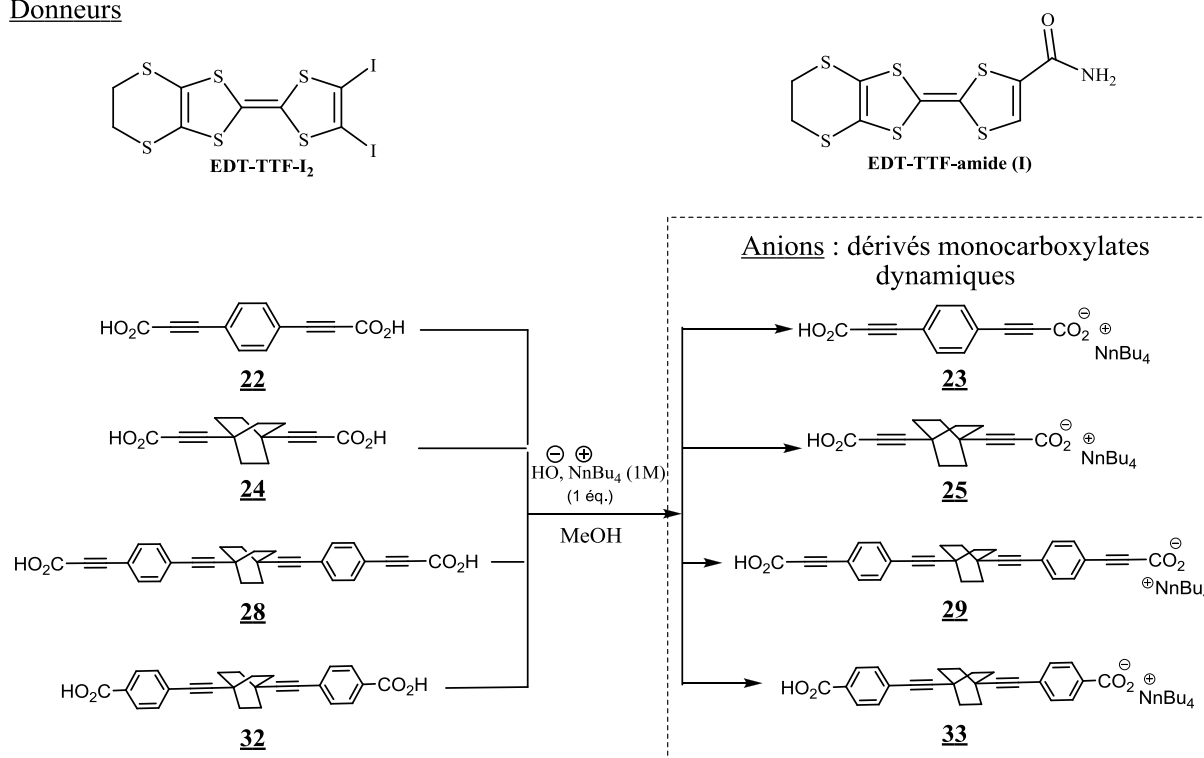
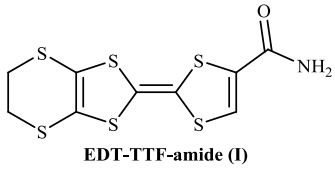
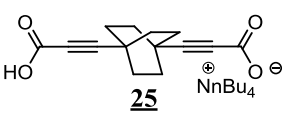
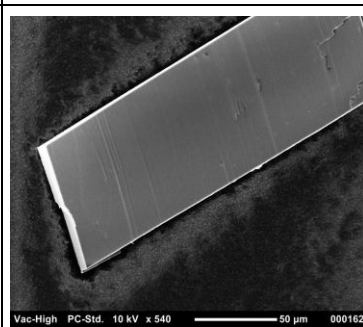


Figure 2.9 : Exemples de donneurs et d'anions utilisés pour l'électrocristallisation de sels de cations radicaux à base TTF avec des dérivés monocarboxylates dynamiques

En collaboration avec Cécile Mézière, nous avons utilisé la forme monocarboxylate des diacides dynamiques représentées en Figure 2.9, en prenant comme exemple le système [EDT-TTF-X]fumarate¹², nous avons concentré nos recherches sur deux types de donneurs : l'EDT-TTF-amide (I) et l'EDT-TTF-I₂, et avons démarré l'optimisation des conditions expérimentales (température, solvant, courant et concentration) à partir des conditions initiales de ces systèmes. Nous sommes parvenus à construire plusieurs matériaux (Tableau 2.3).

systèmes	donneur	anion	images des cristaux ^a
MC-3	 <p>EDT-TTF-amide (I)</p>	 <p>25</p>	 <p style="font-size: small; text-align: left;">Vac-High PC-Std. 10 kV x 540 50 μm 000162</p>

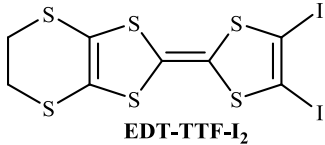
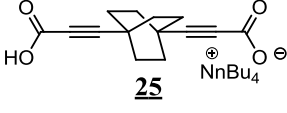
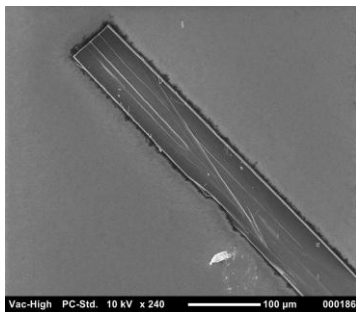
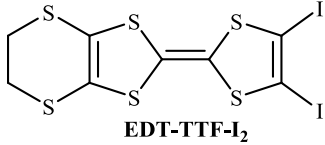
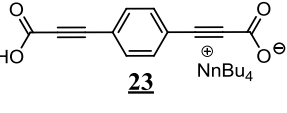
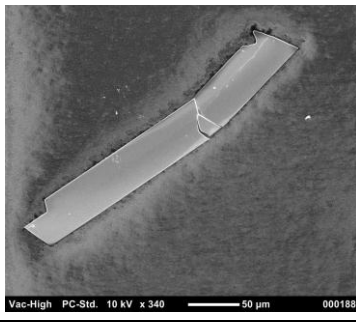
<u>MC-4</u>	 <p>EDT-TTF-I₂</p>	 <p>25</p>	 <p style="font-size: small;">Vac-High PC-Std. 10 kV x 240 100 µm 000186</p>
<u>MC-5</u>	 <p>EDT-TTF-I₂</p>	 <p>23</p>	 <p style="font-size: small;">Vac-High PC-Std. 10 kV x 340 50 µm 000188</p>

Tableau 2.3. : Systèmes de sels de radicaux cations dynamiques élaborés par électrocristallisation

Annexe B : conditions expérimentales d'électrocristallisation

a : Images prises avec un microscope électronique à balayage (SEM) de paillasse (NeoScope Benchtop SEM) réalisées sans dépôt de couche d'or (appareil prêté par la société NIKON)

L'électrocristallisation de l'EDT-TTF-amide (I) en présence du monocarboxylate **25** dans un mélange MeCN/MeOH : 9/1 a fourni après quelques jours des plaquettes noires, il constitue le système cristallin **MC-3**. Nous avons également réussi à obtenir des cristaux par l'électrocristallisation de l'EDT-TTF-I₂ que ce soit avec l'anion **25** (**MC-4**) qu'avec le monocarboxylate **23** (**MC-5**) tout deux dans un mélange chlorobenzène/MeOH : 9/1. Pour chacun des systèmes, les structures cristallines ont été résolues en ayant effectué au préalable une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal. Toutefois il est important de remarquer que l'utilisation du méthanol pour ces systèmes a une influence directe sur la qualité et la taille des cristaux, ainsi il a fallu procéder à de nombreux essais avant de trouver la bonne proportion pour obtenir des monocristaux suffisamment gros et de bonne qualité pour d'une part être étudiés en cristallographie mais d'autre part pour effectuer les mesures de conductivité. En effet, l'augmentation de la taille des cristaux a été la difficulté majeure que nous avons rencontrée au cours de ce projet. C'est pour cette raison qu'actuellement nous n'avons pu réaliser les mesures de conductivité que sur les cristaux du système **MC-3**, toutefois les récents résultats d'électrocristallisation nous amènent à être confiant sur la possibilité d'obtenir des monocristaux plus gros et de meilleure qualité pour les systèmes

MC-4 et **MC-5**. En ce qui concerne les essais d'électrocristallisation des mêmes donneurs TTF avec les monocarboxylates **29** et **33**, ils ont donné pour l'instant des cristaux trop petits pour pouvoir réaliser une expérience de diffraction des rayons X, aussi l'amélioration des conditions expérimentales de leur électrocristallisation se poursuit.

I.5.3. Etude de la structure cristalline du système de sels radicaux cations dynamiques MC-3 et présentation des systèmes MC-4 et MC-5

*Etude de la structure cristalline du système [EDT-TTF-CONH₂]₂ [**25**] (MC-3)*

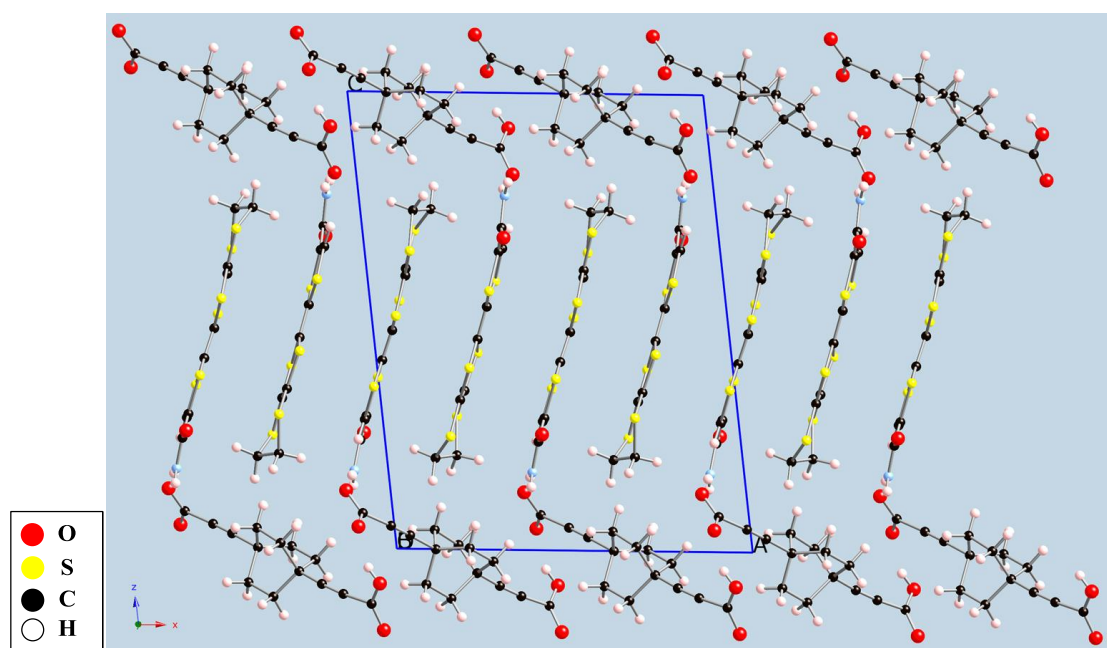


Figure 2.10. Représentation de la structure cristalline du système [EDT-TTF-CONH₂]₂ [**25**] (MC-3) illustrant un empilement régulier des unités TTF

A l'exemple des systèmes analogues, la structure du système : [EDT-TTF-CONH₂]₂ [**25**] **MC-3** présente une ségrégation entre l'empilement des unités TTF et le réseau de liaisons hydrogène des anions (Figure 2.10).

L'atome d'oxygène du BABCO monodéprotoné **25** portant la charge négative est capturé par la pince¹³ [N–H···O···H–C] activée dans la forme radical cation^{14,2}. Ce motif est compatible avec la polymérisation 1D des rotors par la liaison hydrogène forte O–H···O à 1.739 Å, imposant une orientation orthogonale des gyroscopes (Figure 2.11).

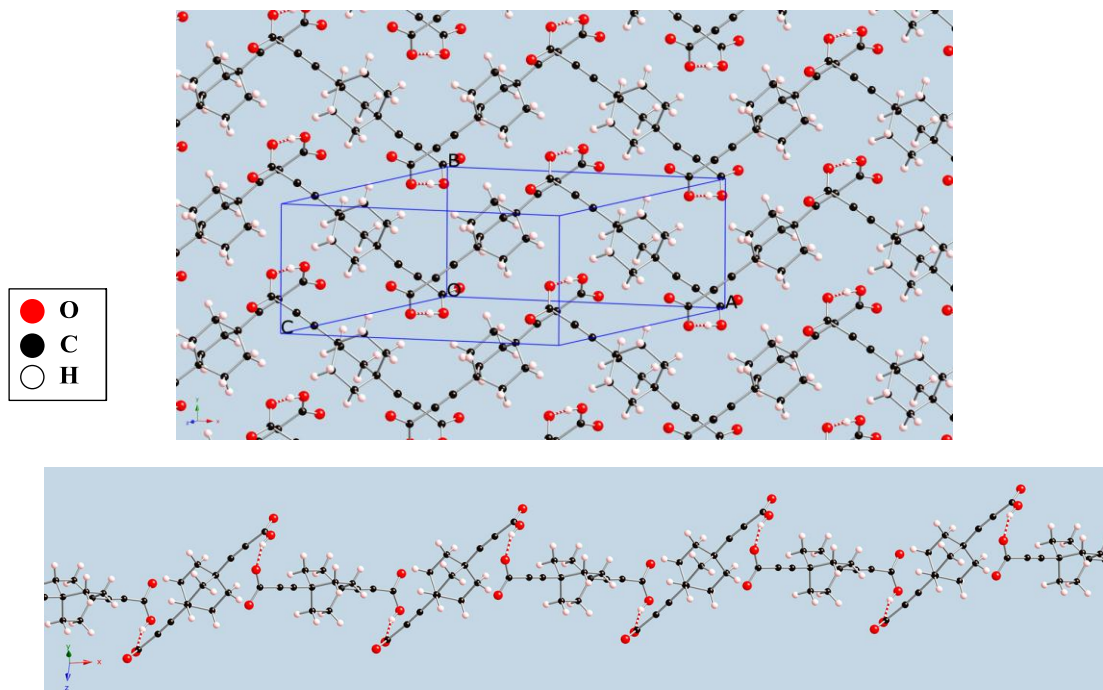


Figure 2.11. : Réseau de liaisons hydrogène du dérivé monocarboxylate dynamique **25** dans le système [EDT-TTF-CONH₂]₂[**25**] (MC-3)

Au bilan, le système hybride organique-organique est constitué de plans successifs de radicaux cations et d'anions carboxylates fonctionnels. Les mesures de conductivité ont été réalisées par Pascale Auban-Senzier au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Elles ont été effectuées sur monocristal par technique en quatre points. Les résultats montrent que la conductivité du matériau est élevée à température et pression ambiante et il est attendu que

¹³ K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, An Efficient, Redox Enhanced Pair of Hydrogen Bond Tweezers for Chloride Anion Recognition, a Key Synthone for the Construction of a Novel Type of Organic Metal Based on the Secondary Amide-Functionalized Ethylenedithio-tetrathiafulvalene, \square'' -(EDT-TTF-CONHMe)₂[Cl·H₂O], *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1898-1904.

¹⁴ S. A. Baudron, P. Batail, C. Rovira, E. Canadell, R. Clérac, Interdependence of Redox State, Hydrogen Bonding, Anion Recognition and Charge Partition in Crystals of (EDT-TTF-CONHMe)₆ [Re₆Se₈(CN)₆] (CH₃CN)₂(CH₂Cl₂)₂, *Chem. Commun.* **2003**, 1820-1821.

le diagramme de phase du système, faiblement localisé, révèle une variété d'instabilités électroniques pour atteindre un état métallique sous pression (Figure 2.12).

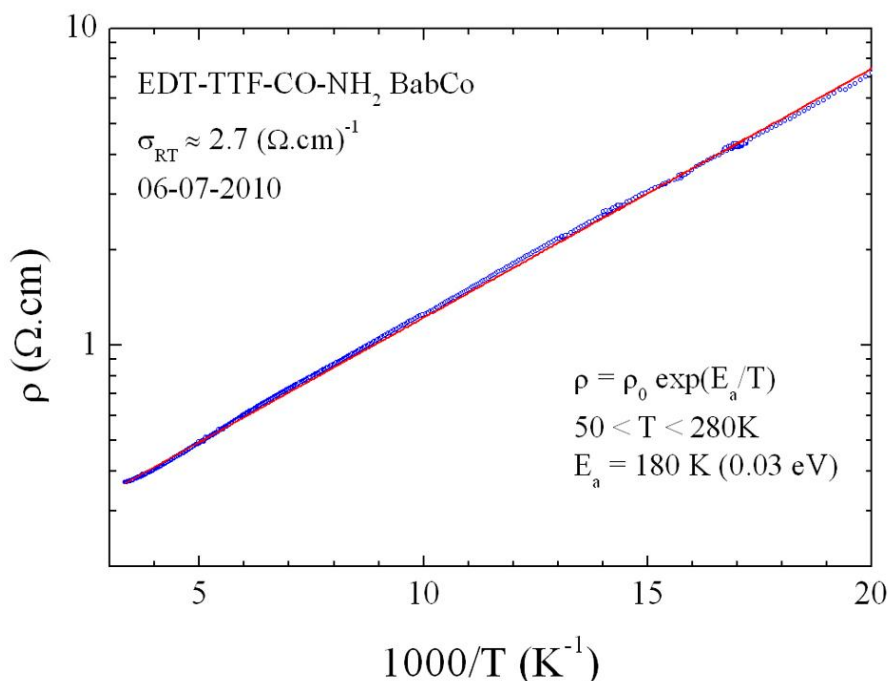


Figure 2.12. : Mesures de conductivité réalisées sur le système [EDT-TTF-CONH₂]₂[**25**] MC-3

La synthèse de ce premier matériau, qui présente une conductivité élevée à l'ambiante avec $\sigma_{RT} = 2,7 (\Omega.cm)^{-1}$, correspond à la réalisation d'un premier objectif que nous nous sommes fixés à savoir l'élaboration d'un matériau multifonctionnel, qui présente des propriétés de conductivité auxquelles nous rajoutons les propriétés dynamiques des gyroscopes. Ainsi, les futurs travaux concernant ce système consistent à mettre en œuvre une expérience qui pourrait étudier l'impact des propriétés dynamiques des anions sur les propriétés de conductivité du matériau.

Structure du système : $[EDT-TTF-I_2]_2[25]$ (MC-4)

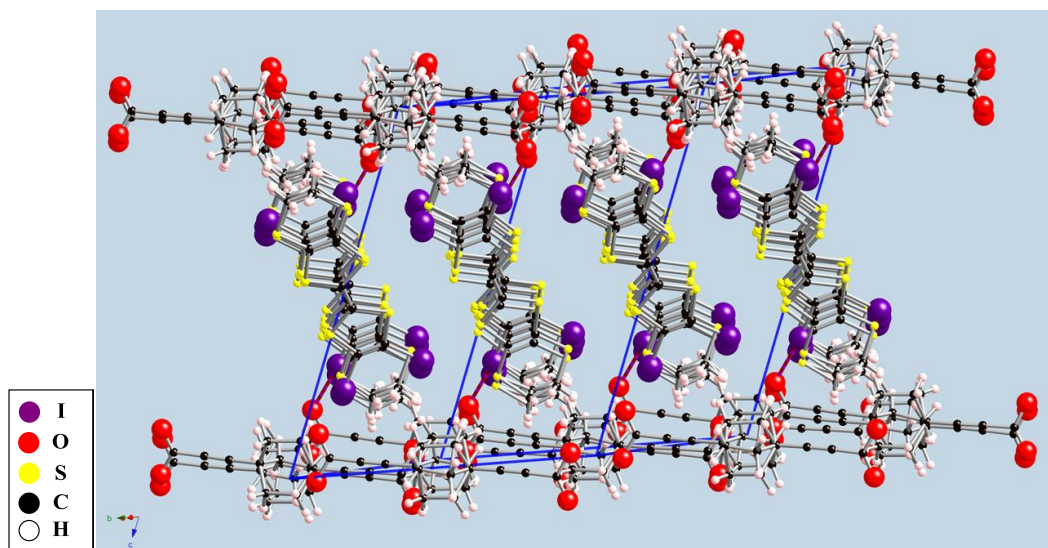


Figure 2.13.: Représentation de la structure cristalline du système $[EDT-TTF-I_2]_2[25]$ (MC-4) illustrant l'empilement régulier des unités TTF et le réseau de liaisons hydrogène des monocarboxylates 25

Structure du système : $[EDT-TTF-I_2]_2[23]$ (MC-5)

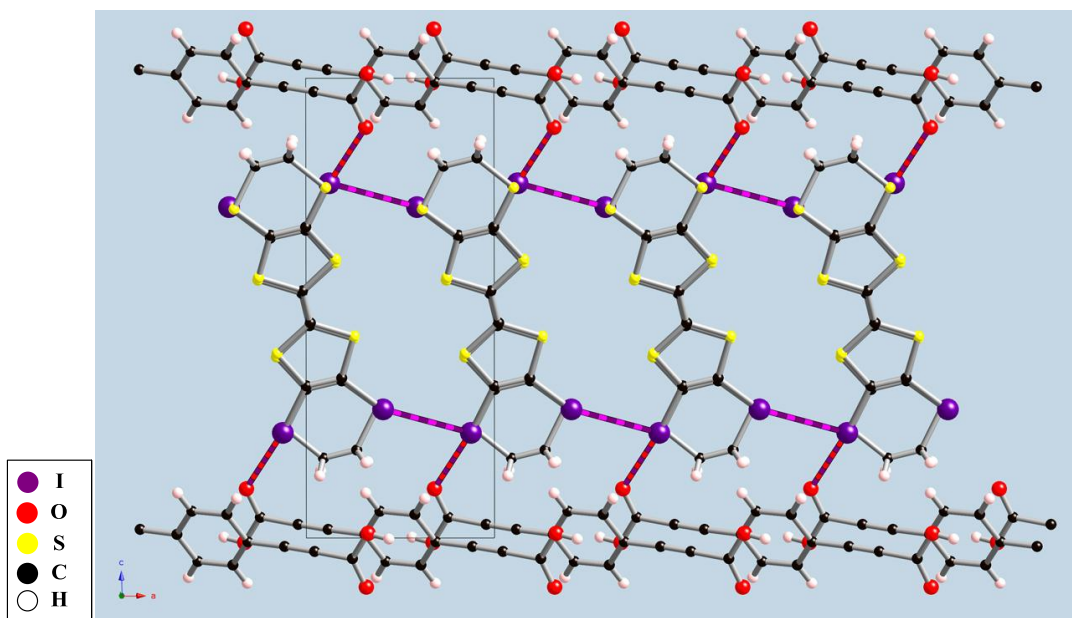


Figure 2.14. : Représentation de la structure cristalline du système $[EDT-TTF-I_2]_2[23]$ (MC-5) illustrant l'empilement régulier des unités TTF et le réseau de liaisons hydrogène des monocarboxylates 23

II. Auto-assemblage par liaison halogène.

La liaison halogène a été récemment exploitée dans la construction d'édifices cristallins pour sa directionnalité et sa force. Comme la liaison hydrogène, il s'agit d'une interaction faible de nature électrostatique.

II.1. Brefs rappels sur la liaison halogène

La liaison halogène¹⁵ est une interaction dite faible, attractive directionnelle qui s'établit entre un acide de Lewis qui peut être un halogénure (X) ou un halogène lié de façon covalente (Y–X) (Y = C, N, O, halogène) et une base de Lewis anionique ou neutre (B). Cette interaction notée Y–X⋯B peut être caractérisée par la mesure de la distance intermoléculaire entre l'halogène (X), donneur de liaison halogène et l'accepteur de liaison halogène (B) (X⋯B) qui doit être inférieure à la somme des rayons de van der Waals de X et de B.

La distribution de la densité électronique autour de l'atome d'halogène (X) joue un rôle essentiel dans la nature de la liaison halogène, sur son caractère directionnel ainsi que sur sa géométrie. La distribution de la densité électronique reste anisotrope.^{16,17} En effet, le rayon atomique de X est plus petit dans l'axe polaire de la liaison C–X (R_{\min}) que dans la direction orthogonale (R_{\max}). Ce qui justifie que le potentiel électrostatique positif, appelé « σ -hole » se localise dans l'axe de la liaison covalente, avec une polarisabilité de l'halogène qui augmente selon l'ordre croissant $F \ll Cl < Br < I$ (Figure 2.15).

¹⁵ Thèse d'Anne-Lise Barrès, soutenue le 22 novembre 2009 : « Systèmes hybrides organique/inorganique fonctionnels basés sur des formes moléculaires de chalcogénures de rhénium (III) à cluster octaédrique » (Chapitre 1: la liaison halogène)

¹⁶ T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 291.

¹⁷ a) N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4308; b) T. Bui, Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3838.

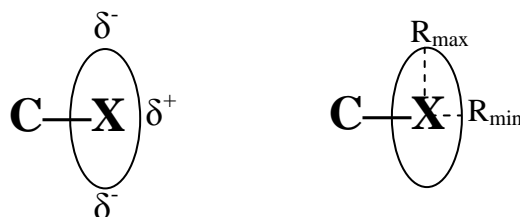


Figure 2.15. : Distribution anisotropique de la densité électronique de la liaison halogène

La liaison halogène est une interaction fortement linéaire et directionnelle du fait de son potentiel électrostatique positif présent à l'extrémité de la liaison C–X qui s'établit de préférence selon la direction des paires libres de la base de Lewis. D'autre part la nature électroattractive est due à des effets électrostatiques qui sont plus forts le long de la liaison C–X, ce qui explique que l'atome électronégatif s'oriente selon l'extension de la direction de la liaison C–X : il y a allongement de la liaison C–X quand l'halogène X est impliqué dans une liaison halogène¹⁸.

Il existe plusieurs types de liaison halogène notamment la liaison halogène avec des électrons- π , au cours de la description des structures de nos espaces diodés dans ce chapitre nous aurons l'occasion d'expliquer plus en détail ce type d'interaction. Mais nous rencontrons le plus souvent les liaisons halogènes entre deux halogènes.

En ce qui concerne la force de la liaison halogène, elle est évaluée qualitativement en mesurant la longueur de la liaison dans la structure cristalline. Plus la distance séparant l'halogène et la base de Lewis est courte et plus la liaison est forte, mais il existe d'autres méthodes comme l'IR¹⁹, les mesures de RPE²⁰ ou encore la RMN sur solide²¹ pour évaluer cette force. Sa valeur varie de 10 à 180 kJ.mol⁻¹. Toutefois, de nombreux paramètres peuvent influencer la liaison halogène dont les principaux sont la nature de l'halogène, l'état d'hybridation du carbone de la liaison C – X et la nucléophilie de la base de Lewis.

La liaison halogène de par son caractère directionnel et linéaire est un outil puissant pour la construction d'édifices supramoléculaires comme la réalisation des phases ternaires.

¹⁸ S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hetcht, J. K. Hochi, *Heteroatom. Chem.*, 2006, 17, 449.

¹⁹ T. A. Logothetis, F. Meyer, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, 2004, 28, 760.

²⁰ V. Mugnaini, C. Punta, R. Liantonio, P. Metrangolo, F. Recupero, G. Resnati, G. F. Pedulli, M. Lucarini, *Tetrahedron. Lett.*, 2006, 47, 3265.

²¹ M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlel, B. Schöllhorn, P. Tekely, *Chem. Commun.*, 2008, 5981.

II.2. L'élaboration de phases ternaires et la liaison halogène

II.2.1. Construction d'une phase ternaire : rappels bibliographiques

L'utilisation de la liaison halogène dans la construction de sels de radicaux cations de phases ternaires est connue, mais elle restait confinée à l'interface organique/inorganique. Cependant les travaux de H. Yamamoto et R. Kato rapportent la réalisation d'un nouveau type de réseau basé sur l'organisation du réseau anionique du sel par liaison halogène et qui est édifié à partir de trois composantes^{22,23}. Depuis peu, leur développement a connu un engouement tout particulier pour leurs propriétés de conductivité, certains de ces matériaux présentant un caractère semi-conducteur ou métallique (Figure 2.16).

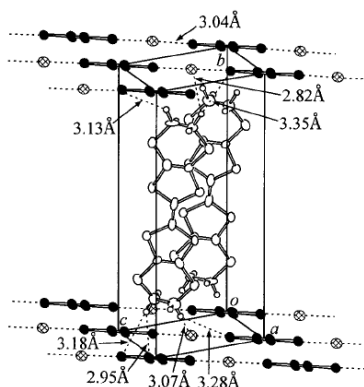


Figure 2.16. : Structure cristalline de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cl}(\text{DIA})$ (Réf. 23)

Le premier composant est l'anion du sel qui est un halogénure (Cl^- , Br^- , I^- , I_3^-) ou AuBr_2^- . Il interagit avec l'espaceur diiodé en réalisant des liaisons halogène pour générer un réseau 1D, 2D ou 3D qui forme une armature rigide, robuste de l'édifice dans laquelle les molécules de donneur s'insèrent.

Le deuxième composant est une molécule neutre porteuse de groupes terminaux halogénés pouvant interagir avec l'halogénure du sel pour former un réseau 1D, 2D ou 3D. Ces travaux font suite à ceux de Ghassemzadeh *et al.* qui ont réalisé un réseau 2D entre le diiodoacétylène (DIA) et différents halogénures²⁴. Le DIA est un bon candidat comme

²² H. M. Yamamoto, J. -I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5905.

²³ H. M. Yamamoto, J.-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(1), 15.

²⁴ M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 259.

espaceur diiodé dans la construction de phases ternaires telles que les sels isostructuraux (BEDT-TTF)₂X(diiodoacétylène) (X = Cl, Br)²³. La structure révèle les interactions du DIA avec les halogénures via des liaisons halogène linéaires et courtes. Ainsi il s'intercale entre deux anions formant des chaînes polymériques 1D. Toutefois le *p*-bis(idoéthynylbenzène) (*p*-BiB, Figure 2.19), espaceur diiodé a été tout particulièrement retenu, car il a été utilisé avec succès dans la construction de plusieurs phases ternaires^{22,25,26}. Par la suite, d'autres phases ternaires ont été obtenue en utilisant différents espaceurs diiodés qui conservent des similarités structurelles et électroniques avec le DIA ou le *p*-BiB ; comme celles d'être π -conjuguées, linéaires et de posséder tous des iodures terminaux liés à un carbone hybridé sp ou sp².

Le troisième composant est la molécule de donneur qui se limite au cas de l'EDT-TTF et du BEDT-TTF. Ces espèces électroactives s'intercalent dans les espaces laissés vacants par le réseau de liaison halogène formé par les espaceurs diiodés et les halogénures. Ceci constitue un moyen de provoquer un empilement régulier des molécules de TTF pour améliorer les propriétés de conductivité des matériaux. On remarque que plus la longueur de l'espaceur diiodé est importante et plus la capacité d'accueil en molécules de donneur est grande.

D'autre part, la structure électronique et cristalline du sel peuvent être affectées par la présence, à l'intérieur, de molécules de solvant.

La topologie de la phase ternaire dépend de la nature de ces différents composés comme la longueur de l'espaceur diiodé qui influe sur le nombre de molécules de donneur ou encore la dimensionnalité du réseau qui dépend du nombre de coordination de l'anion. La structure cristalline repose sur l'auto-assemblage rigide des molécules neutres et des anions.

Les travaux d'Anne-Lise Barrès^{15,27} s'inspirent de cette méthodologie pour la réalisation d'une nouvelle phase ternaire constituée des trois composants que nous avons identifié précédemment, soit avec une molécule neutre : le *p*-bis(idoéthynylbenzène) (*p*-BiB) un donneur : l'EDT-TTF mais à la différence où l'anion est un cluster [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻

²⁵ T. Takahashi, S. Suzuki, K. Hiraki, H. M. Yamamoto et R. Kato, *Synth. Met.*, **2005**, 153, 401.

²⁶ H. M. Yamamoto, J. -I. Yamaura et R. Kato, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1515.

²⁷ A.-L. Barrès, A. El-Ghayoury, L. V. Zorina, E. Canadell, P. Auban-Senzier et P. Batail, *Chem. Commun.*, **2008**, 2194-2196.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

(Figures 2.17 à 2.20). Nous allons résumer, dans la partie qui suit, les travaux d'Anne-Lise Barrès^{15,27} pour mieux comprendre l'importance de la synthèse des espaceurs dynamiques di-iodés dans ce projet.

Le cluster a un cœur octaédrique M_6 , où M est un métal de transition comme le rhénium (Re), de la couche 5d ; les ligands sélénium (Se) pontent chacune des six faces de l'octaèdre, enfin la sphère de coordination est complétée par six ligands cyano (CN) en position apicale (Figure 2.17).

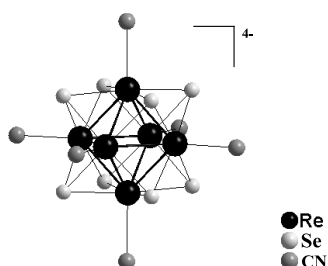


Figure 2.17. : Représentation du cluster octaédrique $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4+}$ (Ref 15)

La dimensionnalité du système issu de l'assemblage de trois composés est généralisée par la formule (radical cation) $_n$ / (espaceur) $_m$ / [noeud octaédrique] $_l$ dépend du rapport m/l . Ainsi un réseau 3D pourrait être obtenu pour un rapport $m/l = 3$. La phase ternaire $n = 8$, $m = 1$ et $l = 1$ a été obtenue par électrocristallisation de l'EDT-TTF en présence de *p*-BiB et du cluster $(PPh_4)_4 [Re_6Se_8(CN)_6]$ dans un mélange MeCN/THF (Figure 2.18).

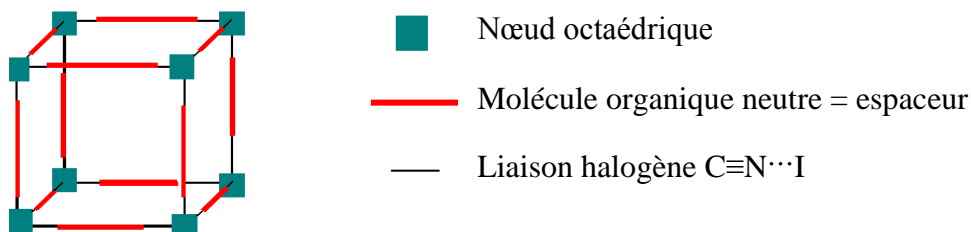
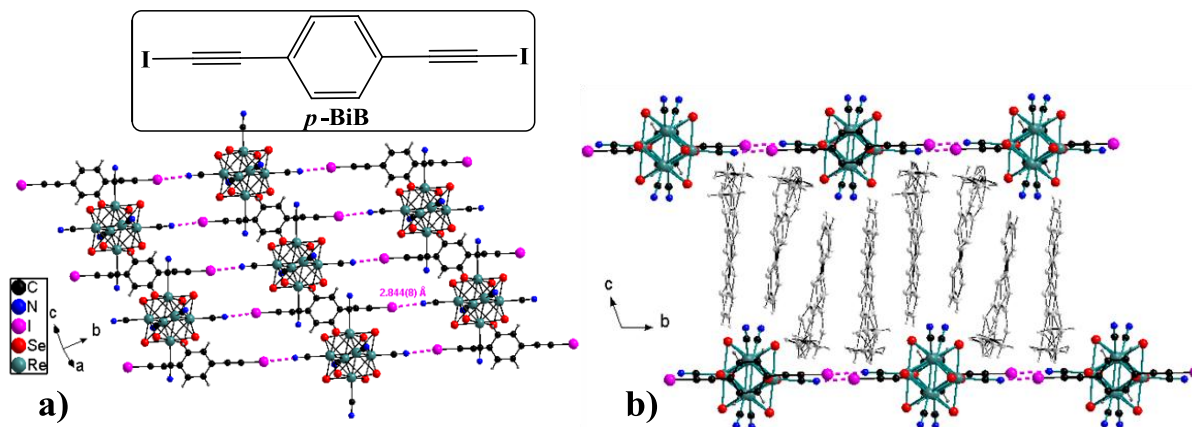
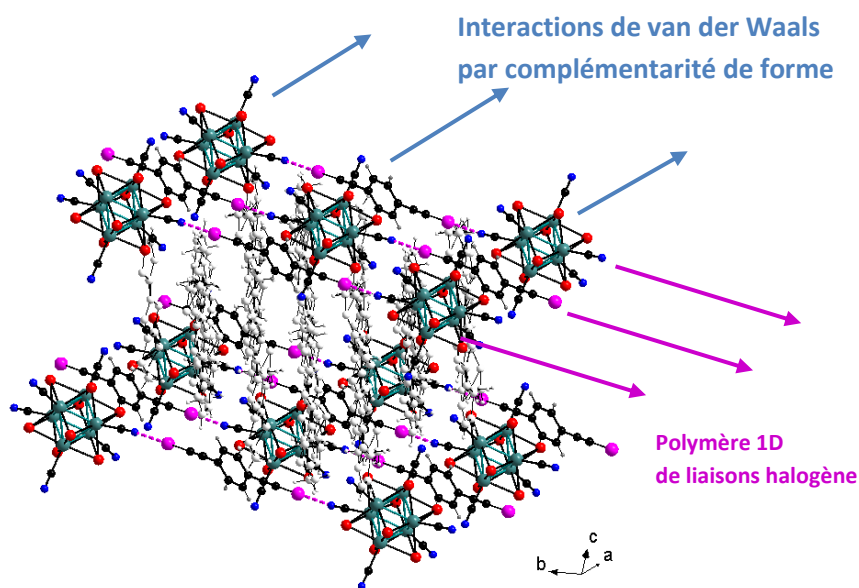


Figure 2.18. : Représentation théorique d'un réseau 3D basé sur l'auto-assemblage par liaison halogène d'un espaceur organique et d'un hexa-accepteur de liaison halogène (Ref 15)



Les molécules d'EDT-TTF s'organisent en colonnes séparées les unes des autres par les chaînes polymériques formées par l'anion et la molécule neutre (Figure 2.19).

Les molécules neutres, s'intercalant entre deux clusters anioniques, s'organisent selon un réseau 1D par des interactions de type liaison halogène ajouté à cela l'emboîtement des cycles phényles des *p*-BiB avec les clusters, l'ensemble forme un réseau pseudo 2D. Ces plans permettent ainsi la ségrégation des donneurs EDT-TTF (Figure 2.20).



Un emboîtement de type Van der Waals des molécules de *p*-BiB entre deux clusters empêche la formation de liaisons halogène selon une autre dimension de l'espace, rendant impossible le développement d'un réseau 2D ou 3D. Ainsi une partie des travaux de la thèse d'Anne-Lise Barrès ont consisté à utiliser d'autres espaceurs dont la forme ou la structure éviterait l'emboîtement du phényle rencontré dans le cas du *p*-BiB en vue d'augmenter la dimensionnalité du réseau.

Dans le cadre de cette stratégie, plusieurs molécules neutres diiodées aux formes variées ont été sélectionnées en vue de les installer dans une phase ternaire que l'on peut classer en plusieurs séries comme celle regroupant les espaceurs ne possédant pas de cycle aromatique, une autre contenant les molécules dissymétriques ou encore celle possédant un cycle aromatique autre que le phényle. Le gyroscope moléculaire BIBCO **34** a été construit de manière délibérée afin d'être engagé en qualité d'espaceur diiodé de forme similaire à celle du *p*-BiB, tout en évitant l'emboîtement des phényles par l'absence du cycle aromatique. Par conséquent, dans le cadre d'une collaboration avec Anne-Lise Barrès, nous nous sommes employés à synthétiser le BIBCO **34** et à l'utiliser en guise d'espaceur diiodé dans des expériences d'électrocristallisation en vue de développer une nouvelle phase ternaire. Notre intérêt est double, car nous travaillons à la fois à augmenter la dimensionnalité du matériau mais aussi à installer nos gyroscopes moléculaires dans un assemblage très ordonné, robuste et de compacité moyenne ce qui reste en accord avec notre objectif d'ingénierie cristalline en vue d'émuler les propriétés dynamiques moléculaires.

II.2.2. Synthèse des espaceurs iodés dynamiques

Dans le cadre d'une collaboration avec Miguel A. Garcia-Garibay (UCLA), nous nous sommes proposés de synthétiser des gyroscopes moléculaires fonctionnalisés par des iode dans l'intention de servir d'espaceurs dans des ternaires. Cet objet moléculaire présente toutes les qualités pour favoriser la rotation des rotors.

Nous avons donc choisi de développer deux séries d'espaceurs dynamiques iodés possédant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. La première est constituée par les

dérivés diiodés symétriques à la différence des molécules dissymétriques iodées formant la seconde série; seule la première série a pu être développée à ce jour (Figure 2.21).

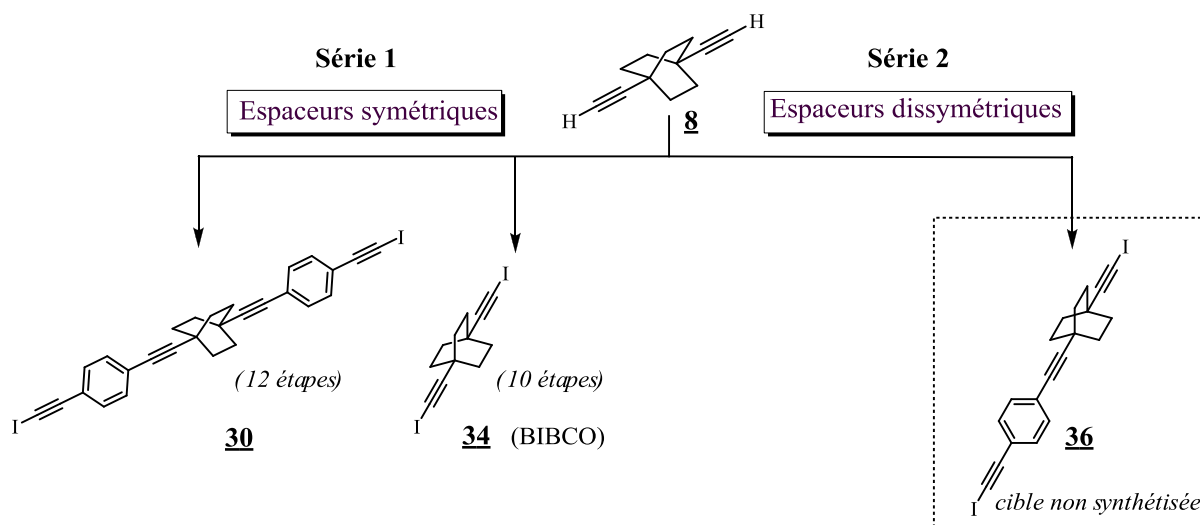


Figure 2.21. : Séries d'espaceurs diiodés dynamiques à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Dans la première série, le BIBCO **34** a été le premier espaceur diiodé synthétisé car c'est la molécule qui se rapproche le plus du *p*-BiB en critère de forme et de taille, mais aussi car l'on anticipe que les iodures terminaux permettraient d'organiser les gyroscopes via un réseau hybride de liaisons halogènes C-I... p_π et C-I...I-C. Par ailleurs, sa synthèse est plus simple à réaliser que celle des molécules dissymétriques même s'il est tout de même obtenu après dix étapes (Figure 2.22).

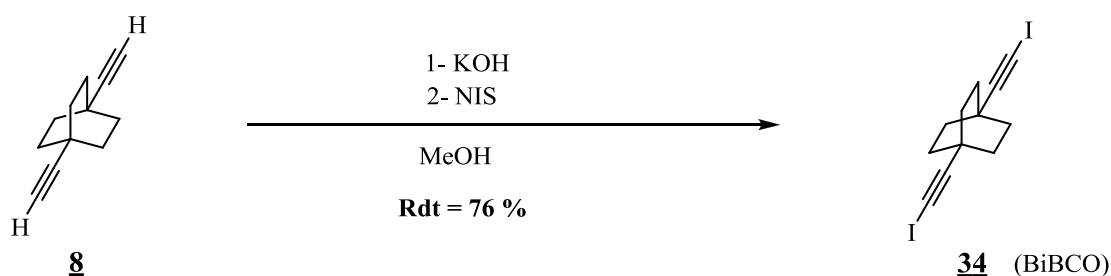


Figure 2.22. : Synthèse du BIBCO **34**

Le BIBCO **34** est synthétisé avec un bon rendement en iodant le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** avec le N-iodosuccinimide (NIS) en milieu alcalin dans le

méthanol, méthode inspirée d'une synthèse du *p*-BiB²⁸. A la suite d'une purification suivi d'une cristallisation à chaud dans l'éthanol, le dérivé diiodé cristallise sous la forme de plaquettes incolores s'apparentant à des losanges. Il est important de noter que le produit est sensible à la lumière car les plaquettes ont tendance à jaunir lors d'une exposition prolongée à la lumière.

En collaboration avec Anne-Lise Barrès, nous avons tenté d'installer l'espaceur iodé dynamique BIBCO **34** dans un ternaire à base de clusters octaédriques de rhénium¹⁵ sans succès jusqu'ici. Néanmoins en ayant obtenu des cristaux de l'espaceur iodé **34**, nous avons réalisé une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal pour étudier son mode d'organisation.

*Etude de la structure cristalline du BIBCO **34** (MC-6)*

Le BIBCO **34** cristallise dans le système monoclinique et le groupe d'espace *C* 2/*c*, groupe d'espace centrosymétrique. Nous avons commencé par enregistrer la structure cristalline à l'ambiante et comme nous l'avions prévu, le rotor s'organise par des interactions de type liaison halogène, mais avant d'étudier le mode d'organisation du composé intéressons nous à la chiralité de la molécule, induite par l'hélicité des pales du BCO, évoquée dans le Chapitre 1, Partie A (Figure 2.23).

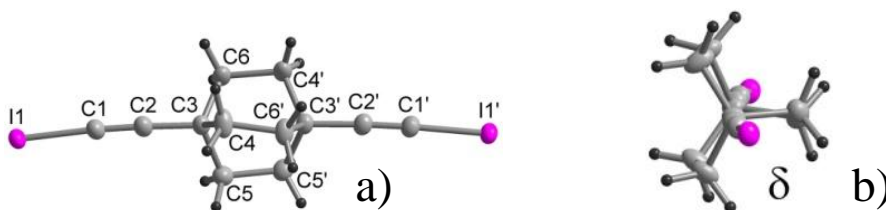


Figure 2.23. : (a) Each rotor axle is not linear but is instead slightly bent towards one rotor blade. (b) Another salient feature is the helicity of the rotor which originates in a common conformation of each rotor blade, yet, despite the inherent chirality of the molecules, the whole centrosymmetric crystal is not chiral since it contains a racemic mixture of the right (δ in Figure 2.23) and left (λ) conformers.

L'étude de la structure révèle que l'ensemble du cristal centrosymétrique est composé du mélange racémique des formes droite (δ , Figure 2.23) et gauche (λ) du bicyclo[2,2,2]octane.

²⁸ M. V. Russo, C. Lo Sterzo, P. Franceschini, G. Biagini et A. Furlani, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 619(1-2), 49-61.

Etude du réseau de liaisons halogène

Il s'agit d'un matériau pseudo 2D que l'on peut qualifier d'hybride car sa structure présente la particularité de posséder une alternance de couches orthogonales de rotors désordonnés et de rotors ordonnés (Figure 2.24).

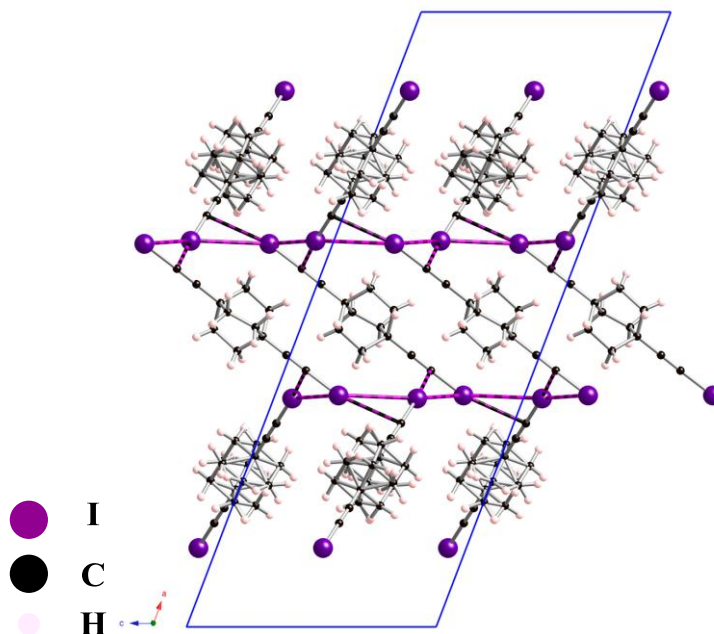


Figure 2.24. : Représentation de la structure cristalline du BIBCO (**MC-6**)

Ce sont les interactions de type C–I···I–C et principalement les interactions C–I··· p_{π} (C–I··· π , 3.328 and 3.424 Å; C–I···I–C, 3.948 and 4.004 Å) qui dominent. Les dernières correspondent à un type d'interaction peu répandue dans les réseaux halogènes, comme on peut le remarquer en effectuant une recherche sur la Cambridge Structural Database¹. Seulement quatre structures possédant ce type d'interactions ont été trouvées, ce sont les travaux de Jack Dunitz sur le 1,2-diidoacétylène (DIACET)²⁹ ainsi que leur utilisation dans des complexes par M. Ghassemzadeh et K. Dehnicke³⁰, mais aussi la synthèse des dérivés organométalliques di-acétylènes à base de platine de C. J. Adams et de L. E. Bowen³¹ ou encore le travail de F. Balavoine et C. Mioskowski sur la synthèse du 1-(éthynyl)-4-iodo-3-(méthylaminocarbonylbenzène)³². L'interaction C–I··· p_{π} établie entre l'iode et le système- π de la triple liaison est possible car le « σ -hole », région de potentiel électrostatique positif de

²⁹ J. D. Dunitz, H. Gehrler et D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, 28, 1989.

³⁰ M. Ghassemzadeh, K. Harms et K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 259-262.

³¹ C. J. Adams et L. E. Bowen, *Dalton. Trans.*, **2005**, 2239-2240

³² F. Balavoine, D. Madec et C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8351

l'iode, va pointer en direction de la triple liaison qui est riche en électrons- π . On note que l'halogène ne s'oriente pas exactement au centre de la triple liaison, mais plus vers l'un des deux carbones de l'acétylène. Ainsi cela explique pourquoi les molécules s'orientent selon des directions perpendiculaires les unes aux autres, ce qui crée soit des chaînes en zig-zag pour les dérivés acétyléniques mono-iodés ou la formation d'une grille avec les composés acétyléniques di-iodés³¹. Maintenant, ayant identifié le mode d'organisation des gyroscopes, nous pouvons nous intéresser à l'alternance de couches de rotors à une ou deux positions d'équilibre.

Etude des couches de rotors ordonnés et rotors désordonnés

Avant d'étudier chaque couche séparément, il est important de définir les notions "d'ordonné" et de "désordonné" (Figure 2.25).

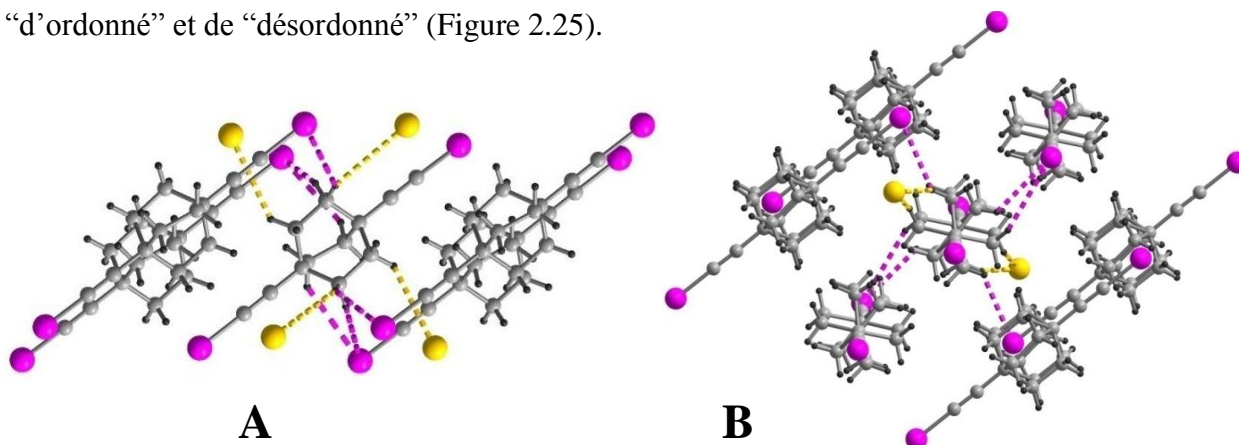


Figure 2.25. : Images obtenues de la structure cristalline du BIBCO MC-6 enregistrée à 295 K. Image A : couche de rotors à une position d'équilibre orientés parallèlement à l'axe [I-I], interactions (C)H...I (jaune) avec (C)H...I = 3.29-3.44 Å. Image B : couche de rotors à deux positions d'équilibre orientés perpendiculairement les uns des autres, interactions (C)H...I (jaune) avec (C)H...I = 3.01-3.47 Å.

En cristallographie on parle de molécules désordonnées lorsque les atomes peuvent occuper plusieurs positions : dans l'affinement on définit ainsi un taux d'occupation de chaque position, cela vient du fait que les molécules en s'agitant peuvent prendre plusieurs positions différentes et que la structure que nous résolvons est la moyenne de l'ensemble des positions occupées par les atomes du composé. Si ce désordre est lié à une trop forte agitation des molécules, il peut être aussi la manifestation d'un mouvement d'une partie de la molécule comme la rotation d'un gyroscope. En tournant les atomes occupent plusieurs positions d'équilibre que l'on retrouve dans la résolution de la structure. C'est le cas du bicyclo[2,2,2]octane pour lequel chaque tête de pont est reliée à trois atomes de carbone. On

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

note cependant que dans les couches de gyroscopes désordonnés, la tête de pont est connectée à six atomes de carbone. Cela n'est pas contradictoire avec la valence de l'atome de carbone tétravalent mais en réalité chacun de ces trois atomes de carbone a deux positions d'équilibre dues à la rotation du bicyclo[2,2,2]octane à température ambiante (Figure 2.25).

Si le désordre du bicyclo[2,2,2]octane, observé dans la structure, est dû à sa rotation, en identifiant les interactions présentes autour des rotors, on peut expliquer pourquoi la structure possède une alternance de couches à une ou deux positions d'équilibre, respectivement.

L'étude de la couche à une position d'équilibre nous montre que les gyroscopes sont tous parallèles les uns aux autres ce qui permet l'existence d'interactions entre les hydrogènes des pales du bicycle avec les halogènes des molécules voisines (C)H...I ($d = 3,29-3,44 \text{ \AA}$), représentées en jaune sur la Figure 2.25 et qui gêne la rotation du bicyclo[2,2,2]octane. Dans les couches à deux positions d'équilibre, les gyroscopes sont disposés dans des directions orthogonales les uns par rapport aux autres ce qui empêche un grand nombre de ce type d'interaction de s'établir bien qu'il en subsiste quelques unes (C)H...I ($d = 3,01-3,47 \text{ \AA}$), représentées en jaune sur la Figure 2.25. Par conséquent il s'agit d'un environnement plus favorable à la rotation des molécules.

Si le désordre est bien une manifestation de la rotation, cela implique qu'en diminuant la température, on réduirait la quantité d'énergie fournie au système pour que le mouvement puisse se faire, jusqu'à atteindre une température minimum pour laquelle le système serait figé. Pour cela nous avons étudié la structure cristalline du BIBCO en fonction de la température.

Etude de la structure cristalline du BIBCO MC-6 en fonction de la température

Avec l'aide de Lika Zorina et Sergey Simonov pendant leur séjour post-doc dans le groupe, la structure du BIBCO a été enregistrée à différentes températures pour observer des

évolutions structurales qui seraient liés au gel progressif du mouvement des rotors (Figure 2.26).

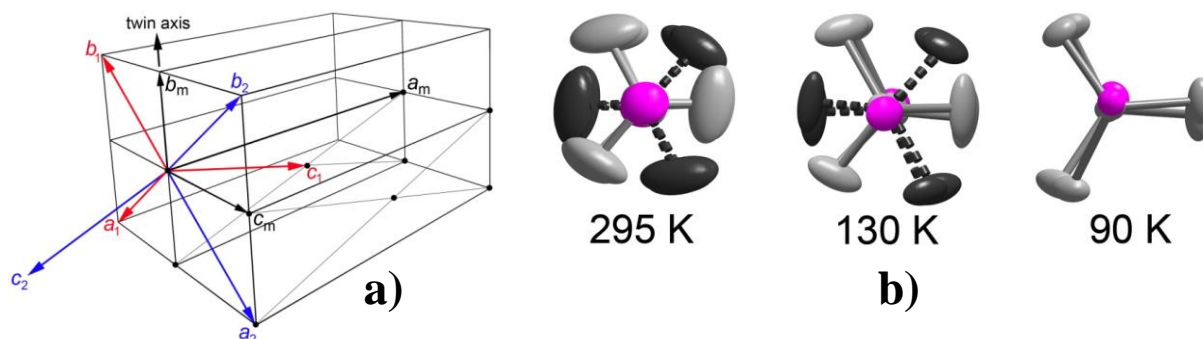


Figure 2.26. : (a) Below 110 K, additional Bragg reflections are identified imposing a doubling of the unit cell translations along both b and c within the molecular layers associated with a phase transition from a monoclinic $C2/c$ to a twinned triclinic $P-1$ structure, as deciphered in (a). The most important structural changes in the low temperature phase concern the rotor of molecules B, as exemplified in (b): Two equilibrium positions of the rotor in molecules B are refined at 295 K, yet the large atomic thermal ellipsoids for the two rotor orientations point to two shallow equilibrium positions averaged out over time during the X-ray data collection. At 130 K this pattern of positional disorder remains but the atomic thermal parameters are smaller, an indication that the time period of residence of the rotor increases on any of the two equilibrium sites. Finally, at 90 K, only one equilibrium position remains, an indication of an increasing on-site time of residence of the rotor in between jumps as the temperature is lowered. (a) Monoclinic cell vectors are drawn in black, while two triclinic lattices, 1 and 2, are marked by red and blue colors, respectively. a and b axes of the new triclinic lattice go along the diagonal directions of bc monoclinic layer while new c -axis corresponds to C -centering vector of the monoclinic C -lattice (see relevant transformation matrices in the caption to Figure 2.26(a). Twin lattices 1 and 2 are connected by 180° rotation around b_m -direction of the original monoclinic cell, the corresponding two-fold axis being one of the symmetry elements of the high-temperature monoclinic structure. The refined twin fraction is 0.4685(5).

On remarque que plus nous diminuons la température et plus on réduit le nombre de positions d'équilibre des trois atomes de carbones connectés à la tête de pont du bicyclo[2,2,2]octane, à 105 K on observe une transition de phase à 100 K, la moitié des molécules de la couche désordonnée deviennent ordonnées, pour figer l'ensemble à la température de 90 K. Les observations réalisées à la suite de cette étude en température est en accord avec notre hypothèse selon laquelle le désordre des molécules serait directement lié à la rotation, néanmoins elles n'en apportent pas la preuve directe ; pour cela, il faut réaliser une étude RMN du solide CP/MAS dynamique sur poudre cristalline (Figure 2.27).

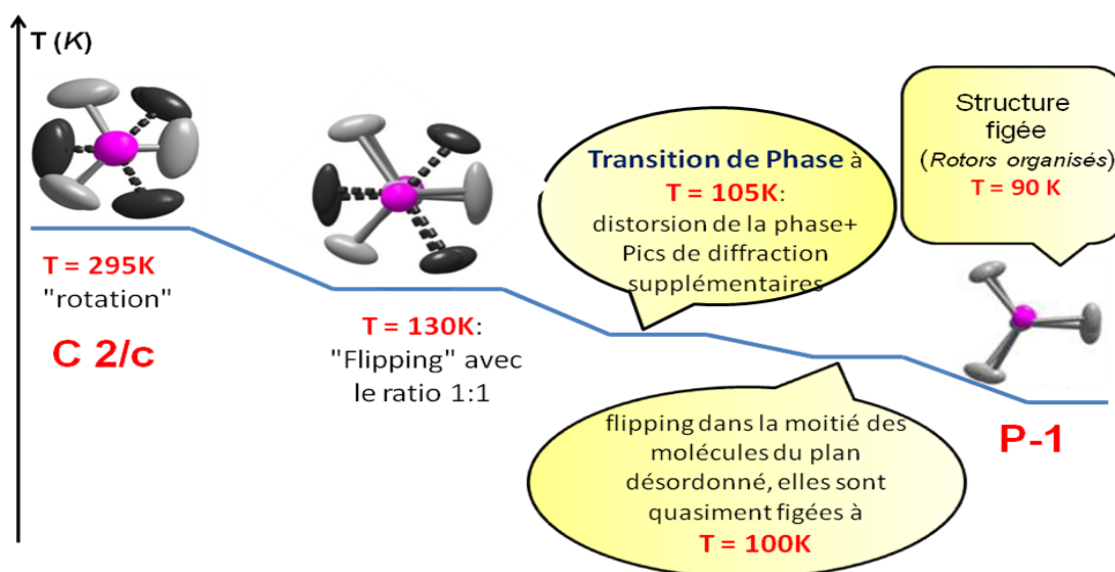


Figure 2.27. : Étude en température de la structure cristalline du BIBCO (MC-6)

La preuve de la rotation apportée par l'étude RMN CP/MAS dynamique du solide

La RMN dynamique du solide est une méthode d'analyse peu répandue et difficile à mettre en œuvre, néanmoins elle est la plus adaptée pour fournir une preuve formelle de la rotation des rotors et pour calculer la valeur de la barrière de rotation du système (E_a). En collaboration avec Cortnie Vogelsberg et Miguel Garcia-Garibay (Chemistry Department, UCLA) il a été possible d'étudier le temps de relaxation T1 du proton en fonction de la température entre 189 et 304 K a été déterminé par RMN CP/MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning) à partir de quelques milligrammes d'une poudre cristalline de BIBCO (Figure 2.28).

Cette analyse montre que le bicyclo[2,2,2]octane en effet oscille sur son site, au sein de la structure du BIBCO **MC-6**. La valeur de la barrière de rotation est très faible, $E_a = 2,17$ kcal.mol⁻¹, bien plus faible que celle du 4,9-diphényldiamantane ($E_a = 4,1$ kcal.mol⁻¹) (Cf. Chapitre 1, Partie A), ce qui implique que le mouvement se fasse très facilement ; par conséquent, le mouvement est très rapide à température ambiante. Il faut ainsi refroidir énormément pour le stopper, ce qui est en accord avec l'analyse cristallographique en température. Cependant, cette expérience ne donne pas de valeur précise de la barrière de

rotation, car comme on le voit sur le graphique de la Figure 2.28, il faudrait soit descendre à plus basse température, soit utiliser un champ magnétique plus fort.

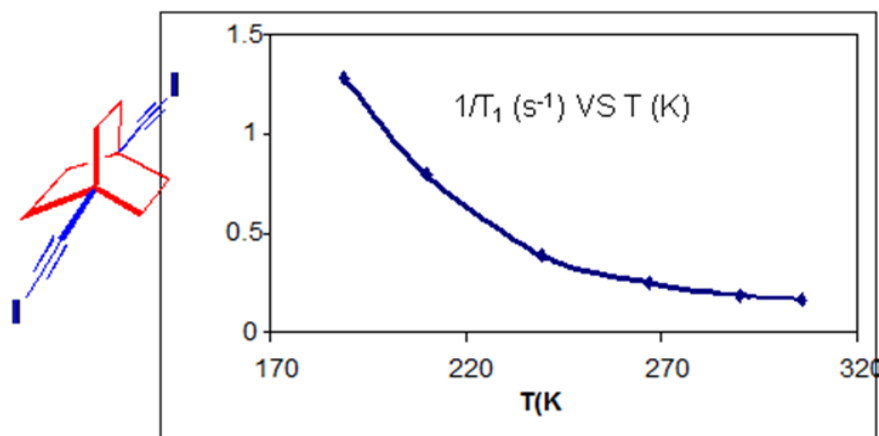


Figure 2.28. : Résultats de l'étude de RMN CP/MAS dynamique du solide effectué sur le BIBCO (MC-6)

C'est pourquoi nous avons proposé à Stuart Brown, Professeur au Département de Physique et d'Astronomie à UCLA, avec qui notre groupe a une longue tradition de projets communs en RMN du solide sur monocristal³³, une collaboration, étendue au groupe de Miguel Garcia-Garibay, afin de suivre sur monocristal jusqu'à basse température le temps de relaxation des protons du gyroscope au sein du solide BIBCO. Notons que la RMN du solide sur monocristal est peu utilisée dans la communauté de chimie au profit d'expériences sur poudre en rotation à l'angle magique (RMN CP/MAS).

Les expériences de RMN du solide sur monocristal permettent de bénéficier de l'expertise expérimentale considérable de nos partenaires physiciens afin d'explorer la résonance des monocristaux en fonction de la température et de la pression, deux paramètres auxquels sont très sensibles les solides moléculaires. Pour cela, nous avons fourni notre meilleur monocristal de dimension $0.5 \times 0.4 \times 0.2$. Toutefois le côté impressionnant d'une telle entreprise reste d'avoir réussi à mettre en œuvre une telle expérience non seulement sur monocristal mais aussi à basse température, jusqu'à 25 K.

³³ ref J. Mater. Chem ; Phys. Rev. Lett.

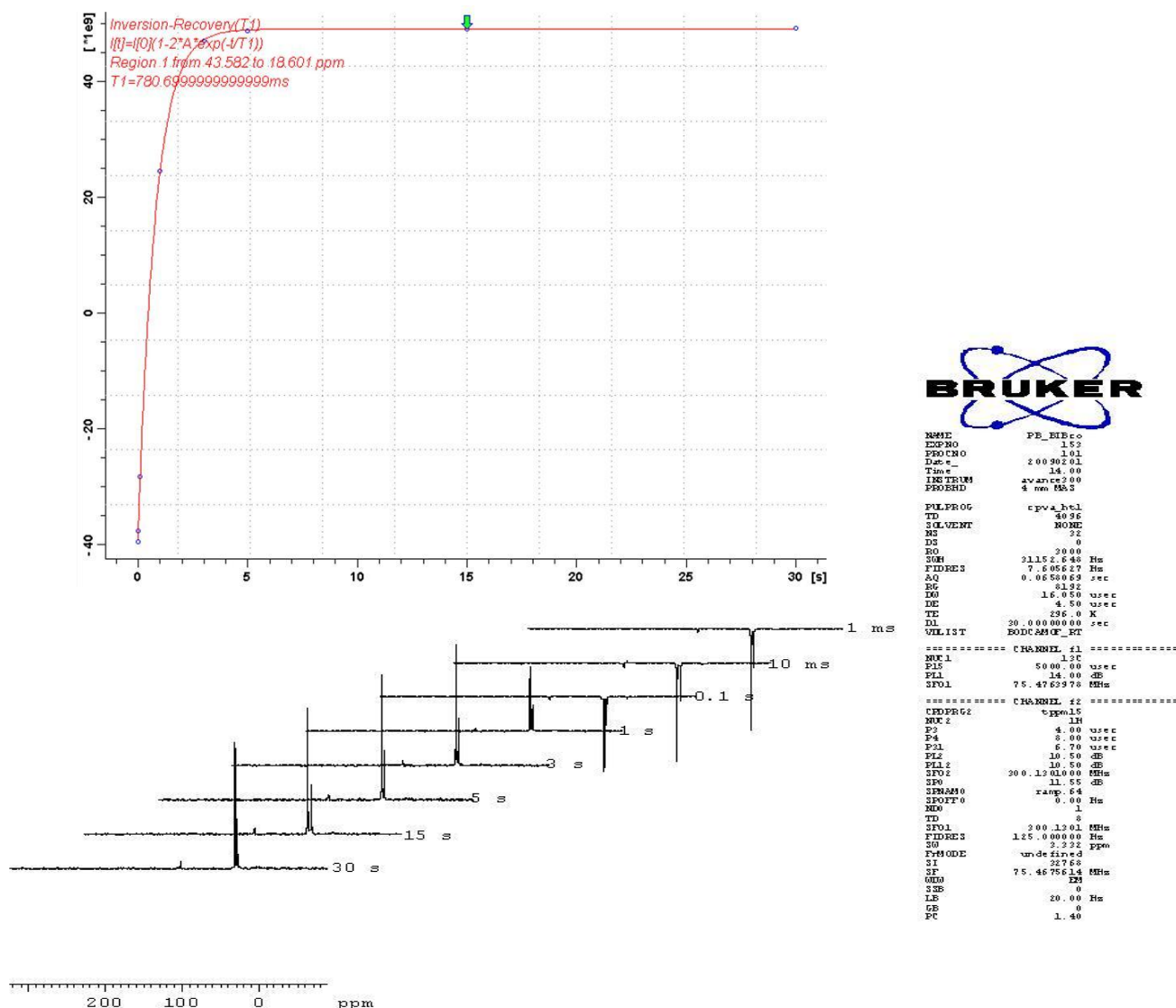


Figure 2.29. : Analyse de RMN CP/MAS réalisée sur poudre du composé **BIBCO 34**. Les valeurs de $^1\text{H } T_1$ sont mesurées pour des températures comprises entre 189 et 304 K, utilisant le CP/MAS (MAS = 10 KHz), RMN du solide 300 MHz, la température du composé est quantifiée par l'utilisation de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Cette expérience sur monocrystal sans précédent dans le cas d'un solide moléculaire amphidynamique a été menée à UCLA dans le groupe de Stuart Brown par Cortnie, collègue thésarde du groupe de Miguel Garcia-Garibay et nous a permis de déterminer avec précision la valeur de la barrière de rotation du gyroscope moléculaire, qui est de $2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, mais aussi de révéler des phénomènes nouveaux.

L'étude de la structure cristalline du BIBCO **MC-6** met en évidence un réseau de liaisons halogène construit sur les interactions C-I... p_{π} . D'autre part, les analyses de RMN dynamique du solide apportent la preuve formelle que les gyroscopes sont mobiles à toute température au sein du solide et expliquent ainsi l'existence de plusieurs positions d'équilibre des molécules moyennées lors de la résolution des structures cristallines.

Au vu de ces résultats et dans l'objectif de réaliser des auto-assemblages dans lesquels le mouvement est favorisé, les phases ternaires restent une méthode d'organisation idéale pour nos gyroscopes diiodés, car elles apportent un environnement de faible encombrement et donc propice à la rotation. Cependant les nombreux essais réalisés avec le BIBCO **34** nous ont convaincu de changer notre méthode. En effet, notre stratégie initiale était d'installer un espaceur diiodé dépourvu de cycle phényle pour éviter l'emboîtement de ces derniers et ainsi obtenir un objet de plus grande dimensionnalité. Or il est possible que notre stratégie aie échoué car le cycle benzénique du *p*-BIB était nécessaire à l'auto-assemblage des molécules neutres avec les clusters. Par conséquent nous avons développé une classe d'espaceurs dynamiques que l'on nomme les « hybrides dynamiques » dans laquelle on incorpore au sein d'une même molécule à la fois le motif 1,4-diéthynylbenzène et le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane ; ce sont les espaceurs diiodés **30** et **36** (Figure 2.21). Ces hybrides ont été pensés sur le modèle de molécules mimes qui peuvent à la fois générer un réseau avec les clusters lié à la présence du phényle et augmenter la dimensionnalité par l'absence de cycle aromatique central. La molécule hybride qui correspond le plus à cette stratégie est l'espaceur diiodé **36** car sa longueur n'est pas trop différente de celle du *p*-BiB à la différence du second hybride **30** qui est beaucoup plus long. Cependant, nous avons commencé par synthétiser le dérivé iodé **30** car il est toujours plus facile de synthétiser une molécule symétrique que dissymétrique.

L'hybride dynamique **30** obtenu après 12 étapes, est un composé beaucoup plus long que l'espaceur diiodé *p*-BiB, cette différence notable peut être source de perturbations dans l'auto-assemblage visé (Figure 2.30).

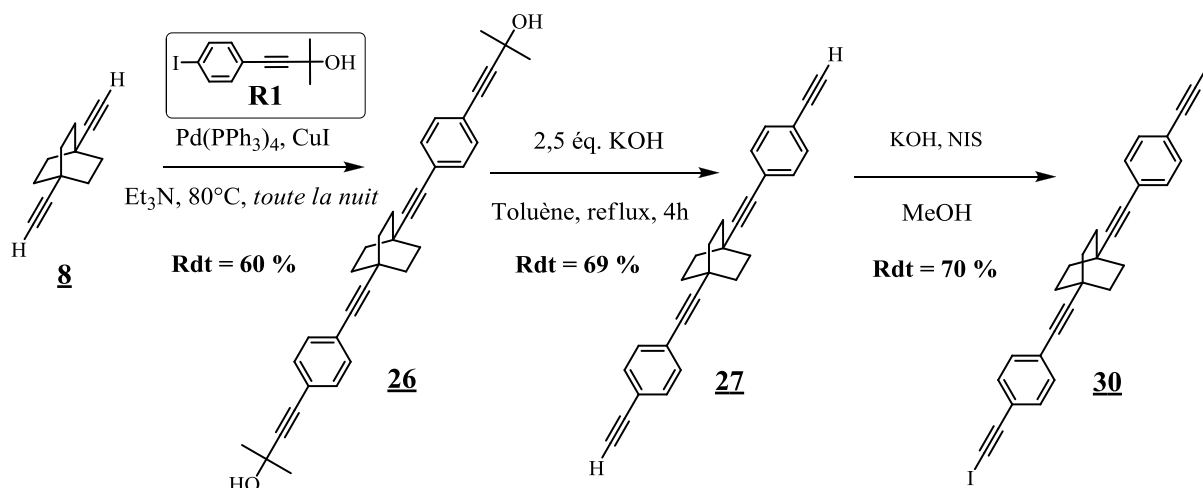


Figure 2.30. : Synthèse de l'hybride diiodé **30**

La synthèse de l'hybride diiodé **30** passe par la formation du diol **26** obtenu par une réaction de couplage de Sonogashira qui consiste à greffer le 4-(4-iodophényle)-2-méthylbut-3-yn-2-ol³⁴ (**R1**) sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**. Cet intermédiaire réactionnel est déprotégé en milieu alcalin en présence d'un léger excès d'hydroxyde de potassium pour donner le dérivé diacétylène **27**. La iodation par le N-iodosuccinimide (NIS) dans des conditions basiques permet l'obtention de l'hybride diiodé **30** qui est isolé sous forme d'une poudre blanche cristalline qui jaunit très rapidement à la lumière. Le composé cristallise sous forme de plaquettes incolores après une évaporation lente dans le THF, il constitue le système cristallin **MC-7**. Ceci nous a permis de réaliser une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal pour déterminer la structure cristalline.

³⁴ composé **R1** synthétisé selon les protocoles de la littérature : J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra et C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3355-3361.

*Etude de la structure cristalline de l'hybride diiodé **30** (MC-7)*

L'espaceur diiodé **30** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P 2_1/n$, les molécules s'organisent selon un réseau de liaisons halogène (Figure 2.31).

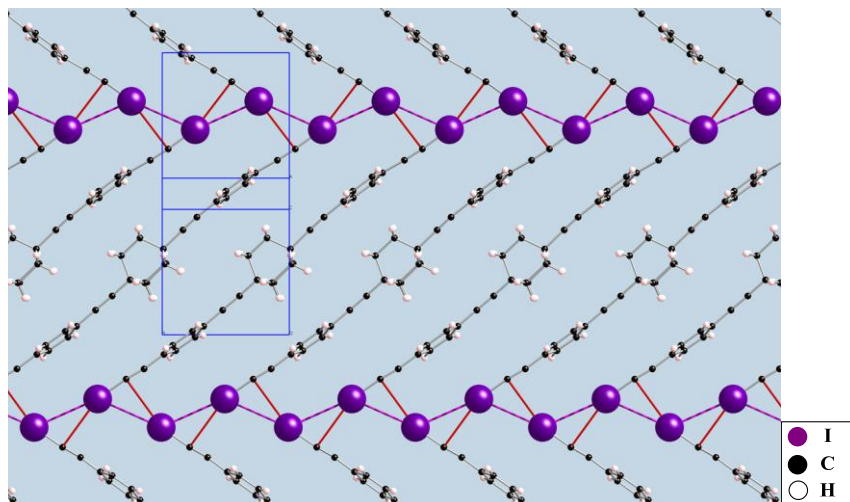


Figure 2.31. : Réseau de liaisons halogène présent dans la structure cristalline de l'hybride diiodé **30** (MC-7)

Les modes d'auto-assemblage de l'hybride diiodé (2.55 nm) et du *p*-BIB (1.14 nm) sont identiques indépendamment de leur grande différence d'extension spatiale (Figure 2.32). Comme pour le BIBCO, les structures sont dirigées par les mêmes liaisons halogène $C-I \cdots p_\pi$ et $C-I \cdots I-C$.

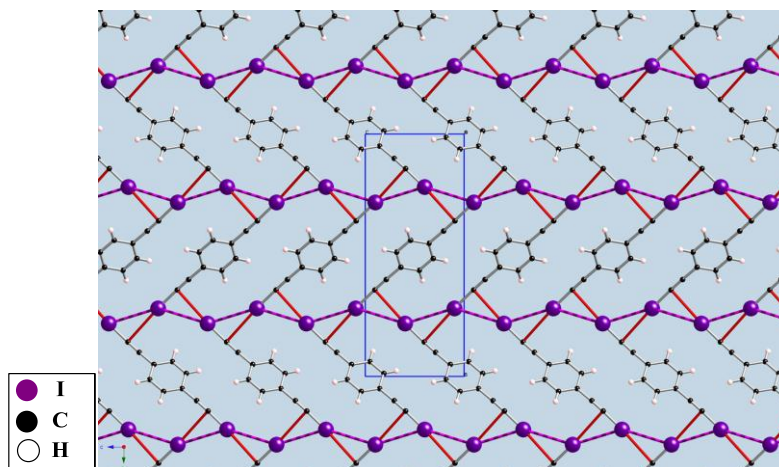


Figure 2.32. : Réseau de liaisons halogène présent dans la structure cristalline du *p*-BiB (Ref 27)

Les expériences d'électrocristallisation utilisant l'espaceur diodé **30** en vue de construire un ternaire sont jusqu'ici restées sans succès malgré les différents changements opérés dans les conditions expérimentales (température, concentration, intensité du courant, nature des solvants, ...). Il est possible que la longueur trop importante de l'espaceur soit un obstacle à l'auto-assemblage et donc à la réalisation de la phase ternaire, c'est pourquoi nous avons ciblé un espaceur « hybride-dynamique » plus court, comme le composé diodé dissymétrique **36** (Figure 2.33).

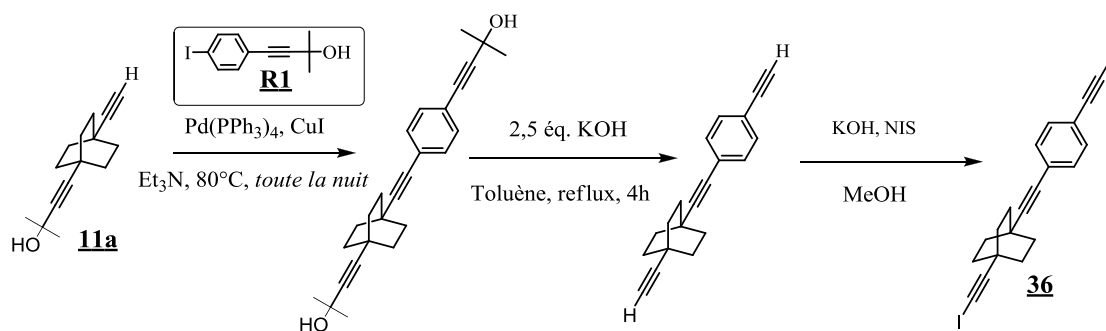
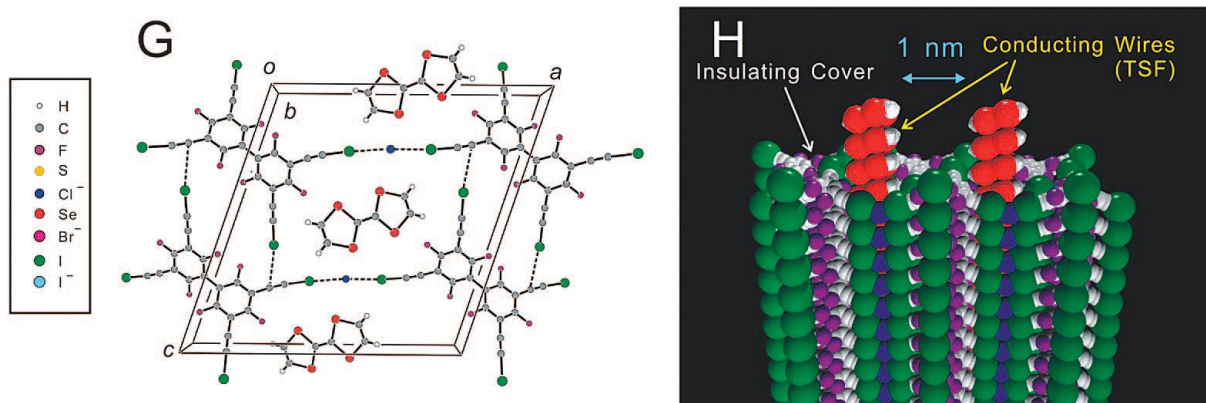


Figure 2.33. : Stratégie de synthèse pour l'élaboration de l'hybride diodé dissymétrique **36**

Etant dissymétrique, sa synthèse est plus compliquée car on doit introduire une sélectivité réactionnelle pour construire la molécule, la stratégie la plus simple reste de greffer le 4-(4-iodophényle)-2-méthylbut-3-yn-2-ol (**R1**, Figure 2.33) sur un synthon dissymétrique du BCO comme le dérivé mono-silylé **11a** : le BCO(H-TMS) ou le dissymétrique **18** : le BCO(H-OH), récemment mis au point (Cf. Chapitre 1, Partie B), par une réaction de couplage de Sonogashira (Figure 2.33). Toutefois, cette synthèse n'a pas encore été explorée car à ce stade de notre travail nous ne savons pas encore dissymétriser le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Cependant, aujourd'hui avec nos stratégies de synthèse des dissymétriques, mises au point, nous avons les moyens d'élaborer cet espaceur diodé dissymétrique. Actuellement aucun espaceur différent du *p*-BiB n'a pu être utilisé pour constituer un ternaire, néanmoins dans le but de vérifier notre stratégie des hybrides nous planifions de synthétiser l'espaceur diodé dissymétrique **36**.

II.3. Une autre utilisation des phases ternaires : la construction de nanotubes

Des développements récents utilisent la méthodologie des ternaires pour créer des nanotubes³⁵ comme l'exemple du sel (TSF)Cl(HFTIEB) (TSF : tétrasélénafulvalène, HFTIEB : 1,1',3,3',5,5'-hexafluoro-2,2',4,4'-tris(iodoéthynyl)-biphenyl). Ce dernier possède un réseau anionique tridimensionnel infini qui peut s'apparenter à une gaine isolante entourant un empilement de TSF sous forme d'une colonne 1D. Ainsi chaque empilement de TTF est isolé les un des autres par des parois épaisses (1 nm) ce qui empêche toute interaction électronique transverse entre les colonnes (Figure 2.34).



Les unités TTF se logent dans les tubes générés par le réseau anionique 3D constitué des espaceurs diiodés et des halogénures. Le nombre de tubes et leur diamètre peuvent être modifiés selon la nature de l'espaceur dihalogéné utilisé (Figure 2.35).

³⁵ H. Yamamoto, Y. Kosaka, R. Maeda, J-I Yamaura, A. Nakao, T. Nakamura, R. Kato, *ACS Nano*, **2008**, 2(1), 143.

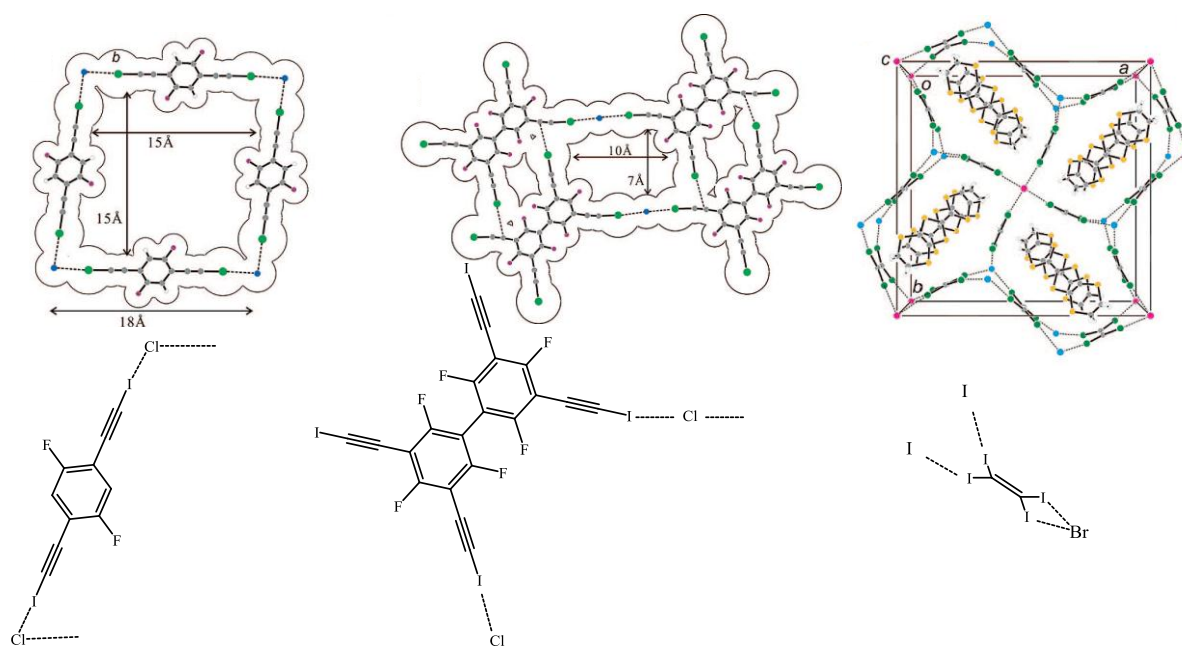


Figure 2.35. : Nanotubes de tailles et de morphologies différentes en fonction de l'espaceur polyiodé utilisé (Réf. 35)

II.3.1. Synthèse d'espaceurs polyiodés dynamiques

Le projet de synthétiser des espaceurs polyiodés en incluant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane a trouvé son impulsion à l'occasion d'un séjour au RIKEN Advanced Science Institute à Tokyo effectué dans le cadre d'une collaboration avec Hiroshi Yamamoto du groupe de Reizo Kato sur le thème de l'ingénierie de systèmes par liaison halogène. Nous avons ainsi proposé de synthétiser les espaceurs poly-iodés dynamiques **L(1)** et **C(1)** représentés Figure 2.36 à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. On ne détaillera ici que la synthèse du ligand linéaire **L(1)**. L'intérêt d'utiliser le BCO est double : le premier est d'augmenter la solubilité de la molécule et le deuxième est d'organiser le gyroscope dans une structure basée sur l'organisation par liaison halogène.

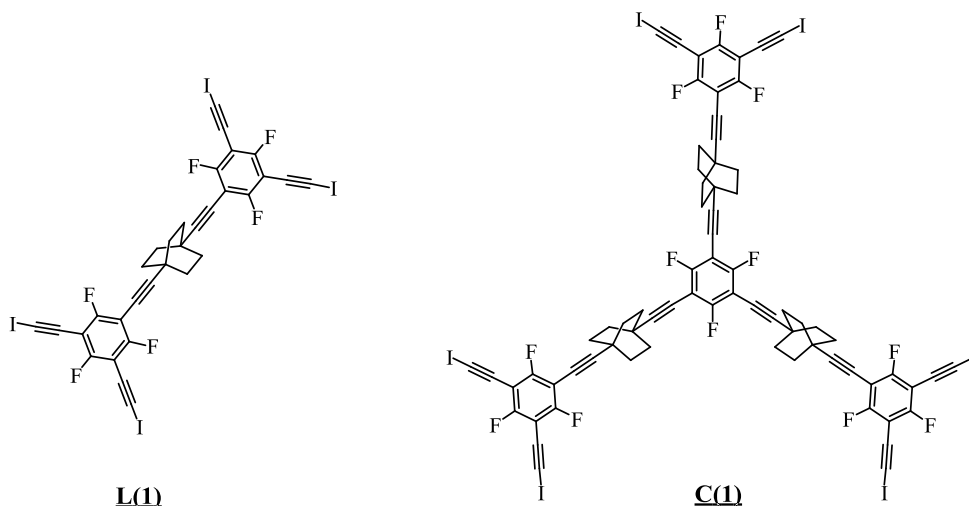


Figure 2.36. : Espaceur polyiodé linéaire **L(1)** et espaceur polyiodé de symétrie C₃ **C(1)** utilisés dans des ternaires pour construire des nanotubes

*Synthèse de l'espaceur poly-iodé linéaire **L(1)***

La synthèse de cette molécule est réalisée en plusieurs étapes dont les deux premières consistent à mettre en œuvre un couplage de Sonogashira avec le 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzène, que nous avons préalablement préparé selon un protocole de la littérature³⁶ (Figure 2.37). En étudiant la structure de ce réactif poly-iodé, nous notons immédiatement que la méthodologie de ces réactions va souffrir d'un manque de sélectivité. En effet, la présence de plusieurs iodes sur le phényle et l'utilisation d'un composé symétrique : le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane nous entraînent inéluctablement à former un mélange de produits voir de polymères.

³⁶ G. Hennrich et A. M. Echavarren, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45(6), 1147-1149.

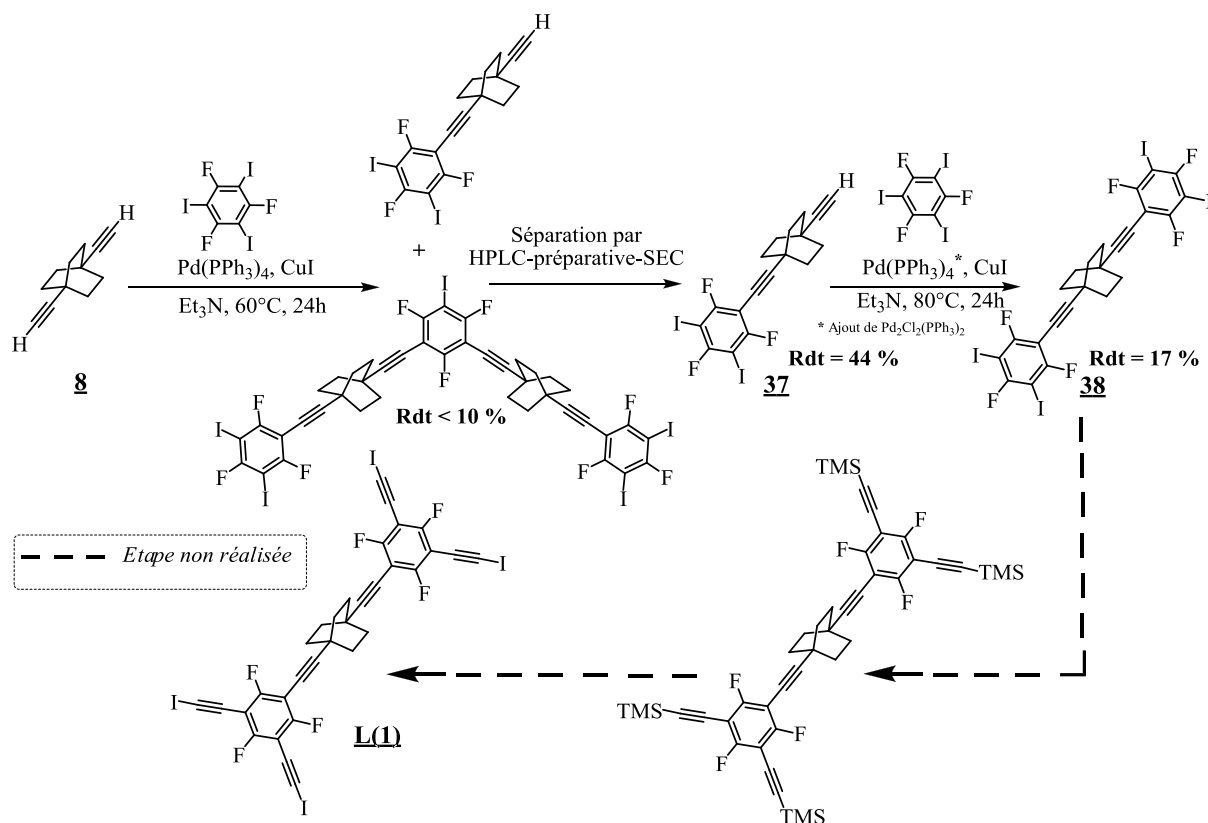


Figure 2.37. : Synthèse de l'espaceur dynamique polyiodé linéaire **L(1)**

La synthèse de l'espaceur linéaire **L(1)** n'a pas été menée à terme, seules les deux premières étapes, qui permettent la synthèse du dérivé iodé **38** ont été réalisées. Durant la première étape, la spectrométrie de masse (FAB/IE), nous permet de détecter la présence du produit mono-substitué **37** et seulement des traces du produit courbé di-substitué **38**. En ayant formé des molécules de tailles très différentes, la technique de HPLC-préparative-SEC (SEC : chromatographie d'exclusion stérique) est adaptée à notre situation et permet d'isoler le produit mono-substitué **37** avec une bonne pureté et un rendement moyen de 44 % après une série de cycles de recyclage (Figure 2.38). Dans une deuxième étape, le composé **37** est engagé selon le même type de réaction. Lors de l'étape de purification, la HPLC préparative-SEC nous a permis d'isoler le produit linéaire di-substitué **38** avec un faible rendement ($\text{Rdt} = 17\%$) après de nombreux cycles de recyclage. Nous avons représenté ci-dessous le profil de la purification de la première étape, de manière schématique (Figure 2.38).

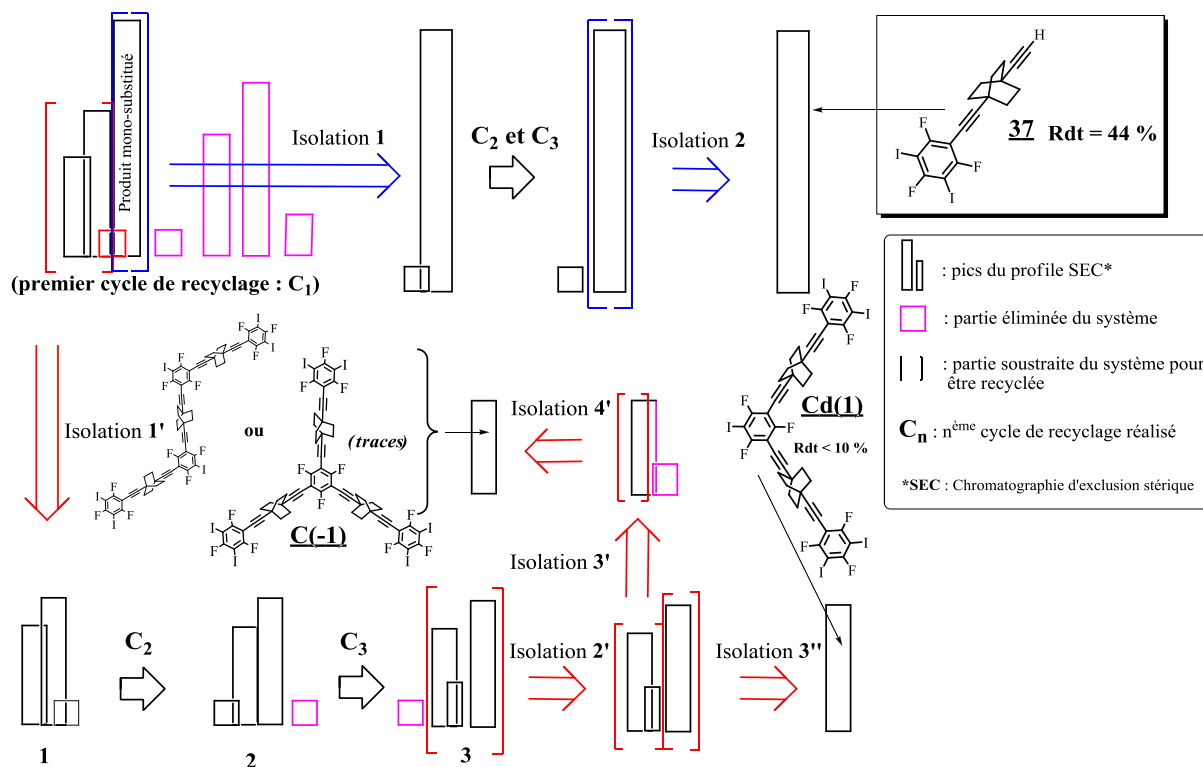


Figure 2.38. : Représentation schématique du profil HPLC-préparative-SEC de la purification du produit mono-substitué **37** synthétisé à la suite de la première étape de synthèse.

Nous avons choisi de représenter le profil HPLC-préparative-SEC de la purification du brut réactionnel issu de la première étape pour montrer à la fois le caractère indispensable de l'utilisation de cette technique de séparation pour obtenir le produit mono-substitué **37**, mais aussi l'effort qu'il a fallu fournir.

Cependant la faible quantité du dérivé polyiodé **38** ne nous a pas permis de poursuivre la synthèse dans le but d'obtenir le ligand dynamique linéaire **L(1)**. Néanmoins nous avons réussi à cristalliser cet intermédiaire polyiodé **38** sous forme de plaquettes incolores après une évaporation lente dans le THF. Une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis d'obtenir la structure de ce composé, qui cristallise dans le système triclinique, P-1 ; il constitue le système **MC-8** (Figure 2.39).

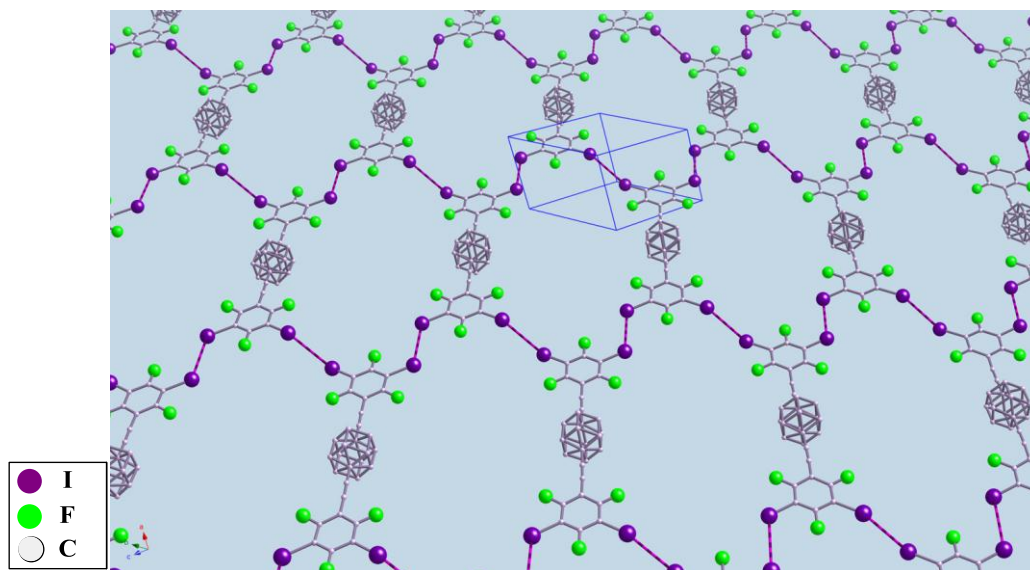


Figure 2.39. : Réseau de liaisons halogène dans la structure cristalline du dérivé polyiodé **38 (MC-8)**

Deux liaisons halogènes C–I...I–C (3.987 and 4.034 Å) dirigent la construction d'un réseau bidimensionnel. Le cristal est fabriqué par empilement de ces bi-couches par translation, imposant *in fine* aux axes des gyroscopes d'être parallèles entre eux au sein du solide. Notons la difficulté de repérer l'axe commun (le directeur) des axes des gyroscopes par référence à la seule indexation des faces macroscopiques de la plaquette cristalline, ce qui se manifeste en pratique dans la difficulté d'optimiser la conduite du mouvement des hélices par la lumière au sein du moteur monocristallin.

III. Les structures colonnaires ou les structures en « forme d'échelle »

III.1. Définition d'une structure colonnaire ou structures en « forme d'échelle »

Une structure en forme d'échelle peut être décrite comme un mélange d'auto-assemblages finis et infinis. Sur le modèle d'une échelle, elle est constituée d'organisations finies qui représentent les barreaux et d'assemblage infinis qui forment les montants, l'espace entre les deux, forme une cavité qui peut accueillir une molécule hôte ou du solvant pour former un clathrate. Leur taille peut être contrôlée par le solvant jouant le rôle de template. Dans le cas où les plans horizontaux de molécules formant les barreaux sont suffisamment proches, peuvent exister des interactions π - π ou de van der Waals. Cela rend la structure des

échelles moléculaires adaptée aux applications de conductivité comme dans le cas des structures colonnaires à base de sel d'ions radicaux de TTF. D'autre part, il s'agit surtout du premier pas vers la réalisation d'auto-assemblages complexes comme ceux que l'on rencontre dans la nature, à l'instar de la double hélice d'ADN³⁷.

MacGillivray *et al.*^{38,39} donnent une description précise des échelles moléculaires qui sont formées par l'assemblage de plusieurs synthons ou briques moléculaires, la cohésion de l'ensemble étant assurée par différents types d'interactions plus ou moins fortes (liaison hydrogène, halogène, interactions π - π , ...). Selon leur nature on distingue les « échelles métal-organiques » s'il y a complexation et les « échelles organiques » dans le cas contraire. On classe ces organisations supramoléculaires selon trois formes distinctes : la forme linéaire (1), la forme en H (2) et la forme en T(3) (Figure 2.40).

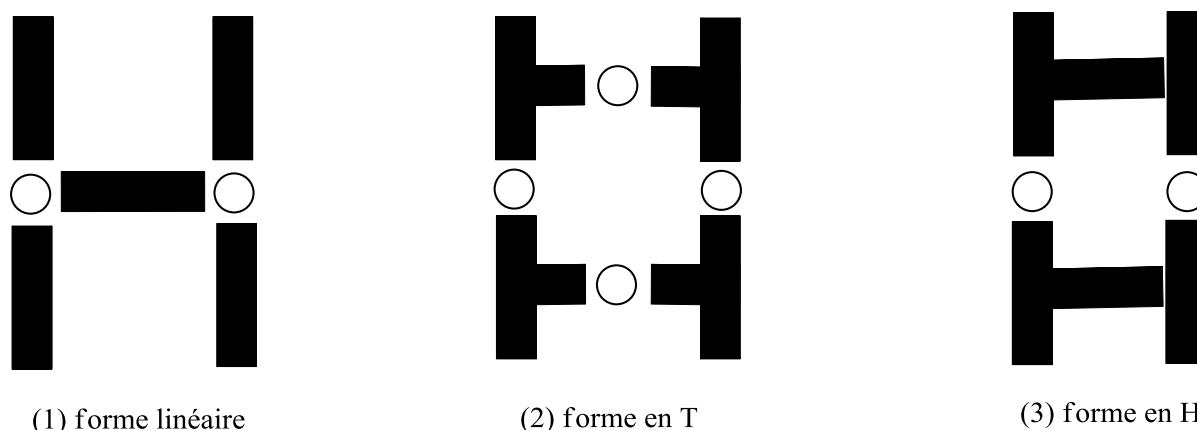


Figure 2.40. : Représentation des différentes formes d'échelle moléculaire

Les structures colonnaires ou en « forme d'échelle » sont des organisations qui sont en accord avec nos critères de faible compacité et d'alignement des gyroscopes moléculaires au sein du solide (Figure 2. et Figure 2.2). Nous avons choisi de développer deux types de structures colonnaires, la première basée sur l'empilement de radicaux cations de TTF par électrocristallisation et la deuxième constituée d'un assemblage réalisé par les liaisons hydrogène et d'interactions π - π inspiré des travaux de MacGillivray³⁹, qui formerait une échelle supramoléculaire linéaire (Figure 2.41).

³⁷ L. Stryer, *Biochemistry*, 3rd ed; W. H. Freeman and Company, New York, **1988**, p71.

³⁸ A. N. Sokolov et L. R. MacGillivray, *Crystal Growth & Design*, **2006**, 6(11), 2615-2624.

³⁹ A. N. Sokolov, T. Friscic, Steven Blais, J. A. Ripmeester et L. R. MacGillivray, *Crystal Growth & Design*, **2006**, 6(11), 2427-2428.

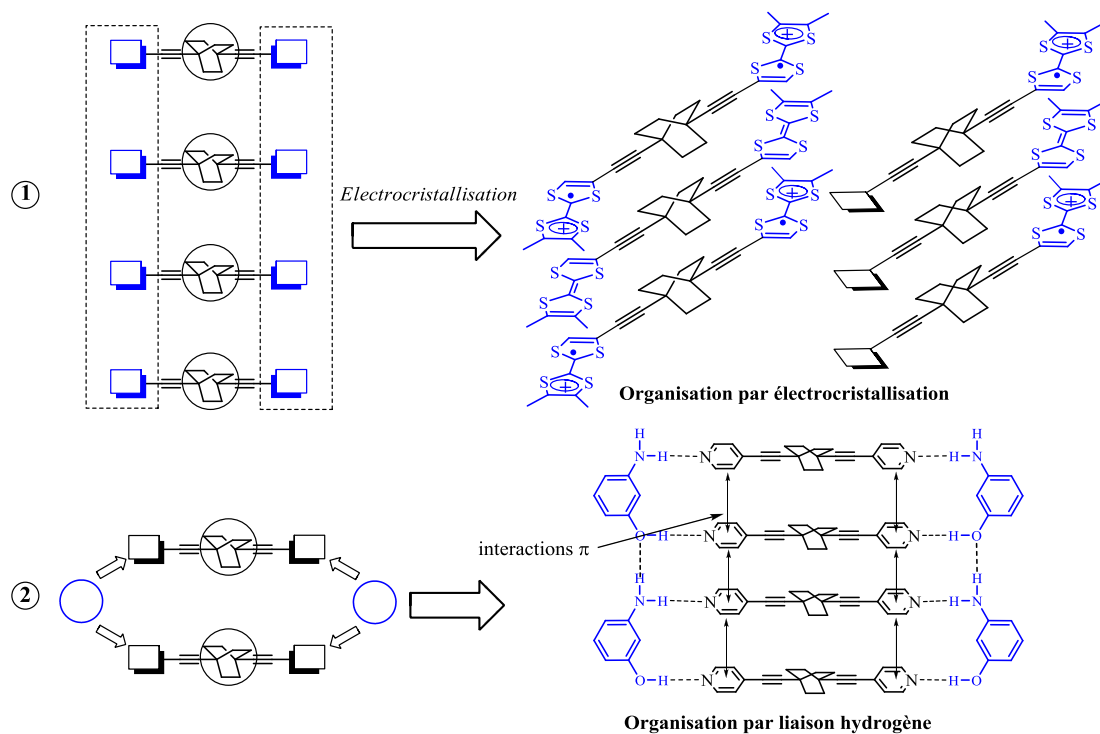


Figure 2.41. Modèle théorique des structures en échelles souhaitées

III.2. Structures colonnaires à base de TTF

La structure colonnaire se construit avec l'empilement des sels de radicaux cations de TTF après leur oxydation au sein du matériau. Ainsi, nous avons développé deux stratégies dont la première consiste à ponter deux unités TTF par un espaceur dynamique : le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Ce gyroscope moléculaire formerait les barreaux de l'échelle et l'empilement des TTF constituerait les montants, l'ensemble formerait ainsi une échelle supramoléculaire en forme de « pseudo-H » (Figure 2.42). La deuxième stratégie vise à greffer à l'une des extrémités du rotor moléculaire une unité TTF et à l'autre une fonction qui permettrait de se lier à un autre mono-TTF identique soit par liaison hydrogène ou par complexation. Cela formerait des dimères possédant une meilleure flexibilité, qui pourraient générer des structures colonnaires par électrocristallisation comme les dérivés bis-TTF (Figure 2.42). Là aussi il serait d'un grand intérêt d'étudier les propriétés de conductivité du matériau en fonction des propriétés dynamique des gyroscopes moléculaires.

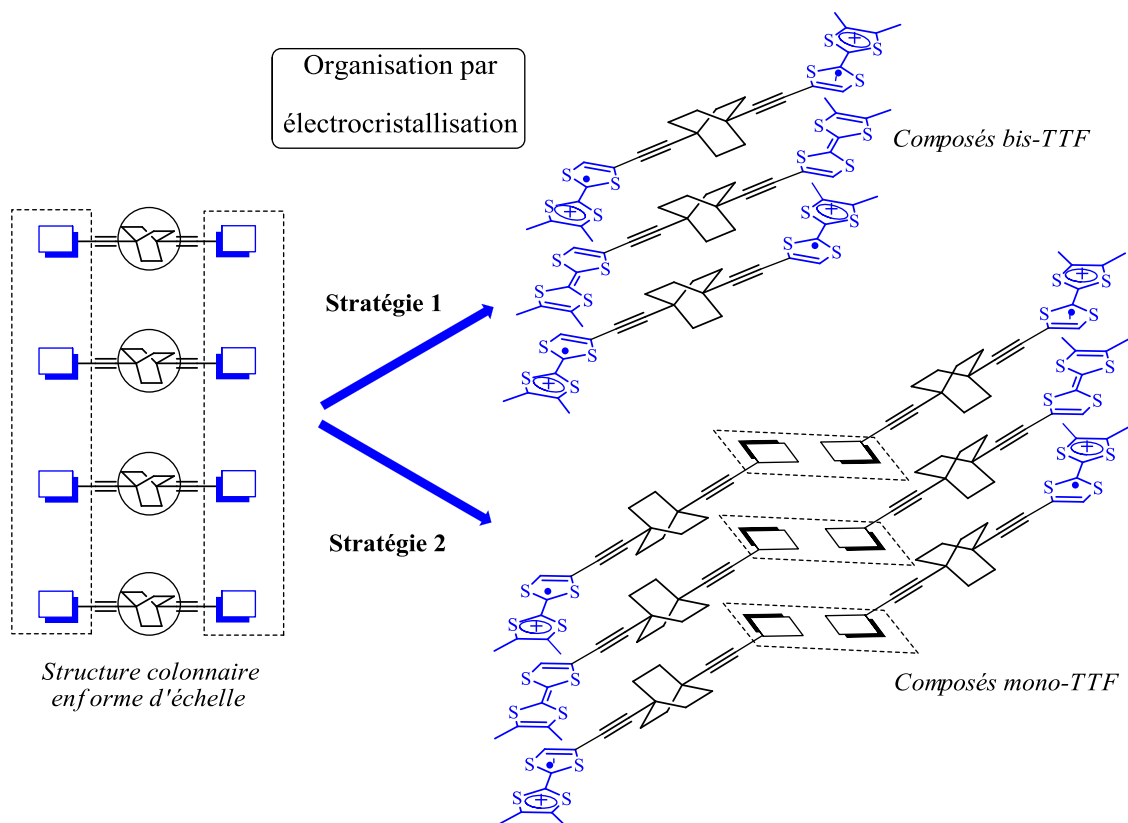


Figure 2.42. Modèle théorique des structures colonnaires à base de TTF et de gyroscopes moléculaires

Nous avons concentré nos efforts sur deux types de TTF : l'éthylènedithiotétrathiafulvalène (EDT-TTF) **42** et le 1,2-diméthyltétrathiafulvalène (*o*-DM-TTF) **39**. Le premier TTF présente l'intérêt de former des empilements plus réguliers à cause de l'interaction entre les soufres, en effet il a souvent été utilisé pour la réalisation de conducteurs moléculaires, mais il est plus difficile à synthétiser. Le deuxième ne présente pas un tel avantage mais la présence des méthyles apporte une meilleure solubilité à la molécule finale, en sachant que ce point est très important pour la réalisation de matériaux par la technique d'électrocrystallisation ; de plus sa synthèse^{40,41,42} est plus simple et bien maîtrisée par notre équipe, j'ai eu l'occasion d'en synthétiser plusieurs dizaines de grammes.

⁴⁰ Gerson, A. Lamprecht et M. Fourmigué, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1409-1414.

⁴¹ M. Fourmigué, F. C. Krebs, J. Larsen, *Synthesis*, **1993**, 509.

⁴² (a): A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis*, avril 1997, 407. (b): F. S. Gruzic, Jr., J. M. Russo, F. F. Torres, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1989**, 1068.

III.2.1. Stratégie 1 : structure colonnaire composée de sels de radicaux cations à base de bis-TTF dynamiques

Nous avons décidé d'utiliser la réaction de couplage de Sonogashira pour lier les deux unités TTF au 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane, pour cela il faut synthétiser les TTF mono-iodés : l'*o*-DM-TTF-I **40** et l'EDT-TTF-I **43** (Figure 2.43 et Figure 2.45). La synthèse de ces deux TTF a été réalisée par Cécile Mézière au laboratoire. La méthode la plus simple est de procéder à une iodation de l'*o*-DM-TTF et de l'EDT-TTF, comme c'est le cas pour le TTF⁴³, en effectuant au préalable une monolithiation suivie d'une attaque nucléophile sur un électrophile iodé. Si cette stratégie s'applique bien à l'*o*-DM-TTF **39** ce n'est pas le cas pour l'EDT-TTF **42**. Par conséquent nous avons dû utiliser une toute autre démarche synthétique que l'on détaillera dans la synthèse de l' (EDT-TTF)₂BCO **44**.

Synthèse de l' (*o*-DM-TTF)₂BCO **41**

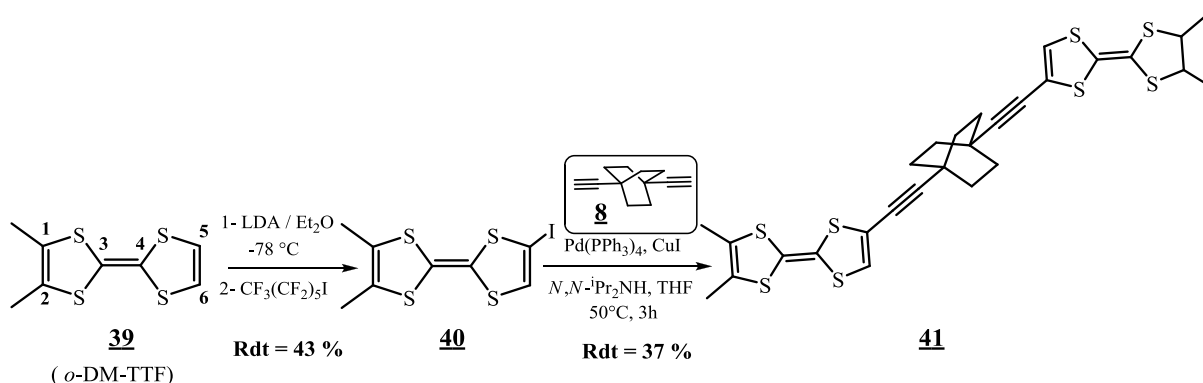


Figure 2.43. : Synthèse de l' (*o*-DM-TTF)₂BCO **41**

La synthèse de cette molécule symétrique à deux unités *o*-DM-TTF est obtenue après un couplage de Sonogashira entre le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** et l'*o*-DM-TTF-I **40** (Figure 2.43).

La première étape est consacrée à introduire un iode en position 5 de l'*o*-DM-TTF **39**. En règle générale, la iodation des TTF fonctionnalisés par des groupes électrodonneurs comme les dérivés soufrés ou alkyles s'effectue avec un rendement moyen car elle

⁴³ Y. -P. Zhao, L. -Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L. -P. Zhang, C. -H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 3632-3639.

s'accompagne d'une forte dégradation du TTF par oxydation en présence d'iode. C'est pourquoi la iodation du TTF se fait généralement par un agent iodant doux comme le 1-iodoperfluorohexane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$)⁴⁴. Le contrôle du nombre d'équivalents de LDA nous permet de former sélectivement le monolithien, un large excès de 1-iodoperfluorohexane permet d'augmenter l'avancement de la réaction. Le gyroscope moléculaire : 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** est greffé sur le TTF-monoiodé **40** par une réaction de couplage de Sonogashira en s'inspirant d'abord des conditions expérimentales de Y.-P. Zhao et C.-H. Tung⁴³, puis en les modifiant pour choisir finalement un milieu dilué dans le THF sans triéthylamine mais avec un faible excès de *N,N*-diisopropylamine, en chauffant. Toutefois, une température trop élevée et un temps réactionnel allongé participent à la dégradation du produit cible. Après plusieurs essais nous avons pu optimiser cette étape et obtenir le (*o*-DM-TTF)₂BCO **41** avec un rendement de 37%. Ce composé a pu être cristallisé sous forme de plaquettes rouges par évaporation lente dans le dichlorométhane. Nous avons pu en déterminer la structure cristalline en réalisant une expérience par diffraction des rayons X. Cette synthèse jouit de l'avantage de se faire à partir de l'*o*-DM-TTF **39** qui est disponible à l'échelle du gramme au laboratoire.

*Structure de de l'(*o*-DM-TTF)₂BCO **41***

L' (*o*-DM-TTF)₂BCO **41** cristallise dans le système triclinique P-1 et sa structure est représentée Figure 2.44.

⁴⁴ F. Giacalone, M A. Herranz, L. Grüter, M T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït et N. Martin, *Chem. Commun.*, **2007**, 4854-4856.

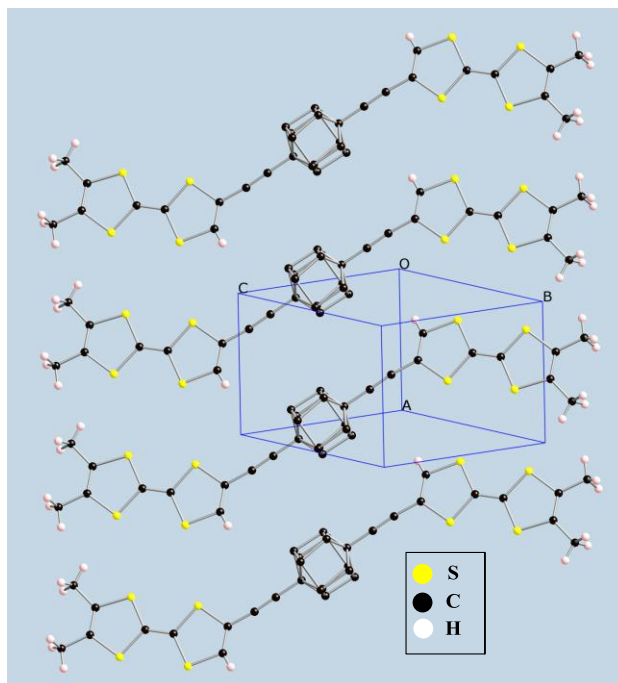


Figure 2.44. Représentation de la structure cristalline de l' (*o*-DM-TTF)₂BCO **41**

Le motif en ruban révélé ici dans le cristal de Me₂TTF-BCO-TTFMe₂ **41** permet d'anticiper la formation de doubles couches de radicaux cations au sein d'un sel. Ce double donneur **41** apparaît ainsi comme le précurseur attendu pour la construction de métaux et supraconducteurs, offrant l'opportunité de moduler la stœchiométrie⁴⁵ et le compte d'électrons⁴⁵ et, par là, le remplissage de bande^{45,46}, tout en introduisant une fonctionnalité dynamique capable de moduler la réponse diélectrique de l'environnement, affectant ainsi son interaction avec les porteurs au sein de la double couche conductrice.

Synthèse de l' (EDT-TTF)₂BCO 44

Par contre la synthèse de l' (EDT-TTF)₂BCO **44** représente un challenge plus important que nous avons tenté de relever néanmoins. La synthèse de cette cible moléculaire n'a pu aboutir par défaut d'EDT-TTF-I **43**. En effet, cette stratégie se heurte à la difficulté de synthèse de ce précurseur mono-iodé (Figure 2.45).

⁴⁵ (a): T. Mori, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4947-4969 ; (b): S. Perruchas, K. Boubekeur, E. Canadell, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3335-3348.

⁴⁶ T. Giamarchi, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5037-5055.

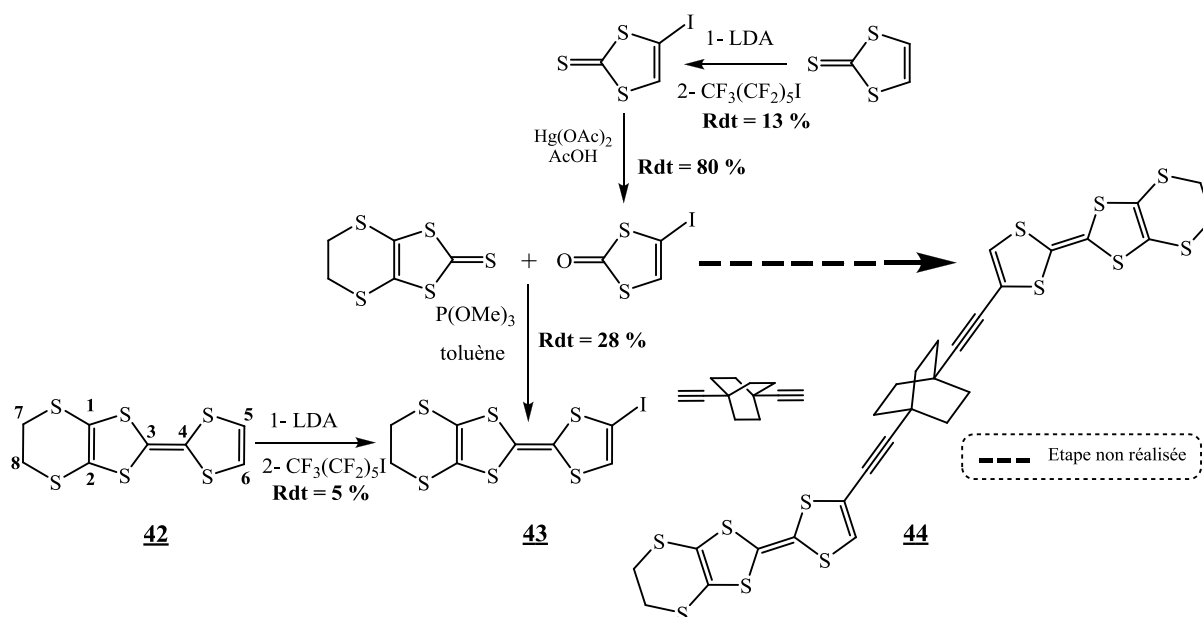


Figure 2.45. : Synthèse de l' (EDT-TTF)₂BCO **44**

La méthode la plus directe consiste à ioder directement l'EDT-TTF **42** au niveau de la position 5 comme pour la synthèse de l'*o*-DM-TTF-I **40**. Elle a été utilisée par U. Kux et M. Iyoda⁴⁷ en vue d'obtenir l'EDT-TTF monoiodé **43** avec un très bon rendement (94 %). Cependant après plusieurs essais consistant à reproduire leur protocole expérimental, nous ne sommes pas parvenus à synthétiser cette même cible moléculaire avec un rendement satisfaisant. C'est pourquoi nous avons décidé de construire le TTF mono-iodé **43** par un hétérocouplage « thione – one » entre l'éthylènedithio-2-thioxo-1,3-dithiole porteur du groupe EDT et la 4-iodo-2-oxo-1,3-dithiole porteur de l'iode, partie possédant l'iode, comme il est décrit dans les protocoles expérimentaux consignés dans la thèse de Benoît Domercq⁴⁸. Ceci constitue la première difficulté car le produit dissymétrique voulu est souvent obtenu avec un faible rendement. Par conséquent nous obtenons l'EDT-TTF-I **43** avec un faible rendement. Une autre étape limitante est la synthèse de la thione mono-iodée qui se fait avec un rendement peu élevé. De plus, il s'agit d'une étape difficile à réaliser. L'ensemble de ces difficultés explique la faible quantité d'EDT-TTF-I **43** que nous avons pu obtenir. Ainsi nous n'avons pas pu réaliser suffisamment d'essais pour explorer les conditions de couplage de

⁴⁷ U. Kux, H. Suzuki, S. Sasaki et M. Iyoda, *Chemistry Letters*, **1995**, 24(3), 183.

⁴⁸ Thèse de Benoît Domercq, soutenue le 23 septembre 1999 « De la molécule au solide : synthèse, structures, études théoriques de complexes dithiolène. Magnétisme de basse dimensionnalité et limitation optique »

Sonogashira entre le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** et l'EDT-TTF-I **43**. Ceci ne nous a pas permis de synthétiser l' (EDT-TTF)₂BCO **44**.

*Electrocristallisation du (o-DM-TTF)₂BCO **41***

En collaboration avec Cécile Mézière, nous avons électrocristallisé l' (o-DM-TTF)₂BCO **41** qui possède le motif dynamique 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Après plusieurs essais, en explorant de nombreuses conditions expérimentales de température et de concentration des espèces, mais aussi en utilisant différents anions, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des cristaux suffisamment gros pour réaliser une expérience par diffraction des rayons X en vue de connaître la structure du sel d'ions radical. Toutefois cela nous incite à poursuivre nos efforts pour améliorer les conditions d'électrocristallisation afin d'augmenter la taille des cristaux. D'autre part, l'expérience nous montre qu'il est plus difficile de construire un matériau issu de l'électrocristallisation à partir d'une molécule possédant deux unités TTF plutôt qu'une seule. Par conséquent nous nous sommes orientés vers la deuxième stratégie qui implique la synthèse des composés mono-TTF dynamiques.

III.2.2. Stratégie 2 : structure colonnaire composée de sels de radicaux cations de dérivés mono-TTF dynamiques fonctionnalisés

Dans l'élaboration de matériaux à partir des sels d'ions radical à valence mixte, il est toujours d'un grand intérêt de manipuler la dimensionnalité structurale et électronique du système. Plusieurs méthodes ont été développées. L'une vise à établir un lien covalent entre deux unités TTF, par exemple par un dérivé acétylénique, ce qui est le cas de notre composé (o-DM-TTF)₂BCO **41**, ou encore en installant une chaîne propane-1,3-dithiol (HS-(CH₂)₃-SH). Les liens espaceurs covalents sont nombreux et leur nature influe sur la rigidité du système. Les deux autres voies que nous avons choisies consistent soit à fonctionnaliser le TTF avec des fonctions alcool, acide carboxylique ou encore amide qui peuvent réaliser des interactions de type liaison hydrogène entre elles, liant ainsi deux unités TTF⁴⁹, soit à

⁴⁹ M. Fourmigué et P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5379-5418.

fonctionnaliser le TTF avec une fonction pyridine qui pourrait se complexer à un cation métallique. On formerait ainsi des dimères de TTF reliés entre eux par un centre métallique (Figure 2.46).

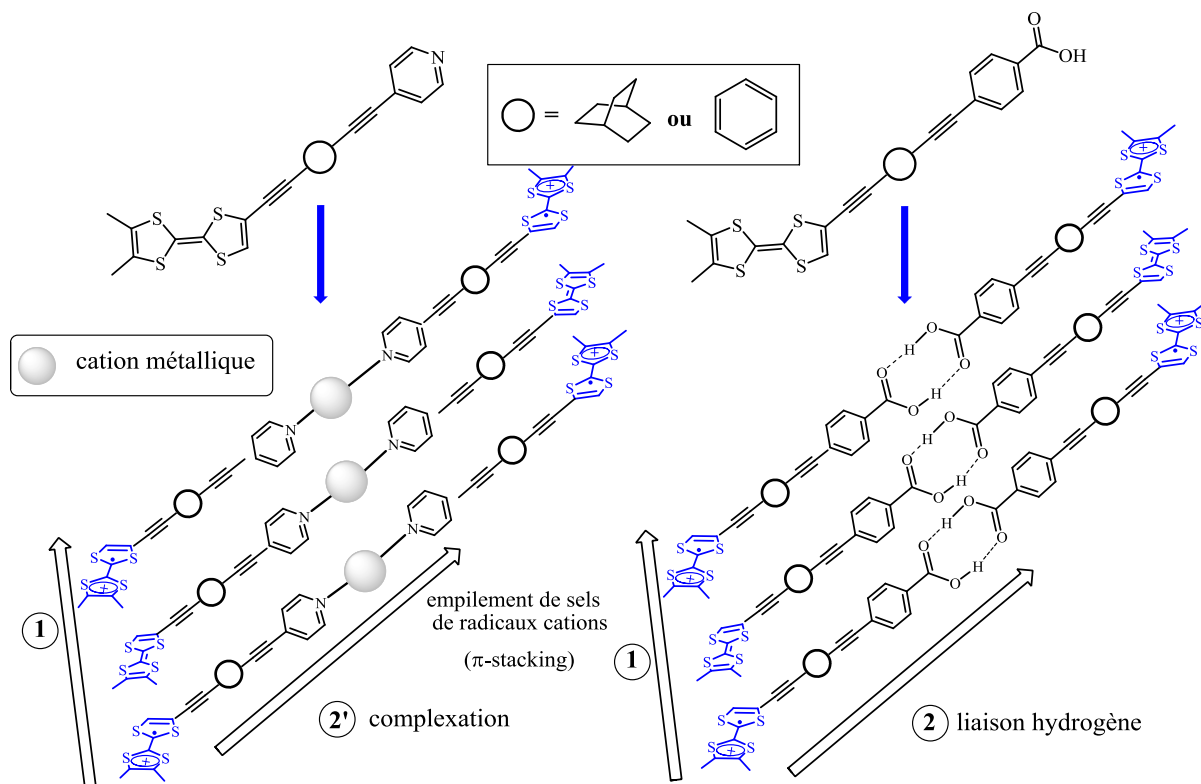


Figure 2.46. : Modèle théorique d'organisation des mono-TTF assemblés sous forme de dimères et électrocristallisés en sel de radicaux cations

La fonctionnalisation du TTF par la pyridine, brefs rappels bibliographiques

Dans la littérature⁵⁰ il existe de nombreux exemples de ligands à base de TTF qui possèdent un groupe terminal possédant des atomes d'azote, de soufre ou encore de phosphore par lequel il se complexe à différents métaux (Fe, Ru, Os, ...). Nous nous sommes intéressés aux dérivés azotés comme site de complexation qui sont dans la majorité les fonctions terpyridine⁵¹, bipyridine⁵² ou pyridine⁴³.

⁵⁰ D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué et N. Avarvari, *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 1398-1438.

⁵¹ Q. Wang, P. Day, J. P. Griffiths, H. Nie, J. D. Wallis, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1790.

⁵² (a): S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau et N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4461. (b): M. Chahma, X. S. Wang, A. van des Est, M. Pilkington, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2750.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

Ce qui diffère est la nature de l'espaceur (*en bleu*, (Tableau 2.4)) qui lie la pyridine, site de complexation, au TTF. On distingue notamment le cas où la pyridine est directement connectée au TTF⁵³ soit par une liaison C – S⁵⁴ soit par une triple liaison⁴³ ou par une double liaison⁵⁵, soit par une fonction amide⁵⁶.

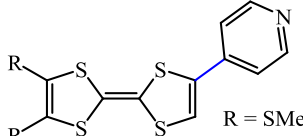
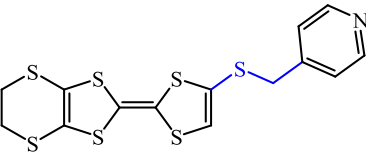
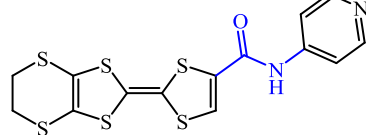
		TTF mono-pyridine	Complexe
Réf. :53	<u>T1</u>		[Cu(acac) ₂ (<u>T1</u>) ₂]
Réf. :54	<u>T2</u>		[Mn(μ-Cl)Cl(<u>T2</u>)(MeOH)] _n
Réf. :56	<u>T3</u>		[Pd(dppp)(<u>T3</u>) ₂] ²⁺

Tableau 2.4. : Exemple de TTF mono-pyridine utilisés pour former des complexes

Des complexes ont été obtenus à partir de TTF mono-pyridine, nous pouvons citer la synthèse du complexe [Cu(acac)₂(**T1**)₂]⁵³ (Figure 2.47) caractérisé par la formation de chaînes 1D polymériques dans la structure cristalline, où les TTF s'assemblent en dimères avec de fortes interaction S...S.

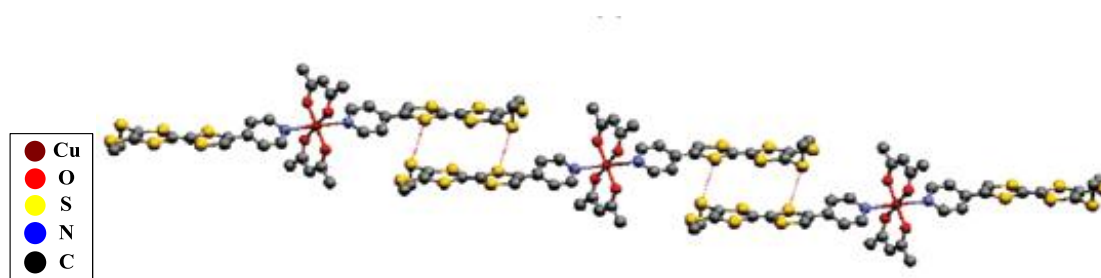


Figure 2.47. : Formation de chaînes 1D polymériques dans la structure [Cu(acac)₂(**T1**)₂] (Réf. 53)

L'exemple du complexe [Mn(μ-Cl)Cl(**T2**)(MeOH)]_n⁵⁴, révèle la présence de chaînes 1D polymériques, où les TTF s'organisent de façon quasi-colonnaire, même si les deux unités

⁵³ Q. -Y. Zhu, Y. Liu, W. Lu, Y. Zhang, G. -Q. Bian, G. -Y. Niu et J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46(24), 10065.

⁵⁴ C. Jia, S. -X. Liu, C. Ambrus, A. Neels, G. Labat, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(8), 3152.

⁵⁵ H. Xue, X. -J. Tang, L. -Z. Wu, L. -P. Zhang et C. -H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9727-9734.

⁵⁶ T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3697.

de TTF, de part et d'autre du complexe de manganèse, ne se trouvent pas dans le même plan (Figure 2.48).

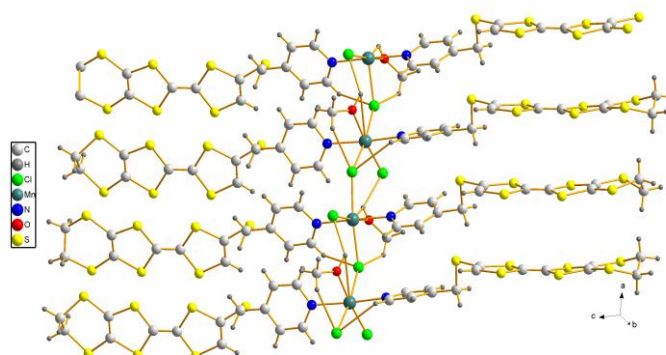


Figure 2.48. : Formation de chaînes polymériques dans la structure du $[\text{Mn}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{T2})(\text{MeOH})]_n$ (Réf. 54)

Notre intention est de remplacer cet espaceur par un gyroscope moléculaire que ce soit en première intention par le 1,4-diéthynylbenzène ou par la suite par le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Il sera ainsi relié par une extrémité au TTF et de l'autre à la fonction pyridine impliquée dans la complexation au centre métallique.

La synthèse des mono-TTF dynamiques

La stratégie mise en œuvre vise à greffer un gyroscope moléculaire sur l'*o*-DM-TTF-I **40**. Ce rotor moléculaire est constitué soit du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane ou du 1,4-biséthynylbenzène. Dans les deux cas, il s'agit d'une molécule dissymétrique portant à l'une de ses extrémités un groupe organisant, dans notre cas la fonction acide carboxylique ou la fonction pyridine, et de l'autre la triple liaison sans aucun substituant. C'est au niveau de cette position que l'on greffe le gyroscope à l'*o*-DM-TTF.

Synthèse de mono-TTF dynamique à base de 1,4-diéthynylbenzène

Il s'agit ici en premier lieu de synthétiser les gyroscopes moléculaires dissymétriques possédant à l'une de leur extrémité la pyridine ou le groupe acide *p*-benzoïque en utilisant la méthode de dissymétrisation expliquée dans le chapitre 1, Partie B, à partir du synthon commun dissymétrique le Ph(H-TMS) **9** (Figure 2.49).

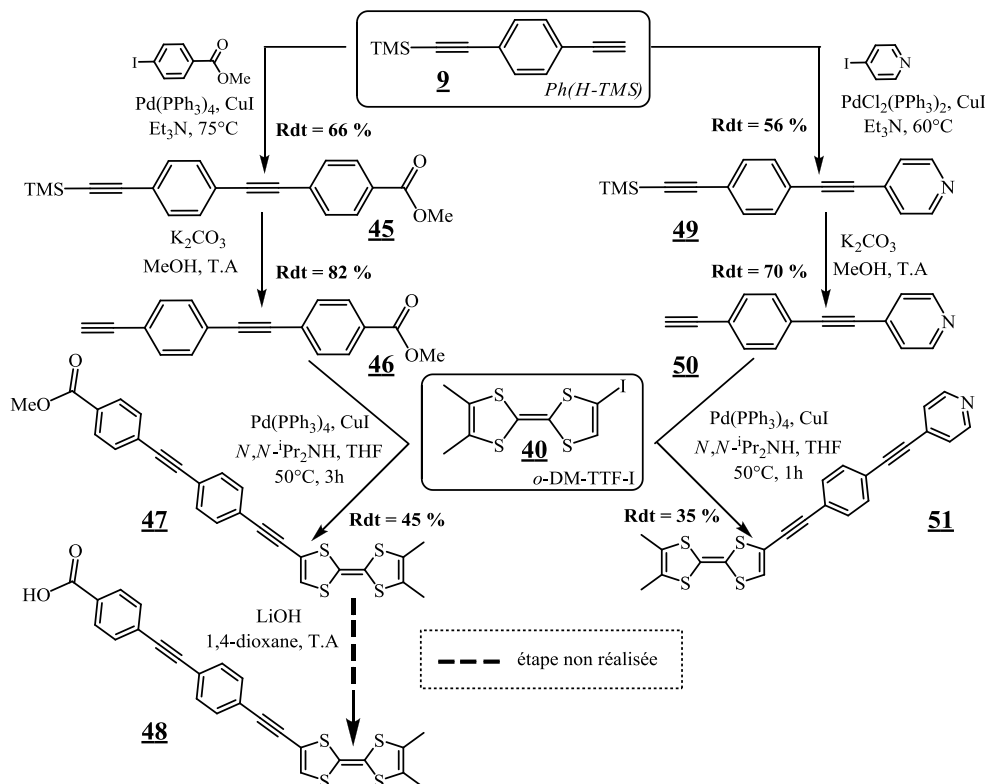


Figure 2.49. : Synthèse des mono-TTF dynamiques fonctionnalisés par une fonction pyridine **51** et une fonction acide carboxylique **48** à base du rotor 1,4-diéthynylbenzène

En s'inspirant d'exemples de la littérature⁴³, les fonctions pyridine et *p*-méthylbenzoate sont introduites sur le synthon dissymétrique Ph(H-TMS) **9** par une réaction de couplage de Sonogashira pour générer respectivement, après une étape de déprotection du groupe silylé, les rotors **46** et **50** qui seront chacun greffés sur l'*o*-DM-TTF-I **40** par une réaction de Sonogashira. Ainsi les deux mono-TTF dynamiques, l'un porteur de la fonction ester méthylique **47** et l'autre de la fonction pyridine **51**, sont obtenus avec des rendements moyens. Dans le cas du mono-TTF **48**, porteur de la fonction acide carboxylique, il nous reste à réaliser l'étape de saponification de l'ester que nous prévoyons d'effectuer très prochainement (Figure 2.49).

Nous n'avons pas encore procédé aux essais électrocristallisation des mono-TTF dynamiques, car nous venons juste d'explorer leur synthèse au laboratoire. Avant cette étape il faudrait d'une part finaliser la synthèse du mono-TTF porteur de la fonction acide carboxylique **48** ; procéder à des tests de complexation du mono-TTF-pyridine **51** mais aussi re-synthétiser ces cibles moléculaires en vue d'en accumuler une plus grande quantité.

Lorsque nous aurons validé cette stratégie d'organisation des mono-TTF dynamiques et optimisé les conditions expérimentales d'électrocristallisation, nous envisageons de synthétiser ces mêmes TTF mais avec le gyroscope moléculaire 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane d'autant plus que nous avons à notre disposition les synthons dissymétriques avec le motif BCO pour pouvoir poursuivre un tel projet.

III.3. Solides bimoléculaires organisés par liaison hydrogène.

Le groupe de MacGillivray³⁹ a développé des échelles supramoléculaires multi-composants purement organiques (Figures 2.50 et 2.51), où la cohésion de l'ensemble est assurée à la fois par des liaisons hydrogène et des interactions π - π des fonctions pyridine. Le 3-aminophénole (**3-AP**) est l'outil principal utilisé pour diriger l'auto-assemblage, les fonctions aniline et phénole qu'il porte formant un réseau de liaisons hydrogènes qui à la fois construit les montants de l'échelle et dirige l'empilement des espaceurs di-pyridine, les disposant comme les barreaux. Quant aux échelles, elles s'arrangent entre elle par des interactions du type C-H... π entre les groupes **3-AP** de l'une et les fonctions pyridine d'une autre (Figure 2.50).

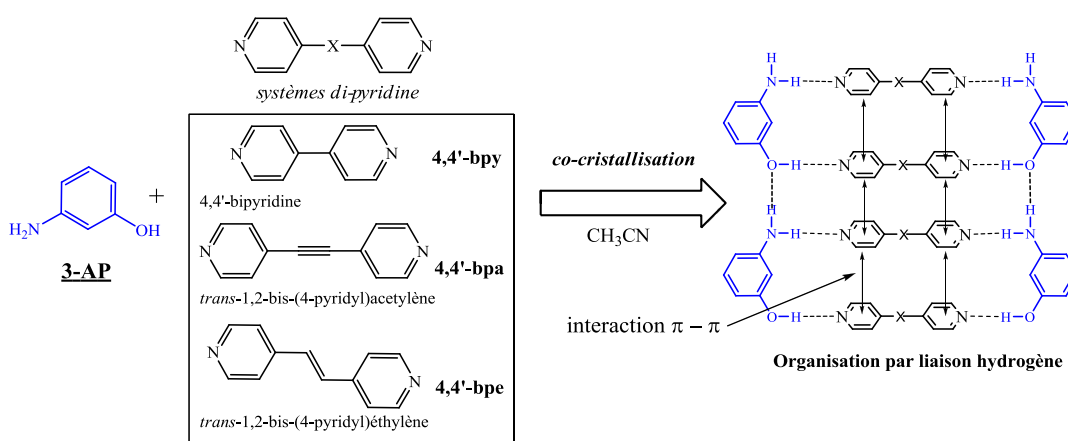


Figure 2.50. : Liste des systèmes di-pyridine utilisés pour l'élaboration de structure en « forme d'échelle » (Réf. 39)

L'empilement face à face des systèmes π des pyridine est provoqué par le rapprochement des espaceurs linéaires pontants di-pyridine, assuré par les liaisons hydrogène (O-H...N et N-H...N) établies entre les pyridine, groupe accepteur de liaison hydrogène et

les fonctions phénole et aniline du **3-AP**, groupes donneurs de liaisons hydrogène. Les **3-AP** forment une chaîne supramoléculaire par interactions de type liaison hydrogène (N–H···O) entre les fonctions phénole et aniline de groupes adjacents, formant les montants de l'échelle. L'ensemble aboutit à la construction d'un matériau 1D. La topologie de l'assemblage dépend à la fois de la longueur des ligands di-pyridine et de l'angle d'inclinaison des plans des systèmes pyridine dans l'empilement (Figure 2.50).

Ces systèmes sont obtenus par co-cristallisation dans l'acétonitrile de quantités stoechiométriques de 3-aminophénole (**3-AP**) et de l'espaceur di-pyridine. Les cristaux se forment après une évaporation lente et les structures sont obtenues en réalisant une expérience de diffraction des rayons X sur mono-cristal, ce qui confirme le modèle de « l'échelle supramoléculaire » (Figure 2.51).

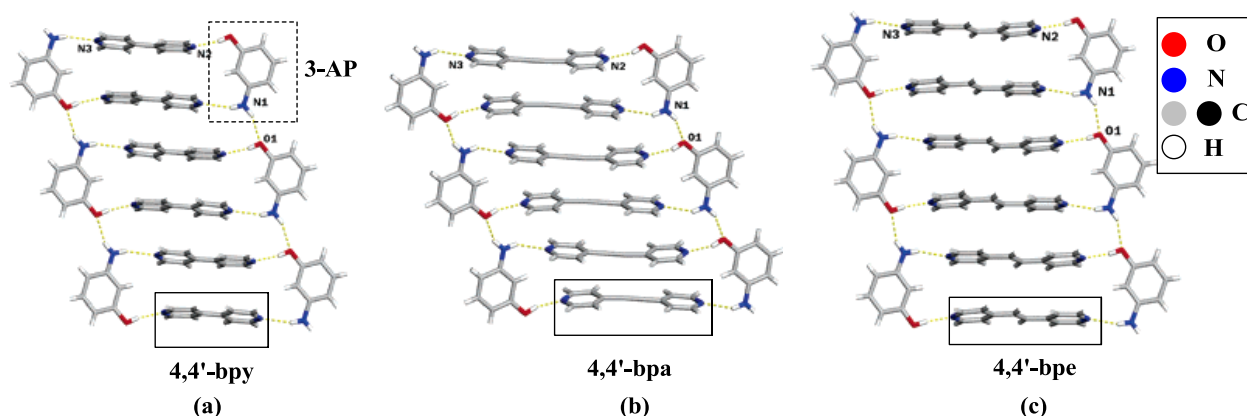


Figure 2.51 : (a): structure issue de la co-cristallisation de 1 éq. de 4,4'-bpy et 1 éq. de 3-AP ; (b): structure issue de la co-cristallisation de 1 éq. de 4,4'-bpa et 1 éq. de 3-AP ; (c): structure issue de la co-cristallisation de 1 éq. de 4,4'-bpe et 1 éq. de 3-AP 5 (Réf. 39).

En s'inspirant de ces travaux, nous avons cherché à construire une échelle supramoléculaire entre le 3-aminophénole **3-AP** et notre espaceur di-pyridine dynamique **13** : le BCO(Py)₂ (Figure 2.52) dont la synthèse est expliquée dans le Chapitre 2, partie B. On note que la longueur de ce gyroscope moléculaire est bien plus importante que celle des composés utilisés par MacGillivray ; de plus il présente un encombrement additionnel au

niveau de la partie centrale, constituée par le bicyclo[2,2,2]octane. Ces différences peuvent modifier la topologie de l'objet supramoléculaire final.

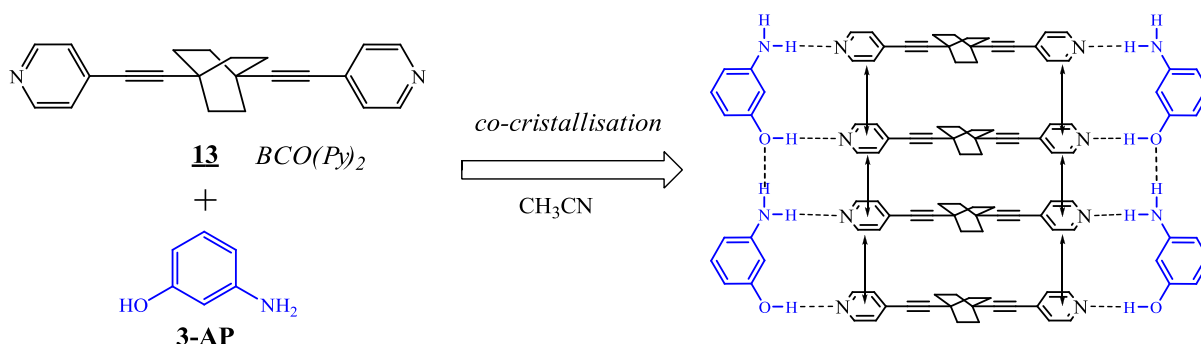


Figure 2.52. : Modèle théorique de la structure en « forme d'échelle » attendue suite à la co-cristallisation du BCO(Py)₂ **13** avec le 3-AP.

La co-cristallisation 1:1 de notre système di-pyridine dynamique **13** BCO(Py)₂ et le 3-aminophénole **3-AP** dans l'acétonitrile (CH₃CN) délivre de beaux cristaux incolores après évaporation lente. La structure de ce système **MC-9** a été déterminée en réalisant une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal (Figure 2.53).

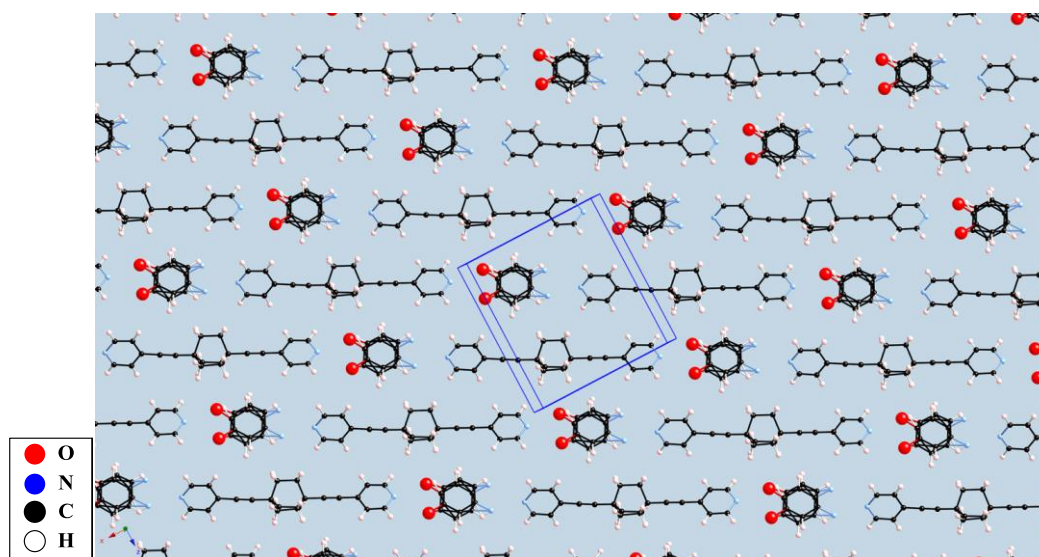


Figure 2.53. : Représentation de la structure cristalline du système cristallin **MC-9** obtenu de la co-cristallisation du BCO(Py)₂ **13** et du **3-AP** pour le ratio 1:1

La structure montre que si l'assemblage est bien construit par les liaisons hydrogène N–H...N et O–H...N anticipées, il ne conduit pas à une structure en échelle mais plutôt à des

plans de chaînes moléculaires. Notons le désordre de position de l'aminophénol sur son site. Cette topologie conduit à penser que la modulation du champ électrique le long de l'axe commun des gyroscopes peut être corrélée à celle de la polarité de la liaison O–H···N, comme décrit sur la Figure 2.54. Un couplage de nature à moduler la réponse diélectrique, en particulier ferroélectrique⁵⁷, du système.

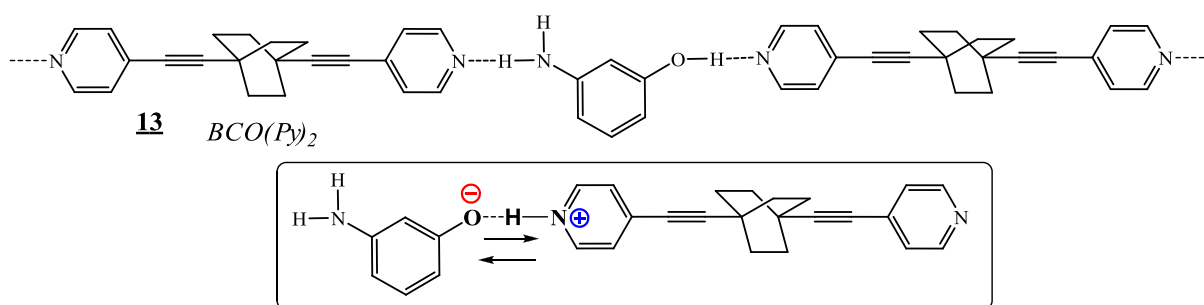


Figure 2.54. : Représentation de la polarisabilité de la liaison O–H···N entre le **3-AP** et le BCO(Py)₂ **13** au sein d'une chaîne moléculaire

Nous ne sommes pas parvenus à construire une structure en « forme d'échelle » avec notre ligand dipyridine BCO(Py)₂ **13**, mais nous avons organisé notre gyroscope sous forme de chaînes moléculaires, ce qui se révèle au final d'un grand intérêt pour nos études d'optique non linéaire (ONL). En effet, il est toujours plus facile d'étudier, pour comprendre leur interaction avec la lumière, un matériau unidirectionnel au sein duquel tous les gyroscopes sont alignés dans le cristal.

⁵⁷ S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, A Supramolecular Ferroelectric Realized by Collective Proton Transfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3497–3501.

Partie B : Architectures MOF covalentes organisées par coordination autour de cations métalliques

I. Introduction sur les MOFs (Métal Organic Framework)

Le développement du domaine des polymères de coordination ou des réseaux de coordination métal-organiques (MOCNs), des polymères de coordination poreux (PCPs) ou des metal organic frameworks (MOFs) connaît un très grand engouement aujourd'hui motivé par l'opportunité de créer des solides moléculaires organisés et robustes. Christoph Janiak⁵⁸ définit le polymère de coordination comme un composé constitué de métaux et de ligands qui s'étend à l'infini dans une, deux ou trois directions de l'espace. Ces composés souffrent souvent d'un manque de solubilité et possèdent une forme prédéfinie. Cela pose des difficultés pour les utiliser sous forme de films minces ou de fibres à la différence des polymères organiques ou organométalliques. Leur synthèse repose sur l'utilisation de la complexation. Par ailleurs, ces matériaux à la frontière entre l'organique et l'inorganique sont souvent multifonctionnels car ils profitent à la fois des propriétés physiques du métal et du ligand organique, ce qui leur donne une importance toute particulière dans de nombreux domaines d'investigation comme le stockage de gaz⁵⁹, la catalyse⁶⁰, la chiralité⁶¹, la conductivité⁶², la luminescence (LEDs)⁶³, le magnétisme⁶⁴, l'étude des transitions de spin⁶⁵ ou encore l'optique non linéaire (ONL)⁶⁶.

La possibilité de moduler la géométrie de l'assemblage selon le choix du ligand ou du métal que l'on utilise fait du MOF un objet adéquat pour la mise en œuvre d'approches d'ingénierie cristalline. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser de tels systèmes métal-

⁵⁸ C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781-2804.

⁵⁹ M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M O'Keeffe, O. M. Yaghi, *science*, **2002**, 295, 469-472

⁶⁰ U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626.

⁶¹ C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1431.

⁶² (a): H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2574. (b): A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2649.

⁶³ Y. -B. Dong, G. -X. Jin, M. D. Smith, R. -Q. Huang, B. Tang et H. -C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4909.

⁶⁴ (a): C. -T. Chen et K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 128, 293. (b) : O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.

⁶⁵ M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1-6.

⁶⁶ M. J. Rossieinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 15-30.

organiques cristallins. En effet, notre objectif reste d'édifier un empilement de gyroscopes ordonné, robuste dans une structure cristalline de compacité moyenne pour que les rotors puissent tourner de façon concertée, avec un alignement des molécules dynamiques. Toutefois, avant de commencer une telle entreprise, nous devons d'abord connaître quels sont les pré-requis pour construire un MOF, puis sélectionner dans la littérature les modes d'organisation sur lesquels nous portons un intérêt tout particulier pour répondre à nos objectifs.

Le choix de la structure est indissociable du ligand utilisé dans l'auto-assemblage, sa nature influe sur sa géométrie, et surtout il peut modifier de façon considérable ses propriétés physicochimiques. Ainsi en première intention il est préférable de sélectionner une fonctionnalité qui est la plus utilisée dans la construction des MOFs. La revue de Peter J. Steel⁶⁷ qui explique en six leçons comment construire des architectures supramoléculaires multimétalliques, donne de nombreuses pistes à notre recherche parce qu'il axe sa méthodologie sur l'importance de la nature du ligand. Nous apprenons que les hétérocycles azotés comme la pyridine, la pyrazine, la quinoline, le pyrazole, l'imidazole ou encore le 1,2,5-triazole sont très utilisés comme ligands dans la complexation avec les métaux^{68,69}. Ceci s'explique par la propriété de l'azote à former une liaison de coordination stable avec le métal. La nature de l'hétérocycle azoté influe sur la facilité à former le complexe, mesurée par la constante de complexation (K_c). Il en résulte que la pyridine reste la fonction la plus utilisée en complexation et c'est pourquoi nous l'avons choisie pour fonctionnaliser nos gyroscopes moléculaires en vue de les utiliser comme ligand pontant dans des réseaux supramoléculaires organiques-inorganiques. Ainsi cela nous a amené à synthétiser des composés di-pyridine possédant en son centre une fonction dynamique : le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane, et à ses extrémités deux sites de complexation. Toutefois, nous avons aussi fonctionnalisé nos ligands dynamiques avec des fonctions acide carboxylique en vue de construire des PCPs, ce projet sera traité à la fin de cette partie.

Après avoir construit nos ligands dynamiques, nous pouvons commencer notre approche d'ingénierie cristalline en recherchant les structures en adéquation avec nos objectifs d'architectures organisées autour de cations métalliques. Pour cela nous nous sommes

⁶⁷ P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 243-250.

⁶⁸ P. J. Steel, a survey: *Aromatic nitrogen heterocycles as bridging ligands*, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 106, 227-265.

⁶⁹ E. C. Constable, P. J. Steel, a survey: *N,N'-Chelating biheteroaromatic ligands*, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 93, 205-223.

intéressés à des MOFs utilisant des ligands similaires aux nôtres comme la pyrazine, la 4,4'-bipyridine ou d'autres ligands di-pyridine linéaires pontants.

Il existe de nombreux exemples d'assemblages supramoléculaires utilisant des ligands di-pyridine linéaires pontants comme la pyrazine ou la 4,4'-bipyridine. Ces architectures peuvent prendre la forme de polymères de coordination 1D tels que des chaînes moléculaires, des coins moléculaires⁷⁰, des polygones 2D tels que des carrés^{71,72} des triangles⁷³, des rectangles⁷⁴ et des hexagones⁷⁵ ou encore des polyèdres 3D comme les PCPs tels que les cages moléculaires de Fujita⁷⁶. Ces édifices trouvent de nombreuses applications comme celle des éponges moléculaires utilisées pour piéger des gaz ou des molécules hôtes comme des molécules de solvant.

Dans le temps imparti, nous nous sommes employés à réaliser des polygones 2D, principalement le carré, et les polyèdres 3D, car ces architectures répondent aux différents critères que nous sommes fixés dans l'organisation de nos gyroscopes moléculaires. Nous avons toujours à l'esprit des modèles d'architectures idéales que nous avons représentées en Figure 2.55.

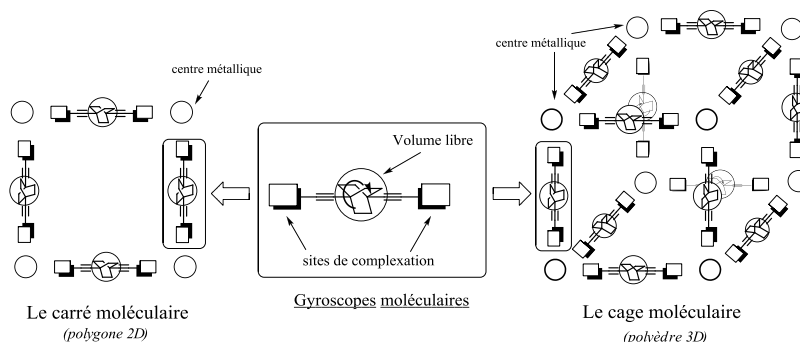


Figure 2.55. : Modèles d'architectures organisées autour de cations métalliques.

⁷⁰ J.-Y. Balandier, M. Chas, P. I. Dron, S. Goeb, D. Canevet, A. Belyasmine, M. Allain et M. Sallé, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1589-1599.

⁷¹ F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 759-771.

⁷² P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito et A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(23), 6273-6283.

⁷³ Y. K. Kryschenko, S. R. Seidel, A. M. Arif et P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(17), 5193-5198.

⁷⁴ (a): Yue, N. L. S.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R., *J. Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1125-1131. (b): Addicott, C.; Oesterling, I.; Yamamoto, T.; Muellen, K.; Stang, P. J., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 797-801. (c): C. J. Khuehl, C. L. Mayne, A. M. Arif, P. J. Stang, *Org. Lett.*, **2000**, 2(23), 3727-3729.

⁷⁵ K. Kumazawa, Y. Yamanoi, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5936-5940.

⁷⁶ (a): T. Sawada, M. Yoshizawa, S. Sato et M. Fujita., *Nature Chemistry*, **2009**. (b): M. Yoshizawa et M. Fujita, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77(7), 1107-1112.

Le carré moléculaire ou la cage moléculaires, où les gyroscopes formeraient les arêtes des édifices 2D et 3D sont des architectures très recherchés car l'intérêt de réaliser de tels objets est de pouvoir protéger le mouvement du rotor et ainsi de l'émuler, jouant ainsi le rôle de bouclier face à la gêne des molécules environnantes. La construction de ces édifices, pilotée par les métaux et les ligands fonctionnalisés, permet de construire une cage rapidement et évite le lourd effort synthétique que demanderait la synthèse multi-étape d'une capsule moléculaire⁷⁷. La présence de nombreuses cavités au sein de l'objet témoigne d'une architecture dite ouverte, caractéristique de structures de faible compacité, ce qui est favorable à l'installation d'un mouvement dans le solide. Toutefois, l'existence de cavités trop grandes pourrait être au contraire un frein à la rotation des gyroscopes, car ils seraient gênés par les molécules de solvant qui s'y logeraient.

I.1. Les polygones supramoléculaires 2D

La construction de ces objets moléculaires 2D est conduite à partir de complexes métalliques et de ligands organiques qui sont pour la plupart des composés di-pyridine linéaires pontants, une grande diversité de matériaux aux propriétés originales peut être obtenue en assemblant toute une gamme diversifiée de cations métalliques avec des ligands aux natures variées comme ceux à base de TTF⁷⁰ ou de carboranes⁷⁸. Une première manifestation est la forme du polygone synthétisé, qui dépend directement de la géométrie du ligand et du nœud métallique (Figure 2.56).

⁷⁷ T. C. Bedard, J. Moore, "Design and synthesis of a "molecularturnstile". *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(43), 10662-10671

⁷⁸ H. Jude, H. Disteldorf, S. Fischer, T. Wedge, A. M. Hawkridge, A. M. Arif, M. F. Hawthorne, D. C. Muddiman et P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(34), 12131-12139.

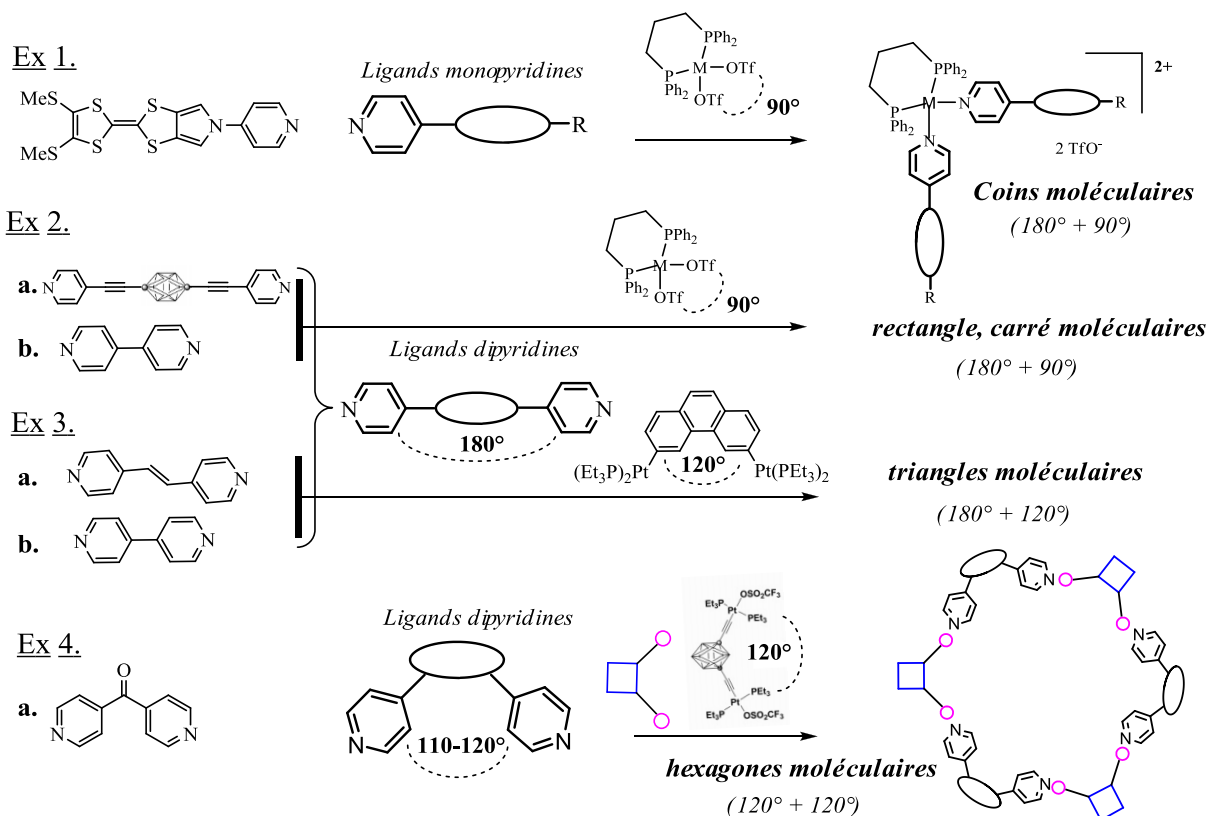


Figure 2.56. : Exemples de polyèdres 2D obtenus par l'association d'un complexe métallique et de ligands mono- ou di-pyridine. Ex 1. : (Réf. 70), Ex 2. : a. (Réf. 78), b. (Réf. 72), Ex 3. : a,b. (Réf. 73), Ex 4. : a. (Réf. 78).

Nous avons cherché à tester et mettre en situation nos ligands dynamiques originaux en choisissant des cibles s'inspirant des travaux de Peter J. Stang⁷⁸. La synthèse de polygones 2D que ce soit pour construire un triangle, un rectangle ou un carré consiste toujours à mélanger en quantité équimolaire le ligand di-pyridine (L) et le complexe métallique (M) (Pt(dppp)(OTf)₂ et Pd(dppp)(OTf)₂) directement dans un solvant deutéré (DMSO-d₆, ACN-d₃, etc ...) afin de suivre la complexation par RMN ¹H et ³¹P. La spectrométrie de masse par ionisation électrospray (ESI) est généralement utilisée pour caractériser le polygone moléculaire formé. Cependant, au travers des différents travaux rapportés dans la littérature, on remarque qu'il est difficile d'obtenir des cristaux de tels systèmes.

La synthèse de coins moléculaires ou de carrés moléculaires constitue une première étape dans notre approche d'ingénierie cristalline car elle représente un moyen pour tester et évaluer nos ligands mono- ou di-pyridine dynamiques. Toutefois, nous sommes plus intéressés par les objets moléculaires cristallins de plus grande dimensionnalité et de plus haute symétrie, à l'image de la cage moléculaire, pour lesquels on pourrait coupler les

propriétés dynamiques de nos ligands avec les propriétés de magnétisme ou de transition de spin des métaux installés dans un polymère de coordination poreux cristallin.

I.2. Construction de polymères de coordination poreux multifonctionnels (PCPs)

Les polymères de coordination poreux (PCPs)⁷⁹, développés depuis une dizaine d'années, sont de bons candidats pour l'objectif que nous nous sommes fixés. Il existe dans la littérature de nombreuses structures cristallines de PCPs, plus souvent obtenues par diffraction de poudre cristallines qu'à partir de monocristaux. Ces systèmes apparaissent plus maniables et plus flexibles que les systèmes inorganiques et leurs structures sont de faibles compacité. Tout ceci les rend très intéressants pour l'installation de la propriété dynamique dans ces solides. Les travaux de S. Horike et S. Kitagawa⁸⁰ viennent confirmer ces propos en reportant la synthèse d'un PCP, le $\{[\text{CdNa}(2\text{-stp})(\text{Pyz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (2-stp : 2-sulfoterephthalate, Pyz : pyrazine) dans lequel les unités pyrazines, constituant les piliers de la structure, sont mobiles à température ambiante au sein du solide. Notons aussi les travaux de A. Comotti et P. Sozzani⁸¹ concernant la synthèse de PMOs (Periodic Mesoporous Organosilicas) pour lesquels la mobilité des rotors *p*-phénylène à l'intérieur des canaux moléculaires est confirmée par les études RMN du solide dynamique en température.

D'autre part, la structure poreuse renforce la particularité de ces matériaux qui trouvent ainsi de nombreuses applications notamment pour le stockage et la séparation de gaz ou encore dans la catalyse hétérogène. A coté de cela, de nombreux projets se sont multipliés, qui visent à contrôler la taille et la forme des pores du PCP pour pouvoir accepter spécifiquement un hôte selon son caractère hydrophile ou hydrophobe, on parle alors d'encapsulation, ou encore à enfermer et confiner deux molécules en vue de faciliter et de contrôler la régiosélectivité de la réaction de l'une avec l'autre. Ainsi ces matériaux prennent en général la forme d'une cage moléculaire renfermant à l'intérieur la molécule hôte. Nous pouvons citer

⁷⁹ a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 217-225; b) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176; c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2388-2430; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375; d) M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 15-30; e) G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 169-184; g) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.

⁸⁰ S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7226-7230.

⁸¹ A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Baretta et P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1-5.

les travaux de Fujita *et al.*⁷⁶ qui donnent l'exemple de la réalisation d'une cage moléculaire assemblée à partir d'un mélange de ligands tri-pyridine de symétrie C₃ au cœur triazine et un complexe métallique à base de platine (II), qui est un outil efficace pour réaliser la photodimérisation régiosélective d'oléfines (Figure 2.57).

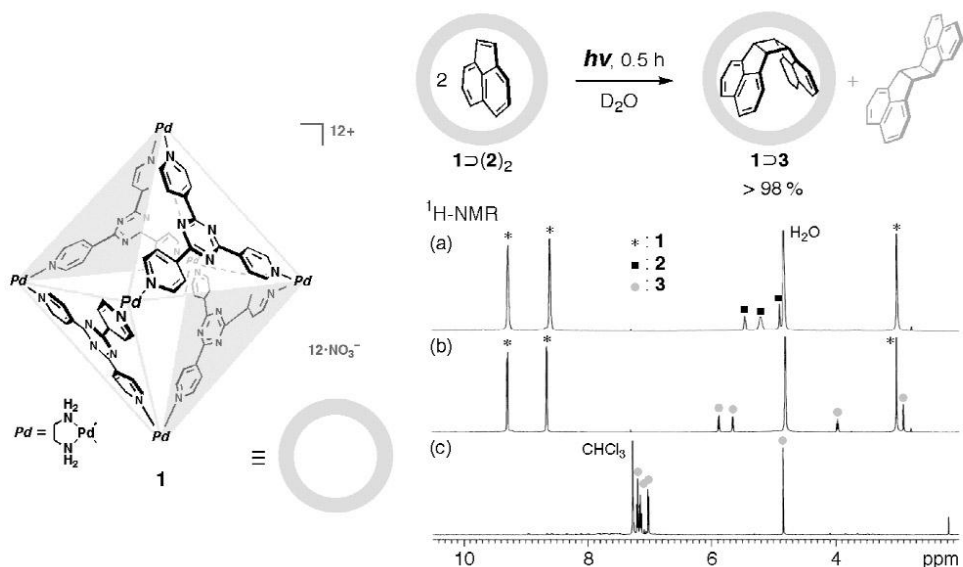


Figure 2.57. : Cage moléculaire construite par Fujita *et al.* permettant la photodimérisation régiosélective d'oléfines (Réf. 76).

Parmi les travaux de d'Omar M. Yaghi *et al.*⁸² les ligands tri-carboxylate de symétrie C₃ avec des nœuds métalliques à base de zinc, ce qui permettent la construction d'une gamme variée de PCPs avec un contrôle de la taille du pore ou de la cavité en fonction du ligand utilisé. Ils sont bien illustrés par l'exemple de la synthèse du MOF-210 (Figure 2.58).

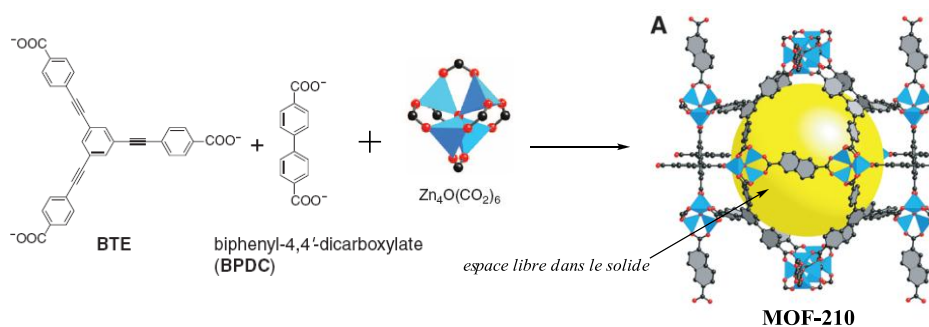


Figure 2.58. : Synthèse du MOF-210 par Yaghi *et al.* (réf. 82)

⁸² E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *SCIENCE*, **2010**, 329.

I.3. Construction de polymères de coordination poreux à transition de spin (SCO-PCPs)

Aujourd'hui, l'intérêt se porte sur le développement de polymères de coordination poreux multifonctionnels dans lesquels on pourrait coupler les propriétés microporeuses avec celles de complexes de métaux qui présentent une propriété spécifique, en particulier une transition de spin (SCO)⁸³ sous l'influence d'un stimulus externe (température, pression ou lumière). Ce sont les polymères de coordination poreux à transition de spin (SCO-PCPs). Aujourd'hui, l'innovation que de nombreux groupes cherchent à apporter est de provoquer cette transition de spin par d'autres stimuli que la température ou la pression. Les recherches s'orientent sur le déclenchement de la transition de spin par la présence d'un champ électrique ou magnétique créé localement par une perturbation externe ou encore par une déformation locale de la structure du composé induite par l'absorption de molécules hôtes qui provoqueraient l'expansion ou la contraction locale du réseau, gouvernée par les interactions, comme c'est le cas des travaux S. Kitagawa⁶⁵.

Les travaux de Masaaki Ohba et Susumu Kitagawa⁶⁵ reportent la synthèse et la caractérisation d'un SCO-PCP à base de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (Pz = pyrazine) (Figure 2.60). Dans cette approche, ils ont utilisés un PCP tridimensionnel du type Hofmann $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (pz = pyrazine ; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)⁸⁴ comme matrice d'accueil de la molécule hôte, car ce MOF présente la particularité d'avoir une transition de spin de premier ordre avec une hystérèse centrée aux environs de l'ambiante, large de 25K ($T_c^\downarrow = 285 \text{ K}$ et $T_c^\uparrow = 309 \text{ K}$; T_c : température critique).

Le phénomène de transition de spin qui est aussi bien étudié sur films minces⁸⁵ que sur nanocristaux⁸⁶ est un phénomène connu et largement étudié⁸⁷ (Figure 2.59).

⁸³ A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gülich, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2661.

⁸⁴ V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838.

⁸⁵ a) G. Molnar, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2163; b) S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4137-4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069-4073.

⁸⁶ I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibanez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gülich, J. A. Real, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 6533-6537; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6433-6437.

⁸⁷ Livre d'Olivier Kahn "Molecular Magnetism", Chapitre 4. "Low-Spin-High-Spin Transition", VCH Publishers(UK)

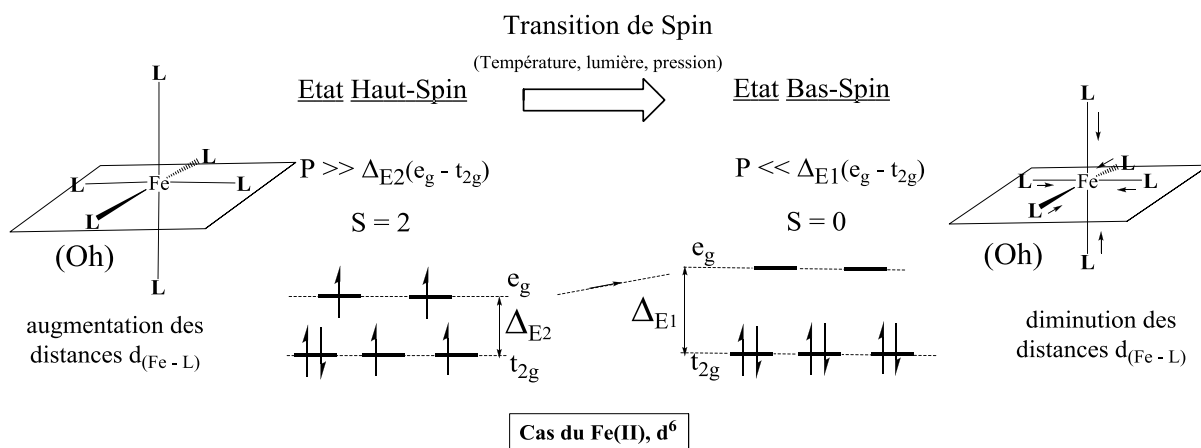


Figure 2.59. : Exemple de transition de spin, d'un état Haut-Spin (HS) à un état Bas-Spin (BS) pour un complexe de Fe(II), d^6 de géométrie octaédrique (Oh)

Les métaux d^n ($n = 4$ à 7) de géométrie octaédrique (Oh), comme le fer (II) qui est d^6 , sont sujets à cette transition car ils peuvent être dans un état Bas-Spin (BS) ou dans un état Haut-Spin (HS) selon les valeurs de l'énergie d'appariement des spins (P) et de la différence des énergies des orbitales de symétrie e_g et des orbitales de symétrie t_{2g} , soit $\Delta_E(e_g - t_{2g})$. Le schéma de la Figure 2.59 illustre les deux états de spin BS et HS ainsi que les conditions sur P et $\Delta_E(e_g - t_{2g})$. Une transition de spin est possible si $|\Delta - P| \approx kT$ et si $\Delta(\text{BS}) \neq \Delta(\text{HS})$, elle peut être induite par la température, la pression ou encore par la lumière, c'est l'effet LIESST⁸⁸ (Light-Induced Excited Spin State Trapping). Elle est caractérisée généralement au niveau moléculaire et par la mesure de la susceptibilité magnétique molaire χ en fonction de la température mais il y a aussi l'étude IR en température. La transition de spin s'accompagne par une déformation de l'environnement octaédrique autour du métal et selon le sens de la transition, il peut y avoir élongation ou raccourcissement des liaisons Métal – ligand. De plus, le changement d'état électronique entraîne des modifications au niveau des propriétés physiques du matériau comme celle qui se matérialise par un changement de couleur du composé caractérisé par des analyses UV-visible.

Nous pouvons ainsi résumer les travaux de l'équipe de Masaaki Ohba et Susumu Kitagawa⁶⁵ sur le composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}$ pour comprendre le grand intérêt qu'il représente. Sa structure cristalline représentée, en Figure 2.60, révèle que les anions $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ de configuration plan carré connectent quatre atomes de fer (II) adjacents qui sont

⁸⁸ "Thermal and light induced spin crossover in Iron(II) complexes" P. Gülich et A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 97, 1-22.

sous la forme d'octaèdres déformés. Le fer (II) a un environnement octaédrique où les quatre positions équatoriales sont occupées par les fonctions cyano (CN). Celles-ci sont complexées par l'azote contenu dans les anions $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Un réseau 2D s'apparentant au final à une grille construite à partir de la connexion Pt-CN-Fe, avec les Fe_2Pt_2 est ainsi constituée et s'apparente à la forme carrée de cette armature robuste. Les positions apicales quant à elles sont occupées par les ligands pyrazine (pz), complexés par l'azote. La pyrazine se retrouve ainsi complexée à deux atomes de fer de part et d'autre ce qui lie deux couches successives du réseau 2D Pt-CN-Fe et joue ainsi le rôle de pilier, colinéaire à l'axe C_4 . Cette architecture tridimensionnelle présente des canaux dont l'orifice d'entrée est formée par le carré Fe_2Pt_2 dans lesquels les molécules hôtes peuvent se loger.

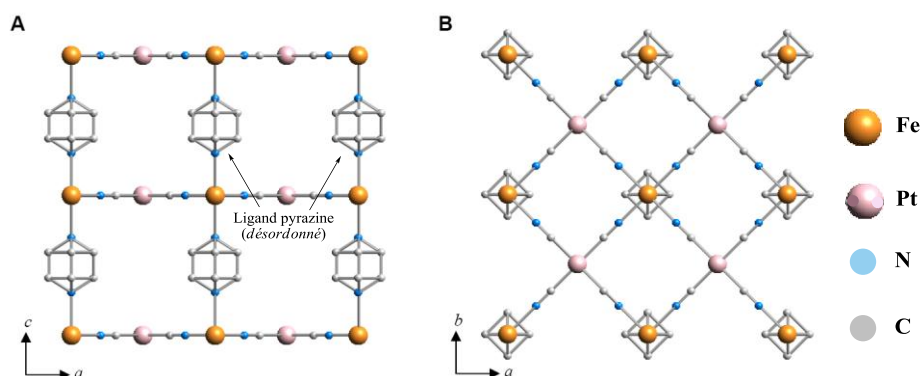


Figure 2.60. : Représentation de la structure cristalline du SCO-PCP : $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4].2\text{H}_2\text{O}\}$ (Ref 65)

En vue d'identifier les modifications physiques et structurales du matériau, la transition de spin du fer (II) du SCO-PCP *di-hydraté* : $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4].2\text{H}_2\text{O}\}$, a été provoquée par un refroidissement du cristal. A 293 K, le fer (II) est de configuration haut spin (HS), le cristal est de couleur orange et en refroidissant à 240 K, le fer (II) est de configuration bas spin (BS), le cristal prend alors une couleur rouge et au sein de la structure les liaisons Fe-N se sont considérablement raccourcies. La transition de spin se manifeste donc par un changement de couleur du cristal et d'une variation des distances $d_{\text{Fe-N}}$ au sein de la structure cristalline.

Les travaux de Masaaki Ohba et Susumu Kitagawa⁶⁵ consistent à provoquer la transition de spin en formant des clathrates par l'absorption, en phase liquide ou gazeuse, de différentes molécules hôtes à l'intérieur des canaux du réseau (Figure 2.61). L'absorption de benzène, dans des conditions isothermes et à basse pression, par $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4].2\text{H}_2\text{O}\}$ (1) qui est dans un état BS, donne lieu à l'obtention d'un clathrate d'un état HS (Image C, Figure

2.61). Le chauffage permet d'expulser la molécule hôte et donc restitue (1) dans un état HS qui peut passer alors à l'état BS par refroidissement. Ce mécanisme est similaire pour d'autres molécules hôtes, comme les cycles aromatiques (pyridine, pyrrole, thiophène, pyrazine) ou comme des molécules de solvant (méthanol, éthanol, propanol, tétrahydrofurane). Par contre l'absorption du CS₂ par (1) qui se trouve dans un état HS forme un clathrate de CS₂ (Image D, Figure 2.61) qui lui se trouve dans un état BS. Si (1) est dans état BS, l'absorption de CS₂ conserve l'état BS. C'est la seule molécule hôte qui induit une transition vers un état BS stabilisé. Ceci s'explique par la forte affinité de (1) pour le CS₂, les interactions ainsi créées entre la molécule hôte et la matrice d'accueil entraîne une contraction de la structure, entraînant ainsi la transition de l'état HS vers l'état BS (Figure 2.61).

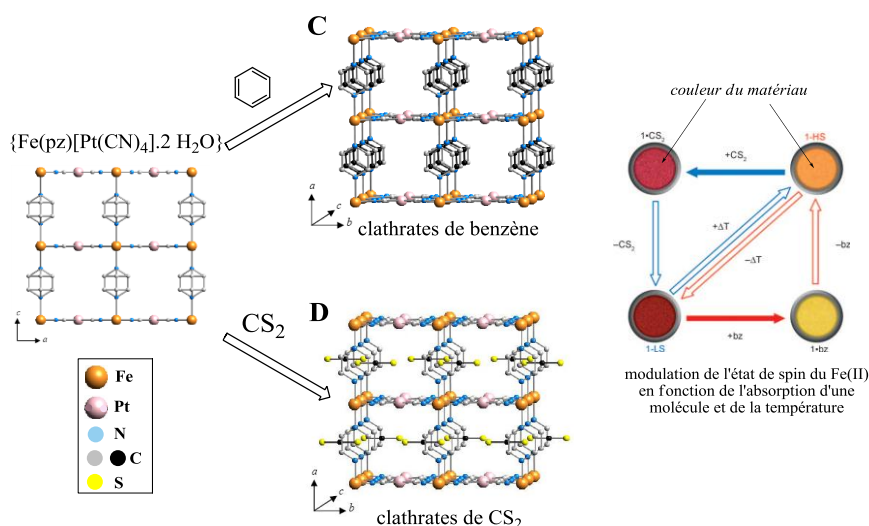


Figure 2.61. : Modulation de l'état de spin du Fe(II) en fonction de l'absorption du benzène ou du CS₂ et de la température (Ref 65)

Ces résultats peuvent conduire à de nombreuses applications dont celle de mémoire, où une information serait codée sous la forme d'un état de spin, ceci se faisant par l'absorption d'une molécule hôte. Il s'agit d'un processus réversible où cette mémoire serait effacée par désorption de ces molécules par chauffage.

D'autres études ont montré que l'on pouvait induire une transition de spin par un champ électrique ou magnétique. En s'inspirant à la fois des travaux de S. Kitagawa⁶⁵, nous avons décidé de construire des SCO-MOFs en y incorporant des ligands dynamiques comme le

BCO(Py)₂ **13** à la place de la pyrazine. On pourra ainsi étudier l'influence de la rotation des gyroscopes sur la transition de spin du fer (II).

Dans cette partie qui concerne l'élaboration de MOFs, la première étape consiste à présenter les différentes architectures, décrites dans la littérature, organisées par coordination autour de cation métalliques qui relèvent d'un grand intérêt pour l'organisation de nos gyroscopes moléculaires. La seconde étape reste à décrire la synthèse des ligands dynamiques et leur utilisation dans la construction de nos premiers MOFs.

II. Les « ligands dynamiques »

Ayant fait le choix de plusieurs architectures organisées autour d'un cation métallique présentés précédemment, l'étape suivante de notre travail consiste à synthétiser plusieurs catégories de ligands comme les ligands monopyridine, les ligands di-pyridine et les ligands di-acides représentés Figure 2.62.

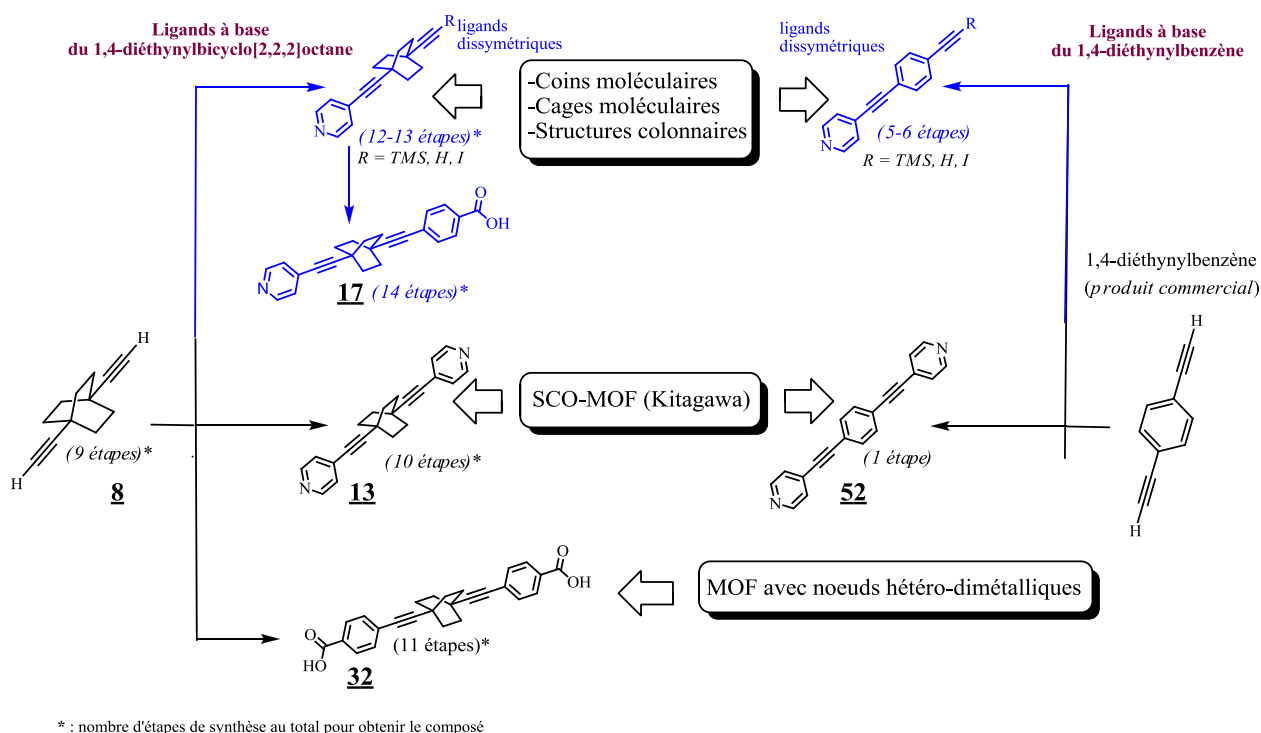


Figure 2.62. : Présentation des ligands dynamiques répartis par projet d'organisation

La Figure 2.62 illustre l'ensemble des ligands dynamiques synthétisés qui sont classés par type d'organisation. Notons que l'ensemble des cibles moléculaires peuvent être réparties dans deux grandes familles : la première réunit tous les ligands possédant le motif 1,4-diéthynylbenzène et la deuxième ceux obtenus à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**, ensuite on distingue les ligands possédant la fonction pyridine et les autres la fonction acide carboxylique. Dans un souci de clarté, nous avons choisi de commencer par décrire les systèmes à base de ligands pyridine (ligands symétriques et dissymétriques) et ceux composés de ligands possédant la fonction acide carboxylique.

II.1. Synthèse des « ligands dynamiques » fonctionnalisés par la pyridine

Les ligands possédant le motif 1,4-déthynylbicyclo[2,2,2]octane sont relativement difficiles à obtenir en raison du grand nombre d'étapes nécessaires pour les synthétiser. C'est pourquoi nous avons pris l'habitude de travailler tout d'abord avec des ligands qui possèdent le motif dynamique 1,4-diéthynylbenzène, car ils sont analogues en forme et sont surtout plus facilement synthétisables. Toutefois, même si ces deux analogues se ressemblent, leur réactivité peut être parfois différente. Le 1,4-diéthynylbenzène est une molécule conjuguée sur toute sa longueur et présente un cycle aromatique qui peut être engagé dans des interactions π avec d'autres systèmes, alors que le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane est un composé non conjugué à cause de la présence du bicyclic saturé. Ceci s'illustre par leur différence de réactivité constatée lors des réactions de couplage de Sonogashira ou de lithiation. Toutefois la différence la plus notable reste la solubilité. Les dérivés du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane sont tous plus solubles que ceux à base du 1,4-diéthynylbenzène.

II.1.1. Synthèse d'un ligand dynamique symétrique : Le BCO(Py)₂ **13**

Nous avons choisi la réaction de couplage de Sonogashira pour synthétiser le premier ligand dynamique di-pyridine **13** (BCO(Py)₂) (Figure 2.63). Le couplage de Sonogashira, dont un exemple de cycle catalytique est représenté en Figure 2.64, est la réaction la plus adaptée pour greffer un groupe fonctionnel à l'extrémité d'une triple liaison.

En règles générales la réaction de couplage de Sonogashira peut être mise en œuvre selon un grand nombre de façon et nous l'avons en effet constaté lors de la synthèse de nos cibles moléculaires dans cette thèse mais aussi lors de mon séjour au RIKEN à Tokyo. Cela s'explique par la possibilité de choisir plusieurs types de catalyseurs comme le Pd(II)Cl₂PPh₃ ou le Pd(0)(PPh₃)₄, qui sont les plus communément utilisés, plusieurs co-catalyseur à base de cuivre (I) comme le CuI ou CuCl, plusieurs bases du type amines secondaires ou tertiaires comme la *N,N*-diisopropylamine (*N,N*-ⁱPrNH) ou la triéthylamine (Et₃N), ainsi qu'une gamme variée de solvants. A cela s'ajoute plusieurs modes opératoires en particulier celui de pouvoir

réaliser le couplage en présence d'un léger excès de base ou en utilisant la base comme solvant.

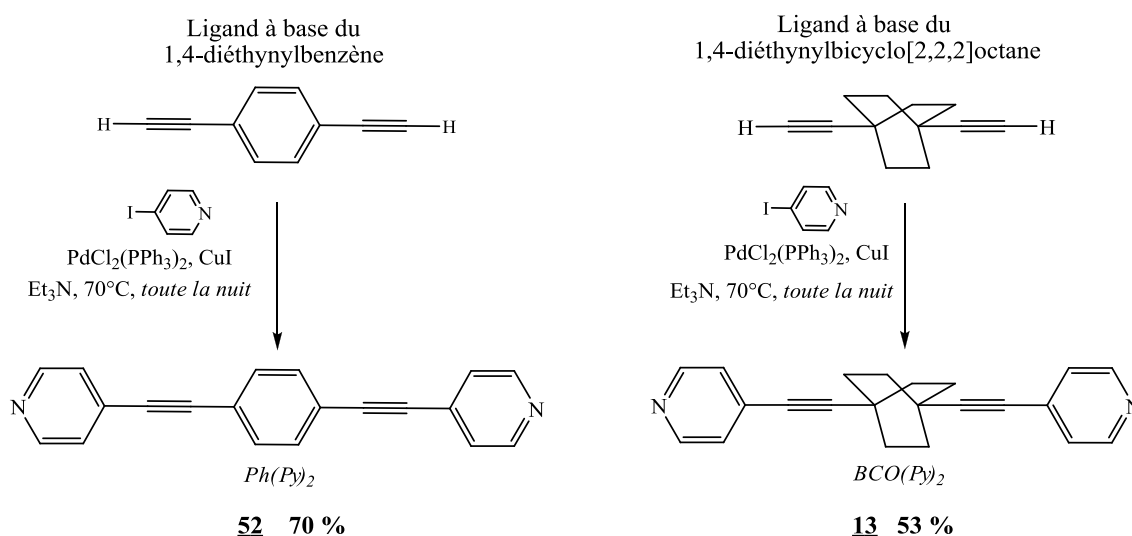


Figure 2.63. : Synthèse des ligands dynamiques di-pyridine

Dans la littérature le composé di-pyridine **52** est obtenu par la réaction de couplage de Sonogashira, qui permet de greffer le 4-éthynylpyridine sur le 1,4-diiodobenzène en utilisant du Pd(II)Cl₂PPh₃, en présence de CuI dans la triéthylamine⁸⁹. Toutefois il existe aussi une autre méthode concernant la synthèse des dérivés du produit **52**, qui consiste à introduire, par la même réaction de couplage, le 1,4-diéthynylbenzène sur un dérivé 4-halogénopyridine (*halogène* : Br et I) en utilisant également le Pd(II)Cl₂PPh₃, CuI dans la *N,N*-diisopropylamine⁹⁰.

Nous avons choisi de synthétiser le dérivé di-pyridine **52** en s'inspirant de la seconde méthode, car le produit est obtenu en une étape, qui vise à greffer le 1,4-diéthynylbenzène sur la 4-iodopyridine disponible commercialement, avec Pd(II)Cl₂PPh₃, CuI et dans la triéthylamine. Etant obtenu avec un bon rendement (Rdt = 70%), nous nous sommes servi des mêmes conditions expérimentales pour la synthèse de son homologue : le BCO(Py)₂ **13**. A la suite d'une réaction de couplage entre la 4-iodopyridine et le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8**, en présence de Pd(II)Cl₂(PPh₃)₂, CuI et dans la

⁸⁹ N. R. Champness, A. N. Khlobystov, A. G. Majuga, M. Schröder et N. V. Zyk, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 5413-5416.

⁹⁰ A. M. Raitsimring, C. Gunanathan, A. Potapov, I. Efremenko, J. M. L. Martin, D. Milstein et D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14138-14139.

triéthylamine, nous obtenons le ligand di-pyridine **13** avec un rendement de 53%. On note que son homologue, le Ph(Py)_2 **52**, a été isolé avec un meilleur rendement : cela accrédite notre remarque concernant la différence de réactivité des systèmes à base du 1,4-diéthynylbenzène par rapport à ceux constitués du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane.

Dans la littérature, cette différence de réactivité a surtout été remarquée dans les réactions de couplage de Sonogashira, comme dans l'exemple de Miguel A. Garcia Garibay qui justifie l'utilisation d'une base plus forte telle que la pipéridine ou la *N,N*-diéthylamine⁹¹ en évoquant le fait que les protons acétyléniques du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane sont moins acides que ceux du 1,4-diéthynylbenzène. Ceci a été confirmé par le travail de Mark A. Ratner et Michael R. Wasielewski⁹². En vue d'optimiser la réaction nous avons appliqué cette variante en utilisant ces deux types de base sans que le rendement de la réaction augmente significativement.

*Le mécanisme réactionnel de la formation du BCO(Py)_2 **13***

Le mécanisme réactionnel de la formation du BCO(Py)_2 **13** a été représenté sur la Figure 2.64. Il est constitué de deux cycles catalytiques similaires, représentés en rouge, qui s'exécutent l'un après l'autre. L'utilisation du palladium (II) permet de générer in-situ du palladium (0) après une élimination réductrice (**a**). Le palladium s'insère dans la liaison I-C_(Py) de la 4-iodopyridine (**b**) pour donner un complexe de palladium monoiodé qui s'arrange pour disposer en position cis l'iode et la pyridine (**c**).

L'étape de transmétallation (**e**) qui permet d'introduire le dérivé acétylénique **8** sur le Pd se fait par l'intervention du co-catalyseur Cu(I)I. Il forme avec l'acétylène un complexe- π , où le Cu(I) se complexe à l'une des triple liaisons du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (**d**), permettant ainsi à la base de déprotoner le proton acétylénique. L'acétylénure ainsi activé par Cu(I) peut alors se fixer sur le Pd, prenant ainsi la place de l'iode (**e**).

⁹¹ C. E. Godinez, G. Zepeda, M. A. Garcia Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(17), 4701.

⁹² R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner et M. R. Wasielewski., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7659-7669.

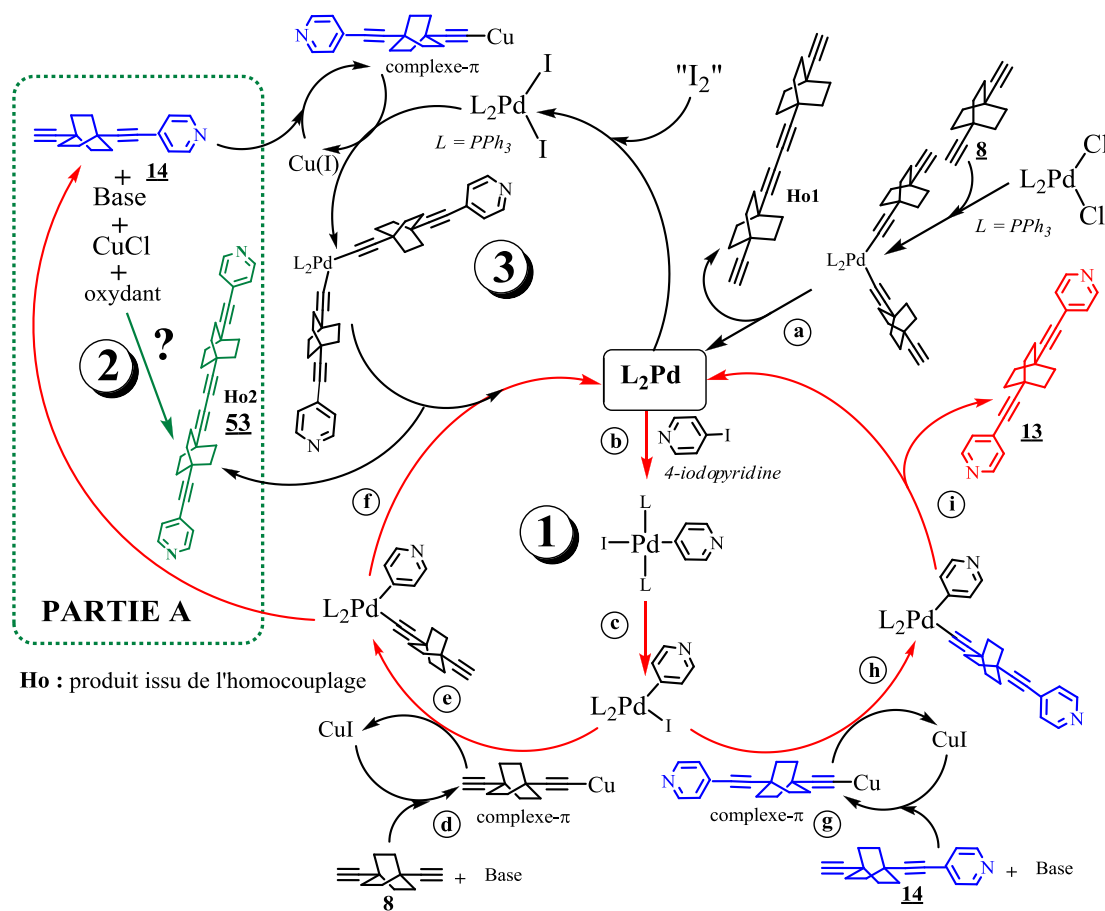


Figure 2.64 : Cycles catalytiques intervenant lors de la synthèse du $BCO(Py)_2$ **13**, composé du cycle catalytique de la réaction de Sonogashira menant à la synthèse du produit majoritaire **13** (cycle n° = **1**, en rouge), du cycle de l'homocouplage oxydatif selon Bohlmann et al. (cycle n° = **2**, en vert, Partie A) et le cycle catalytique oxydatif catalysé au palladium de Q. Liu et D. J. Burton (cycle n° = **3**, en noir)

La dernière étape de ce premier cycle est une élimination réductrice (f), facilitée par une décompression stérique induite par les ligands triphénylphosphine ($L = PPh_3$), ce qui génère l'intermédiaire monopyridine **12** $BCO(Py-TMS)$ (représenté en bleu). Le second cycle catalytique (g, h et i) est identique au premier à la différence qu'il utilise comme dérivé acétylénique le composé monopyridine **12** $BCO(Py-TMS)$ à la place du 1,4-déthylnylbicyclo[2,2,2]octane **8** pour greffer la deuxième fonction pyridine et ainsi générer la cible moléculaire : le 1,4-bis(pyridin-4'-yléthynyl)bicyclo[2,2,2]octane **13** (représenté en rouge).

*Un produit d'homocouplage issu de la synthèse du BCO(Py)₂ **13***

Afin de purifier le composé di-pyridine **13** obtenu à la suite d'une première purification par chromatographie sur gel de silice, nous avons décidé de le cristalliser dans l'acétonitrile à chaud ; nous avons ainsi obtenu de larges et fines plaquettes incolores dont la quantité variait de 5 à 10 % de la masse de produit engagé dans la cristallisation. Après plusieurs analyses comme les analyses MALDI-TOF, RMN ¹H, ¹³C et la résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal, nous nous sommes aperçus que le produit qui avait cristallisé n'était pas le BCO(Py)₂ **13** mais le diyne **53**, issu d'un homocouplage. D'autre part le produit majoritaire : le BCO(Py)₂ **13** n'a jamais pu cristalliser (Figure 2.65).

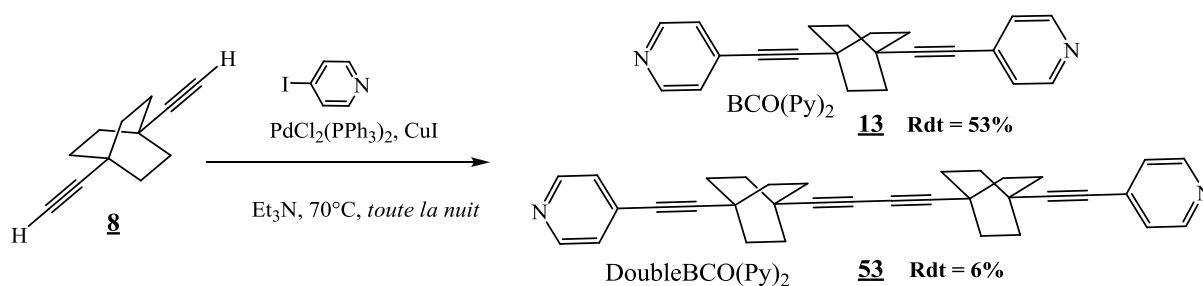


Figure 2.65. : Formation du diyne **53** lors de la synthèse du BCO(Py)₂ **13**

Nous avons exploité le fait que le BCO(Py)₂ **13** ne cristallisait pas pour le purifier en extrayant la totalité du doubleBCOdi-pyridine **53**, qui lui cristallise, après plusieurs cycles de cristallisation successifs dans l'acétonitrile à chaud. Finalement, après trois cycles, nous sommes parvenus à purifier totalement le BCO(Py)₂ **13**. L'analyse MALDI-TOF confirme l'absence du diyne **53** et les analyses RMN ¹H et ¹³C ont permis de vérifier la pureté du composé que l'on peut ainsi engager dans des réactions de complexation. D'autre part cela nous a permis de vérifier sur plusieurs réactions que la proportion du diyne variait de 5 à 10 %. C'est un sous-produit qui est très minoritaire. A chaque re-synthèse du BCO(Py)₂ **13**, la spectrométrie de masse MALDI-TOF a été utilisée systématiquement pour savoir si nous avons un seul produit ou un mélange entre le doubleBCOdi-pyridine **53** et/ou du BCO(Py)₂ **13**.

Les analyses RMN ^1H et ^{13}C discriminent également les deux produits de part les différences notables que présentent leurs spectres RMN. En ce qui concerne la RMN ^1H , le rapport des intégrations des signaux correspondant aux protons de la pyridine et à ceux du bicyclic caractérise définitivement la nature du produit. Cependant, elle n'est pas adaptée pour savoir si nous avons un mélange dans le cas d'une faible contamination du BCO(Py) $_2$ **13** par le diyne **53**. Par contre, nous pouvons le détecter par la RMN ^{13}C , car les spectres des deux composés présentent d'importantes différences (Figure 2.66).

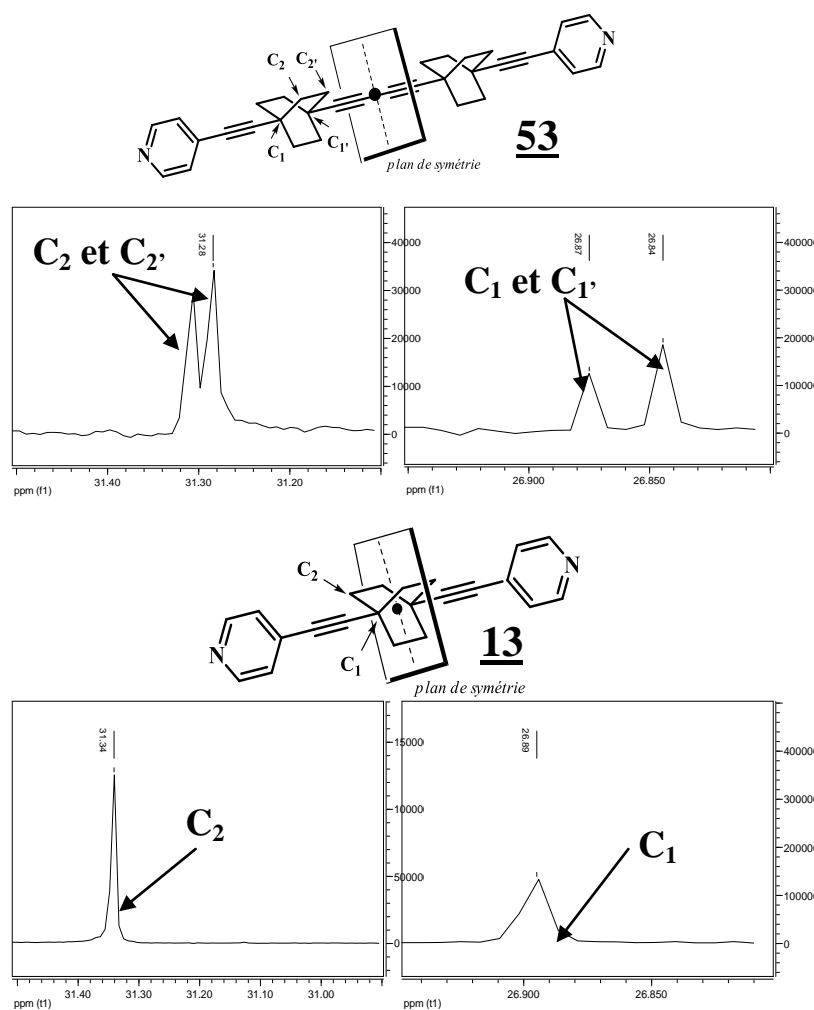


Figure 2.66. : Représentation des spectres RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) du diyne **53** et du BCO(Py) $_2$ **13**

Nous avons fait le choix de représenter le spectre RMN ^{13}C du diyne **53** et BCO(Py) $_2$ **13** pour mettre en valeur une signature caractéristique des composés dissymétriques de la série 1,4-déthynylbicyclo[2,2,2]octane. En effet, Le spectre RMN ^{13}C du doubleBCOdiopyridine **53** présente une duplication des signaux du carbone quaternaire C_1 et

du carbone C₂ du bicycle à la différence de ceux du BCO(Py)₂ **13** (Figure 2.66). Cela s'explique par la dissymétrie locale du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. Du fait que les atomes de carbone de part et d'autre du cycle n'ont pas le même environnement électronique, ils ne sont plus chimiquement équivalents, et par conséquent il y a deux signaux pour chaque type de carbone C₁ et C₂, contrairement au BCO(Py)₂ **13** qui est une molécule symétrique. D'autre part, le spectre RMN ¹³C du diyne **53** présente une autre différence qui correspond à la présence de deux signaux supplémentaires dans la zone de déplacement des carbones acétyléniques.

II.1.2. Le doubleBCOdipyridine **53**, une molécule devenue une cible moléculaire de premier plan

Ce composé diacétylénique **53** s'est avéré être une cible très importante dans notre projet car les cristaux, présentent à la fois une topologie unidimensionnelle et une réponse optique singulière (Cf. Chapitre 3, **MC-10**). Afin de le synthétiser à plus grande échelle, il faut comprendre sa formation lors de la synthèse du BCO(Py)₂ **13**.

Comme représenté Figure 2.64 (*partie A*) nous orientons nos recherches vers la formation du diyne **53** par un simple homocouplage oxydant ou un couplage oxydant catalysé au palladium de deux unités mono-pyridine **14** (BCO(Py-H)).

Explication de la formation du doubleBCOdipyridine 53

Le couplage homolytique oxydant des acétylènes terminaux, utilisé pour synthétiser les diynes, est largement décrit et Siemsen et Diederich⁹³ qui en ont rapporté les principaux exemples. En général, la réaction se fait en présence de cuivre (I) comme CuCl ou CuI, avec une base comme la tétraméthylaldiamine (TMEDA) et un agent oxydant comme le dioxygène de l'air.

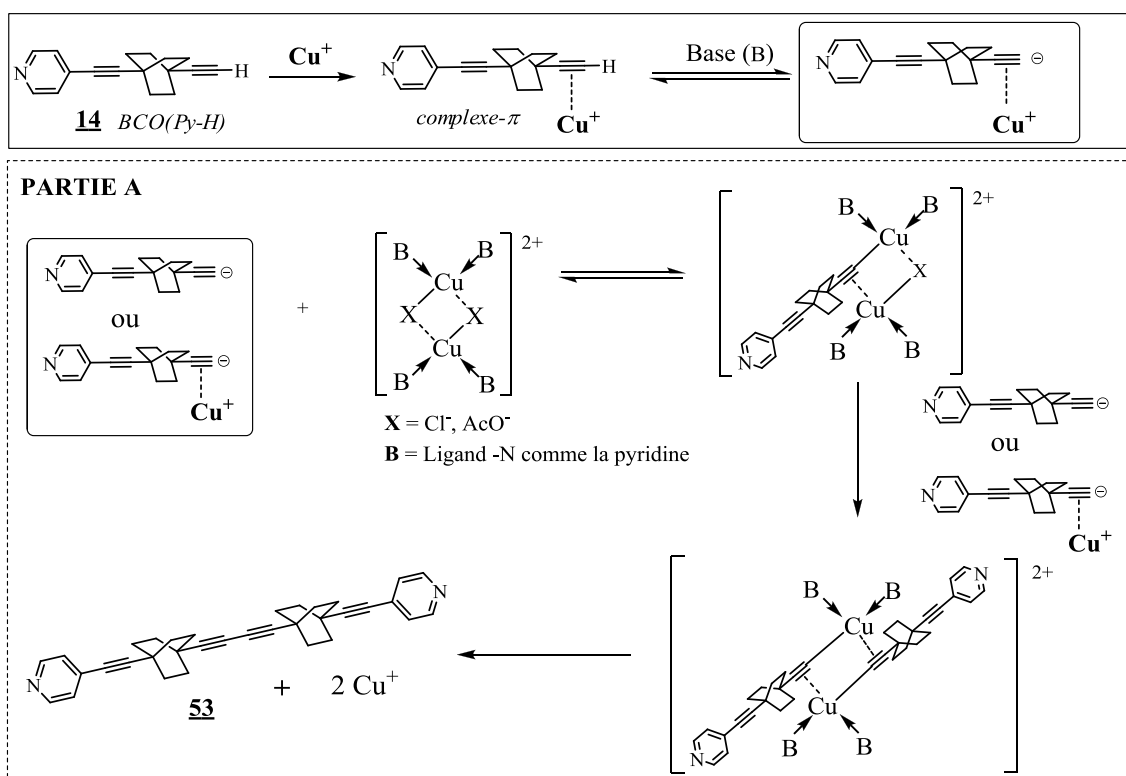


Figure 2.67. : PARTIE A, cycle n° = 2, figurant en vert sur la Figure 2.64 décrivant la synthèse d'un diyne par le mécanisme du couplage homolytique

L'explication du mécanisme de l'homocouplage oxydant des dérivés acétyléniques fut l'objet de nombreux débats. Dans le cas de l'utilisation du cuivre (I), tout le monde s'accorde à dire que l'on passe par le complexe- π (Cf. Partie A sur la Figure 2.64). Selon le mécanisme de Bohlmann *et al.*⁹⁴, il se forme entre la triple liaison du composé et le cuivre (I) avec l'assistance d'une base. L'activation de l'acétylénique par le métal permet la déprotonation de l'hydrogène terminal par la base (Figure 2.67).

⁹³ P. Siemsen, R. C. Levingston et F. Diederich., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632-2657.

⁹⁴ F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 794-800.

Le complexe $\text{Cu}^{\text{I}}-\pi$ réagit avec un cation métallique dinucléaire pour former au final un complexe métallique $\text{Cu}^{\text{II}}-\pi$ à deux centres métalliques et deux unités acétylénique qui évolue vers la formation du diyne. Les Cu^{II} possèdent chacun deux ligands azotés (B) et la pyridine est généralement un bon candidat. Nous pouvons alors supposer que, dans le cadre de notre réaction, il est possible que ce soit le réactif en excès : la 4-iodopyridine, ou les dérivés pyridine formés au cours du cycle catalytique, qui se coordinent au cuivre afin de l'activer. Au laboratoire, lors de la synthèse du Ph(Py)_2 **52**, le produit homolytique n'a pas été détecté dans la version phényle. Nous pouvons l'expliquer en se basant sur l'étude de Bohlmann sur les acétylènes conjugués⁹⁴. Plus le composé est conjugué et moins il est facile de former le complexe- π , car la délocalisation dilue la densité d'électrons π disponibles. Ceci peut expliquer pourquoi nous observons l'homocouplage uniquement dans le cas du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane.

Toutefois, plusieurs interrogations demeurent quant à la possibilité de réaliser le couplage homolytique oxydant dans ces conditions expérimentales sans que la pyridine, présente sur le composé BCO(Py-H) **14**, puisse se complexer au Cu^{I} , ce qui l'empêcherait de former le complexe- π et ainsi de réagir. La seconde question que nous nous posons concerne la nature de l'agent oxydant, qui permet d'oxyder le Cu^{I} pour générer le Cu^{II} utilisé pour la formation du complexe- π dinucléaire. En effet, les réactions sont réalisées avec des solutions dégazées et sous atmosphère d'argon excluant toute présence d'oxygène. Il faut donc rechercher une autre source d'oxydation présente dans le milieu réactionnel.

Pour répondre à la première interrogation et savoir si l'homocouplage se réalise à partir du BCO(Py-H) **14** généré in-situ dans le milieu, nous avons tenté d'effectuer l'homocouplage à partir de l'analogue Ph(Py-H) **50** en présence d'oxygène, de cuivre (I) et de la TMEDA. On remarque la formation d'un précipité immédiatement après l'ajout du cuivre. De plus, le suivi CCM montre que la réaction n'a pas eu lieu. Le précipité qui se forme correspondrait à un complexe métallique peu soluble entre le Ph(Py-H) **50** et le cuivre (I); il précipite alors empêchant ainsi le composé mono-pyridine de réagir dans la réaction de couplage. Par ailleurs, pour confirmer le fait que c'est la fonction pyridine qui perturbe le couplage, nous avons réalisé la même expérience avec le Ph(H-TMS) **9**, l'acétylène dissymétrique dépourvu de pyridine. Aucun précipité n'a été observé et le diyne formé a été

repéré en CCM et caractérisé en spectrométrie de masse. Ces résultats confirment nos craintes quant à la difficulté de réaliser un homocouplage oxydant avec un acétylène monopyridine. D'autre part, dans la littérature nous n'avons pas trouvé d'exemple de synthèse de diyne di-pyridine synthétisés de cette manière. Ainsi nous sommes arrivés à deux hypothèses pour expliquer la formation du diyne **53** lors de notre réaction (Figure 2.68).

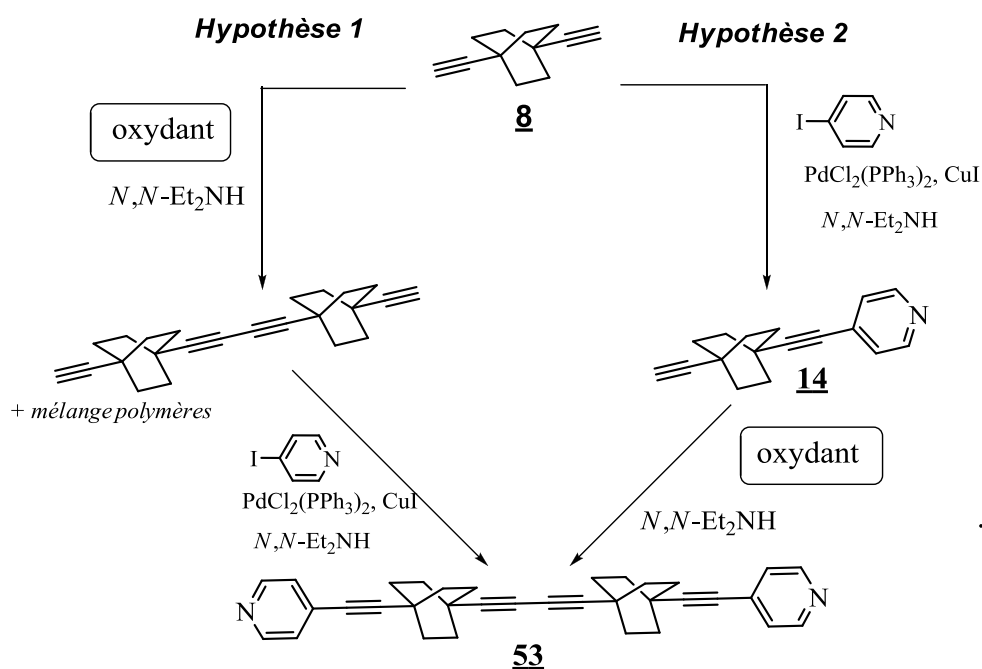


Figure 2.68. : Hypothèses portant sur la formation du diyne **53**

La première hypothèse est la plus simple. L'homocouplage oxydant s'effectuerait dès le début à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** produisant un premier diyne, qui subirait alors un couplage de Sonogashira avec la 4-iodopyridine, aboutissant au produit final. Cependant, si cette hypothèse ne pose pas de problème réactionnel elle se heurte à la question de la sélectivité réactionnelle. En effet, comment expliquer le fait que l'homocouplage produise le diyne de façon préférentielle et non pas un mélange de polymères ?

La deuxième hypothèse est basée sur l'idée que la synthèse du BCO(Py)₂ **13**, la 4-iodopyridine, plus coordinante et utilisée en excès, pourrait se coordonner au cuivre (I), l'activant ainsi en vue de former le complexe- π avec le BCO(Py-H) **14** comme représenté Figure 2.67. En effet on sait que la pyridine est utilisée comme base (**B**) pour activer le Cu(I) dans le mécanisme.

Cependant, ces deux hypothèses décrivent des réactions qui s'effectuent toutes en présence d'un oxydant, ce qui nous oblige à identifier la source d'oxydation. En effet, c'est à la suite de cette réflexion que nous avons trouvé un mécanisme réactionnel plus plausible à la formation du doubleBCOdipyridine **53**, mais avant de l'expliquer détaillons notre raisonnement.

L'oxydant utilisé ne peut pas être l'oxygène de l'air car nous avons veillé à travailler sous atmosphère d'argon et à dégazer nos solutions. Nous avons alors pensé à la possibilité de formation d'une faible quantité d'I₂ provenant de la dégradation de la 4-iodopyridine au cours de la réaction. En effet, par expérience nous savons que la 4-iodopyridine n'est pas stable à température ambiante et à la lumière (elle noircit au cours du temps), comme les dérivés iodés, le composé a tendance à perdre son iode et à générer ainsi du diiode qui oxyde et dégrade ensuite le produit.

La nature de l'oxydant est la pièce maîtresse du mécanisme et son identification nous a orientés vers le mécanisme oxydatif d'homocouplage de Common *et al.*⁹⁵ en présence de palladium (II). En se basant sur l'étude de Q. Liu et de D. J. Burton⁹⁶, nous pouvons imaginer le mécanisme présenté en Figure 2.69 pour expliquer la formation du doubleBCOdipyridine **53** lors de la synthèse du BCO(Py)₂ **13**.

L'étape clef de ce mécanisme est la génération *in situ* de l'espèce palladium (II) PdL₂I₂ par l'addition des deux iodures du diiode sur le palladium(0). Après une transmétallation par le cuivre (I), il y a fixation de deux acétylènes BCO(Py-H) **14** sur le palladium, qui prennent la place des deux iodures. Ainsi, après une étape d'élimination réductrice, le diyne est formé avec la régénération du palladium(0). Ce cycle catalytique justifie la formation du doubleBCOdipyridine **53**. Dans l'intention de confirmer cette dernière hypothèse, nous avons réalisé la synthèse du doubleBCOdi-pyridine **53** à partir du BCO(Py-H) **14** sous les conditions expérimentales de l'homocouplage oxydatif de Common *et al.*, par ajout de 0,5 équivalent de diiode au milieu réactionnel (Figure 2.70)

⁹⁵ H. Alper, M. Saldana-Maldonado, *Organometallics*, **1989**, 8, 1124-1125.

⁹⁶ Q. Liu et D. J. Burton, *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38(25), 4371-4374.

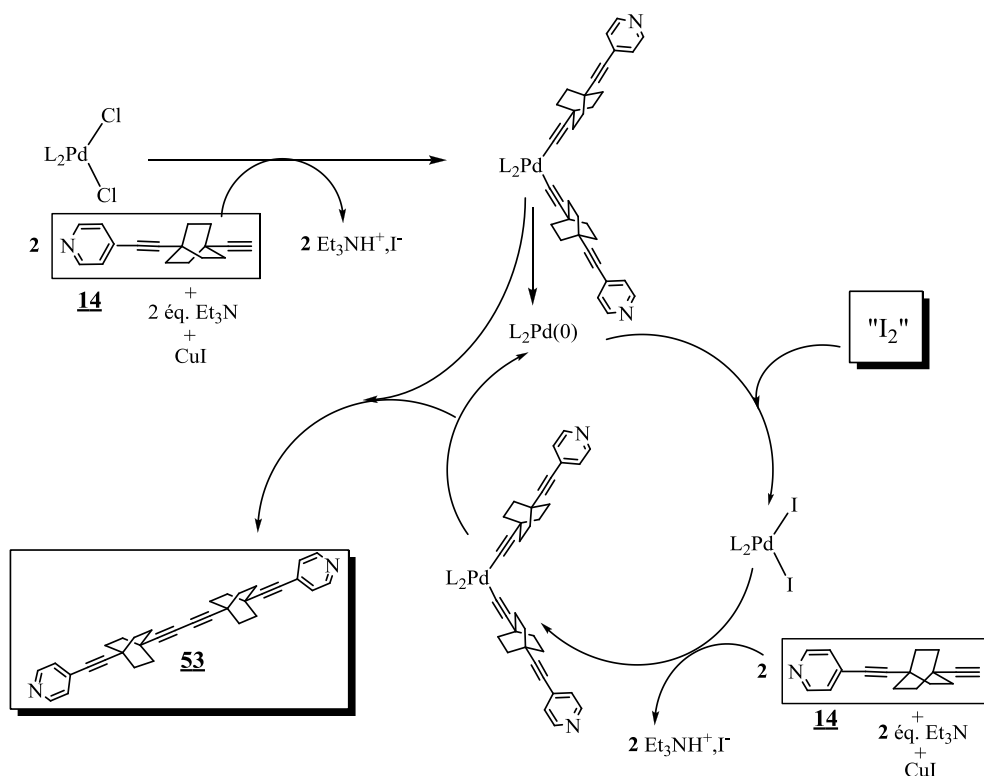


Figure 2.69. : Cycle catalytique du couplage oxydatif selon le mécanisme de Qibo Liu et de Donald J. Burton, cycle n° = 3, figurant en noir sur la Figure 2.64

Après le traitement de la réaction et la purification du brut réactionnel par chromatographie sur gel de silice, nous avons réussi à isoler le doubleBCODi-pyridine **53**, comme produit majoritaire avec un rendement de 63 % et à le caractériser en spectrométrie de masse par ESI(+) ($m/z = 469,21 [M + H]^+$) et par RMN 1H et ^{13}C .

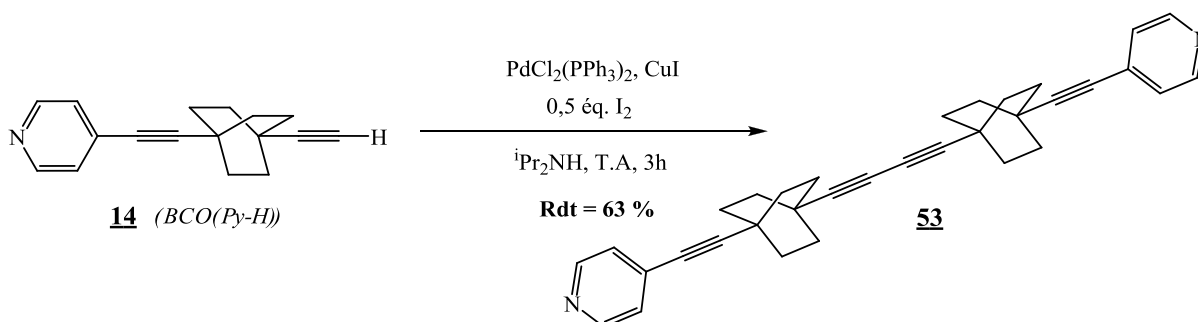


Figure 2.70. : Synthèse du doubleBCODipyridine **53** selon le couplage oxydatif de Common *et al.*

Cette synthèse valide définitivement le mécanisme que nous avons proposé afin d'expliquer l'élaboration du diyne **53** lors de la synthèse du BCO(Py) $_2$ **13**. Ce composé

diacétylénique s'est avéré être une cible très importante dans notre projet, car les cristaux obtenus lors de la cristallisation de ce produit présentent à la fois une topologie unidimensionnelle et une réponse optique singulière (Cf. Chapitre 3). Par conséquent nous nous sommes employés à élaborer une stratégie de synthèse en vue de produire le doubleBCOdipyrindine **53** à l'échelle du gramme.

Synthèse du doubleBCOdipyrindine **53** à grande échelle

Deux voies de synthèses ont été imaginées pour produire à l'échelle de gramme non seulement le doubleBCOdipyrindine **53** mais aussi de nouveaux composés possédant plusieurs rotors sur la même molécule (Figure 2.71).

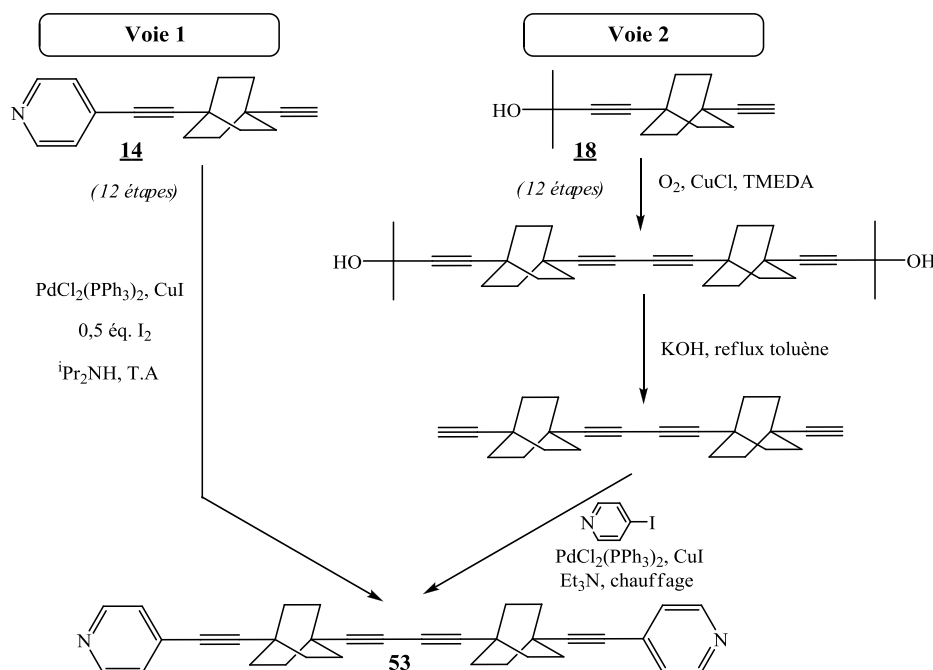


Figure 2.71. : Stratégies de synthèse pour produire à l'échelle de gramme le doubleBCOdipyrindine **53**

La voie 1 se fait en 13 étapes et présente l'avantage d'avoir déjà été explorée au laboratoire, ainsi nos efforts seront employés à optimiser l'étape de l'homocouplage oxydatif effectué dans les conditions de Common *et al.*⁹⁵. Par contre la voie 2 qui est plus longue de

deux étapes, n'a jamais été réalisée, elle met en œuvre un homocouplage oxydant du BCO(H-OH) **18** dans les conditions usuelles. Enfin la cible moléculaire, le diyne **53** est obtenu en greffant les fonctions pyridine après un couplage de Sonogashira avec la 4-iodopyridine. L'avantage de la voie **2** est qu'elle permet la synthèse de toute une série de diynes-doubleBCO aux fonctions variées mais aussi à l'élaboration d'une nouvelle classe de molécules « polyrotors » définies comme un composé possédant deux motifs BCO ou plus sur la même molécule. A la vue de l'intérêt que suscite le doubleBCOdipyridine **53** il est devenu prioritaire de concentrer nos efforts sur la voie 1. Ainsi la synthèse de ce diyne à l'échelle du gramme a actuellement démarré.

*Etude de la structure cristalline du doubleBCOdipyridine **53***

Dans le cadre de l'ingénierie cristalline que nous consacrons à ce chapitre, nous devons rappeler notre objectif pour comprendre l'intérêt que suscite cette nouvelle cible moléculaire. Il s'agit d'organiser les rotors dans une structure cristalline de compacité moyenne où les gyroscopes se trouveraient tous orientés dans une même direction. La structure cristalline du doubleBCOpyridine **53** (**MC-10**) répond à l'ensemble de ces critères (Figure 2.72 et Figure 2.73).

Le doubleBCOdipyridine (**MC-10**) cristallise sous forme de larges et fines plaquettes incolores dans le groupe d'espace $C 2/c$. La maille, monoclinique, possède quatre molécules indépendantes. L'étude de la structure cristalline révèle la présence de chaînes infinies de molécules de double-BCO **53** auto-assemblées par une liaison hydrogène faible C–H...N (2.932 Å) (Figure 2.72).

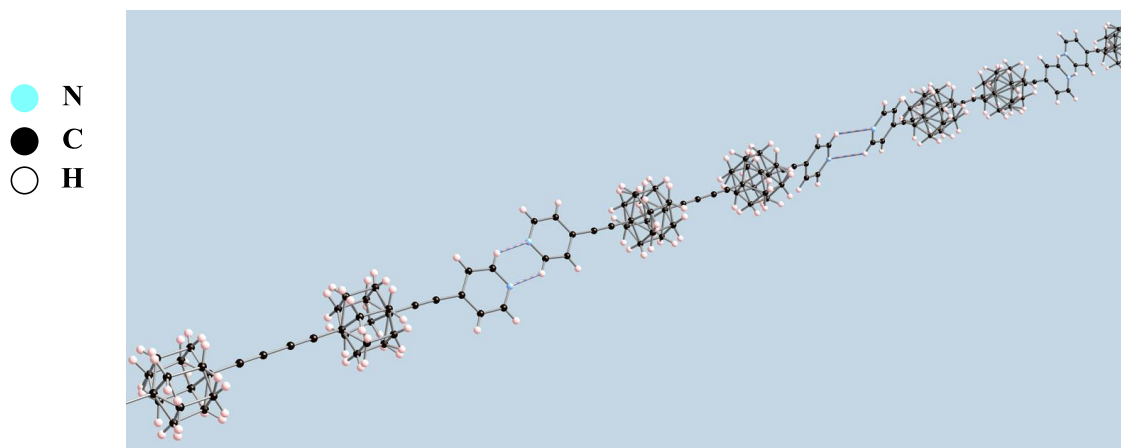


Figure 2.72. : Chaîne moléculaire de doubleBCOdipyridine 53 au sein de la structure cristalline unidimensionnelle du système MC-10

La structure cristalline enregistrée à température ambiante fait apparaître que chaque atome du BCO possède deux positions d'équilibre, une manifestation du mouvement au sein du solide. Un enregistrement de la structure à 200K a permis d'ordonner les rotors, comme on peut le voir sur la Figure 2.73, les atomes de carbone du bicyclic n'ont plus qu'une seule position d'équilibre.

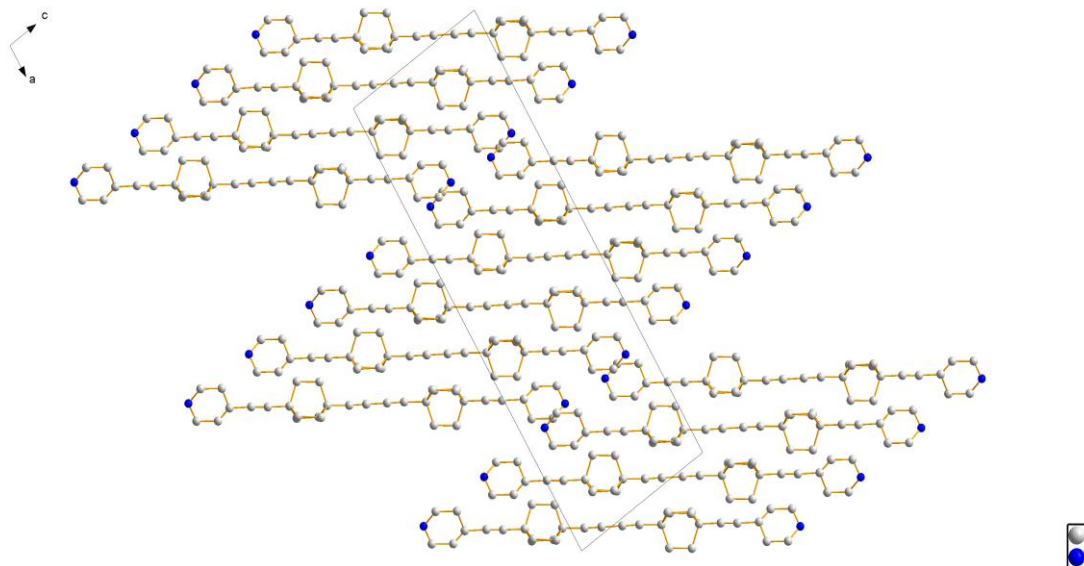


Figure 2.73. : Alignement des gyroscopes moléculaires au sein de la structure cristalline du système MC-10

La Figure 2.73 illustre l'alignement des gyroscopes dans la structure cristalline, ce qui se révélera d'un grand intérêt pour les études d'optique non linéaire. Ainsi, nous pourrions exciter tous les rotors en irradiant selon une même direction et étudier la réponse des

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

gyroscopes face à la présence d'un champ électrique, composante de l'onde électromagnétique (Cf. chapitre 3.).

II.1.3. Synthèses de ligands monopyridine dynamiques

La synthèse de dérivés monopyridine utilisés dans « l'habillage » des formes moléculaires de chalcogénures à clusters hexanucléaires du Re(III), ou encore la réalisation de molécules présentant deux fonctionnalités différentes impliquées dans la réalisation d'auto-assemblages, nous a incité à développer en parallèle une classe de ligands dissymétriques (Figure 2.74). Nos stratégies pour dissymétriser le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane a rendu ce projet possible (Cf Chapitre 1, Partie B).

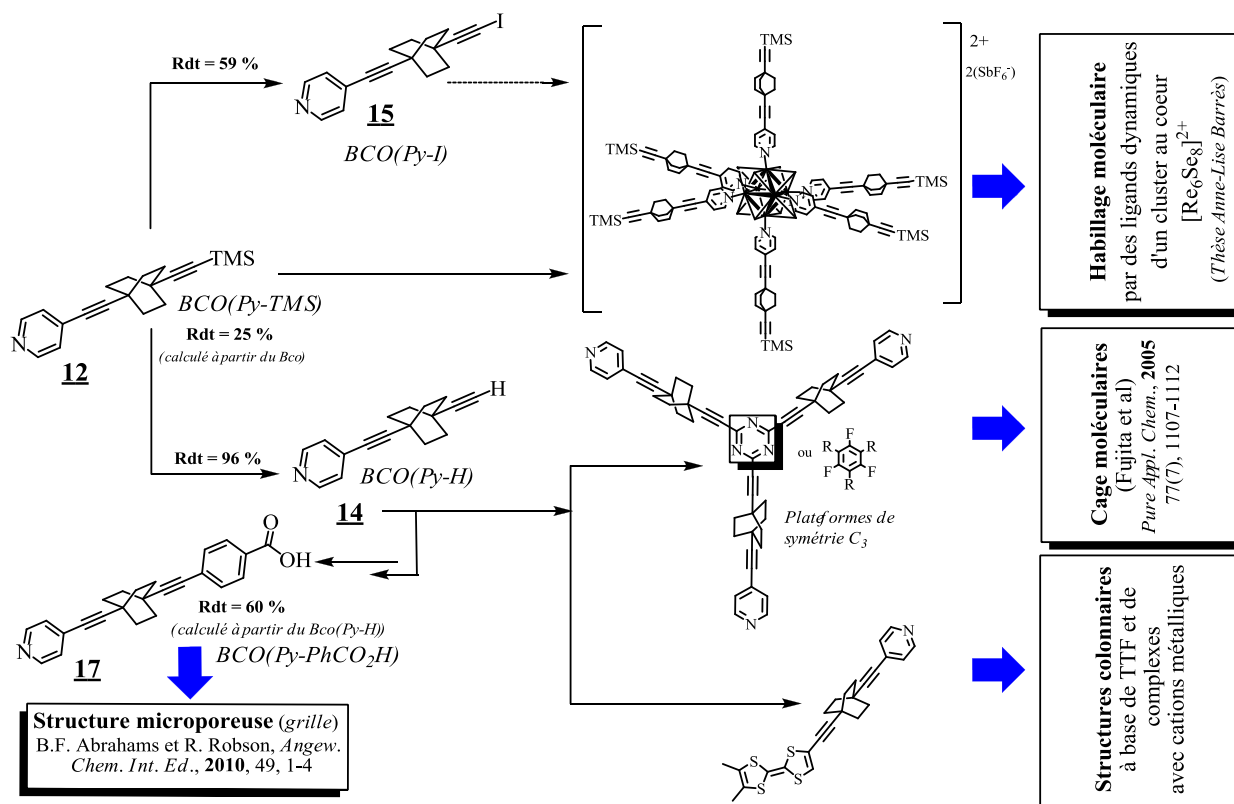


Figure 2.74. Le rôle des ligands monopyridine dans les différents projets d'organisation

L'ensemble des ligands dissymétriques a été synthétisé à partir d'un même intermédiaire dissymétrique : le BCO(Py-H) **14**. Ensuite, les différentes fonctionnalités de la

molécule sont apportées au moyen de la réaction de couplage de Sonogashira ou par des réactions d'attaque nucléophile sur l'acétylénure (Figure 2.75).

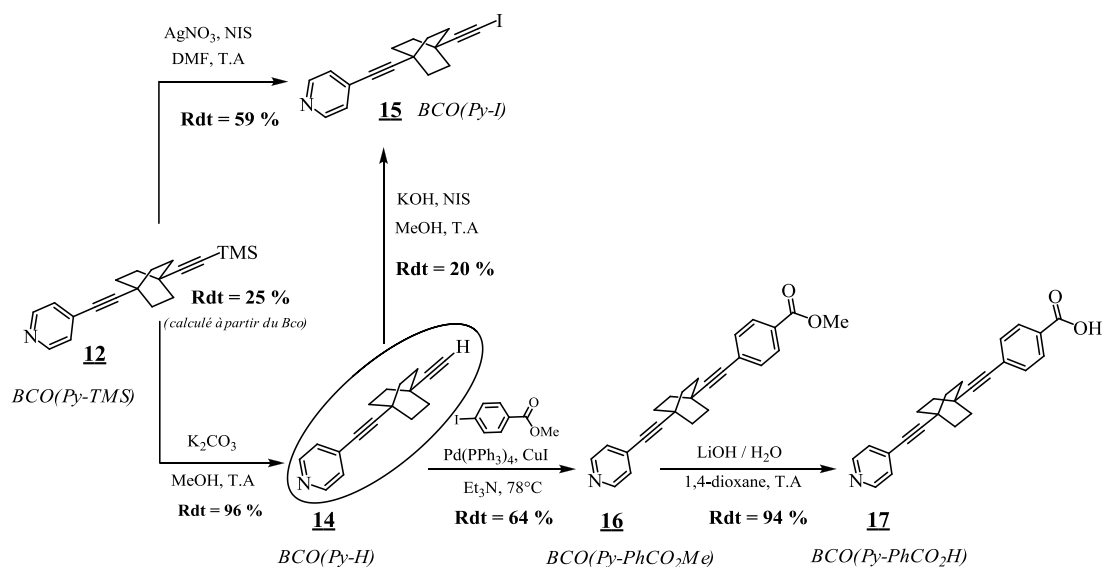


Figure 2.75. : Synthèse des ligands monopyridine dynamiques

La déprotection en milieu basique du BCO(Py-TMS) **12** conduit à la formation *quasi* quantitative du BCO(Py-H) **14**. Ce synthon permet d'obtenir de nombreux composés aux fonctionnalités variées dont les deux cibles que nous avons synthétisées le BCO(Py-I) **15** et le BCO(Py-CO₂H) **16**. Le dérivé iodé est obtenu après une déprotection *in situ* du groupe protecteur silylé avec le nitrate d'argent suivi d'une attaque nucléophile de l'acétylénure sur le N-iodosuccinimide. Le produit n'est pas stable à la lumière, a tendance à s'oxyder et ainsi à jaunir au cours du temps. Nous avons remarqué que la même réaction nucléophile sur l'électrophile iodé fonctionnait beaucoup moins bien à partir du BCO(Py-H) **12** préalablement déprotonné dans le méthanol. En ce qui concerne la synthèse du BCO(Py-PhCO₂H) **17** nous avons préféré passer par un intermédiaire ester méthylique BCO(Py-CO₂Me) **16** qui subit ensuite une saponification avec de l'hydroxyde de lithium dans le 1,4-dioxane. Cette démarche se justifie par le fait que l'acide plus polaire, et généralement moins soluble que l'ester, est toujours plus difficile à purifier par chromatographie sur gel de silice. L'autre difficulté que nous avons rencontrée dans cette synthèse a été d'isoler le produit final BCO(Py-PhCO₂H) **17**, car il est très hydrophile. En effet, cette molécule possède une fonction acide carboxylique (pK_a = 3,5) capable d'être déprotonée par la pyridine générant

ainsi le pyridinium et le carboxylate ($pK_{b(\text{pyridine})} = 8,75$). Les deux fonctions très polaires renforcent le caractère hydrophile du composé et le rend difficile à isoler lors du traitement.

En nous dotant d'une série de ligands dynamiques symétriques et dissymétriques fonctionnalisés par la pyridine, notre première intention est de les évaluer en construisant des coins ou des carrés moléculaires, puis de les utiliser dans des architectures plus complexes, organisées autour de cations métalliques.

III. Construction d'architectures organisées autour de cations métalliques

III.1. Elaboration de coins moléculaires ou de carrés moléculaires

Nous avons voulu tester nos ligands linéaires répartis en deux séries : la série des ligands dipyridine et celle des ligands monopyridine, en les complexant au $\text{Pt}(dppp)(\text{OTf})_2$ (*dppp* : *Bis(diphénylphosphino)propane*).

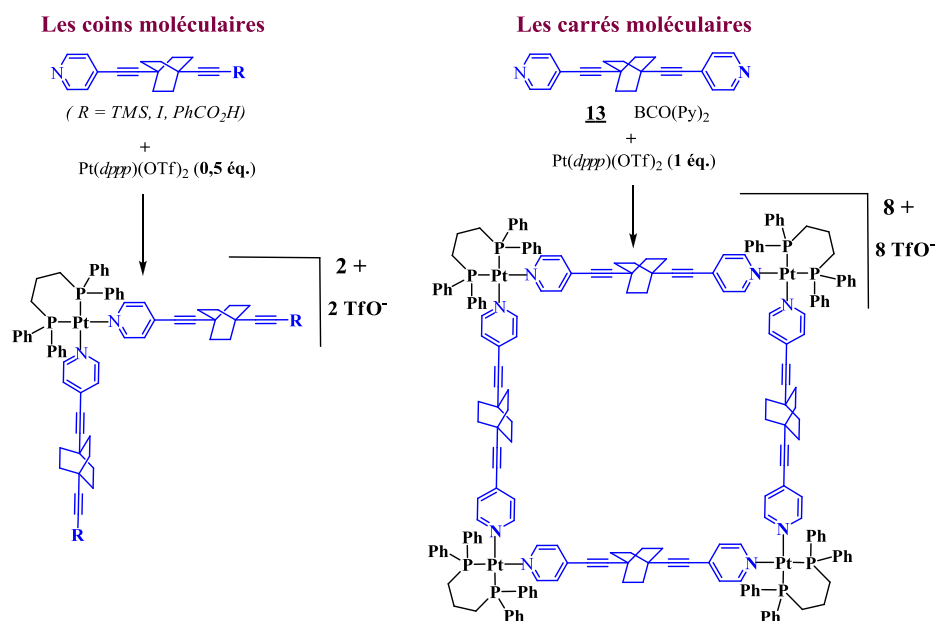


Figure 2.76. : Elaboration de coins moléculaires et carrés moléculaires à partir des ligands dynamiques et le $\text{Pt}(dppp)(\text{OTf})_2$

En première intention, notre choix s'est porté sur ce type de complexation car elle facile à suivre par RMN ^1H et ^{31}P . La topologie de l'objet moléculaire visée dépend directement de la nature du ligand mis en réaction. Ainsi, l'utilisation d'un ligand dipyridine comme le

BCO(Py)₂ **14** nous permet d'obtenir un carré moléculaire à la différence des ligands monopyridine qui sont employés à l'édification des coins moléculaires (Figure 2.76).

La complexation de nos ligands pyridine a été réalisée avec un seul type de coin métallique : le Pt(*dppp*)(OTf)₂ synthétisé au laboratoire par Cécile Mézière en se basant sur les protocoles de la littérature consignés dans la thèse de Jean-Yves Ballandier⁹⁷. Ce coin métallique est adapté à la réalisation de coins moléculaires orthogonaux ou de carrés de part sa forme et sa composition. L'angle de 90° que l'on retrouve dans l'objet moléculaire final est dû à la présence de deux groupes triflate (*OTf*) qui pointent dans des directions fixes orthogonales. D'autre part, on peut facilement les substituer par des dérivés pyridine de par leur caractère de bons groupes nucléofuges.

La synthèse de coins ou des polygones moléculaires tels qu'un carré se fait par le mélange du ligand et du coin métallique (*dpppM*(OTf)₂, M = Pd, Pt) directement dans un tube RMN avec un solvant deutéré comme le DMSO-d₆ ou ACN-d₃ en vue de suivre la réaction par RMN ¹H et ³¹P.

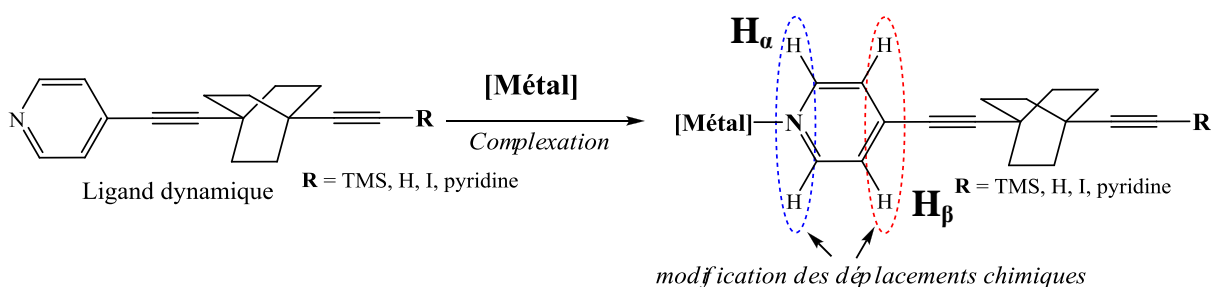


Figure 2.77. : Création de la liaison métal-ligand avec la modification des déplacements chimiques des H_α et H_β de la pyridine

La complexation du coin orthogonal métallique (*dpppM*(OTf)₂) au ligand, fonctionnalisé par une ou deux pyridine, se réalise par la création de la liaison métal-N_{Pyridine} à travers laquelle le ligand peut céder une partie de sa densité électronique au métal. Ceci entraîne un changement des valeurs des déplacements chimiques des hydrogènes de la pyridine qui sont les plus affectés par cette variation de densité électronique : on distingue les H_α en position 2 et 6 et H_β en position 3 et 5 (Figure 2.77). Ainsi, sur le spectre RMN ¹H, on

⁹⁷ Thèse de Jean-Yves Ballandier soutenue le 5 novembre 2007 « De la synthèse de dérivés coordinants du tétrathiafulvalène à la préparation de métallacycles auto-assemblés ». Nous remercions Sébastien Goeb et Marc Sallé pour un don de ce précurseur dans la phase initiale de ce projet.

peut suivre l'avancement de la réaction de complexation en notant la disparition progressive des signaux des hydrogènes H_α et H_β de la pyridine du ligand libre au profit de l'apparition de ceux des hydrogènes de la pyridine complexée. L'analyse ESI et la RMN ^{31}P sont utilisés pour confirmer la formation d'un seul complexe et de conclure sur la nature du complexe formé, s'il s'agit d'un coin, d'un carré, de polymères moléculaires ou nous renseigner sur la présence d'un équilibre entre deux formes dans le cas d'une complexation qui ne serait pas totale.

III.3.1. La synthèse de coins moléculaires **MC-11** et **MC-12**

Le coin moléculaire est obtenu en utilisant deux équivalents du ligand monopyridine BCO(Py-TMS) **12** ou Ph(Py-TMS) **49** pour un équivalent d'un coin métallique $\text{Pt}(dppp)(\text{OTf})_2$ (*dppp* : *Bis(diphénylphosphino)propane*) (Figure 2.78).

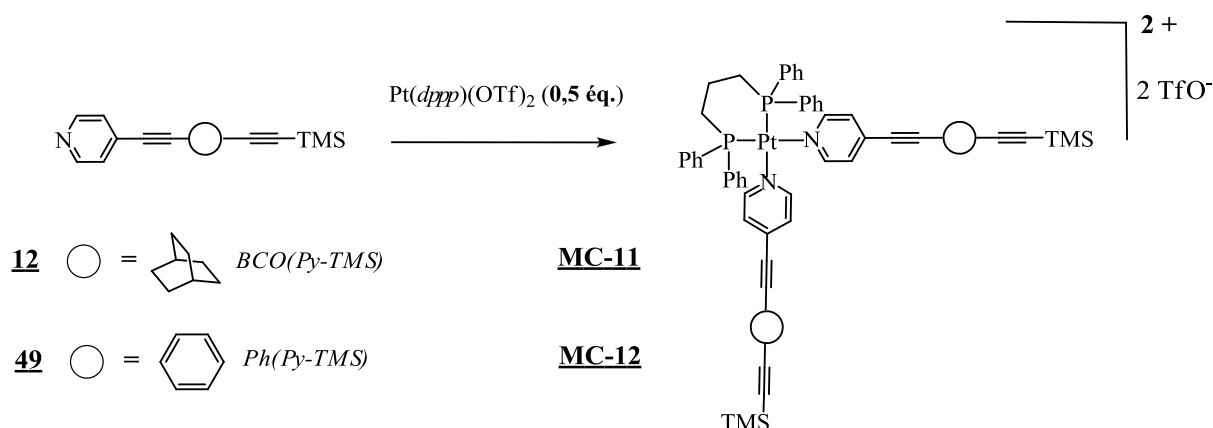


Figure 2.78. : Synthèse des coins moléculaires $[(\mathbf{12})_2\text{Pt}dppp]^{2+} \cdot 2(\text{OTf})^-$ (**MC-11**) et $[(\mathbf{49})_2\text{Pt}dppp]^{2+} \cdot 2(\text{OTf})^-$ (**MC-12**)

L'utilisation à la fois d'un système constitué du 1,4-diéthynylbenzène et un autre composé du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane rend possible la comparaison entre les deux systèmes tant sur la solubilité des assemblages réalisés que sur la réactivité des ligands.

En étudiant les spectres RMN ^1H et ^{31}P (Figure 2.79) obtenus lors du suivi de la complexation du BCO(Py-TMS) **12** avec le $\text{Pt}(dppp)(\text{OTf})_2$, on s'aperçoit que la réaction est très rapide voir quasi instantanée. Par conséquent dans l'intention d'avoir un meilleur suivi et pour faciliter la comparaison, nous avons modifié notre protocole expérimental en réalisant

une étape intermédiaire pour laquelle nous ajoutons la moitié de la quantité nécessaire du coin métallique pour avoir une complexation totale, ceci dans le but d'observer sur le spectre à la fois les signaux des H_α et H_β de la pyridine du ligand libre et ceux de la forme complexée. Cela nous permet de remarquer que la complexation du métal à la pyridine du ligand entraîne un décalage significatif des signaux des H_α de + 0,38 ppm vers les champs faibles et de - 0,21 ppm des H_β vers les champs forts (Tableau 2.5). La pyridine est un ligand π -donneur ; ainsi, lors de la complexation le ligand donne des électrons au métal pour établir la liaison M- N_{pyridine} , ce qui entraîne le déblindage des protons H_α . Cependant le blindage des H_β est lié à un effet stérique dû à l'encombrement du groupe *dppp* qui agit comme un bouclier⁹⁸. Enfin, l'ajout de la seconde moitié du coin métallique permet d'avoir une complexation totale du ligand sous la forme d'un coin moléculaire. La RMN ³¹P confirme ce résultat en montrant la présence d'un seul signal correspondant à la formation d'un seul complexe.

De plus, l'analyse de spectrométrie de masse par ionisation électrospray (ESI) a permis de conclure définitivement quant à la nature du complexe synthétisé en détectant le massif monoisotopique de la forme coin [**(12)**₂Pt*dppp*]²⁺.2(OTf)⁻ (**MC-11**).

La complexation du Ph(Py-TMS) **49** avec le Pt(*dppp*)(OTf)₂ est très similaire à celle utilisant le BCO(Py-TMS) **12** (Figure 2.80). Toutefois les différences portent sur la solubilité du coin moléculaire [**(49)**₂Pt*dppp*]²⁺.2(OTf)⁻ (**MC-12**) car il est moins soluble et sur le décalage des déplacements chimiques. En effet il n'y a pratiquement pas de décalage du déplacement chimique des H_α et toujours un décalage vers les champs forts⁹⁸ du même ordre de grandeur pour les H_β (- 0,23 ppm) (Tableau 2.5). Sinon, la complexation est là aussi quasi instantanée.

En comparant les deux systèmes, nous nous apercevons que la présence du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane apporte une meilleure solubilité au complexe et que les H_α de la pyridine du BCO(Py-TMS) **12** sont plus affectés que ceux du Ph(Py-TMS) **49**.

⁹⁸ P. J. Stang, D. H. Cao; S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(23), 6273-6283.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

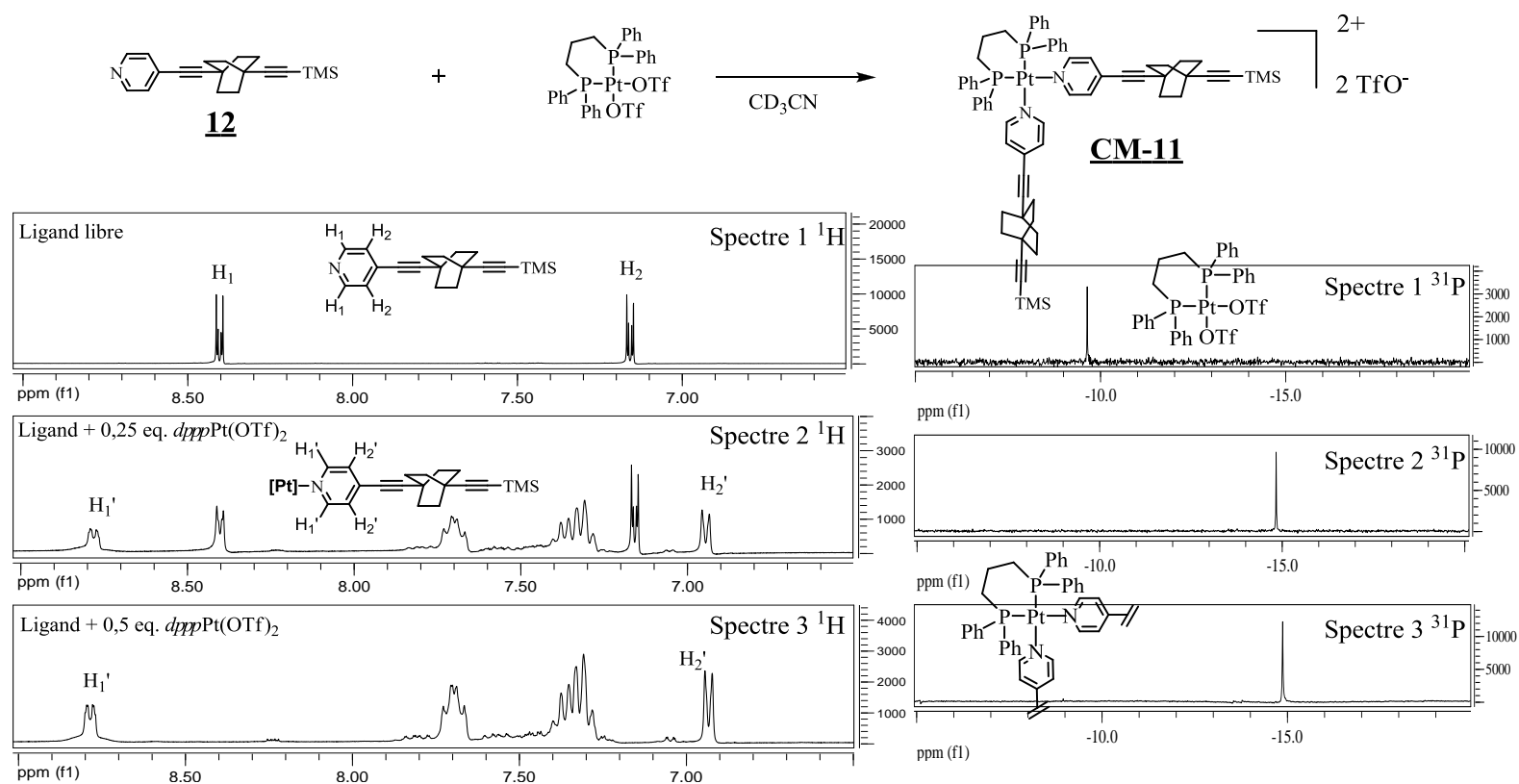


Figure 2.79. : Spectre 1,2,3- ^1H : spectres RMN ^1H (300 MHz) du ligand **12** (0,03 mmol) dans 0,6 mL de CD_3CN avec différentes quantités de $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$. Spectre 1- ^1H : ligand seul, spectre 2- ^1H : spectre à 5 min après l'ajout de 0,25 éq. de $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$, spectre 3- ^1H : spectre à 5 min après l'ajout au total d'0,5 éq. de $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$. Spectre 1,2,3- ^{31}P : spectres RMN ^{31}P (300 MHz) du complexe métallique $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ en quantité différente dans 0,6 mL de CD_3CN . Spectre 1- ^{31}P : complexe métallique $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ seul, Spectre 2- ^{31}P : spectre au bout de 5 min du mélange de 1 éq. de **12** et 0,25 éq. $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$, spectre 3- ^{31}P : spectre au bout de 5 min du mélange de 1 éq. de **12** et 0,5 éq. $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

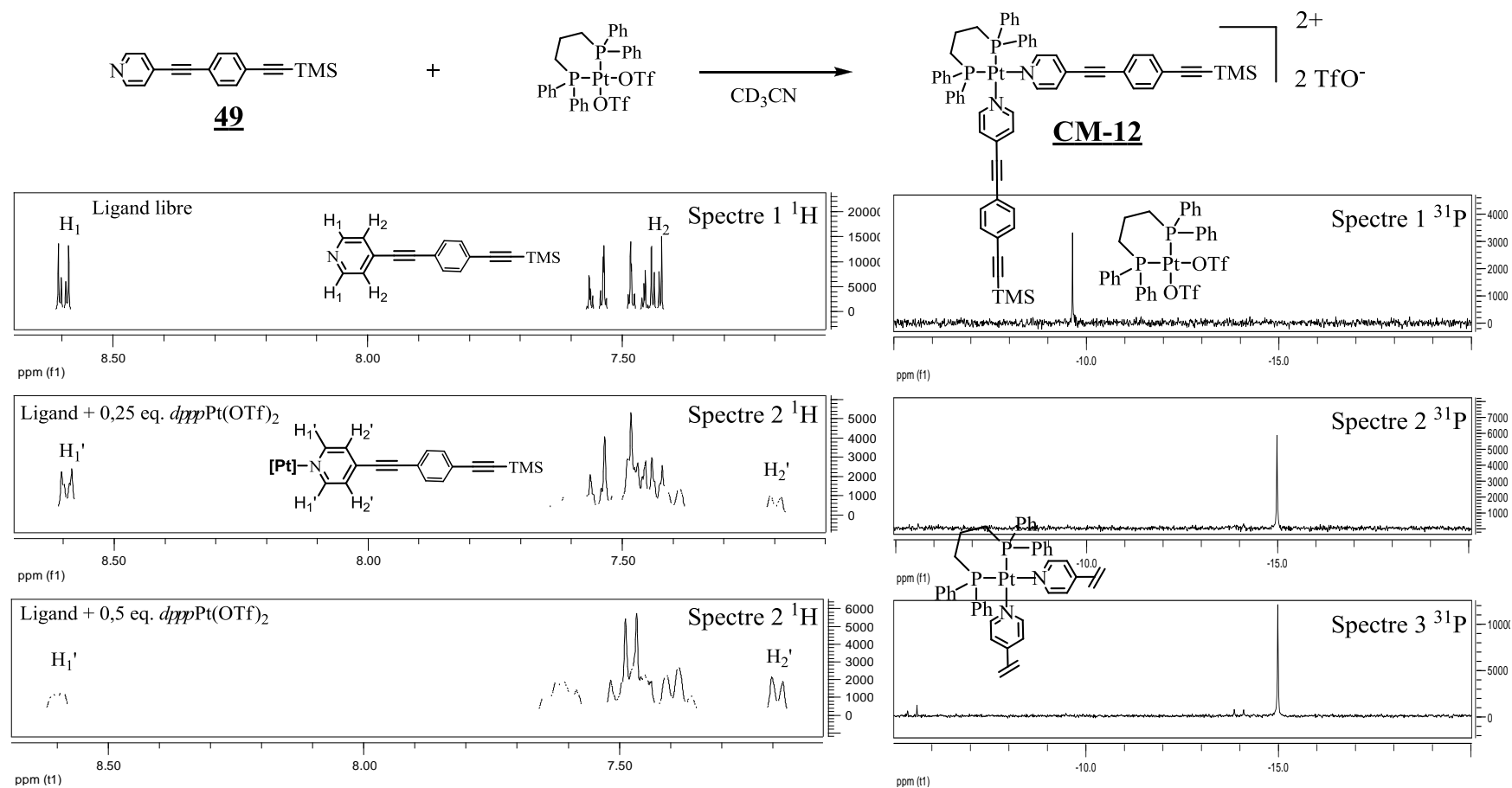


Figure 2.80. : *Spectre 1,2,3- ^1H* : spectres RMN ^1H (300 MHz) du ligand **49** (0,036 mmol) dans 0,6 mL de CD_3CN avec différentes quantités de $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$. *Spectre 1- ^{31}P* : ligand seul, *spectre 2- ^{31}P* : spectre à 5 min après l'ajout de 0,25 éq. de $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$, *spectre 3- ^{31}P* : spectre à 5 min après l'ajout au total d'0,5 éq. de $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$. *Spectre 1,2,3- ^1H* : spectres RMN ^1H (300 MHz) du complexe métallique $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ en quantité différente dans 0,6 mL de CD_3CN . *Spectre 1- ^{31}P* : complexe métallique $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ seul, *Spectre 2- ^{31}P* : spectre au bout de 5 min du mélange de 1 éq. de **49** et 0,25 éq. $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$, *spectre 3- ^{31}P* : spectre au bout de 5 min du mélange de 1 éq. de **49** et 0,5 éq. $\text{Pt}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$.

Complexe	RMN ^{31}P δ (ppm)	RMN ^1H δ (ppm)	
		H_α	H_β
$dppp\text{Pt}(\text{OTf})_2$	- 9,65	/	/
12 (ligand libre)	/	8,40 ^(a)	7,15 ^(a)
MC-11 [(12) $_2\text{Pt}dppp$] $^{2+}$.2(OTf) $^-$	- 14,86 ($J_{\text{Pt-P}} = 3755 \text{ Hz}$)	8,78 ^(b)	6,94 ^(b)
49 (ligand libre)	/	8,60 ^(c)	7,43 ^(c)
MC-12 [(49) $_2\text{Pt}dppp$] $^{2+}$.2(OTf) $^-$	- 15,00 ($J_{\text{Pt-P}} = 3757 \text{ Hz}$)	8,60 ^(d)	7,20 ^(d)

Tableau 2.5. : Les expériences de complexation ont été réalisées dans 0,6 mL de CD_3CN . (a) 0,033 mmol de **12** ; (b) 0,033 mmol de **12** et 0,015 mmol $dppp\text{Pt}(\text{OTf})_2$; (c) 0,036 mmol de **49** ; (d) 0,036 mmol de **49** et 0,015 mmol $dppp\text{Pt}(\text{OTf})_2$. **MC** : Moteur cristallin

Nous avons tenté d'obtenir des cristaux de ces complexes en réalisant une diffusion lente d'éther diéthylique dans l'acétonitrile. Des plaquettes incolores ont été obtenues pour le complexe **MC-11**. Toutefois les cristaux possèdent du solvant à l'intérieur ce qui les rend friables et une expérience de diffraction par RX sur une plaquette a révélé une faible diffraction du matériau. La difficulté pour obtenir des cristaux est un problème récurrent pour ce type de système, confirmée par l'absence de structures cristallines dans la littérature. Par conséquent nous avons voulu aider le système à cristalliser soit en changeant le contre-ion, ou en fonctionnalisant l'extrémité des ligands par des groupes pouvant générer des interactions de type liaison halogène par la présence d'un iode comme le composé **15** (BCO(Py-I)), ou encore des interactions de type liaison hydrogène en utilisant le ligand monopyridine **17** (BCO(Py-PhCO $_2$ H)) qui porte une fonction acide carboxylique (Figure 2.81).

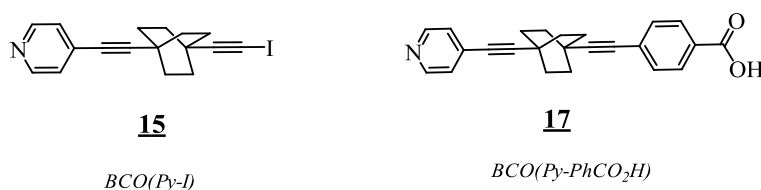


Figure 2.81. : Ligands monopyridine dynamiques possédant une fonction organisante

Nous avons aussi essayé de construire des carrés moléculaires en complexant les ligands dynamiques dipyridine $\text{BCO}(\text{Py})_2$ **13** et $\text{Ph}(\text{Py})_2$ **52** avec le $(dppp)\text{Pt}(\text{OTf})_2$ (Figure 2.82)

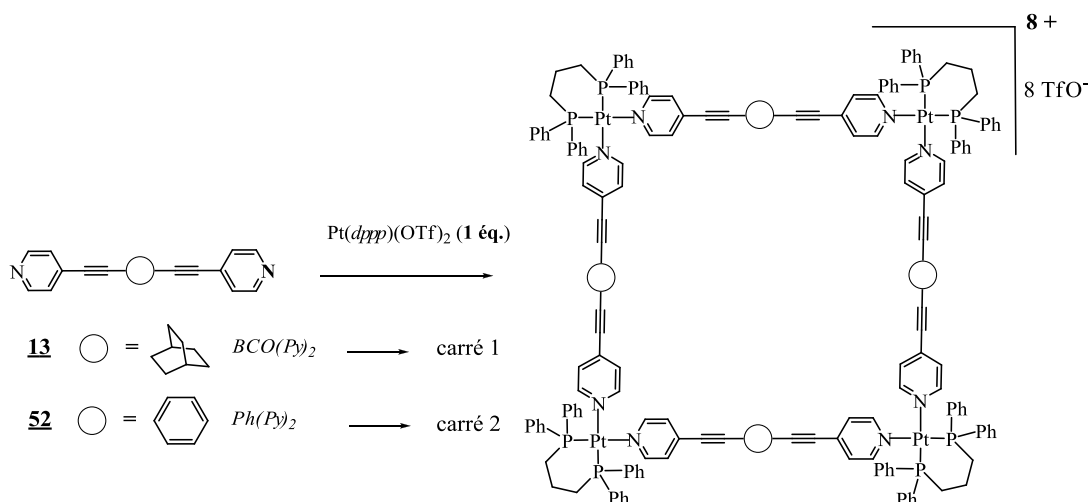


Figure 2.82. : Synthèse de carrés moléculaires à partir de ligands dipyridine dynamiques et de $(\text{dppp})\text{Pt}(\text{OTf})_2$

La réaction de complexation pour les deux systèmes s'est avérée incomplète d'après les analyses RMN ^1H et ^{31}P . De plus, ces analyses montrent qu'il y aurait plusieurs formes moléculaires qui se formeraient en plus du coin et du carré moléculaires. La difficulté que nous rencontrons pour cristalliser de tels systèmes et les problèmes réactionnels nous ont incités à ne pas poursuivre l'optimisation de la synthèse de carrés moléculaires à base de ligands dynamiques mais plutôt à nous focaliser vers les autres projets d'organisation.

Toutefois cette première approche nous a permis de vérifier que nos cibles moléculaires peuvent être installées comme des ligands pertinents dans des architectures organisées autour de cations métalliques ou de clusters.

III.2.Cluster au cœur Re_6Se_8 fonctionnalisés par des ligands monopyridine dynamiques

Nous avons « habillé » des formes moléculaires de chalcogénures à clusters hexanucléaires du $\text{Re}(\text{III})$, en faisant réagir notre ligand mono-pyridine dynamique $\text{BCO}(\text{Py-TMS})$ **12** avec le cluster **C4**. (Figure 2.83).

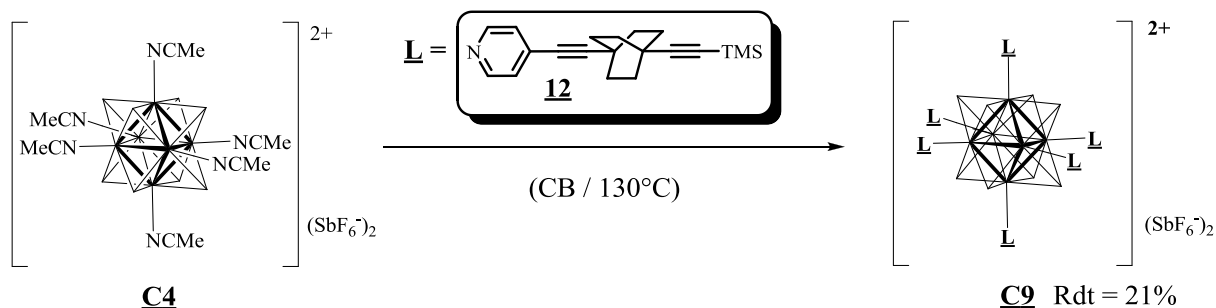


Figure 2.83. : Synthèse du cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{L})_6](\text{SbF}_6)_2$ (**C9**)

Ce projet réalisé conjointement avec Anne-Lise Barrès, a permis la synthèse d'un cluster au cœur Re_6Se_8 **C9** fonctionnalisé par six ligands dynamiqués **12**. Ces résultats étant développés dans le manuscrit de thèse d'Anne-Lise Barrès¹⁵. Ce premier résultat est très important pour notre approche d'ingénierie cristalline, car il constitue un premier pas vers l'installation de nos gyroscopes moléculaires dans six directions précises de l'espace, avec des rotors occupant les positions apicales et d'autres les positions équatoriales ; ceci pourrait nous permettre d'activer sélectivement par la lumière une collection de rotors disposés dans une direction adéquate par rapport à l'onde électromagnétique sans perturber les autres entités dynamiques localisées dans des directions orthogonales. Cependant n'étant pas parvenus à obtenir des cristaux du cluster **C9** mais nous sommes décidés à poursuivre ce projet en utilisant d'autres ligands dynamiques possédant à leur extrémité un groupe organisant qui permettrait l'obtention de cristaux. Ceci serait utile pour comprendre le mode d'organisation des unités cluster et de pouvoir étudier le système en optique non linéaire (ONL).

III.4. Perspectives pour les ligands monopyridine dynamiques

Ces premiers projets ont permis de valider le caractère de ligands dynamiques de nos dérivés dissymétriques monopyridine. Ces premiers résultats sont le préambule au développement de projets se rapprochant de plus en plus de notre approche d'ingénierie cristalline développée au début de ce chapitre. Les deux projets que nous présentons en Figure 2.84 et Figure 2.85 sont des exemples choisis afin d'illustrer les perspectives envisagées pour nos ligands monopyridine dynamiques.

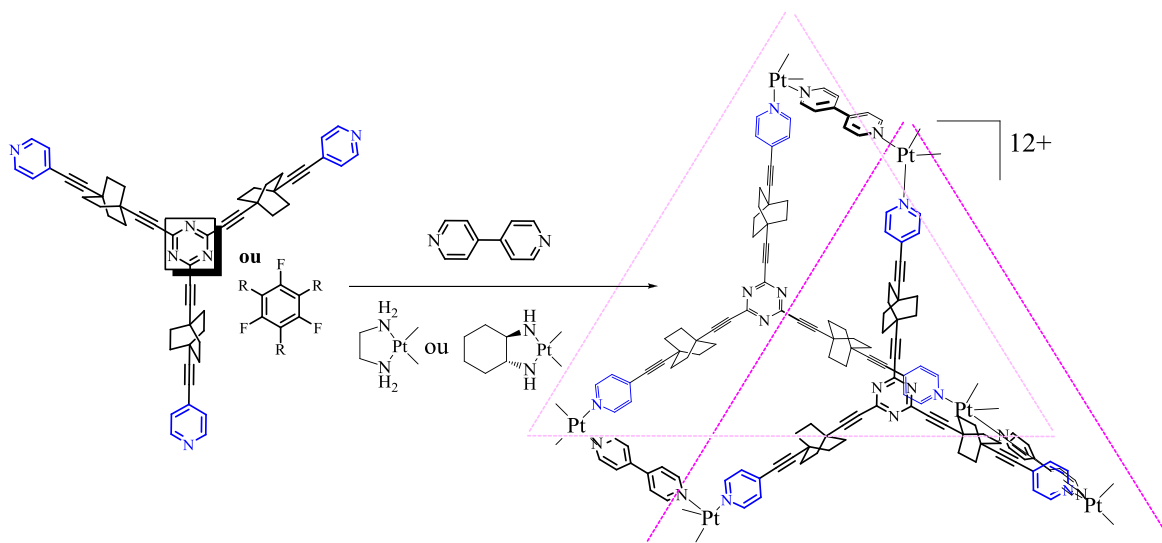


Figure 2.84. : Construction d'une cage moléculaire en s'inspirant des synthèses de Fujita *et al.*

Il est d'un grand intérêt pour nous de construire une cage moléculaire sur le modèle de celles développées par Fujita *et al.*⁷⁶ avec des ligands tripyridine de symétrie C_3 construits à partir de nos ligands monopyridine dynamiques (Figure 2.84) ou les PCP's de Yaghi *et al.*⁸² avec les mêmes plateformes mais avec la fonctionnalité acide carboxylique. Nous sommes actuellement en train de développer ce projet ; nous avons ainsi déjà réussi à synthétiser les plateformes tripyridine de symétrie C_3 au cœur 1,3,5-trifluorophényle en greffant les composés dissymétriques Ph(Py-H) **50**. Cependant il nous reste à tester ces ligands avec les cations métalliques à base de platine et optimiser les conditions expérimentales en vue d'obtenir des cristaux. Toutefois, actuellement nous sommes prêts à synthétiser la même plateforme mais constituée cette fois-ci du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane, en utilisant le composé BCO(Py-H) **14**.

En ce qui concerne le composé tri-pyridine au cœur triazine, une modification de la stratégie de synthèse s'oriente vers une réaction de couplage de Nigishi. Elle nous a permis d'obtenir des résultats encourageants, qui nous confortent dans la possibilité de développer prochainement la version au cœur triazine.

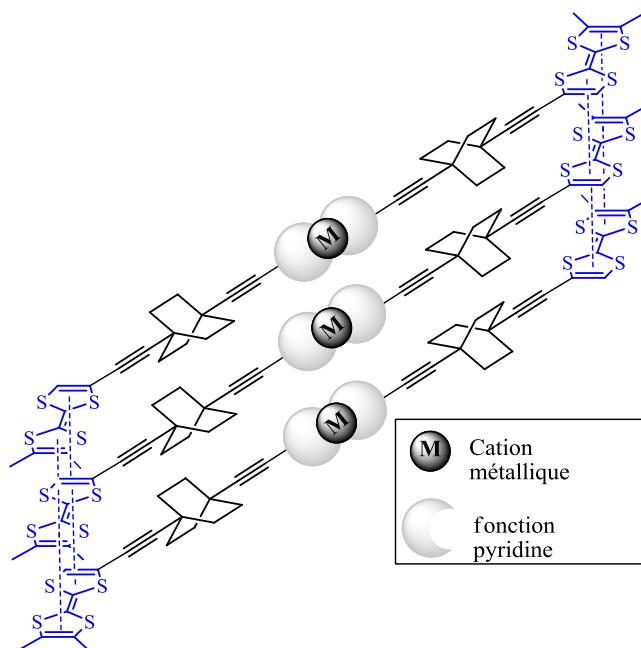


Figure 2.85. : Structure colonnaires de sels de radicaux cations composés de mono-TTF dynamiques

Le second projet que nous évoquons développe celui que nous avons présenté au début de ce chapitre concernant la réalisation de structures colonnaires (Cf. Chapitre 2, partie A) (Figure 2.85). En effet, nous avons actuellement à notre disposition le synthon BCO(Py-H) **14** engagé dans la synthèse des mono-TTF dynamiques possédant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane.

Ces deux projets illustrent quelques perspectives envisagées pour mettre en œuvre nos ligands monopyridine parmi une variété d'autres projets, comme l'élaboration de structures poreuses⁹⁹ à base de lithium utilisant le composé **17** possédant à la fois une fonction pyridine et acide carboxylique. Concernant la série des ligands symétriques, nous avons commencé la synthèse de polymères de coordination poreux avec le ligand dipyridine pontant BCO(Py)₂ **13**, à l'exemple des SCO-PCPs, que nous présentons ci-dessous.

⁹⁹ B. F. Abrahams, M. J. Grannas, T. A. Hudson et R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1-4

III.5. Elaboration de polymères de coordination poreux à transition de spin (SCO-PCP)

III.5.1. Synthèse du MOF $\{Fe^{II}[\mathbf{13}][Pt(CN)_4] \cdot 2 H_2O\}$ **MC-13**

Le BCO(Py)₂ **13** a été engagé dans des expériences de complexation en vue de construire des SCO-MOF de dimension 3D en s'inspirant des travaux de Masaaki Ohba et Susumu Kitagawa⁶⁵ que nous avons décrits dans la partie introductive sur les MOFs. L'objectif que nous cherchons à atteindre est à la fois d'organiser nos gyroscopes dans un environnement peu encombré pour favoriser le mouvement au sein d'une structure robuste et haute en symétrie mais aussi de construire un objet multifonctionnel dans lequel on pourrait coupler les propriétés dynamiques du rotor avec le phénomène de transition de spin du Fe(II) du MOF : $\{Fe(\mathbf{13})[Pt(CN)_4] \cdot 2 H_2O\}$ **MC-13** dans le but d'étudier l'impact du mouvement sur la transition de spin. Toutefois pour pouvoir répondre à ces questions, il faut tout d'abord construire l'objet moléculaire (Figure 2.86).

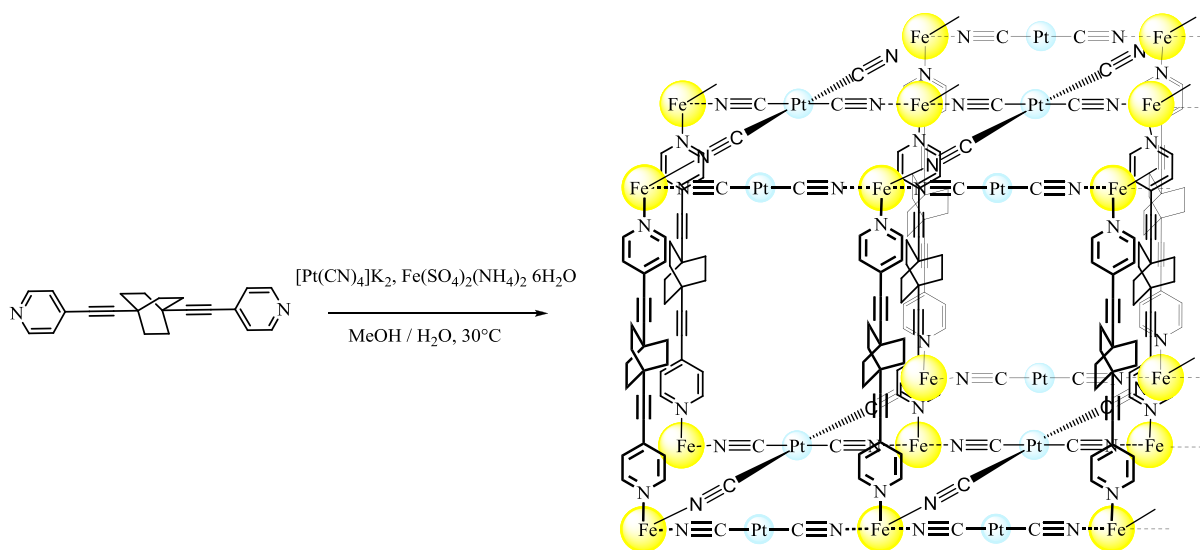


Figure 2.86. : Modèle théorique du SCO-MOF $\{Fe(\mathbf{13})[Pt(CN)_4] \cdot 2 H_2O\}$ (**MC-13**)

Les méthodes de synthèse des MOFs sont très nombreuses mais on distingue surtout les synthèses solvothermales et les techniques de diffusion lente mise en place par Masaaki Ohba et Susumu Kitagawa⁶⁵. Ainsi on procède à une diffusion lente, qui consiste à mettre en contact le mélange $[Pt(CN)_4]K_2 / BCO(Py)_2$ **13** : 1 / 1 dans le méthanol avec une solution de fer (II) dans le méthanol avec très peu d'eau. Si la construction de tels objets moléculaires dépend du bon ratio entre les différents composants, leur concentration, la température mais surtout la géométrie de

l'appareillage utilisé pour réaliser la diffusion, restent des paramètres essentiels à définir, ce qui rend la synthèse des MOFs très difficile.

En ce qui concerne le dispositif utilisé pour la diffusion lente, il existe une multitude de pièces de verrerie pour réaliser cette tâche, comme les tubes linéaires, les tubes en « U » ou les tubes en « H ». Leur forme étant adaptée au type de diffusion que nous cherchons à réaliser (Cf. Annexe A). L'autre point important est le contrôle de la vitesse de diffusion qui peut se faire par le choix du dispositif et la valeur des concentrations des composés mis en présence ; car si la rencontre des composés est trop rapide alors l'ensemble précipite.

Après de nombreux essais, en contrôlant tous ces paramètres et en ayant utilisé un tube en « H », nous avons réussi à obtenir des plaquettes jaunes. Une expérience de diffraction des rayons X à 150K a été réalisée et bien que l'enregistrement ait été effectué à basse température, l'importante agitation thermique des métaux ajoutée au désordre des bicyclo[2,2,2]octane, lié à leur propriété dynamique, plus le mâclage des cristaux, ne nous a pas permis de résoudre aujourd'hui la structure avec une grande précision. Cependant elle nous donne des éléments indicatifs pour comprendre le mode d'organisation ainsi que la formulation du système, $\{\text{Fe}(\mathbf{13})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}$ (**MC-13**) (Figure 2.87).

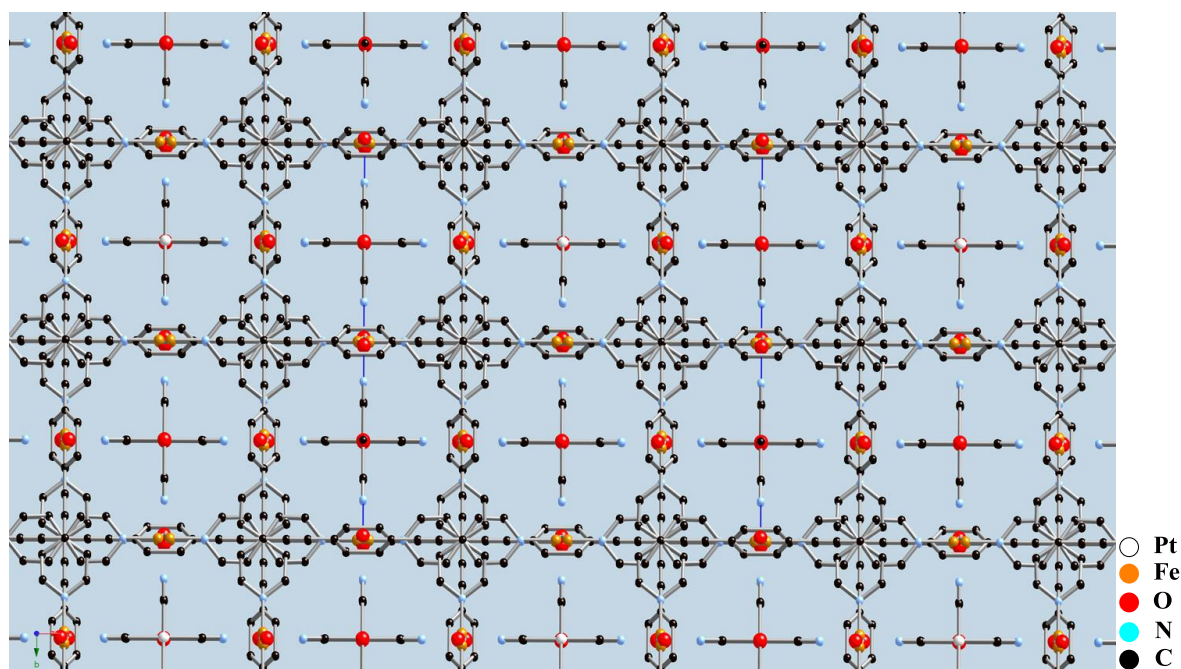


Figure 2.87. : Modèle de structure cristalline du système $\{\text{Fe}(\mathbf{13})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}$ (MC-13).

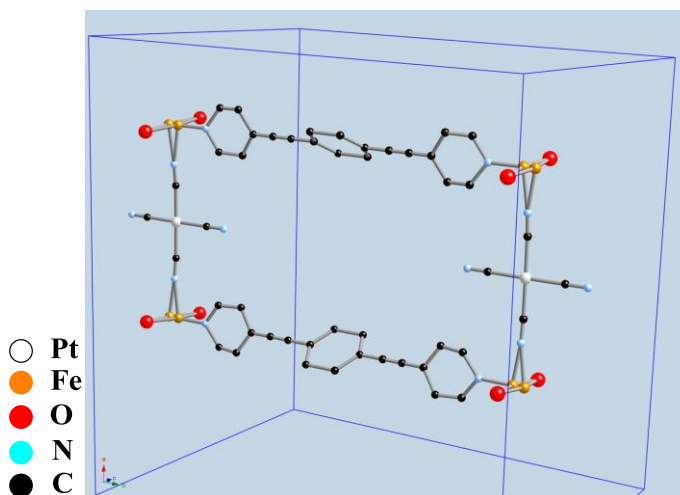


Figure 2.88. : Motif élémentaire de la structure cristalline de **MC-13**, où le BCO(Py)₂ **13** se complexe au Fe^{II} par les fonctions pyridine, la sphère de coordination du Fe^{II} est complétée par deux molécules d'eau et les deux groupes cyano (CN) du [Pt(CN)₄]²⁻

Nous avons assez d'éléments pour affirmer que nous sommes parvenus à installer notre ligand dynamique **13** dans le MOF grâce à la présence des fonctions pyridine. Cependant l'important désordre localisé au niveau des atomes du bicyclic du composé, nous a empêché de résoudre le motif dynamique BCO. Ainsi, à ce stade, pour mieux comprendre le modèle nous avons mis à la place du BCO un seul cycle à six atomes de carbone (Figure 2.88). La structure possède le même motif : Fe – NC-Pt-CN – Fe, où chaque position apicale du Fe(II) est occupée par une pyridine de notre ligand, mais nous ne sommes pas parvenus à construire le même réseau 3D que S. Kitagawa⁸⁰. Dans notre cas, deux molécules d'eau viennent complexer le fer pour compléter sa sphère de coordination de géométrie octaédrique, ce qui empêche le réseau de s'étendre dans ces directions, contraignant ainsi le réseau à rester 2D. Aux vues de ces premiers résultats, nous avons décidé d'éviter l'apport d'eau au maximum lors de la diffusion et d'ajouter de la pyrazine pour qu'elle puisse prendre la place de la molécule d'eau et créer un lien entre deux Fe(II) successifs, ce qui permettrait d'augmenter la dimensionnalité du réseau.

III.5.2. Synthèse du MOF {[Fe^{II}][**13**][Ag(CN)₂]⁻]₂} **MC-14**

A la suite d'une diffusion lente similaire à celle réalisée pour le système précédent **MC-13**, nous avons obtenu des octaèdres déformés orange. Une expérience de diffraction des rayons X à 150K a permis de déterminer la structure de ce MOF. Le système **MC-14** [Fe(II)][**13**][Ag(CN)₂]⁻]₂ cristallise dans le groupe d'espace C 2, et sa structure représentée Figure 2.89 et Figure 2.90.

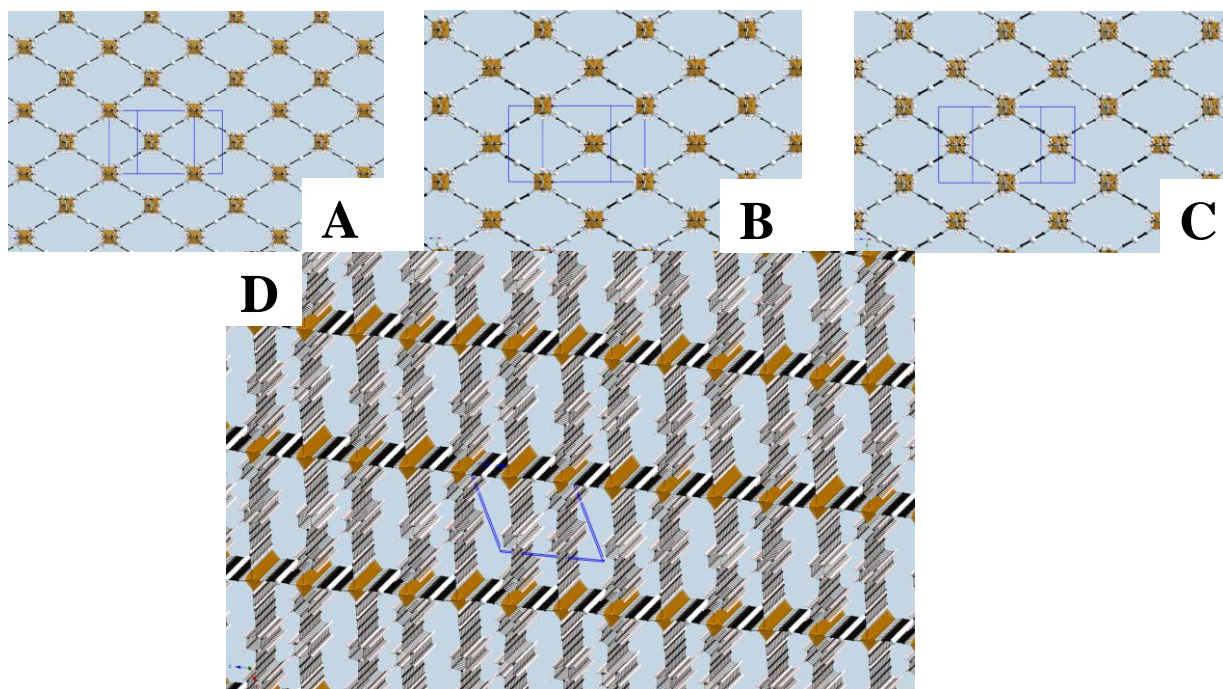


Figure 2.89. : Les trois réseaux identiques (A,B et C) et interpénétrés au sein de [Fe(II)][**13**][Ag(CN)₂]₂ (MC-14) (D).

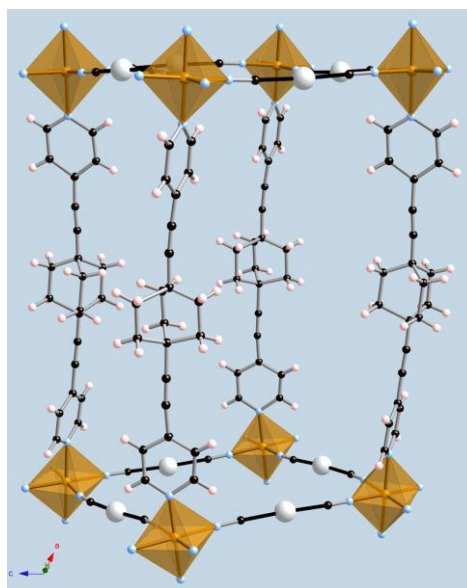


Figure 2.90. : Motif covalent élémentaire 3D déconstruit à partir de la Figure 2.90.

L'interpénétration ne gêne pas la rotation des gyroscopes moléculaires BCO(Py)₂ **13** au sein du solide. En effet nous pouvons voir sur le motif covalent élémentaire 3D (Figure 2.90) déconstruit à partir de la Figure 2.89, que les rotors semblent avoir suffisamment de place pour pouvoir tourner. De plus, on note également le galbe du ligand espaceur **13** dont l'extension atteint

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

1,62 nm, portant à 2,04 nm la séparation entre les ions Fe(II), soit typiquement le double de celle dans la direction transverse à travers $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Une rapide expérience a été menée pour explorer très succinctement si le système **MC-14** possède la propriété de présenter une transition de spin. A cet effet, nous avons refroidi le cristal sur un verre de montre disposé au-dessus d'un bain d'azote liquide. Nous nous sommes aperçus que lors du refroidissement, le cristal changeait de couleur, passant d'une couleur orange à une couleur rouge carmin. Ceci est une première manifestation de la transition de spin qu'il faudra confirmer par la détermination de la susceptibilité magnétique, actuellement réalisée par le Profs. Carlos J. Gómez García et Eugenio Coronado à l'Instituto de Ciencia Molecular de l'université de Valence (Figure 2.91).

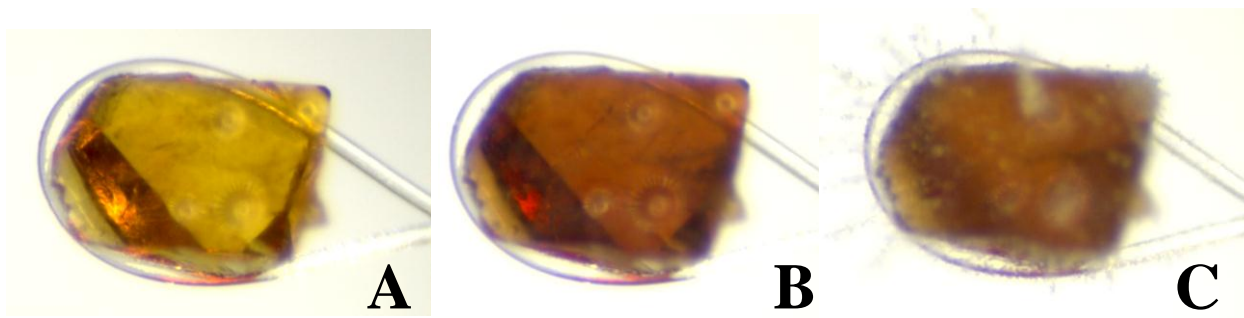


Figure 2.91. : Expérience de refroidissement d'un cristal du système **MC-14**, monté sur un lasso de nylon. **Image A** : cristal à température ambiante, **Image B** : cristal refroidi avec le flux gazeux d'azote liquide en ébullition, **Image C** : apparition de glace sur le cristal.

IV. Construction de polymères de coordination à partir de composés dicarboxylates

IV.1. Introduction sur les MOFs composés de ligands dicarboxylates

Notre attention s'est portée sur les MOFs isoréticulaires (IRMOF)⁵⁹ dont la construction est basée sur la connexion d'un espaceur organique di-carboxylate à deux nœuds inorganiques. La présence de cavités au sein de leur structure leur confère d'intéressantes propriétés en catalyse mais aussi dans le stockage de gaz, sans oublier que ce sont des architectures idéales pour installer et émuler les propriétés dynamiques. Dans ce domaine, nous pouvons citer les travaux d'Omar M. Yaghi qui s'est illustré à nombreuses reprises dans la synthèse de nombreux MOFs, dont le MOF-5 au caractère amphidynamique construit à partir du ligand dicarboxylate : le 1,4-phénylènedicarboxylate reliant des clusters Zn_4O^{100} . Ce projet conduit à UCLA par Miguel A. Garcia-Garibay et Omar Yaghi consiste à installer un gyroscope moléculaire dans un MOF pour qu'il puisse bénéficier d'un environnement de faible encombrement (« volume libre ») en vue de favoriser son mouvement (Cf. Chapitre 1, Partie A). Cela nous conforte à installer nos gyroscopes moléculaires au sein de ces architectures ouvertes non seulement avec la fonction pyridine, comme nous venons de le voir, mais également avec la fonction acide carboxylique. Nous aurons alors plus de possibilités pour construire un matériau où les rotors seraient positionnés de façon adéquate pour leur étude en optique non linéaire.

IV.2. Synthèse des ligands diacide carboxylique dynamiques

Le premier ligand di-acide carboxylique développé au laboratoire est le di-acide propargylique **28**, suivi par l'acide *p*-benzoïque **32**, obtenus en 12 et 11 étapes respectivement (Figure 2.92).

¹⁰⁰ S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3246-3247.

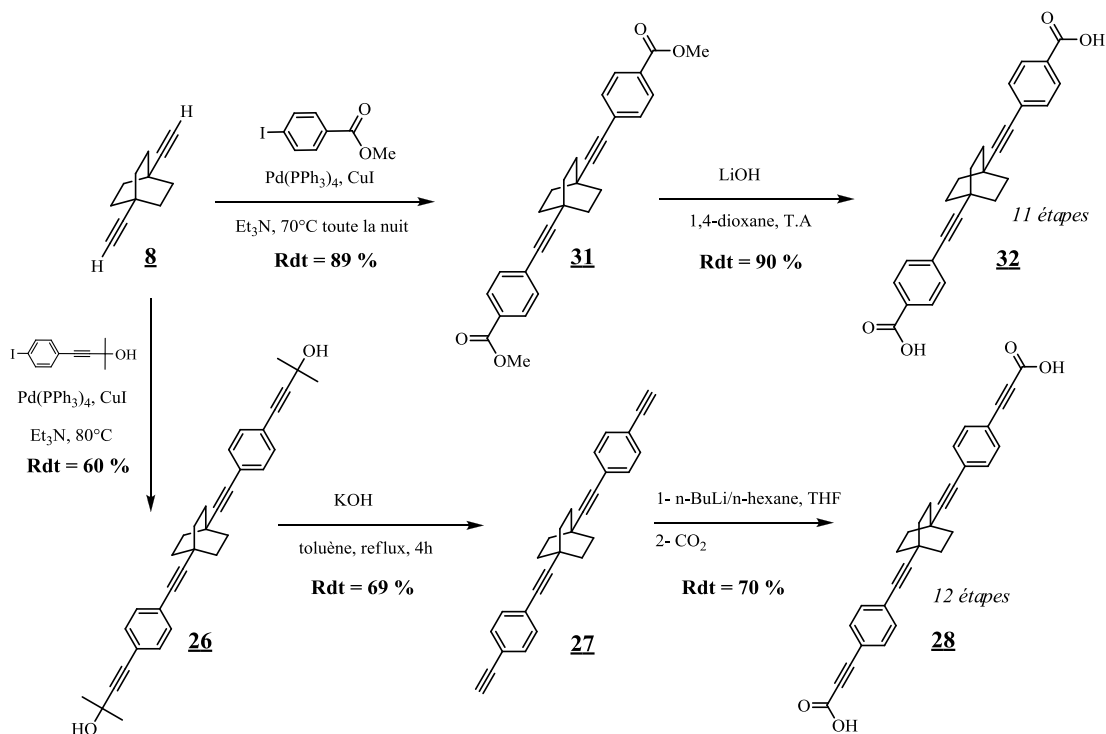


Figure 2.92. : Synthèses des ligands acide *p*-benzoïque **32** et acide propargylique **28**

Le diacide *p*-benzoïque **32** est obtenu après la saponification de l'esther méthylique **31**. Ce dernier est synthétisé par un couplage de Sonogashira entre le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** et le 4-iodométhylbenzoate. En ce qui concerne le diacide propargylique **28**, il est préparé à partir du composé diacétylénique **27**, qui est un intermédiaire commun à la synthèse de l'hybride diiodé **30** (Cf. Chapitre 2. Partie A). Une attaque nucléophile du lithien formé à partir du produit **27** sur le dioxyde de carbone permet de générer la fonction acide carboxylique propargylique.

IV.3. Elaboration d'un MOF avec nœuds binucléaires hétérométalliques [Cu^IMn^{II}]

La synthèse de ces MOFs se fait généralement par la méthode solvothermale qui consiste à chauffer à haute température et sous pression le mélange de l'espaceur organique avec le sel métallique dans un solvant possédant une fonction formamide comme le diméthylformamide (DMF) contenu dans une bombe, même si aujourd'hui des méthodes de synthèse de MOFs,

développées à température ambiante¹⁰¹ commencent à faire leur apparition. A la fin de la réaction, il se forme des cristaux à partir desquels nous pouvons obtenir la structure du MOF à la suite d'une expérience de diffraction RX sur monocristal. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est longue et que les conditions expérimentales ne sont pas souvent en accord avec la stabilité de l'espaceur organique. En effet, lors de nos premières tentatives, nous nous sommes rapidement aperçus qu'en utilisant des acides propargylique comme le BABCO **24** ou encore son analogue supérieur, le composé **28**, on observait une décarboxylation. C'est la raison pour laquelle nous avons modifié notre ligand, en choisissant de synthétiser le di-acide *p*-benzoïque **32**, jugé plus robuste. D'autre part, nous nous sommes également orientés vers des méthodes plus douces et moins consommatrices de produit que la synthèse solvothermale comme les diffusions lentes.

Avant toute chose, il fallait démontrer le potentiel de notre ligand dynamique **32** à être installé dans un MOF. Pour cela nous avons d'abord réalisé un important effort de synthèse en produisant 6g de notre diacide *p*-benzoïque **32**, obtenu en 11 étapes. Puis, à l'occasion d'une collaboration développée avec Diana Branzea et Marius Andruh, nous l'avons engagé avec un nœud binucléaire hétérométallique [Cu^{II}Mn^{II}] à deux compartiments, développé à Bucarest^{102,103}, au sein duquel le couplage magnétique est ferromagnétique (Figure 2.93).

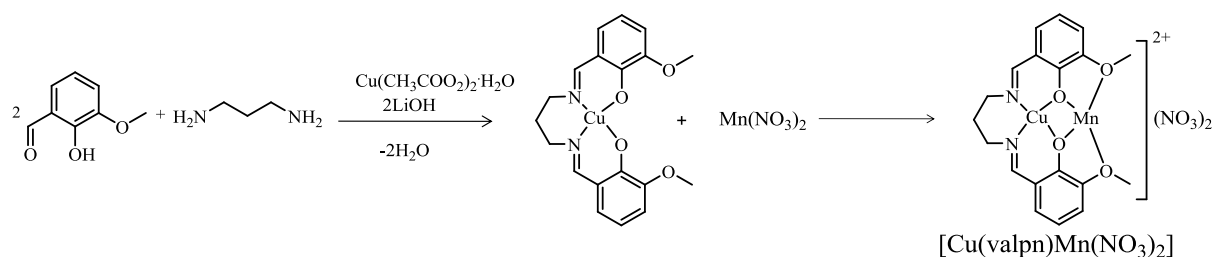


Figure 2.93. : Synthèse du nœud binucléaire hétérométallique [Cu(valpn)Mn(NO₃)₂] à deux compartiments

L'hétéronucléarité du nœud est contrôlée par l'utilisation d'un ligand compartimenté approprié comme le *N,N'*-propylènebis(3-méthoxysalicylidèneiminabo), une base de Schiff dérivée de la *o*-vanilline. Ce ligand possède deux compartiments dans lesquels deux métaux de transition distincts vont se loger (Figure 2.93).

¹⁰¹ D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 8553-8557.

¹⁰² D. G. Branzea, L. Sorace, C. Maxim, M. Andruh et A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6590-6592.

¹⁰³ D. G. Branzea, A. Guerri, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, L.-M. Chamoreau, C. Sangregorio, A. Caneschi et M. Andruh, *Crystal Growth & Design*, **2008**, 8(3), 941-949.

A la suite d'une diffusion lente du ligand dynamique di-acide *p*-benzoïque **32**, préalablement déprotonné pour donner le composé di-carboxylate **32'**, avec le nœud binucléaire hétérométallique [Cu^{II}Mn^{II}] dans l'acétonitrile, nous avons obtenu des plaquettes vertes, friables (**MC-15**). Les cristaux se sont révélés instables au cours du temps car le solvant piégé à l'intérieur du cristal a tendance à s'échapper, ce qui nous a obligé de réaliser une expérience de diffraction des rayons X à 200 K pour pouvoir déterminer la structure cristalline du MOF (Figure 2.94 et Figure 2.95).

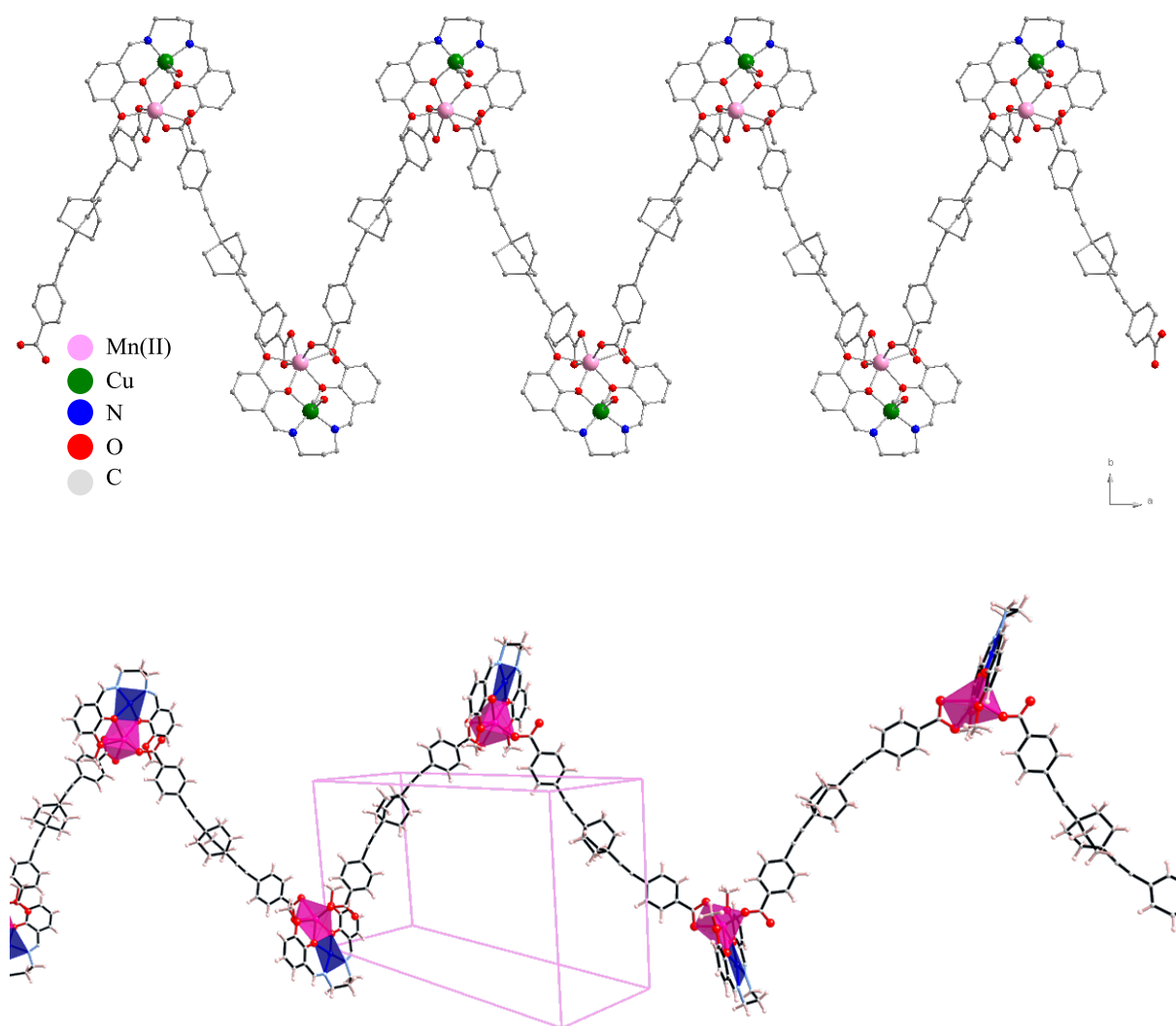


Figure 2.94. : Représentation de la structure cristalline du polymère de coordination 1D $\{32'\}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}]$ (**MC-15**)

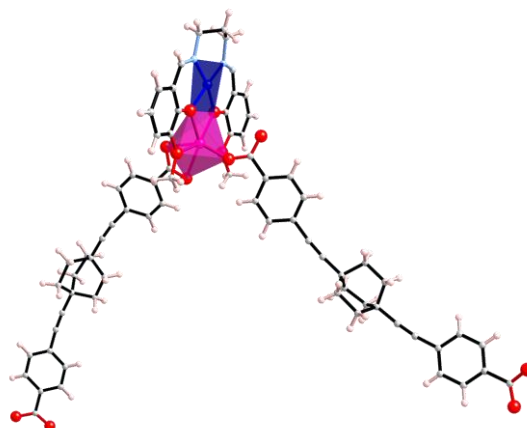


Figure 2.95. : Motif élémentaire isolé de la structure cristalline du complexe $\{32[Cu^{II}Mn^{II}]\}$ (MC-15)

La structure révèle un réseau de coordination 1D en forme de zig-zag, caractéristique de ces systèmes, qui est entouré de molécules de méthanol et d'acétonitrile, les premières complétant la sphère de coordination du cuivre. Le dianion de l'acide *p*-benzoïque **32** joue le rôle de ligand pontant entre deux nœuds $[Cu^{II}Mn^{II}]$ avec ses deux fonctions carboxylate, dont l'une se coordine de façon monodentate à un premier ion Mn^{II} et l'autre à un deuxième Mn^{II} d'un nœud voisin, mais de façon bidentate (Figure 2.96).

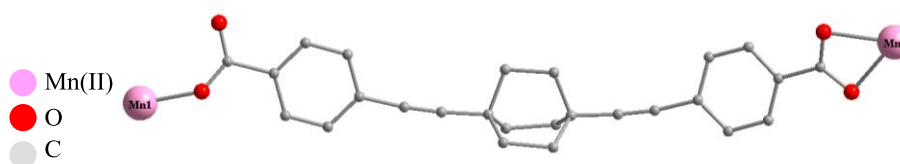


Figure 2.96 : Représentation du dianion **32'** pontant deux Mn^{II} du nœud $[Cu^{II}Mn^{II}]$.

Conclusion et perspectives

L'installation des rotors dans un environnement de faible encombrement stérique et leur alignement au sein de la structure nous ont conduits à développer une approche d'ingénierie cristalline très variée allant de l'auto-assemblage des gyroscopes par la liaison hydrogène et halogène en passant par l'élaboration de radicaux cations à base de TTF. Nous avons aussi commencé à explorer les structures colonnaires, même si à l'avenir de nombreux développements restent nécessaires. La possibilité de moduler la géométrie des MOFs, nous a conduit à construire

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

des polymères de coordination poreux dont la structure est adaptée pour l'installation de la propriété dynamique. Toute cette stratégie nous a permis d'élaborer des matériaux multifonctionnels pour lesquels nous pourrions étudier l'influence de la rotation des gyroscopes sur les propriétés intrinsèques du matériau telles que la conductivité ou encore la transition de spin. Nous étions également intéressés par les objets de haute dimensionnalité, car nous voulions construire des architectures mimant une cage. Néanmoins, avec les études d'optique non linéaire, il s'est avéré que les objets de basse dimensionnalité se sont révélés d'un grand intérêt. La compréhension du phénomène de pilotage des rotors par la lumière y est plus simple comme nous le verrons dans le chapitre 3. Le chapitre 2, situé entre la synthèse du gyroscope et l'étude de l'optique non linéaire, représente une pièce maîtresse de cette thèse car il rassemble l'ensemble des stratégies et du travail qui a permis la construction de moteurs cristallins. Les études menées en physique nous permettent de réadapter nos stratégies d'ingénierie cristalline.

Les futurs développements consisteront à poursuivre les synthèses des ligands présentés dans cette partie en particulier les espaceurs iodés pour qu'ils puissent être installés dans un ternaire. La synthèse de MOFs a donné des premiers résultats qui demanderont à être améliorés, et ouvre une voie au développement d'autres projets.

Références du Chapitre 2

1. *Cambridge Structural Database, Version 2009*
2. F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32(11), 1643-1646
3. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen bonding in Biological Structures*, Spinger-Verlag, Berlin, 1991.
4. Pauling, *The nature of chemical bond*, **1939**, Cornell University Press, N. Y.
5. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The hydrogen bond*, Freeman, san Francisco, **1960**.
6. M. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120.
7. a) F. Wudl, G. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1970**, 1453 ; b) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670.
Erreur ! Signet non défini. • K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1974**, 937.
9. P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué, J.-C. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3005-3015.
10. (a) P. Kathirgamanathan, S. A. Mucklejohn, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 86 ; (b) M. Giffard, A. Riou, G. Mabon, N. Mercier, P. Molinie, T. Phap Nguyen, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 851-853; (c) N. Mercier, M. Giffard, G. Pilet, M. Allain, P. Hudhomme, G. Mabon, E. Levillain, A. Gorgues, A. Riou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 2722; (d) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5203-5241; (e) Y. Lakhdar, A. El-Ghayoury, L. Zorina, N. Mercier, M. Allain, C. Mézière, P. Auban-Senzier, P. Batail, M. Giffard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3338-3342.
11. A. El-Ghayoury, C. Mézière, S. Simonov, L. Zorina, M. Cobián, E. Canadell, C. Rovira, B. Náfrádi, B. Sipos, L. Forró, P. Batail, *Chem. Eur. J. soumis*
12. Y. Lakhdar, C. Mézière, L. Zorina, M. Giffard, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, D. Jérôme, B. Náfrádi, L. Fórró, *J. Mater. Chem. Soumis*
13. K. Heuzé, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, An Efficient, Redox Enhanced Pair of Hydrogen Bond Tweezers for Chloride Anion Recognition, a Key Synthone for the Construction of a Novel Type of Organic Metal Based on the Secondary Amide-Functionalized Ethylenedithio-tetrathiafulvalene, (EDT-TTF-CONHMe)₂[Cl·H₂O], *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1898-1904.
14. S. A. Baudron, P. Batail, C. Rovira, E. Canadell, R. Clérac, Interdependence of Redox State, Hydrogen Bonding, Anion Recognition and Charge Partition in Crystals of (EDT-TTF-CONHMe)₆ [Re₆Se₈(CN)₆] (CH₃CN)₂(CH₂Cl₂)₂, *Chem. Commun.* **2003**, 1820-1821.
15. Thèse d'Anne-Lise Barrès, *soutenue le 22 novembre 2009* : « Systèmes hybrides organique/inorganique fonctionnels basés sur des formes moléculaires de chalcogénures de rhénium (III) à cluster octaédrique » (*Chapitre 1: la liaison halogène*)
16. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 291.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

17. a) N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4308; b) T. Bui, Dahaoui, C. Lecomte, G. R Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3838.
18. S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hetcht, J. K. Hochi, *Heteroatom. Chem.*, 2006, 17, 449.
19. T. A. Logothetis, F. Meyer, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 760.
20. V. Mugnaini, C. Punta, R. Liantonio, P. Metrangolo, F. Recupero, G. Resnati, G. F. Pedulli, M. Lucarini, *Tetrahedron. Lett.*, **2006**, 47, 3265.
21. M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlél, B. Schöllhorn, P. Tekely, *Chem. Commun*, **2008**, 5981.
22. H. M. Yamamoto, J. -I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5905.
23. H. M. Yamamoto, J-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(1), 15.
24. M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 259.
25. T. Takahashi, S. Suzuki, K. Hiraki, H. M. Yamamoto et R. Kato, *Synth. Met.*, **2005**, 153, 401.
26. H. M. Yamamoto, J. -I. Yamaura et R. Kato, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1515.
27. A.-L. Barrès, A. El-Ghayoury, L. V. Zorina, E. Canadell, P. Auban-Senzier et P. Batail, *Chem. Commun.*, **2008**, 2194-2196.
28. M. V. Russo, C. Lo Sterzo, P. Franceschini, G. Biagini et A. Furlani, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 619(1-2), 49-61.
29. J. D. Dunitz, H. Gehrler et D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, 28, 1989.
30. M. Ghassemzadeh, K. Harms et K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 259-262.
31. C. J. Adams et L. E. Bowen, *Dalton. Trans.*, **2005**, 2239-2240
32. F. Balavoine, D. Madec et C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8351
33. ref J. Mater. Chem ; Phys. Rev. Lett.
34. composé **R1** synthétisé selon les protocoles de la littérature : J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra et C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3355-3361.
35. H. Yamamoto, Y. Kosaka, R. Maeda, J-I Yamaura, A. Nakao, T. Nakamura, R. Kato, *ACS Nano*, **2008**, 2(1), 143.
36. G. Hennrich et A. M. Echavarren, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45(6), 1147-1149.
37. L. Stryer, *Biochemistry*, 3rd ed; W. H. Freeman and Company, New York, **1988**, p71.
38. A. N. Sokolov et L. R. MacGillivray, *Crystal Growth & Design*, **2006**, 6(11), 2615-2624.
39. A. N. Sokolov, T. Friscic, Steven Blais, J. A. Ripmeester et L. R. MacGillivray, *Crystal Growth & Design*, **2006**, 6(11), 2427-2428.
40. Gerson, A. Lamprecht et M. Fourmigué, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1409-1414.
41. M. Fourmigué, F. C. Krebs, J. Larsen, *Synthesis*, **1993**, 509.
42. (a): A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis*, avril 1997, 407. (b): F. S. Gruzic, Jr., J. M. Russo, F. F. Torres, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1989**, 1068.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

43. Y. -P. Zhao, L. -Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L. -P. Zhang, C. -H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 3632-3639.
44. F. Giacalone, M A. Herranz, L. Grüter, M T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agrait et N. Martin, *Chem. Commun.*, **2007**, 4854-4856.
45. (a): T. Mori, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4947-4969 ; (b): S. Perruchas, K. Boubekeur, E. Canadell, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3335-3348.
46. T. Giamarchi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5037-5055.
47. U. Kux, H. Suzuki, S. Sasaki et M. Iyoda, *Chemistry Letters*, **1995**, 24(3), 183.
48. *Thèse de Benoît Domercq*, soutenue le 23 septembre 1999 « De la molécule au solide : synthèse, structures, études théoriques de complexes dithiolène. Magnétisme de basse dimensionnalité et limitation optique »
49. M. Fourmigué et P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5379-5418.
50. D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué et N. Avarvari, *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 1398-1438.
51. Q. Wang, P. Day, J. P. Griffiths, H. Nie, J. D. Wallis, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1790.
52. (a): S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau et N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4461. (b): M. Chahma, X. S. Wang, A. van des Est, M. Pilkington, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2750.
53. Q. -Y. Zhu, Y. Liu, W. Lu, Y. Zhang, G. -Q. Bian, G. -Y. Niu et J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46(24), 10065.
54. C. Jia, S. -X. Liu, C. Ambrus, A. Neels, G. Labat, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(8), 3152.
55. H. Xue, X. -J. Tang, L. -Z. Wu, L. -P. Zhang et C. -H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9727-9734.
56. T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3697.
57. S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, A Supramolecular Ferroelectric Realized by Collective Proton Transfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 3497 -3501.
58. C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781-2804.
59. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M O'Keeffe, O. M. Yaghi, *science*, **2002**, 295, 469-472
60. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626.
61. C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1431.
62. (a): H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2574. (b): A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2649.
63. Y. -B. Dong, G. -X. Jin, M. D. Smith, R. -Q. Huang, B. Tang et H. -C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4909.
64. (a): C. -T. Chen et K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 128, 293. (b) : O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.
65. M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1-6.
66. M. J. Rossieinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 15-30.
67. P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 243-250.
68. P. J. Steel, a survey: *Aromatic nitrogen heterocycles as bridging ligands*, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 106, 227-265.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

- 69.** E. C. Constable, P. J. Steel, a survey: *N,N'*-Chelating biheteroaromatic ligands, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 93, 205-223.
- 70.** J.-Y. Balandier, M. Chas, P. I. Dron, S. Goeb, D. Canevet, A. Belyasmine, M. Allain et M. Sallé, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1589-1599.
- 71.** F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 759-771.
- 72.** P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito et A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(23), 6273-6283.
- 73.** Y. K. Kryschenko, S. R. Seidel, A. M. Arif et P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(17), 5193-5198.
- 74.** (a): Yue, N. L. S.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R., *J. Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1125-1131. (b): Addicott, C.; Oesterling, I.; Yamamoto, T.; Muellen, K.; Stang, P. J., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 797-801. (c): C. J. Khuehl, C. L. Mayne, A. M. Arif, P. J. Stang, *Org. Lett.*, **2000**, 2(23), 3727-3729.
- 75.** K. Kumazawa, Y. Yamanoi, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5936-5940.
- 76.** (a): T. Sawada, M. Yoshizawa, S. Sato et M. Fujita., *Nature Chemistry*, **2009**. (b): M. Yoshizawa et M. Fujita, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77(7), 1107-1112.
- 77.** T. C. Bedard, J. Moore, "Design and synthesis of a "molecularturnstile". *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(43), 10662-10671
- 78.** H. Jude, H. Disteldorf, S. Fischer, T. Wedge, A. M. Hawkrigde, A. M. Arif, M. F. Hawthorne, D. C. Muddiman et P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(34), 12131-12139.
- 79.** a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 217-225; b) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176; c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2388-2430; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375; d) M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 15-30; e) G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 169-184; g) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.
- 80.** S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7226-7230.
- 81.** A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Baretta et P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1-5.
- 82.** E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keefe, J. Kim, O. M. Yaghi, *SCIENCE*, **2010**, 329.
- 84.** V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838.
- 85.** a) G. Molnar, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2163; b) S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4137-4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069-4073.
- 86.** I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibanez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 6533-6537; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6433-6437.
- 87.** *Livre d'Olivier Kahn "Molecular Magnetism", Chapitre 4. "Low-Spin-High-Spin Transition"*
- 88.** "Thermal and light induced spin crossover in Iron(II) complexes" P. Gütllich et A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 97, 1-22.

Chapitre 2. Ingénierie de systèmes dynamiques cristallins

- 89.** N. R. Champness, A. N. Khlobystov, A. G. Majuga, M. Schröder et N. V. Zyk, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 5413-5416.
- 90.** A. M. Raitsimring, C. Gunanathan, A. Potapov, I. Efremenko, J. M. L. Martin, D. Milstein et D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14138-14139.
- 91.** C. E. Godinez, G. Zepeda, M. A. Garcia Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(17), 4701.
- 92.** R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner et M. R. Wasielewski., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7659-7669.
- 93.** P. Siemsen, R. C. Levingston et F. Diederich., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632-2657.
- 94.** F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 794-800.
- 95.** H. Alper, M. Saldana-Maldonado, *Organometallics*, **1989**, 8, 1124-1125.
- 96.** Q. Liu et D. J. Burton, *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38(25), 4371-4374.
- 97.** Thèse de Jean-Yves Ballandier soutenue le 5 novembre 2007 « De la synthèse de dérivés coordinants du tétrathiafulvalène à la préparation de métallacycles auto-assemblés »
- 98.** P. J. Stang, D. H. Cao; S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(23), 6273-6283.
- 99.** B. F. Abrahams, M. J. Grannas, T. A. Hudson et R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1-4
- 100.** S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi et M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3246-3247.
- 101.** D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 8553-8557.
- 102.** D. G. Branzea, L. Sorace, C. Maxim, M. Andruh et A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6590-6592.
- 103.** D. G. Branzea, A. Guerri, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, L.-M. Chamoreau, C. Sangregorio, A. Caneschi et M. Andruh, *Crystal Growth & Design*, **2008**, 8(3), 941-949.

Chapitre 3.

Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques d'un matériau présentant une réponse non linéaire par rapport à un champ électrique et permet de sonder les effets chiroptiques de la matière¹. Cette technique est très utilisée dans de nombreux domaines tels que la médecine² qui s'en sert pour générer des images de génération de second harmonique (SHG) de tissus ou d'artères ou encore le domaine des matériaux, en particulier récemment pour identifier un état ferroélectrique associé à l'ordre de charge dans des conducteurs organiques³.

Cette technique est la plus adaptée pour étudier l'impact de la lumière sur la propriété dynamique des gyroscopes installés dans le cristal en présence d'une lumière polarisée. Si les moteurs moléculaires sont pilotés par une onde électromagnétique, alors il y a génération d'interférences locales qui seront détectée par la mesure de la réponse SHG du monocristal.

La génération de second harmonique expliquée, d'abord à l'échelle moléculaire puis finalement à celle du matériau, permet une meilleure compréhension du phénomène. Lors de l'irradiation, l'onde électromagnétique émise va exciter les molécules du matériau, assimilées à des dipôles électriques. Le rayonnement incident au contact d'un composé dissymétrique, va entraîner un mouvement asymétriques des électrons le composant ; ceci engendrera la génération d'un rayonnement diffusé constitué de la composante habituelle de la fréquence ω mais aussi des composantes non linéaires aux fréquences 0 et 2ω . C'est ce qu'on qualifiera la diffusion de seconde harmonique de la lumière.

¹ (a) F. Hache, T. Boulesteix, M. C. Schanne-Klein, M. Alexandre, G. Lemerrier, C. Andraud, Polarization rotation in a second harmonic reflection experiment from an isotropic, surface of chiral Tröger base, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 5261-5266 ; (b) P. Fischer, F. Hache, Nonlinear Optical Spectroscopy of Chiral Molecules, *Chirality*, **2005**, *17*, 421-437.

² Amphiphilic Porphyrins for Second Harmonic Generation Imaging, James E. Reeve, Hazel A. Collins, Kurt De Mey, Michael M. Kohl, Karl J. Thorley, Ole Paulsen, Koen Clays, Harry L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(8), 2758-2759.

³ K. Yamamoto, S. Ixai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi et K. Yakushi, *Journal of the Physical Society of Japan*, **2008**, *77*(7), 074709-1 à 6.

Il est aussi important d'évoquer le SHG de surface¹, outil très puissant pour l'étude des surfaces, pour éviter toute confusion sur l'origine de la réponse SHG que nous mesurons sur nos systèmes cristallins. Le SHG peut être généré par des brisures de symétrie à la surface : c'est la technique utilisée pour l'étude de films isotropes de molécules chirales déposées sur une surface. Dans notre cas, nous avons, dès le début, décidé de travailler en transmission pour être certain que la réponse SHG que nous observons ne soit pas liée à ce phénomène bien connu. Nos études consistent à sonder une grande collection de gyroscopes en profondeur du mono-cristal irradié. La génération de SHG dépend exclusivement de l'organisation des molécules dans le solide, donc de la nature de la structure cristalline.

I. Présentation de l'étude d'optique non linéaire sur mono-cristaux

On étudie les propriétés optiques des systèmes dynamiques en irradiant un monocristal avec un laser et on étudie la réponse du signal de seconde harmonique (SHG) généré par le cristal. Bien que la technique soit largement développée pour les films de polymères déposés par spin coating, elle est très peu utilisée sur monocristaux⁴. Ainsi, au Laboratoire, à l'occasion de ce travail en commun, Denis Gindre et Kostas Iliopoulos de l'Equipe MINOS (Molecular Interaction Nonlinear Optics and Surface Structuration) se sont employés à développer à Angers cette expérience d'imagerie de second harmonique sur monocristal⁵. Au cours de l'étude du signal SHG sur différents cristaux, des améliorations ont été apportées au dispositif pour l'adapter aux différentes contraintes que nous avons rencontrées en travaillant sur monocristaux. (Les résultats de la réponse SHG ont été réalisés par Denis Gindre et Kostas Iliopoulos de l'Equipe MINOS (Molecular Interaction Nonlinear Optics and Surface Structuration))

⁴ K. Yamamoto, A ; A. Kowalska, K. Yakushi, Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in a-[bis-(ethylenedithio)tetrathiafulvane]₂I₃. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 122901.

⁵ K. Iliopoulos, O. Krupka, D. Gindre, M. Sallé, Reversible Two-Photon Optical Data Storage in Coumarin-Based Co-Polymers, **2010**, *J. Am. Chem. Soc.* (accepté).

I.1. Description de l'expérience

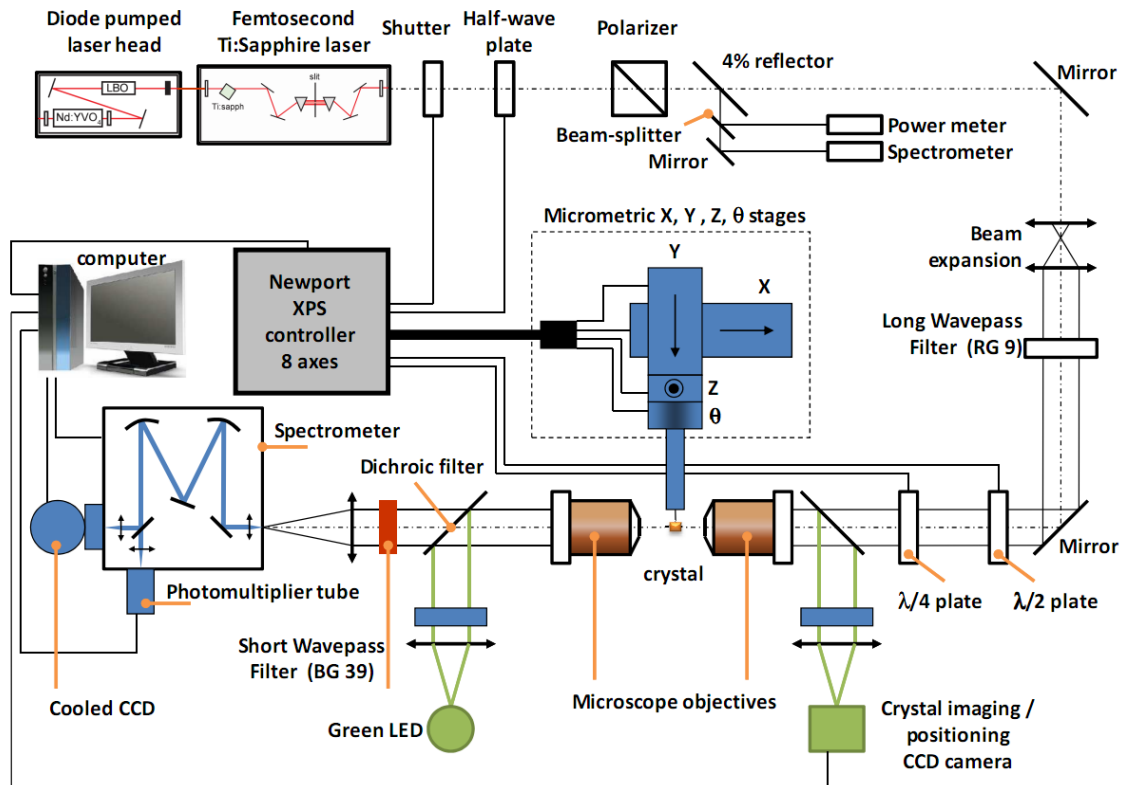


Figure 3.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour sonder la réponse SHG sur monocristal

Ce dispositif permet de réaliser une étude précise du signal de second harmonique (SHG) sur monocristal ainsi que de s'intéresser à la dépendance du signal avec le type de polarisation ou l'angle du plan de polarisation de la lumière émise par le laser (Figure 3.1).

L'irradiation des monocristaux est réalisée avec un faisceau laser de longueur d'onde 850 nm généré par un laser Ti : Saphire dont la longueur d'onde peut aller de 670 à 1100 nm, avec des impulsions dont la durée est de 120 fs avec une fréquence de 80 MHz. Le faisceau du laser est focalisé sur le monocristal avec un objectif de microscope de grossissement $\times 50$ dont l'ouverture numérique est de 0.35. La surface de la zone irradiée du cristal est d'environ $1 \mu\text{m}^2$, ce qui permet de sonder avec précision la surface du cristal. La puissance du laser peut être modifiée en utilisant à la fois une lame demi-onde et un polariseur. Il faut adapter l'intensité du laser en fonction de la sensibilité de la réponse du matériau et de sa stabilité sous irradiation ; ainsi, pour nos systèmes l'intensité du laser varie de 0.5 à 5 mW. De plus, le plan de polarisation et l'état de polarisation de la lumière peuvent être

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

également modifiés avec précision en utilisant une seconde lame demi-onde et/ou une lame quart d'onde motorisées. Le signal SHG transmis est collecté au moyen d'un objectif de microscope, dont la distance de travail est de 25 mm et dont l'ouverture numérique est de 0.25, positionnée à l'opposé du premier objectif et avec un plan focal situé sur le cristal. De plus, en rajoutant une source lumineuse verte intense (LED) dans le dispositif, nous arrivons à visualiser la topologie de la surface du cristal avec une grande précision. Enfin le signal SHG transmis à travers le cristal est enregistré par une caméra équipée d'un système de refroidissement par azote liquide montée sur un spectrographe.

I.2. Le montage du cristal

Le changement de support, c'est-à-dire le passage du film mince au monocristal, entraîne de nombreuses modifications du dispositif pour pouvoir mesurer un signal SHG sur des systèmes cristallins. Ces changements se sont faits progressivement avec l'étude des systèmes et l'analyse des résultats. Les contraintes viennent principalement de la position, de la forme et de la couleur du cristal. Par conséquent, il faut que le cristal réponde à des critères précis pour qu'il puisse être analysé, ceci peut constituer la limite de cette méthode.

I.2.1. Pré-requis du système cristallin pour l'analyse SHG

Le monocristal doit être transparent, incolore et le plus fin possible pour éviter l'absorption du laser par le matériau qui entrainerait des effets thermiques et ainsi la détérioration de la surface lors des mesures. Ceci constitue les limites de cette méthode, toutefois des modifications du dispositif comme le fait de travailler en mode réflexion et non plus en mode transmission pourraient lever ces contraintes. Par conséquent, il faudrait réaliser une analyse UV-visible solide du composé avant d'étudier la réponse SHG pour connaître dans quel domaine de longueur d'onde le système absorbe. Concernant les systèmes cristallins étudiés en phase 2, nous n'avons pour l'instant réalisé une analyse UV-visible à l'état solide que sur le système **MC-6** BIBCO, car il était disponible en grande quantité contrairement aux deux autres systèmes **MC-8** et **MC-10**. Le spectre UV-visible du système **MC-6**, montre que le composé absorbe seulement avant 370 nm, donc il ne peut pas absorber l'onde de seconde harmonique située vers 425 nm. D'autre part, le positionnement précis du

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Le système cristallin est capital pour l'étude du signal SHG, car il est nécessaire de conserver la surface irradiée dans le plan focal de la lentille de l'objectif. Par conséquent, en vue de maintenir le cristal à plat, il est monté sur un lasso de nylon de forme elliptique et fixé avec de l'huile de Paratone-N. Autrement dit le cristal se trouve approximativement dans le même plan que le lasso. Le lasso est fixé à l'extrémité d'une tige métallique (Figure 3.2). Le support portant la tige métallique est installé et immobilisé par aimantation sur une platine qui peut déplacer le plan du cristal selon les directions X, Y et Z au micromètre près, piloté par ordinateur (XPS, Newport). Des évolutions récentes du dispositif offrent la possibilité de faire tourner le cristal autour de l'axe du lasso représenté sur la Figure 3.2.

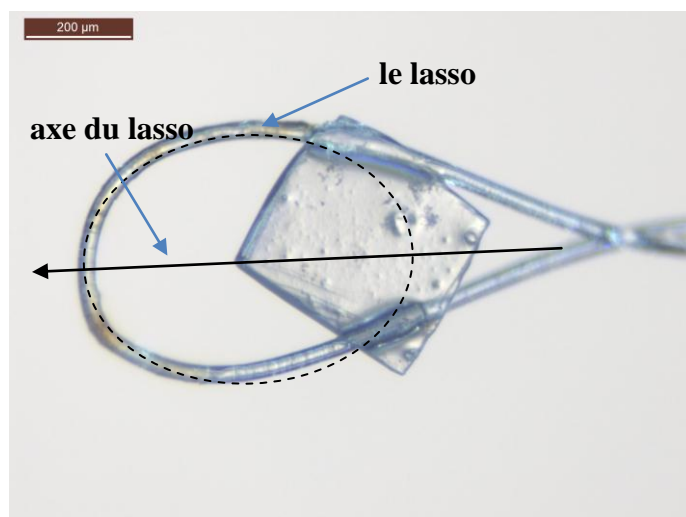


Figure 3.2 : Image d'un cristal monté sur un lasso de nylon.

I.2.2. Protocole expérimental

La première expérience a été conduite sur notre premier système, le BIBCO **MC-6**. Les expériences de temps de relaxation du proton conduites sur un monocristal de BIBCO dans le groupe de Stuart Brown à UCLA démontrent que le rotor est mobile, essentiellement sans friction, jusqu'aux très basses températures. Ces résultats, confortés par la robustesse de l'architecture amphidynamique bidimensionnelle au sein de laquelle les rotors sont stabilisés par les deux interactions $C-I \cdots \pi$ et $C-I \cdots I-C$ du type liaison halogène, nous ont incités à explorer la possibilité d'un couplage entre la modulation du champ électrique local sous

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

l'effet du mouvement et la modulation de la composante électrique de la lumière d'un laser polarisé linéairement ou circulairement. Ceci avec l'idée d'étendre à cette occasion à l'état solide cristallin les expériences de microscopie de second harmonique développées récemment au Laboratoire sur des films de polymères. Notons que ces expériences de microscopie de second harmonique ont été entreprises alors même que les structures haute et basse températures du BIBCO déterminées par diffraction X se sont révélées être centrosymétriques et ne doivent donc pas donner lieu à une réponse non linéaire. L'idée qu'une réponse collective photoinduite du mouvement des rotors puisse être ainsi révélée a prévalu et a guidé le choix de tester un cristal de BIBCO en imagerie de second harmonique.

C'est ainsi que nous avons enregistré une réponse non linéaire bien que la structure cristalline du BIBCO soit centrosymétrique. Au vu de ce résultat, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle la lumière provoquerait la rotation unidirectionnelle des gyroscopes au sein du solide ce qui éliminerait le centre de symétrie. Nous nous retrouverions ainsi avec un système non-centrosymétrique mais dans lequel la chiralité serait dynamique. Dans le but de vérifier cette hypothèse nous avons à la fois construit et fait évoluer notre approche expérimentale mais nous nous sommes aussi employés à élaborer des nouveaux systèmes cristallins aux structures cristallines contrôlées et ainsi adaptés aux expériences de validation de notre approche d'un pilotage des gyroscopes moléculaires par la lumière polarisée linéairement.

Les expériences de microscopie de second harmonique sont ainsi devenues partie intégrante de notre approche de la synthèse et de la chimie de nos solides cristallins dynamiques. En vue de faciliter cette étape de «screening » nous avons rédigé un protocole de contrôle qui se décline en deux phases. Si le système cristallin valide la **phase 1** il peut alors passer en **phase 2** où il sera soumis à des analyses plus précises et plus longues. Cette étape permet de trier les systèmes pour ne retenir que les plus actifs.

La phase 1 :

Cette première étape consiste à mesurer la réponse SHG en plusieurs positions (X.Y.Z) de la surface du cristal. Elle est ensuite confirmée en testant plusieurs fois chacune de ces

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

positions. A la suite de cette expérience rapide nous devons préciser s'il y a une réponse SHG et dans ce cas, comparer l'intensité du signal par rapport à celle de systèmes déjà testés en **phase 1**. Cette phase a été systématiquement appliquée pour l'ensemble de nos systèmes. Nous avons noté que la réponse SHG était plus faible pour certains systèmes, ce qui nous obligeait à augmenter la puissance du laser pour avoir un rapport signal/bruit le plus important possible. Cependant une trop forte puissance du laser peut endommager la surface du cristal, ce qui nous contraint à réaliser fréquemment des tests de stabilité du signal à une puissance adéquate sur une période d'une heure. Si l'intensité n'est pas modifiée, alors nous commençons les mesures SHG. Ces différences d'intensité de la réponse SHG entre les systèmes peuvent s'expliquer par des phénomènes d'absorption qui diffèrent selon l'épaisseur des cristaux. L'augmentation du temps d'acquisition peut être également un moyen pour obtenir un signal mieux résolu dans le cas où la mesure instantanée du signal n'est pas suffisante. Nous verrons cependant que les différences d'intensité de la réponse non linéaire signalent cependant avant tout de grandes différences dans l'organisation des rotors à l'état solide au sein des structures cristallines différentes des composés testés.

Lorsque qu'un système cristallin présente une réponse SHG alors on dit qu'il est de **phase 1**. Selon l'intensité du signal les systèmes sont répartis en deux séries : la **série 1** regroupe les systèmes présentant une forte réponse SHG et la **série 2** regroupe ceux dont la réponse est d'intensité moyenne.

La phase 2

Cette étape appliquée sur les systèmes de **phase 1** nécessite plus de temps car elle consiste à mesurer la réponse SHG selon différentes orientations du cristal.

Au préalable nous devons indexer le cristal installé sur le lasso, en réalisant une expérience de diffraction des rayons X, afin de connaître l'orientation des gyroscopes moléculaires sur la face irradiée par rapport aux axes cristallographiques. Ensuite on dispose le cristal sur le lasso de telle sorte que l'axe des gyroscopes, de la surface irradiée, soit orthogonal à l'axe du laser (Figure 3.3).

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

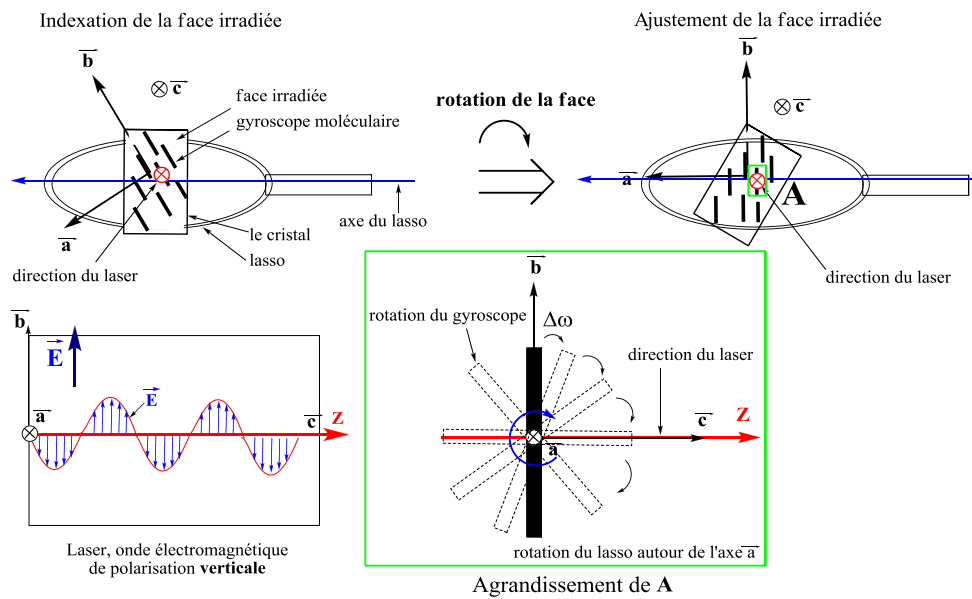


Figure 3.3. : Illustration de l'orientation du cristal sur le lasso et l'expérience de rotation du cristal autour de l'axe du lasso soit de l'axe a dans le cas présenté

La première expérience consiste à tourner le lasso autour de son axe afin d'étudier la réponse SHG du système en fonction de l'angle ω entre l'axe du laser et l'axe de la molécule. Lorsqu'on irradie le cristal avec une onde électromagnétique, cela revient à étudier l'intensité du signal SHG selon la direction du champ électrique en fonction de l'axe de la molécule (Figure 3.3). Ensuite on fixe le cristal selon la valeur de l'angle ω pour lequel le signal SHG est maximum et on réalise une série d'analyse du signal SHG selon la direction de polarisation du laser, en réalisant plusieurs cycles où on passe progressivement d'une polarisation horizontale à une polarisation verticale. A chaque cycle on vérifie que le signal n'a pas changé, indiquant ainsi que l'intégrité du système est préservée sous irradiation. De plus, on étudie la réponse SHG du matériau en fonction des différents types de polarisation: polarisation linéaire, elliptique et finalement circulaire en réalisant plusieurs cycles dans un sens et dans le sens opposé. Finalement, une cartographie SHG de la surface du cristal est réalisée en scannant la surface ligne par ligne.

II. Analyse des moteurs cristallins « MC » en optique non linéaire (ONL)

Les moteurs cristallins 'MC' sont présentés dans le Tableau 3.1, à la fin du chapitre

II.1. Etude de la réponse SHG du système MC-6 : le BIBCO

Les cristaux du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BIBCO) **34** (Figure 3.4) constituent le premier système (MC-6) à présenter une réponse SHG en dépit du fait que sa structure soit centrosymétrique, car il cristallise dans le groupe d'espace $C 2/c$ (Tableau 3.1). Nous avons alors cherché à corréler cette réponse non linéaire à une lumière polarisée linéairement aux propriétés dynamiques du matériau. C'est ainsi que nous sommes parvenus à formuler l'hypothèse que la lumière polarisée pourrait induire le mouvement des gyroscopes. L'évolution continue des protocoles expérimentaux de conduite des expériences de second harmonique sur monocristal et le développement concerté de nouveaux systèmes aideront à confirmer cette hypothèse. A cet égard, notons dès à présent que la dimensionnalité de l'organisation supramoléculaire des collections de rotors à l'état solide va émerger comme un paramètre essentiel du contrôle et de la compréhension du phénomène de pilotage par la lumière polarisée de ces moteurs moléculaires cristallins.

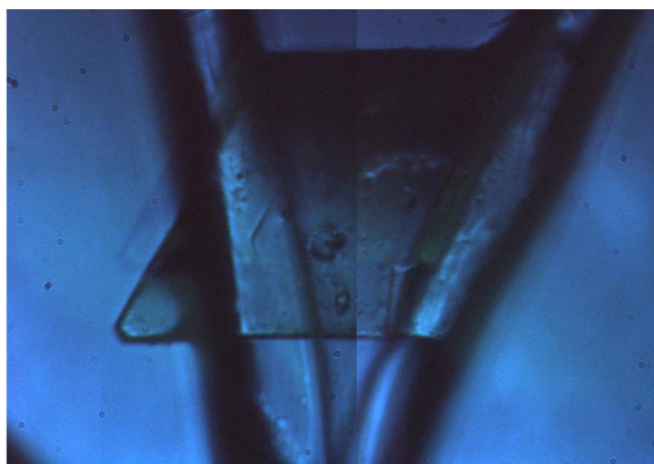


Figure 3.4 : Image d'un cristal de BIBCO MC-6 monté sur un lasso

II.1.1. Etude du système MC-6 en phase 1

Le cristal MC-6 monté sur un lasso (Figure 3.4), présente une réponse SHG d'intensité moyenne, imposant d'augmenter la puissance du laser de 3 à 6 mW. Cependant nous nous

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

sommes rapidement aperçus qu'une trop forte puissance texturait la surface du cristal comme observé au microscope optique. Ainsi, afin de garantir le rapport signal/bruit le plus important possible était d'augmenter le temps d'intégration de la caméra CCD a été augmenté jusqu'à 4s. Dans ces conditions optimisées le matériau présente un signal SHG qui diminue lentement au cours du temps bien qu'aucune dégradation de la surface n'ait été observée même après plusieurs heures d'irradiation. Ainsi la **phase 1** est validée et le système est classé en **série 2**, nous pouvons alors réaliser la **phase 2**. D'autre part nous avons également réalisé une expérience-test en irradiant un monocristal de *p*-BIB, dont la structure est analogue à celle du BIBCO **34**, il possède le *p*-phénylène comme rotor à la différence du BIBCO qui est constitué du BCO. Aucun signal n'a été détecté et dans la suite de ce chapitre nous comprendrons pourquoi il est cohérent que ce système soit inactif.

II.1.2. Etude du système **MC-6** en phase 2

Après avoir défini les conditions expérimentales pour visualiser un signal SHG avec un important rapport signal/bruit, on étudie la réponse non linéaire en fonction de la direction de polarisation de la lumière émise par le laser, en changeant l'angle de la $\lambda/2$ *wave plate*. L'intensité du signal varie en fonction de l'angle $\lambda/2$, comme indiqué Figure 3.5.

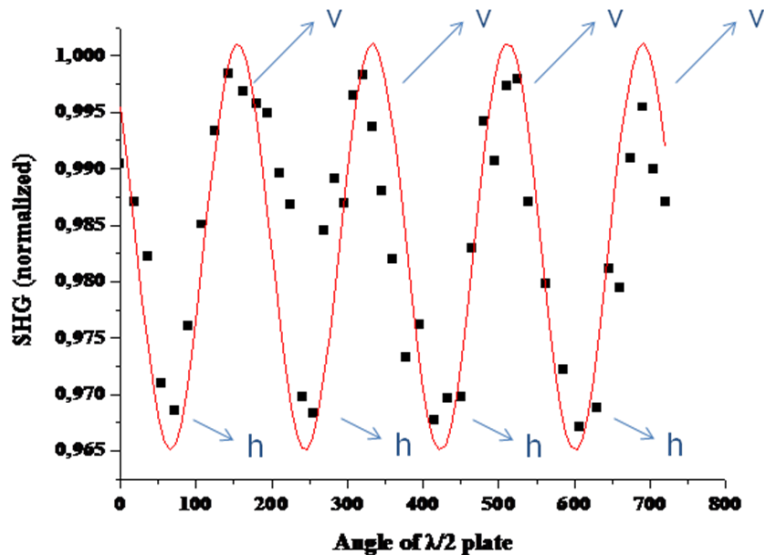


Figure 3.5 : Evolution du signal SHG en fonction de la direction de la polarisation, **v** : polarisation verticale et **h** : polarisation horizontale

Une courbe sinusoïdale peut être tracée selon la répartition des points que nous avons obtenus. Nous avons vérifié que les résultats présentés en Figure 3.5 étaient reproductibles en procédant à la même étude sur différents monocristaux du même système **MC-6**. On note que le maximum d'intensité du signal SHG est observé pour une direction proche de la polarisation verticale et le minimum pour la polarisation horizontale. Nous verrons par la suite que ce résultat sera confirmé par l'analyse d'autres systèmes, en particulier celle du système **MC-10**.

La seconde série de mesures consiste à étudier la réponse SHG en changeant progressivement le type de polarisation, en tournant la lame quart onde qui est positionnée après la lame demi onde. Nous avons décidé de commencer l'étude avec une polarisation verticale que l'on convertit graduellement en une polarisation elliptique puis finalement en une polarisation circulaire. Il est possible de dissocier une polarisation circulaire droite d'une polarisation circulaire gauche : ainsi nous avons aussi étudié la réponse du système selon une polarisation droite ou gauche, les résultats sont rassemblés sous forme d'un graphique (Figure 3.6).

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

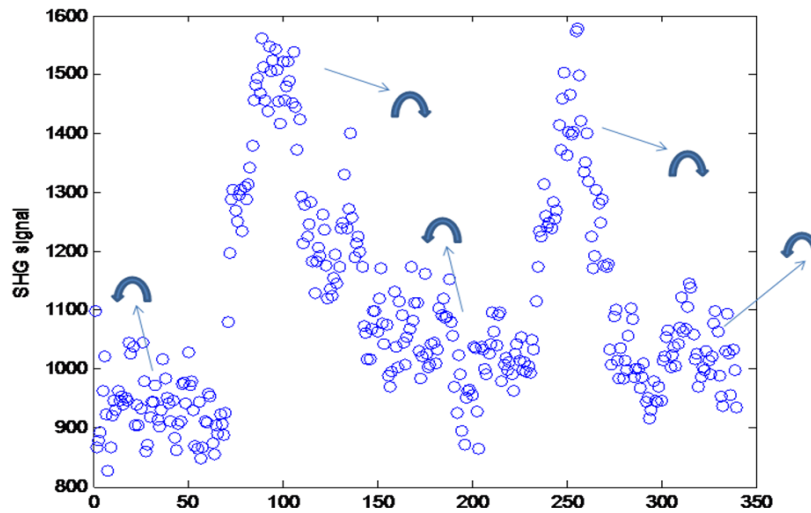


Figure 3.6 : Evolution du signal SHG selon le type de polarisation

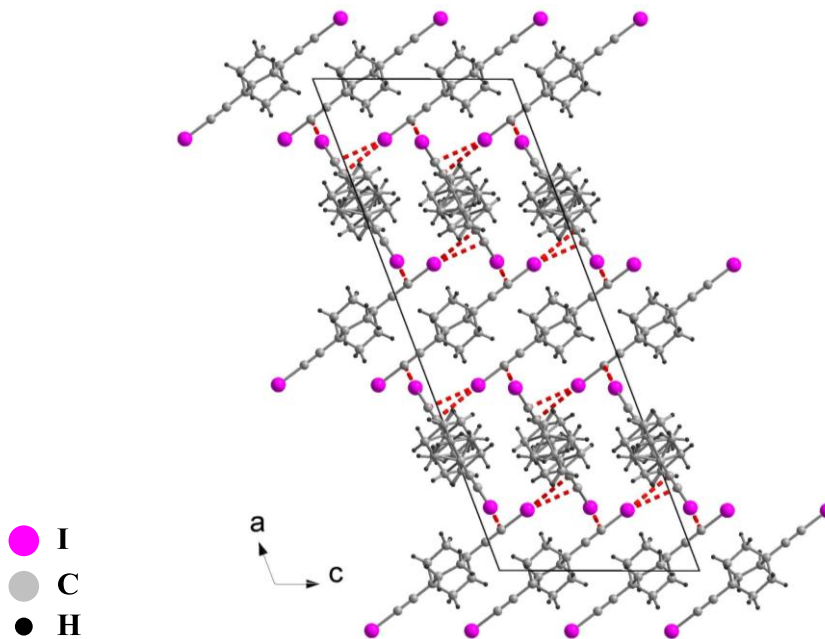


Figure 3.7. Représentation de la structure cristalline du BICO **MC-6**

Le maximum d'intensité du signal SHG est obtenu pour une polarisation circulaire droite et le minimum pour une polarisation circulaire gauche. Sur le graphique la polarisation linéaire se trouve à un état intermédiaire entre les deux types de polarisation circulaire. Ainsi ces résultats sont d'autant plus importants qu'ils montrent que le maximum de SHG n'est pas obtenu pour une polarisation linéaire mais pour une polarisation circulaire. Si nous nous

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

intéressons à la structure cristalline du système **MC-6** (Figure 3.7), alors on s'aperçoit qu'il y a deux types d'orientation, orthogonales l'une à l'autre, des collections de gyroscopes. Ainsi il est cohérent que dans ce cas précis, une polarisation circulaire soit plus efficace qu'une polarisation linéaire, car elle 'balaye' tous les gyroscopes au même moment, donnant ainsi une réponse SHG plus forte que si on avait activé, en polarisation linéaire, seulement la fraction des gyroscopes ayant la bonne orientation.

Enfin une cartographie SHG de la surface du cristal a été réalisée en scannant avec le laser la surface ligne par ligne avec une polarisation verticale (Figure 3.8).

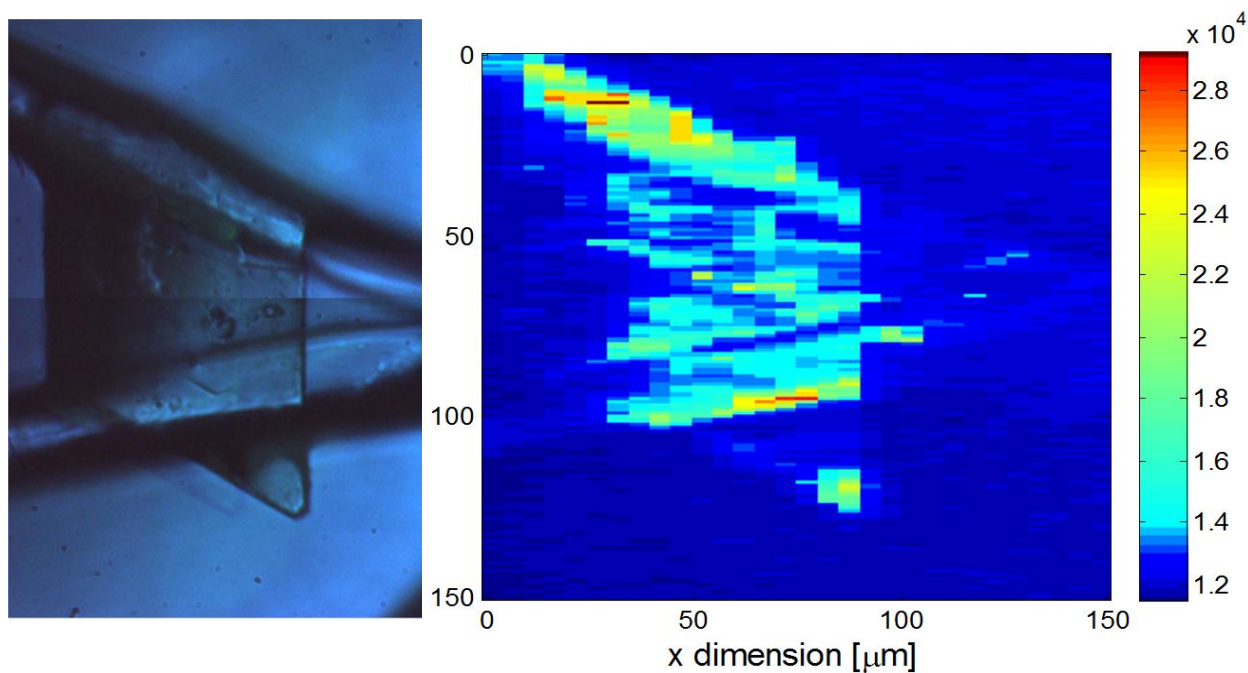


Figure 3.8. : Cartographie 2D SHG du cristal de BIBCO **MC-6**

II.2. Etude de la réponse SHG du système MC-10

De larges plaquettes incolores de ce composé ont été obtenues et ont été montées sur un lasso en vue d'étudier la réponse SHG. Ce composé est d'autant plus intéressant qu'il présente une structure cristalline unidimensionnelle en accord avec les objectifs d'auto-assemblage des gyroscopes moléculaires que nous nous sommes fixés, à savoir l'alignement des rotors au sein du solide. Cette organisation unidimensionnelle nous permet d'irradier toutes les entités dynamiques de la même manière et de mieux comprendre le rôle de la lumière sur les propriétés dynamiques des rotors. D'autre part, ce composé présente la particularité de posséder deux unités dynamiques sur la même molécule ce qui augmente d'autant la concentration en gyroscopes au sein du cristal.

II.2.1. Etude du système MC-10 en phase 1

L'étude SHG du système cristallin MC-10, a été conduite sur un monocristal sous forme d'une plaquette incolore de dimension $0,3 \times 0,3 \times 0,02$ mm que l'on monte sur un lasso en nylon avec l'huile de paratone-N (Figure 3.9).

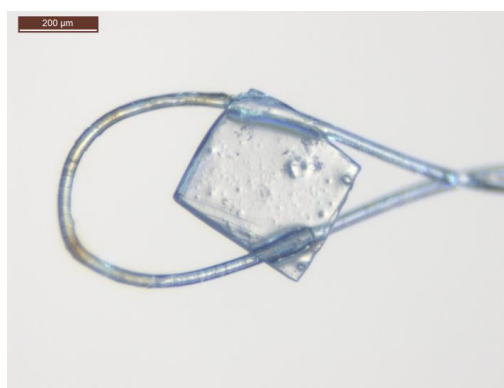


Figure 3.9. : Photographie d'un monocristal du système MC-10 présentant une surface de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ monté sur un lasso en nylon

L'étude de la réponse SHG effectuée sur un monocristal de MC-10 révèle une réponse SHG intense, bien plus importante que celle du système MC-6, là aussi en dépit du fait que sa structure soit centrosymétrique, groupe d'espace $C2/c$. En effet, le signal SHG a non

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

seulement été enregistré avec une faible puissance du laser (0.8 mW), mais l'acquisition se fait dans ce cas en temps réel. Ainsi, le signal est finalement caractérisé comme étant très intense et stable sur une longue durée d'irradiation (> 2h), car aucune détérioration de la surface du cristal n'a été observée durant ce laps de temps. Le système valide la première phase, il est classé en **phase 1 (série 1)** et son analyse en **phase 2** est poursuivie.

II.2.2. Etude du système MC-10 en phase 2

Après avoir défini les conditions expérimentales pour visualiser un signal SHG avec un important rapport signal/bruit, la réponse SHG a été étudiée en fonction de l'angle de rotation du cristal autour de l'axe b .

Nous avons commencé par indexer les faces du cristal pour connaître l'orientation des gyroscopes par rapport aux axes cristallographiques (a , b et c) en réalisant une expérience de diffraction de rayons X sur un monocristal monté sur un lasso. Ainsi nous avons pu orienter le cristal sur le lasso de telle sorte que l'axe b coïncide avec l'axe du plus grand diamètre du lasso et que l'axe a^* soit colinéaire à l'axe du laser qui progresse ainsi normal à la face (-100) du cristal (Figure 3.10).

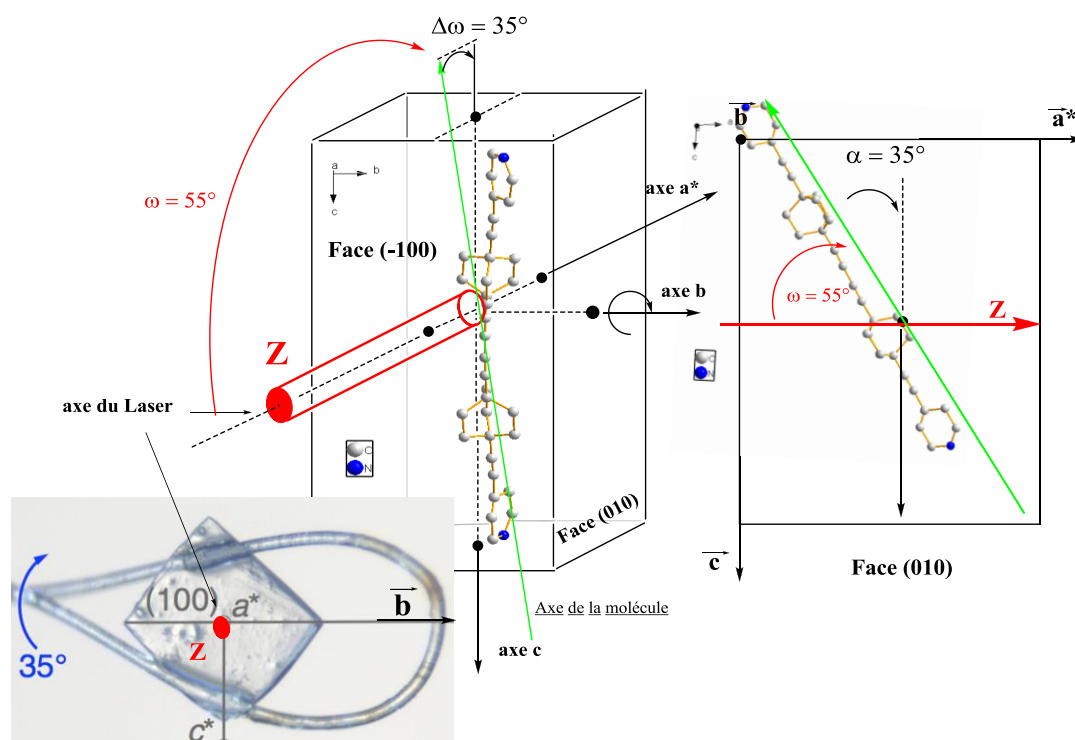


Figure 3.10 : Représentation du gyroscope moléculaire à la surface du cristal monté sur un lasso à l'état initial

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

A l'état initial, les rotors sont tous alignés selon une direction commune (le directeur) faisant un angle $\Delta\omega$ d'environ 35° par rapport à l'axe c quand le laser irradie la face (-100) selon une direction colinéaire à l'axe a^* ; autrement dit l'angle ω que forme l'axe du laser et l'axe des molécules est environ égal à 55° soit $(90^\circ - 35^\circ)$. Cette orientation du cristal a été choisie car elle nous permet d'étudier la réponse SHG en fonction de l'angle ω , formé entre l'axe du laser et l'axe de la molécule, en tournant autour de l'axe b . Cette disposition de l'ensemble cristal-laser constitue le point de départ de l'expérience, qui consiste à enregistrer la réponse SHG lorsqu'on fait tourner le cristal d'un angle ω autour de l'axe b , par pas de 5° , sous irradiation avec une polarisation verticale. La Figure 3.11 propose une vision plus proche de la réalité de l'orientation des gyroscopes à la surface du cristal, en représentant une vue de la face irradiée (-100) de la structure cristalline du système étudié **MC-10**, à l'état initial (Figure 3.11, Image A) et en ayant tourné le cristal à de $\Delta\omega = +35^\circ$ (Figure 3.11, Image B).

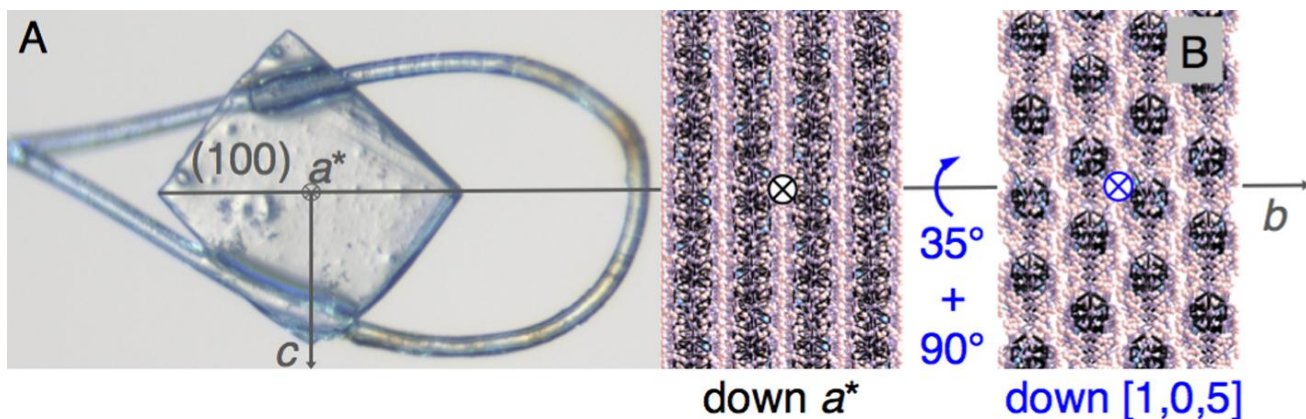


Figure 3.11 : Représentation de la structure cristalline du système **MC-10** au niveau de la face irradiée (-100)

Image A: Setting the crystal for driving the propellers with linearly polarized laser light. The (100) face of a colorless, plate-like single crystal of dimensions $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ and a thickness of $20 \mu\text{m}$, is laid down flat attached to a nylon loop with a tiny amount of mineral oil, and so aligned that the b axis is parallel to loop's rotation axis. The laser runs down a^* , normal to (100) , that is parallel to the slabs of the layered solid, as illustrated.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Image B: Then, a 35° rotation of the crystal around b is set so that the laser will progress normal to $[1,0,5]$, the common direction of the propellers' axes in the crystal. Note that for visualization purpose, an additional 90° rotation increment has been applied so that the propellers' director is illustrated normal to plane of the Figure, as exemplified in (B).

La réponse non linéaire normalisée présente un maximum pour un angle $\Delta\omega$ de $30-35^\circ$ (Figure 3.12).

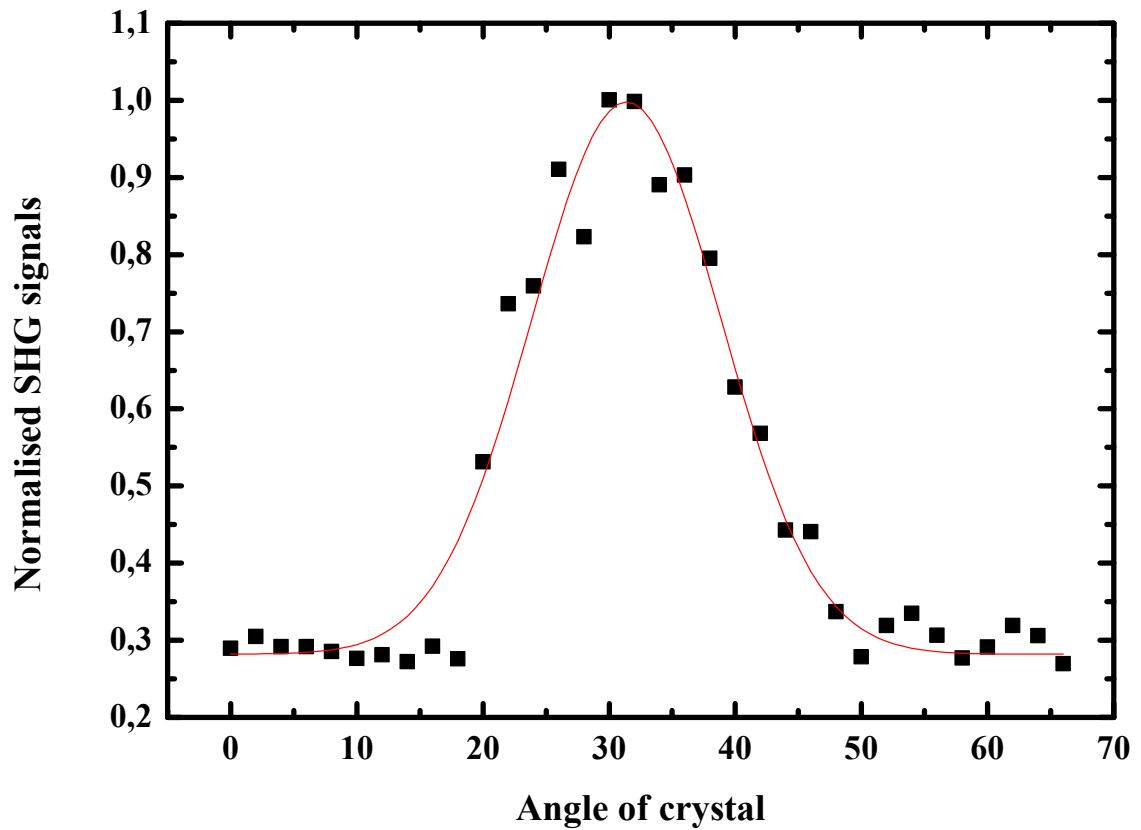


Figure 3.12 : Intensité du signal SHG en fonction de l'angle de rotation α autour de l'axe b du cristal **MC-10** monté sur un lasso

En vue de comprendre pourquoi le système présente un signal SHG maximum pour un angle $\Delta\omega = + 35^\circ$, nous décidons dans une approche plus simple d'analyser l'orientation du

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

gyroscope moléculaire par rapport à l'axe du laser en ayant tourné le cristal d'un angle $\Delta\omega = 30-35^\circ$ autour de b (Figure 3.13), puis finalement de représenter la structure cristalline du système **MC-10** de la face irradiée (-100) pour la même valeur de $\Delta\omega$ (Figure 3.13).

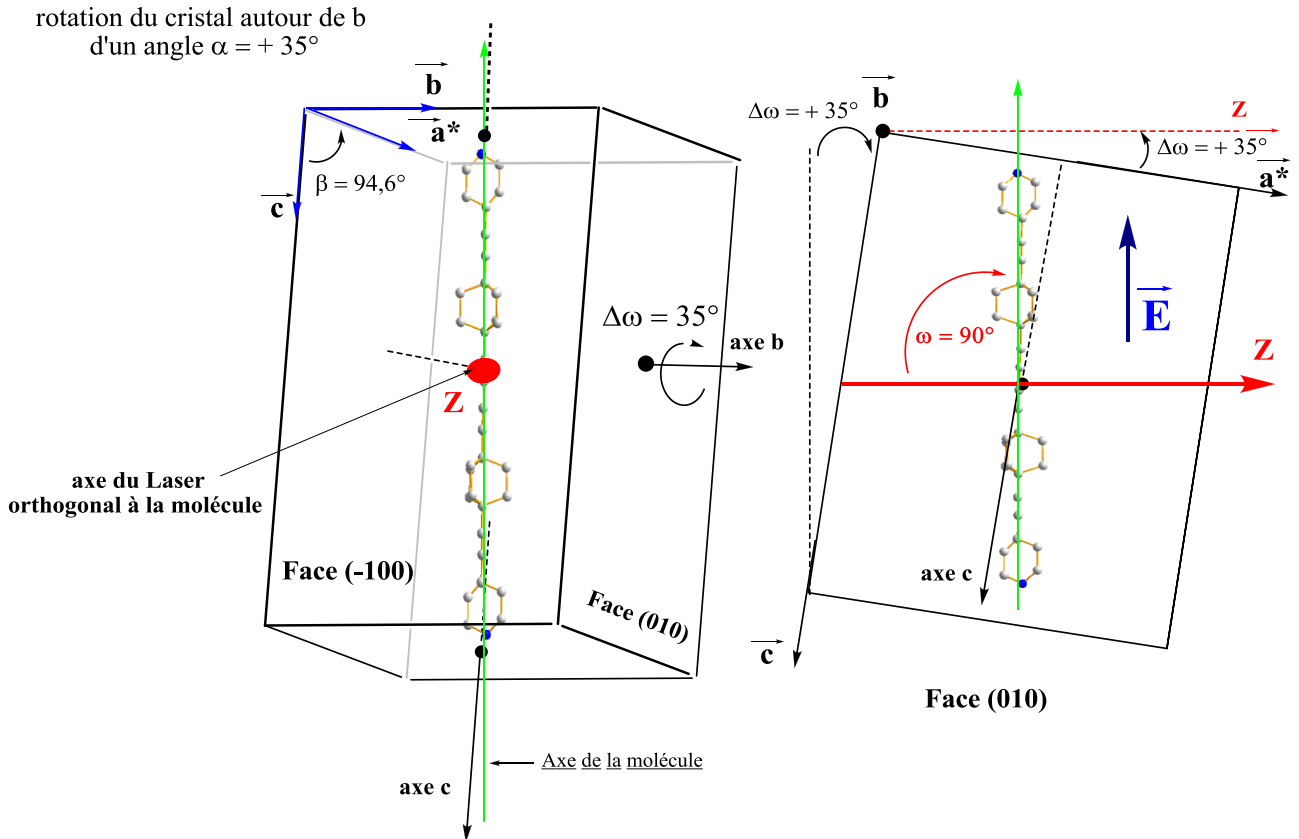


Figure 3.13 : Représentation du gyroscope moléculaire à la surface du cristal monté sur un lasso en ayant tourné le cristal d'un angle $\alpha = +35^\circ$ autour de l'axe b

En vue de délivrer une représentation plus proche de la réalité, on décide également de représenter la vue de la face (0-10) de la structure cristalline du système **MC-10** en projection après rotation du cristal d'un angle $\Delta\omega = +35^\circ$ autour de l'axe b . Dans cette configuration on observe que l'axe des molécules est perpendiculaire à l'axe du laser (Z) ce

qui implique que, en polarisation linéaire verticale, le champ électrique (E) est colinéaire à l'axe de la molécule (Figure 3.13).

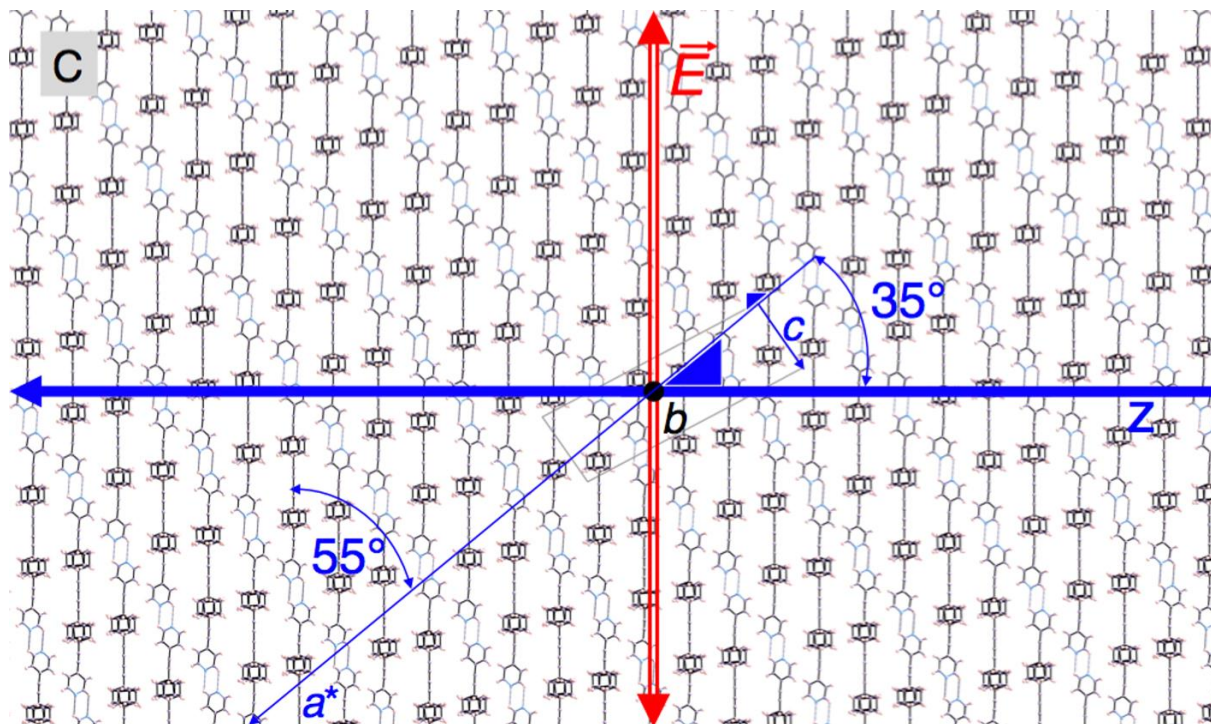


Figure 3.14. : Vue de la face (0-10) de la structure cristalline du système **MC-10** avec E : champ électrique et Z : direction du laser

L'analyse précédente résumée Figure 3.1 démontre que, dans le cas d'une polarisation linéaire verticale, lorsque l'on tourne le cristal autour de b d'un angle $\Delta\omega = + 35^\circ$ à partir d'une position prise comme origine pour laquelle le laser est colinéaire à a^* , le champ électrique (E) de l'onde électromagnétique est colinéaire à l'axe de la molécule (le directeur des gyroscopes). Dans ces conditions, la modulation photo-induite du tenseur anisotrope de polarisation moléculaire α est maximum, le champ électrique modifie la polarisabilité de la molécule, induisant un moment identique sur chacune des pales du bicyclo[2,2,2]octane, ce qui entraîne la rotation de la molécule. Dans le souci de faciliter notre explication, nous l'illustrons avec le « principe de l'éolienne ».

II.2.3.Principe de l'éolienne

Une éolienne, composée d'un mât, d'une nacelle et d'un rotor possédant en général trois pales, est une machine qui utilise la force motrice pour convertir l'énergie éolienne en énergie mécanique. Le rendement optimal d'une éolienne est obtenu quand son axe de rotation se trouve parallèle à la direction du vent, la rotation des pales est quant à elle liée à leur forme. Le principe est illustré sur la Figure 3.15.

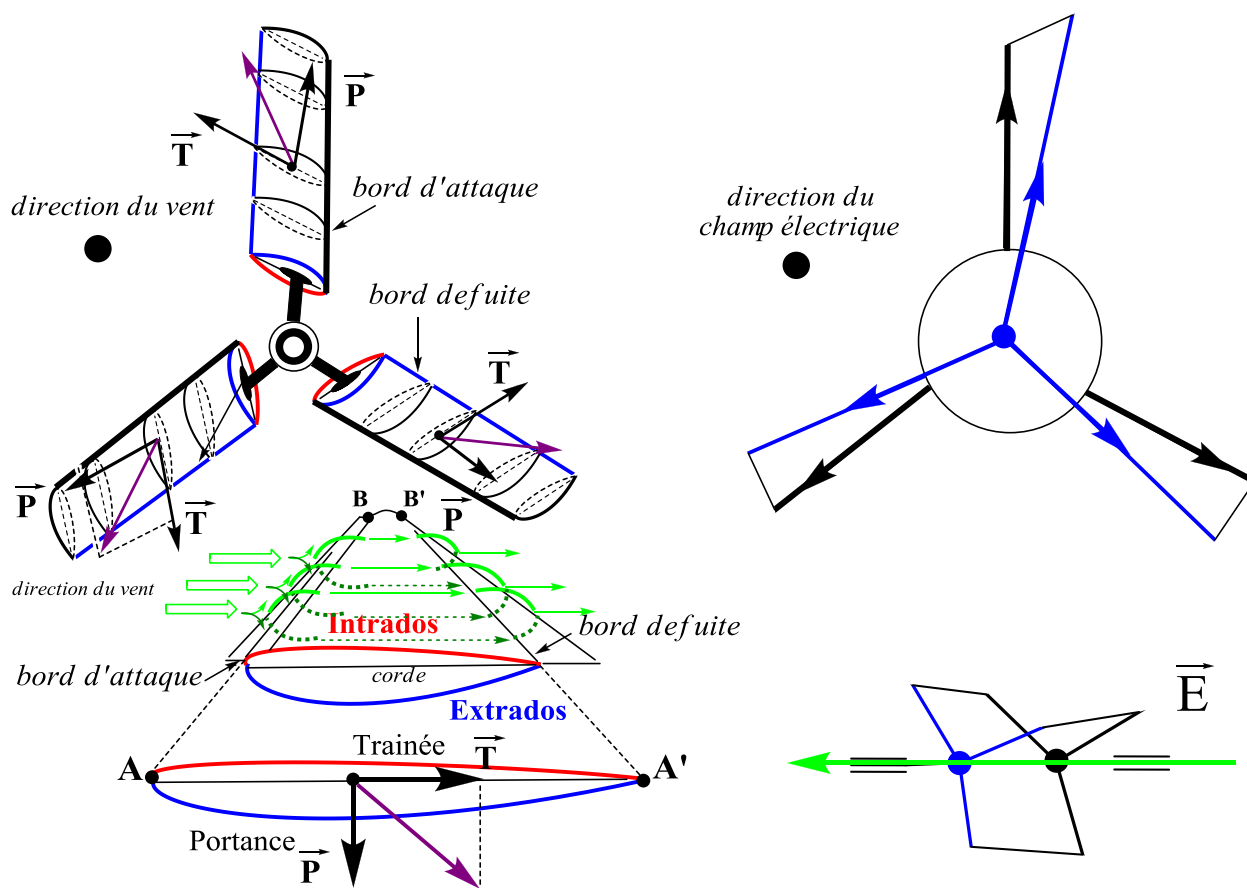


Figure 3.15.: Principe de la rotation d'une éolienne et comparaison avec la rotation du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Les calculs théoriques effectués au Laboratoire avec le programme Gaussian09⁶ suivant la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec une fonctionnelle hybride nommée PBE0⁷ et conçue pour reproduire au mieux la structure électronique des composés. Un jeu de fonctions de base triple- ζ très étendues de type Pople comprenant trois fonctions de polarisation et une fonction diffuse pour tous les atomes autres que l'hydrogène, 6-311+G(2df,2p)⁸ a été utilisé afin de reproduire les phénomènes de polarisation de la densité électronique. Calculs auxquels j'ai participé en collaboration avec Thomas Cauchy, ont permis d'acquérir une connaissance plus précise de la molécule de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane. En effet, la topologie de la HOMO doublement dégénérée du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane révélée par le calcul DFT montre que (i) chaque pale du rotor à une contribution σ hyperconjuguée au système π du gyroscope (Figure 3.16); et (ii) le rotor présente une hélicité. Ceci implique que la molécule possède une chiralité hélicoïdale. Toutefois les formes énantiomères droite (δ) et gauche (λ) sont en réalité des conformères (Figure 3.17), car la valeur de la barrière énergétique⁹ pour passer de l'un à l'autre n'est que de 100 cal. mol⁻¹. Cette valeur a été retrouvée par les calculs théoriques de Thomas Cauchy. D'autre part, la résolution des structures cristallines à basse température a révélé la présence des deux énantiomères car chaque rotor n'a alors qu'une position d'équilibre. Ainsi à température ambiante, on ne peut pas dire que la molécule est chirale car on passe d'un énantiomère à un autre très rapidement mais il est possible de révéler l'hélicité des conformères à basse température ou en plaçant le composé dans un champ électrique colinéaire à l'axe de rotation.

⁶ Gaussian09 : Gaussian 09, Revision A.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

⁷ PBE0 : C. Adamo and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 6158-69.

⁸ K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650-54.

⁹ Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Motino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 2017-2026.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

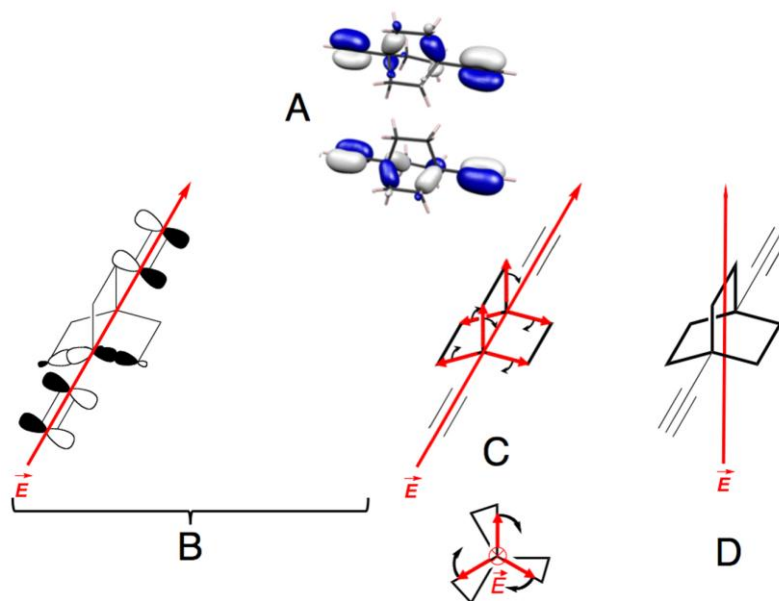


Figure 3.16. : Représentation des deux HOMOs dégénérées du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

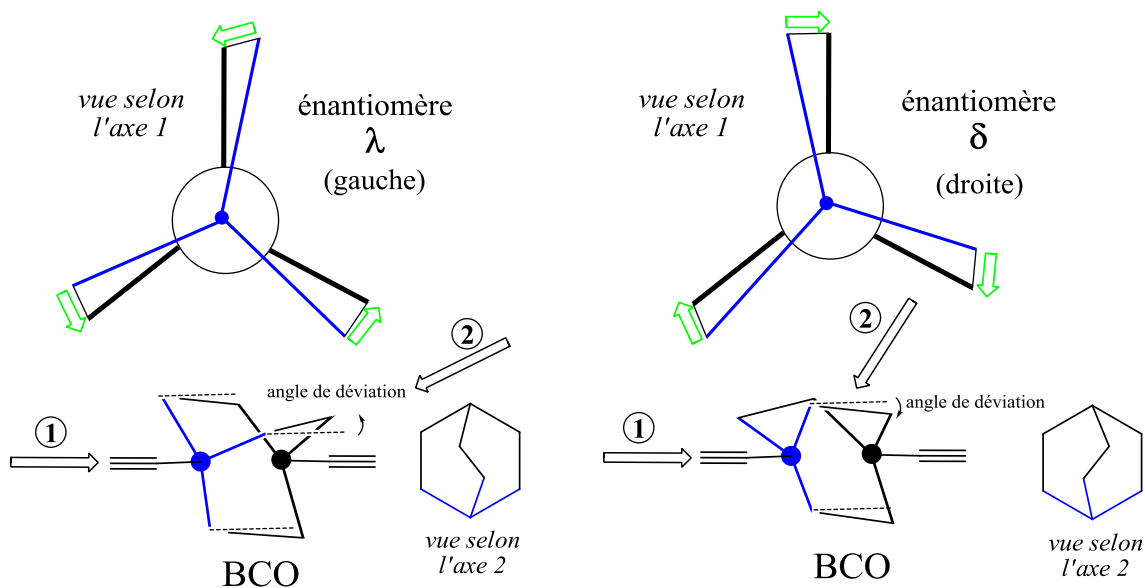


Figure 3.17. : Représentation des deux énantiomères δ (droite) et λ (gauche) du BCO

La combinaison de composantes σ localisées sur les pales et hyperconjuguées avec le système π et de l'hélicité du rotor rendent possible le phénomène de rotation induit par la lumière. En effet, lorsqu'on irradie avec une lumière polarisée linéairement un monocristal comme celui du système **MC-10** orienté de telle manière que le champ électrique de l'onde électromagnétique soit colinéaire à l'axe de rotation des rotors, il y a création d'un dipôle photo-induit sur chaque pale de la molécule neutre et non polaire. Michel Chrysos montre à

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

l'occasion d'une discussion de groupe "rotors" le 25 Mars 2010 que, dans ces conditions, chaque dipôle aura tendance à s'aligner avec le champ, entraînant une compétition entre chaque pale, comme le font les pales d'une éolienne. La rotation est possible à cause de la présence des conformères δ et λ de la molécule, en effet la molécule, à la 'chiralité hélicoïdale' est photo-sensible car l'angle de torsion est très faible (5°), pour une plus grande valeur il ne pourrait se coupler avec le champ électrique et donc être piloter par la lumière. Le mouvement de rotation du rotor est alors photo-induit, répétitif et continu. Il est important de noter que ce n'est pas un processus résonant : le mouvement déclenché sous l'action d'un même stimulus s'arrête dès que l'on arrête l'irradiation.

Ainsi l'anisotropie de α , le tenseur de polarisation de la molécule, et les moments dipolaires photo-induits sur chaque pale sont-ils à l'origine de l'interaction avec la lumière. En vue de confirmer cette théorie, nous avons testé plusieurs systèmes où les gyroscopes sont alignés selon des axes directeurs différents. Nous avons aussi choisi de tester un monocristal de *p*-BiB comme contre-exemple. Cette molécule diiodée, déjà évoquée dans le Chapitre 2, est analogue au BIBCO **MC-6** en forme et en fonctionnalité. Elle ne possède cependant pas de pales et d'hélicité, et, comme attendu, aucune réponse non linéaire n'est détectée. C'est un premier résultat qui vient conforter notre théorie, mais ce sont les études de la réponse SHG des autres systèmes cristallins, notamment **MC-10**, qui viendront renforcer la fiabilité de cette théorie.

En conservant la position du cristal pour laquelle l'intensité du signal SHG est la plus élevée, c'est-à-dire en ayant le plan du cristal, monté sur le lasso, tourné d'un angle $\Delta\omega = +35^\circ$ autour de l'axe *b*, on mesure la réponse SHG en modifiant la direction de la polarisation du laser. Les résultats sont représentés sous forme du graphique en Figure 3.18.

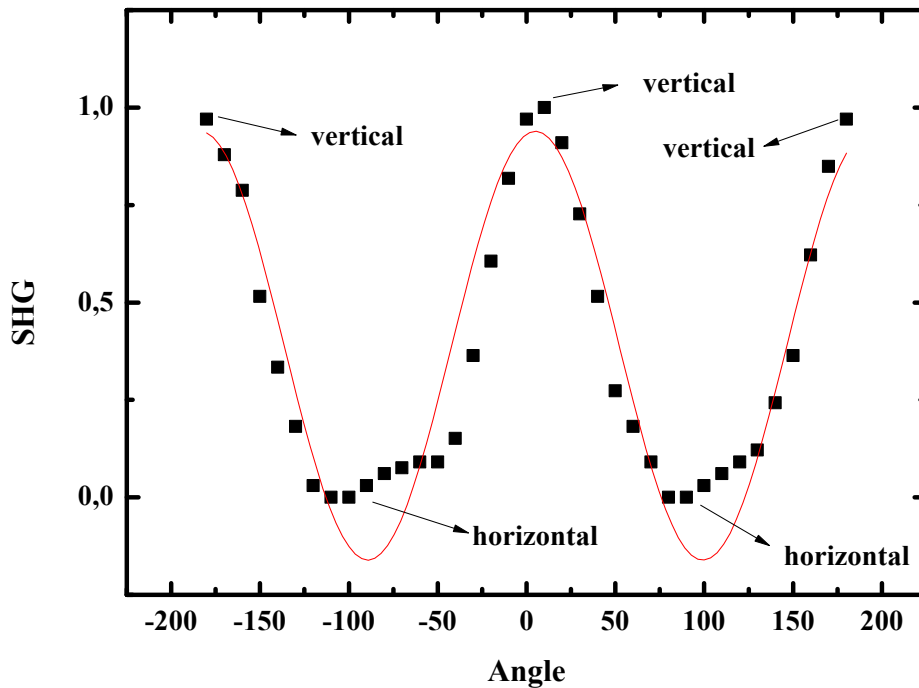


Figure 3.18. : Intensité du signal SHG en fonction de la direction de la polarisation, v : polarisation verticale et h : polarisation horizontale

L'intensité du signal SHG est maximale pour une polarisation linéaire verticale et minimale pour une polarisation linéaire horizontale. Cette observation est en accord avec la théorie que nous avons développée. En effet, si on illustre ces deux situations par la Figure 3.19, on s'aperçoit que dans le cas d'une polarisation linéaire verticale le champ électrique se trouve colinéaire à l'axe des gyroscopes ce qui, comme nous l'avons expliqué précédemment, entraîne la rotation des gyroscopes contrairement au cas d'une polarisation linéaire horizontale où le champ électrique ne peut plus agir car il est orienté dans une direction perpendiculaire à l'axe des molécules.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

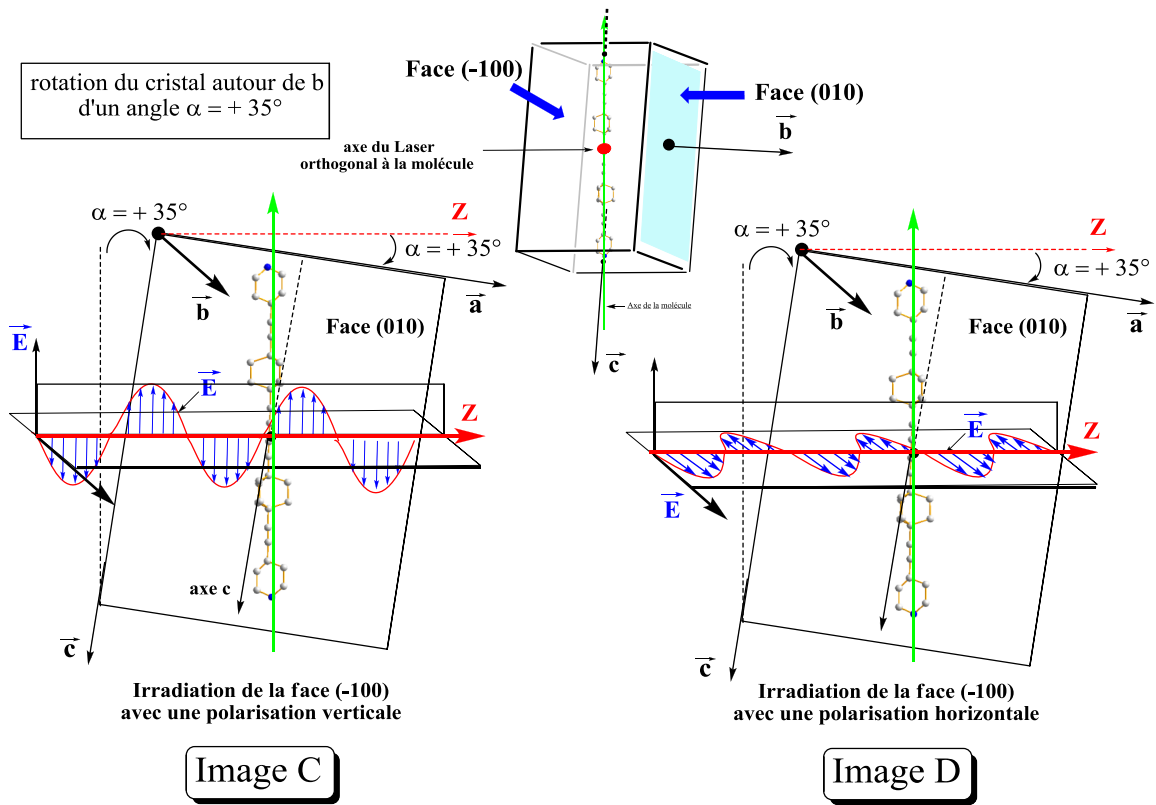


Figure 3.19. : Représentation de l'onde électromagnétique selon une polarisation verticale ou horizontale par rapport au gyroscope moléculaire avec (\vec{E}): le champ électrique et (\vec{Z}): la direction du laser

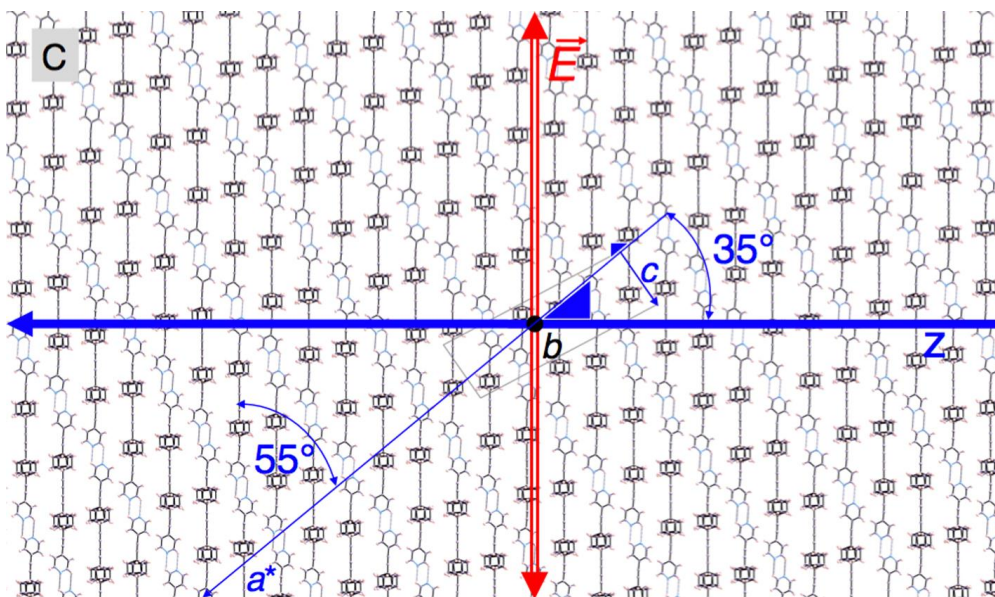


Figure 3.20. Image C : représentation de la face (010) avec (\vec{E}): champ électrique et (\vec{Z}): direction du laser pour une irradiation avec une onde électromagnétique de polarisation verticale

Image C : On layer only has been singled out and drawn here by a 90° rotation of (**Image A**, Figure 3.11)+ 35° about the vertical direction to demonstrate that the laser progression along z in the plane of the Figure is normal to the propellers' axles. Hence, in the present geometry, it is important to note that when the linear polarization is set to be vertical, the electric field E oscillates exactly in the common direction of the propellers' axles in whole crystal.

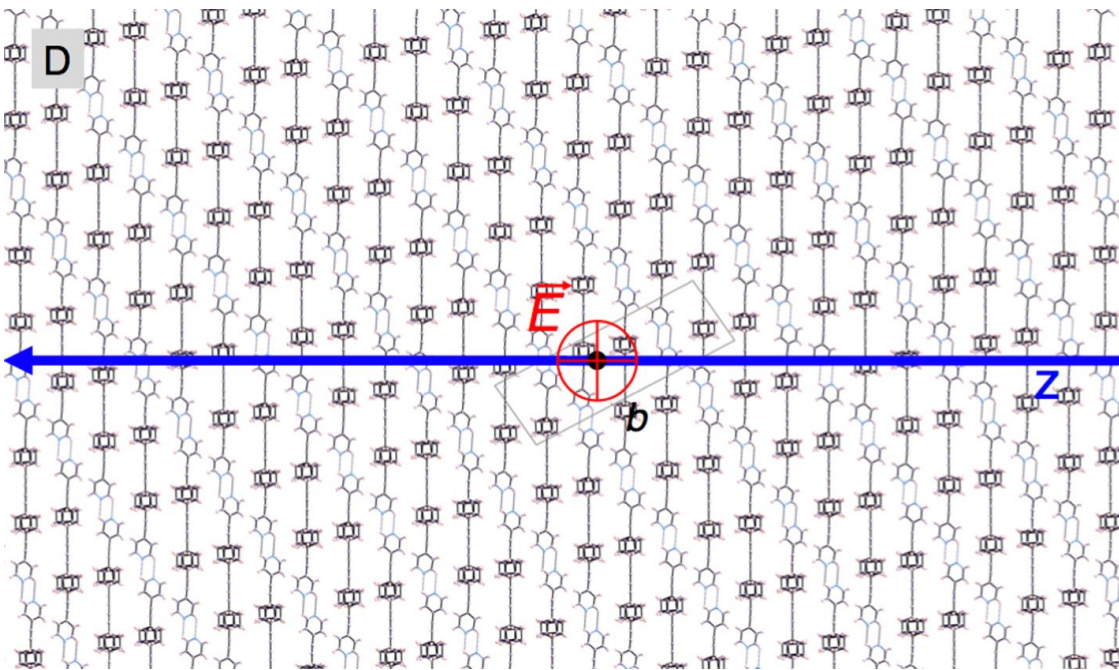


Figure 3.21. Image D représentation de la face (010) avec (E): champ électrique et (Z): direction du laser pour une irradiation avec une onde électromagnétique de polarisation horizontale

Image D : Likewise, upon a 90° rotation of the linear polarization from vertical to horizontal, the electric field oscillates normal to the propellers' axles, as illustrated.

Nous avons aussi étudié la réponse SHG du monocristal en changeant le type de polarisation. Le cristal est irradié par le laser dont le type de polarisation est modifié progressivement, d'abord linéaire verticale puis circulaire, puis elliptique et finalement horizontale. Après traitement, les résultats sont rassemblés sous forme du graphique (Figure 3.22).

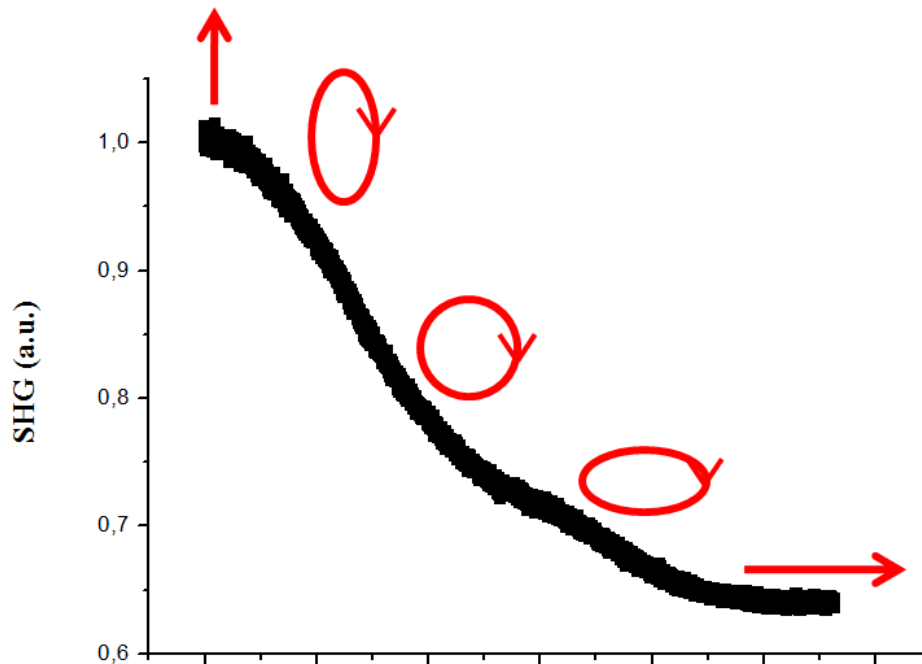


Figure 3.22. : Intensité du signal SHG en fonction du type de polarisation du laser

Le graphique révèle que la réponse SHG est maximale pour le système **MC-10** lorsque la polarisation est linéaire verticale. Cela s'explique par le fait que contrairement au système **MC-6** pour lequel les gyroscopes n'étaient pas tous orientés dans la même direction et où le signal SHG était maximum pour une polarisation circulaire, dans le système 1D, **MC-10**, les gyroscopes moléculaires sont tous orientés selon la même direction. Ainsi, une polarisation linéaire verticale est plus efficace, puisque le champ électrique (E) est colinéaire à l'axe des molécules entraînant les pales du gyroscope et provoquant ainsi sa rotation.

Dans le but de confirmer ces résultats, nous avons décidé d'étudier un autre système dont la structure cristalline est aussi unidimensionnelle. Le système cristallin **MC-8** construit sur le gyroscope moléculaire poly-iodé **38** est celui qui s'en rapproche le plus. Nous avons représenté sur la Figure 3.23 une vue de leur structure dans le but de les comparer. Dans les structures de ces deux systèmes, les gyroscopes sont tous alignés selon un même axe. Ce

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

nouveau système **MC-8** présente donc l'organisation recherchée car nous allons pouvoir irradier le cristal de telle sorte que, comme pour le précédent système **MC-10**, le champ électrique puisse être colinéaire à l'axe des gyroscopes moléculaires. Avant cela nous devons étudier ce système en **phase 1**.

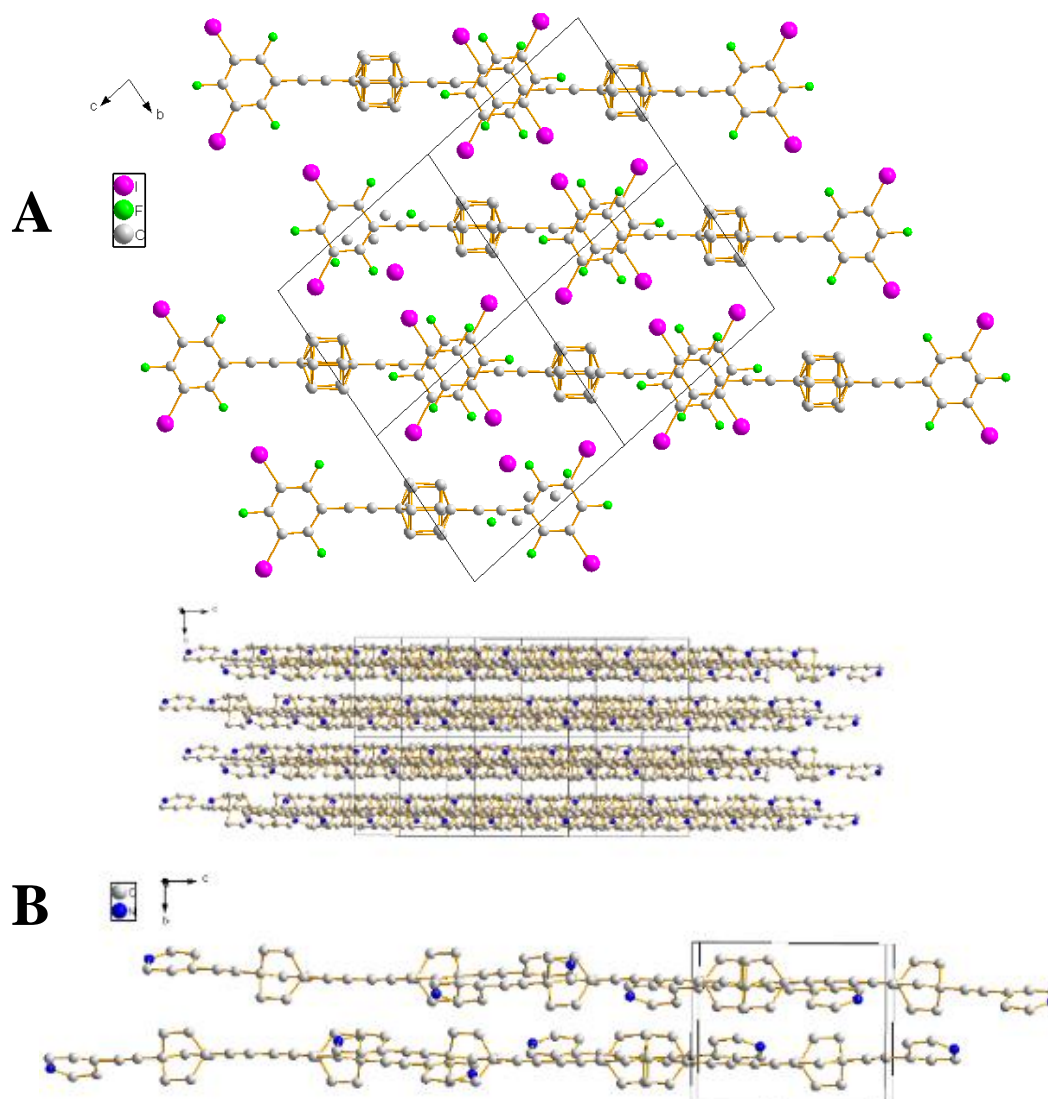


Figure 3.23. : Représentation des structures du système **MC-8** (A) et du système **MC-10** (doubleBCO) (B)

L'étude de la structure (Figure 3.23, Image A) révèle la présence de deux liaisons halogènes C-I...I-C (3.987 and 4.034 Å) qui dirigent la construction d'un réseau bidimensionnel. Le cristal est fabriqué par empilement de ces couches, imposant in fine aux axes des gyroscopes d'être parallèles entre eux au sein du solide. Notons la difficulté de

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

repérer l'axe commun (le directeur) des axes des gyroscopes par référence à la seule indexation des faces macroscopiques de la plaquette cristalline dont le système cristallin est triclinique. Ceci se manifeste en pratique dans la conduite du mouvement des hélices par la lumière au sein du moteur monocristallin. En effet, la réponse non linéaire d'intensité maximale obtenue pour une modulation du champ électrique le long de l'axe du directeur exige un positionnement précis de l'axe de progression de la lumière linéairement polarisée. Celui-ci est difficile à réaliser à l'œil nu sur la base de l'indexation des faces du cristal et imposera à terme de piloter le système cristal/boucle de nylon avec un goniomètre pour atteindre facilement l'efficacité maximum.

II.3. Etude de la réponse SHG du système MC-8

II.3.1. Etude du système MC-8 en phase 1

Une large plaquette incolore du système MC-8 a été montée sur un lasso en vue d'étudier la réponse SHG de ce monocristal (Figure 3.24)

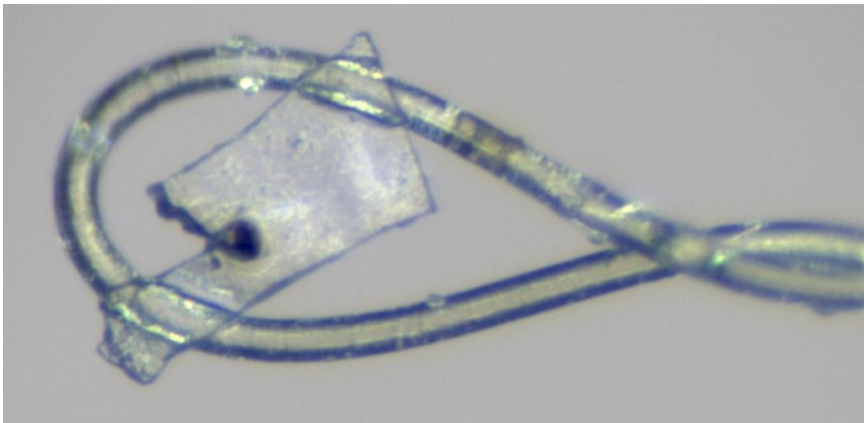


Figure 3.24. : Image digitale d'un monocristal du système MC-8 présentant une surface de $200 \times 400 \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur $\approx 20 \mu\text{m}$ monté sur un lasso en nylon.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Un signal SHG est observé là aussi en dépit du fait que sa structure triclinique soit résolue dans un groupe d'espace centrosymétrique $P-1$.

L'étude de la réponse SHG révèle que ce monocristal présente une réponse SHG bien plus importante que celle du système MC-6, mais néanmoins inférieure à celle du précédent système MC-10. Notons que le signal SHG a été enregistré avec une puissance plus importante du laser que pour le précédent système MC-10, en augmentant la puissance de 0.8 mW à 2 mW. De plus nous avons utilisé un temps d'acquisition de 1s alors que l'acquisition se faisait en temps réel pour le précédent système. Ainsi, le signal est finalement caractérisé comme étant intense et stable sur une longue durée d'irradiation ($> 1h$), car aucune détérioration de la surface du cristal a été observée durant ce laps de temps. Le système valide la première phase, il est classé en **phase 1 (série 1)** et peut poursuivre son analyse en **phase 2**.

II.3.2. Etude du système MC-8 en phase 2

Après s'être assuré que nous détectons un signal SHG intense avec un important rapport signal/bruit, nous avons commencé par indexer les faces du cristal pour connaître l'orientation des gyroscopes par rapport aux axes cristallographiques (a , b et c) en réalisant une expérience de diffraction de rayons X sur un monocristal, monté sur un lasso. En pratique, ce système MC-8 est plus compliqué à manipuler que le précédent MC-10 car il cristallise dans le système triclinique. Nous avons pu orienter le cristal sur le lasso de telle sorte que l'axe des gyroscopes dans la structure cristalline soit colinéaire à l'axe du lasso et que l'axe b soit colinéaire à l'axe du laser qui irradie la surface (0-10) du cristal (Figure 3.25).

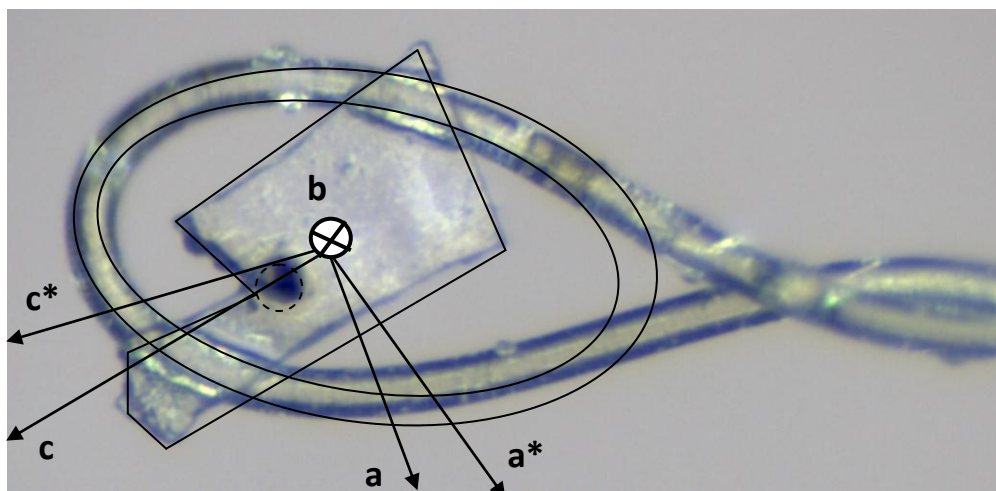


Figure 3.25. : Indexation de la face irradiée (0-10) du système MC-8

A la différence du système précédent MC-10, nous avons modifié légèrement le protocole de la phase 2, dans le sens que nous avons choisi d'orienter cette fois-ci les gyroscopes moléculaires de façon horizontale, c'est-à-dire colinéaire à l'axe du lasso et non pas orthogonale comme précédemment. Nous voulons voir si avec cette orientation orthogonale à la précédente nous obtiendrions les résultats opposés au système précédent MC-10, soit un maximum SHG pour une polarisation horizontale pour ce nouveau système MC-8.

Après s'être assuré de la bonne orientation des gyroscopes moléculaires dans la structure cristalline du système MC-8, on procède à une étude de la réponse SHG en passant graduellement d'une polarisation verticale ($\tau = 0^\circ$) jusqu'à une polarisation horizontale ($\tau = +90^\circ$) par pas de $\Delta \tau = 5^\circ$. Les résultats sont traités et résumés sous forme d'un graphique en Figure 3.26.

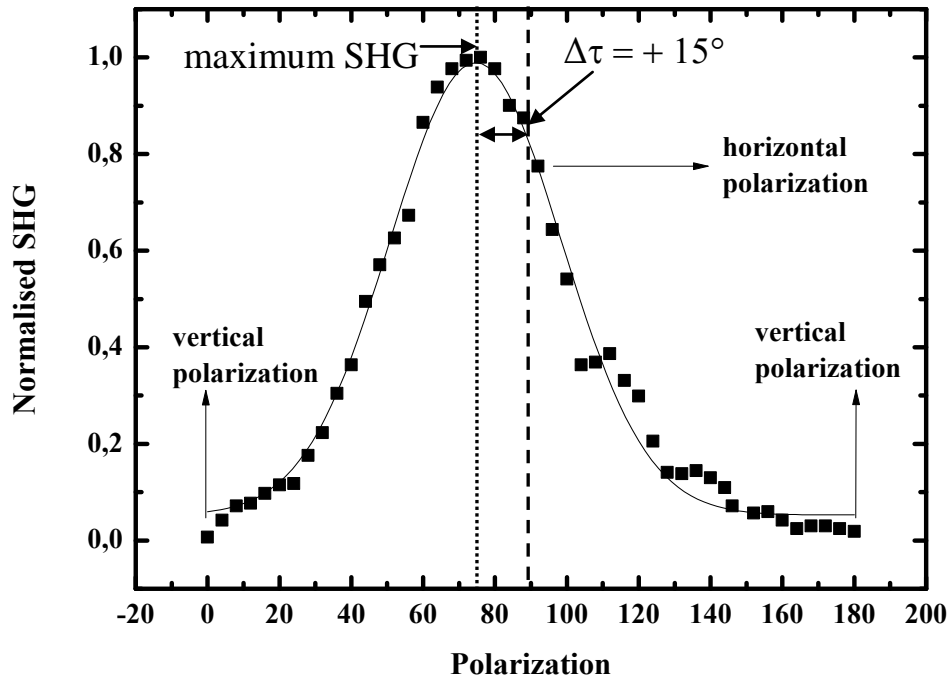


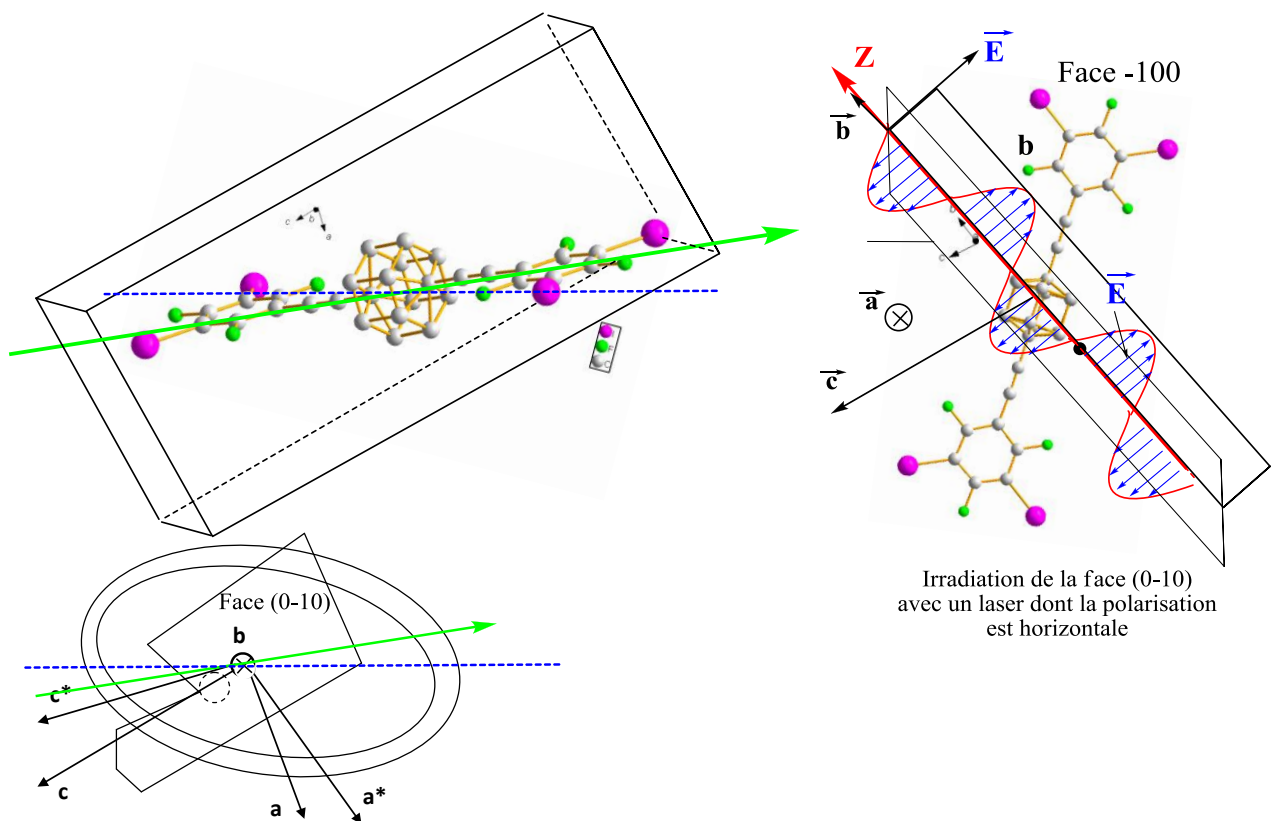
Figure 3.26. : Réponse SHG du système MC-8 en fonction de la polarisation du laser

Le graphique en Figure 3.26 montre que le signal SHG est maximum pour une polarisation proche de la polarisation horizontale. Avant d'expliquer ce résultat avec l'orientation des gyroscopes dans la structure cristalline, on note que pour le système précédent MC-10, il s'agissait du cas contraire, c'est-à-dire que pour une polarisation verticale, le système présentait une réponse SHG maximum.

Nous décidons alors de représenter l'orientation des gyroscopes moléculaires par rapport à l'axe du laser qui irradie la face (0-10) sur la Figure 3.27. On s'aperçoit que les rotors sont quasiment en position horizontale, l'axe de la molécule est presque colinéaire à l'axe du laser, ce qui implique que si on irradie avec une onde électromagnétique avec une polarisation horizontale, alors le champ électrique se trouve quasi colinéaire à l'axe de la molécule, ce qui est propice à l'induction de la rotation et donc nous avons une réponse SHG maximum.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Les résultats de ce nouveau système **MC-8** viennent confirmer ceux que nous avons obtenus pour le système précédent **MC-10**. En effet, pour les deux systèmes où les rotors ont la particularité d'être tous alignés selon une même direction, nous avons une réponse SHG maximum lorsqu'on irradie le cristal avec une onde électromagnétique, en contrôlant la direction d'irradiation par rapport à l'orientation des gyroscopes, de telle sorte que le champ électrique soit colinéaire à l'axe des rotors. Le mouvement unidirectionnel et continuellement répétitif des pales des hélices moléculaires lié à l'activation photoinduite de la grande collection de tenseurs de polarisation moléculaires α à l'état solide, brise le centre de symétrie de la structure, rend le système non-centrosymétrique et active la valeur de β induisant la réponse de second harmonique du cristal. Le laser génère ainsi une "chiralité dynamique" dans le sens où tous les rotors tourneraient dans le même sens sous l'action de la lumière.



- **Figure 3.27.** : Position du gyroscope moléculaire lorsque la face (0-10) est irradiée avec le laser avec une polarisation horizontale

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Observons Figure 3.26 que le maximum d'intensité de la réponse non linéaire n'est pas exactement pour une polarisation horizontale avec $\tau = +90^\circ$ (cas n° = 2, Figure 3.28), mais plutôt pour une polarisation avec $\tau = +72-75^\circ$, soit une différence de $\Delta\tau = 15-18^\circ$. Nous pouvons expliquer en effet ce léger décalage en s'appuyant sur la structure cristalline du système **MC-8**. L'axe de la molécule fait un angle $\Delta\tau$ entre 10 et 15° par rapport au plan horizontal, par conséquent lorsque nous utilisons une irradiation avec $\tau = +72-75^\circ$, le champ électrique se trouve parfaitement colinéaire à l'axe de la molécule (cas n° = 3, Figure 3.28). L'impact du champ électrique sur le rotor est alors maximal, générant ainsi une réponse SHG plus importante.

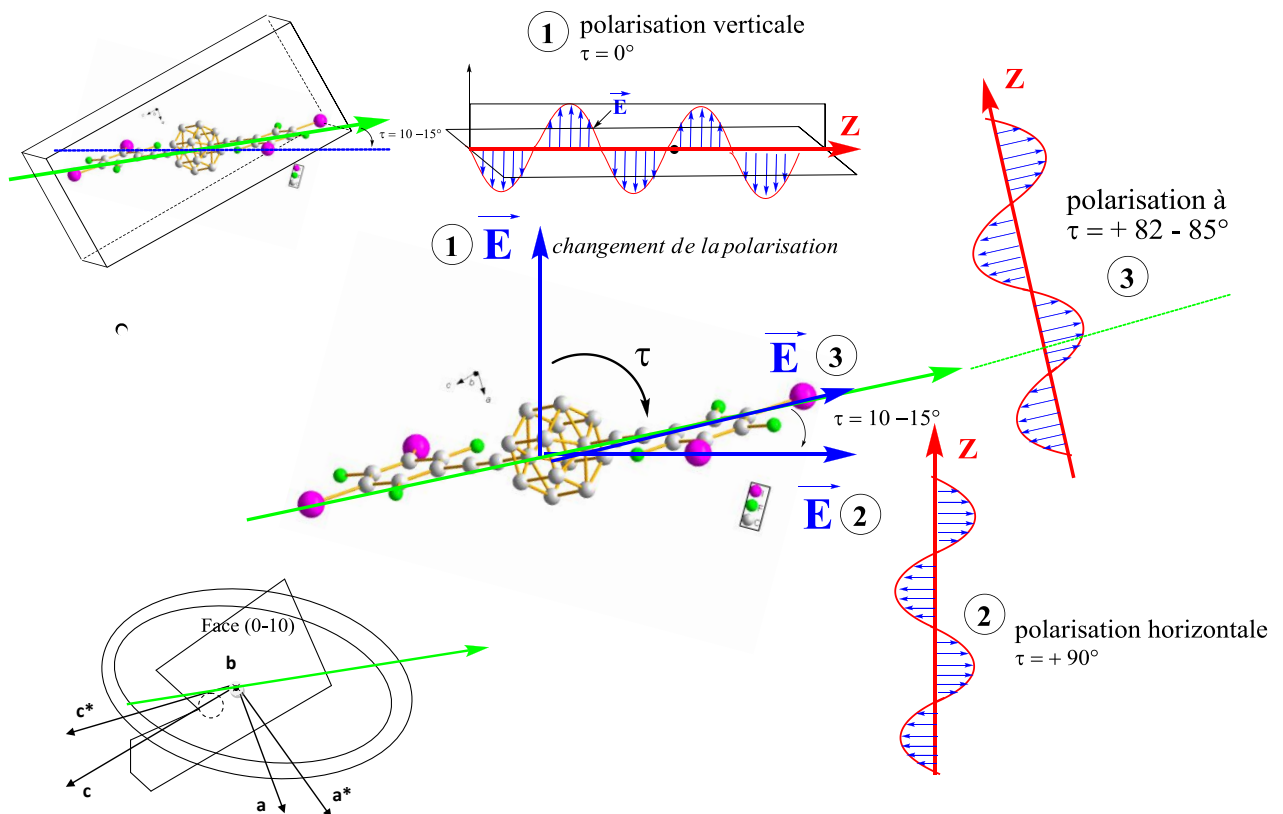


Figure 3.28. : Explication du maximum de la réponse SHG pour $\tau = +72-75^\circ$ pour le système **MC-8**

Il reste à déterminer la réponse SHG en fonction du type de polarisation. Pour cela, on modifie la polarisation, en commençant par une polarisation circulaire, puis elliptique, puis horizontale avant de revenir à une polarisation elliptique et enfin circulaire. Les résultats sont rassemblés sous la forme d'un graphique en Figure 3.29.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Le graphique montre que la réponse SHG est maximale pour une polarisation linéaire et minimale pour une polarisation circulaire, ce qui est en accord avec les résultats précédents et confirme ceux du système précédent MC-10. On a mis en évidence que les deux systèmes MC-10 et MC-8 étaient similaires contrairement au premier système MC-6. Car dans leur structure cristalline les gyroscopes sont tous alignés suivant la même direction. Ainsi il est normal que la réponse SHG soit maximale pour une polarisation linéaire et non pas pour une polarisation circulaire, à la différence du système MC-6 pour lequel la structure cristalline présente des collections de rotors orientés dans des directions orthogonales les unes aux autres. Dans ce cas, il est compréhensible que la polarisation circulaire soit la plus adaptée pour obtenir un signal SHG maximum.

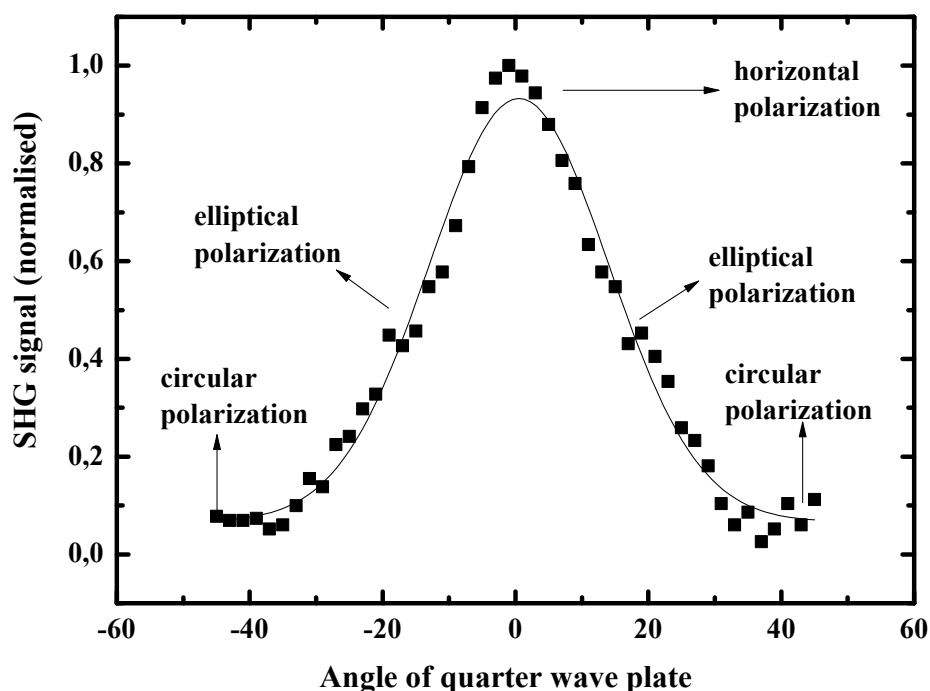


Figure 3.29. : Réponse non linéaire en fonction du type de polarisation du laser pour le système MC-8

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

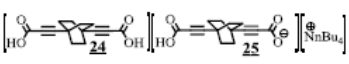
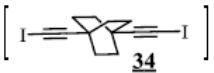
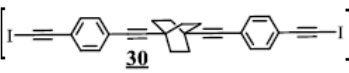
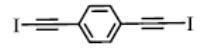
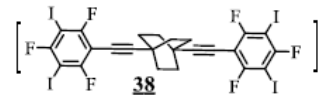
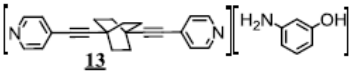
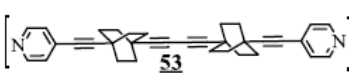

Moteurs cristallins	Représentation	Localisation	Caractéristiques du cristal	Maille	SHG (lasso)	Protocole de test
MC-2		Chapitre 2. Partie A p - 87	plaquettes - Couleur incolore - Forme : rectangle - Epaisseur : normale	a = 9,5546(1) Å β = 95,725(1)° b = 13,9303(2) Å c = 27,372 1(5)Å Monoclinique P 2 ₁ /c	positif signal moyen	phase 1, série 2 ⇒ phase 1
MC-6		Chapitre 2. Partie A p - 104	plaquettes - Couleur incolore - Forme : losange - Epaisseur : fine	a = 31,576(3) Å β = 111,674(8)° b = 7,1977(5) Å c = 12,295(7) Å Monoclinique C 2/c	positif signal moyen	phase 1, série 2 ⇒ phase 2
MC-7		Chapitre 2. Partie A p - 113 et 114	plaquettes - Couleur incolore - Forme : rectangle - Epaisseur : fine	a = 10,2346(3) Å β = 91,857(8)° b = 7,3131(5) Å c = 16,2331(7) Å Monoclinique P 2 ₁ /n	positif signal moyen	phase 1, série 2 ⇒ phase 1
p-BIB		Réf a et b	plaquettes - Couleur jaune clair - Forme : rectangle - Epaisseur : normale	a = 4,2376(3) Å β = 95,632(7)° b = 17,3316(1) Å c = 7, 1027(5) Å Monoclinique P 2 ₁ /n	négatif	⇒ inactif
MC-8		Chapitre 2. Partie A p- 119-121	plaquettes - Couleur incolore - Forme : rectangle - Epaisseur : normale	a = 7,005(3) Å α = 80,310(1)° b = 9,146(5) Å β = 74,038(1)° c = 10,929(5) Å γ = 84,166(1)° Triclinic P -1	positif signal fort	phase 1, série 1 ⇒ phase 2
MC-9		Chapitre 2. Partie A p - 136	plaquettes - Couleur un peu jaune - Forme : rectangle - Epaisseur : normale	a = 11,5802(3) Å β = 90,335(6)° b = 32,2698 (5)Å c = 12,5767(4) Å Monoclinique P 2 ₁ /n	positif signal fort	phase 1, série 1 ⇒ phase 1
MC-10		Chapitre 2. Partie B p - 157 et 165	plaquettes - Couleur incolore - Forme : rectangle - Epaisseur : fine	a = 31,539(6) Å β = 97,164(8)° b = 8,3673(8) Å c = 10,2441(9) Å Monoclinique C 2/c	positif signal très fort	phase 1, série 1 ⇒ phase 2
5		Chapitre 1. Partie B p - 49	plaquettes - Couleur incolore - Forme : rectangle - Epaisseur : normale	a = 12,3085(8) Å b = 10,9634(6) Å c = 29,4747(2) Å Orthorhombique P bca	négatif	⇒ inactif

Tableau 3.1 : Liste des moteurs cristallins testés en optique non-linéaire. Réf.(a) : A.-L. Barrès, A. El-Ghayoury, L. V. Zorina, E. Canadell, P. Auban-Senzier et P. Batail, *Chem. Commun.*, **2008**, 2194-2196. Réf.(b) : Thèse d'Anne-Lise Barrès, *soutenue le 22 novembre 2009* : « Systèmes hybrides organique/inorganique fonctionnels basés sur des formes moléculaires de chalcogénures de rhénium (III) à cluster octaédrique.

II. Conclusion et Perspectives

La volonté de se rapprocher au plus près du mouvement de la machine moléculaire non-résonante et de le contrôler par l'application d'un stimulus et d'utiliser cette dynamique pour effectuer un travail à l'échelle nanométrique est l'objectif commun qui motive les différents groupes de ce domaine. La caractérisation du mouvement par la RMN du solide dynamique est une étape obligée pour prouver la mobilité de notre système. Dans cet esprit, notre travail qui démontre qu'il est possible de piloter les rotors de façon coordonnée et unidirectionnelle au sein du cristal sous l'application d'une onde électromagnétique représente une grande avancée scientifique dans le sens qu'il s'agit d'un premier pas vers un contrôle du mouvement de la machine moléculaire, comme si on était parvenu à élaborer l'interrupteur du système. Cette dynamique cohérente entraîne des modifications au niveau de la symétrie de la structure, comme la disparition du centre de symétrie des systèmes centrosymétriques en l'absence d'irradiation. Ce sont ces manifestations que nous observons en optique non linéaire par l'étude de la réponse SHG. L'étude de différents moteurs cristallins de basse dimensionnalité a permis de construire de façon empirique un modèle selon laquelle les pales des deux hélices du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane seraient entraînées dans un mouvement de rotation par le champ électrique, comme le fait le vent dans le cas d'une éolienne. La compréhension du phénomène à l'état quantique par Michel Chrysos, les calculs théoriques de Thomas Cauchy et les nombreux résultats d'ONL de Denis Gindre et Kostas Lliopoulos en accord avec la structure cristalline, consolident ce modèle.

Les développements futurs concerneront l'étude des moteurs cristallins de plus haute dimensionnalité, à l'instar de nos premiers MOFs : **MC-13**, **MC-15**, et les matériaux hybrides possédant une propriété comme la conductivité (**MC-3, 4, 5**) et la transition de spin (**MC-14**) susceptibles d'être corrélées à la propriété dynamique. Cela imposera encore des modifications de l'expérience de SHG pour travailler sur des mono-cristaux épais et/ou colorés. Ces études nous ouvre un grand horizon d'investigation concernant l'impact des propriétés dynamiques sur l'environnement électrostatique du matériau, pouvant déboucher vers un nouvel ordre de charge avec la génération de structures ferroélectriques.

Chapitre 3. Réponse non linéaire et pilotage photo-induit des moteurs moléculaires cristallins

Références du Chapitre 3

1. (a) F. Hache, T. Boulesteix, M. C. Schanne-Klein, M. Alexandre, G. Lemerrier, C. Andraud, Polarization rotation in a second harmonic reflection experiment from an isotropic, surface of chiral Tröger base, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 5261-5266 ; (b) P. Fischer, F. Hache, Nonlinear Optical Spectroscopy of Chiral Molecules, *Chirality*, **2005**, *17*, 421-437.
2. Amphiphilic Porphyrins for Second Harmonic Generation Imaging, James E. Reeve, Hazel A. Collins, Kurt De Mey, Michael M. Kohl, Karl J. Thorley, Ole Paulsen, Koen Clays, Harry L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(8), 2758-2759.
3. K. Yamamoto, S. Ixai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi et K. Yakushi, *Journal of the Physical Society of Japan*, **2008**, *77*(7), 074709-1 à 6.
4. K. Yamamoto, A ; A. Kowalska, K. Yakushi, Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in a-[bis-(ethylenedithio)tetrathiafulvane]₂I₃, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 122901.
5. K. Iliopoulos, O. Krupka, D. Gindre, M. Sallé, Reversible Two-Photon Optical Data Storage in Coumarin-Based Co-Polymers, **2010**, *J. Am. Chem. Soc.* (accepté).
6. Gaussian09 : Gaussian 09, Revision A.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
7. PBE0 : C. Adamo and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 6158-69.
8. K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650-54.
9. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Motino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, *43*, 2017-2026.

Conclusion générale

Le domaine des machines moléculaires est à la pointe d'une avancée technologique imminente qui va marquer notre temps profondément, tant sur les bouleversements que sur les opportunités qu'elle apportera. Dans le cadre de projets novateurs, la partie théorique nous guide généralement vers la faisabilité des travaux, toutefois il reste à tracer le chemin pour y parvenir, sans compter les difficultés que l'on rencontrera. Néanmoins l'ampleur de la tâche est toujours moins incommensurable lorsqu'on procède par étapes.

Le développement de ce sujet s'est fait par niveaux, le franchissement d'une étape demandait à ce que la précédente soit validée. La synthèse symétrique ou dissymétrique du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane représente 'le chemin des dames' de ce projet car elle a permis de produire une quantité significative du gyroscope moléculaire pour le développement des différents cibles et objets fonctionnels. L'empilement compact et l'alignement des machines moléculaires au sein d'une structure ouverte dans un environnement de faible encombrement stérique est nécessaire pour installer la fonction dynamique au sein du cristal. Nous y sommes parvenus en développant une stratégie d'ingénierie cristalline, qui se déploie sur de nombreux domaines comme celui des auto-assemblages par interactions faibles ou encore par la construction d'architectures organisées autour de cations métalliques, à la frontière entre l'organique et l'inorganique (MOFs). Cette approche d'ingénierie nous a conduit à diversifier la fonctionnalisation de notre gyroscope. Ainsi, la synthèse organique a été mise à contribution afin que chaque cible moléculaire dynamique soit adaptée à un mode d'organisation. Cette stratégie fut payante avec l'arrivée des premiers moteurs cristallins suivis par d'autres systèmes hybrides à la fois plus complexes et plus versatiles où la propriété dynamique côtoie les propriétés de conductivité ou de transition de spin. Ces objets cristallins offrent l'opportunité d'interférences très recherchées, susceptibles de se traduire par l'installation d'ordres de charge et de structures ferroélectriques. L'étude des structures par diffraction des rayons X nous a permis de les

Conclusion générale

évaluer en fonction de nos critères, tandis que la RMN du solide dynamique a apporté la preuve formelle du mouvement du rotor qui nous permettait d'atteindre l'étape du pilotage des gyroscopes par la lumière. Au seuil de la Physique, le questionnement était total tant sur la réalisation, que sur sa manifestation ainsi que sur la compréhension du phénomène. Les études d'optique non-linéaire réalisée dès octobre 2008 sur notre premier moteur cristallin BIBCO **34**, dans le cadre de nos travaux en collaboration avec Denis Gindre et Kostas Iliopoulos, a révélé une signature SHG étonnante que l'on a corrélée aux propriétés dynamiques du matériau. Il en découle une construction empirique d'un modèle selon le quelle la réponse SHG serait liée à la chiralité dynamique induite par une lumière polarisée, visitant des collections de rotors à travers le monocristal. La construction des modèles théoriques et la compréhension du phénomène à l'état quantique par Michel Chrysos, les calculs théoriques de Thomas Cauchy et les nombreux résultats d'ONL viennent conforter cette théorie. Le BCO, avec les composantes orbitales de ses pales et de son hélicité, est sujet à interagir avec la lumière comme le ferait une éolienne avec le vent. La précision des résultats et leur concordance avec la structure cristalline nous conforte à valider cette théorie et nous aide à comprendre le phénomène de photo-pilotage selon laquelle il s'agit d'une rotation collective des rotors, unidirectionnelle et répétitive sous l'action du champ électrique. La construction d'un moteur moléculaire à l'état solide et activé par la lumière offre de nombreuses perspectives dans des domaines pluridisciplinaires. Ainsi, au plus près de nous, aujourd'hui nous avons créé les premiers matériaux qui nous servirons à étudier l'impact de la propriété dynamique sur les propriétés de conductivité ou encore de transition de spin. Ceci s'inscrit dans un objectif plus lointain, celui de manipuler l'ordre de charge dans les métaux et supraconducteurs moléculaires et d'utiliser une radiation électromagnétique polarisée pour manipuler la réponse diélectrique de gyroscopes fonctionnels construits sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Annexe A

Partie Expérimentale

Appareillage

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été réalisés sur des appareils BRUKER Avance DRX500 (ou AC300). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour le proton et le carbone. Les constantes de couplages J sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes :

- s : singulet
- s_{large} : singulet large
- t : triplet
- q : quadruplet
- dd : doublet dédoublé
- m : multiplet

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N_2 à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Ils ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol en solution dans un solvant, en mode positif .

Les spectres de masse de type DSQ ont été enregistrés sur un appareil DSQ-Trace (Thermo electron Corporation) en mode EI^+ .

Les analyses ESI ont été réalisées sur un Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de l'ICSN-CNRS à Gif sur Yvette.

Annexe A. Partie Expérimentale

Cristallographie (Kappa CCD)

Les structures cristallines ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante ou à basse température à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles de type kappa-CCD.

Purification par HPLC préparative-SEC(Chromatographie par Exclusion Stérique):

(Réf :*Recycling Preparative HPLC, Japan Analytical Industry co. LTD***)**

Caractéristiques :

Solvant utilisé : Tétrahydrofurane

Longueur d'onde : 290 nm, Pression : 054 Kgf/cm², Débit : 3,5 mL/min

Suivi CCM

Les produits non UV-visibles sont révélés avec une solution basique de permanganate de potassium ou d'acide Phosphomolybdique (PMA)

Electrochimie

Les expériences d'électrochimie ont été menées avec le potentiostat Biologic SP-150 à 293 K. Les voltamétries cycliques (CV) ont été réalisées avec une cellule équipée de trois électrodes, dont une électrode de platine pour l'électrode de travail, une électrode de référence du type Ag/AgNO₃ (Ag/AgNO₃ (0.01 M CH₃CN)) et une contre électrode dans une solution de dichlorométhane-HPLC. L'électrolyte support utilisé est le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu₄NPF₆).

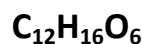
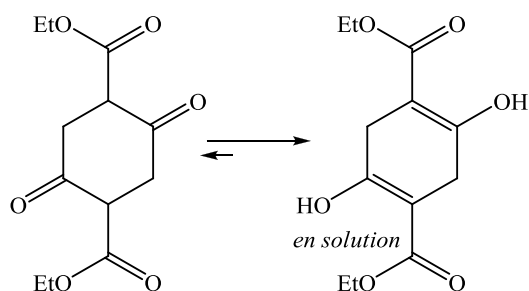
Solvants

Les solvants de synthèses sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels suivants :

- Sodium/benzophénone pour le THF et Et₂O
- P₂O₅ pour le chlorobenzène
- CaH₂ pour CH₃CN et MeOH

Le DMF qualité HPLC est dégazé avant utilisation.

La triéthylamine utilisée est soit distillée sur P₂O₅ soit de qualité HPLC et dégazée sous flux d'argon avant utilisation.

*Protocoles expérimentaux – Composés du chapitre 1***diéthyl 2,5-dioxocyclohexane-1,4-dicarboxylate : 1**

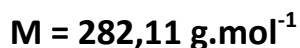
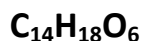
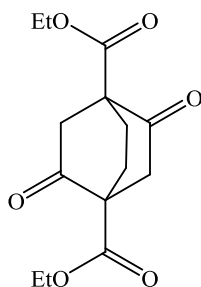
Sous atmosphère d'argon, à une suspension d'hydrure de sodium (80 g de NaH 60%, 2 mol) dans 500 mL de 1,2-diméthoxyéthane (DME), une quantité catalytique de tert-butanol (5 g, 65.57 mmol) est ajoutée, ensuite le mélange est chauffé à 60°C. A la fin du dégagement d'hydrogène, le diéthylsuccinate (333 mL, 2 mol) est ajouté goutte à goutte lentement sur une période d'1h30. La réaction est exothermique, cela provoque l'évaporation d'une partie du solvant, nous sommes ainsi amenés à ajouter 200-300 mL supplémentaires de 1,2-diméthoxyéthane. Après une agitation de 15 h à 60°C, le mélange réactionnel est acidifié avec une solution aqueuse d'acide sulfurique 6N. Le précipité jaune formé est isolé après filtration sur fritté, puis lavé successivement au n-hexane et à l'eau. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans l'éthanol sous forme d'aiguilles vert clair (200 g, 0.78 mol, Rdt = 78 %).

R = 78 %

Température de fusion : 128°C (126-127 °C Litt.).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$: **Calculé %** : C, 56.24; H, 6.29.**Obtenu %** : C, 55.02; H, 6.19.**RMN ^1H** (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) 12.20 (s, 2H, 2OH), 4.24 (q, 4H, J = 7 Hz, 2 $\text{CH}_2(\text{OEt})$), 3.18 (s, 4H, 4 H_{cycle}), 1.31 (t, 6H, J = 7 Hz, 2 $\text{CH}_3(\text{OEt})$).**RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 171.24, 168.39, 93.19, 60.69, 28.49, 14.18.**ESI(+)** m/z = 255.87 (M^+)

diéthyl 2,5-dioxobicyclo[2,2,2]octane-1,4-dicarboxylate : 2



Le di-βcetoester **1** (32 g, 0.12 mol) et l'hydruure de sodium (10 g NaH 60%, 0.25 mol) sont ajoutés alternativement par petites portions à 500 mL de 1,2-diméthoxyéthane sous atmosphère d'argon. Après un reflux de 3 h, le milieu réactionnel est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu rosâtre ainsi obtenu est mis en suspension dans le 1,2-dibromoéthane (350 mL, 4.05 mol). Le mélange rose pâle hétérogène est chauffé pendant 96 h à 110°C. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/éther de pétrole : 1/1). A la fin de la réaction le 1,2-dibrométhane est évaporé sous pression réduite. Le résidu solide jaune obtenu est trituré dans de l'eau puis isolé après filtration sur fritté et finalement dissous dans un mélange d'eau et d'acétate d'éthyle. On procède à l'extraction du mélange, la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis à l'eau. Elle est finalement séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le solide jaune est recristallisé dans l'éthanol sous forme de plaquettes jaunes (29 g, 0.10 mol, Rdt = 85 %).

R = 85 %

Température de fusion : 111°C (111-112 °C Litt.).

Analyse élémentaire pour C₁₄H₁₈O₆: **Calculé %** : C, 59.57; H, 6.43.

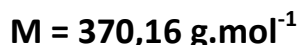
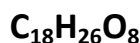
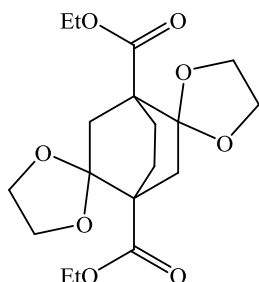
Obtenu % : C, 59.99; H, 6.44.

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 4.25 (q, 4H, J = 7.5 Hz, 2CH₂(OEt)), 3.07 (dd, J₁ = 19.5 Hz, J₂ = 3 Hz, 2H, 2CH_{éq.}(BCO)), 2.72 (d, J = 19.5 Hz, 2H, 2CH_{ax.}(BCO)), 2.51 (m, 2H, 2CH_{éq.}(BCO)), 2.11 (m, 2H, 2CH_{ax.}(BCO)), 1.29 (t, J = 7.5 Hz, 6H, 2CH₃(OEt)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 203.62, 168.59, 61.83, 57.25, 41.85, 24.48, 14.07.

ESI(+) m/z = 282.98 (MH⁺)

diéthyl 2,5-diéthylèneglycolbicyclo[2,2,2]octane-1,4-dicarboxylate : 3'



L'acide p-toluènesulfonique monohydrate (530 mg, 2.79 mmol) et l'éthylène glycol (49 g, 790 mmol) sont ajoutés à une solution du composé **2** (90 g, 319.02 mmol) dissous dans 500 mL de toluène. Le mélange est chauffé pendant 2 jours ; l'eau formée durant la réaction est extraite du milieu réactionnel par une distillation azéotropique en utilisant un Dean Stark. La réaction est suivie par spectrométrie de masse (IE). A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et est extrait au toluène. La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse à 10 % de carbonate de potassium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Ensuite, elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu huileux obtenu est mis sous vide pendant 3 jours et cristallise sous forme de larges pavés incolores (84 g, 226.93 mmol, Rdt = 71 %).

R = 71 %

Température de fusion : 85°C (85-86 °C Litt.).

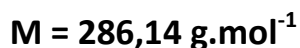
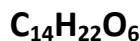
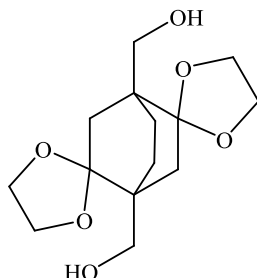
Analyse élémentaire pour C₁₈H₂₆O₈: **Calculé %** : C, 58.37; H, 7.08.

Obtenu % : C, 58.28; H, 6.95.

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 4.12 (q, 4H, J = 7 Hz, 2CH₂(OEt)), 3.94 (m, 6H, 6CH_{acétal}), 3.74 (m, 2H, 2CH_{acétal}), 2.45 (dd, J₁ = 14.5 Hz, J₂ = 2.5 Hz, 2H, 2CH_{éq.}(BCO)), 2.31 (m, 2H, 2CH_{éq.}(BCO)), 1.99 (d, J₁ = 14.5 Hz, 2H, 2CH_{ax.}(BCO)), 1.70 (m, 2H, 2CH_{ax.}(BCO)), 1.24 (t, J = 7 Hz, 6H, 2CH₃(OEt)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 172.55, 110.11, 64.75, 60.61, 48.83, 41.72, 23.99, 14.15.

ESI(+) m/z = 371.01 (MH⁺).

2,5-diéthylèneglycolbicyclo[2,2,2]octane-1,4-diméthanol : 4'

Une solution du composé **3'** (39 g, 105.36 mmol) dissous dans 150 mL d'éther diéthylique est ajoutée goutte à goutte, lentement, sur une période d'1h à une suspension d'hydrure de lithium et d'aluminium (8.9 g, 234.52 mmol) dans 200 mL d'éther diéthylique sous atmosphère d'argon,. A la fin de l'addition, le mélange est porté à reflux pendant 5h. A la fin de la réaction, l'excès d'hydrure est détruit avec de l'acétate d'éthyle, puis le mélange réactionnel est versé lentement et avec précaution dans 400 mL d'eau glacée. La solution hétérogène blanchâtre ainsi obtenue est acidifiée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1M. Elle est ensuite évaporée à sec sous pression réduite. Le solide blanc, pâteux obtenu est extrait au dichlorométhane avec un soxhlet, plusieurs cycles d'extraction sont réalisés sur une période de 24h. Après évaporation, une huile incolore visqueuse est obtenue et cristallise au bout d'1 jour sous forme de pavés incolores (28 g, 97.85 mmol, Rdt = 93 %).

R = 93 %

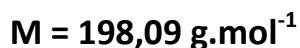
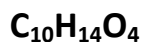
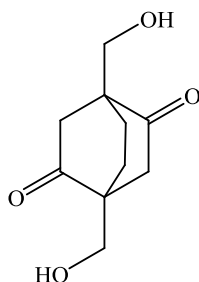
Température de fusion : 102°C (100-101 °C Litt.).

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 4 (m, 8H, 8CH_{acétal}), 3.66 (d, 2H, $J = 11.25$ Hz, 2CH(CH₂OH)), 3.30 (d, 2H, $J = 11.25$ Hz, 2CH(CH₂OH)), 2.65 (s, 2H, 2OH), 2.16 (dd, 2H, $J_1 = 14.25$ Hz, $J_2 = 2,5$ Hz, 2CH_{éq.}(BCO)), 1.75 (m, 2H, 2CH_{éq.}(BCO)), 1.60 (d, 2H, $J = 14.25$, 2CH_{ax.}(BCO)), 1.30 (m, 2H, 2CH_{ax.}(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 112.29, 65.96, 63.97, 63.85, 41.34, 40.82, 23.67.

SM (IE) m/e (I%) : 286.9 (MH⁺)

1,4-bis(hydroxyméthyl)bicyclo[2,2,2]octane-2,5-dione: 5'

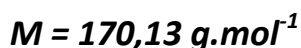
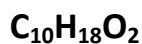
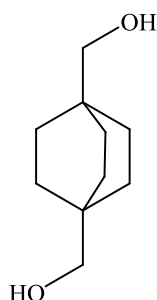


Le di-acétal **4'** (10 g, 34.95 mmol) est dissous dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 M. La solution limpide est portée à reflux pendant 24 h. Le milieu réactionnel noircit au cours du chauffage. La réaction est suivie par spectrométrie de masse (IE) (produit mono-déprotégé $m/z = 242.9 (M + H)^+$ et le produit di-déprotégé $m/z = 199 (M + H)^+$). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est filtré à chaud puis refroidi à température ambiante. Il est ensuite neutralisé avec de l'hydroxyde de potassium, puis évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu solide obtenu est repris dans de l'acétone à chaud. Le filtrat récupéré après filtration est séché sur sulfate de magnésium, puis re-filtré et enfin évaporé sous pression réduite. On récupère 8.5 g d'une huile visqueuse jaune claire. Le produit déprotégé **5'** est obtenu quantitativement.

RMN ¹H (d₆-acétone, 500 MHz) δ (ppm) 4.26 (m, 4H, 2(CH₂OH)), 3.13 (m, 2H, 2CH(BCO)), 2.98 (m, 2H, 2CH(BCO)), 1.50 (m, 2H, 2CH(BCO)), 1.26 (m, 2H, 2CH(BCO)).

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 198.9 (MH⁺))

bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylldiméthanol : 5



Le composé **5'** (6 g, 30.29 mmol), 100% hydrazine monohydrate (6 mL, 121.16 mmol) et l'hydroxyde de potassium finement broyé (9,6 g, 169.92 mmol) sont ajoutés à 50 mL de diéthylène

glycol. Le mélange est chauffé à reflux avec un bain de métal pendant 48 h. La réaction est suivie par spectrométrie de masse (IE). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau et neutralisé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 M. Le mélange est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse saturée de carbonate de potassium puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite. On obtient une huile visqueuse incolore qui cristallise au bout de 2 jours sous forme de 3 g de plaquettes incolores. Le solide est recristallisé dans du toluène sous forme de plaquettes incolores (2.1 g, 12.34 mmol, Rdt = 41 %).

R = 41 %

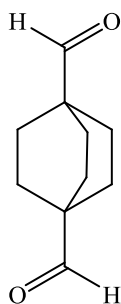
Température de fusion : 106°C (107-108 °C Litt.).

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 3.27 (s, 4H, 2CH₂(CH₂OH)), 1.42 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 71.48, 33.59, 27.64.

ESI(+) m/z = 135.19 [MH⁺ - 2(H₂O)], 153.13 [MH⁺ - H₂O], 193.03 [M + Na⁺].

bicyclo[2,2,2]octane-1,4-dicarbaldéhyde : **6**



C₁₀H₁₄O₂

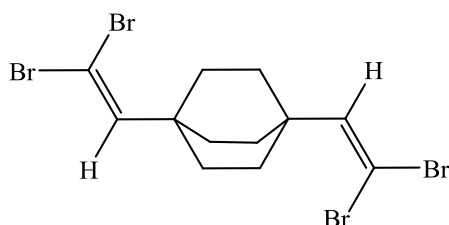
M = 166,10 g.mol⁻¹

Dans des conditions anhydres, sous atmosphère d'argon, une solution de chlorure d'oxalyle (3.5 mL, 35.79 mmol) dans 86 mL de dichlorométhane fraîchement distillé est refroidie à -50°C avec un bain carboglace/acetone. A -50°C, le mélange de diméthylsulfoxyde (5.9 mL, 83.24 mmol) et de 32 mL de dichlorométhane est ajouté goutte à goutte à cette solution sur une période de 30 minutes. Il est agité pendant 15 minutes, ensuite, toujours à -50°C le mélange du diol **6** (3 g, 17.63 mmol) et du diméthylsulfoxyde (2.7 mL, 38 mmol) dans 11 mL de dichlorométhane est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel sur une période de 30 minutes. Le milieu réactionnel est agité pendant 15 minutes avant de le laisser remonter en température jusqu'à -10°C. A cette température, la triéthylamine (9.9 mL, 196.1 mmol) est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel. A la fin de cette addition, le milieu réactionnel est agité à -10°C pendant 1 h. La réaction est suivie par

spectrométrie de masse (IE) et par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane: 1/1). Lorsque que la réaction est terminée, 200 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel, puis il est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 %, puis avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5 %, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est enfin séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu huileux jaune clair obtenu est directement engagé dans l'étape suivante. Le di-aldéhyde **6** formé n'est pas stable à l'air, le composé seulement caractérisé par spectrométrie de masse (IE).

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 166.9 (MH⁺))

1,4-bis(2,2-dibromovinyl)bicyclo[2,2,2]octane : 7



C₁₂H₁₄Br₄

M = 473,78 g.mol⁻¹

Sous atmosphère d'argon, la triphénylphosphine (76 g, 289.77 mmol), préalablement broyée, est ajoutée par petites portions à une solution de CBr₄ (46 g, 138.7 mmol) dans 250 mL de dichlorométhane à température ambiante. La solution rouge foncée est agitée pendant 30 minutes. Ensuite la solution du di-aldéhyde **6** fraîchement synthétisé (5 g, 30.10 mmol), dilué dans 30 mL de dichlorométhane, est ajoutée goutte à goutte à ce mélange. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 5 h. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-hexane : 1/4). 200 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel pour stopper la réaction. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Un résidu huileux rouge foncé est obtenu qui est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant 100 % de n-hexane comme éluant. Le composé tétrabromé **7** est obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline (9.3 g, 19.63 mmol, Rdt = 65 %).

R = 65 %

Température de fusion : 109 °C

Annexe A. Partie Expérimentale

Analyse élémentaire pour $C_{12}H_{14}Br_4$: Calculé % : C, 30.16; H, 2.95.

Obtenu % : C, 30.25; H, 2.91.

RMN 1H ($CDCl_3$, 500 MHz) δ (ppm) 6.41 (s, 2H, $2CH_{\text{vinyl}}$), 1.82 (s, 12H, $6CH_2(\text{BCO})$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 145.49, 85.64, 35.77, 60.69, 29.75.

SM ((EI^+ -DSQ) m/z : 474.9 (MH^+))

1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane: **8** (BCO)



$C_{12}H_{14}$

$M = 158,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans des conditions anhydres et sous atmosphère d'argon, une solution du composé tétrabromé **7** (6 g, 12.66 mmol) dissous dans 50 mL de THF fraîchement distillé est refroidie à -78°C avec un bain de carboglace/acétone. A -78°C , le n-butyllithium à 2,5 M dans l'hexane (22 mL, 55 mmol) est ajouté lentement à la solution. Le mélange est agité à -78°C pendant 1 h. Ensuite, on laisse remonter lentement le milieu réactionnel à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant = 100% CS_2). A la fin de la réaction, une solution aqueuse de chlorure d'ammonium est ajoutée au milieu réactionnel, qui est ensuite extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite, attention: le produit se sublime à l'évaporateur rotatif. Le solide blanc obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant 100 % de n-hexane. Après évaporation, le 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** est obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline (1.9 g, 12.02 mmol, Rdt = 95 %).

R = 95 %

Température de fusion : 166°C

Analyse élémentaire pour $C_{12}H_{14}$: Calculé % : C, 91.08; H, 8.92.

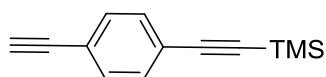
Obtenu % : C, 90.12; H, 9.04.

RMN 1H ($CDCl_3$, 500 MHz) δ (ppm) 2.08 (s, 2H, $2CH(C\equiv CH)$), 1.78 (s, 12H, $6CH_2(\text{BCO})$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 90.99, 68.13, 31.57, 26.00.

Le composé **8** n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie de masse (pas de pic moléculaire, aucun pic résultant d'une fragmentation du composé n'a pu être détecté).

((4-éthynylphényl)éthynyl)triméthylsilane Ph(H-TMS) : 9



$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Si}$

$M = 198,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé a été synthétisé en trois étapes selon les mêmes protocoles issus de la littérature¹ et consignés dans la thèse d'Anne-Lise Barrès².

Température de fusion : 52-53°C

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$: Calculé % : C, 78.72; H, 7.11.

Obtenu % : C, 78.84; H, 7.04.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 7.41 (s, 4H, 4CH(Ph)) ; 3.62 (s, 1H, CH(C≡CH)) ; 0.25 (s, 9H, 3CH₃(TMS))

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 131.88, 131.79, 123.56, 122.08, 104.33, 96.43, 83.17, 78.93, -0.127.

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 198.0 (M⁺) ; 395.9 (M⁺_{dimère}) ; 182.9 (M⁺-CH₃)

4-((4-(triméthylsilyl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine : 12
(BCO(Py-TMS)) (comprend la caractérisation de **10a** et **11a**)



$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NSi}$

$M = 307,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Première partie : synthèse du BCO(H-TMS) 11a

¹ J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra et C. Diaz, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3355-3361.

² Thèse d'Anne-Lise Barrès, soutenue le 22 novembre 2009, « Systèmes hybrides organique/inorganique fonctionnels basés sur les formes moléculaires de chalcogénures de rhénium (III) à cluster octaédrique ».

Annexe A. Partie Expérimentale

Dans un tricol, sous atmosphère d'argon et sous conditions anhydres, une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (1 g, 6.32 mmol) dans 150 mL de tétrahydrofurane est refroidie à -78°C avec un bain acétone/carboglace. A -78°C, le n-butyllithium 2,5M dans l'hexane (2.5 mL, 6.32 mmol) est ajouté. Le mélange est agité à -78°C pendant 15 min avant de le laisser remonter à -40°C. Le chlorotriméthylsilane (1 mL, 8 mmol) est alors ajouté au milieu réactionnel. Le mélange est agité à -40°C pendant 3 heures. La réaction est suivie par CCM (éluant = dichlorométhane/n-hexane : 1/1). Une trempe est réalisée avec 100 mL d'eau distillée pour stopper la réaction. Le milieu réactionnel est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite. Un solide marron clair est ainsi obtenu. Il sera engagé immédiatement dans la seconde partie de la réaction.

Bien que dans la procédure normale on n'isole pas le dissymétrique **11a**, au RIKEN Advanced Science Institute à Tokyo, le composé mono-silylé **11a** et le composé di-silylé **10a**, synthétisés après la première étape, ont été séparés par HPLC-préparative-SEC avec les rendements respectifs de 30 % et 45 % en vue de les caractériser.

1,4-Bis((triméthylsilyl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane BCO(TMS)₂ : **10a**



$$M = 302,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

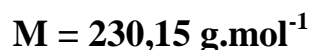
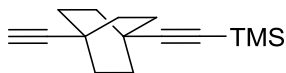
Température de fusion : 146 °C

RMN ¹H (d₈-THF, 300 MHz) δ (ppm) 1.72 (s, 12H, 6CH₂(BCO)) ; 0.1 (s, 18H, 6CH₃(TMS))

RMN ¹³C (d₈-THF, 300 MHz) δ (ppm) 113.9, 83.6, 31.7, 26.8, 0.5.

SM (FAB/IE) m/e (I%) : impossible de détecter le pic moléculaire ou des fragmentations identifiables

((4-éthynylbicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)triméthylsilane BCO(H-TMS) : 11a



RMN ¹H (d₈-THF, 300MHz) δ (ppm) 2.07 (s, 1H, CH(C≡CH)) ; 1.77 (s, 12H, 6CH₂(BCO)) ; 0.11 (s, 9H, 3CH₃(TMS))

RMN ¹³C (d₈-THF, 300 MHz) δ (ppm) 120.0, 90.9, 83.5, 68.0, 31.6-30.3, 26.8-26.3, 0.3.

SM (FAB/IE) m/e (I%) : impossible de détecter le pic moléculaire ou des fragmentations identifiables

Deuxième partie : synthèse du BCO(Py-TMS) 12

Dans un tricol, sous atmosphère d'argon, le brut réactionnel obtenu de la première étape dissous dans 200 mL de triéthylamine est ajouté sur le mélange de solides : la 4-iodopyridine (3.2 g, 15.81 mmol), le Pd(II)Cl₂(PPh₃)₂ (733 mg, 1.04 mmol) et le iodure de cuivre (174 mg, 0.92 mmol). Le mélange est agité et chauffé à 70°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). Lors du traitement, une solution aqueuse de chlorure d'ammonium est ajoutée au milieu réactionnel, puis le mélange est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de l'eau distillée avant d'être séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et enfin évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu solide marron obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice, avec dépôt solide et en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1. Un solide beige (486 mg, 1.58 mmol, Rdt = 25 %) est isolé.

R = 25 %

Température de fusion : 109 °C

Analyse élémentaire pour C₂₀H₂₅NSi: **Calculé %** : C, 78.12; H, 8.19; N, 4.55.

Obtenu % : C, 78.31; H, 8.11; N, 4.33.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm) 8.50 (dd, 2H, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 4.5 Hz, 2CH_α(Py)), 7.20 (dd, 2H, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 4.5 Hz, 2CH_β(Py)), 1.81 (s, 12H, 6CH₂(BCO)), 0.12 (s, 9H, 3CH₃(TMS)).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta(\text{ppm})$ 149.54, 132.10, 125.74, 113.47, 101.69, 83.91, 78.51, 31.62-31.48, 26.92-26.86, 0.26.

ESI(+) $m/z = 308.20$ (MH^+)

1,4-bis(pyridin-4-yléthynyl)bicyclo[2,2,2]octane : 13 (BCO(Py) $_2$)



$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$

$M = 312,16 \text{ g.mol}^{-1}$

Dans un tricol de 500 mL, sous atmosphère d'argon, une solution du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (500 mg, 3.16 mmol) dissous dans 200 mL de triéthylamine est ajoutée sur le mélange de solides : la 4-iodopyridine (1.6g, 7.91 mmol), le bis(triphénylphosphine)palladium(II) [$\text{Pd}(\text{II})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$] (370 mg, 0.52 mmol) et le iodure de cuivre (87 mg, 0.46 mmol). Le mélange est agité et chauffé à 70°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée au milieu réactionnel, puis le mélange est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau avant d'être séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et enfin évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu solide marron obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1. Ensuite le solide obtenu est purifié par cristallisation différentielle à chaud dans l'acétonitrile, seul le diyne **53** cristallise sous forme de larges plaquettes incolores. L'évaporation du filtrat obtenu à la suite de trois cycles de cristallisation permet d'obtenir un solide beige (524 mg, 1,68 mmol, Rdt = 53 %).

R = 53 %

Température de fusion : 202 °C (fusion accompagnée par un changement de couleur du composé qui passe de beige à rouge foncé)

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$: **Calculé %** : C, 84.58; H, 6.45; N, 8.97.

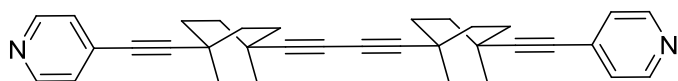
Obtenu % : C, 84.32; H, 6.57; N, 8.66.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta(\text{ppm})$ 8.51 (dd, $J_1 = 1.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 4.5 \text{ Hz}$, 4H, $4\text{CH}_\alpha(\text{Py})$), 7.21 (dd, $J_1 = 1,5 \text{ Hz}$, $J_2 = 4.5 \text{ Hz}$, 4H, $4\text{CH}_\beta(\text{Py})$), 1.90 (s, 12H, $6\text{CH}_2(\text{BCO})$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta(\text{ppm})$ 149.52, 131.94, 125.71, 101.25, 78.64, 31.34, 26.89.

MALDI-TOF (mode +) $m/z = 313.2$ (MH^+)

1,4-bis(4-(pyridine-4-yléthynyl)bicyclo[2,2,2]oct-1-yl)buta-1,3-diyne 53



$C_{34}H_{32}N_2$

$M = 468,26 \text{ g.mol}^{-1}$

Il est obtenu par cristallisation différentielle dans l'acétonitrile à chaud des lots de $BCO(Py)_2$ **13**. Des larges plaquettes incolores sont obtenues en très faible quantité (44 mg, 0.09 mmol, Rdt = 6 %).

Température de fusion ou de décomposition: $> 320 \text{ }^\circ\text{C}$

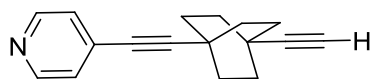
RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.50 (dd, $J_1 = 1.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 4.5 \text{ Hz}$, 4H, $4CH_\alpha(Py)$), 7.21 (dd, $J_1 = 1,5 \text{ Hz}$, $J_2 = 4.5 \text{ Hz}$, 4H, $4CH_\beta(Py)$), 1.82 (s, 24H, $12CH_2(BCO)$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 149.30, 132.28, 125.86, 101.58, 84.25, 78.63, 65.29, 31.29-31.28, 26.88- 26.84.

MALDI-TOF (mode +) $m/z = 469.3$ (MH^+)

Un autre protocole a été développé pour synthétiser uniquement ce composé, qui peut être utilisé pour la synthèse de ce diyne à l'échelle du gramme (Cf. Protocoles expérimentaux – Composés du chapitre 2).

4-((4-éthynylbicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine : 14 (BCO(Py-H))



$C_{17}H_{17}N$

$M = 235,14 \text{ g.mol}^{-1}$

Dans un tricol de 100 mL, le composé **12** $BCO(Py-TMS)$ (200 mg, 0.664 mmol) est dissous à chaud dans 50 mL de méthanol HPLC. A température ambiante, le carbonate de potassium (918 mg, 6,64 mmol) est ajouté en suspension à cette solution limpide incolore. L'agitation est maintenue à température ambiante. Au cours du temps, le milieu réactionnel devient hétérogène

Annexe A. Partie Expérimentale

avec la formation d'un précipité fin et blanc. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 3/5). On note une très faible différence de rapports frontaux entre le produit de départ **12** et le composé déprotégé **14**. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est évaporé à sec sous pression réduite pour donner un résidu solide beige, qui est dissous dans le dichlorométhane. La solution est ensuite lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de NaCl et enfin à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Une poudre blanche (150 mg, 0.64 mmol, Rdt = 96 %) est obtenue.

R = 96 %

Température de fusion : 177 °C

Analyse élémentaire pour $C_{17}H_{17}N$: **Calculé %** : C, 86.77; H, 7.28; N, 5.95.

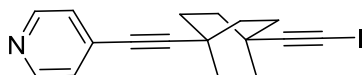
Obtenu % : C, 86.76; H, 7.41; N, 5.87.

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.54 (dd, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 4.5$ Hz, 2H, $2CH_\alpha(Py)$), 7.23 (dd, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 4.5$ Hz, 2H, $2CH_\beta(Py)$), 2.10 (s, 1H, $CH(C\equiv CH)$), 1.84 (s, 12H, $6CH_2(BCO)$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 149.47, 132.04, 101.48, 90.81, 78.57, 68.26, 31.54-31.39, 26.89-26.04.

ESI(+) $m/z = 235.95$ (MH^+)

4-((4-iodoéthynylbicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine (BCO(Py-I)) : **15**



$C_{17}H_{16}IN$

$M = 361,03$ g.mol $^{-1}$

A l'abri de la lumière et à température ambiante, le nitrate d'argent ($AgNO_3$) (12 mg, 0.06 mmol) et le N-iodosuccinimide (162 mg, 0.72 mmol) sont ajoutés à une solution du composé **12** BCO(Py-TMS) (100 mg, 0.33 mmol) dissous dans 30 mL de diméthylformamide HPLC préalablement dégazé avec un courant d'argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis à l'eau. Elle est ensuite séchée sur

Annexe A. Partie Expérimentale

sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur silice en utilisant 100 % de CS₂ comme éluant. Le produit iodé **15** est isolé sous forme d'une poudre blanche (70 mg, 0.19 mmol, Rdt = 59 %), qui a tendance à jaunir à la lumière.

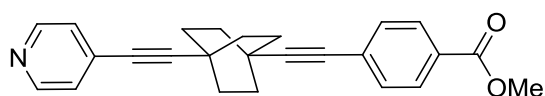
R = 59 %

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm) 8.51 (dd, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 4.5 Hz, 2H, 2CH_α(Py)), 7.20 (dd, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 4.5 Hz, 2H, 2CH_β(Py)), 1.82 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm) 149.31, 100.65, 31.52-31.42, 28.64-26.84.(produit peu soluble, il manque des signaux)

ESI(+) m/z = 362.03 (MH⁺)

méthyl 4-((4-pyridin-4-yléthynyl)bicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)benzoate (BCO(Py-PhCO₂Me)) : **16 (BCO(Py-PhCO₂Me))**



C₂₅H₂₃NO₂

M = 369,17 g.mol⁻¹

Dans un tricol, sous atmosphère d'argon, la solution du composé **14** BCO(Py-H) (90 mg, 0.38 mmol) dissous dans 100 mL de triéthylamine est ajoutée sur le mélange de solides : le 4-iodobenzoate (120 mg, 0.46 mmol), le [Pd(0)(PPh₃)₄] (64mg, 0.06 mmol) et le iodure de cuivre (CuI) (12 mg, 0.06 mmol). Le mélange est agité et chauffé à 78°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est ensuite séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange (acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). Le produit **16** est isolé sous forme d'une poudre blanche (90 mg, 0.24 mmol, Rdt = 64 %).

R = 64 %

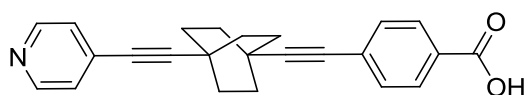
Température de fusion: 177 °C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 8.50 (m, 2H, 2CH_α(Py)), 7.90 (m, 2H, 2CH_β(Py)), 7.30 (m, 4H, 4CH(Ph)), 3.91 (s, 3H, OMe(CO₂Me)), 1.91 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 166.62, 148.87, 132.84, 131.49, 129.34, 128.94, 128.56, 125.99, 102.36, 99.36, 80.40, 78.58, 52.15, 31.54-31.47, 27.05-26.94.

MALDI-TOF (mode +) m/z = 370.2 (MH⁺)

acide 4-((4-(pyridine-4-ylethynyl)bicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)benzoïque : (BCO(Py-PhCO₂H)) : 17 (BCO(Py-PhCO₂H))



C₂₄H₂₁NO₂

M = 355,16 g.mol⁻¹

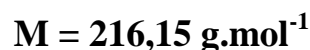
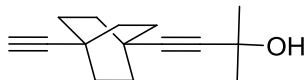
Dans un tricol de 100 mL, une solution d'hydroxyde de lithium (LiOH) (59 mg, 2.44 mmol) dissout dans 10 mL d'eau est d'abord dégazée avec un courant d'argon avant d'être ajoutée à une solution de l'ester méthylique **16** (90 mg, 0.24 mmol) dissous dans 25 mL de 1,4-dioxane. Lors de l'ajout, le milieu réactionnel se trouble puis devient blanchâtre. La réaction est suivie par CCM (éluant = [acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1] + 10 % EtOH). Après 2h30, la réaction est complète. Le traitement consiste à ajouter 100 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium au milieu réactionnel, un fin précipité blanc se forme. Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique n'est pas séchée mais directement évaporée à sec. Un solide blanc est recueilli. Après séchage au dessiccateur, une fine poudre blanche est obtenue (80 mg, 0.23 mmol, Rdt = 94 %).

R = 94 %

RMN ¹H (d₆-DMSO, 300 MHz) δ (ppm) 8.53 (m, 2H, 2CH_α(Py)), 7.87 (m, 2H, 2CH_β(Py)), 7.40 (m, 4H, 4CH(Ph)), 3.30 (s_{large}, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (d₆-DMSO, 300 MHz) δ (ppm) 149.71, 131.21, 129.31, 125.42, 30.95-30.84, 26.48-26.41. (produit peu soluble, il manque des signaux)

MALDI-TOF (mode +) m/z = 356.23 (MH⁺)

4-(4-éthynylbicyclo[2,2,2]octan-1-yl)-2-méthylbut-3-yn-2-ol : BCO(H-OH) : 18

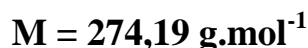
Sous atmosphère d'argon, dans un tricol de 250 mL, une solution du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (200 mg, 1.26 mmol) dissous dans 50 mL de THF fraîchement distillé est refroidie à -78°C avec un bain carboglace/acétone. A -78°C , une solution de n-butyllithium à 2,5 M dans le n-hexane (0,6 mL, 1.5 mmol) est ajoutée. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est légèrement hétérogène avec la formation d'une fine suspension blanche. Il est laissé sous agitation pendant 30 minutes. A -78°C l'acétone (133 μL , 1.8 mmol) diluée dans 10 mL de THF, est ajoutée au mélange. Le milieu réactionnel est agité à -40°C pendant 2 h. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-hexane : 1/1). A la fin de la réaction, 50 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel pour stopper la réaction. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Le solide blanc obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/n-hexane : 1/1. A l'issue de cette purification, on isole à la fois le produit monosubstitué **18** sous forme d'une poudre blanche (122 mg, 0.57 mmol, Rdt = 45 %) et le produit disubstitué **19** sous forme d'une poudre blanche (138 mg, 0.50 mmol, Rdt = 40 %).

Caractérisation du 4-(4-éthynylbicyclo[2,2,2]octan-1-yl)-2-méthylbut-3-yn-2-ol : **18****R = 45 %**Température de fusion : 123°C $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 2.07 (s, 1H, $\text{CH}(\text{C}\equiv\text{CH})$), 1.74 (m, 12H, $6\text{CH}_2(\text{BCO})$), 1.45 (s, 6H, $2\text{CH}_3(\text{HO}(\text{C})\text{Me}_2)$). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 91.17, 88.58, 85.17, 68.04, 65.17, 31.80, 31.69, 31.68, 26.02, 25.91.

Le composé **18** n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie de masse (pas de pic moléculaire, aucun pic résultant d'une fragmentation du composé n'a pu être détecté).

4,4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diyl)bis(2-méthylbut-3-yn-2-ol) : 19 BCO(OH)₂

On isole également le produit di-substitué 19 (138 mg, 0.50 mmol, Rdt = 40 %).



R = 40 %

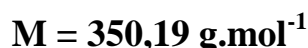
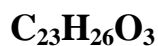
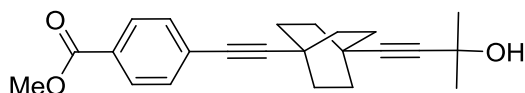
Température de fusion : 103 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 1.70 (s, 12H, 6CH₂(BCO)), 1.44 (s, 12H, 4CH₃(HO(C)Me₂)).

¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 88.72, 85.08, 65.15, 31.77, 31.76, 25.89.

Le composé 19 n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie de masse (pas de pic moléculaire, aucun pic résultant d'une fragmentation du composé n'a pu être détecté).

méthyl 4-((4-(3-hydroxy-3-méthylbut-1-ynyl)bicyclo[2,2,2]octan-1-yl)éthynyl)benzoate : BCO(OH-PhCO₂Me) : 20 (BCO(PhCO₂Me-OH))



Dans un tricol de 250 mL, sous atmosphère d'argon, à température ambiante, une solution du composé 18 BCO(H-OH) (120 mg, 0.56 mmol) dissous dans 50 mL de triéthylamine et préalablement dégazée avec un courant d'argon, est ajoutée sur le mélange de solides : le 4-iodobenzoate (175 mg, 0.67 mmol), le palladium [Pd(PPh₃)₄] (93 mg, 0.08 mmol) et le CuI (16 mg, 0.08 mmol). Le mélange est chauffé à 70°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/toluène : 1/9). A la fin de la réaction, 100 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium sont ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à

Annexe A. Partie Expérimentale

l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Un résidu solide orange est obtenu. Il est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un gradient de solvant avec tout d'abord 100 % toluène, puis un mélange (acétate d'éthyle/toluène : 1/9). On isole le produit sous forme d'une poudre cristalline blanche (100 mg, 0.29 mmol, Rdt = 51 %).

R = 51 %

Température de fusion: 164 °C

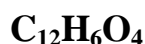
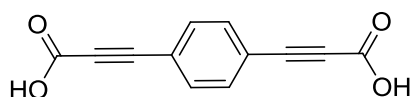
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.93 (d, 2H, J = 8,7 Hz, 2CH(Ph)), 7.40 (d, 2H, J = 8.7 Hz, H(Ph)), 3.90 (s, 3H, CH₃(CO₂Me)), 1.80 (m, 12H, 6CH₂(BCO)), 1.46 (s, 6H, 2CH₃(HO(C)Me₂)).

¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 166.63, 131.46, 129.30, 128.79, 128.66, 99.80, 88.57, 85.22, 80.17, 65.17, 52.12, 31.81, 31.74, 31.64, 26.89, 25.97.

Le composé **20** n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie de masse (pas de pic moléculaire, aucun pic résultant d'une fragmentation explicable du composé n'a pu être détecté).

Protocoles expérimentaux – Composés du chapitre 2

acide 3',3'-(1,4-phénylène)dipropiolique : 22 (BAPh)



Sous atmosphère d'argon, une solution du 1,4-diéthynylbenzène (produit commercial) (2 g, 15.87 mmol) dissous dans 100 mL de THF est refroidie à -78°C avec un bain carboglace/acétone. A -78°C , une solution de n-butyllithium à 2,5 M dans le n-hexane (14 mL, 3 mmol) est ajoutée. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel devient hétérogène avec la formation d'un précipité blanc, il est agité à -78°C pendant 30 minutes. A -78°C , on fait buller dans la solution un courant de dioxyde de carbone pendant 1 heure, puis on continue en laissant remonter la température du milieu réactionnel à température ambiante. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 1 heure supplémentaire. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction, le milieu est acidifié à un $\text{pH} = 1$ avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 M. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée trois fois à l'eau avant d'être séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Une pâte beige est obtenue, elle se solidifie immédiatement à température ambiante. Le produit est isolé sous forme d'une poudre jaune clair (2 g, 9.34 mmol, Rdt = 59 %)

R = 59 %

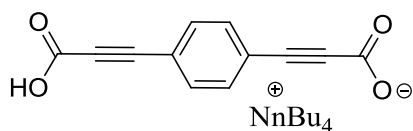
Température de fusion : $> 320^\circ\text{C}$

RMN ^1H (d_6 -DMSO, 500 MHz) δ (ppm) 7,70 (s, 4H, 4CH(Ph)).

RMN ^{13}C (d_6 -DMSO, 500 MHz) δ (ppm) 154.04, 132.92, 121.12, 83.86, 82.90.

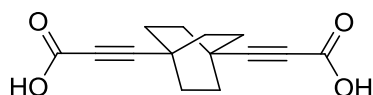
ESI(-) $m/z = 426.37$ [$2(\text{M} - \text{H})^-$]

Synthèse du monocoxydate de tétrabutylammonium de l' [acide 3',3'-(1,4-phénylène)dipropiolique 22] : 23 BAPhMCx



A une solution du di-acide 22 (100 mg, 0.47 mmol) en suspension dans du MeOH HPLC, une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium (HO^- , $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$) à 1M dans le méthanol (0.47 mL, 0.47 mmol) est ajoutée. Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante, puis il est directement évaporé à sec sous pression réduite pour donner un solide jaune clair. Le monocoxydate 23 est très hygroscopique, c'est la raison pour laquelle il est utilisé aussitôt dans les cellules d'électrocristallisation sans être caractérisé.

acide 3',3'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diyl)dipropiolique : 24 (BABCO)



Sous atmosphère d'argon, une solution du 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane 8 (200 mg, 1.26 mmol) dissous dans 50 mL de THF est refroidie à -78°C avec un bain carboglace/acétone. A -78°C , une solution de n-butyllithium à 2,5 M dans le n-hexane (1,2 mL, 3 mmol) est ajoutée. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel devient hétérogène avec la formation d'un précipité blanc, il est agité à -78°C pendant 30 minutes. A -78°C , on fait buller dans la solution un courant de dioxyde de carbone pendant 1 heure, puis on continue en laissant remonter la température du milieu réactionnel à température ambiante. L'agitation est maintenue à température ambiante 1 heure supplémentaire. La réaction est suivie par CCM (éluant : acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est acidifié à un $\text{pH} = 1$ avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 M. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée trois fois à l'eau avant d'être séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Un résidu huileux est obtenu, il cristallise immédiatement à température ambiante. Le produit est

Annexe A. Partie Expérimentale

isolé sous forme d'une poudre blanche cristalline (250 mg, 1.02 mmol, Rdt = 81 %). Des monocristaux, sous forme de plaquettes incolores, ont été obtenus après une évaporation lente d'une solution de BABCO **24** dissout dans un mélange : acétate d'éthyle/n-heptane: 1/1. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

R = 81 %

Température de fusion : 188°C (fusion accompagnée d'un dégagement gazeux (CO₂))

Analyse élémentaire pour C₁₄H₁₄O₄ : Calculé % : C, 68.28; H, 5.73.

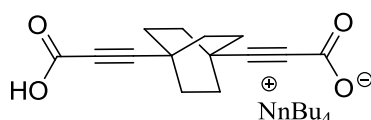
Obtenu % : C, 68.24; H, 6.17.

RMN ¹H (d₆-DMSO, 500 MHz) δ (ppm) 1,76 (s, 12H, 6CH₂(BCO))

RMN ¹³C (d₆-DMSO, 500 MHz) δ (ppm) 154.30, 92.64, 74.27, 29.96, 25.80.

ESI(-) m/z = 490.55 [2(M-H)⁻]

Synthèse du monocarboxylate de tétrabutylammonium de l'[acide 3',3'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diyl)dipropiolique **24] : **25** (BABCOMCx)**



Le monocarboxylate **25** est synthétisé à partir du di-acide **24** en suivant le même protocole que pour la synthèse du monocarboxylate **23**. Le mono-carboxylate **25** est très hygroscopique, c'est la raison pour laquelle il est utilisé aussitôt dans les cellules d'électrocristallisation sans être caractérisé. Après une évaporation lente d'une solution de **25** dans un mélange acétonitrile/méthanol : 1/1, de larges pavés incolores sont obtenus, il s'agit d'un sel d'ions dilués (**MC-2**). Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

Le BCOHyb(OH)₂ : **26**

Dans un tricol de 250 mL, sous atmosphère d'argon, une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (400 mg, 2.53 mmol) dans 100 mL de triéthylamine est ajoutée, à température ambiante, sur le mélange de solide : le 4-(*p*-iodophényl)-2-méthyl-3-butyn-2-ol^{1,2} (1.7 g, 5.94 mmol), [Pd(0)(PPh₃)₄] (482 mg, 0.42 mmol) et CuI (70 mg, 0.37 mmol). Le mélange est chauffé à 80°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/*n*-heptane : 1/1). A la fin de la réaction, 100 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium sont ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Un résidu solide orange est obtenu. Il est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le mélange acétate d'éthyle/*n*-heptane : 1/1. On isole le produit sous forme d'une poudre jaune (720 mg, 1.52 mmol, Rdt = 60 %). Le diol **26** est cristallisé à chaud dans l'éthanol pour donner des aiguilles incolores. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

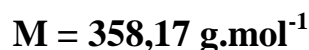
R = 60 %

Température de fusion : 292 °C

RMN ¹H (d₈-THF, 300 MHz) δ (ppm) 7.28 (m, 8H, 8CH(Ph)), 4.58 (s_{large}, 2H, 2(OH)), 1.90 (s, 12H, 6CH₂(BCO)), 1.50 (s, 12H, 4CH₃(HO(C)Me₂)).

RMN ¹³C (d₈-THF, 300 MHz) δ (ppm) 132.12, 131.99, 124.41, 123.69, 98.53, 97.90, 81.33, 81.14, 64.75, 32.61, 32.01, 27.79.

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 456.4 (M -H₂O)⁺, 438.5(M -2H₂O)⁺

1,4-Bis((4'-éthynylphényl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane : 27 (BCOHyb)

A une solution du diol 26 (640 mg, 1.42 mmol) dans 150 mL de toluène HPLC, l'hydroxyde de potassium (200 mg, 3.6 mmol) est ajouté. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction une solution d'acide chlorhydrique à 0,05 M est ajoutée au milieu réactionnel pour neutraliser le milieu réactionnel. Le mélange est extrait au toluène. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis une solution saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite. Une poudre jaune est obtenue. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant : acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1. Le produit déprotégé 27 est isolé sous forme d'une poudre jaune (350 mg, 0.98 mmol, Rdt = 69 %).

R = 69 %

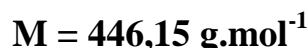
Température de fusion : 189°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 7.39 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz, 4CH(Ph)), 7.31 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz, 4CH(Ph)), 3.13 (s, 2H, 2CH($\text{C}\equiv\text{CH}$)), 1.88 (s_{large} , 12H, 6 CH_2 (BCO)).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 131.85, 131.45, 124.38, 121.08, 98.52, 83.56, 80.31, 78.43, 31.70, 26.89.

SM ((EI^+ -DSQ) m/z : 358.0 (M^+), 359.2(MH^+))

acide 3,3'-(4,4'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phénylène))dipropiolique BCO(Hyp[$\text{CO}_2\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$]) : 28 (BCOHyb(CO_2H) $_2$)



Le di-acide **28** a été synthétisé à partir du composé **27** (100 mg, 0.28 mmol) en suivant le même protocole que pour la synthèse du di-acide **22**. Le produit **28** est isolé avec un rendement de 70 % (87 mg, 0.19 mmol, Rdt = 70 %).

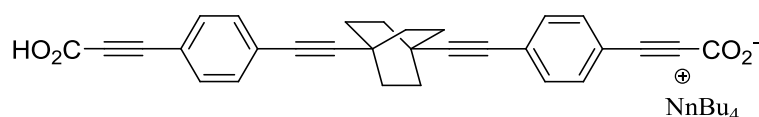
R = 70 %

Température de fusion : > 320 °C

¹H NMR (d₆-DMSO, 300 MHz) δ (ppm) 7.35 (m, 8H, 8CH(Ph)), 1.85 (s_{large}, 12H, 6CH₂(BCO)).

ESI(+) m/z = 358.16 (M - 2(CO₂))⁺

Synthèse du monocarboxylate de tétrabutylammonium de l'acide 3,3'-(4,4'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl))bis(4,1-phénylène))dipropiolique **28 : **29** (BCOHyb(CO₂H)₂MCx)**



Le monocarboxylate **29** est synthétisé à partir du di-acide **28** en suivant le même protocole que pour la synthèse du monocarboxylate **23**. Le mono-carboxylate **29** est très hygroscopique, c'est la raison pour laquelle il est utilisé aussitôt dans les cellules d'électrocristallisation sans être caractérisé.

1,4-Bis((4'-(iodoéthynyl)phényl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane : **30 BCO(Hyb(I)₂)**



C₂₈H₂₀I₂

M = 609,97 g.mol⁻¹

A une solution du composé **27** (250 mg, 0.70 mmol) dissout dans 100 mL de méthanol HPLC, refroidie à 0°C avec un bain de glace, l'hydroxyde de potassium (196 mg, 3.49 mmol) est ajouté. Le

Annexe A. Partie Expérimentale

mélange est agité à 0°C pendant 30 min. A 0°C, le N-iodosuccimide (472 mg, 2.10 mmol) est ajouté au mélange. Le milieu réactionnel jaunit et devient hétérogène. Il est agité à 0°C pendant 1 heure, puis on le laisse lentement revenir à température ambiante. La réaction est suivie par CCM, éluant : 100% CS₂. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est évaporé aux trois quarts sous pression réduite, le résidu liquide est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium et enfin avec de l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant 100 % de CS₂. Le produit cible est isolé sous forme d'une poudre blanche (300 mg, 0.49 mmol, Rdt = 70 %), qui a tendance à jaunir à la lumière. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline (MC-7).

R = 70 %

Température de fusion : > 320 °C

Analyse élémentaire pour C₂₈H₂₀I₂: **Calculé %** : C, 55.11; H, 3.30.

Obtenu % : C, 53.87; H, 3.19.

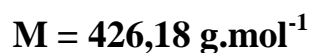
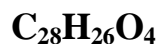
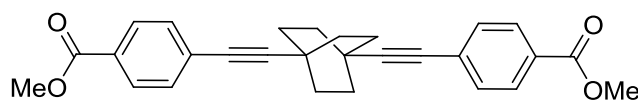
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 7.33 (d, 4H, J = 8.5 Hz, 4CH(Ph)), 7.30 (d, 4H, J = 8.5 Hz, 4CH(Ph)), 1.87 (s_{large}, 12H, 6CH₂(BCO)).

¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 132.04, 131.36, 124.32, 122.30, 98.78, 93.84, 80.27, 31.67, 26.86, 7.80.

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 357.1 (MH -2I)⁺, 484.0(MH -I)⁺

MALDI-TOF (mode + ou mode -) le composé **30** n'a pas pu être caractérisé en MALDI-TOF

diméthyl 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl) dibenzoate
BCO(PhCO₂Me)₂ : 31 (BCO(PhCO₂Me)₂)



Dans un tricol d'1L, sous atmosphère d'argon, une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (2 g, 12.65 mmol) dissous dans 500 mL de triéthylamine, est ajoutée sur le mélange de solides : le [Pd(0)(PPh₃)₄] (1g, 0.90 mmol), le méthyl 4-iodobenzoate 98% (8,3 g, 31 mmol) et le CuI (200 mg, 1.05 mmol). Le mélange est agité et chauffé à 70°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = 100 % toluène). La réaction est terminée au bout de 24h. Le traitement débute par l'ajout au milieu réactionnel d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite, pour donner un résidu solide orange foncé. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice, en réalisant un dépôt solide et en utilisant comme éluant 100 % toluène. Après la purification, une fine poudre orange clair (4,8 g, 11.26 mmol ; Rdt = 89 %) est obtenue.

R = 89 %

Température de fusion : 216°C

Analyse élémentaire pour C₂₈H₂₆O₄ : **Calculé %** : C, 78.85; H, 6.14; O, 15.01.

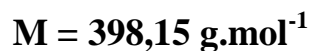
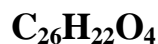
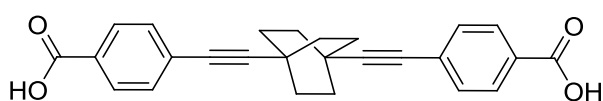
Obtenu % : C, 79.13; H, 6.07; O, 14.14.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 4H, 4CH(Ph)), 7.43 (d, 4H, J = 8.7 Hz, 4CH(Ph)), 3.90 (s, 6H, 2CH₃(CO₂Me)), 1.90 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 166.62, 131.48, 129.32, 128.86, 128.87, 99.60, 80.29, 52.13, 31.62, 26.94.

Le composé **31** n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie de masse (pas de pic moléculaire, aucun pic résultant d'une fragmentation du composé n'a pu être détecté).

**acide 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl)
dibenzoïque BCO(PhCO₂H)₂ : 32 (BCO(PhCO₂H)₂)**



Dans un tricol de 500 mL, une solution préalablement dégazée d'hydroxyde de lithium (LiOH) (1,42g, 58.89 mmol) dissout dans 40 mL d'eau, est ajoutée à une solution de l'ester méthylique 31 (2,51g, 5.89 mmol) dissout dans 250 mL de 1,4-dioxane. Lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxyde de lithium, le milieu réactionnel se trouble puis devient blanchâtre. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = 100% CH₂Cl₂). Après 24 h, la réaction n'est parfois pas complète, cela nécessite l'ajout de 50 mL supplémentaires d'une solution aqueuse, préalablement dégazée, d'hydroxyde de lithium (1g, 41.63 mmol). Après 4 h supplémentaires d'agitation, la réaction est alors complète. Le traitement consiste à ajouter 300 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M au milieu réactionnel afin que le produit précipite. Il est isolé par filtration sur fritté. Le résidu solide est repris dans l'eau, dans le dichlorométhane, puis trois fois dans l'éther diéthylique. Après séchage au dessiccateur, une fine poudre beige (2.1 g, 5.27 mmol, Rdt = 90 %) est obtenue.

R = 90 %

Température de fusion : > 320°C

Analyse élémentaire pour C₂₆H₂₂O₄ : **Calculé %** : C, 78.37; H, 5.57; O, 16.06.

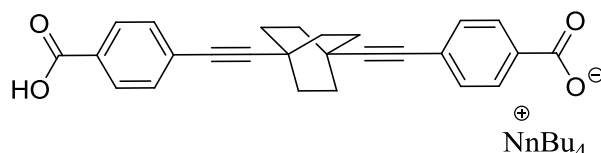
Obtenu % : C, 77.37; H, 5.81; O, 15.83.

RMN ¹H (d₆-DMSO, 300 MHz) δ (ppm) 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 4H, 4CH(Ph)), 7.46 (d, 4H, J = 8.4 Hz, 4CH(Ph)), 1.85 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (d₆-DMSO, 300 MHz) δ (ppm) 131.51, 129.45, 127.18, 99.47, 79.96, 31.01, 26.43.

Le composé 32 n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie de masse (pas de pic moléculaire, aucun pic résultant d'une fragmentation explicable du composé n'a pu être détecté).

Synthèse du monocarboxylate de tétrabutylammonium de l'[acide 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl) dibenzoïque 32] BCO(PhCO₂H-PhCO₂) : 33 (BCO(PhCO₂H)₂MCx)



Le monocarboxylate 33 est synthétisé à partir du di-acide 32 en suivant le même protocole que pour la synthèse du monocarboxylate 23. Le mono-carboxylate 33 est très hygroscopique, c'est la raison pour laquelle il est utilisé aussitôt dans les cellules d'électrocrystallisation sans être caractérisé.

1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane : 34 (BIBCO)



Dans un tricol de 100 mL, une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane 8 (250 mg, 1.58 mmol) dissous dans 40 mL de méthanol HPLC est refroidie à 0°C. L'hydroxyde de potassium (461 mg, 8.22 mmol) est ajouté à cette solution limpide à 0°C. Après 20 minutes d'agitation à 0°C, le N-iodosuccinimide (850 mg, 3.78 mmol) est ajouté au mélange, l'agitation est maintenue à 0°C pendant 20 minutes. Ensuite, on laisse revenir lentement le milieu réactionnel à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 2 heures. 50 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel pour stopper la réaction. Puis 100 mL de dichlorométhane sont ajoutés en vue de réaliser l'extraction en milieu basique du mélange réactionnel. Cette opération est répétée quatre fois. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et finalement évaporée à sec sous pression réduite. Au final une poudre blanche est obtenue. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant 100 % de CS₂. Le composé diodé

Annexe A. Partie Expérimentale

BiBCO **34** est obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline (490 mg, 1.19 mmol, Rdt = 76 %). Le produit est recristallisé dans l'éthanol absolu à chaud pour donner des plaquettes incolores en forme de losange. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline (**MC-6**).

R = 76 %

Température de fusion : T(décomp.) > 211 °C

Analyse élémentaire pour C₁₂H₁₂I₂ : Calculé % : C, 35.15; H, 2.95.

Obtenu % : C, 35.02; H, 2.99.

RMN ¹H (d₆-acétone, 500 MHz) δ (ppm) 1,74 (s, 12H, 6CH₂(BCO))

RMN ¹³C (d₆-acétone, 500 MHz) δ (ppm) 101.89, 33.26, 30.09 (produit peu soluble, signaux manquants).

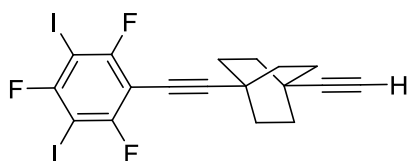
SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 409.6 (M⁺))

Synthèse du 1,4-Bis((2,4,6-trifluoro-3,5-diiodophényl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BCO(PhF₃I₂)₂) : **38**

(Synthèse effectuée au Japon au RIKEN Advanced Science Institute à Tokyo effectué dans le cadre d'une collaboration avec Hiroshi Yamamoto du groupe de Reizo Kato sur le thème de l'ingénierie de systèmes par liaison halogène)

La synthèse de ce composé a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser le produit mono-substitué **37** et la deuxième à produire le composé di-substitué **38**

Première étape : synthèse du 1-éthynyl-4-((2,4,6-trifluoro-3,5-diiodophényl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BCO(H-PhF₃I₂)) : **37** (BCO(H-PhF₃I₂)₂)



C₁₈H₁₃F₃I₂

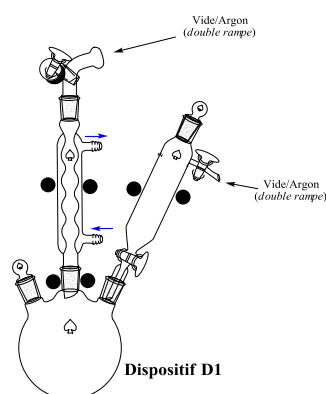
M = 539,91 g.mol⁻¹

Annexe A. Partie Expérimentale

Le montage composé d'un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition est séché sous vide et inerté sous atmosphère d'argon, plusieurs cycles vide-argon étant nécessaires. Une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (116 mg, 0.74 mmol) dissous dans 70 mL de triéthylamine, est ajoutée dans une ampoule addition équipée de deux robinets (dispositif **D1**, présenté à la fin de ce protocole), ce dispositif permet de dégazer la solution directement dans l'ampoule en ayant l'ensemble du montage totalement inerté. Cette solution dégazée est ajoutée lentement sur le mélange de solides : [Pd(PPh₃)₄] (91 mg, 79 μmol), le 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzène³(107 mg, 0.21 mmol) et le CuI (17 mg, 89 μmol). Le mélange est agité d'abord à température ambiante pendant 1h, cependant les analyses par spectrométrie de masse (IE) montrent que l'avancement de la réaction reste faible ainsi le mélange réactionnel est alors chauffé à 60°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie à la fois par CCM (éluant = CH₂Cl₂/n-hexane : 1/1) et par spectrométrie de masse (IE) (m/z = 540.2 (M⁺)). La disparition du 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzène nous conduit à traiter la réaction. Le traitement débute par l'ajout au milieu réactionnel, d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite pour donner un résidu marron clair. Le brut réactionnel (590 mg) est purifié dans un premier temps par une filtration-flash sur une colonne pré-packée de silice en utilisant un gradient de solvant : 100 % CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/EtOH : 9/1. Après évaporation de la fraction, le solide blanc (130 mg) est purifié par HPLC-préparative-SEC en utilisant le THF comme éluant, l'identification du produit se fait seulement par spectrométrie de masse (IE). Après trois cycles de recyclage, la fraction contenant le produit cible est isolée puis évaporée. Une fine poudre blanche (50 mg, 93 μmol, Rdt = 44 %) est obtenue.

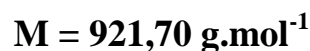
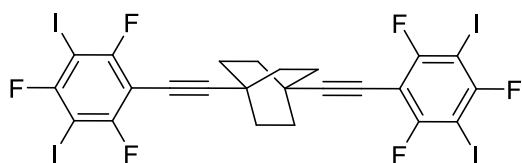
R = 85 %

SM (FAB / IE+) m/e (I%) : 540.2 (M⁺)



³ produit synthétisé à partir du 1,3,5-trifluorobenzène selon le protocole de la littérature :G. Henrich et A. M. Echavarren, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45(6), 1147-1149.

Deuxième étape : **synthèse** du **1,4-Bis((2,4,6-trifluoro-3,5-diiodophényl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane 38** (BCO(PhF₃I₂)₂)



Selon la même procédure utilisée pour la première étape, une solution du produit mono-substitué **37** (50 mg, 93 μmol) dissout dans 100 mL de triéthylamine, est ajoutée dans une ampoule addition équipée de deux robinets (dispositif **D1**, p). Cette solution dégazée, est ajoutée lentement sur le mélange de solides : le [Pd(PPh₃)₄] (21 mg, 18 μmol), un excès de 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzène³ (120 mg, 0.24 mmol) et le CuI (4 mg, 21 μmol). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 2h, cependant les analyses par spectrométrie de masse (FAB /IE) montrent que l'avancement de la réaction reste faible, par conséquent du PdCl₂(PPh₃)₂ (13 mg, 18 μmol) et du CuI (4 mg, 21 μmol) sont ajoutés au milieu réactionnel, puis le mélange est chauffé à 80°C pendant 24h. La réaction est suivie à la fois par CCM (éluant = CH₂Cl₂/n-hexane : 2/8) et par spectrométrie de masse (FAB / IE) (m/z = 922,1 (M⁺)). La disparition du produit de départ **37** nous décide à traiter la réaction. Le traitement débute par l'ajout au milieu réactionnel, d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite pour donner un résidu marron foncé (500 mg, importante quantité de sels). Le brut réactionnel est purifié dans un premier temps par flash chromatographie (Versa Flash Supelo) en utilisant un gradient d'éluant : 100% n-hexane, dichlorométhane/n-hexane : 1/9 et dichlorométhane/n-hexane : 2/8. Après évaporation de la fraction contenant le produit **38**, une poudre blanche (93 mg) est obtenue. Ce solide est ensuite purifié par HPLC-préparative-SEC en utilisant le THF comme éluant. Après un grand nombre cycles de recyclage (recyclage effectué en mode continu toute la nuit), la fraction contenant le produit **38** est isolée, puis évaporée. Une fine poudre blanche (15 mg, 16 μmol, Rdt = 17 %) est obtenue. Le produit cristallise sous forme de plaquettes incolores après une évaporation lente réalisée dans le THF. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline (**MC-8**).

R = 17 %

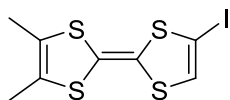
Température de fusion : $T > 320\text{ }^{\circ}\text{C}$

RMN ^1H (d_8 -THF, 300 MHz) δ (ppm) 1.96 (s, 12H, $6\text{CH}_2(\text{BCO})$)

RMN ^{13}C (d_8 -THF, 300 MHz) δ (ppm) 165.70 (m), 162.37 (m), 160.41 (m), 108.48, 108.46, 99.81, 99.75, 31.97, 28.23.

SM (FAB/IE $^+$) m/e (I%) : 922.1 (M^+)

Synthèse de l'*o*-DM-TTF-I : **40**



$\text{C}_8\text{H}_7\text{S}_4$

$\text{M} = 358,31\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un schlenk de 500 mL à fond rond préalablement séché à l'étuve, l'*o*-DM-TTF⁴ **39** (1,86 g, 8,02 mmol) est ajouté dans le schlenck dans lequel on réalise 4 cycles vide/argon avant d'être solubilisé dans 200 mL d'éther diéthylique. La solution est refroidie à -80°C avec un bain acétone/carboglance puis la LDA fraîchement préparée $\text{N,N-}^i\text{Pr}_2\text{NH}$ (1.12 mL, 811.54 mg, 8.02 mmol) et $n\text{-BuLi}$ 2,5 M dans l'hexane (3.2 mL, 8 mmol) est ajoutée. L'agitation est maintenue à -80°C pendant 1h30 durant laquelle un précipité orange se forme, enfin le 1-iodoperfluorohexane ($\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_5\text{-I}$) (17.3 mL, 35.69 g, 80 mmol) est ajouté avec une seringue. Le milieu réactionnel est agité à -80°C pendant 2 h avant de le laisser revenir à température ambiante et est évaporé à sec sous pression réduite pour donner une poudre marron foncé qui est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant 100 % CS_2 . L'*o*-DM-TTF-I **40** est obtenu sous forme d'une poudre rouge foncée (1.23 g, 3.43 mmol, Rdt = 43 %).

R = 43 %

Température de fusion : $118\text{-}125^{\circ}\text{C}$

Analyse élémentaire pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{IS}_4$: **Calculé %** : C, 26.82; H, 1.97.

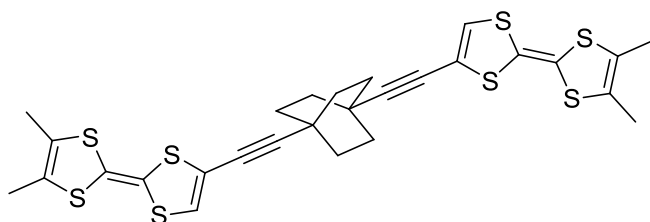
Obtenu % : C, 26.82; H, 1.94.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 6.40 (s, 1H, $\text{CH}(\text{TTF})$), 1.95 (S_{large} , 6H, 2CH_3)

SM ((EI $^+$ -DSQ) m/z : 358.1 (M^+)

⁴ F. Gerson, A. Lamprecht et M. Fourmigué, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1996**, 1409-1414.

Synthèse de l'(*o*-DM-TTF)₂BCO **41**



Dans un tricol de 100 mL, sous atmosphère d'argon, une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane **8** (250 mg, 1.58 mmol) avec de la *N,N*-diisopropylamine (1.7 ml, 1.23g, 12.15 mmol) dans 40 ml de THF, préalablement dégazée avec un courant d'argon est ajoutée au mélange de solides : l'*o*-DM-TTF-I (500 mg, 1.4 mmol), le [Pd(PPh₃)₄] (227 mg, 0.20 mmol) et le CuI (43 mg, 0.22 mmol). A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est chauffé à 50°C pendant 3 h. La réaction est suivie par CCM, éluant = 100 % CS₂. Lorsque la réaction est totale, le milieu réactionnel est évaporé à sec sous pression réduite, le résidu solide est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant 100 % CS₂ comme éluant. Le produit **41** est obtenu sous la forme d'une poudre orange foncé (350 mg, 0.57 mmol, Rdt = 40 %). Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

R = 40 %

Une analyse ATG-DSC nous montre que le produit fond vers 245 °C juste avant de se décomposer (315 °C)

Analyse élémentaire pour C₂₈H₂₆S₈ : **Calculé % :** C, 54.33; H, 4.23; S, 41.44.

Obtenu % : C, 53.64; H, 4.17; S, 40.97.

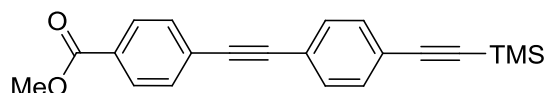
RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) 6.35 (s_{large}, 1H, H_{TTF}), 1.94 (s_{large}, 12H, H(Me)), 1.78 (s, 12H, H_{BCO}).

RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) 123.43, 123.29, 123.04, 116.44.

MALDI-TOF (mode +) m/z = 617.04 (M⁺)

Voltamétrie cyclique E₁ = -0,077 V / vs. Fc⁺/Fc ; E₂ = 0,386 V / vs. Fc⁺/Fc

méthyl 4-((4-((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)éthynyl)benzoate : 45 (Ph(TMS-PhCO₂Me))



C₂₁H₂₀O₂Si

M = 332,12 g.mol⁻¹

Dans un tricol de 250 mL, sous atmosphère d'argon, une solution du ((4-éthynylphényl)éthynyl)triméthylsilane **9** Ph(H-TMS) (250 mg, 1.26 mmol) dans 100 mL de triéthylamine, préalablement dégazée avec un courant d'argon, est ajoutée sur le mélange de solides : la 4-iodobenzoate (330 mg, 1.26 mmol), le [Pd(PPh₃)₄] (211 mg, 0.18 mmol) et le CuI (22 mg, 0.11 mmol). Le mélange est chauffé à 75°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = 100 % toluène). A la fin de la réaction, 100 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium sont ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Un résidu solide marron est obtenu qui est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un gradient de solvant, avec tout d'abord 100 % toluène puis un mélange (acétate d'éthyle/toluène : 1/9). On isole le produit sous forme d'une poudre blanche (276 mg, 0.83 mmol, Rdt = 66 %)

R = 66 %

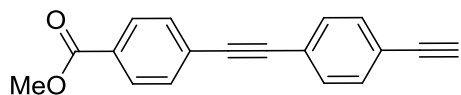
Température de fusion : 169 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 8.02 (d, 2H, J = 8.7 Hz, 2CH(Ph(PhCO₂Me))), 7.57 (d, 2H, J = 8.7 Hz, 2CH(Ph(PhCO₂Me))), 7.46 (s, 4H, 4CH(Ph)), 3.93 (s, 3H, CH₃(CO₂Me)), 0.26 (s, 9H, 3CH₃(TMS)).

¹³C NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 166.44, 131.91, 131.47, 129.60, 129.51, 127.64, 123.41, 122.65, 104.44, 96.61, 91.87, 90.41, 52.21, 0.13.

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 332.3 (M⁺))

méthyl 4-((4-éthynyl)phényl)éthynyl)benzoate : 46 (Ph(H-PhCO₂Me))



Dans un tricol de 250 mL, le produit silylé 45 (100 mg, 0.30 mmol) est dissous dans 100 ml du méthanol HPLC. A température ambiante, à cette solution limpide incolore, le carbonate de potassium (414 mg, 3 mmol) est ajouté en suspension. L'agitation est maintenue à température ambiante. Au cours du temps, le milieu réactionnel devient hétérogène avec la formation d'un fin précipité blanc. La réaction est suivie par CCM, (éluant = 100 % toluène). Le suivi de la réaction par CCM est difficile car la différence de rapports frontaux entre le produit silylé 45 et le produit déprotégé 46 est très faible. A la fin de la réaction, on évapore le milieu réactionnel à sec sous pression réduite, puis le résidu solide est dissous dans le dichlorométhane. La solution organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Une poudre blanche (64 mg, 0.25 mmol, Rdt = 82 %) est obtenue.

R = 82 %

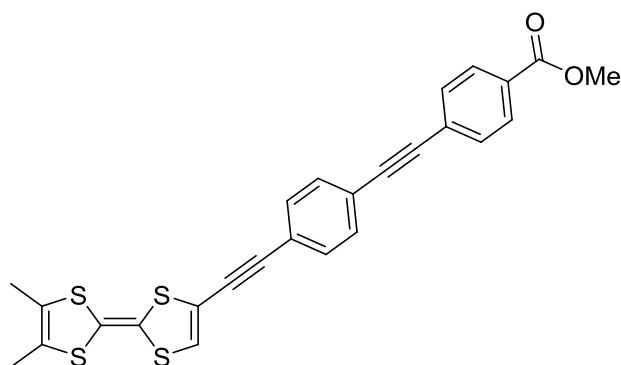
Température de fusion : 158 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 8.03 (d, 2H, J = 8.7 Hz, 2CH(Ph(PhCO₂Me))), 7.58 (d, 2H, J = 8.7 Hz, 2CH(Ph(PhCO₂Me))), 7.49 (s, 4H, 4CH(Ph)), 3.93 (s, 3H, CH₃(CO₂Me)), 3.19 (s, 1H, H(C≡CH)).

¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 166.46, 132.11, 131.57, 131.51, 129.70, 129.53, 127.58, 123.11, 122.40, 91.65, 90.48, 83.11, 79.19, 52.24.

SM ((EI⁺-DSQ) m/z : 260.2 (M⁺))

Synthèse du TTF-monoesterméthyle : **48** (*o*-DM-TTF-PhCO₂Me)



Dans un tricol de 50 mL, sous atmosphère d'argon, une solution du composé **46** (170 mg, 0.65 mmol) avec de la N,N-diisopropylamine (1 ml, 722 mg, 7.13 mmol) dans 20 ml de THF, est dégazée avec un courant d'argon, puis ajoutée sur le mélange de solides : l'*o*-DM-TTF-I **40** (200 mg, 0.56 mmol), le [Pd(PPh₃)₄] (90.5 mg, 0.08 mmol) et le CuI (17 mg, 0.09 mmol). A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est chauffé à 50°C pendant 3h. La réaction est suivie par CCM, éluant = 100 % CS₂. La réaction est totale au bout de 3 h, ainsi le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis évaporé à sec sous pression réduite, le résidu solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant 100 % CS₂. Le TTF-ester méthyle **48** est obtenu sous forme d'une poudre violette (123 mg, 0.25 mmol, Rdt = 45 %).

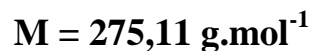
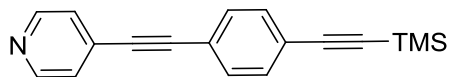
R = 45 %

Température de fusion : le composé noircit à 182 °C et fond à 192 °C

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) 8.02 (d, J = 9 Hz, 2H, 2CH(PhCO₂Me)), 7.60 (d, J = 9 Hz, 2H, 2CH(PhCO₂Me)), 7.53 (d, J = 9 Hz, 2H, 2CH(Ph)), 7.46 (d, J = 9 Hz, 2H, 2CH(Ph)), 6.63 (s_{large}, 1H, CH(TTF)), 2.91 (s, 3H, CH₃(CO₂Me)), 1.96 (s_{large}, 6H, 2CH₃(TTF)).

RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) 166.60, 132.06, 131.89, 130.32, 129.81, 127.79, 123.56, 93.11, 91.89, 91.07, 52.49.

MALDI-TOF (mode +) m/z = 490.4 (M⁺)

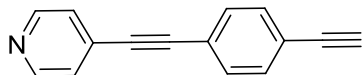
4-((4-((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)éthynyl)pyridine : 49 (Ph(TMS-Py))

Dans un tricol de 250 mL, sous atmosphère d'argon, une solution du ((4-éthynylphényl)éthynyl)triméthylsilane 9 Ph(H-TMS) (830 mg, 4.19 mmol) dans 100 mL de triéthylamine est préalablement dégazée avec un courant d'argon et est ajoutée sur le mélange de solides : la 4-iodopyridine (1.3 g, 6.28 mmol), le $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (490 mg, 0.69 mmol) et le CuI (120 mg, 0.63 mmol). Le mélange est chauffé à 60°C pendant toute la nuit. La réaction est suivie par CCM (éluant = acétate d'éthyle/n-heptane : 1/1). A la fin de la réaction, 100 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium sont ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Un résidu solide orange foncé est obtenu qui est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/toluène : 1/1. On isole le produit 49 sous forme d'une poudre jaune (646 mg, 2.35 mmol, Rdt = 56 %).

R = 56 %

Température de fusion : 108 °C

 1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 8.60 (d, 2H, J = 6 Hz, 2CH_a(Py)), 7.47 (s, 4H, 4CH(Ph)), 7.36 (d, 2H, J = 6 Hz, 2CH _{β} (Py)), 0.26 (s, 9H, 3CH₃(TMS)). ^{13}C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 149.65, 131.96, 131.64, 125.47, 123.96, 121.94, 104.25, 96.99, 93.53, 88.30, 0.14.ESI(+) m/z = 275.99 (MH⁺)

4-((4-éthylsilylphényl)éthynyl)pyridine : 50 (Ph(H-Py))

Dans un tricol de 250 mL, le produit silylé 49 (3 g, 10.90 mmol) est dissous à chaud dans 100 mL du méthanol HPLC. A température ambiante, à cette solution limpide incolore, le carbonate de potassium (4.52 g, 32.70 mmol) est ajouté en suspension. L'agitation est maintenue à température ambiante. Au cours du temps, le milieu réactionnel devient hétérogène avec la formation d'un fin précipité blanc. La réaction est suivie par CCM, (éluant = Acétate d'éthyle/n-heptane : 3/5). Il existe une très faible différence de rapports frontaux entre le produit silylé 49 et le composé déprotégé 50. A la fin de la réaction, on évapore le milieu réactionnel à sec sous pression réduite, puis le résidu solide est dissous dans le dichlorométhane. La solution organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et enfin à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. Le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange Acétate d'éthyle/n-heptane : 3/5. Le produit 50 est obtenu sous forme d'une poudre jaune (1.55g, 7.63 mmol, Rdt = 70 %).

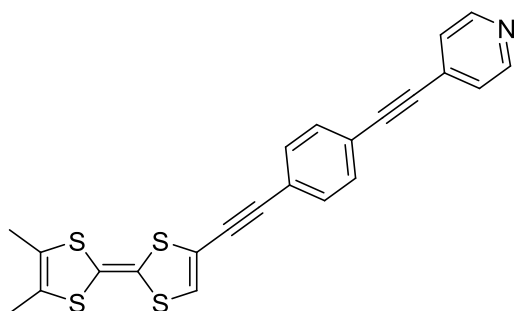
R = 70 %

Température de fusion : la fusion commence à 147 °C, le produit noircit et fond complètement à 155 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 8.60 (dd, 2H, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 6 Hz, 2CH_α(Py)), 7.48 (s, 4H, 4CH(Ph)), 7.36 (dd, 2H, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 6 Hz, 2CH_β(Py)), 3.20 (s, 1H, CH(C≡CH)).

¹³C NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 149.71, 132.11, 131.69, 131.07, 125.45, 122.89, 122.39, 93.21, 88.36, 82.94, 79.48.

ESI(+) m/z = 204.11 (MH)⁺

Synthèse du TTF-monoPyridine : **51** (*o*-DM-TTF-Py)

Dans un tricol de 50 mL, sous atmosphère d'argon, une solution du composé **50** (68 mg, 0.33 mmol) avec 1 mL de N,N-diisopropylamine dans 20 ml de THF est dégazée avec un courant d'argon et ajoutée au mélange de solides : l'*o*-DM-TTF-I **40** (100 mg, 0.28 mmol), le [Pd(PPh₃)₄] (46.70 mg, 0.04 mmol) et le CuI (8 mg, 0.04 mmol). A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est chauffé à 50°C pendant 1h. La réaction est suivie par CCM, éluant = 100 % CS₂. La réaction est totale au bout d'1h, ainsi le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis évaporé à sec sous pression réduite, le résidu solide est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant 100 % CS₂. Le TTF-monopyridine **51** est obtenu sous forme d'une poudre violet foncé (43 mg, 0.1 mmol, Rdt = 35 %) est obtenu.

R = 35 %

Température de fusion : 162 °C

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 8.60 (d, J = 6 Hz, 2H, 2CH_α(Py)), 7.54 (d, J = 9 Hz, 2H, 2CH(Ph)), 7.47 (d, J = 9 Hz, 2H, 2CH(Ph)), 7.40 (d, J = 6 Hz, 2H, 2CH_β(Py)), 6.63 (s_{large}, 1H, CH(TTF)), 1.96 (s_{large}, 6H, 2CH₃(TTF)).

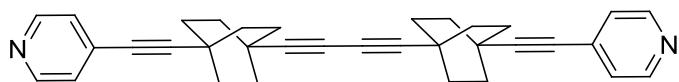
RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ (ppm) 149.90, 132.25, 131.89, 126.30, 125.85, 123.38, 123.16, 123.13, 122.85, 115.76, 93.57, 92.90, 88.97, 13.85.

MALDI-TOF (mode +) m/z = 433.0 (M⁺)

Voltamétrie cyclique E₁ = - 0,043 V / vs. Fc⁺/Fc ; E₂ = 0,426 V / vs. Fc⁺/Fc

Protocole adapté pour la synthèse à grande échelle du :

1,4-bis(4-(pyridine-4-yléthynyl)bicyclo[2,2,2]oct-1-yl)buta-1,3-diyne : 53



C₃₄H₃₂N₂

M = 468,26 g.mol⁻¹

Sous atmosphère d'argon, à une solution du composé mono-pyridine **14** (40 mg, 0.17 mmol) dans la N,N-diisopropylamine (30 mL), une quantité catalytique (ça. 15 mol %) de [PdCl₂(PPh₃)₂] et de CuI (13 mol %) sont ajoutés. Le mélange est dégazé avec un courant d'argon avant d'ajouter de diiode (22 mg, 0.09 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. La réaction est suivie par CCM (éluant = dichlorométhane/éthanol : 9/1). A la fin de la réaction une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée au milieu réactionnel, puis le mélange est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau avant d'être séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et enfin évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu solide marron obtenu est purifiée par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/éthanol :9/1. Une poudre blanche (25 mg, 0.05 mmol, Rdt = 63 %) est obtenue. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé et nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline (**MC-10**).

R = 63 %

Température de fusion ou de décomposition: > 320 °C

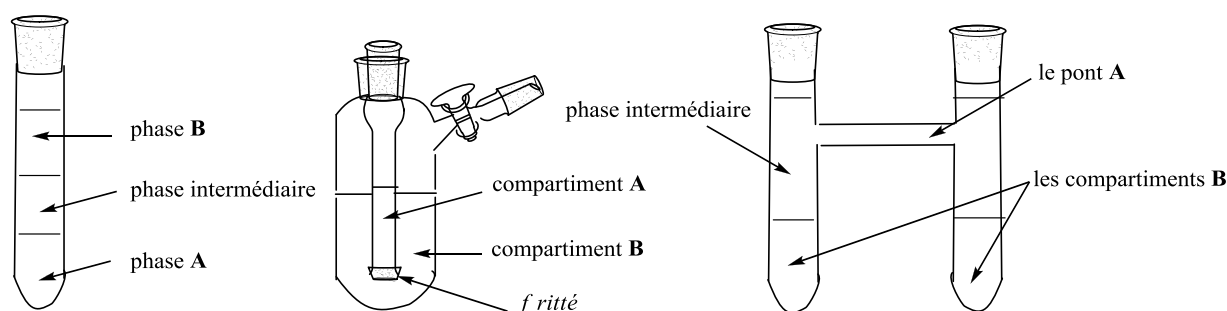
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm) 8.50 (dd, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 4.5 Hz, 4H, 4CH_α(Py)), 7.21 (dd, J₁ = 1,5 Hz, J₂ = 4.5 Hz, 4H, 4CH_β(Py)), 1.82 (s, 24H, 24 CH(BCO))

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm) 149.30, 132.28, 125.86, 101.58, 84.25, 78.63, 65.29, 31.29-31.28, 26.88- 26.84.

MALDI-TOF (mode +) m/z = 469.3 (MH⁺)

Protocoles expérimentaux de diffusions lentes et de complexations – Systèmes et MOFs du chapitre 2

Présentation des dispositifs utilisés pour réaliser des diffusions lentes lors des réactions de complexation



Dispositif 1 : Le tube linéaire

Dispositif 2 : Le schlenk

Dispositif 3 : Le tube en "H"

Description des dispositifs

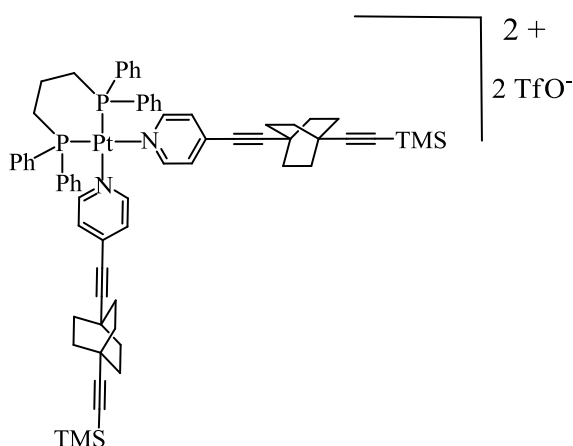
Nous avons utilisé plusieurs dispositifs pour réaliser nos diffusions lentes en vue d'effectuer des réactions de complexation ou la formation de cristaux d'un système donné. La forme et la composition du dispositif ont une influence directe sur la vitesse de la diffusion. Ils présentent essentiellement deux parties **A** et **B** dans lesquels on dispose deux systèmes différents que l'on veut mettre en contact très lentement. Les trois dispositifs diffèrent par le mode de mise en contact utilisé.

Le dispositif 1, il s'agit d'un contact entre deux phases liquides **A** et **B** via une phase intermédiaire. Le dispositif 2, il s'agit de la diffusion d'une solution contenue dans le compartiment **A** via un fritté dans une deuxième solution contenue dans le compartiment **B**. Le dispositif 3 est un intermédiaire du 1 et du 2, il s'agit de la mise en contact de deux systèmes contenus dans les compartiments **B** qui se rencontrent au niveau du pont **A** via une phase intermédiaire. La présence de la **phase intermédiaire**, qui est le plus souvent un mélange des deux solvants utilisés pour dissoudre chacun des systèmes, permet de réduire la vitesse de diffusion et d'augmenter la dilution des espèces qui se rencontrent, cela évite que la réaction se fasse trop rapidement et que les espèces précipitent.

Synthèse du $[\underline{14H}^+]_2[OH_2]_2[Pt(CN)_4]^{2-}$ MC-1

Les monocristaux du système : $[\underline{14H}^+]_2[OH_2]_2[Pt(CN)_4]^{2-}$ sont obtenus à la suite d'une diffusion lente, qui consiste à faire diffuser lentement une solution contenant le mélange **14** (20 mg, 85 μ mol) et de $K_2[Pt(CN)_4]$ (36.7 mg, 85 μ mol) dans le méthanol, dans une solution aqueuse de $[Fe(SO_4)_2(NH_4)_2] \cdot 6H_2O$ (33.3 mg, 85 μ mol) en utilisant le dispositif 2. Après deux semaines, les cristaux se forment sur le fritté du dispositif. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

Coin moléculaire $[(\underline{12})_2Pt dppp]^{2+} \cdot 2(OTf)^-$ MC-11

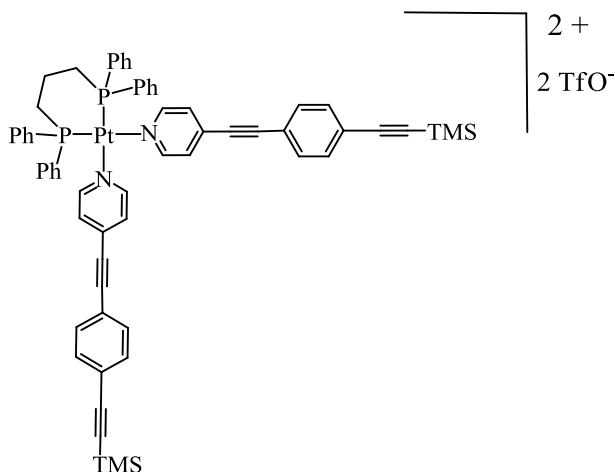


$$M = 1519,38 \text{ g.mol}^{-1}$$

A une solution de **12** (5 mg, 16 μ mol) dans 0,6 mL d'acétonitrile deutéré (CD_3CN) directement dans un tube RMN, 0,25 équivalent de $dpppPt(OTf)_2$ (3,6 mg, 4 μ mol) est tout d'abord ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes avant de réaliser un spectre RMN 1H puis RMN ^{31}P du mélange réactionnel, et ensuite 0,25 équivalent supplémentaire de $dpppPt(OTf)_2$ (3,6 mg, 4 μ mol) sont ajoutés avant d'agiter le mélange pendant 5 minutes pour parvenir à une complexation totale, vérifiée par RMN 1H et ^{31}P . Le mélange est évaporé à sec sous pression réduite pour obtenir un solide blanc (11 mg, 7 μ mol). 1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) 8.78 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H, $2CH_\alpha(Py)$), 7.70 (m, 4H, $4CH(Ph(PPh_3))$), 7.30 (m, 6H, $6CH(Ph(PPh_3))$), 6.93 (d, 2H, $J = 6,6$ Hz, $2CH_\beta(Py)$), 2.75 (s_{large} , 3H, $H(-(CH_2)_3-)$), 1.66 (s_{large} , 12H, $6CH_2(BCO)$), 0.03 (s, 9H, $3CH_3(TMS)$).

^{31}P NMR (300MHz, CD_3CN): δ (ppm) -14.89 ($J_{\text{Pt-P}} = 3755$ Hz). ESI(+) (calculé) 610,74 [**MC-11**-OTf] $^+$; (mesuré) 610,56.

Coin moléculaire [(49**)₂Ptdppp] $^{2+}$.2(OTf) $^-$ **MC-12****



$$M = 1455,24 \text{ g.mol}^{-1}$$

Selon la même procédure que celle appliquée pour la synthèse du système **MC-11**, en utilisant une solution de **49** (5 mg, 18 μmol) dans 0,6 mL d'acétonitrile deutère directement dans un tube RMN. On ajoute deux fois 0,25 éq. de $dppp\text{Pt}(\text{OTf})_2$ (4,1 mg, 4,5 μmol), en réalisant à chaque ajout un suivi de la réaction de complexation par RMN ^1H et ^{31}P . Après le dernier ajout la complexation est totale. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) 8.60 (d, $J = 6$ Hz, 2H, $2\text{CH}_\alpha(\text{Py})$), [7.65 – 7,38] (m, 14H, $14\text{CH}(\text{Ph}(\text{PPh}_3) + \text{H}(\text{Ph}(\mathbf{49})))$), 7.19 (d, 2H, $J = 6$ Hz, $2\text{CH}_\beta(\text{Py})$), 2.17 (s, 3H, $\text{H}(-(\text{CH}_2)_3-)$), 0.22 (s, 9H, $3\text{CH}_3(\text{TMS})$). ^{31}P NMR (300MHz, CD_3CN): δ (ppm) -15 ($J_{\text{Pt-P}} = 3757$ Hz). ESI(+) (calculé) 578,67 [**MC-12**-OTf] $^+$; (mesuré) 578,46.

Synthèse du système {Fe(13**)[Pt(CN)₄].2 H₂O} **MC-13****

Dans un tube en « H » (dispositif 3), le mélange du BCO(Py)₂ **13** (25 mg, 80.1 μmol) et du [Pt(CN)₄] K_2 (35 mg, 81.2 μmol) dans 5 mL de MeOH HPLC avec quelques gouttes d'eau pour améliorer la solubilité de l'ensemble, est ajouté au premier compartiment. Dans le deuxième compartiment, une solution de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (32 mg, 81.7 μmol) que l'on dissout dans 5 mL d'eau. Le volume resté vide des deux compartiments est rempli avec un mélange MeOH/ H_2O : 1/1. Le tube est placé dans un bain d'huile, thermostat 30°C, après 2 semaines, des cristaux jaunes apparaissent seulement au niveau du pont, ils prennent la forme carrés jaunes qui ont tendance à

s'agglomérer pour former des pavés épais. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

Synthèse du système : [13][Ag(CN)₂]₂[Fe(II)] MC-14

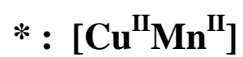
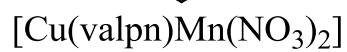
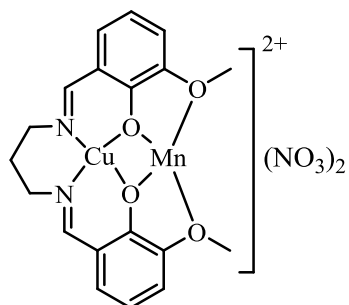
Dans un tube en « H » (dispositif 3), le mélange du BCO(Py)₂ 13 (20 mg, 60 µmol) et du [Ag(CN)₂]₂K (26 mg, 120 µmol) dans 5 mL de MeOH HPLC avec quelques gouttes d'eau pour améliorer la solubilité de l'ensemble, est ajouté au premier compartiment. Dans le deuxième compartiment, on place une solution de Fe(SO₄)₂(NH₄)₂·6H₂O (23,5 mg, 60 µmol) que l'on dissout d'abord dans un minimum d'eau puis que l'on dilue avec 5 mL de MeOH HPLC. Le volume resté vide des deux compartiments est rempli avec 100 % de MeOH HPLC. Le tube est enveloppé dans du papier d'aluminium pour éviter que l'argent soit au contact de la lumière. Le tube est placé dans un bain d'huile, thermostat à 30°C. Après une semaine, des cristaux rouges apparaissent à la fois au niveau du pont mais aussi au fond des compartiments, sous la forme d'octaèdres rouges légèrement déformés. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal de ce composé, nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.

Synthèse du complexe compartimenté [32'][Cu^{II}Mn^{II}] MC-15

Dans un premier temps, une solution de hydroxyde de lithium (4.5 mg, 100 µmol) dans 1 ml H₂O est ajouté à une solution légèrement hétérogène du di-acide 32 (20 mg, 50 µmol) partiellement dissous dans 5 mL MeOH HPLC pour obtenir le di-carboxylate 32'. La solution incolore et homogène obtenue est agitée pendant 30 min à température ambiante. D'autre part, le nœud bimétallique [Cu^{II}Mn^{II}]* (Cf. Figure ci-dessous) est aussi préparé à part : il résulte du mélange du ligand compartimenté (L), Cu^{II} (20.5 mg, 50 µmol) et du Mn(NO₃)₂·6H₂O (14.5 mg, 50 µmol) dans un mélange MeOH et acétonitrile. Dans le tube (dispositif 1), on dispose en premier la solution du di-carboxylate 32', puis au-dessus, on ajoute doucement un mélange de méthanol avec seulement quelques gouttes d'eau et enfin la solution verte du nœud binucléaire hétérométallique [Cu^{II}Mn^{II}]. Le tube linéaire est laissé à température ambiante mais aucun cristal n'apparaît après un mois. On décide donc de verser le contenu du tube dans un bécher pour accélérer la diffusion, après quelques jours des cristaux verts se forment dans la solution sous forme de plaquettes vertes. Dès l'instant que les cristaux sont extraits de la solution, le cristal perd son caractère cristallin en

Annexe A. Partie Expérimentale

quelques jours, car le solvant piégé dans la structure s'évapore. C'est pourquoi nous avons été obligés d'enregistrer la structure du complexe à 200K et ainsi nous avons ainsi pu résoudre sa structure cristalline.



Annexe B

Electrocrystallisation

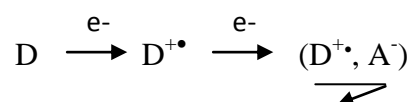
I. Présentation de la technique

I.1. Principe

Les composés de type (arène)₂(ClO₄) synthétisés en 1971 constituent les premiers matériaux obtenus par électrocrystallisation. Depuis, cette technique s'est révélée être la méthode de choix pour l'obtention de cristaux de sels de cations radicaux de grande pureté.

Cette technique repose sur l'oxydation (ou la réduction) électrochimique d'une molécule organique électroactive en radical cation (ou radical anion) stable. L'espèce chargée est susceptible de co-cristalliser avec une espèce anionique (ou cationique) présente en solution le plus souvent issue du sel de fond.

Le schéma suivant illustre le cas où l'espèce électroactive D est un donneur d'électrons à l'image du TTF et de ses dérivés. La molécule D est oxydée à l'anode en radical cation D^{•+}, par l'application d'un courant faible entre les deux électrodes, et s'associe au contre-anion A⁻ de l'électrolyte support pour former un sel de cation radical de stoechiométrie 1 :1.



La croissance et la qualité des cristaux sont étroitement liées aux conditions d'électrocrystallisation qui peuvent varier selon quatre paramètres principaux : la température, l'intensité du courant, le solvant et la concentration des espèces.

I.2. Préparation d'une cellule d'électrocrystallisation

La cellule est constituée d'un tube en U, d'un fritté qui sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique empêchant ainsi la diffusion des espèces électroactives (oxydées ou réduites) d'un compartiment vers l'autre. Les deux compartiments contiennent la la solution de sel de fond et l'espèce électroactive est ajoutée uniquement dans le compartiment anodique. Dans le cas de sels de radicaux cations impliquant une troisième molécule organique neutre, cette dernière est introduite dans le compartiment anodique. (Schéma ci-dessous)

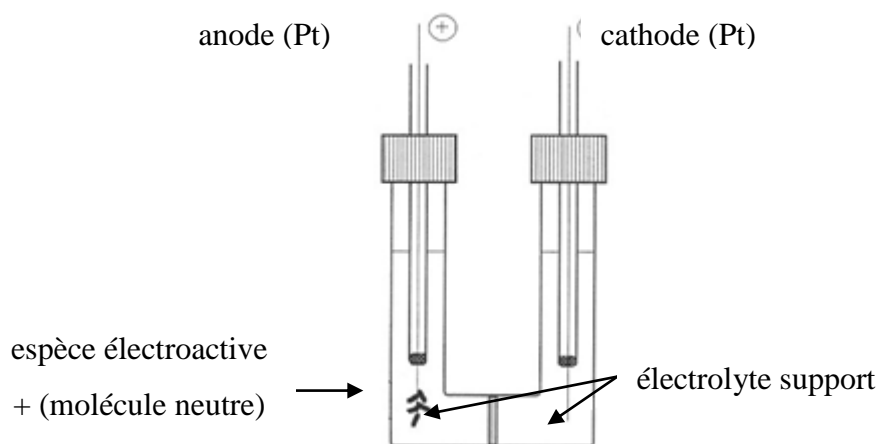


Schéma d'une cellule d'électrocrystallisation

Les électrodes sont constituées d'un fil de platine de 1mm de diamètre et de 2cm de long. L'obtention de cristaux de grande pureté nécessite de travailler avec un matériel parfaitement propre. Les électrodes sont donc nettoyées avec soin. Après avoir été frottées avec un papier de verre, elles sont décapées électrochimiquement dans une solution de H_2SO_4 (1M). Les dégagements gazeux de O_2 et de H_2 générés par l'électrolyse de l'eau entraîne l'élimination des impuretés accrochées à l'électrode. La polarité des électrodes est inversée plusieurs fois en cours de l'électrolyse.

De même, pour s'assurer de la propreté des cellules et notamment du fritté, celles-ci sont lavées avec un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée que l'on laisse agir une nuit. Elles sont ensuite rincées à l'eau distillée, à l'éthanol et enfin à l'acétone avant d'être séchées à l'étuve.

Annexe B. Electrocrystallisation

Les solvants doivent être d'une grande pureté. Ils sont soit séchés sur alumine basique ou neutre lorsqu'il s'agit de solvant de qualité HPLC comme dans le cas de MeCN, soit distillés sur sodium, comme dans le cas du THF ou sur P₂O₅ comme dans le cas du méthanol ou du chlorobenzène. Dans tous les cas les solvants sont finalement dégazés sous flux d'argon.

Les précurseurs doivent également présenter une grande pureté. Les donneurs sont généralement purifiés par sublimation et les sels de fond recristallisés.

I.3. Paramètres influant sur la qualité des cristaux

L'obtention de cristaux de bonne qualité nécessite souvent l'ajustement d'un ou plusieurs paramètres d'électrocrystallisation.

I.3.1. Intensité du courant

Les cellules préparées au cours de ce travail ont été placées en mode galvanostatique mais il est envisageable de travailler en mode potentiostatique. Le choix de l'intensité du courant est un facteur déterminant de la croissance cristalline. Si l'intensité appliquée est trop faible, les radicaux générés diffusent dans la solution et ne cristallisent pas avec l'anion. En revanche une intensité trop élevée provoque une germination trop importante et aboutit à l'obtention de produits microcristallins voire à des précipités.

I.3.2 Température

Le choix de la température est également un élément déterminant pour la cristallisation du sel. Elle permet en effet de contrôler la vitesse de cristallisation. Une température élevée favorisera la solubilisation du sel ralentissant ainsi la croissance cristalline. Ainsi de manière générale, l'élévation de la température permet d'obtenir des cristaux plus volumineux.

Annexe B. Electrocrystallisation

I.3.3. Solvant

Le choix du solvant est également important. Les précurseurs moléculaires doivent être solubles ou du moins partiellement dans le solvant choisi. Le recours à un mélange de solvants est parfois nécessaire pour solubiliser les deux espèces. En revanche, le sel formé devra être insoluble dans le solvant.

II. Conditions expérimentales pour la préparation des matériaux décrits dans le Chapitre 1, Partie B.

[EDT-TTF-amide(I)]₂ [**25**] (**MC-3**)

Donneur	Anion	Solvant	I (μA)	T (°C)	Durée	Morphologie des cristaux
EDT-TTF-amide(I) 5 mg	25 25 mg	MeCN/MeOH 11 / 1 mL	0,2	40	1 semaine	Plaquettes noires

[EDT-TTF-I₂]₂ [**25**] (**MC-4**)

Donneur	Anion	Solvant	I (μA)	T (°C)	Durée	Morphologie des cristaux
EDT-TTF-I ₂ 5 mg	25 25 mg	CB/MeOH 11 / 1 mL	0,2	40	1 semaine	Plaquettes noires

[EDT-TTF-I₂]₂ [**23**] (**MC-5**)

Donneur	Anion	Solvant	I (μA)	T (°C)	Durée	Morphologie des cristaux
EDT-TTF-I ₂ 5 mg	23 25 mg	CB/MeOH 11 / 1 mL	0,2	40	1 semaine	Plaquettes noires

CB : chlorobenzène, MeCN : acétonitrile, MeOH : méthanol

Annexe C

Données cristallographiques: résolution structurale sur monocristal des composés présentés dans le rapport.

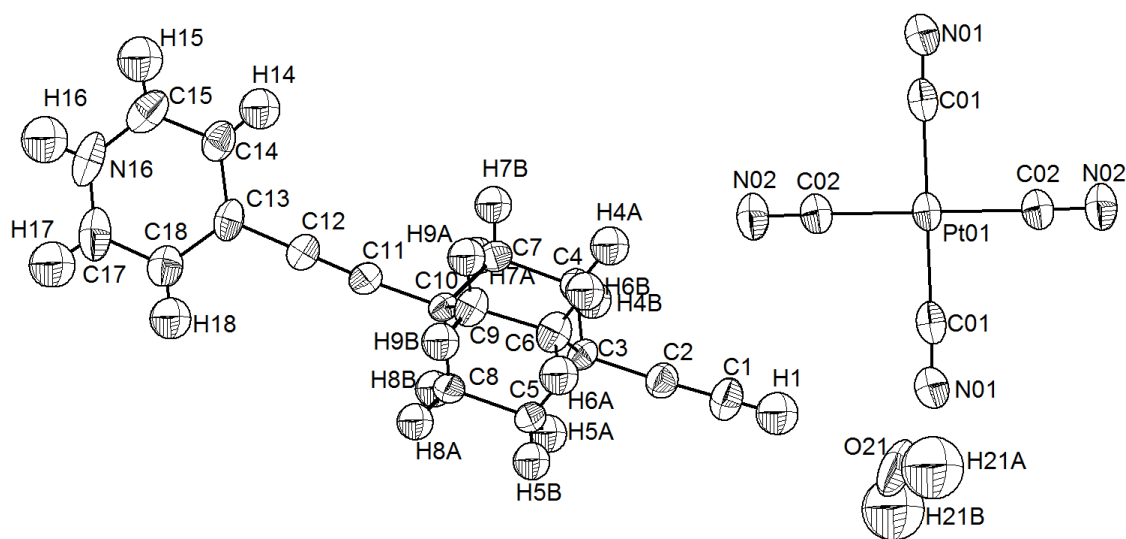
- Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.
- Numérotations des atomes, paramètres de position atomique et paramètres d'agitation thermique $U(eq)$.
- Longueurs de liaisons et angles de liaisons caractéristiques.

Toutes les structures cristallines présentées dans le manuscrit ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été collectées sur un diffractomètre de type κ -CCD Bruker-Nonius équipé d'un tube avec anticathode au molybdène et un monochromateur de graphite (radiation $MoK\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson avec selon les cas les programmes SHELXS-86 ou SHELXS-97. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres-carrés en matrice complète avec le programme SHELXL-97. Les corrections d'absorption empiriques des données expérimentales ont été réalisées avec le programme Sadabs ou par correction analytique à partir des programmes de WinGX (cas des cristaux maclés).

Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des paramètres d'agitation thermiques anisotropes. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été trouvés sur la carte de Fourier-différence mais ont été placés de manière contrainte à une distance de 0.93 \AA de l'atome auquel il est lié.

Résolution structurale du $[\underline{14H^+}]_2[OH_2]_2[Pt(CN)_4^{2-}]$ **MC-1**

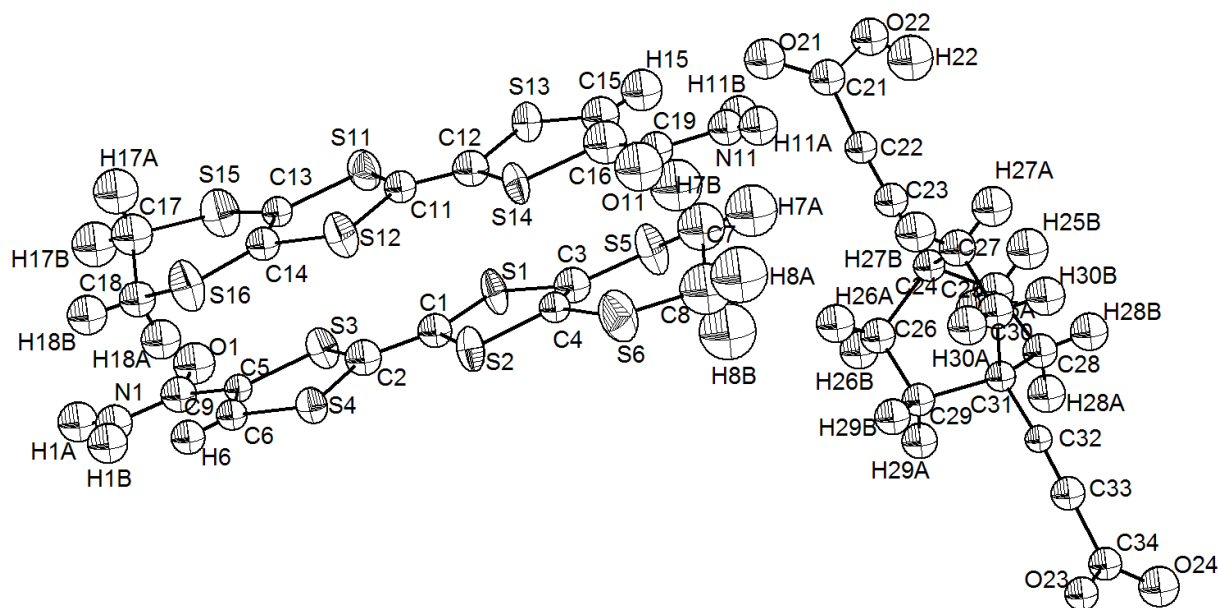


Empirical formula	$C_{21} H_{20} N_5 O Pt$
Formula weight	553.13
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 1 21/c 1$
Unit cell dimensions	$a = 13.5093(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 10.2580(3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.925(5)^\circ$. $c = 13.9549(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1818.09(13) \text{ \AA}^3$
Z	2
Calculated density	1.476 mg/m^3
Absorption coefficient	3.899 mm^{-1}
F(000)	808
Crystal size	0.3 x 0.4 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.69 to 34.97°.

Annexe C. Données Cristallographiques

Limiting indices	$-20 \leq h \leq 21, -16 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique	49306 / 7949 [R(int) = 0.0292]
Completeness to theta = 34.97	99.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7949 / 1 / 221
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0423
R indices (all data)	R1 = 0.0603, wR2 = 0.0503
Largest diff. peak and hole	0.961 and -0.992 e.Å ⁻³

Résolution structurale du [EDT-TTF-CONH₂]₂[25] (MC-3)

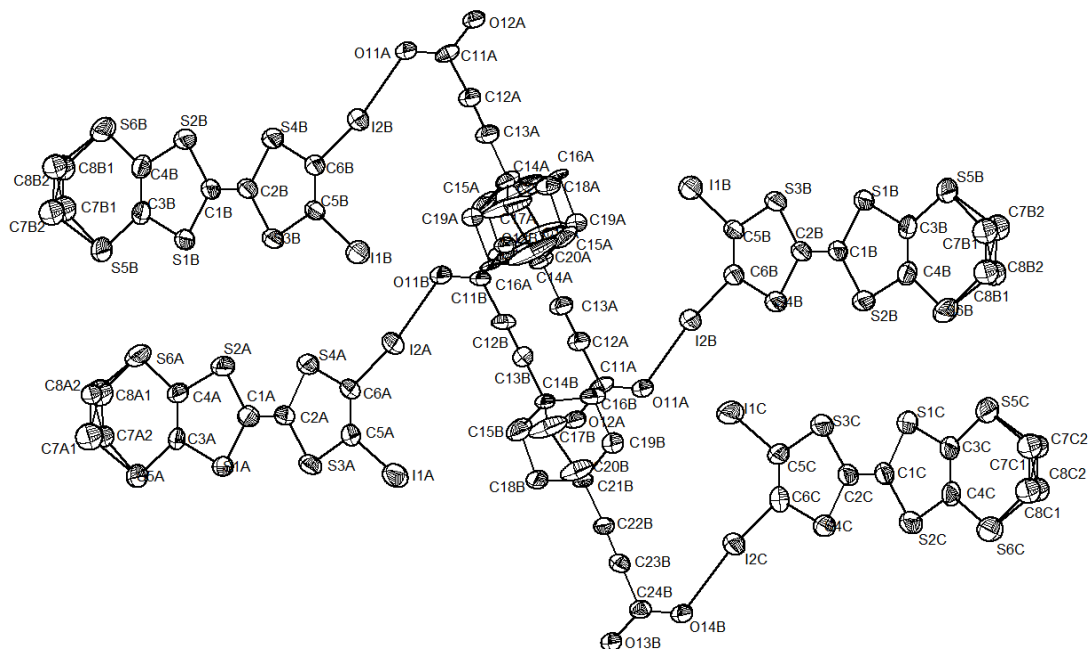


Empirical formula	C ₃₂ H ₂₇ N ₂ O ₆ S ₁₂
Formula weight	920.28
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 1 a 1
Unit cell dimensions	a = 14.696(7) Å α = 90°. b = 6.6751(8) Å β = 97.05(3)°. c = 19.013(7) Å γ = 90°.
Volume	1851.1(11) Å ³
Z	2
Calculated density	1.651 mg/m ³
Absorption coefficient	0.757 mm ⁻¹
F(000)	946
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.05 mm

Annexe C. Données Cristallographiques

Theta range for data collection	4.53 to 26.01°.
Limiting indices	-18<=h<=18, -8<=k<=8, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	16158 / 16158 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.01	96.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16158 / 2 / 270
Goodness-of-fit on F ²	1.168
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1085, wR2 = 0.2664
R indices (all data)	R1 = 0.1308, wR2 = 0.2859
Absolute structure parameter	0.4(2)
Largest diff. peak and hole	1.092 and -0.742 e.A ⁻³

Résolution structurale de [EDT-TTF-I₂]₂[25] (MC-4)



Empirical formula	C ₆₀ H ₄₆ I ₄ O ₈ S ₂₄	
Formula weight	2169.27	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.4427(9) Å b = 14.4689(19) Å c = 18.076(4) Å	α = 72.771(12)° β = 68.264(11)° γ = 71.365(10)°
Volume	3030.7(8) Å ³	
Z	2	
Calculated density	2.197 mg/m ³	
Absorption coefficient	3.741 mm ⁻¹	

Annexe C. Données Cristallographiques

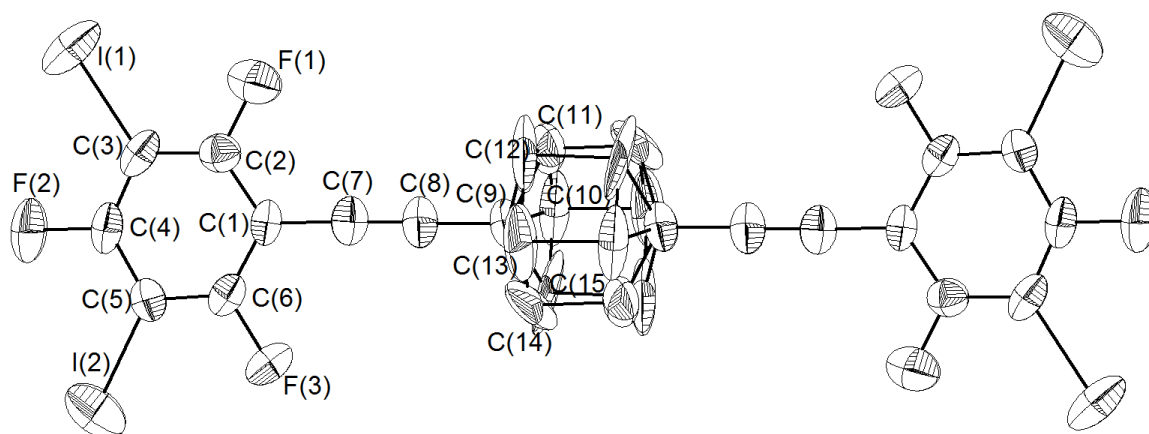
F(000)	1908
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.63 to 26.00°.
Limiting indices	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	55870 / 11887 [R(int) = 0.0730]
Completeness to theta = 26.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11887 / 0 / 700
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0958
R indices (all data)	R1 = 0.1102, wR2 = 0.1185
Largest diff. peak and hole	1.384 and -0.785 e.A ⁻³

Résolution cristalline du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2,2,2]octane (BIBCO)
34 (MC-6)

Données cristallographiques et détails d'affinement pour un monocristal de BIBCO à température ambiante, 130 K et 90 K ($C_{12}H_{12}I_2$, $M = 410$, $F(000) = 1520$)

Temperature / K	295(2)	130(2)	90(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
$a / \text{Å}$	31.576(2)	31.769(3)	13.913(1)
$b / \text{Å}$	7.1977(5)	7.0328(8)	13.913(1)
$c / \text{Å}$	12.2949(7)	12.0594(4)	16.236(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	79.081(7)
$\beta / ^\circ$	111.674(6)	110.900(6)	65.960(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90	60.573(6)
$V / \text{Å}^3$	2596.7(3)	2517.1(4)	2499.7(4)
Space group, Z	$C2/a$, 8	$C2/a$, 8	$P-1$, 8
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.098	2.164	2.179
μ / cm^{-1}	48.08	49.60	49.94
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.320, 0.664	0.441, 0.662
$2\theta_{\text{max}} / ^\circ$	61.0	76.0	70.2
Range of data	$-44 \leq h \leq 36$ $-10 \leq k \leq 10$ $-13 \leq l \leq 17$	$-54 \leq h \leq 54$ $-12 \leq k \leq 12$ $-20 \leq l \leq 20$	$-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	29119	42868	78664
Independent reflections	3954	6807	-
R_{int}	0.0338	0.0346	-
No. of parameters	155	154	506
GooF on F^2	1.007	1.026	1.060
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0364	0.0316	0.0519
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0945	0.0667	0.1297

Résolution cristalline du 1,4-Bis((2,4,6-trifluoro-3,5-diiodophényl)éthynyl)bicyclo[2,2,2]octane **38** (MC-8)



Empirical Formula	$I_2C_{12}F_3H_6$	
Formula Weight	460.98	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal System	triclinic	
Space Group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.005(3)$ Å	$\alpha = 80.310(11)^\circ$
	$b = 9.146(5)$ Å	$\beta = 74.038(13)^\circ$
	$c = 10.929(5)$ Å	$\gamma = 84.166(13)^\circ$
Volume	$662.4(6)$ Å ³	
Z	2	
Calculated density	2.311 g/cm ³	
F ₀₀₀	422.00	
Crystal Dimensions	0.20 X 0.20 X 0.20 mm	
2 θ _{max}	60.5°	

Annexe C. Données Cristallographiques

Reflections collected / unique	5179 / 2331[R(int) = 0.018]
Correction	Lorentz-polarization, Secondary Extinction (coefficient: 2.58e-003)
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2331 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F ²	1.097
Final R indices [I>2 sigma(I)]	R1 = 0.0415 wR2 = 0.1163
R indices (all data)	R1 = 0.0536 wR2 = 0.1511
Largest diff. peak and hole	1.24 et -0.96 e .Å ⁻³

Table 1. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B _{eq}	occ
I(1)	0.30506(7)	1.37438(5)	0.46579(7)	6.71(2)	
I(2)	0.37908(10)	0.87148(9)	0.16416(6)	7.89(2)	
F(1)	0.1776(6)	1.1010(4)	0.6857(4)	5.75(9)	
F(2)	0.3987(5)	1.1891(4)	0.2366(4)	6.11(10)	
F(3)	0.2181(5)	0.7156(3)	0.4487(4)	5.14(7)	
C(1)	0.1987(7)	0.9031(6)	0.5727(5)	3.31(10)	
C(2)	0.2214(7)	1.0516(6)	0.5726(6)	3.55(10)	
C(3)	0.2856(7)	1.1511(6)	0.4619(6)	3.82(11)	
C(4)	0.3319(7)	1.0948(6)	0.3472(6)	3.80(11)	
C(5)	0.3116(7)	0.9494(6)	0.3387(5)	3.58(10)	
C(6)	0.2446(7)	0.8580(6)	0.4524(6)	3.40(10)	
C(7)	0.1364(8)	0.8011(7)	0.6887(6)	4.15(12)	
C(8)	0.0892(9)	0.7107(7)	0.7830(6)	4.55(13)	
C(9)	0.0403(9)	0.5994(7)	0.8978(5)	4.32(12)	
C(10)	0.236(2)	0.550(3)	0.938(2)	7.7(5)	1/2
C(11)	0.094(6)	0.643(2)	1.005(2)	11.0(10)	1/2
C(12)	-0.093(4)	0.673(2)	1.0043(17)	10.2(9)	1/2
C(13)	-0.185(2)	0.568(2)	0.937(2)	7.8(5)	1/2
C(14)	-0.036(7)	0.466(3)	0.8692(17)	13.1(13)	1/2
C(15)	0.152(5)	0.453(2)	0.869(2)	11.1(11)	1/2

Annexe C. Données Cristallographiques

$$B_{eq} = 8/3 p^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos g + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos b + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos a)$$

Table 2. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
I(1)	C(3)	2.069(5)	I(2)	C(5)	2.065(6)
F(1)	C(2)	1.334(8)	F(2)	C(4)	1.359(6)
F(3)	C(6)	1.342(6)	C(1)	C(2)	1.383(8)
C(1)	C(6)	1.388(9)	C(1)	C(7)	1.431(8)
C(2)	C(3)	1.381(8)	C(3)	C(4)	1.379(10)
C(4)	C(5)	1.373(9)	C(5)	C(6)	1.368(7)
C(7)	C(8)	1.198(8)	C(8)	C(9)	1.460(8)
C(9)	C(10)	1.56(2)	C(9)	C(11)	1.45(3)
C(9)	C(12)	1.49(2)	C(9)	C(13)	1.561(19)
C(9)	C(14)	1.49(4)	C(9)	C(15)	1.52(2)
C(10)	C(11)	1.38(3)	C(10)	C(13) ¹⁾	1.57(3)
C(10)	C(15)	1.51(4)	C(11)	C(12)	1.32(5)
C(11)	C(14) ¹⁾	1.53(3)	C(12)	C(13)	1.58(4)
C(12)	C(15) ¹⁾	1.63(2)	C(13)	C(14)	1.46(4)
C(14)	C(15)	1.31(6)			

Symmetry Operators:

(1) -X,-Y+1,-Z+2

Table 3. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(1)	C(6)	115.6(4)	C(2)	C(1)	C(7)	122.6(6)
C(6)	C(1)	C(7)	121.8(5)	F(1)	C(2)	C(1)	117.9(5)
F(1)	C(2)	C(3)	118.5(5)	C(1)	C(2)	C(3)	123.6(6)
I(1)	C(3)	C(2)	122.3(5)	I(1)	C(3)	C(4)	121.2(4)
C(2)	C(3)	C(4)	116.5(5)	F(2)	C(4)	C(3)	118.0(5)
F(2)	C(4)	C(5)	118.3(5)	C(3)	C(4)	C(5)	123.6(5)
I(2)	C(5)	C(4)	122.1(4)	I(2)	C(5)	C(6)	121.5(4)

Annexe C. Données Cristallographiques

C(4)	C(5)	C(6)	116.4(5)	F(3)	C(6)	C(1)	117.2(4)
F(3)	C(6)	C(5)	118.6(5)	C(1)	C(6)	C(5)	124.3(5)
C(1)	C(7)	C(8)	177.0(7)	C(7)	C(8)	C(9)	177.7(6)
C(8)	C(9)	C(10)	107.4(9)	C(8)	C(9)	C(11)	111.8(11)
C(8)	C(9)	C(12)	108.1(9)	C(8)	C(9)	C(13)	111.1(10)
C(8)	C(9)	C(14)	110.8(9)	C(8)	C(9)	C(15)	109.5(9)
C(10)	C(9)	C(11)	54.3(18)	C(10)	C(9)	C(12)	106.3(16)
C(10)	C(9)	C(13)	141.5(12)	C(10)	C(9)	C(14)	108(2)
C(10)	C(9)	C(15)	58.8(17)	C(11)	C(9)	C(12)	53(2)
C(11)	C(9)	C(13)	110.0(18)	C(11)	C(9)	C(14)	137.2(13)
C(11)	C(9)	C(15)	108.3(18)	C(12)	C(9)	C(13)	62.5(16)
C(12)	C(9)	C(14)	116.0(18)	C(12)	C(9)	C(15)	142.3(12)
C(13)	C(9)	C(14)	57(2)	C(13)	C(9)	C(15)	105.9(16)
C(14)	C(9)	C(15)	52(2)	C(9)	C(10)	C(11)	59.0(19)
C(9)	C(10)	C(13) ¹⁾	108.0(14)	C(9)	C(10)	C(15)	59.3(15)
C(11)	C(10)	C(13) ¹⁾	86.5(17)	C(11)	C(10)	C(15)	113(2)
C(13) ¹⁾	C(10)	C(15)	89.5(19)	C(9)	C(11)	C(10)	66.7(16)
C(9)	C(11)	C(12)	65(2)	C(9)	C(11)	C(14) ¹⁾	114(2)
C(10)	C(11)	C(12)	130(3)	C(10)	C(11)	C(14) ¹⁾	97(2)
C(12)	C(11)	C(14) ¹⁾	92(2)	C(9)	C(12)	C(11)	62.0(16)
C(9)	C(12)	C(13)	60.9(11)	C(9)	C(12)	C(15) ¹⁾	107.7(16)
C(11)	C(12)	C(13)	117(2)	C(11)	C(12)	C(15) ¹⁾	88(2)
C(13)	C(12)	C(15) ¹⁾	85.0(18)	C(9)	C(13)	C(10) ¹⁾	110.5(16)
C(9)	C(13)	C(12)	56.6(12)	C(9)	C(13)	C(14)	59(2)
C(10) ¹⁾	C(13)	C(12)	92.5(18)	C(10) ¹⁾	C(13)	C(14)	91.6(18)
C(12)	C(13)	C(14)	113(2)	C(9)	C(14)	C(11) ¹⁾	108(2)
C(9)	C(14)	C(13)	63.9(16)	C(9)	C(14)	C(15)	65(2)
C(11) ¹⁾	C(14)	C(13)	85(2)	C(11) ¹⁾	C(14)	C(15)	92(2)
C(13)	C(14)	C(15)	125(3)	C(9)	C(15)	C(10)	61.9(13)
C(9)	C(15)	C(12) ¹⁾	109.8(17)	C(9)	C(15)	C(14)	63.2(19)
C(10)	C(15)	C(12) ¹⁾	93(2)	C(10)	C(15)	C(14)	122(2)
C(12) ¹⁾	C(15)	C(14)	88(2)				

Symmetry Operators:

(1) -X,-Y+1,-Z+2

Table 4. Anisotropic displacement parameters

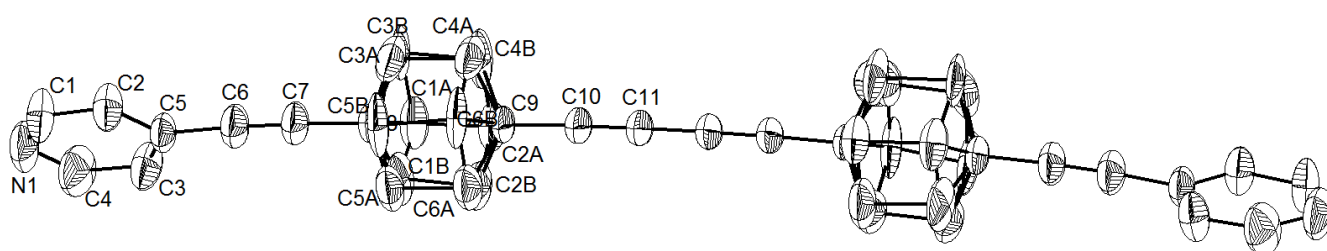
atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Annexe C. Données Cristallographiques

I(1)	0.0747(3)	0.0349(2)	0.1475(6)	-0.0082(2)	-0.0335(3)	-0.0088(2)
I(2)	0.1112(4)	0.1330(6)	0.0531(3)	-0.0049(4)	-0.0086(2)	-0.0306(3)
F(1)	0.080(2)	0.078(2)	0.065(2)	-0.001(2)	-0.020(2)	-0.026(2)
F(2)	0.075(2)	0.073(2)	0.067(2)	-0.021(2)	-0.010(2)	0.033(2)
F(3)	0.083(2)	0.0337(18)	0.080(2)	-0.0084(16)	-0.022(2)	-
0.0088(18)						
C(1)	0.038(2)	0.039(3)	0.042(3)	-0.001(2)	-0.010(2)	0.010(2)
C(2)	0.043(2)	0.046(3)	0.049(3)	-0.000(2)	-0.016(2)	-0.011(2)
C(3)	0.040(2)	0.030(2)	0.073(4)	-0.006(2)	-0.017(2)	0.005(3)
C(4)	0.039(2)	0.046(3)	0.053(3)	-0.009(2)	-0.015(2)	0.018(3)
C(5)	0.046(2)	0.050(3)	0.036(3)	-0.004(2)	-0.009(2)	-0.000(2)
C(6)	0.039(2)	0.032(2)	0.056(3)	-0.002(2)	-0.015(2)	0.001(2)
C(7)	0.050(3)	0.052(3)	0.052(3)	-0.001(2)	-0.016(2)	0.007(3)
C(8)	0.062(3)	0.056(4)	0.047(3)	-0.003(2)	-0.012(2)	0.011(3)
C(9)	0.060(3)	0.060(4)	0.037(3)	-0.004(2)	-0.010(2)	0.010(3)
C(10)	0.101(12)	0.089(15)	0.089(15)	-0.020(11)	-0.040(11)	0.059(12)
C(11)	0.31(4)	0.067(13)	0.093(17)	-0.077(19)	-0.14(2)	0.031(12)
C(12)	0.20(2)	0.086(14)	0.039(9)	0.078(16)	0.024(12)	0.035(9)
C(13)	0.090(11)	0.119(17)	0.069(13)	-0.050(11)	-0.018(9)	0.063(12)
C(14)	0.36(4)	0.14(2)	0.020(8)	-0.18(3)	-0.032(17)	0.019(11)
C(15)	0.19(2)	0.055(12)	0.080(16)	0.038(15)	0.071(17)	0.057(12)

The general temperature factor expression: $\exp(-2p^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Résolution structural du 1,4-bis(4'-éthynylpyridine)bicyclo[2,2,2]oct-1-ylbuta)-1,3-diyne
(MC-10)



Empirical formula	$C_{34} H_{32} N_2$
Formula weight	468.62
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C 1 2/c 1$
Unit cell dimensions	$a = 31.539(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 8.3673(8) \text{ \AA}$ $\beta = 97.164(8)^\circ$. $c = 10.2441(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2682.3(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Calculated density	1.160 mg/m^3
Absorption coefficient	0.067 mm^{-1}

Annexe C. Données Cristallographiques

F(000)	1000
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.84 to 29.97 deg.
Limiting indices	-44<=h<=44, -10<=k<=11, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	28020 / 3858 [R(int) = 0.0793]
Completeness to theta = 29.97	98.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3858 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1685
R indices (all data)	R1 = 0.1676, wR2 = 0.2065
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.163 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²)
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
N (1)	0.25570 (7)	0.3567 (3)	-0.34082 (19)	0.0808 (7)
C (1)	0.29298 (10)	0.2886 (4)	-0.3445 (2)	0.0800 (8)
C (2)	0.32290 (8)	0.2625 (3)	-0.2366 (2)	0.0648 (7)
C (3)	0.27433 (7)	0.3822 (3)	-0.1089 (2)	0.0680 (7)
C (4)	0.24737 (8)	0.4018 (3)	-0.2241 (3)	0.0824 (8)
C (5)	0.31320 (7)	0.3094 (3)	-0.11393 (18)	0.0508 (5)
C (6)	0.34255 (7)	0.2861 (3)	0.0036 (2)	0.0581 (6)
C (7)	0.36503 (7)	0.2724 (3)	0.10462 (19)	0.0565 (6)
C (8)	0.39206 (6)	0.2620 (2)	0.23181 (18)	0.0460 (5)
C (9)	0.43904 (6)	0.2488 (2)	0.45850 (16)	0.0421 (5)
C (10)	0.46556 (6)	0.2424 (2)	0.58634 (17)	0.0459 (5)
C (11)	0.48747 (6)	0.2409 (2)	0.69009 (18)	0.0475 (5)
C (1A)	0.36416 (8)	0.2499 (5)	0.3448 (2)	0.0654 (8)
C (2A)	0.39178 (7)	0.2490 (4)	0.4783 (2)	0.0611 (7)
C (3A)	0.42094 (11)	0.1179 (4)	0.2399 (3)	0.0741 (9)

Annexe C. Données Cristallographiques

C (4A)	0.44727 (11)	0.1049 (4)	0.3758 (3)	0.0742 (10)
C (5A)	0.41897 (11)	0.4130 (4)	0.2566 (3)	0.0707 (9)
C (6A)	0.44794 (10)	0.4015 (3)	0.3874 (3)	0.0697 (9)
C (1B)	0.3802 (10)	0.383 (4)	0.309 (2)	0.098 (9)
C (2B)	0.4093 (9)	0.390 (3)	0.441 (2)	0.086 (8)
C (3B)	0.3861 (9)	0.096 (3)	0.2894 (18)	0.082 (7)
C (4B)	0.4091 (7)	0.099 (3)	0.4302 (18)	0.083 (8)
C (5B)	0.4416 (6)	0.274 (4)	0.2045 (17)	0.080 (7)
C (6B)	0.4682 (5)	0.248 (4)	0.3387 (15)	0.069 (6)

Bond lengths [Å] for sample **53**

N (1) -C (1)	1.311 (3)	C (1A) -H (1A1)	0.9700
N (1) -C (4)	1.311 (3)	C (1A) -H (1A2)	0.9700
C (1) -C (2)	1.378 (3)	C (2A) -H (2A1)	0.9700
C (1) -H (1)	0.9300	C (2A) -H (2A2)	0.9700
C (2) -C (5)	1.386 (3)	C (3A) -C (4A)	1.533 (3)
C (2) -H (2)	0.9300	C (3A) -H (3A1)	0.9700
C (3) -C (4)	1.376 (3)	C (3A) -H (3A2)	0.9700
C (3) -C (5)	1.376 (3)	C (4A) -H (4A1)	0.9700
C (3) -H (3)	0.9300	C (4A) -H (4A2)	0.9700
C (4) -H (4)	0.9300	C (5A) -C (6A)	1.528 (3)
C (5) -C (6)	1.437 (2)	C (5A) -H (5A1)	0.9700
C (6) -C (7)	1.185 (3)	C (5A) -H (5A2)	0.9700
C (7) -C (8)	1.468 (2)	C (6A) -H (6A1)	0.9700
C (8) -C (1B)	1.36 (3)	C (6A) -H (6A2)	0.9700
C (8) -C (3B)	1.53 (2)	C (1B) -C (2B)	1.54 (2)
C (8) -C (3A)	1.507 (3)	C (1B) -H (1B1)	0.9700
C (8) -C (5A)	1.526 (3)	C (1B) -H (1B2)	0.9700
C (8) -C (1A)	1.542 (3)	C (2B) -H (2B1)	0.9700
C (8) -C (5B)	1.623 (19)	C (2B) -H (2B2)	0.9700
C (9) -C (10)	1.464 (2)	C (3B) -C (4B)	1.53 (2)
C (9) -C (2B)	1.50 (2)	C (3B) -H (3B1)	0.9700
C (9) -C (4A)	1.513 (3)	C (3B) -H (3B2)	0.9700
C (9) -C (6A)	1.514 (3)	C (4B) -H (4B1)	0.9700
C (9) -C (2A)	1.529 (3)	C (4B) -H (4B2)	0.9700
C (9) -C (4B)	1.57 (2)	C (5B) -C (6B)	1.53 (2)
C (9) -C (6B)	1.623 (17)	C (5B) -H (5B1)	0.9700
C (10) -C (11)	1.193 (2)	C (5B) -H (5B2)	0.9700
C (11) -C (11) #1	1.375 (3)	C (6B) -H (6B1)	0.9700
C (1A) -C (2A)	1.528 (3)	C (6B) -H (6B2)	0.9700

Bond angles [°] for sample **53**

C (1) -N (1) -C (4)	115.7 (2)
N (1) -C (1) -C (2)	124.9 (2)
N (1) -C (1) -H (1)	117.5
C (2) -C (1) -H (1)	117.5
C (1) -C (2) -C (5)	118.4 (2)
C (1) -C (2) -H (2)	120.8
C (5) -C (2) -H (2)	120.8
C (4) -C (3) -C (5)	118.6 (2)
C (4) -C (3) -H (3)	120.7
C (5) -C (3) -H (3)	120.7
N (1) -C (4) -C (3)	125.1 (2)
N (1) -C (4) -H (4)	117.4
C (3) -C (4) -H (4)	117.4
C (3) -C (5) -C (2)	117.25 (18)
C (3) -C (5) -C (6)	120.8 (2)
C (2) -C (5) -C (6)	121.9 (2)
C (7) -C (6) -C (5)	175.8 (3)
C (6) -C (7) -C (8)	177.4 (2)
C (1B) -C (8) -C (7)	107.3 (7)
C (1B) -C (8) -C (3B)	113.4 (17)
C (7) -C (8) -C (3B)	108.1 (6)
C (1B) -C (8) -C (3A)	140.4 (7)
C (7) -C (8) -C (3A)	112.11 (18)
C (3B) -C (8) -C (3A)	49.9 (11)
C (1B) -C (8) -C (5A)	58.2 (16)
C (7) -C (8) -C (5A)	110.38 (17)
C (3B) -C (8) -C (5A)	141.3 (6)
C (3A) -C (8) -C (5A)	109.5 (2)
C (1B) -C (8) -C (1A)	52.7 (16)
C (7) -C (8) -C (1A)	110.33 (17)
C (3B) -C (8) -C (1A)	62.7 (11)
C (3A) -C (8) -C (1A)	107.7 (2)
C (5A) -C (8) -C (1A)	106.7 (2)
C (1B) -C (8) -C (5B)	113.1 (17)
C (7) -C (8) -C (5B)	107.9 (6)
C (3B) -C (8) -C (5B)	106.8 (15)
C (3A) -C (8) -C (5B)	58.0 (10)
C (5A) -C (8) -C (5B)	56.8 (10)
C (1A) -C (8) -C (5B)	141.7 (6)
C (10) -C (9) -C (2B)	114.5 (7)
C (10) -C (9) -C (4A)	110.67 (16)
C (2B) -C (9) -C (4A)	134.8 (7)
C (10) -C (9) -C (6A)	109.97 (16)
C (2B) -C (9) -C (6A)	55.2 (13)
C (4A) -C (9) -C (6A)	110.3 (2)
C (10) -C (9) -C (2A)	109.79 (16)
C (2B) -C (9) -C (2A)	54.0 (13)
C (4A) -C (9) -C (2A)	108.3 (2)
C (6A) -C (9) -C (2A)	107.8 (2)
C (10) -C (9) -C (4B)	113.5 (6)
C (2B) -C (9) -C (4B)	104.5 (15)
C (4A) -C (9) -C (4B)	53.5 (11)
C (6A) -C (9) -C (4B)	136.5 (6)
C (2A) -C (9) -C (4B)	56.8 (11)
C (10) -C (9) -C (6B)	111.2 (5)
C (2B) -C (9) -C (6B)	108.3 (14)
C (4A) -C (9) -C (6B)	54.7 (10)
C (6A) -C (9) -C (6B)	58.8 (10)
C (2A) -C (9) -C (6B)	139.0 (5)
C (4B) -C (9) -C (6B)	104.1 (13)
C (11) -C (10) -C (9)	178.4 (2)

C (10) -C (11) -C (11) #1	179.4 (2)
C (2A) -C (1A) -C (8)	110.93 (19)
C (2A) -C (1A) -H (1A1)	109.5
C (8) -C (1A) -H (1A1)	109.5
C (2A) -C (1A) -H (1A2)	109.5
C (8) -C (1A) -H (1A2)	109.5
H (1A1) -C (1A) -H (1A2)	108.0
C (1A) -C (2A) -C (9)	109.73 (19)
C (1A) -C (2A) -H (2A1)	109.7
C (9) -C (2A) -H (2A1)	109.7
C (1A) -C (2A) -H (2A2)	109.7
C (9) -C (2A) -H (2A2)	109.7
H (2A1) -C (2A) -H (2A2)	108.2
C (8) -C (3A) -C (4A)	111.24 (19)
C (8) -C (3A) -H (3A1)	109.4
C (4A) -C (3A) -H (3A1)	109.4
C (8) -C (3A) -H (3A2)	109.4
C (4A) -C (3A) -H (3A2)	109.4
H (3A1) -C (3A) -H (3A2)	108.0
C (9) -C (4A) -C (3A)	109.89 (19)
C (9) -C (4A) -H (4A1)	109.7
C (3A) -C (4A) -H (4A1)	109.7
C (9) -C (4A) -H (4A2)	109.7
C (3A) -C (4A) -H (4A2)	109.7
H (4A1) -C (4A) -H (4A2)	108.2
C (8) -C (5A) -C (6A)	110.68 (19)
C (8) -C (5A) -H (5A1)	109.5
C (6A) -C (5A) -H (5A1)	109.5
C (8) -C (5A) -H (5A2)	109.5
C (6A) -C (5A) -H (5A2)	109.5
H (5A1) -C (5A) -H (5A2)	108.1
C (9) -C (6A) -C (5A)	110.39 (19)
C (9) -C (6A) -H (6A1)	109.6
C (5A) -C (6A) -H (6A1)	109.6
C (9) -C (6A) -H (6A2)	109.6
C (5A) -C (6A) -H (6A2)	109.6
H (6A1) -C (6A) -H (6A2)	108.1
C (8) -C (1B) -C (2B)	110.8 (15)
C (8) -C (1B) -H (1B1)	109.5
C (2B) -C (1B) -H (1B1)	109.5
C (8) -C (1B) -H (1B2)	109.5
C (2B) -C (1B) -H (1B2)	109.5
H (1B1) -C (1B) -H (1B2)	108.1
C (9) -C (2B) -C (1B)	112.0 (15)
C (9) -C (2B) -H (2B1)	109.2
C (1B) -C (2B) -H (2B1)	109.2
C (9) -C (2B) -H (2B2)	109.2
C (1B) -C (2B) -H (2B2)	109.2
H (2B1) -C (2B) -H (2B2)	107.9
C (8) -C (3B) -C (4B)	106.4 (14)
C (8) -C (3B) -H (3B1)	110.5
C (4B) -C (3B) -H (3B1)	110.5
C (8) -C (3B) -H (3B2)	110.5
C (4B) -C (3B) -H (3B2)	110.5
H (3B1) -C (3B) -H (3B2)	108.6
C (3B) -C (4B) -C (9)	113.0 (14)
C (3B) -C (4B) -H (4B1)	109.0
C (9) -C (4B) -H (4B1)	109.0
C (3B) -C (4B) -H (4B2)	109.0
C (9) -C (4B) -H (4B2)	109.0
H (4B1) -C (4B) -H (4B2)	107.8

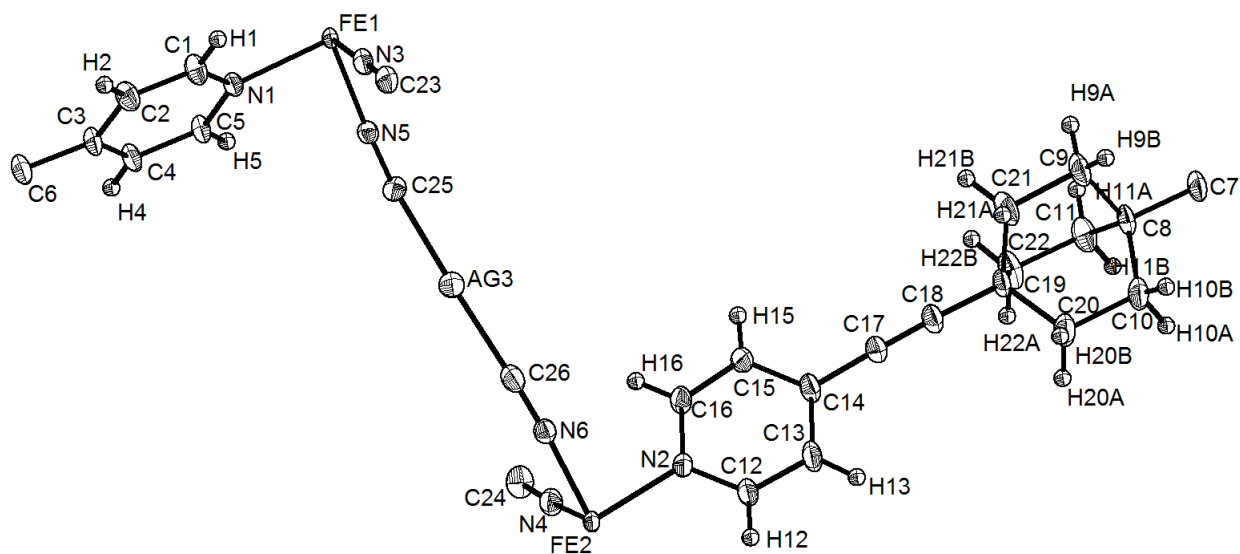
C (6B) -C (5B) -C (8)	105.6 (13)
C (6B) -C (5B) -H (5B1)	110.6
C (8) -C (5B) -H (5B1)	110.6
C (6B) -C (5B) -H (5B2)	110.6
C (8) -C (5B) -H (5B2)	110.6
H (5B1) -C (5B) -H (5B2)	108.7
C (5B) -C (6B) -C (9)	112.2 (12)
C (5B) -C (6B) -H (6B1)	109.2
C (9) -C (6B) -H (6B1)	109.2
C (5B) -C (6B) -H (6B2)	109.2
C (9) -C (6B) -H (6B2)	109.2
H (6B1) -C (6B) -H (6B2)	107.9

Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for sample **53**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N (1)	0.0814 (15)	0.1049 (18)	0.0469 (12)	0.0027 (11)	-0.0282 (10)	0.0083 (13)
C (1)	0.0899 (19)	0.114 (2)	0.0314 (12)	-0.0011 (12)	-0.0111 (12)	0.0021 (16)
C (2)	0.0630 (14)	0.0892 (17)	0.0383 (11)	-0.0016 (11)	-0.0088 (10)	0.0066 (12)
C (3)	0.0603 (14)	0.0942 (18)	0.0448 (12)	-0.0126 (12)	-0.0114 (10)	0.0022 (13)
C (4)	0.0641 (15)	0.103 (2)	0.0714 (17)	-0.0112 (15)	-0.0265 (13)	0.0171 (14)
C (5)	0.0531 (12)	0.0618 (13)	0.0327 (10)	0.0032 (9)	-0.0134 (8)	-0.0096 (10)
C (6)	0.0544 (12)	0.0772 (16)	0.0381 (11)	0.0034 (10)	-0.0127 (9)	-0.0082 (10)
C (7)	0.0548 (12)	0.0742 (15)	0.0356 (11)	0.0010 (10)	-0.0132 (9)	-0.0031 (10)
C (8)	0.0459 (10)	0.0589 (12)	0.0288 (9)	0.0011 (9)	-0.0133 (8)	0.0008 (9)
C (9)	0.0426 (10)	0.0514 (11)	0.0279 (8)	0.0003 (8)	-0.0130 (7)	0.0023 (9)
C (10)	0.0478 (11)	0.0515 (12)	0.0346 (10)	-0.0014 (8)	-0.0104 (8)	0.0012 (9)
C (11)	0.0509 (11)	0.0510 (11)	0.0357 (10)	-0.0010 (9)	-0.0132 (8)	0.0006 (9)
C (1A)	0.0434 (13)	0.110 (2)	0.0391 (13)	0.0042 (15)	-0.0107 (10)	-0.0011 (15)
C (2A)	0.0495 (14)	0.096 (2)	0.0348 (12)	0.0017 (14)	-0.0073 (10)	0.0000 (15)
C (3A)	0.082 (2)	0.088 (2)	0.0446 (15)	-0.0246 (14)	-0.0235 (14)	0.0290 (18)
C (4A)	0.087 (2)	0.0780 (19)	0.0482 (15)	-0.0210 (14)	-0.0286 (15)	0.0369 (17)
C (5A)	0.081 (2)	0.0765 (19)	0.0457 (14)	0.0197 (13)	-0.0268 (14)	-0.0248 (16)
C (6A)	0.0787 (19)	0.0748 (19)	0.0468 (15)	0.0163 (13)	-0.0262 (14)	-0.0303 (16)
C (1B)	0.10 (2)	0.11 (2)	0.058 (14)	-0.001 (15)	-0.055 (14)	0.036 (18)
C (2B)	0.105 (18)	0.095 (17)	0.046 (11)	-0.016 (12)	-0.037 (12)	0.041 (15)
C (3B)	0.094 (16)	0.111 (18)	0.029 (9)	0.014 (10)	-0.038 (10)	-0.028 (14)
C (4B)	0.070 (14)	0.13 (2)	0.039 (10)	0.025 (12)	-0.031 (10)	-0.047 (14)
C (5B)	0.050 (11)	0.16 (2)	0.029 (9)	0.023 (11)	-0.020 (8)	-0.022 (13)
C (6B)	0.034 (8)	0.15 (2)	0.021 (7)	0.004 (10)	-0.009 (6)	-0.005 (11)

Résolution structural du complexe compartimenté Fe(II)][13][Ag(CN)₂]⁻]₂

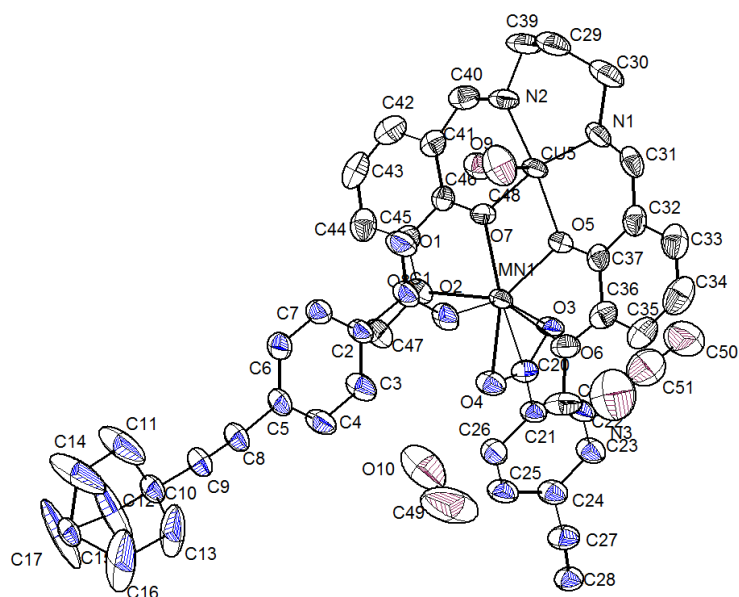
MC-14



Empirical formula	C ₂₆ H ₂₀ Ag Fe ₂ N ₆
Formula weight	688.07
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 1 2 1
Unit cell dimensions	a = 15.1498(8) Å α = 90.000(6)°. b = 12.2007(3) Å β = 116.000(6)°. c = 16.5605(18) Å γ = 90.000(5)°.
Volume	2751.2(3) Å ³
Z	4
Calculated density	2.076 mg/m ³
Absorption coefficient	2.442 mm ⁻¹
F(000)	1690
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.2 mm
Theta range for data collection	2.24 to 38.03°.

Limiting indices	-26<=h<=24, -18<=k<=20, -23<=l<=28
Reflections collected / unique	35723 / 13138 [R(int) = 0.0415]
Completeness to theta = 38.03	95.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13138 / 1 / 312
Goodness-of-fit on F ²	1.212
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.1080
R indices (all data)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1259
Absolute structure parameter	0.44 (5)
Largest diff. peak and hole	2.650 and -2.386 e.A ⁻³

Résolution structural du complexe compartimenté [32'] [LCu(II)Mn(II)]
MC-15



Empirical formula	C ₄₉ H ₅₃ Cu Mn N ₃ O ₁₀	
Formula weight	961.24	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	P 1 2 ₁ /c 1	
Unit cell dimensions	a = 9.381(5) Å	α = 90.000(2)°.
	b = 15.155(6) Å	β = 94.679(5)°.
	c = 31.786(4) Å	γ = 90.000(3)°.
Volume	4504(3) Å ³	
Z	2	
Calculated density	1.389 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.632 mm ⁻¹	
F(000)	1962	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.18 to 27.52 deg.	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 16, -41 ≤ l ≤ 41	

Reflections collected / unique	54207 / 10315 [R(int) = 0.2765]
Completeness to theta = 27.52	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10315 / 0 / 595
Goodness-of-fit on F ²	1.295
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0900, wR2 = 0.2261
R indices (all data)	R1 = 0.1299, wR2 = 0.2580
Largest diff. peak and hole	0.831 and -1.047 e.A ⁻³

Abréviations

Chapitre 1., *Partie A*

BCO : Bicyclo[2,2,2]octane

E_a : Energie d'activation

MC : Moteur cristallin

MOF : Metal Organic Framework

PCP : Polymère de Coordination Poreux

PPS : *p*-phénylènesilica

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMN CP/MAS : RMN réalisée avec une rotation à angle magique et avec une polarisation croisée CP/MAS

trt : groupe trityle ou triarylméthyle

^tBu : groupe *tert*-butyle

UCLA: Université de Californie, Los Angeles

Chapitre 1., *Partie B*

ANSER : Argonne-Northwestern Solar Energy Research

DEG: Diéthylène glycol

DME : 1,2-diméthoxyéthane

DMSO : Diméthylsulfoxyde

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

IE: Impact électronique (spectrométrie de Masse)

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Ms : groupe Mésyle

Rdt: Rendement

SEC : Chromatographie d'Exclusion Stérique

S_N^2 : Substitution nucléophile d'ordre 2

THF : Tétrahydrofurane

TIPS : Groupe protecteur silylé triisopropylsilyl

TMS : Triméthylsilyl

Ts : Groupe tosyle

TTF : Tétrathiafulvalène

Chapitre 2., Partie A

3-AP : 3-aminophénol

BEDT-TTF : Bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène

DIA : Diiodoacétylène

o-DM-TTF : 1,2-diméthyltétrathiafulvalène

EDT-TTF : Ethylènedithio-tétrathiafulvalène

NIS : N-iodosuccinimide

p-BIB : *p*-bis(iodo-éthynyl)benzène

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

vdW : Interactions de van der Waals

Chapitre 2., Partie B

CCM : Chromatographie sur couche mince

CN : Groupe cyano (C≡N)

dppp : *Bis(diphénylphosphino)propane*

IRMOF : Isorecticular MOF, Metal Organic Framework Isoréculaire

LED : Diode électroluminescente

LIESST : Light-Induced Excited Spin State Trapping

MOCN : Réseaux de coordination métal-organiques

ONL : Optique non-linéaire

Oh : Octaédrique

Tf : Groupe triflate

Ph : phényle

Py : Pyridine

Pz : Pyrazine

RX : Rayons X

SCO : Spin cross-over

SCO-PCP : polymère de coordination poreux à transition de spin

Chapitre 3.

SHG : Second Harmonic Generation

Autres

ACN : Acétonitrile

CB : Chlorobenzène

CSD : Cambridge Structural Database

DMF : Diméthylformamide

T.A : Température Ambiante