



HAL
open science

Synthèse et propriétés de clips moléculaires électroactifs pour la reconnaissance supramoléculaire de molécules neutres

Marie Hardouin-Lerouge

► **To cite this version:**

Marie Hardouin-Lerouge. Synthèse et propriétés de clips moléculaires électroactifs pour la reconnaissance supramoléculaire de molécules neutres. Chimie organique. Université d'Angers, 2011. Français. NNT: . tel-00979103

HAL Id: tel-00979103

<https://theses.hal.science/tel-00979103>

Submitted on 15 Apr 2014

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.

Synthèse et propriétés de clips moléculaires électroactifs pour la reconnaissance supramoléculaire de molécules neutres

Thèse de doctorat
Spécialité : Chimie organique
Ecole doctorale 3MPL

Présentée et soutenue publiquement le 4 Novembre 2011
à la Faculté des Sciences
d'ANGERS

par Marie Hardouin-Lerouge

Devant le jury ci-dessous :

Nathan McClenaghan	<i>Rapporteur</i>	Chargé de Recherche CNRS à l'Université de Bordeaux 1
Gwénaél Rapenne	<i>Rapporteur</i>	Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse
Concepció Rovira	<i>Examineur</i>	Directeur de recherche à l'ICMAB de Barcelone
Dominique Lorcy	<i>Examineur</i>	Professeur à l'Université de Rennes 1
Patrick Batail	<i>Examineur</i>	Directeur de Recherche CNRS à l'Université d'Angers
Marc Sallé	<i>Examineur</i>	Professeur à l'Université d'Angers
Piétrick Hudhomme	<i>Directeur de thèse</i>	Professeur à l'Université d'Angers

A la mémoire de mon oncle Jean-Mary

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Piérick Hudhomme, mon directeur de thèse, pour son enthousiasme et son soutien durant mes trois années de thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissante de la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Merci pour tout !

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres de mon jury de thèse : M. Nathan McClenaghan et M. Gwénaél Rapenne qui ont accepté d'être rapporteurs et de juger ce travail, Mme Dominique Lorcy et Mme Concepció Rovira d'avoir pris part à ce jury. De même, mes remerciements vont à M. Patrick Batail pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire MOLTECH Anjou et d'avoir accepté, lui aussi, de faire parti de ce jury. Enfin, un grand merci à Marc Sallé, mon directeur de groupe, de m'avoir accompagnée durant ces trois dernières années.

Je n'oublie pas l'ensemble des membres du laboratoire pour la bonne ambiance quotidienne qui y règne et qui a largement contribué à l'aboutissement de cette thèse. En particulier : Magali Allain pour la résolution des structures cristallographiques, Nadège Blon, Marie Lagrée et Ingrid Freuze pour la réalisation des spectres de masse, Valérie Bonnin et Cécile Mézière pour les analyses élémentaires, Benjamin Siegler pour les études RMN 2D et enfin Stéphane Chesné pour la réalisation de tubes scellés et pour son aide permanente au laboratoire.

Un grand merci à Lionel Sanguinet, Claude Niebel, Aurel Diacon qui ont partagé mon quotidien en étant soit voisin soit colocataire de bureau. Merci à tous pour votre gentillesse et votre disponibilité.

Ces trois années de thèse ont été très agréables grâce à la bonne ambiance entre doctorants et post-doctorants. Nous avons vécu d'excellents moments. Une pensée toute particulière pour Nicolas Leblanc avec qui j'ai partagé toutes mes années de fac et surtout ces trois dernières années de thèse. Elles resteront à jamais gravées dans ma mémoire. Merci Nico pour ta gentillesse, ta bonne humeur et tes blagues. Mon compagnon de thèse va me manquer en post-doc... Je tiens à remercier également Emilie, Charlotte, Anne-Lise et Christelle pour les bons moments passés ensemble. Merci aussi à Théo, Ghislain, Cyprien, le groupe des « bleus »

(Antoine, Séb et Thomas) et enfin les nouveaux arrivants : Victorien, Pierre-Yves, Chadi et Estelle.

Je ne peux oublier Maïténa Oçafrain et Philippe Blanchard qui m'ont permis de découvrir le monde de la recherche durant mes deux stages de master. Merci pour votre aide précieuse. Enfin, merci aux membres du groupe SOMaF au sein duquel la bonne humeur est toujours au rendez-vous : particulièrement à Stéphanie Legoupy qui m'a bien soutenue durant ma dernière année de thèse et à Sébastien Goeb pour sa disponibilité.

Je remercie vivement mes parents qui ont contribué à leur manière au bon déroulement de ce travail de thèse.

Je finis en remerciant celui qui partage ma vie depuis neuf ans et qui m'apporte soutien et bonheur. Flavien, merci pour ta grande patience tout au long de ces années de thèse.

<i>Remerciements</i>	3
<i>Liste des abréviations</i> :	8
I. Introduction	11
II. Etat de l'art	15
1. Concept de récepteur moléculaire	16
1) Les calixarènes	17
2) Les cyclodextrines.....	18
3) Les cavitands.....	19
4) Les dendrimères	21
5) Les cryptands, cyclophanes et capsules moléculaires.....	22
6) Les rotaxanes.....	24
7) Les clips moléculaires	26
a) Principe du clip moléculaire.....	26
b) Clips moléculaires rigides	29
c) Clips incorporant une plate-forme flexible.....	36
2. Objectifs du projet	40
1) Introduction.....	40
2) Clips moléculaires à parois tétrathiafulvalène	41
3) Présentation de notre projet.....	45
3. Conclusion	46
 <i>III. Chapitre 1 : Le motif 7-oxanorbornadiène comme plate-forme pour la synthèse de clips moléculaires</i>	 47
1. Introduction	48
2. Architecture moléculaire des clips	51
3. Synthèse du clip à base 7-oxanorbornadiène	53
1) Synthèse du 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane.....	54
a) Travaux de la littérature	54
b) Travaux réalisés	55
2) Synthèse de la dyade TTF-Benzoquinone ⁶²	58
3) Etude de la synthèse de clips moléculaires à base 7-oxanorbornadiène.....	61
a) Résultats expérimentaux	61
b) Justification théorique des résultats.....	63
c) Justification expérimentale des résultats	68

4.	Conclusion	69
<i>IV. Chapitre 2 : Clips à base Glycolurile.....</i>		<i>71</i>
1.	Introduction.....	72
2.	Synthèse et propriétés des bases glycolurile-diquinone.....	77
1)	Synthèse des bases glycolurile-diquinone.....	77
2)	Etudes de complexation en solution du composé glycolurile-diquinone.....	81
a)	Complexation avec l'hydroquinone.....	81
b)	Complexation du cation Cs ⁺	86
c)	Complexation du cation Pb ²⁺	91
d)	Etude des modèles.....	94
3.	Synthèse de clips moléculaires intégrant des bras TTF	96
1)	Synthèse des bras.....	96
2)	Réaction de Diels-Alder pour la synthèse des clips moléculaires.....	98
4.	Etude des clips en solution	101
1)	Etudes d'absorption UV-visible et d'électrochimie en solution	101
2)	Etude de la complexation du fullerène C ₆₀	104
3)	Etude de la complexation d'une molécule plane	112
5.	Conclusion et Perspectives	117
<i>V. Chapitre 3 : Clips à base TTF.....</i>		<i>121</i>
1.	Introduction.....	122
2.	Synthèse des tris et pentakis-TTF.....	127
3.	Complexation du C₆₀ par les pentakis-TTF	132
1)	Complexation avec les Pentakis-TTF 45.....	132
2)	Complexation avec les Pentakis-TTF 44.....	133
4.	Etudes de modèles TTF	136
5.	Conclusion et perspectives	137
<i>VI. Conclusion.....</i>		<i>139</i>
<i>VII. Partie Expérimentale.....</i>		<i>145</i>
1.	Spectrométrie	146
2.	Chromatographie	146
3.	Températures de fusion.....	146

4.	Analyses élémentaires.....	147
5.	Voltampérométrie cyclique	147
6.	Cristallographie	148
7.	Outils pour les études de complexation	148
1)	La voltampérométrie cyclique	148
2)	La résonance magnétique nucléaire (RMN)	151
3)	Spectroscopie UV-visible	153
<i>VIII.</i>	<i>Liste des références</i>	<i>189</i>
<i>IX.</i>	<i>Annexe Cristallographique :.....</i>	<i>197</i>

Liste des abréviations :

AcOEt	Acétate d'éthyle
ACN	Acétonitrile
ANS	Acide 8-amino-1-NaphtalèneSulfonique
2,6-ANS	2-aminonaphtalène-6-sulfonate
APTS	Acide <i>para</i> -toluène sulfonique
CB	Cucurbituril
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CD	Cyclodextrine
DASP	2-(5-(diméthylamino)naphtalène-1-sulfunamido)-N,N,N-triméthyléthanaminium
DCM	Dichlorométhane
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-DicyanobenzoQuinone
DFT	Density Functional Theory
DHNA	Acide 1,2-dihydroxy-2-naphtoïque
DMAD	AcétylèneDicarboxylate de DiMéthyle
DMF	N,N'-DiméthylFormamide
DNB	1,4-DiNitroBenzène
ECS	Electrode au Calomel Saturé
E_{ox}	Potentiel d'Oxydation
EP	Ether de Pétrole
E_{réd}	Potentiel de Réduction
HP	HydroxyPropyl
MPTTF	MonoPyrrolo-TétraThiaFulvalène
NBS	N-BromoSuccinimide
NDI	1,4,5,8-Naphtalène-DiImide
NOSbF₆	Hexafluoroantimonate de nitrosonium
PDA	DiAnhydride Pyromellitique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAM	Self Assembly Monolayer
TBAPF₆	tétrabutylammonium hexafluorophosphate
TCNB	1,2,4,5-TétraCyanoBenzène
TCNE	TétraCyanoEthylène

TCNQ	TétraCyanoQuinodiméthane
TCNQ-F₄	Tétrafluro- TétraCyanoQuinodiméthane
TENF	TétraNitroFluorénone
THF	TétraHydroFurane
TNB	Trinitrobenzène
TNF	Trinitofluorénone
TNS	6- <i>p</i> -Toluidinonaphtalène-2-sulfonate
TNT	Trinitrotoluène
TTF	TétraThiaFulvalène
TTF-Q	TéraThiaFulvalène- <i>p</i> -benzoQuinone

Introduction

L'origine de la chimie supramoléculaire remonte à la fin du XIX^{ème} siècle avec le modèle clé-serrure proposé par H.E. Fischer en 1894 pour décrire les interactions enzyme-substrat à travers un phénomène nouveau de reconnaissance entre molécules, et en introduisant les notions d'*affinité* et de *sélectivité*.¹ Mais son avènement date réellement de la fin des années 1960 avec la découverte des composés cycliques naturels, puis la synthèse de cycles capables de complexer sélectivement certains cations métalliques. La molécule réceptrice ou hôte (*host*) présente ainsi une fonction de reconnaissance vis-à-vis du substrat invité (*guest*). La sélectivité mise en évidence pour ces molécules hôtes a immédiatement suscité un grand intérêt pour les chimistes en raison du mimétisme de ces processus avec ceux rencontrés dans les systèmes biologiques. Ainsi, le concept et le terme de chimie supramoléculaire ont été introduits en 1978 par J.-M. Lehn comme « la chimie des assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire ».² Dans son ouvrage « La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives », J.-M. Lehn fait un parallèle entre la chimie et le langage et écrit : « [...] on peut dire que l'atome, la molécule, la supermolécule sont la lettre, le mot et la phrase du langage de la chimie », illustrant ainsi le fait que la supermolécule est le prochain degré de complexité après la molécule.³ La chimie supramoléculaire a ensuite été définitivement reconnue avec le prix Nobel de chimie partagé en 1987 par D. J. Cram,⁴ J.-M. Lehn⁵ et C. Pedersen⁶ pour leurs travaux sur l'élaboration et l'utilisation de molécules exerçant, du fait de leurs structures, des interactions hautement sélectives.

La chimie supramoléculaire est "la chimie au-delà la molécule" dont l'objectif est de mettre en œuvre et de contrôler la liaison intermoléculaire non-covalente. Elle s'intéresse à des entités plus complexes que les molécules elles-mêmes et c'est un domaine éminemment interdisciplinaire situé aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie. La cohésion de ces assemblages supramoléculaires constitués de différentes entités est assurée par des liaisons non covalentes (liaisons de coordination, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals...) à l'instar de ce que l'on observe dans les milieux biologiques. Ces complexes intermoléculaires jouent en particulier un rôle fondamental dans des domaines variés, avec par

¹ E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 2985.

² J.-M. Lehn, *Pure and Applied Chemistry* **1978**, 27, 871.

³ J.-M. Lehn, « La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives » J.-M. Lehn, *De Boeck Université*, **1970**,

⁴ D. J. Cram and J. M. Lehn, *Science*, **1978**, 50, 871.

⁵ B. Dietrich, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 10, (34), 2885-2888; B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage and J. Blanzat, *Tetrahedron*, **1973**, 29, (11), 1629-1645.

⁶ C. J. Pedersen, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, 89, (26), 7017-7036; C. J. Pedersen, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, 27, (8), 1021-1027.

exemple les interactions enzyme-substrat, hormone-récepteur, celles qui régissent la forme de la double hélice de l'ADN (acide désoxyribonucléique) et tous les aspects de la communication cellulaire.

Ainsi les applications actuelles de la chimie supramoléculaire sont nombreuses et diverses dans des domaines tels que :

- la catalyse, avec de nombreuses stratégies pour améliorer les performances catalytiques des systèmes moléculaires. En particulier, la synthèse de ligands supramoléculaires a constitué une percée considérable permettant d'éviter la synthèse de ligands moléculaires de plus en plus sophistiqués dont la synthèse est fastidieuse et coûteuse.

- la médecine, avec l'utilisation de la chimie supramoléculaire pour le développement de nouvelles thérapies médicales grâce à la compréhension des interactions entre le principe actif et le substrat biologique, à travers une meilleure compréhension de l'interaction médicament - site récepteur (clé-serrure). La chimie supramoléculaire est également envisagée à travers l'encapsulation supramoléculaire pour la délivrance ciblée de principes actifs.

- la chimie verte, car la chimie supramoléculaire peut permettre avec la préparation de structures supramoléculaires à l'état solide de réduire le besoin en solvants pendant la production. Un autre développement important réside dans la préparation de senseurs ou capteurs capables de reconnaître des ions (cations ou anions) mais également des molécules neutres (explosifs).

- la chimie des matériaux, avec les processus d'auto-assemblage moléculaires appliqués en particulier au développement de nouveaux matériaux selon une stratégie de synthèse ascendante (bottom-up) sur laquelle est basée la plupart des approches en nanotechnologie.

- la nanoélectronique avec le développement de substrats conducteurs électriques qui pourraient assurer une transmission d'information à l'échelle moléculaire et qui conduira certainement à une révolution dans le domaine de la miniaturisation.

- le stockage d'information, où la chimie supramoléculaire a été employée pour démontrer les possibilités de calcul numérique à l'échelle moléculaire. Ceci a été rendu possible grâce à l'utilisation de commutateurs moléculaires ou portes logiques avec des unités photochromiques et photoisomérisables, ou par mouvement moléculaire.

La chimie supramoléculaire apporte donc des réflexions et de nouvelles pistes de recherche dans des domaines très variés :

- en chimie, notamment pour les phénomènes de transport de molécules ou d'ions, mais aussi pour la catalyse de certaines réactions.
- en nanosciences, avec la création de nouvelles entités chimiques ayant des propriétés électroniques, magnétiques et optiques spécifiques pour de nouvelles méthodes de stockage et de traitement de l'information. Par ailleurs, la création de nanomachines ou machines moléculaires capables de réaliser des tâches mécaniques à l'échelle moléculaire sont tout à fait d'actualité comme futures applications de la chimie supramoléculaire.

Dans ce domaine très vaste de la chimie supramoléculaire, mon travail de thèse a consisté à synthétiser des clips moléculaires comportant des unités électroactives afin de développer un nouveau mode de complexation d'unités neutres basé sur le principe d'interactions électroniques donneur-accepteur. Nous détaillons dans ce manuscrit les différentes stratégies envisagées pour la synthèse de ces pinces portant des unités électroactives à base du donneur d'électron tétrathiafulvalène (TTF) et les résultats obtenus pour la complexation d'espèces électrodéficientes.

Etat de l'art

1. Concept de récepteur moléculaire

De nos jours, la chimie supramoléculaire continue son expansion notamment pour comprendre les processus biologiques, d'auto-assemblage, la reconnaissance moléculaire, la catalyse et pour construire de nouveaux matériaux. Un effort particulier s'est porté sur la synthèse de machines moléculaires ayant pour fonction la reconnaissance de molécules grâce aux interactions hôte-invité, ou capable de générer un mouvement moléculaire contrôlé par un stimulus externe. Dans ce cadre, une grande variété de systèmes a vu le jour ces dernières années faisant varier : la nature de leur fonctionnalité, et donc le stimulus entraînant un changement de conformation, et les éléments de leur charpente dont le rôle est d'assurer le mouvement.

Les stimuli externes, induisant le changement de conformation, peuvent être de différentes natures : variation de pH ou de température, excitation lumineuse, réaction d'oxydoréduction, formation de complexe... La structure de la molécule sera donc modifiée sous l'action d'un de ces stimuli induisant une torsion, une rotation, une translation ou encore une oscillation. Cette modification pourra donc être suivie par diverses techniques telles que les spectroscopies UV-visible, de fluorescence, ou RMN ou les techniques électrochimiques. Enfin, la notion de réversibilité ne doit pas être omise : la molécule, si possible, doit pouvoir être réutilisée plusieurs fois.

La notion de récepteur moléculaire fait donc intervenir deux types de molécules : la molécule hôte comportant la cavité et la molécule invitée (Figure 1).⁷

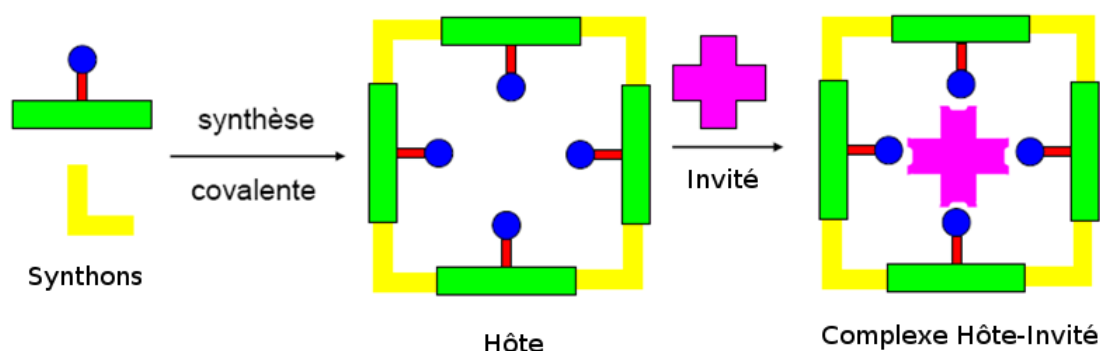


Figure 1- Concept du récepteur moléculaire

⁷ D. J. Cram, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1986**, 25, (12), 1039-1057.

Ainsi, le design de tels systèmes, capables de contrôler un certain degré de mouvement, a suscité un grand intérêt dans le domaine de la recherche. De nombreuses architectures ont été synthétisées ces dernières années. Ces récepteurs moléculaires peuvent être de différente nature incluant comme principales familles :

- des macrocycles pré-organisés tels que les calixarènes, cyclodextrines et cavitands ;
- des éthers-couronnes, cryptands, cyclophanes et capsules supramoléculaires ;
- des rotaxanes ;
- des clips moléculaires.

Ces différentes familles de récepteurs moléculaires seront décrites succinctement et une attention plus particulière sera portée sur les différentes stratégies conduisant à des clips moléculaires qui sont l'objet de notre travail.

Ainsi, quelques exemples, seront commentés pour chaque famille de récepteur, avec comme thématique commune la détection de molécules neutres.

1) Les calixarènes

La famille des calixarènes a connu un vif succès et un important développement.⁸ Ces molécules présentent une cavité pouvant accueillir une espèce invitée, généralement ionique.

Kollár et coll. ont décrit en 2001⁹ les interactions existantes entre un hôte calixarène et une molécule neutre invitée, pesticide dérivé du trifluorotoluène. La détection s'effectue par spectrofluorométrie, le caractère photoluminescent du calixarène étant modifié en présence du pesticide (Figure 2).

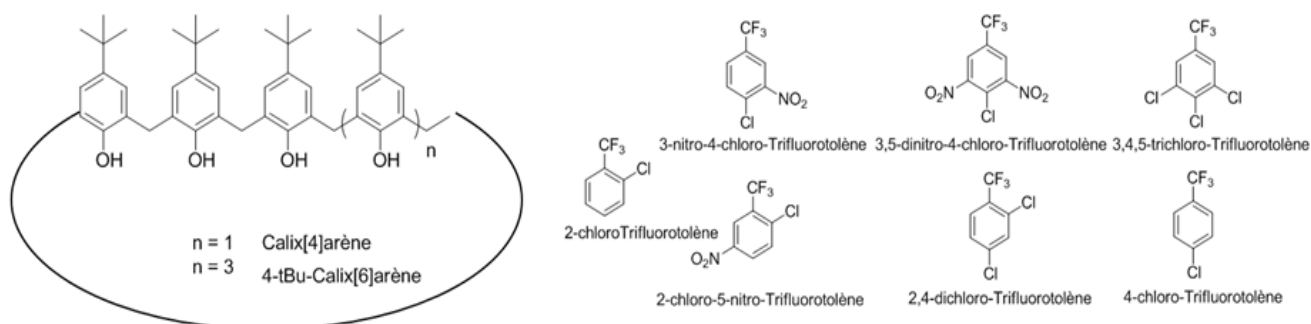


Figure 2- Calixarènes (hôte) et dérivés du trifluorotoluène (invité)

⁸ *Tetrahedron- Numéro hors-série*, **2007**, 63, (44), 10715-10851.

⁹ S. Kunsági-Máté, G. Nagy and L. Kollár, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2001**, 76, (1-3), 545-550.

La reconnaissance chirale est un phénomène essentiel dans les systèmes biologiques.¹⁰ Dans ce type de processus, les groupes fonctionnels du récepteur moléculaire forment préférentiellement un complexe avec un seul des énantiomères par interaction non-covalente type liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques ou hydrophobes. Dans ce contexte, Sirit et coll. ont récemment préparé des systèmes à base calixarène permettant la reconnaissance de molécules neutres chirales grâce aux bras du clip qui portent la chiralité.¹¹ (Figure 3).

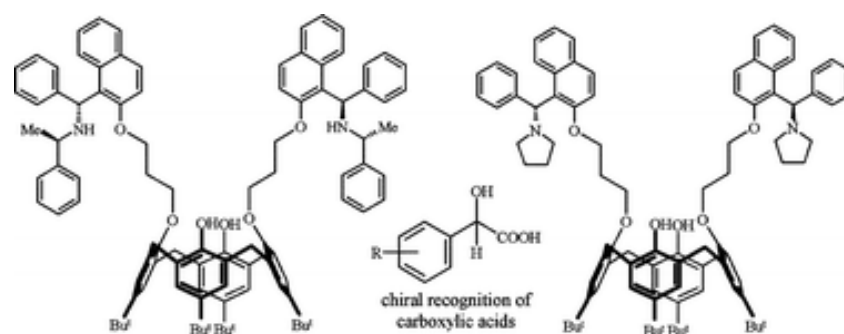


Figure 3- Calixarènes développés par Sirit et coll.

2) Les cyclodextrines

Les cyclodextrines (oligosaccharides cycliques) ont été utilisées comme récepteurs moléculaires d'ions ou de molécules neutres. Ce sont des hôtes communément reconnus pour leur solubilité dans l'eau et pour la grande diversité de taille qu'offre leur cavité d'où le nom de « bucket » moléculaire qui signifie « seau ». Par exemple, Wagner et coll. ont montré que la complexation de l'acide 8-amino-1-naphthalènesulfonique (ANS) par l'HydroxyPropyl- β -Cyclodextrine (HP- β -CD) se traduisait par une augmentation de la fluorescence de l'ANS dans l'eau (Figure 4).¹² En effet, en milieu très polaire, le dérivé du naphthalène possède une faible fluorescence. Par contre, une fois complexée au sein de la cavité de la cyclodextrine, la molécule se trouve localement dans un milieu apolaire et la fluorescence est alors amplifiée.

¹⁰ J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, 27, (1), 89-112.

¹¹ M. Durmaz, M. Yilmaz and A. Sirit, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2011**, 9, (2), 571-580.

¹² B. D. Wagner, P. J. MacDonald, M. Wagner and A. B. Thomas, *Journal of Chemical Education*, **2000**, 77, (2), 178.

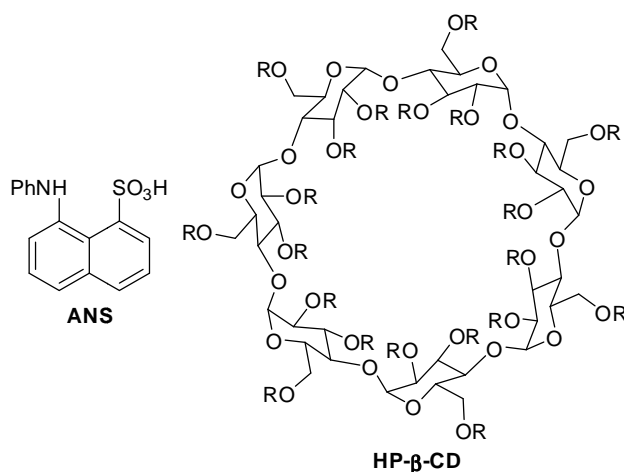


Figure 4- Structures chimiques des molécules ANS (invitée) et HP-β-CD (hôte)

Comme autre exemple, le groupe d'Otto¹³ a récemment montré qu'en présence d'un [3]caténane, obtenu par oxydation d'un dérivé dithiol-azobenzène, deux β-cyclodextrines peuvent être bloquées à l'intérieur d'un macrocycle qui se forme lors de la complexation (Figure 5).

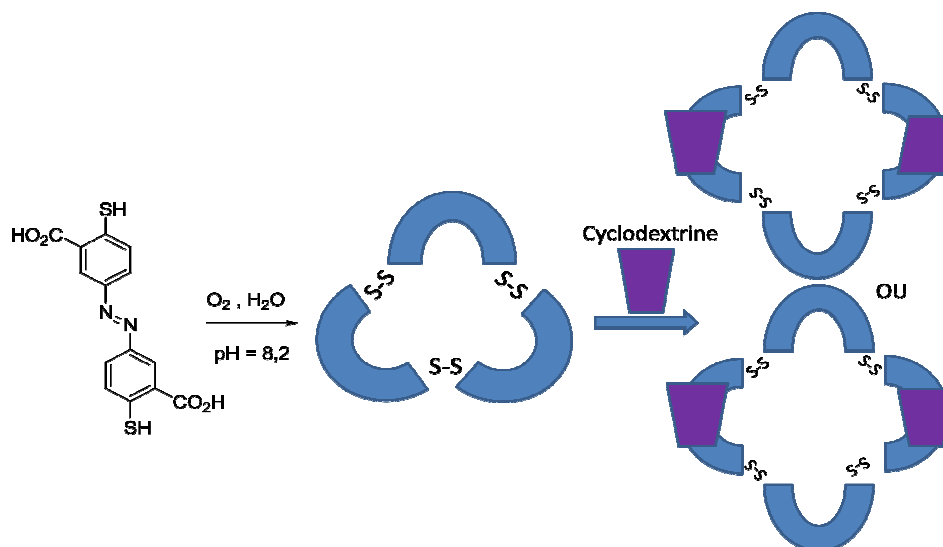


Figure 5- Représentation schématique du système [3]-caténane - β-cyclodextrine

3) Les cavitands

En 1905, un composé inconnu était obtenu en faisant réagir l'urée avec le glyoxal et le formaldéhyde par un procédé « one pot ». Reconnu pour sa grande stabilité vis-à-vis des réactifs fortement acides ou basiques ainsi que pour sa faculté à former des complexes cristallins avec une grande variété de sels métalliques, sa structure ne sera résolue que 75 ans

¹³ R. A. R. Hunt and S. Otto, *Chemical Communications*, **2011**, 47, (3), 847-858.

plus tard. En 1981, le macrocycle CB[6] sera nommé cucurbiturile en raison de sa ressemblance avec la plus connue des cucurbitacées : le potiron.¹⁴

Il s'agit d'un macrocycle comportant plusieurs unités glycolurile, chacune étant jointe à l'autre par deux groupements méthylènes. Ces composés, de la famille des cavitands, intéressent particulièrement les chimistes en raison d'une forte sélectivité pour la reconnaissance supramoléculaire de molécules au sein de la cavité (Figure 6).

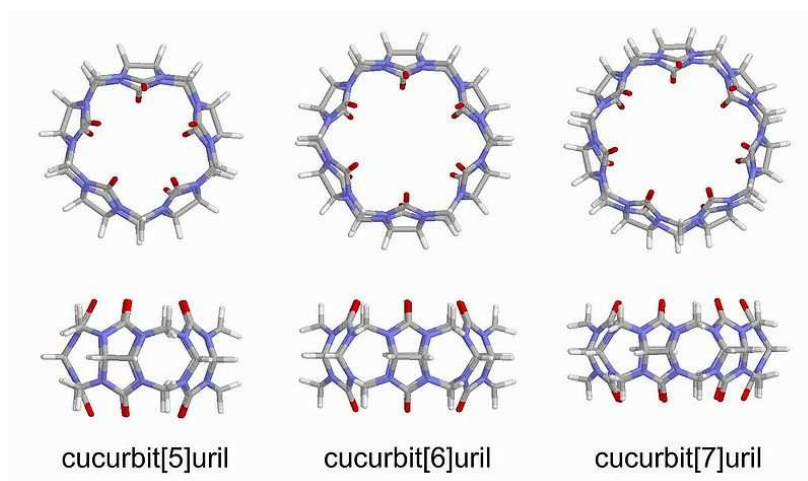


Figure 6- Différents types de cucurbiturile

Comme exemple d'application, Wagner et coll. ont décrit des « lanternes moléculaires » où la molécule-sonde, le 2-aminonaphthalène-6-sulfonate (2,6-ANS), voit sa fluorescence en milieu aqueux fortement augmentée en présence de cucurbit[6]uril résultant de la formation du complexe 2,6-ANS@CB[6] ($K_a = 52$) (Figure 7).¹⁵ En effet, l'inclusion du groupement phényle entraîne une perte de sa mobilité rotationnelle par rapport au fluorophore.

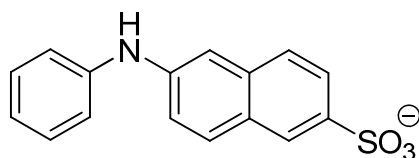


Figure 7- Représentation chimique du 2,6-ANS

¹⁴ W. A. Freeman, W. L. Mock and N. Y. Shih, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, *103*, (24), 7367-7368; W. L. Mock and N. Y. Shih, *The Journal of Organic Chemistry*, **1986**, *51*, (23), 4440-4446; J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti and L. Isaacs, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, (31), 4844-4870.

¹⁵ B. D. Wagner, S. J. Fitzpatrick, M. A. Gill, A. I. MacRae and N. Stojanovic, *Canadian Journal of Chemistry*, **2001**, *79*, (7), 1101-1104.

Leurs forme, solubilité et fonctions chimiques confèrent donc aux cucurbiturils un rôle central dans les systèmes auto-assemblés, les nanotechnologies et les processus de reconnaissance moléculaire. Récemment, des machines moléculaires contenant des unités cucurbit[n]uril ont été réalisées avec les bis-nor-seco-CB[6] comme nouveaux récepteurs où le pont méthylène laisse place à une future fonctionnalisation (Figure 8).¹⁶

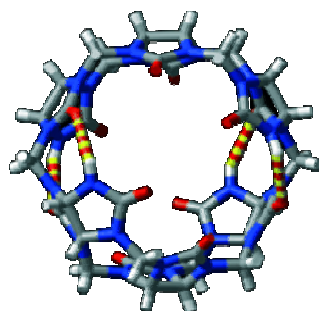


Figure 8- Bis-nor-seco-cucurbit[6]uril

4) Les dendrimères

Les dendrimères (du grec « *dendron* » signifiant arbre) peuvent être engagés dans des interactions hôte-invité.

En 2002, un dendrimère comportant un viologène en son cœur a été synthétisé afin de complexer un cucurbit[7]uril dans le groupe de Kaifer.¹⁷ Des travaux sur les interactions existantes entre le cucurbituril et le viologène ont été réalisés par ailleurs dans le groupe de Kim (Figure 9)¹⁸.

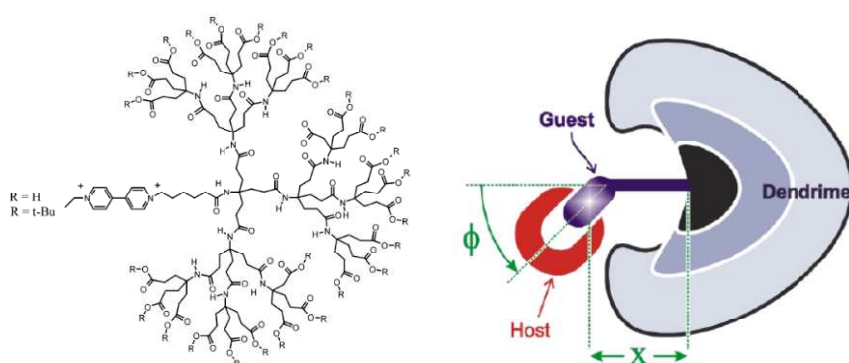


Figure 9- Dendrimer porteur d'un viologène complexé par un cucurbituril

¹⁶ W.-H. Huang, P. Y. Zavalij and L. Isaacs, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, (39), 7425-7427.

¹⁷ W. Ong and A. E. Kaifer, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, 42, (19), 2164-2167.

¹⁸ W. S. Jeon, K. Moon, S. H. Park, H. Chun, Y. H. Ko, J. Y. Lee, E. S. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, M. V. Rekharsky, V. Sindelar, D. Sobransingh, Y. Inoue, A. E. Kaifer and K. Kim, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, (37), 12984-12989.

Les dendrimères peuvent également être fonctionnalisés sur leur couronne externe et être donc porteurs de plusieurs sites de complexation. Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par le groupe de Kaifer¹⁹ avec des structures comportant de 4 à 16 ferrocènes à leur périphérie. Ces sites sont alors susceptibles de complexer des cyclodextrines.

5) Les cryptands, cyclophanes et capsules moléculaires

Les cryptands constituent une famille de systèmes polycycliques, équivalents tridimensionnels aux éthers-couronnes, où les substrats sont piégés dans une « crypte ». Des exemples récents ont été publiés par le groupe de Huang en 2010.²⁰ Il s'agit de cryptands capables de complexer des molécules dérivées du paraquat (Figure 10).

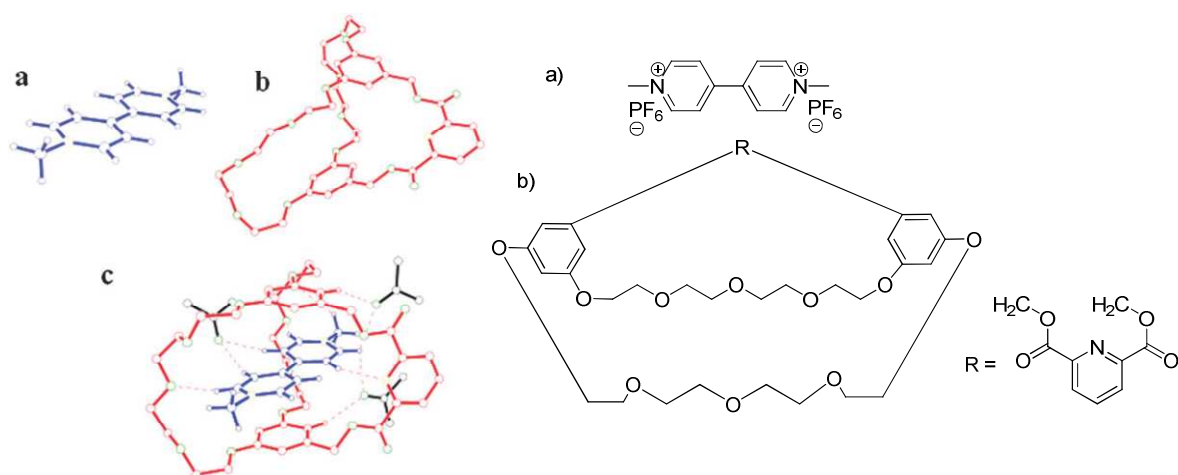


Figure 10- (à gauche) Structures RX du (a) paraquat, (b) cryptand et (c) complexe formé. (à droite) Formules des molécules a et b

Les cyclophanes sont constitués d'unités aromatiques et de chaînes aliphatiques qui forment des structures en forme de cage. Uchiyama et Hayashida²¹ ont développé un nouvel édifice comportant à la fois des cyclophanes et des résorcinarènes afin d'obtenir une structure comportant plusieurs sites de complexation. L'habilité à complexer des molécules fluorescentes telles que le 6-*p*-toluidinonaphthalène-2-sulfonate (TNS), le 2,6-ANS ou encore le 2-(5-(diméthylamino)naphthalène-1-sulfonamido)-*N,N,N*-triméthyléthanaminium (DASP) a été démontrée, la fluorescence de ces composés étant extrêmement sensible à la polarité du microenvironnement dans lequel les molécules se trouvent (Figure 11). Les fluorophores sont de plus protégés d'une extinction dynamique de la fluorescence.

¹⁹ R. Castro, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Morán and A. E. Kaifer, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, (24), 5760-5761.

²⁰ M. Zhang, K. Zhu and F. Huang, *Chemical Communications*, **2010**, *46*, (43), 8131-8141.

²¹ O. Hayashida and M. Uchiyama, *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, *72*, (2), 610-616.

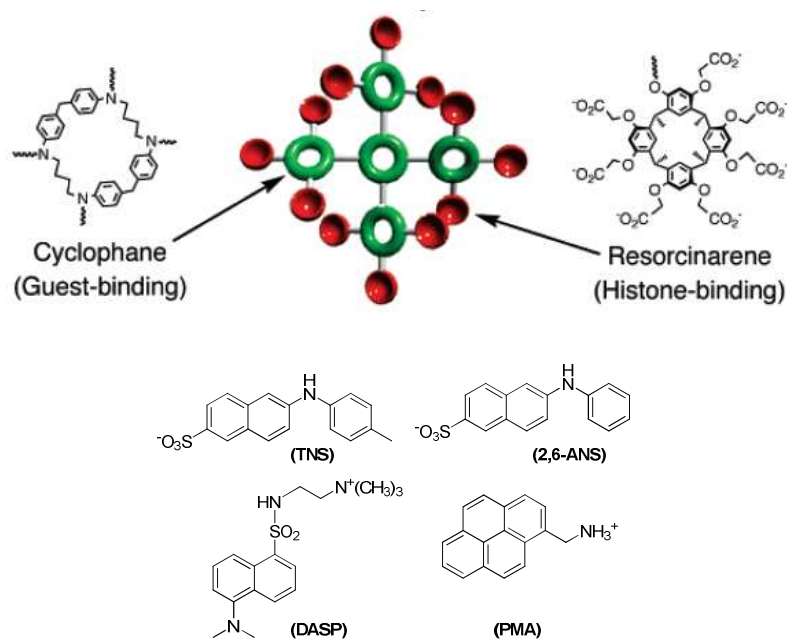


Figure 11- Structure moléculaire du système cyclophanes - résorcinarènes et molécules invitées

Un autre groupe de récepteurs moléculaires, appelés capsules moléculaires, a été développé afin de piéger des invités solides, liquides ou à l'état de gaz. Toute une ingénierie a été mise au point afin de prévoir la surface et le squelette appropriés pour reconnaître la molécule invitée. Un exemple récent de capsule moléculaire décrit par Rebek et coll.²² est constitué d'une architecture auto-assemblée, maintenue par des liaisons hydrogène, comportant quatre unités glycoluriles et deux dérivés des cavitands et qui se forme en présence de la molécule invitée. La capsule présentant une longueur de 24 Å et un volume de 620 Å³, les molécules susceptibles d'être encapsulées sont des alcanes linéaires de C₁₄ au C₁₉, ou d'autres molécules ayant une longueur d'environ 22 Å (Figure 12). Les interactions mises en jeu lors du processus de reconnaissance moléculaire sont de type CH/π principalement. Les études RMN de complexations ont été effectuées dans le mésitylène-d₁₂. Une des principales applications est l'encapsulation de gaz.

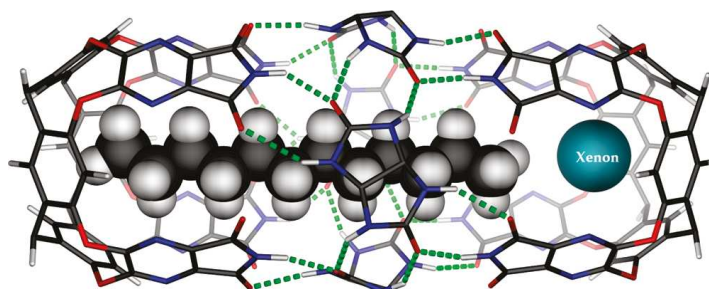


Figure 12- Exemple de capsule moléculaire

²² D. Ajami and J. Rebek, *The Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 74, (17), 6584-6591.

6) Les rotaxanes

Un rotaxane (du latin « rota » signifiant « roue » et du mot axe) est une structure moléculaire constituée de un ou plusieurs macrocycles liés mécaniquement à un édifice moléculaire linéaire (Figure 13). Le macrocycle est susceptible de translater le long de l'axe et est bloqué par des « bouchons » placés aux extrémités de l'axe. Une grande partie de la recherche concernant les rotaxanes est centrée sur la synthèse de machines moléculaires complexes.

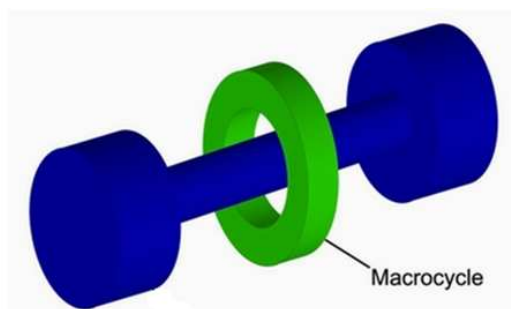


Figure 13- Représentation schématique d'un rotaxane

La recherche de nouvelles techniques pour entraîner le mouvement du macrocycle le long de l'axe, utilisant les propriétés physico-chimiques de la molécule, est un important domaine de recherche. De nombreux groupes ont développé des « switches » moléculaires pour faire bouger le macrocycle entre deux stations positionnées sur l'axe, se basant notamment sur les effets de solvant, les propriétés acido-basique, chimique, électrochimique ou de photochimique.

Bien que les « switches » électrochimiques ou photosensibles soient les plus utilisés pour engendrer un mouvement du macrocycle et donc être utilisés comme détecteurs, les « switches » liés à une modification de la nature du solvant ont montré qu'ils pouvaient être très efficaces pour la préparation de détecteurs de solvants.

Le groupe de Stoddart a décrit en 2003 le comportement d'un rotaxane comportant une « station » TTF et le macrocycle cyclo-bis-paraquat (Figure 14).²³

²³ H.-R. Tseng, S. A. Vignon and J. F. Stoddart, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, 42, (13), 1491-1495.

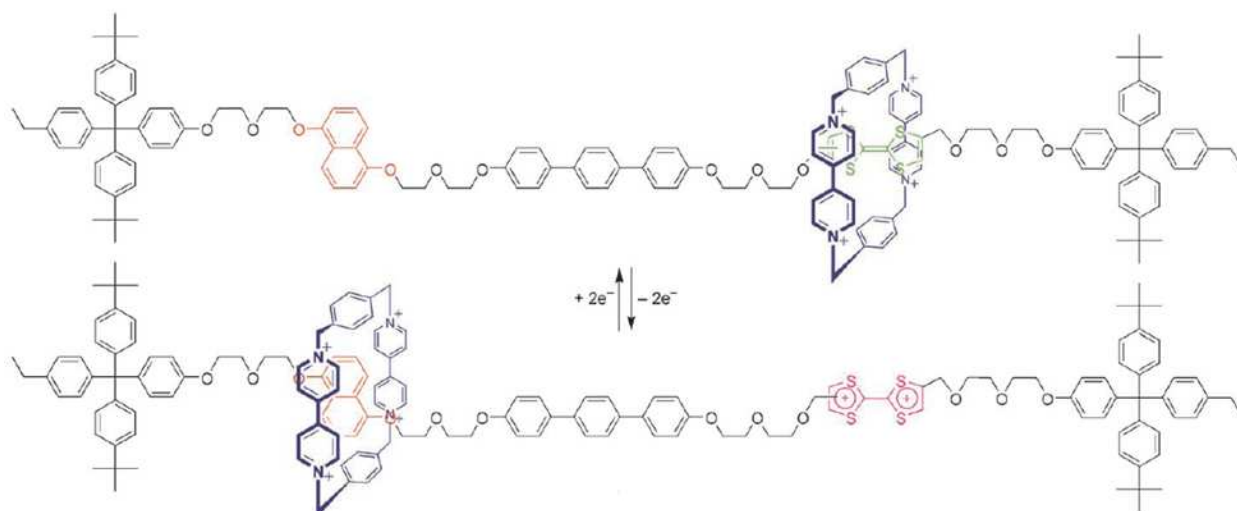


Figure 14- Rotaxane synthétisé par le groupe de Stoddart

Le macrocycle est mis en mouvement grâce aux différents états d'oxydation du motif TTF : à l'état neutre le macrocycle se place sur le TTF (en vert), à l'état de dication, le macrocycle se place sur le motif dialcynaphthalène (en rouge), (Figure 15).

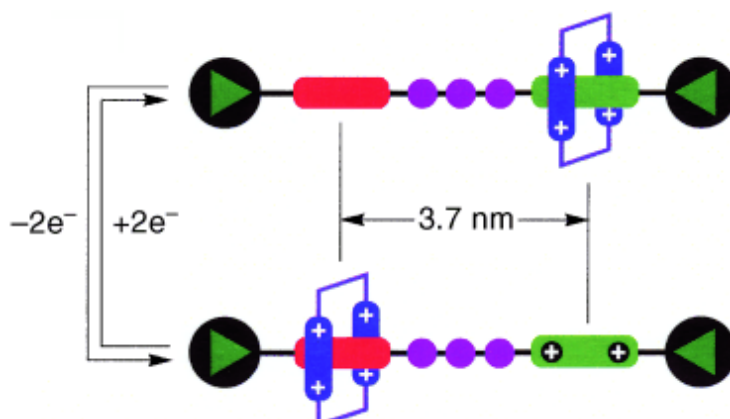


Figure 15- Principe du fonctionnement du rotaxane décrit par Stoddart

Un autre exemple de rotaxane, pour lequel le C_{60} joue le rôle de « bouchon », et dont le mouvement est engendré par une différence de solvant, est donné ci-dessous (Figure 16).²⁴ Ainsi, dans un solvant qui ne perturbe pas les liaisons hydrogène ($CDCl_3$), le macrocycle réside sur la partie Gly-Gly car il y a reconnaissance supramoléculaire grâce aux liaisons hydrogène. A l'inverse, dans un solvant qui interfère avec les liaisons hydrogène ($DMSO-d_6$), le macrocycle se positionne sur la chaîne alkyle.

²⁴ A. Mateo-Alonso, G. Fioravanti, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. C. Jagesar, A. M. Brouwer and M. Prato, *Organic Letters*, **2006**, 8, (22), 5173-5176.

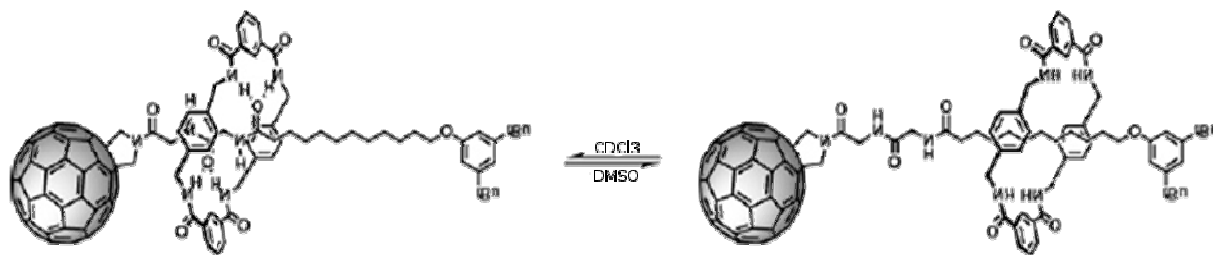


Figure 16- Exemple de rotaxane

7) Les clips moléculaires

Nous présentons ici le principe et les exemples les plus illustratifs de clips moléculaires susceptibles de complexer des molécules neutres. Un état de l'art plus détaillé est décrit dans deux revues récentes, l'une réalisée par A. Petitjean²⁵ et l'autre par notre groupe²⁶.

a) Principe du clip moléculaire

Le principe de clip moléculaire a été introduit en 1978 par Whitlock lors de son étude sur des molécules dérivées de la caféine (Figure 17).²⁷ Ainsi, cette molécule pouvait être assimilée à une pince à deux doigts pouvant complexer en solution une molécule neutre aromatique, type acide 1,3-dihydroxy-2-naphtoïque (DHNA) ($K_a = 10^4$, mélange biphasique: dichloroéthylène et une solution tampon de phosphate de potassium à pH neutre).

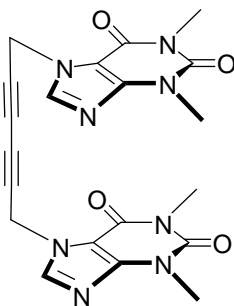


Figure 17- Premier clip moléculaire décrit par Chen et Whitlock

Le concept de clip ou pince moléculaire était donc proposé comme décrivant un système comportant deux bras pouvant se placer parallèlement dans une conformation autorisant la reconnaissance supramoléculaire d'une autre molécule.

²⁵ J. Leblond and A. Petitjean, *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, (6), 1043-1051.

²⁶ M. Hardouin-Lerouge, P. Hudhomme and M. Sallé, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, (1), 30-43.

²⁷ C. W. Chen and H. W. Whitlock, *Journal of the American Chemical Society*, **1978**, *100*, (15), 4921-4922.

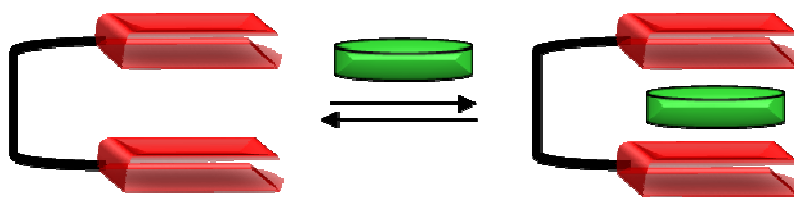


Figure 18- Principe de reconnaissance supramoléculaire pour un clip

Ce principe fut ensuite particulièrement développé par Zimmerman avec des pinces intégrant des unités acridines.²⁸ Des critères ont alors été établis pour définir les clips moléculaires. Le cahier des charges propose ainsi un assemblage devant comporter :

- un espaceur :
 - ✓ permettant l'assemblage moléculaire, qui doit placer les deux parois à une distance de 7 Å idéalement pour l'inclusion de molécules planes. En effet, entre les rayons de van der Waals des atomes du clip et de l'invité et les interactions mises en jeu lors de la complexation, l'hôte doit posséder deux bras distants de 7 Å.
 - ✓ plus ou moins rigide qui doit permettre de placer les deux bras, encore appelés « parois », selon une conformation *syn* ;

- une cavité capable d'interagir de manière non-covalente avec une molécule invitée. Les interactions envisageables sont de type van der Waals, liaison hydrogène, π - π , hydrophobe, coordination métallique ou effet électrostatique.

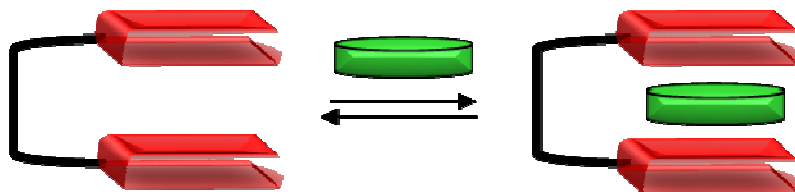
Depuis deux décennies, un grand nombre d'hôtes moléculaires ont été créés, leur architecture variant selon deux paramètres fondamentaux :

- la nature de la pince, laquelle est l'unité active dans le processus de reconnaissance moléculaire ;
- la nature de la plate-forme qui connecte les deux parois.

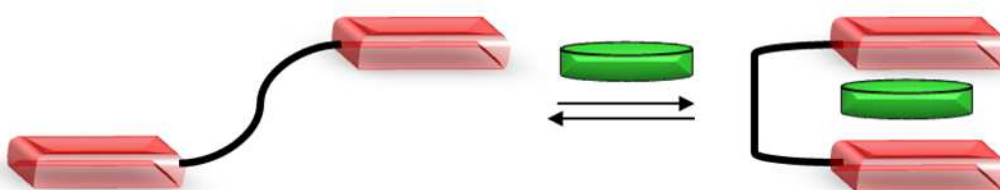
Ainsi, si on considère la nature de la plate-forme, il est possible de classer ces clips selon trois catégories distinctes :

²⁸S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl and G. S. Hamilton, *Journal of the American Chemical Society*, **1989**, *111*, (4), 1373-1381; S. C. Zimmerman and C. M. VanZyl, *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, *109*, (25), 7894-7896; S. C. Zimmerman, M. Mrksich and M. Baloga, *Journal of the American Chemical Society*, **1989**, *111*, (22), 8528-8530.

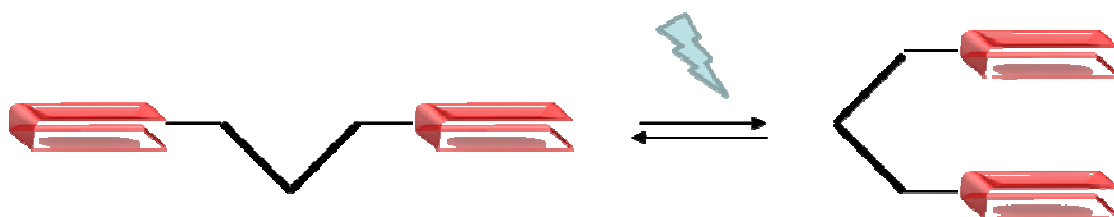
- la plate-forme rigide (« lock and key model »):



- la plate-forme flexible où la reconnaissance d'un substrat va induire un changement de conformation (« induced-fit model »):



- la plate-forme préorganisée répondant à un stimulus extérieur :



Klärner et coll. ont en particulier développé une famille de clips exclusivement composés d'unités aromatiques séparés par des cycles rigides du type norbornane (Figure 19),²⁹ conduisant aux notions de pinces moléculaires (*molecular clips*) et de tenailles moléculaires (*tweezers* : signifie littéralement pince à épiler).

²⁹ F.-G. Klärner and B. Kahlert, *Accounts of Chemical Research*, **2003**, 36, (12), 919-932.

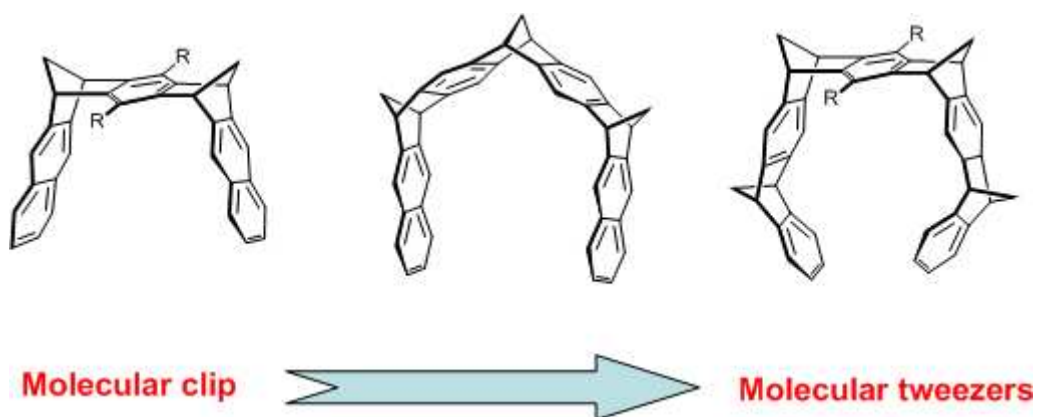


Figure 19- Pinces (clips) et tenailles (tweezers) moléculaires décrites par Klärner

La notion de clip introduite par Whitlock est modifiée dans le cas de la tenaille (tweezers) puisque les bras ne sont plus parallèles. La distinction restant faible, nous ne considérerons qu'une seule et même famille pour les décrire, celle des clips moléculaires.

b) Clips moléculaires rigides

i. Plate-formes rigidifiées par des motifs polyarènes

Tout d'abord, Zimmerman a décrit des clips moléculaires rigides présentant un fort degré de pré-organisation, imposé par la présence de l'espaceur qui maintient les bras en position *syn*.²⁸ Quelques exemples représentatifs sont donnés Figure 20.

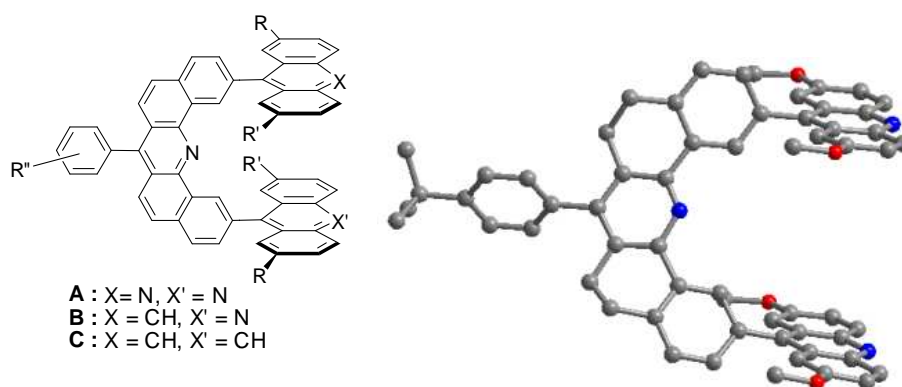


Figure 20- Clips moléculaires comportant la dibenz[c,h]acridine comme espaceur et structure RX du composé A

Dans la molécule dibenzène[c,h]acridine en forme de U, les chromophores anthracène ou acridine sont attachés aux positions C2 et C12 et sont alors séparés de 7,24 Å. Néanmoins, les composés A à C présentent un certain degré de liberté conformationnelle autour de la liaison reliant chaque bras à la plate-forme. Cette rotation peut entraîner un changement de la taille de la cavité permettant une optimisation pour pouvoir complexer une espèce invitée

aromatique. Par exemple, le clip **A** montre une affinité pour la 2,4,7-trinitrofluorénone (TNF) ($K_a = 1,72 \cdot 10^2$ (CDCl_3); $R = R'' = \text{tBu}$ et $R' = \text{H}$), et la 2,4,5,7-tétranitrofluorénone (TENF) ($K_a = 3,4 \cdot 10^3$ (CDCl_3); $R = R' = \text{OMe}$ et $R'' = 3,5\text{-di-tBu}$).²⁸ Le rôle joué par les parois a été mis en évidence lors de l'étude de la complexation du TENF par différents clips : l'affinité pour la molécule invitée augmente lorsque les groupements acridines sont remplacés par des unités anthracènes : $K_a = 9 \cdot 10^2$ pour **A** ; $K_a = 2,8 \cdot 10^3$ pour **B** ; $K_a = 2 \cdot 10^4$ pour **C**.

Afin de limiter cette liberté conformationnelle observée pour les clips de Zimmerman, Klärner et coll ont développé des systèmes pontés plus rigides comportant des motifs aromatiques et norbornanes (Figure 21).²⁹

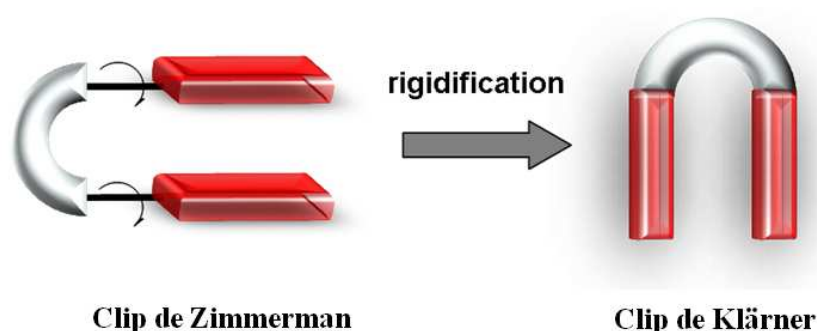


Figure 21- Deux familles de clips moléculaires avec des degrés de rigidification différents

Ces architectures hydrocarbonées di-, tri-, et tétraméthylènes peuvent complexer des invités aromatiques grâce à des interactions multiples types $\pi\text{-}\pi$ et $\pi\text{-CH}$ (Figure 22, Figure 23 et Figure 24). De plus, la taille et la forme de la cavité peuvent être modulées au niveau de l'espaceur en faisant varier le nombre d'unités aromatiques et des ponts méthylènes (**D** et **E**). La distance entre chaque bras peut également être modifiée en remplaçant par exemple un benzène par un naphthalène (**D** à **E**). De même, les parois peuvent être agrandies en ajoutant des cycles aromatiques, par exemple un anthracène venant remplacer un naphthalène (**D** à **F**).

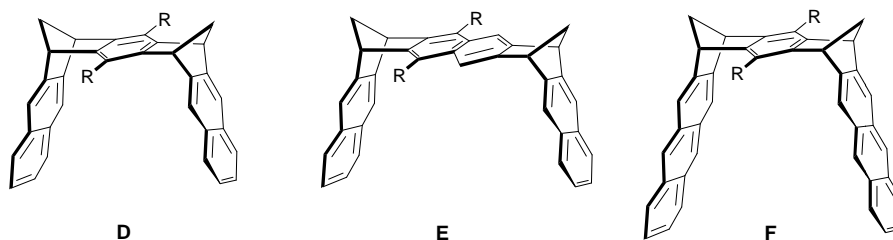


Figure 22- Clips moléculaires comportant deux ponts méthylènes

La distance entre les deux pinces est de 10 Å dans le cas du clip **D** avant complexation. En présence du 1,4-dinitrobenzène (DNB), le complexe formé présente alors une distance entre les deux bras de 7,6 Å (Figure 23).²⁹

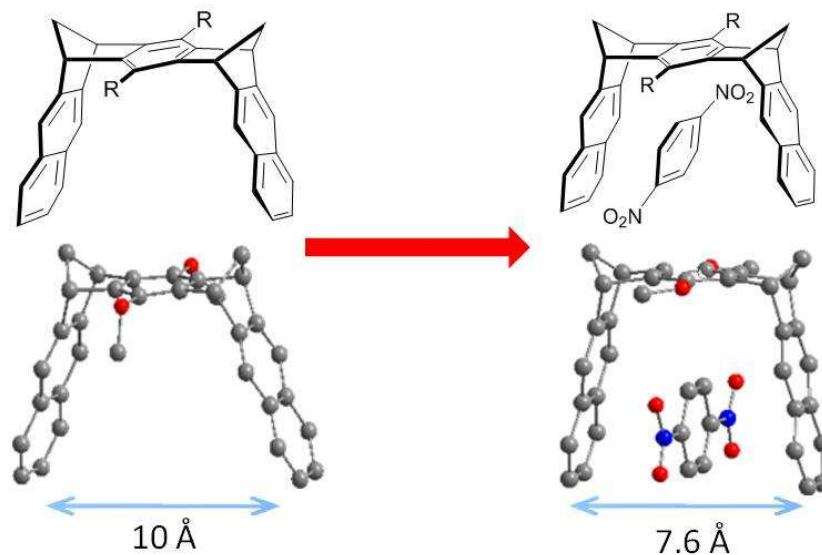


Figure 23- Effet de la complexation sur la distance entre les bras aromatiques

Par ailleurs, les complexes TCNB@**F** (TCNB = 1,2,4,5-tétracyanobenzène) et TNF@**F** ont été décrits comme les premiers exemples présentant un transfert d'énergie conduisant à une extinction de fluorescence résultant de la complexation.³⁰ L'utilisation de ces clips comme détecteurs chimiques, avec un changement de couleur caractéristique, est ainsi envisageable.

Si l'on considère les molécules du type tenaille, le composé **G** est un moins bon récepteur que le composé **H** avec l'invité tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). Ceci s'explique par le fait qu'une distorsion importante du récepteur est nécessaire pour la complexation (Figure 24).³¹

³⁰ F.-G. Klärner, B. Kahlert, R. Boese, D. Bläser, A. Juris and F. Marchioni, *Chemistry – A European Journal*, **2005**, *11*, (11), 3363-3374.

³¹ F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese and J. Benet-Buchholz, *Chemistry – A European Journal*, **1999**, *5*, (6), 1700-1707.

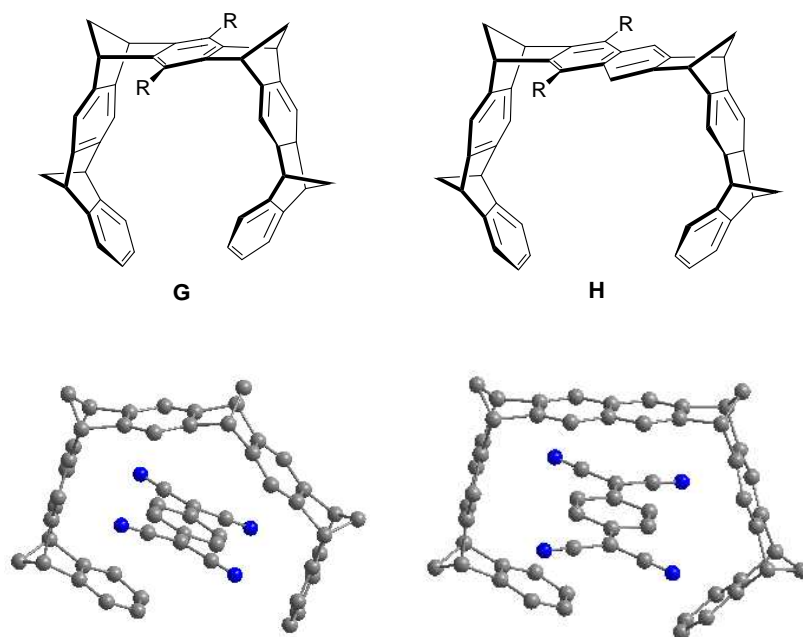


Figure 24- Structures RX des complexes TCNQ@G et TCNQ@H

La différence fondamentale entre les clips et les tenailles concerne donc la position de la molécule invitée au sein de la molécule hôte : la complexation du 1,2,4,5-tétracyanobenzène avec le clip **F** (R = OH) conduit au complexe TCNB@**F** ($K_a = 1,28 \cdot 10^4$; CDCl_3) avec le TCNB placé parallèlement aux bras du clip, alors que le TCNB est situé parallèlement à la plate-forme aromatique dans la tenaille TCNB@**H** ($K_a = 1,24 \cdot 10^4$) (Figure 25).³⁰

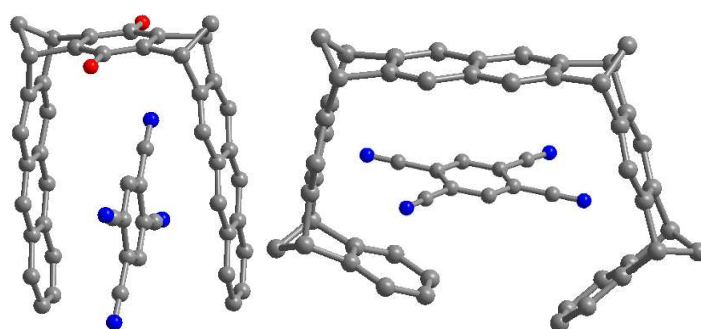


Figure 25- Structures RX des complexes TCNB@F et TCNB@H

Une variante des clips type Klärner utilise l'hôte triptycène-bis(éther couronne) et possède alors une forme de Y. L'exemple présenté Figure 26 contient deux unités dibenzo-24-C-8 comme parois et peut complexer le paraquat de manière stable.³² Un transfert de charge entre l'hôte riche en électron et l'invité électrodéficient est observé ($K_a = 16,3 \cdot 10^3$; CD_3CN). La complexation implique de multiples liaisons hydrogènes (CH-O) entre le paraquat et les

³² T. Han and C.-F. Chen, *Organic Letters*, **2006**, 8, (6), 1069-1072.

oxygènes de l'éther couronne et seule une interaction π - π est observée entre le cycle du paraquat et les aromatiques du récepteur.

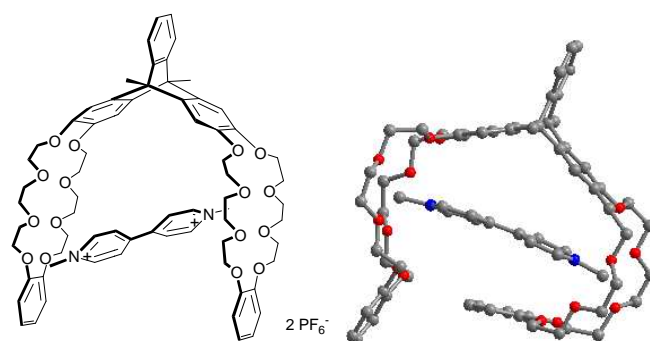


Figure 26- Complexation du paraquat par le clip triptycène et structure RX correspondante

Une récente extension à ce travail a été décrite par Chen et coll. où la forme Y a été transformée en forme de H.³³ Le composé hôte (Figure 27) incorporant deux éther-couronnes dibenzo-24-C-8 présente une forte affinité pour le cyclobis(paraquat-p-phénylène) ($K_a = 2,65 \cdot 10^3$; CD_3CN).

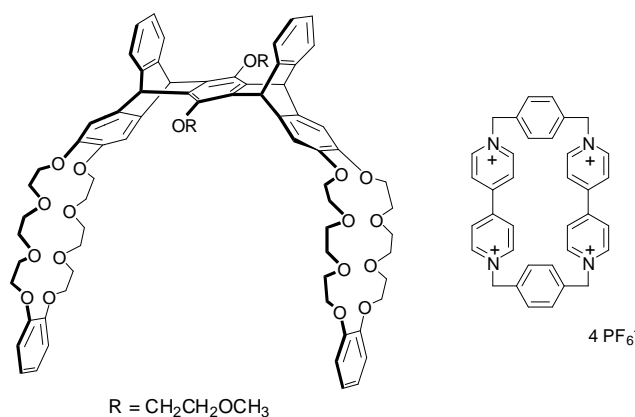


Figure 27- Clip triptycène en forme de H et cyclobis-paraquat (invité)

ii. Clips rigides comportant des éthers de Kagan et base de Tröger

L'éther de Kagan **I**, par son architecture présentant des parois perpendiculaires à la base, est favorable à la conception de récepteurs capables de capter des invités aromatiques. Sur la base de ces observations, une nouvelle famille de clips moléculaires a été développée comme analogues de l'éther de Kagan (Figure 28).³⁴

³³ J. Cao, Y. Jiang, J.-M. Zhao and C.-F. Chen, *Chemical Communications*, **2009**, (15), 1987-1989.

³⁴ J. Kagan, S.-Y. Chen, D. A. Agdeppa, W. H. Watson and V. Zabel, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 18, (51), 4469-4470.

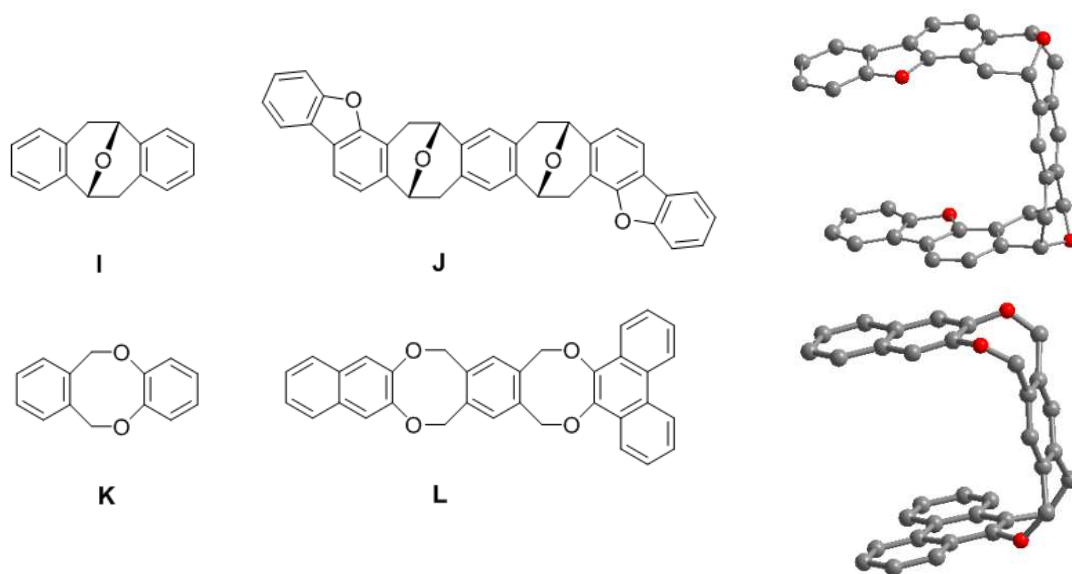


Figure 28- Clips moléculaires dérivés des éthers de Kagan et structures RX des clips J et L

Ainsi, au sein du complexe TNB@J (Figure 29), le 1,3,5-trinitrobenzène (TNB) se place parallèlement à l'unité dibenzofurane à une distance de 3,32 Å en accord avec l'hypothèse d'un empilement entre ces deux unités ($K_a = 2.10^3$; $CDCl_3$).³⁵ Fukazawa et coll. ont développé le dioxo-[2,2]orthocyclophane **K** qui se présente comme un clip comportant deux noyaux aromatiques séparés de 6,5 Å dans sa conformation *syn*. Une affinité vis-à-vis du TCNQ a été observée pour le clip **L**³⁶ ainsi qu'avec le dianhydride pyromellitique (PDA) et le TCNB ($K_a = 10^3$).³⁶

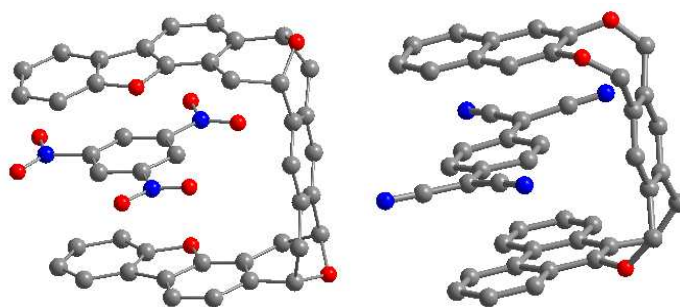


Figure 29- Structures RX des complexes TNB@J et TCNQ@L

Le développement de clips moléculaires chiraux présente également un grand intérêt car il ouvre ainsi une nouvelle voie dans les applications de la chimie supramoléculaire en reconnaissance chirale. Dans ce domaine, les bases de Tröger présentent un squelette chiral

³⁵ M. Harmata and C. L. Barnes, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112*, (14), 5655-5657; M. Harmata, *Accounts of Chemical Research*, **2004**, *37*, (11), 862-873.

³⁶ H. Kurebayashi, M. Sakaguchi, T. Okajima, T. Haino, S. Usui and Y. Fukazawa, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, (30), 5545-5548.

relativement rigide qui s'avère être utile dans la synthèse de clips moléculaires. Dolensky et coll.³⁷ ont récemment décrit le clip moléculaire (Figure 30) pour lequel la distance de 6,8 Å calculée entre les deux murs offre une cavité susceptible de complexer des molécules neutres planes. Le tétracyanoéthylène (TCNE) forme notamment un complexe avec ce clip et un changement de couleur est observé lors de la complexation. La solution de départ incolore devient violette lors de l'ajout de la molécule invitée. De plus, une bande de transfert de charge est observée en spectroscopie UV-visible.

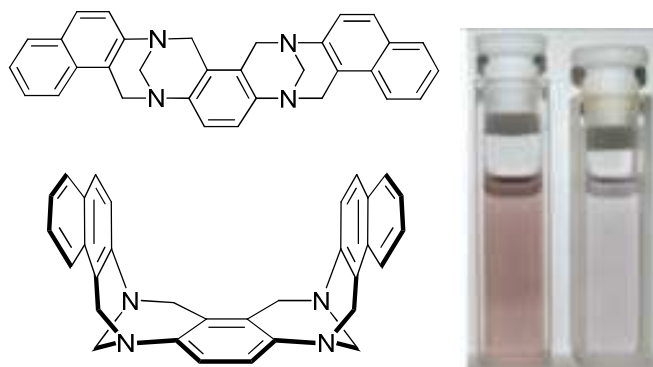


Figure 30- Exemple de base de Tröger utilisée pour un clip moléculaire

Il est important de noter que le potentiel que constitue cette cavité chirale, grâce à la présence des bases de Tröger, n'a pas encore été exploité dans les études de processus de reconnaissance énantiosélective.³⁸

iii. Clips rigides polycycliques concaves pour la reconnaissance de molécules neutres sphériques

Au-delà de la détection des molécules neutres planes, un nouveau type de récepteurs moléculaires a récemment été développé pour la reconnaissance de molécules neutres sphériques telles que le fullerène C₆₀. Ces molécules nommées « Buckycatchers » sont uniquement constituées d'un réseau carboné présentant une géométrie concave.³⁹ La première mise en évidence expérimentale de la formation de complexes stables, faisant intervenir les interactions π - π et concave-convexe, a été réalisée avec le fullerène et le « buckycatcher » **M** comportant deux pinces corannulènes (Figure 31). Des cristaux du complexe C₆₀@**M** ont été

³⁷ M. Havlík, V. Král, R. Kaplánek and B. Dolenský, *Organic Letters*, **2008**, *10*, (21), 4767-4769.

³⁸ J. J. Turner and M. M. Harding, *Supramolecular Chemistry*, **2005**, *17*, 369-375.

³⁹ A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau and M. M. Olmstead, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, (13), 3842-3843.

obtenus et la structure RX indique que la distance entre le C₆₀ et les parois du clip est de 3,1 Å. La constante d'association calculée pour ce complexe est $K_a = 8,6 \cdot 10^3$ (C₆D₅CD₃).

En raison du diamètre particulier de 7 Å du fullerène C₆₀, la cavité du récepteur doit être élargie et une distance d'environ 13 Å est estimée être nécessaire pour complexer le C₆₀ de manière optimale.⁴⁰

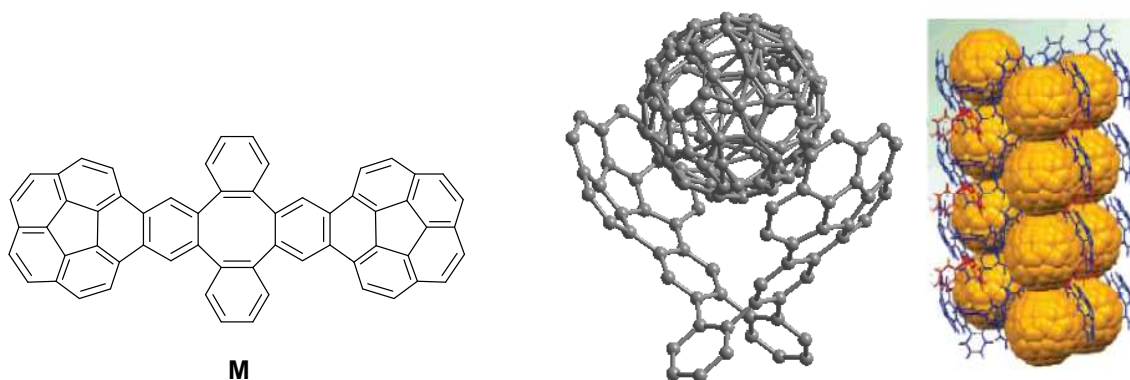


Figure 31- Structure RX du complexe C₆₀@M et réseau cristallin correspondant

iv. Clips rigides à base glycolurile

Une dernière et importante famille de clips rigides sera présentée en introduction du chapitre 2. Il s'agit de structures comportant le motif glycolurile que nous avons utilisé comme plate-forme dans ce travail.

c) Clips incorporant une plate-forme flexible

i. Clips dynamiques avec changement de conformation induit par complexation

Les plates-formes comportant des systèmes non cycliques reliant les bras des clips permettent d'obtenir une structure plus flexible. Pour ces systèmes, les sites de complexation ne sont pas nécessairement prédéfinis, mais un stimulus externe peut induire la création d'une cavité par adoption de la conformation adéquate. Ces processus ont un coût énergétique et par conséquent la constante d'association, correspondant à la formation du complexe hôte-invité, est faible comparée à celles obtenues avec une base plus rigide, soit une structure pré-organisée. Cependant, ils peuvent ajuster leur taille afin de complexer le substrat. De

⁴⁰ T. Kawase, H. R. Darabi and M. Oda, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1996**, 35, (22), 2664-2666.

nouvelles architectures ont été récemment décrites, formant cette nouvelle famille de pinces, impliquant en particulier des parois riches en électrons.

Un exemple illustratif est donné avec le (1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane utilisé comme plate-forme (Figure 32). Ce clip est capable de complexer la 2,4,7-trinitrofluorénone (TNF) entre les deux parois acide (+)-usnique et la distance entre ces deux chromophores égale à 7,5 Å initialement passe à 6,9 Å après complexation. La constante d'association s'avère modérée ($K_a = 72$; CD_2Cl_2), cependant, une couleur intense est observée lors de la complexation, caractéristique d'un transfert de charge.⁴¹

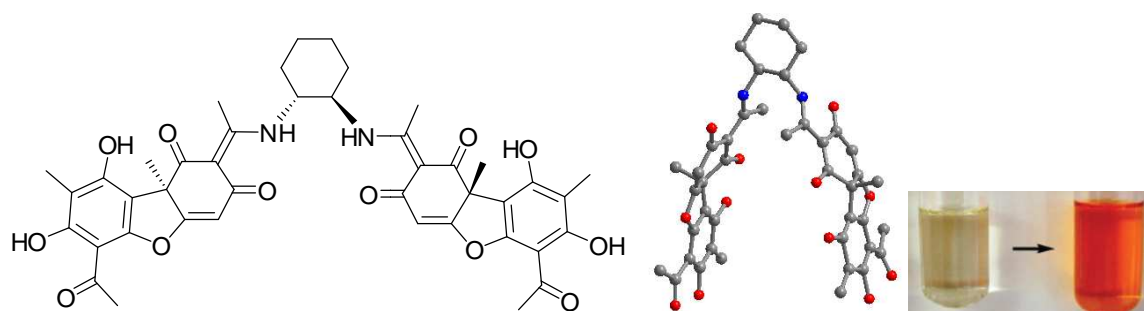


Figure 32- Clip moléculaire à base (1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane et changement de couleur lors de la complexation du TNF

Une autre illustration de clips flexibles ayant des pyrènes comme pinces et utilisant le groupement isophthaloyl ou pyridine-2,6-dicarbonyl comme plate-forme a été récemment proposée (Figure 33).⁴² Ce clip montre une remarquable affinité pour le macrocycle π -accepteur dérivé du naphthalènediimide ($K_a = 2,43.10^4$; $CHCl_3$ / hexafluoro-propan-2-ol : 3 / 2). La solution vire de l'incolore au rouge foncé et cette complexation est le résultat d'une combinaison originale d'interactions complémentaires π - π entre le clip et le macrocycle invité, et des liaisons hydrogènes types CH--O et NH--O.

⁴¹ B. a. Legouin, P. Uriac, S. Tomasi, L. c. Toupet, A. Bondon and P. van de Weghe, *Organic Letters*, **2009**, *11*, (3), 745-748.

⁴² H. M. Colquhoun, Z. Zhu and D. J. Williams, *Organic Letters*, **2003**, *5*, (23), 4353-4356.

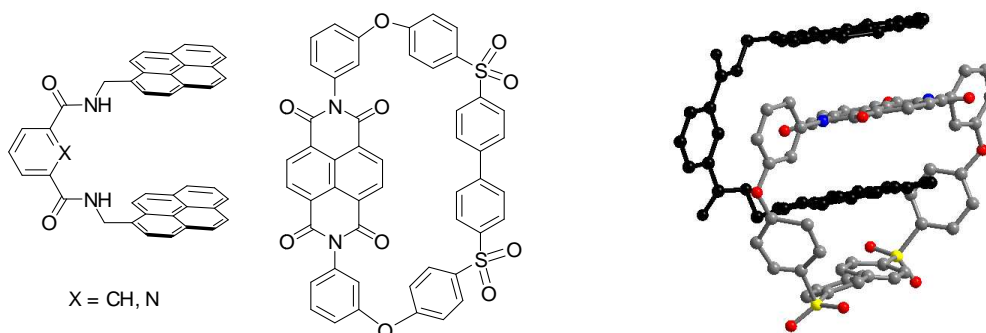


Figure 33- Clips moléculaires à base isophthaloyle ou pyridine-2,6-dicarbonyle et macrocycle éther-imide-sulfone;
Structure RX du complexe correspondant

ii. *Clips dynamiques pré-organisés avec complexation métal-assistée*

Lehn et coll.⁴³ ont décrit la synthèse de molécules dynamiques dont le passage d'une architecture en forme de U à une forme de W (ou inversement) est induit par l'interaction d'un cation avec les récepteurs terpyridine ou pyridine-pyrimidine-pyridine (Figure 34). Ainsi, la molécule présentant une cavité dans une conformation en U portant deux unités anthracènes positionnées parallèlement l'une en face de l'autre peut donc complexer une molécule neutre. Un changement de couleur est observé lors de la complexation de ce clip avec le TNF en raison d'un transfert de charge entre l'accepteur et le donneur d'électrons. L'introduction de Cu^{I} dans le milieu provoque le changement de conformation conduisant à la conformation W libérant ainsi la molécule neutre en solution.

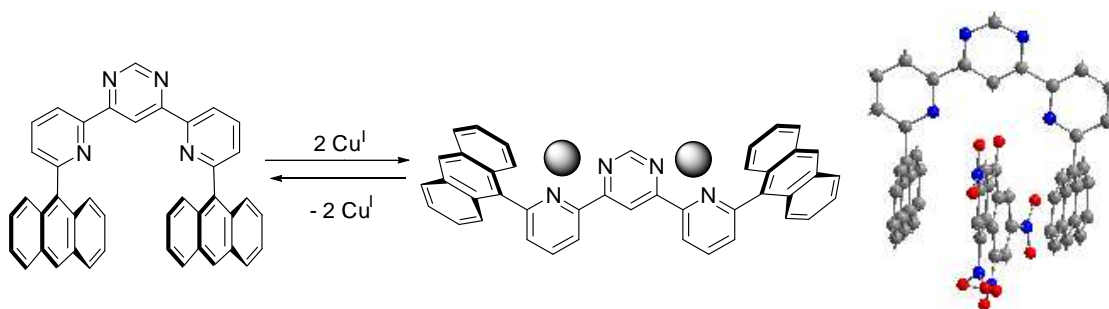


Figure 34- Contrôle des conformations en U (à gauche) et W (à droite) par la complexation du cuivre ; structure RX du complexe avec le TNF

En remplaçant la base pyrimidine par un motif pyridine (Figure 35), la forme en U n'est obtenue que lorsqu'il y a complexation d'un cation. En présence de triflate de zinc et de

⁴³ A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas and J.-M. Lehn, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, (21), 6637-6647.

l'invitée 1,10-phénanthroline, un complexe de type sandwich est formé dans lequel le cation Zn^{2+} est coordonné par la molécule et par la phénanthroline.

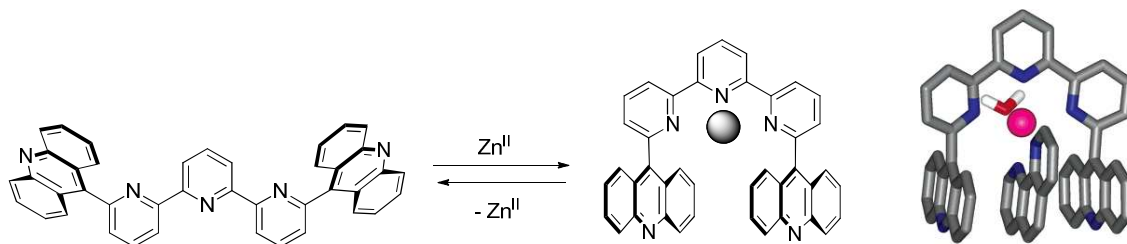


Figure 35- Contrôle de la conformation du clip par complexation du Zinc et structure RX du complexe avec le dérivé phénanthroline

Une nouvelle série de récepteurs dynamiques contrôlée par coordination métallique a également été décrite par Lehn et coll.^{43,44} Dans cet exemple, l'incorporation des bras électrodéficients 1,4,5,8-naphthalène-diimides (NDI) favorisent les interactions π par augmentation de la surface d'interaction (Figure 36). La taille de la cavité dépend du métal complexé puisque dans le cas de la complexation d'un petit cation, la distance entre les deux NDI est raccourcie. La forme en U est propice à la complexation d'une grande variété de molécules neutres riches en électrons. Par exemple, en présence de cation Pb^{2+} , le pyrène est complexé avec un changement de couleur de la solution qui passe du jaune au rouge ($K_a = 3,2 \cdot 10^2$; $CDCl_3 / CD_3CN$ 3 :2).

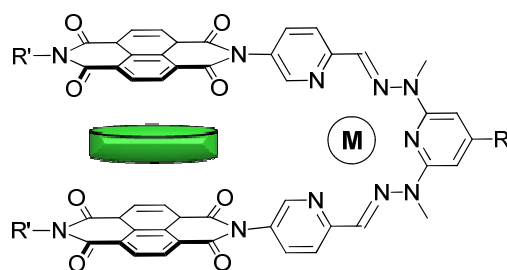


Figure 36- Clip électrodéficient complexant un substrat riche en électrons

⁴⁴ J.-M. Lehn, *Chemical Society Reviews*, **2007**, 36, (2), 151-160.

2. Objectifs du projet

1) Introduction

La base de notre projet est de développer des nouveaux clips moléculaires comportant des parois électroactives composées de l'unité tétrathiafulvalène (TTF). Le TTF possède en effet deux étapes d'oxydation monoélectroniques réversibles à bas potentiels, ce qui en fait un excellent donneur de π -électrons. Il peut être substitué de diverses manières (différents groupes R) selon des voies de synthèses différentes (Figure 37).

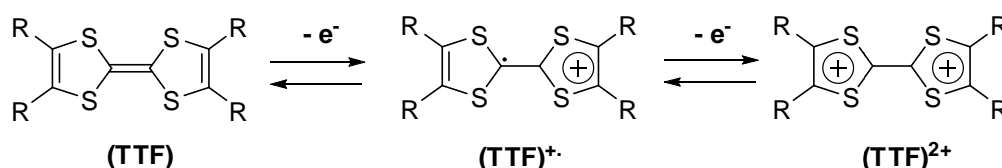


Figure 37- Etapes d'oxydation monoélectronique du TTF

Cette versatilité, du point de vue synthétique et comportementale, justifie l'utilisation du TTF dans de nombreux domaines (Figure 38),⁴⁵ en particulier celui de la chimie supramoléculaire.

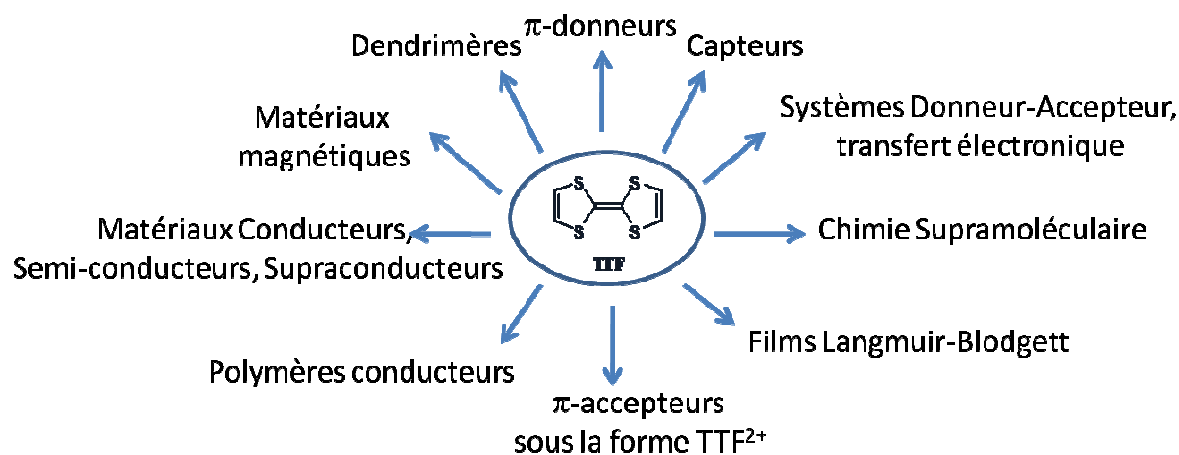


Figure 38- Les divers domaines d'applications du TTF

⁴⁵ D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu, *Chemical Communications*, **2009**, (17), 2245-2269; J. L. Segura and N. Martín, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, (8), 1372-1409; *Chemical Reviews - Numéro spécial*, **2004**, 104,

Nous allons donc dresser l'état de l'art des clips moléculaires décrits dans la littérature comportant le motif électroactif TTF :

2) Clips moléculaires à parois tétrathiafulvalène

Sur la base du plan précédemment adopté, le motif TTF a été greffé sur une plate-forme rigide glycolurile par l'équipe de Chiu et coll. pour conduire à un clip capable de complexer un analogue du paraquat^{46,47} ou d'opérer comme un switch moléculaire par interaction avec une station du type 2-rotaxane en fonction du pH appliqué (Figure 39).⁴⁸

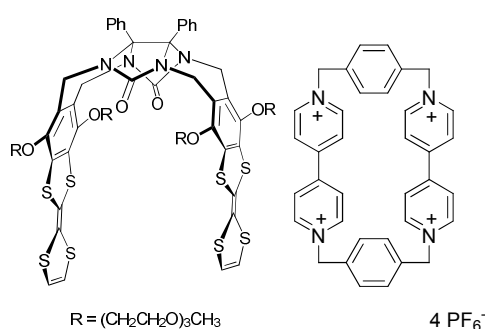


Figure 39- Clip moléculaire à parois TTF sur une base glycolurile et molécule de paraquat CBPQT⁴⁺

Etant donné qu'une partie de notre projet sera basée sur le développement de clips à base glycolurile et à parois TTF, cet exemple de Chiu et coll. sera approfondi dans le chapitre II correspondant.

Jeppesen et coll. ont décrit en 2007 un clip moléculaire construit sur une base macrocyclique comprenant deux unités thiophène et les deux unités pyrroloTTF formant ainsi une couronne plus ou moins flexible (Figure 40).⁴⁹

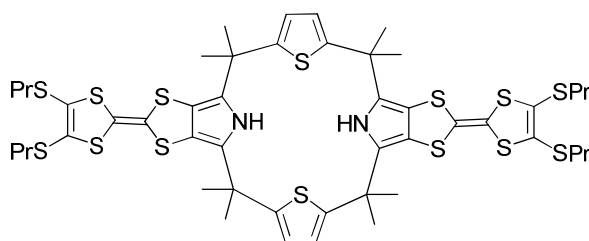


Figure 40- Clip moléculaire décrit par Jeppesen et coll.

⁴⁶ P.-N. Cheng, P.-T. Chiang and S.-H. Chiu, *Chemical Communications*, **2005**, (10), 1285-1287.

⁴⁷ P.-T. Chiang, P.-N. Cheng, C.-F. Lin, Y.-H. Liu, C.-C. Lai, S.-M. Peng and S.-H. Chiu, *Chemistry – A European Journal*, **2006**, *12*, (3), 865-876.

⁴⁸ K.-W. Cheng, C.-C. Lai, P.-T. Chiang and S.-H. Chiu, *Chemical Communications*, **2006**, (27), 2854-2856.

⁴⁹ T. Poulsen, K. A. Nielsen, A. D. Bond and J. O. Jeppesen, *Organic Letters*, **2007**, *9*, (26), 5485-5488.

Ces systèmes adoptent la forme d'un clip à l'état solide lors de l'ajout d'une molécule pauvre en électron comme le TCNQ qui est pris en sandwich entre les deux pyrroloTTF (Figure 41). Cette complexation résulte d'interactions donneur-accepteur caractérisées par une distance de 6,7 Å entre les deux TTF et de 3,3 Å entre le TTF et le TCNQ.

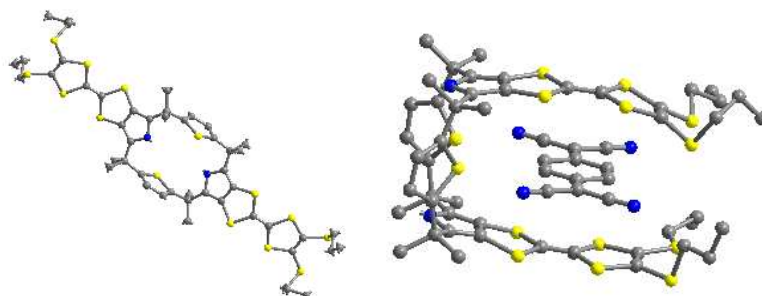


Figure 41- Structures RX du clip seul et du complexe avec le TCNQ

Jeppesen et Sessler ont développé un calixarène[4]-pyrrole incorporant quatre unités TTF (Figure 42).⁵⁰ Ce composé peut exister dans une conformation de double clip qui est obtenue en ajoutant une molécule neutre électrodéficente type TNB, tétrachloro ou tétrafluoro-p-benzoquinone qui vient alors se placer entre deux bras TTF. L'intercalation de la molécule invitée provoque un changement de couleur, du jaune à vert, caractéristique d'un transfert de charge. Cependant, par ajout d'ions chlorures dans le milieu, le processus de reconnaissance est stoppé, la solution redevenant jaune en raison d'une modification de conformation induite par l'addition des anions. La conformation cône ainsi obtenue est due à la complexation des ions chlorures par les quatre fonctions NH des unités pyrroles. Si les anions sont extraits par de l'eau, la molécule reprend sa conformation 1,3- alternée et peut donc à nouveau complexer les molécules neutres électrodéficientes présentes en solution. Il est important de noter que la conformation cône est capable d'encapsuler une molécule sphérique telle que le C₆₀.⁴⁷

⁵⁰ K. A. Nielsen, W.-S. Cho, J. O. Jeppesen, V. M. Lynch, J. Becher and J. L. Sessler, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, (50), 16296-16297; K. A. Nielsen, W.-S. Cho, G. H. Sarova, B. M. Petersen, A. D. Bond, J. Becher, F. Jensen, D. M. Guldi, J. L. Sessler and J. O. Jeppesen, *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*, (41), 6848-6853.

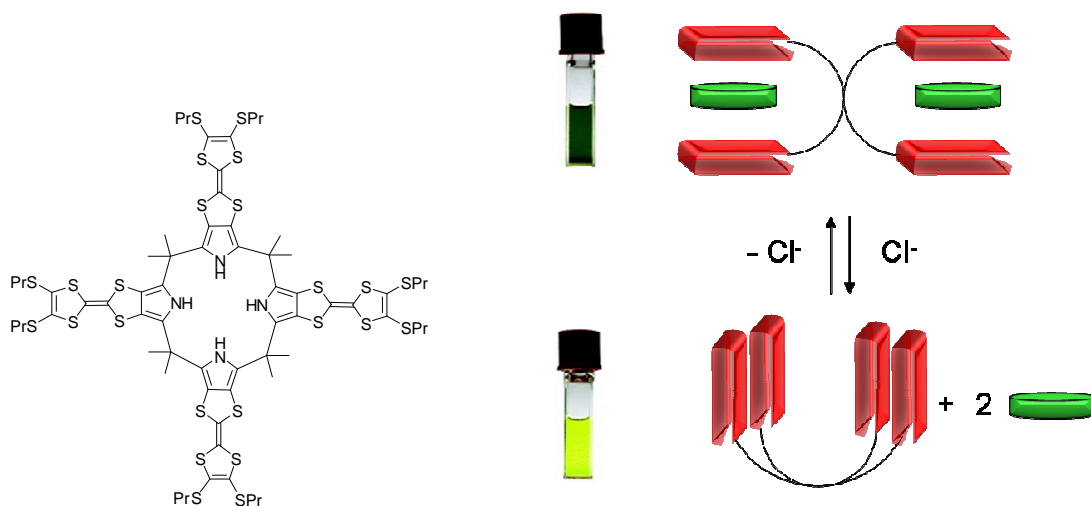


Figure 42- Clip moléculaire à base calix[4]-pyrrole et comportement avec un invité électrodéficient

Un système flexible et dynamique a été récemment proposé par Azov et coll.⁵¹ utilisant une base aromatique substituée sur les positions 1,2,4,5 par deux hétérocycles de type 1,4-dithiocane (

Figure 43). Parmi les différentes conformations caractéristiques de cette molécule, seule la conformation *cis-bateau-bateau* correspond à un motif clip avec les deux unités TTF positionnées à environ 6 Å l'une de l'autre. Une faible constante de complexation est mesurée avec le 2,4,7-trinitro-9-fluorénylidènemalonitrile ($K_a = 16 \text{ M}^{-1}$, CDCl_3) mais la possibilité d'utiliser une topologie «open-closed» avec une grande liberté conformationnelle est néanmoins démontrée.

Cette partie sera plus largement développée en introduction du chapitre 3.

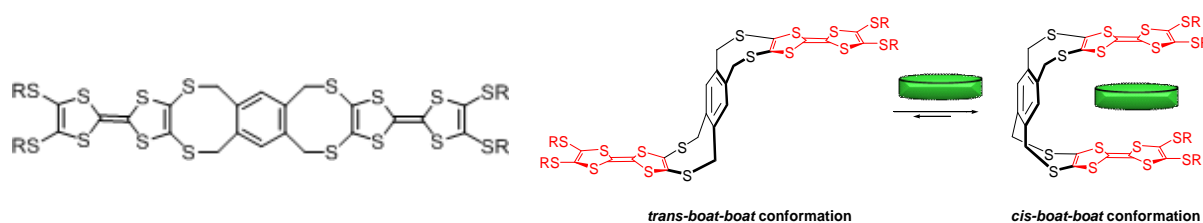


Figure 43- Clip moléculaire décrit par Azov et coll

Martín et coll. ont proposé ces dernières années un récepteur intégrant des parois avec des unités TTF-étendu (Figure 44). Celui-ci présente deux caractéristiques : contrairement au TTF qui est pratiquement plan, le TTF-étendu forme une cavité concave. De plus, il présente

⁵¹ V. A. Azov, R. Gómez and J. Stelten, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, (8), 1909-1917.

un pouvoir donneur accru par rapport au TTF. Le clip basé sur la construction d'un acide isophtalique disubstitué par des unités TTF-étendu a montré des propriétés remarquables de complexation du convexe fullerène C_{60} ($K_a = 3.10^3$; PhCl) formant ainsi un complexe de stoechiométrie (1:1). Ce concept de reconnaissance du fullerène est donc basé sur la complémentarité concave – convexe entre les deux unités électroactives.⁵²

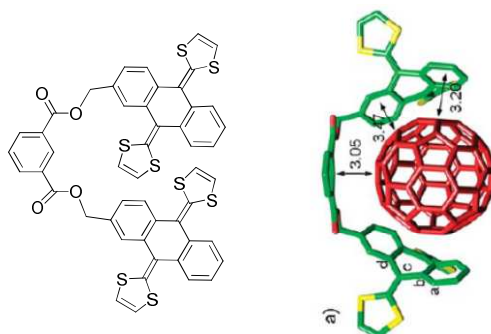


Figure 44- clip moléculaire et complexe avec le C_{60} modélisé par BH&H/6-31G**

La contribution de cette complémentarité de forme concave-convexe par rapport aux interactions π - π , van der Waals, électrostatiques au sein de ces complexes hôte-invité ont été discutées avec l'étude de la famille de composés constitués d'une plate-forme isophtalique et de deux parois pouvant intervenir dans la reconnaissance supramoléculaire du C_{60} (Figure 45). Sur la base d'études RMN- 1H et calculs DFT, il apparaît que la complémentarité concave-convexe contribue au processus de reconnaissance: le composé intégrant les unités TTF-étendu présente une affinité certaine pour le fullerène ($K_a = 3.10^3$, $CDCl_3/CS_2$ 1:1) alors que la complexation du C_{60} n'est pas observée dans le cas du composé comportant les bras TTF.

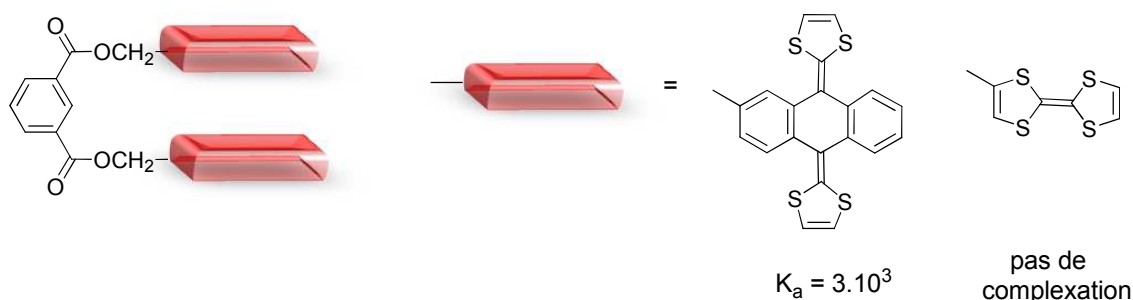


Figure 45- Contribution des interactions concave-convexe dans la complexation du C_{60}

Une extension de ce travail a été proposée par la même équipe avec la triade préparée pour un assemblage supramoléculaire tête-queue par reconnaissance du C_{60} par les pinces

⁵² E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández and N. Martín, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, (22), 7172-7173; E. M. Perez and N. Martin, *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37, (8), 1512-1519.

TTF-étendu (Figure 46). Les unités sont complémentaires du point de vue électronique et structural donnant ainsi un polymère qui offre donc de nouvelles perspectives dans la synthèse de systèmes donneur-accepteur pour l'électronique moléculaire.

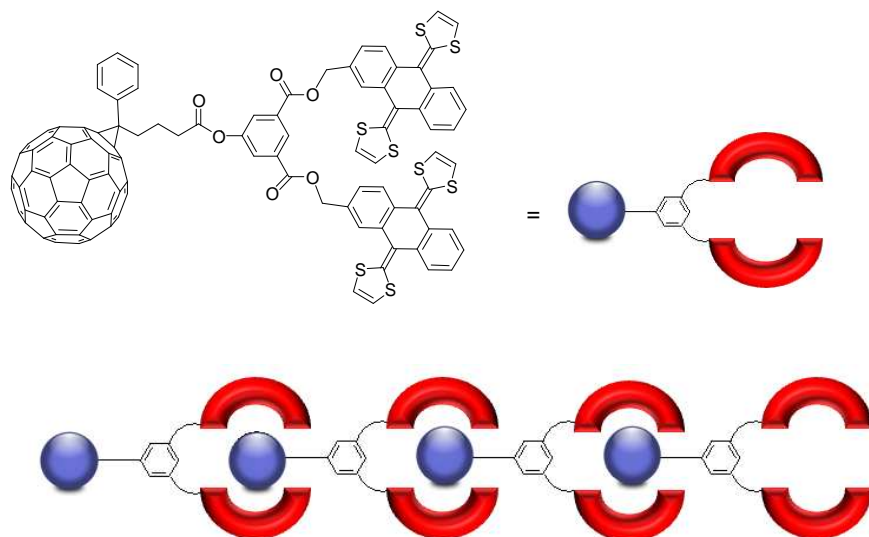


Figure 46- Illustration du polymère donneur-accepteur supramoléculaire

3) Présentation de notre projet

Les récepteurs moléculaires peuvent être définis comme des structures covalentes organiques, capables de fixer sélectivement des substrats ioniques ou moléculaires aux moyens d'interactions intermoléculaires diverses conduisant à un édifice supramoléculaire.³

Dans ce contexte, la reconnaissance de molécules neutres constitue un objectif difficile à atteindre à cause du faible choix d'interactions hôte-invité. Ces interactions faibles non-covalentes sont de types liaisons hydrogènes, interactions de van der Waals, π - π , donneur-accepteur, comme nous avons pu le voir précédemment.

Pour relever ce défi, notre objectif consistait donc à synthétiser des clips moléculaires, structures originales non cycliques, possédant des plates-formes plus ou moins flexibles et des parois enrichies en électrons avec la présence du donneur tétrathiafulvalène (TTF). Ce dernier a alors été utilisé pour ses propriétés d'interactions avec des substrats invités électrodéficients plans (TCNQ-F₄) ou tridimensionnels (fullerène).

Trois plates-formes ont été sélectionnées pour notre projet (Figure 47) : tout d'abord, nous avons souhaité développer une famille de clips moléculaires élaborés autour de la plate-forme 7-oxonorbornadiène. Ensuite, les autres bases glycoluril ou TTF utilisées auront pour

objectif de faire varier les degrés de liberté des plates-formes et d'étudier l'effet de la rigidité ou de la flexibilité sur la complexation de molécules neutres.

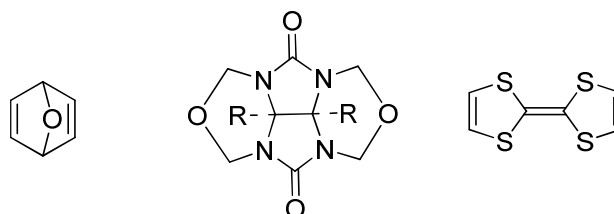


Figure 47- Plates-formes 7-oxanorbornadiène, glycolurile et tétrathiafulvalène

Pour mettre en évidence la complexation de ces molécules neutres basées sur des interactions donneur-accepteur et déterminer les paramètres du complexe formé,⁵³ nous disposons d'outils analytiques de caractérisation :

- cristallographie ;
- RMN ;
- spectroscopie UV-visible ;
- microcalorimétrie (Calorimétrie à titrage isotherme) ;
- fluorescence ;
- électrochimie.

3. Conclusion

Ce manuscrit s'articule en trois parties :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous étudierons la synthèse de clips ayant pour plate-forme le 7-oxanorbornadiène.
- ✓ Le second chapitre sera consacré à la synthèse de clips moléculaires ayant pour plate-forme l'unité glycoluril ainsi qu'à leurs propriétés de reconnaissance.
- ✓ Enfin, le chapitre 3 concernera la synthèse de clips plus flexibles à base uniquement de tétrathiafulvalène et leurs propriétés de complexation.

⁵³ P. Thordarson, *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40, (3), 1305-1323.

***Chapitre 1 : Le motif 7-
oxanorbornadiène comme
plate-forme pour la synthèse
de clips moléculaires***

1. Introduction

Au-delà de la complémentarité électronique requise, l'architecture de tels édifices doit donc idéalement présenter deux bras séparés par 7 Å dans une conformation *syn* pour permettre l'inclusion de molécules neutres planes.^{55-b} Cette cavité peut être également élargie pour accueillir des molécules plus volumineuses telles que le fullerène C₆₀⁵⁴ comme nous l'avons vu précédemment. De plus, les bras de l'hôte jouent un rôle crucial dans le processus de complexation : l'incorporation de murs électroactifs renforce le processus de reconnaissance grâce aux interactions donneur-accepteur mises en jeu. Dans ce contexte, nous avons opté pour le tétrathiafulvalène, présenté en introduction de ce manuscrit, comme brique moléculaire pour la construction de systèmes supramoléculaires pouvant être contrôlés par un stimulus externe, chimique ou électrochimique, *via* les deux états d'oxydation stables et réversibles du TTF qui se situent à bas potentiels.⁵⁵

Par conséquent, nous nous sommes intéressés à la synthèse du clip moléculaire **1** qui sera construit à partir du 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane **2** (Figure 48). La reconnaissance de molécules neutres électrodéficientes par ce clip comprenant le riche donneur d'électrons TTF dans chaque mur peut être attendue et contrôlée par switch rédox.

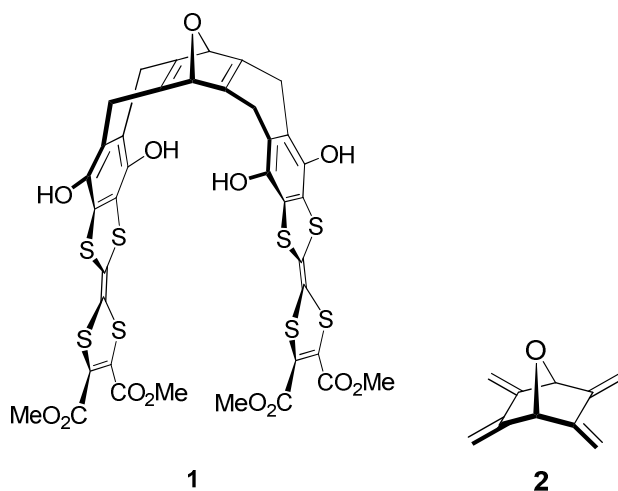


Figure 48- Clip moléculaire cible **1** et précurseur 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane **2**

Le double diène ou tétraène **2** a été pour la première fois synthétisé par Vogel et coll.⁵⁶ Sa réactivité en tant que diène a été exploitée afin de préparer des systèmes polycycliques et polyfonctionnels grâce à la double réaction de Diels-Alder avec différents diénophiles pour

⁵⁴ H. Kurata, H. Nakaminami, K. Matsumoto, T. Kawase and M. Oda, *Chemical Communications*, **2001**, (6), 529-530.

⁵⁵ M. B. Nielsen, C. Lomholt and J. Becher, *Chemical Society Reviews*, **2000**, 29, (3), 153-164.

⁵⁶ P. Vogel and A. Florey, *Helvetica Chimica Acta*, **1974**, 57, (1), 200-204.

synthétiser des antibiotiques ou anticancéreux, par exemple avec la daunomycine.⁵⁷ Ainsi, une double addition de Diels-Alder du tétraène **2** avec la méthylvinylcétone puis le benzyne conduit à l'adduit correspondant, lequel après quelques étapes est oxydé en précurseur de la daunomycine (Figure 49)⁵⁸.

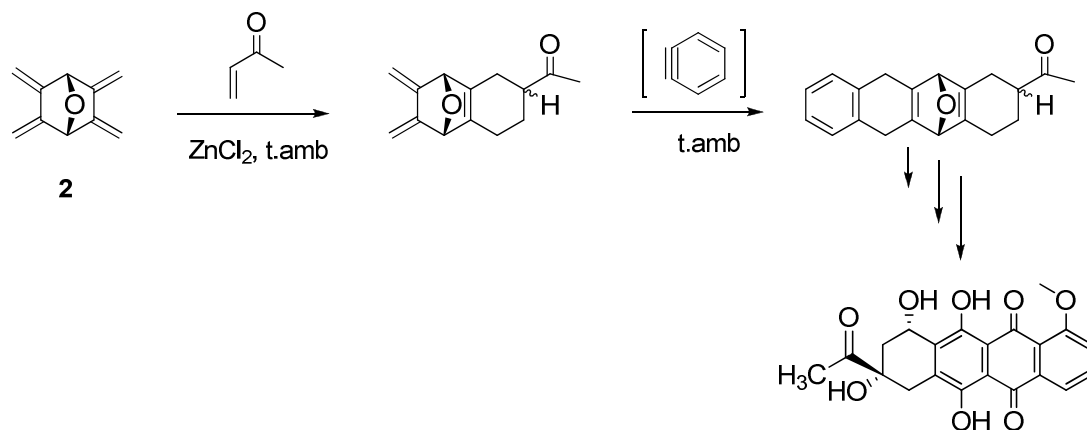


Figure 49- Utilisation du tétraène **2** pour la synthèse du précurseur de la daunomycine

En répétant une succession de réactions de Diels-Alder et plusieurs étapes de désoxygénation, déshydratation et réduction partielle, le collarène suivant a été synthétisé (Figure 50).⁵⁹

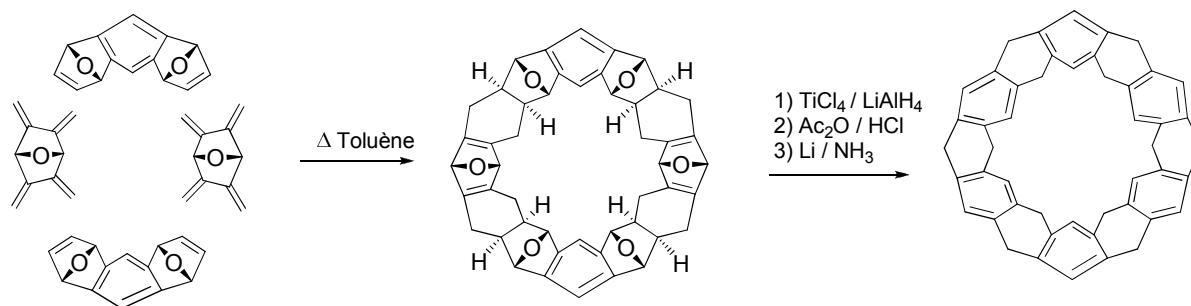


Figure 50- Schéma réactionnel de la synthèse du collarène

L'utilisation de l'unité quinone comme diénophile a été étudiée à travers l'étude de la cycloaddition [4+2] avec le tétraène **2**. Les premiers travaux rapportent que la réaction du tétraène avec la *p*-benzoquinone dans le chloroforme à 80°C donne avec un rendement de

⁵⁷ J. Tamariz and P. Vogel, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, (22), 4549-4560; J. Tamariz, L. Schwager, J. H. A. Stibbard and P. Vogel, *Tetrahedron Letters*, **1983**, *24*, (14), 1497-1500.

⁵⁸ Y. Bessière and P. Vogel, *Helvetica Chimica Acta*, **1980**, *63*, (1), 232-243.

⁵⁹ P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart and D. J. Williams, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, (16), 6330-6353.

95% un monoadduit dont la stéréochimie n'est pas rigoureusement établie.⁵ Il est important de noter que le bis-adduit n'a pas été isolé malgré l'utilisation d'un large excès de *p*-benzoquinone.⁶⁰ En réalisant la réaction à reflux de l'acétonitrile, Miller et coll. ont isolé le composé bis-adduit (Figure 51). Ce composé extrêmement insoluble précipite durant la réaction. Par ailleurs, la stéréochimie du monoadduit a été déterminée par analyse cristallographique comme étant de type *endo*. Finalement, en effectuant une succession de réactions de Diels-Alder et d'oxydation, la structure comportant onze cycles a été isolée.⁶¹

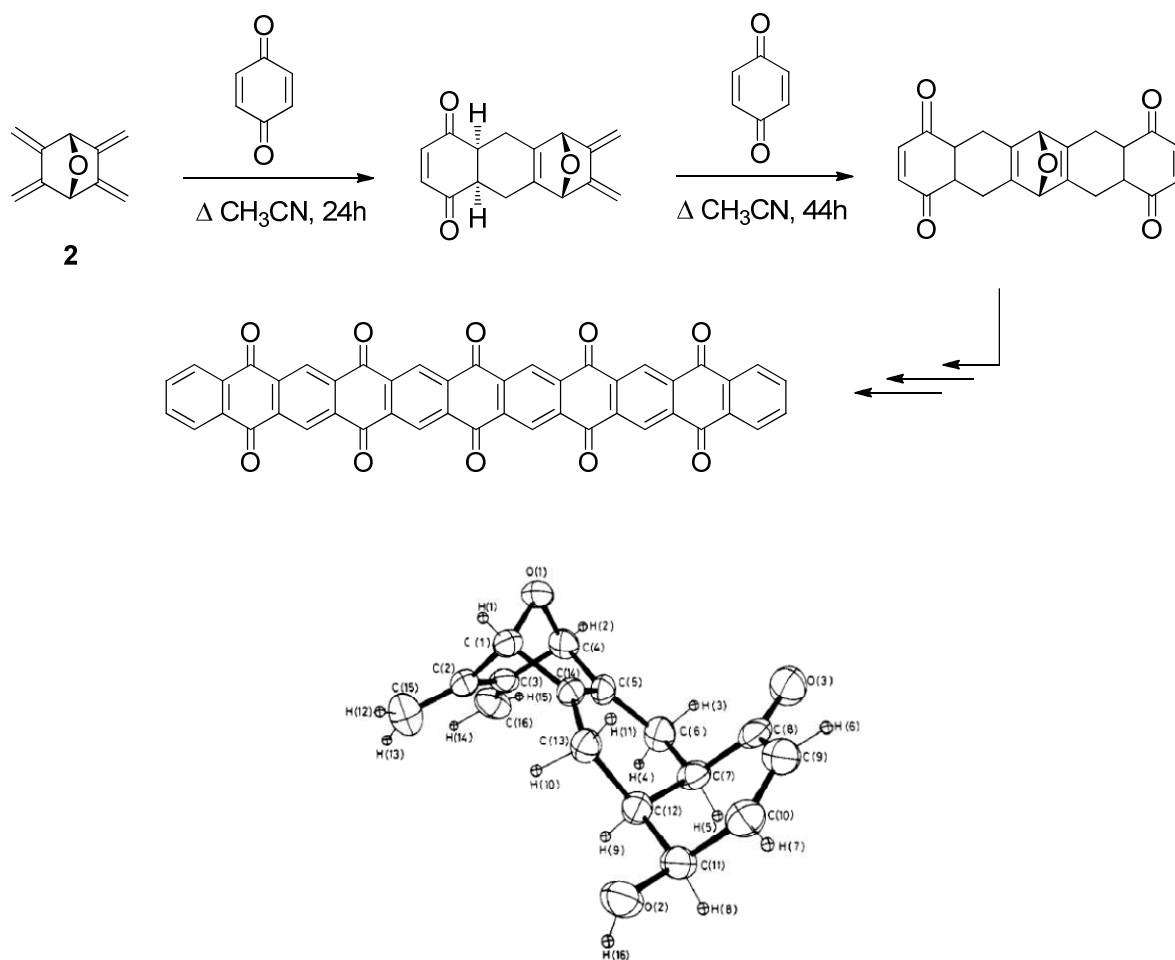


Figure 51- Synthèses réalisées par Miller et coll. et structure RX du monoadduit

Concernant la cinétique de l'addition de Diels-Alder sur le 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane **2** avec un diénoophile, il est important de noter que la constante de vitesse de formation du monoadduit est plus grande que celle du bis-adduit ($k_1 > k_2$) (Figure 52). Ainsi,

⁶⁰ A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. H. A. Stibbard, P. A. Carrupt and P. Vogel, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, *103*, (8), 2095-2096.

⁶¹ A. D. Thomas and L. L. Miller, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, (22), 4160-4169.

avec des diénophiles présentant une orbitale vacante (LUMO) de basse énergie comme le tétracyanoéthylène, l'acétylènedicarboxylate de diméthyle (DMAD) ou la *p*-benzoquinone, la formation du monoadduit est cent fois plus rapide que celle du bis-adduit symétrique correspondant.⁷

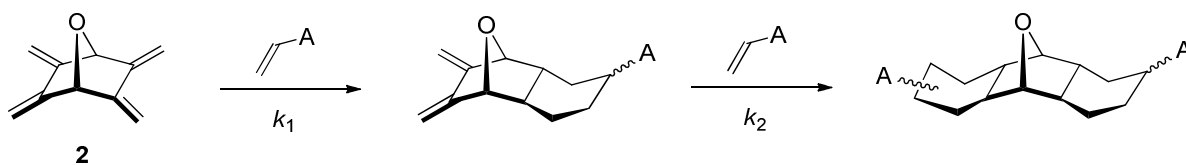


Figure 52- Double réaction de Diels-Alder avec entre le double-diène 2 et un diénophile

A notre connaissance, le motif 7-oxanorbornane n'a jamais été considéré comme plate-forme dans la construction de clips moléculaires. Dans ce chapitre, nous présenterons donc les investigations réalisées sur cette plate-forme.

2. Architecture moléculaire des clips

La structure de l'hôte doit permettre un contrôle de la géométrie afin de capter des invités spécifiques. Nous proposons d'attacher des bras comportant l'unité TTF à la plate-forme 7-oxanorbornadiène, le pont cyclohexane assurant le lien entre la base et les murs TTF. L'optimisation géométrique du clip **1** a été réalisée par calculs DFT (density functional theory) en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base étendue de type triple ζ (6-311+ G**).

Une partie de l'architecture apparaît comme relativement rigide à cause de système conjugué TTF-Hydroquinone. Néanmoins, la présence du lien CH₂ laisse penser que trois conformations caractéristiques peuvent être considérées pour ce système, avec les conformations bateaux *in-in*, *out-out* ou *in-out* (Figure 53).

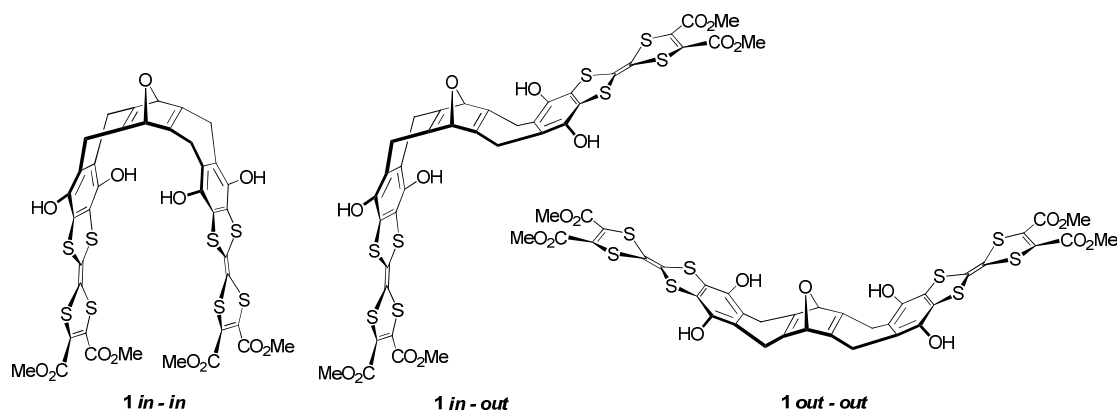


Figure 53- Conformations caractéristiques du clip 1

Seule la conformation *in-in* présente une cavité et peut donc être considérée comme étant un clip moléculaire, mais les énergies d'interconversion entre les différentes conformations sont susceptibles d'être relativement faibles. L'optimisation géométrique effectuée montre que le clip est aplani au niveau des groupements CH₂ donnant alors une seule conformation. Cette rigidification du système peut être interprétée comme résultant d'une hyper-conjugaison entre le système π de l'hydroquinone et la double liaison de la plate-forme 7-oxanorbornadiène *via* les liaisons C-H du groupement CH₂. La molécule présente donc très probablement une conformation *in-in* propice à la complexation.

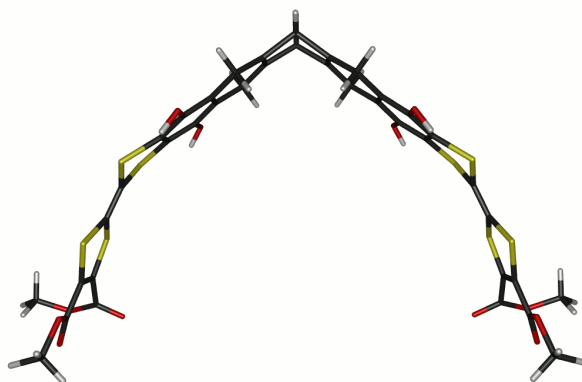


Figure 54- Optimisation géométrique du clip 1 sous sa forme aromatisée

L'optimisation géométrique montre que le clip **1** présente une cavité importante avec une distance d'environ 13 Å entre les deux parois : la distance intramoléculaire entre les atomes S1 et S2 est de 12,8 Å et de 14,3 Å entre les carbones C1 et C2 (Figure 55). On note une légère torsion de quelques degrés du cœur TTF, qui peut s'expliquer par le fait que le calcul théorique est réalisé en phase gazeuse.

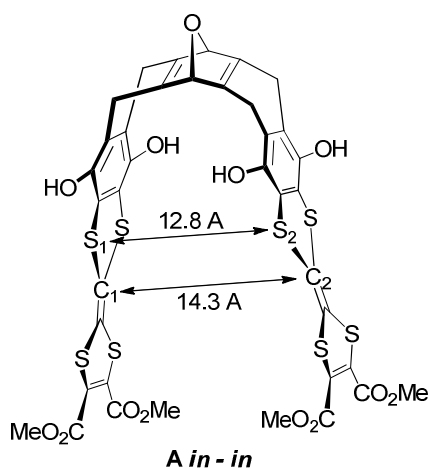


Figure 55- Distance calculée de la cavité du clip 1

3. Synthèse du clip à base 7-oxanorbornadiène

D'un point de vue rétrosynthétique, la préparation du clip moléculaire **1** à base de 7-oxanorbornadiène utilise deux étapes clés : une double cycloaddition de Diels-Alder suivie d'une aromatisation (Figure 56). Ainsi, la double réaction du tétraène **2** avec le TTF-*p*-benzoquinone **3** conduit au bis-adduit **4**.

L'optimisation géométrique réalisée sur l'intermédiaire de synthèse **4** de stéréochimie *exoH* - *exoH* montre que la molécule présente une structure de clip avec une distance d'environ 8-9 Å entre les deux murs : la distance intramoléculaire entre les atomes S1 et S2 est de 9,5 Å et de 7,5 Å entre les carbones C1 et C2. Toutefois, le stéréoisomère *endoH* - *endoH* est attendu en fin de réaction, pour être en accord avec l'addition *endo* précédemment observée par Miller et coll. sur la cycloaddition du tétraène **2** avec la *p*-benzoquinone. Par conséquent, l'aromatisation du bis-cycloadduit **4** s'impose pour accéder à une structure de type clip **1**.

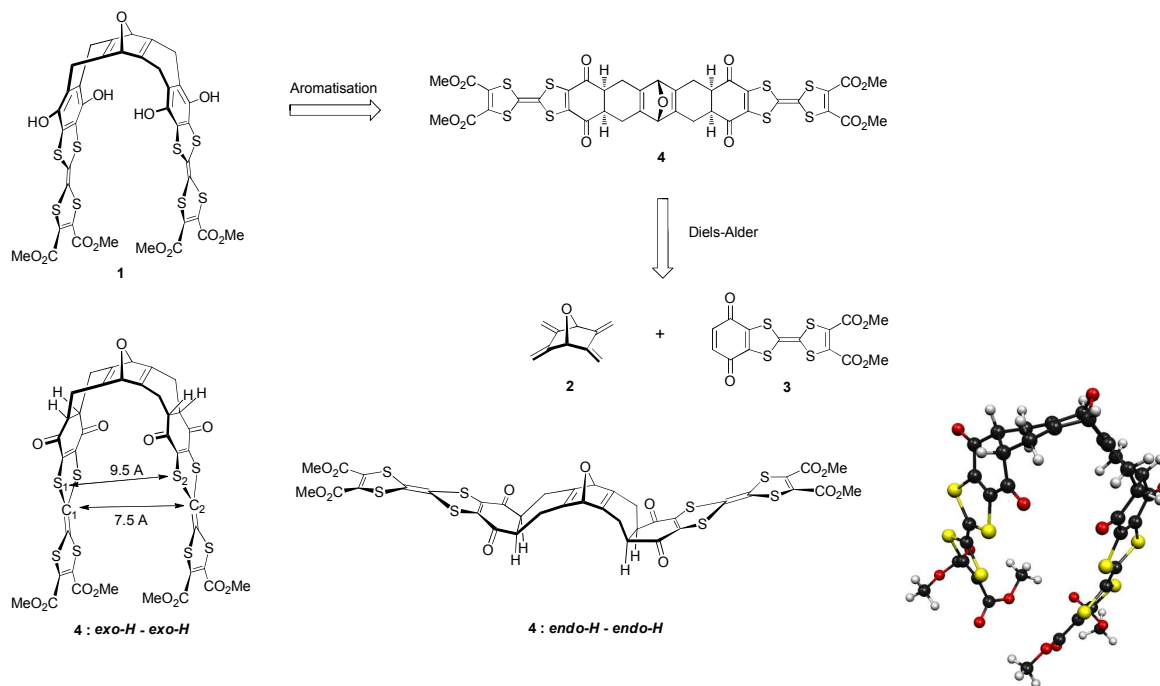


Figure 56- Rétrosynthèse du clip **1** et optimisation géométrique du composé **4** *exo-H* – *exo-H*

Deux briques moléculaires doivent par conséquent être synthétisées : le double-diène **2** et le TTF-*p*-benzoquinone⁶² (TTF-Q) **3**. Dans ce travail, nous nous focaliserons sur la réactivité

⁶² J. Baffreau, F. Dumur and P. Hudhomme, *Organic Letters*, **2006**, 8, (7), 1307-1310.

du diénophile TTF-Q engagé dans une double réaction de Diels-Alder et la faisabilité de la synthèse du clip **1**.

1) Synthèse du 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane

a) Travaux de la littérature

La première synthèse de tétraène **2** a été décrite par Vogel et coll. en utilisant le furane diester méthylique et l'acétylènedicarboxylate de diméthyle (DMAD) (Figure 57).^{4,63} La réaction de Diels-Alder donne le tétra(méthoxycarbonyl)-7-oxanorbornadiène qui est hydrogéné en présence de palladium sur charbon à 10% dans le méthanol, acétone ou acide acétique afin d'obtenir le composé dans lequel tous les groupements esters sont en configuration *endo*⁴.

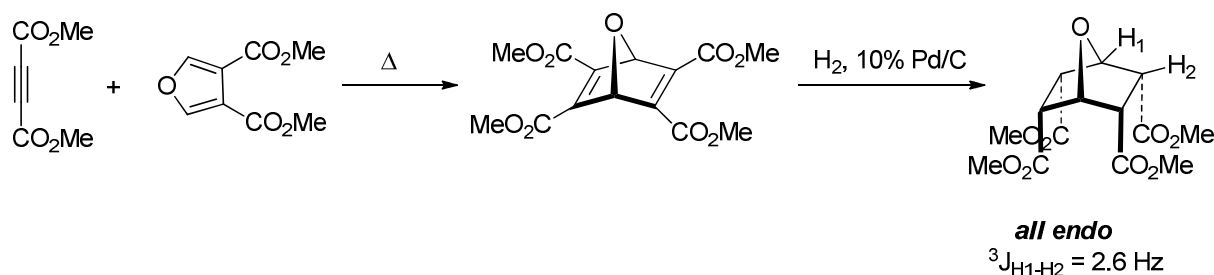


Figure 57- Synthèse décrite par Vogel et coll.

Une autre stratégie a été développée afin d'obtenir l'isomère correspondant *all exo* à partir de produits de départ moins coûteux, à savoir le furane et l'anhydride maléique (Figure 58).⁶⁴ Cette voie de synthèse, reprise et améliorée par Miller et coll.,⁶¹ fait intervenir, après la cycloaddition entre le furane et l'acide maléique, une *biscarbométhoxylation* suivie d'une estérification qui conduit au 7-oxanorbornane-2,3,5,6-tétracarboxylate de méthyle avec un rendement de 92% et une stéréochimie *all exo*.

⁶³ A. Florey, *Thèse de Doctorat de l'Université de Lausanne* **1979**,

⁶⁴ C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey and P. Vogel, *Helvetica Chimica Acta*, **1980**, *63*, (5), 1149-1157.

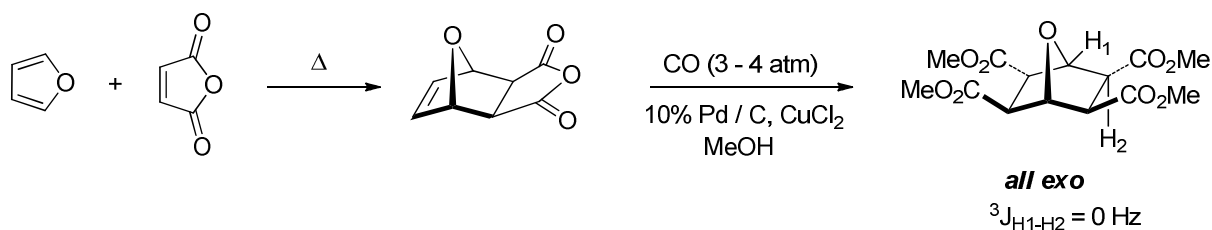


Figure 58- Synthèse développée par Carrupt et reprise par Miller

La distinction entre les composés *all endo* et *all exo* peut être établie grâce aux spectres RMN- ^1H , et notamment les constantes de couplage $^3J_{H_1-H_2}$ avec pour la configuration *exo* une constante de couplage égale à 0 Hz et pour la configuration *endo* une valeur de 2,6 Hz.

Vogel et coll. ont rapporté qu'une isomérisation était nécessaire pour assurer avec un bon rendement la réduction des fonctions esters en alcools à l'étape suivante.⁴ L'isomérisation des composés 7-oxanorbornane-2,3,5,6-tétracarboxylate de méthyle *all exo* ou *all endo* a été réalisée en présence de carbonate de potassium dans le méthanol. De plus, les différents isomères possibles ont été isolés et identifiés grâce à leur spectre RMN- ^1H et leurs constantes de couplage (Figure 59).⁶⁴

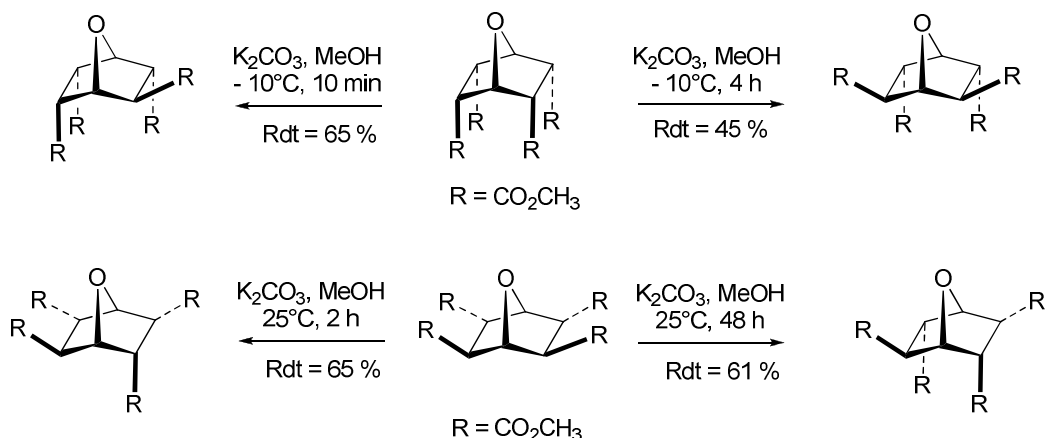


Figure 59- Conditions d'isomérisation des composés 7-oxanorbornane-2,3,5,6- tétracarboxylate de méthyle

b) Travaux réalisés

La stratégie décrite par Miller implique d'utiliser du monoxyde de carbone sous pression (3-4 atm). Nous avons préféré appliquer la stratégie de synthèse de Vogel et Florey, avec comme modification l'utilisation du furane 3,4-dicarboxylate d'éthyle et de l'acétylènedicarboxylate d'éthyle, composés commerciaux peu coûteux (Figure 60). La cycloaddition de Diels-Alder réalisée dans un tube scellé chauffé à 90°C durant 6 jours conduit au cycloadduit **5** avec un rendement de 96%. L'hydrogénation suivante est réalisée en présence de palladium sur charbon 10%, et après plusieurs essais en modifiant les solvants de

la réaction, le meilleur résultat est obtenu en utilisant de l'acétate d'éthyle distillé. Le produit hydrogéné résultant **6a** est isolé avec un rendement de 84%. Le spectre RMN-¹H confirme que tous les groupements éthoxycarboxyles sont en position *endo* (³J_{H1-H2} = 2,5 Hz).

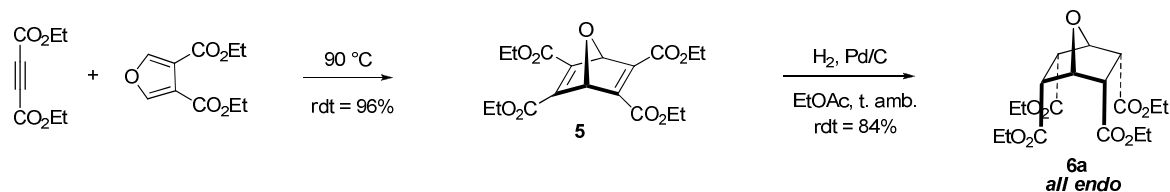


Figure 60- Notre synthèse du composé hydrogéné **6a**

L'étape d'isomérisation, décrite comme nécessaire pour réaliser la réduction dans les bonnes conditions, a été considérée en remplaçant la solution de K₂CO₃ dans l'alcool correspondant par une solution d'éthanoate de sodium. Ainsi, nous avons réalisé l'étape d'isomérisation en faisant réagir le composé **6a** *all endo* avec une solution commerciale d'éthanoate de sodium à 21% dans l'éthanol. Après 5 heures de chauffage à 60°C, le composé **6b** isomérisé est isolé avec un rendement de 86%, qui est supérieur aux rendements obtenus selon les conditions de Vogel et coll. Cette réaction d'isomérisation conduisant à un seul stéréoisomère isolé est donc stéréospécifique.

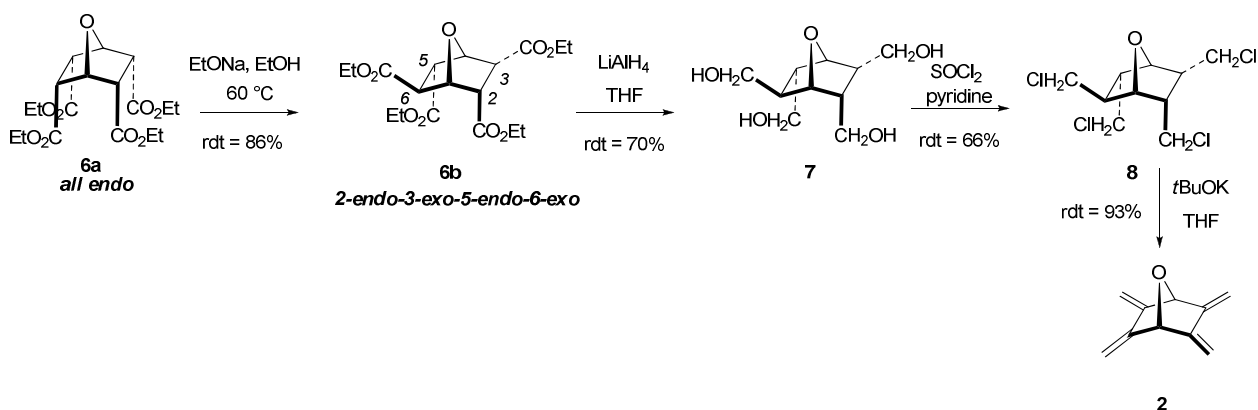


Figure 61- Notre synthèse du 7-oxanorbornadiène

Les groupements esters du composé **6b** sont réduits par action de LiAlH₄ dans le THF. Le tétraalcool correspondant **7** est isolé avec un rendement de 70%. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente dans un mélange chloroforme / dichlorométhane et l'analyse structurale par cristallographie RX indique que la configuration du tétraalcool **7** est 2-*endo*-3-*exo*-5-*endo*-6-*exo* (Figure 62).

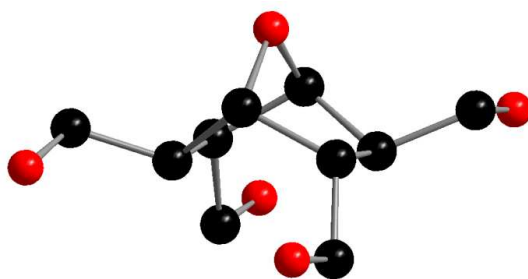


Figure 62- Structure RX du tétraalcool 7

La synthèse initiale décrite du tétraène **2** fait intervenir une étape clé de tosylation conduisant au dérivé tétratosylate.⁴ Une autre méthode, développée ultérieurement, consiste à préparer le dérivé tétrachloré.⁵⁹ Nous avons donc repris cette stratégie. Le tétraalcool **7** est traité dans un mélange de pyridine et de chlorure de thionyle pour donner le tétrachloré **8** avec un rendement de 66% après purification. Des cristaux ont été également obtenus par évaporation dans un mélange chloroforme / dichlorométhane. La résolution de la structure par cristallographie RX confirme la configuration *2-endo-3-exo-5-endo-6-exo* obtenu pour le précurseur tétraalcool **7** (Figure 63).

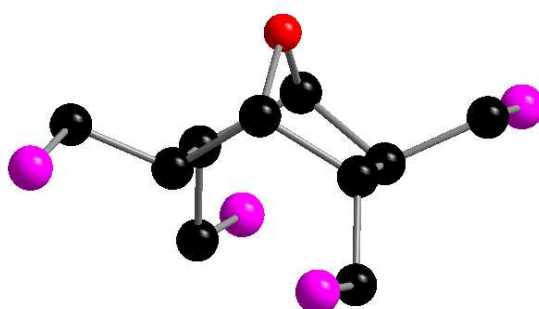


Figure 63- Structure RX du dérivé tétrachloré 8

Le *2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane* **2** est finalement obtenu avec un rendement de 93% par β -élimination du composé **8** traité par *t*BuOK dans le THF. Ce *bis*-diène étant susceptible de polymériser à température ambiante et en présence de lumière, aucune purification particulière n'est réalisée. L'étude par spectroscopie UV donne un spectre qui présente dans l'hexane cinq bandes plus ou moins importantes à 263, 248, 238, 228 et 221 nm (Figure 64). Ce spectre est conforme à celui décrit par Vogel et Florey.⁶³

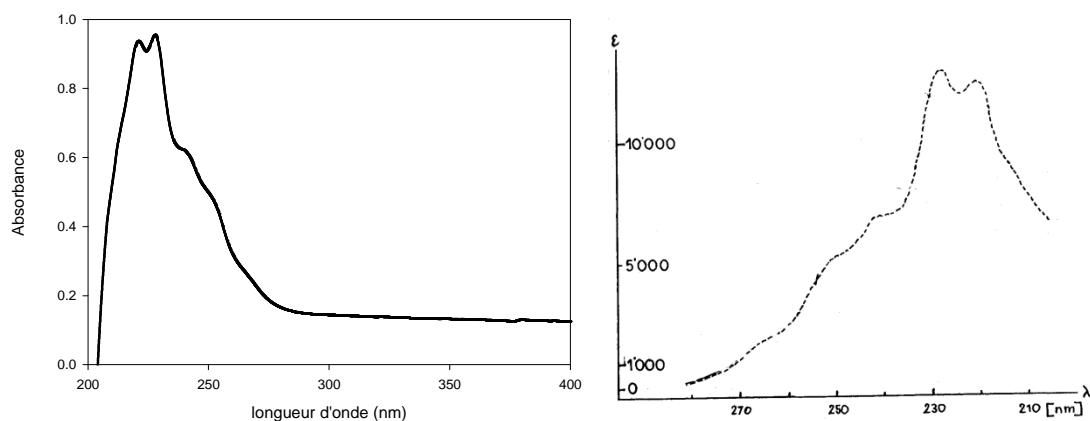


Figure 64- Spectre UV du tétraène 2 dans l'hexane (à gauche) et spectre UV effectué par Florey (à droite)

2) Synthèse de la dyade TTF-Benzoquinone⁶²

La synthèse du précurseur **12**, utilisé pour la préparation de la dyade TTF-benzoquinone **3**, a été précédemment réalisée au sein de notre groupe.⁶⁵ La *p*-benzoquinone est engagée dans une réaction de type Michaël avec le sel de dithiocarbamate, obtenu par addition de la pyrrolidine sur le disulfure de carbone. L'aromatisation réalisée par action de l'acide acétique conduit à l'hydroquinone **9** avec un rendement de 75%. Cette hydroquinone est ensuite oxydée par action de la *p*-benzoquinone et le dérivé quinone intermédiaire traité dans l'acide acétique fournit par une réaction de cyclisation intramoléculaire le sel d'iminium **10**. Le traitement de ce sel avec du sulfure de sodium nonahydraté conduit à la 1,3-dithiole-2-thione **11** avec un excellent rendement de 98%. L'hydroquinone obtenue est protégée par un groupement protecteur silylé avant d'être engagée dans une réaction de couplage utilisant un phosphite de trialkyle (Figure 65).

⁶⁵ F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Şahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, M. Masino, A. Girlando, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana and C. Rovira, *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69, (6), 2164-2177.

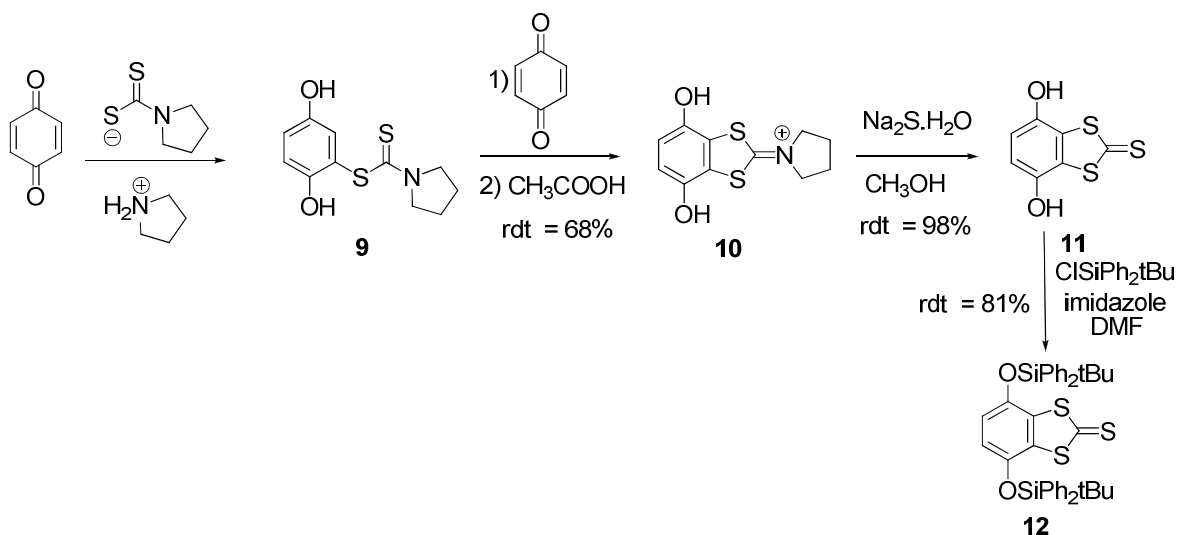


Figure 65- Schéma réactionnel du composé 12

L'autre synthon utilisé dans la réaction de couplage est préparé à partir d'éthylène trithiocarbonate et d'acétylènedicarboxylate de diméthyle. Le composé **13**, obtenu avec un rendement de 91 %, subit ensuite une transchalcogénéation en présence d'acétate mercurique pour donner le composé oxo **14** correspondant (Figure 66).⁶⁶

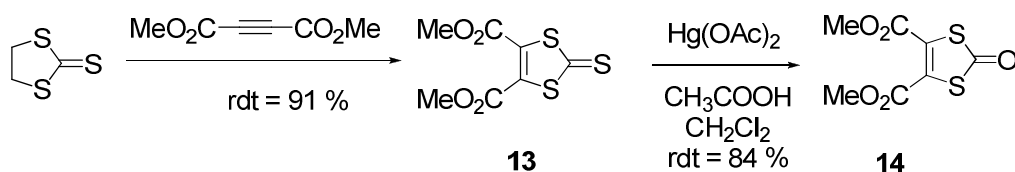


Figure 66- Schéma réactionnel du composé 14

Ainsi, le composé oxo **14** et le composé thioxo **12** sont mis en réaction en présence de triméthylphosphite pour donner le composé dissymétrique⁶² **15** résultant du couplage avec un rendement de 50%. Ce composé dissymétrique est facilement séparé des deux autres produits de couplage symétrique par chromatographie sur gel de silice grâce à la différence de polarité des trois produits. Une déprotection est réalisée en présence de Bu4NF et le traitement en milieu acide (APTS) fournit l'intermédiaire hydroquinone. Une déshydrogénation utilisant la DDQ conduit finalement au TTF-benzoquinone **3** (Figure 67).

⁶⁶ P. Blanchard, *Thèse de Doctorat, Universités de Nantes et Angers, 1994*,

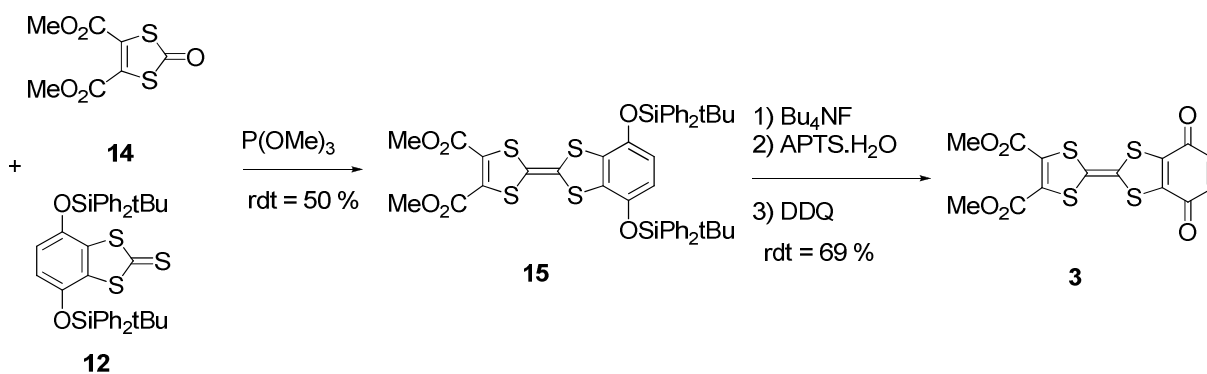


Figure 67- Schéma réactionnel du TTF-benzoquinone 3

De fines aiguilles bleues ont été obtenues après évaporation lente d'une solution contenant le système donneur-accepteur fusionné 3 et un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole. L'analyse cristallographique révèle que la molécule est pratiquement plane (Figure 68).

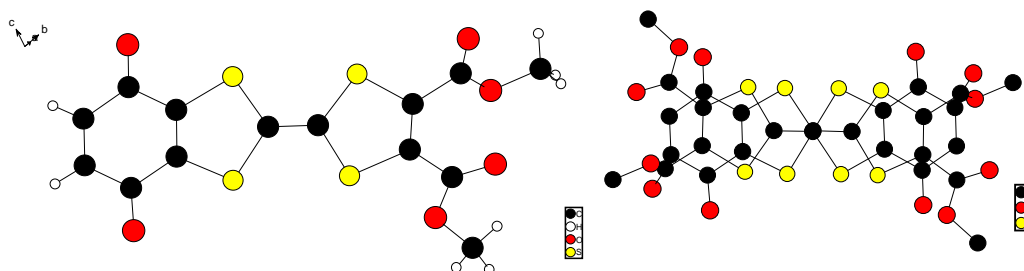


Figure 68- Structure RX du composé 3

L'arrangement des molécules montre une dimérisation de type « tête-queue ». La distance intermoléculaire entre le TTF et la benzoquinone est de 3,49 Å. Il existe des interactions π - π intermoléculaires entre les deux molécules, cependant aucune interaction donneur-accepteur, entre le donneur TTF d'une molécule et l'accepteur quinone de l'autre, n'est observée (Figure 69).

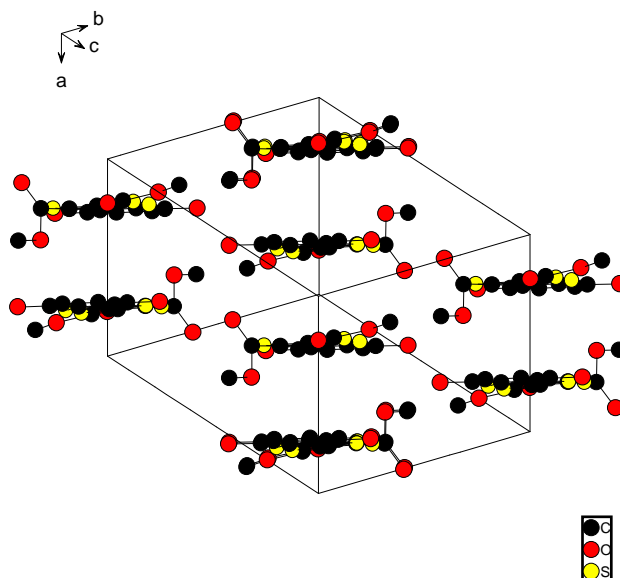


Figure 69- Arrangement moléculaire du composé 3 au sein de la maille cristalline

3) Etude de la synthèse de clips moléculaires à base 7-oxanorbornadiène

a) Résultats expérimentaux

La réaction de Diels-Alder entre le TTF-benzoquinone **3** et le tétraène **2**, en quantité stœchiométrique ne conduit pas, après une heure de reflux dans le toluène puis purification, au cycloadduit **16**. Le composé **17** est isolé comme résultant de l'aromatisation *in situ* du mono-adduit **16** (Rdt = 19 %), et le composé **18** est obtenu en grande majorité. Le réactif **3** de départ est observé sous forme de traces. Les études spectroscopiques sont en accord avec ce composé **17** résultant de la mono-cycloaddition suivie d'une aromatisation par tautomérie.

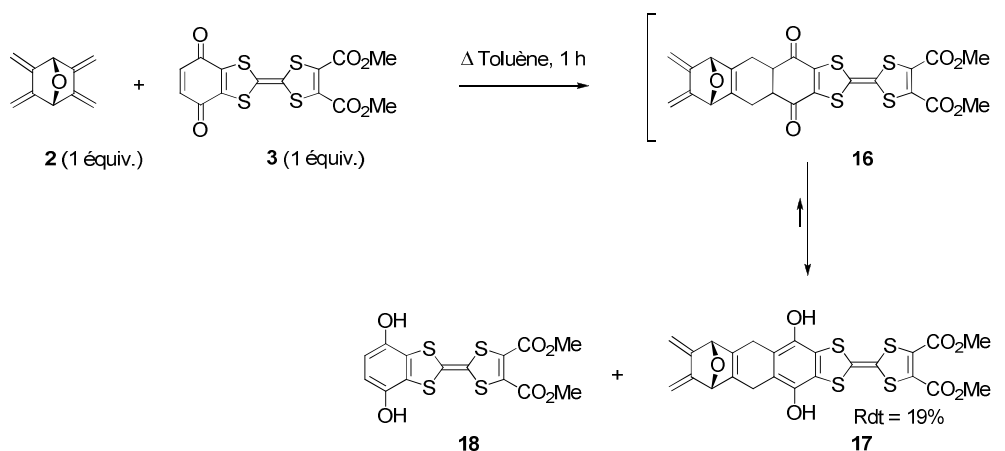


Figure 70- Schéma réactionnel du cycloadduit aromatisé 17

Il faut noter la formation concomitante et en quantité importante du TTF-hydroquinone **18** qui est isolé comme second produit de la réaction. L'obtention de ce composé peut être justifiée par le fait que le produit **17**, au fur et à mesure de sa formation, va réagir avec le TTF-benzoquinone **3** pour donner le TTF-hydroquinone **18** et un composé TTF-quinone qui n'a pas été isolé (Figure 71).

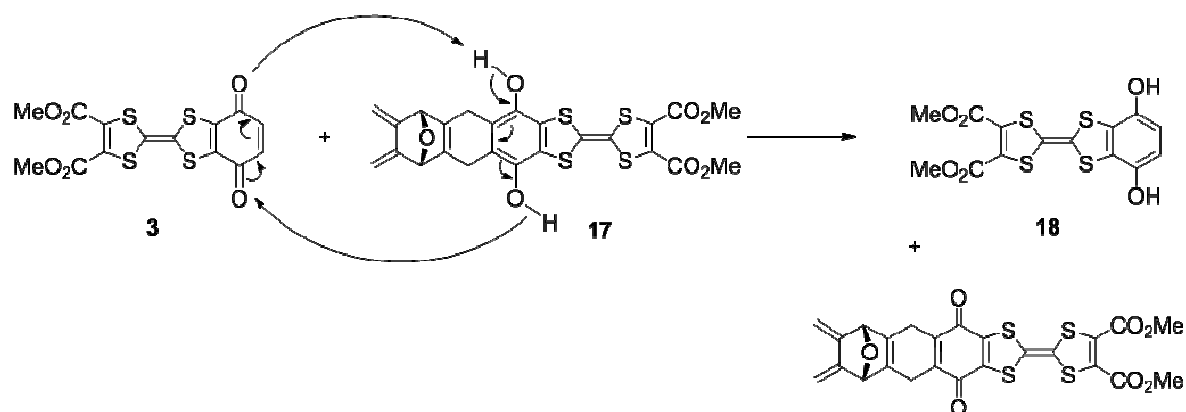


Figure 71- Mécanisme proposé pour la formation du TTF-hydroquinone **18**

Notre but étant d'obtenir le *bis*-adduit (clip **1**), le composé **17** a ensuite été traité en présence d'un excès de TTF-benzoquinone **3** à reflux dans le toluène durant 48 h. Malheureusement, malgré différentes procédures expérimentales, nous n'avons pu détecter la présence du clip **1**, résultat des mêmes processus de cycloaddition et aromatisation. Étonnamment, après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé TTF-hydroquinone **18** a été isolé ainsi qu'une trace de composé monoadduit aromatisé **19**. De plus, la réaction ne semble pas beaucoup évoluer et du produit de départ **17** est de nouveau isolé. Nous avons donc attribué cette faible évolution au même mécanisme vu précédemment : le composé **17** est déshydrogéné par le TTF-benzoquinone donnant alors le composé **16** qui s'aromatise par tautomérie. C'est pourquoi nous récupérons au final le TTF-hydroquinone **18** et le réactif de départ **17**. Concernant la faible formation du composé **19**, un mécanisme peut être avancé afin de comprendre cette transformation : le composé **3** réagit comme un agent déshydrogénant sur le composé **17** en impliquant les groupements méthylènes du cycle (Figure 72).

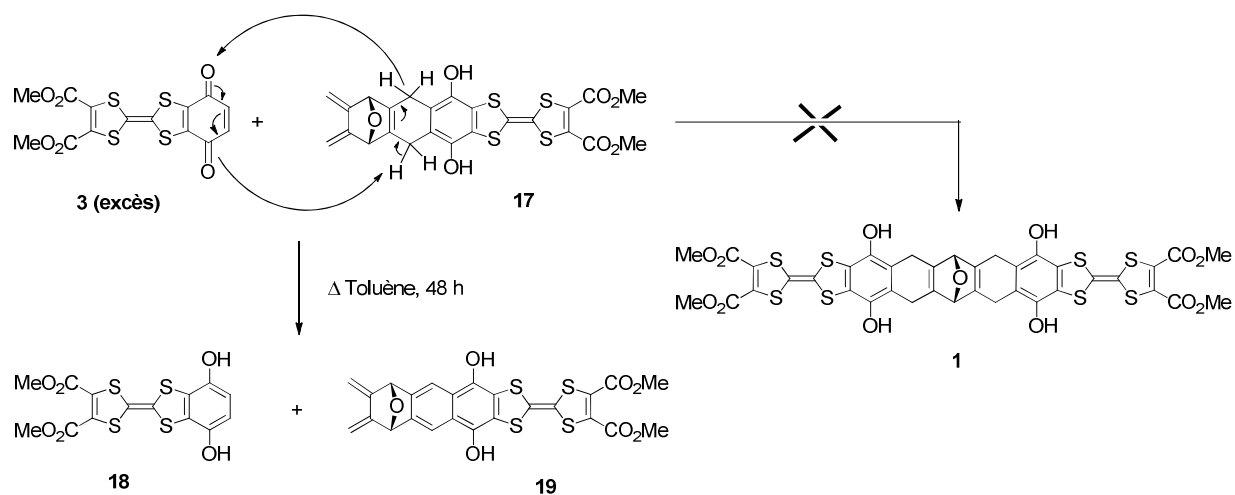


Figure 72- Mécanisme proposé pour la formation du composé 19

b) Justification théorique des résultats

Pour justifier le comportement surprenant du TTF-benzoquinone, nous avons effectué une étude de chimie quantique utilisant la même méthode DFT que précédemment afin de déterminer les niveaux d'énergie et la distribution des orbitales pour les réactifs, intermédiaires et produits.

Le diagramme ci-dessous (Figure 73) présente les principaux niveaux énergétiques, et notamment les orbitales frontières de ces différents composés. Les valeurs des niveaux énergétiques de ces orbitales sont rapportées dans le tableau correspondant.

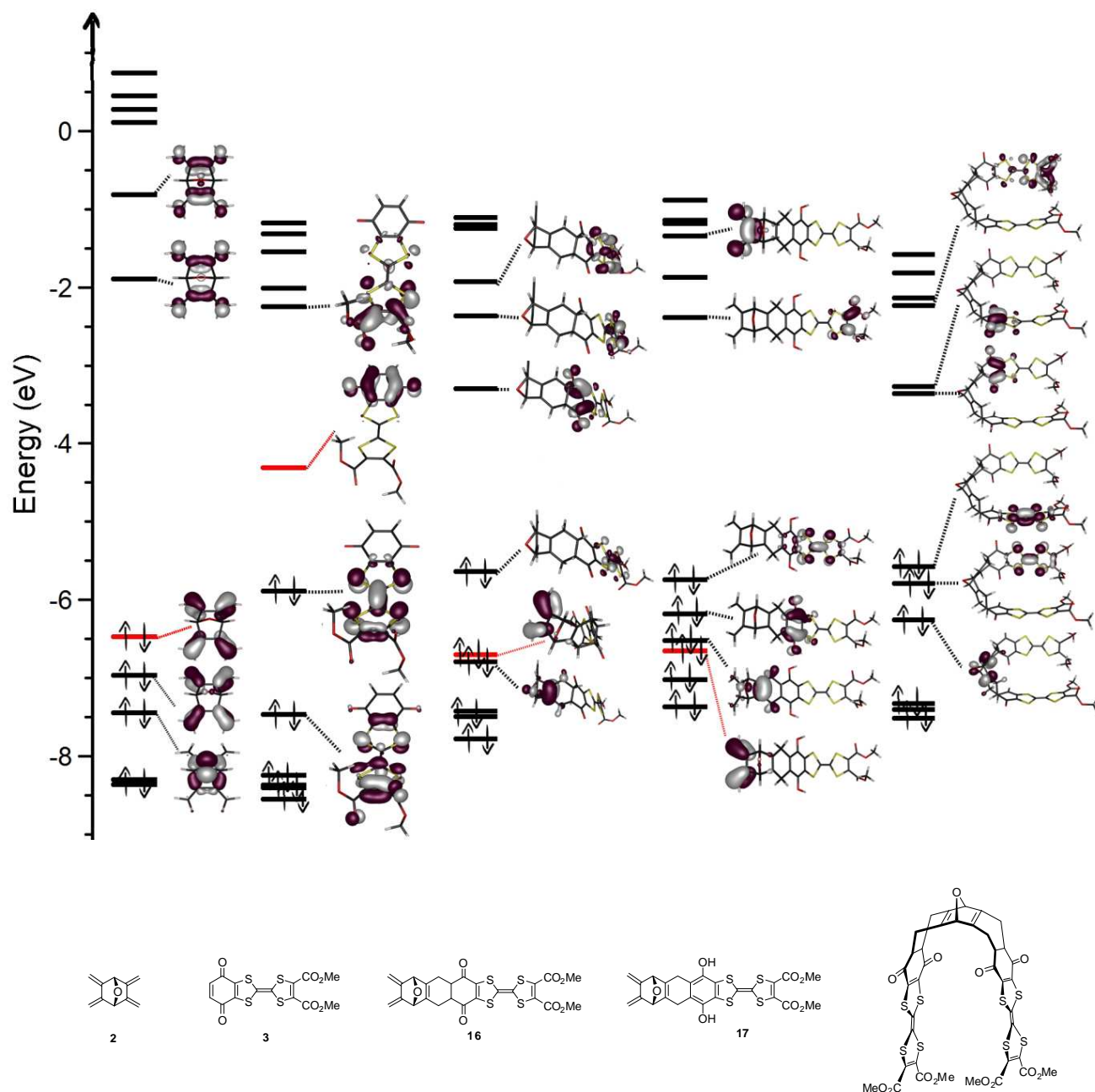


Figure 73- Diagramme orbitalaire de la double réaction de Diels-Alder entre le double diène 2 et le diénophile 3

Le tableau ci-dessous donne les différentes valeurs des niveaux énergétiques des orbitales qui sont représentées sur le diagramme.


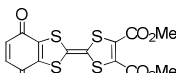
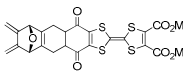
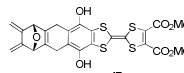
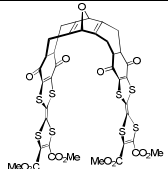
Niveaux énergétiques (eV)					
	2	3	16	17	
LUMO + 6	0,79	-0,67	-0,86	-0,76	-1,32
LUMO + 5	0,74	-1,17	-1,10	-0,88	-1,56
LUMO + 4	0,45	-1,31	-1,19	-1,14	-1,8
LUMO + 3	0,28	-1,54	-1,24	-1,18	-2,12
LUMO + 2	0,11	-2,01	-1,92	-1,34	-2,21
LUMO + 1	-0,81	-2,24	-2,36	-1,87	-3,25
LUMO	-1,89	-4,31	-3,29	-2,38	-3,34
HOMO	-6,47	-5,89	-5,64	-5,74	-5,56
HOMO - 1	-6,96	-7,46	-6,70	-6,18	-5,78
HOMO - 2	-7,44	-8,24	-6,79	-6,52	-6,24
HOMO - 3	-8,30	-8,37	-7,42	-6,65	-7,31
HOMO - 4	-8,36	-8,40	-7,49	-7,02	-7,39
HOMO - 5	-10,00	-8,55	-7,78	-7,37	-7,5
HOMO - 6	-10,20	-8,65	-7,97	-8,07	-7,71

Tableau 1- Valeurs des niveaux énergétiques pour les principales orbitales des composés impliqués dans les réactions de Diels-Alder

L'orbitale HOMO du double diène **2** d'énergie égale à -6,47 eV est localisée exclusivement sur les doubles liaisons. L'orbitale LUMO, située à -1,89 eV, est délocalisée sur l'ensemble du squelette du 7-oxanorbornane. Concernant le diénophile **3**, les orbitales HOMO et LUMO sont respectivement situées à -5,89 et -4,31 eV. Il est nécessaire de noter que la LUMO est localisée comme attendu sur la quinone. Ainsi, les orbitales moléculaires engagées dans la première réaction de Diels-Alder sont les orbitales frontières HO du diène et BV du diénophile pour lesquelles la différence énergétique est de 2,16 eV.

Le composé monoadduit **16** résultant présente une HOMO centrée sur l'unité TTF. L'orbitale moléculaire du cycloadduit **16** qui doit intervenir dans la seconde réaction de Diels-Alder est située sur la HOMO-1. Cependant, comme nous l'avons observé expérimentalement, il y a aromatisation spontanée *in situ* de la quinone en hydroquinone. Ce composé **17** possède une HOMO également localisée sur le TTF mais, contrairement à la molécule non aromatisée précédente, l'orbitale moléculaire impliquée dans la synthèse du *bis-*

adduit se situe sur la HOMO-4. Il y a donc trois orbitales qui peuvent empêcher la deuxième addition : on parle d'effet « écran » imposé par les autres électrons. De plus, l'énergie de l'orbitale moléculaire impliquée dans la réaction de Diels-Alder est plus basse que celle de la HOMO du précurseur 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane **2**, et ce pour les deux produits **16** et **17** du mono-adduit : la différence d'énergie est de + 0,18 eV. Nous pouvons noter également que le monoadduit aromatisé est plus stable que le monoadduit résultant directement de la réaction de Diels-Alder : $\Delta G(G_{\text{monadd arom}} - G_{\text{monadd}}) = - 7,58 \text{ Kcal/mole}$.

Miller ayant réussi à effectuer la double addition entre le tétraène **2** et la *p*-benzoquinone,⁶¹ nous avons décidé d'étudier la réaction afin d'en faire un modèle. D'après les calculs, la première réaction de Diels-Alder est thermodynamiquement aisée : $\Delta G (1^{\text{ère}} \text{ Diels-Alder}) = + 0,7 \text{ Kcal/mol}$. Par contre, la seconde réaction paraît thermodynamiquement plus difficile : $\Delta G (2^{\text{ème}} \text{ Diels-Alder}) = + 8,9 \text{ Kcal/mol}$. En effet, ne connaissant pas les barrières énergétiques nécessaires pour passer du réactif au produit, nous pouvons juste dire que la seconde réaction sera plus difficile car le ΔG de celle-ci est dix fois plus grand que celui de la première réaction et donc sa barrière énergétique sera aussi beaucoup plus grande. Nous pouvons également constater sur le diagramme suivant (Figure 74), qu'il y a un léger effet d'écrantage après la première réaction de Diels-Alder et l'orbitale moléculaire susceptible de participer à la seconde addition de Diels-Alder est plus basse de 0,27 eV.

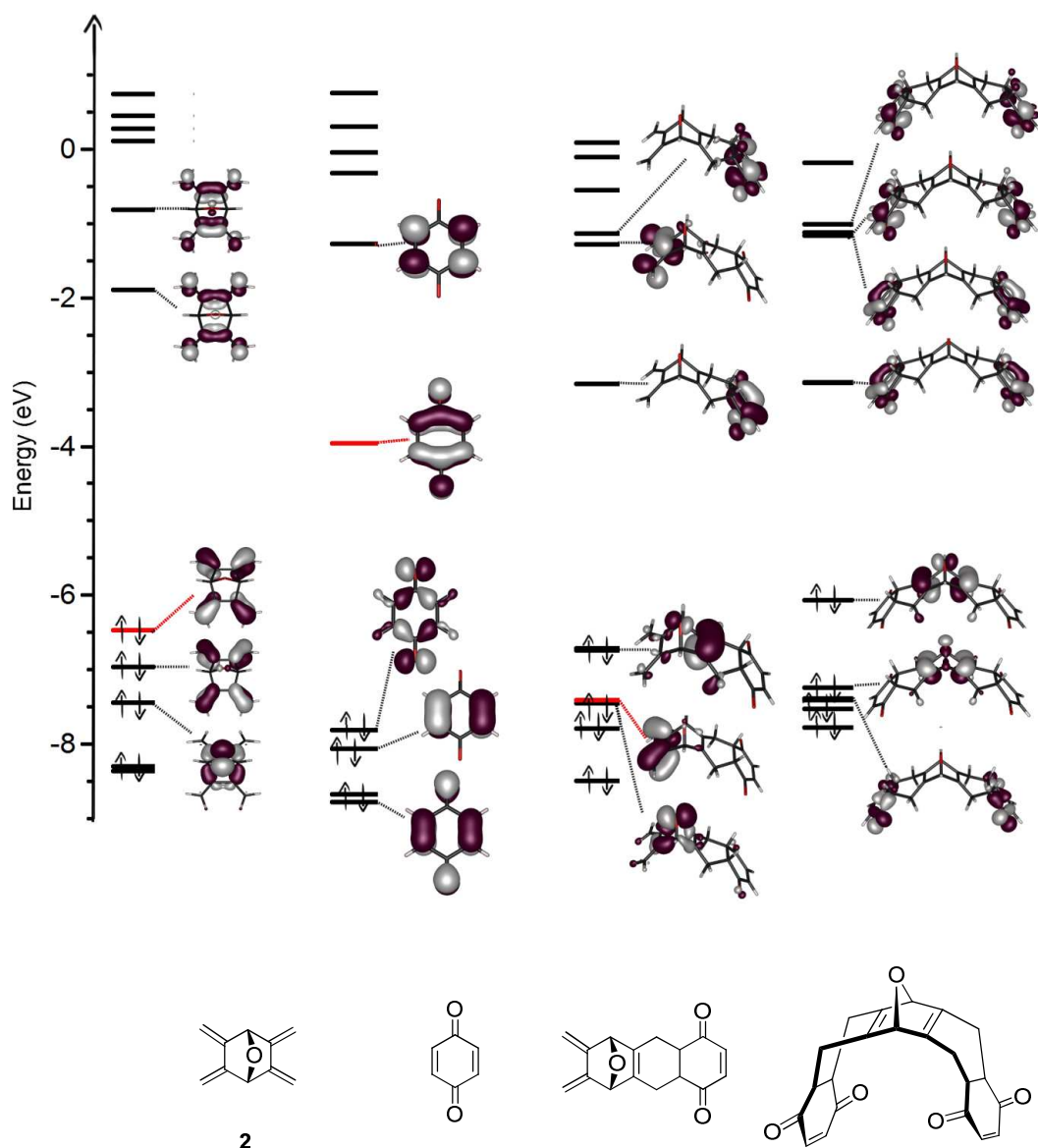


Figure 74- Diagramme orbitalaire de la double réaction de Diels-Alder entre le double diène 2 et le diénophile p-benzoquinone

Cependant, nous pensons que la seconde cycloaddition observée par Miller a pu être réalisée avec succès grâce au chauffage mis en œuvre pour réaliser cette réaction et par le fait que l'orbitale moléculaire réagissant à nouveau avec la LUMO du diénophile est uniquement écrantée par la HOMO, ce qui la rend relativement accessible même si ce n'est pas une orbitale frontière.

c) Justification expérimentale des résultats

Afin de mieux comprendre la réactivité du TTF-benzoquinone **3** vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder, nous avons soumis ce diénophile à d'autres diènes différents du 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane **2**. Ainsi, nous avons mené ces réactions de Diels-Alder en utilisant le cyclopentadiène et le 2,3-diméthylbutadiène (Figure 75). Malgré plusieurs modifications du mode opératoire, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation du cycloadduit **20**. La présence du TTF-hydroquinone **18** a, quelles que soient les conditions, été détectée en CCM. La formation de ce produit est donc, à nouveau, justifiée par une première réaction d'aromatisation du cycloadduit **20** conduisant au composé **21**. Cet intermédiaire n'est pas isolé car il réagit avec le TTF-benzoquinone **3** présent dans le milieu réactionnel, selon la réaction de déshydrogénation précédemment observée. L'obtention des composés **18** et **22** comme produits de la réaction paraît donc logique selon ce type de mécanisme. Cette succession de réactions n'a pas du tout été observée dans le cas de la cycloaddition avec le cyclopentadiène. Le cycloadduit **23** attendu est tout naturellement isolé avec un excellent rendement et sans aucune trace de réaction d'aromatisation et du produit **24**.

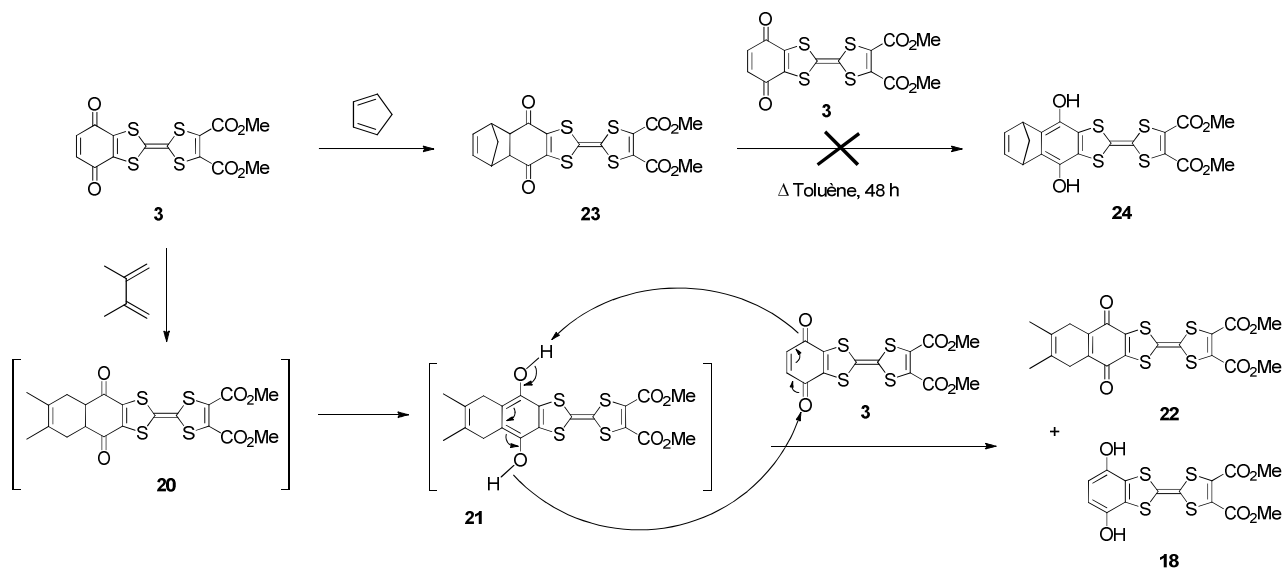


Figure 75- Réaction de Diels-Alder du TTF-benzoquinone **3** avec le 2,3-diméthylbutadiène et le cyclopentadiène

La configuration du composé **23** est a priori *endo*, et en accord avec une étude préliminaire réalisée par notre groupe.⁶⁷ La protection de TTF-benzoquinones diversement substitués par réaction de Diels-Alder par action de cyclopentadiène ou de cyclohexadiène, a

⁶⁷ F. Dumur, X. Guégano, N. Gautier, S.-X. Liu, A. Neels, S. Decurtins and P. Hudhomme, *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 2009, (36), 6341-6354.

conduit à des cycloadduits pour lesquels la configuration a été déterminée par diffraction des rayons X.

4. Conclusion

En conclusion, ce premier chapitre a consisté à développer une stratégie originale pour construire un clip sur une base 7-oxanorbornadiène, utilisant le 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane comme produit de départ. Tout d'abord, la synthèse de ce tétraène a été revisitée avec quelques modifications expérimentales apportées par rapport à celles décrites dans la littérature. L'obtention de monocristaux pour certains des intermédiaires a permis de confirmer certaines stéréochimies jusqu'à présent uniquement basées sur des données spectroscopiques.

Concernant l'objectif de la construction du clip, il a été montré que le demi-clip était facilement accessible par une première réaction de Diels-Alder suivie de la réaction d'aromatisation. Néanmoins, la seconde cycloaddition sur le diène étant cinétiquement plus défavorable, une réaction secondaire de déshydrogénation qui semble cinétiquement favorisée a été observée conduisant à des produits originaux mais ne permettant pas pour l'instant d'accéder au clip souhaité. Une étude théorique a été menée afin de comprendre le comportement particulier du TTF-benzoquinone utilisé comme diénophile dans notre travail. Il a ainsi été proposé comme hypothèse qu'en raison de l'effet d'écrantage, le TTF-benzoquinone libre en solution provoque la déshydrogénation du mono-adduit formé, préférentiellement à une réaction comme diénophile dans la seconde cycloaddition.

La substitution des groupements méthylènes du tétraène pourrait être envisagée comme perspective pour ce projet afin de contrecarrer la réaction de déshydrogénation, mais avec le risque de diminuer la réactivité du diène vis-à-vis du diénophile.

***Chapitre 2 : Clips à base
Glycolurile***

1. Introduction

Le glycolurile est une unité monomérique du cucurbiturile et a été largement utilisé par Nolte dans les années 80⁶⁸ pour la synthèse d'un grand nombre d'hôtes moléculaires. Le glycolurile est facilement fonctionnalisable *via* ses quatre atomes d'azote. Ainsi, la réaction entre le diphenylglycolurile **25** et le paraformaldéhyde conduit à une molécule en forme de U **26** (Figure 76).⁶⁹

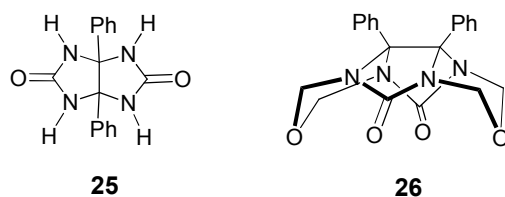


Figure 76- Structure des briques moléculaires glycolurile

L'introduction de deux unités phényles permet d'accéder à un clip qui présente une géométrie concave comme le montre la structure RX du dérivé **27** (Figure 77) :⁷⁰

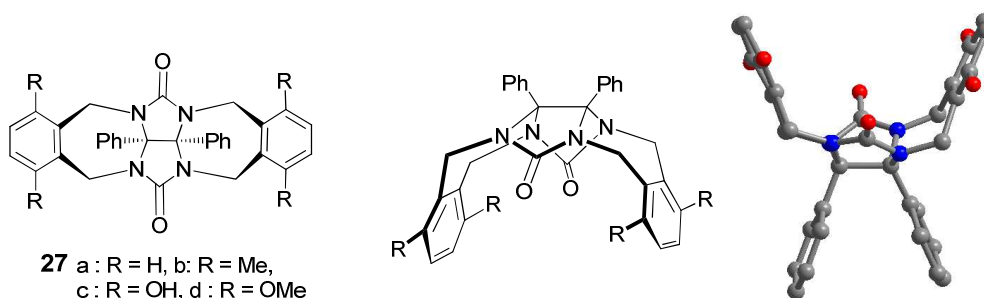


Figure 77- Structure générale de clips à base glycolurile et structure RX du clip 27d

Un angle de 39°5 est déterminé entre les deux plans aromatiques distancés de 6,67 Å. Par ailleurs, la base glycolurile possède une cavité riche en électrons et possède deux sites susceptibles de former des liaisons hydrogènes grâce aux deux atomes d'oxygène pointant dans la cavité. Des expériences de complexation ont démontré que ces clips dérivés du glycolurile sont de bons récepteurs moléculaires pour les ions métalliques mais aussi pour des molécules aromatiques neutres telles que le phénol, les dihydroxybenzènes ou encore les dérivés du dihydroxynaphtalène. En effet, le processus de complexation implique

⁶⁸ R. P. Sijbesma, S. S. Wijmenga and R. J. M. Nolte, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, (25), 9807-9813.

⁶⁹ F. G. M. Niele and R. J. M. Nolte, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, *110*, (1), 172-177.

⁷⁰ R. P. Sijbesma, A. P. M. Kentgens, E. T. G. Lutz, J. H. van der Maas and R. J. M. Nolte, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, *115*, (20), 8999-9005.

coopérativement des liaisons hydrogènes et des interactions π - π et d'importantes constantes de complexation ont été calculées en particulier avec le récepteur **27d** (Tableau 2) :

Molécule(s) invitée(s)	K_a (M^{-1})
Catéchol	60
Résorcinol	2 600
2,4-Dibromorésorcinol	5 600
2,7-Dihydroxynaphtalène	7 100
3,5-dihydroxybenzoate de méthyle	35 000

Tableau 2- Constantes d'association entre la molécule hôte **27d** et les composés aromatiques invités

Du fait de la distance fixe entre les groupements carbonyles, il existe une certaine sélectivité pour les molécules complexées. Ainsi, plus les groupements hydroxy de la molécule invitée sont acides et plus la constante d'association augmente. La force des complexes formés dépend donc de la distance entre les groupements hydroxy. Dans le cas du catéchol, la liaison hydrogène intramoléculaire doit être rompue pour former le complexe.

Différents clips ont été synthétisés afin d'établir une relation structure-propriétés (Figure 78).⁷¹

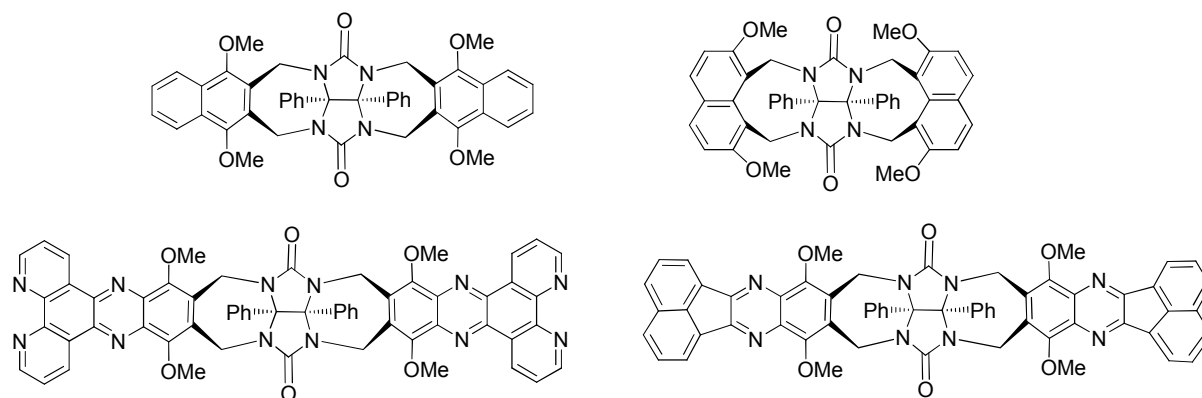


Figure 78- Clips moléculaires à base glycolurile synthétisés par Nolte et coll.

Cependant, dans le cas du clip comportant les groupements 1,4-diméthoxynaphtalène comme murs, la complexation est très faible. La structure RX permet d'expliquer ce phénomène : les deux groupements méthoxy pointent à l'intérieur de la cavité empêchant la

⁷¹ J. N. H. Reek, J. A. A. W. Elemans and R. J. M. Nolte, *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62, (7), 2234-2243; P. Polavarapu, H. Melander, V. Langer, A. Gogoll and H. Grennberg, *New Journal of Chemistry*, **2008**, 32, (4), 643-651.

molécule invitée de s'y placer (Figure 79). Les effets stériques sur ces positions sont donc défavorables à la complexation.

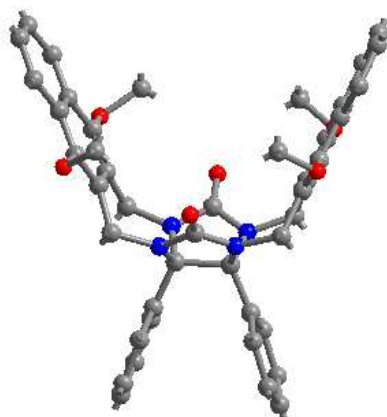


Figure 79- Structure RX du clip moléculaire décrit par Nolte et coll

Dans le clip synthétisé par Isaacs et coll.⁷² (Figure 80), de nouvelles propriétés sont mises en évidence grâce à la présence d'unités fluorescentes 1,4-bis((4-méthoxyphényl)éthynyl)benzène. Une grande sensibilité et par conséquent un faible seuil de détection sont observés grâce à l'extinction de fluorescence qui accompagne la complexation du 4-nitrophénol ($K_a = 1,09 \cdot 10^4$; THF/MeOH 9/1).

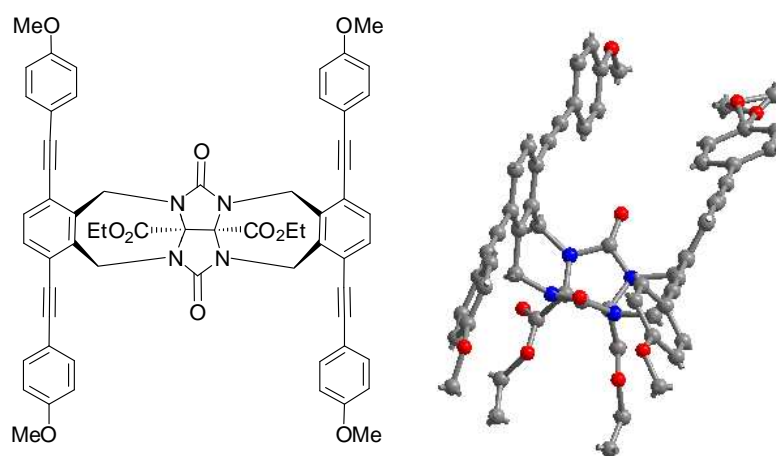


Figure 80- Clip fluorescent à base de diester-glycolurile et sa structure RX

Chiu et coll. ont synthétisé un clip moléculaire original (Figure 81) dans lequel une unité tétrathiafulvalène compose chacun des bras. Les TTF sont alors placés face à face, distancés de manière à capter des molécules invitées, à l'instar de dérivés de type pyridinium.⁴⁷

⁷² N. She, M. Gao, L. Cao, A. Wu and L. Isaacs, *Organic Letters*, **2009**, *11*, (12), 2603-2606.

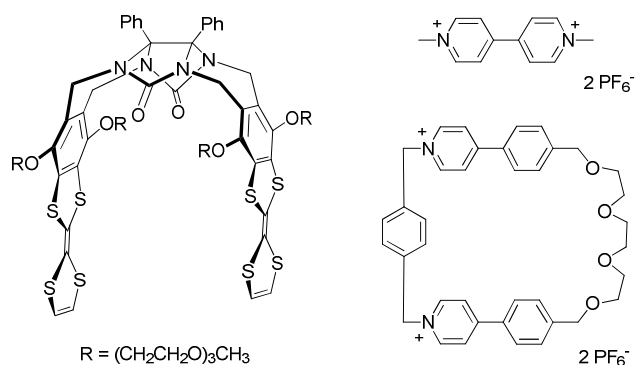


Figure 81- Clip moléculaire à base diphenylglycolurile et bras TTF pour des invités de type pyridinium

Ce clip a également été utilisé pour former, avec un rotaxane à deux stations, un complexe qui se comporte comme un interrupteur moléculaire avec une transition on/off caractérisée par un changement de couleur (Figure 82).⁴⁸ La solution devient verte lorsque que le clip complexe l'ion bipyridinium en milieu acide, complexation caractérisée par un transfert de charge (bande à 709 nm). En milieu basique, le bipyridinium n'est plus complexé par le clip mais par l'hétérocycle. Le nouveau complexe formé est incolore et le clip libéré en solution est jaune. Ce processus est réversible et peut être contrôlé en chauffant ou en oxydant le TTF, le système fonctionnant alors comme une porte logique (« logic-gate »).

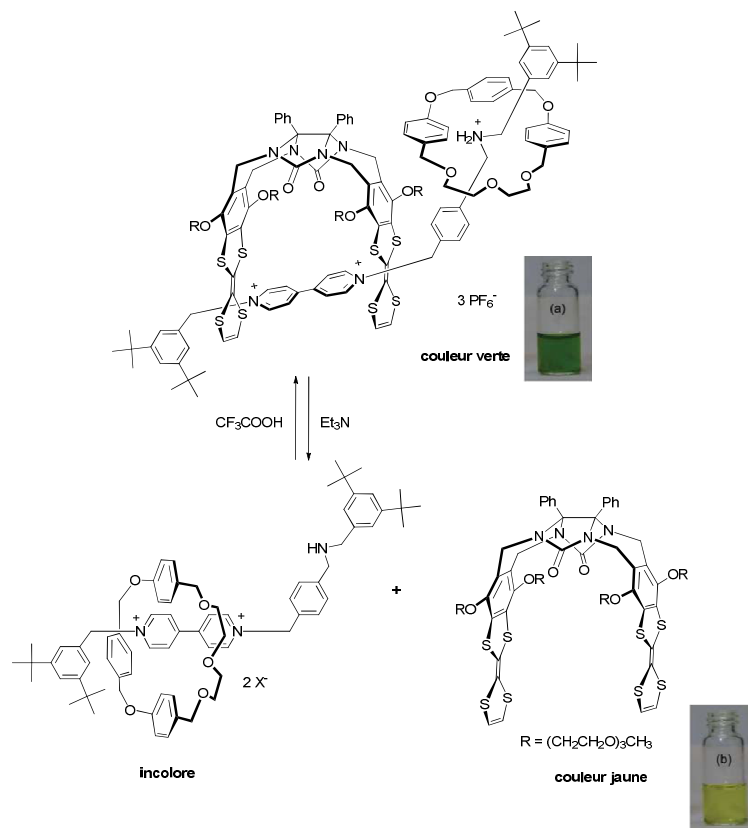


Figure 82- Switch moléculaire contrôlé par variation du pH

Les clips de Chiu présentent la capacité de se dimériser (Figure 83).⁷³ Ainsi, l'observation des bandes caractéristiques de valence mixte et du dimère radical cation en témoigne.

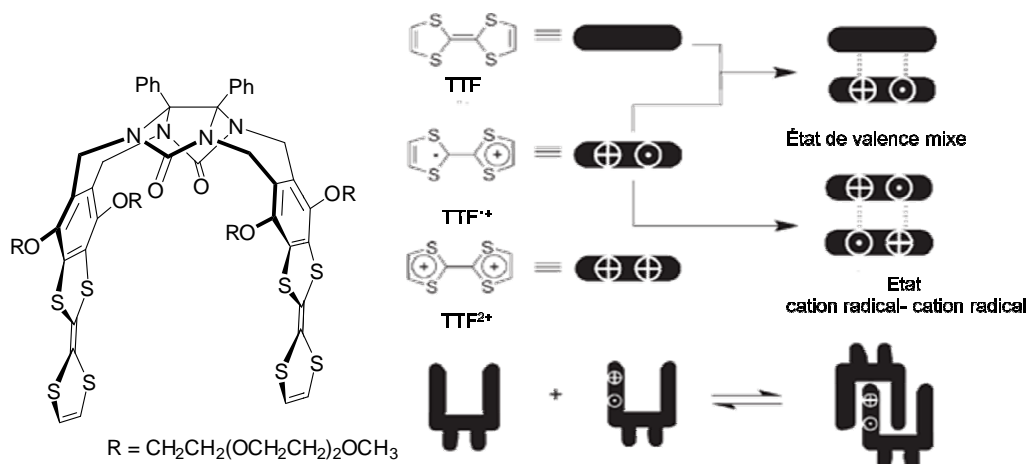


Figure 83- Clip moléculaire et principes de valence mixte et dimérisation

Ces résultats particulièrement intéressants rapportés à partir de la base glycolurile nous ont naturellement amenés à synthétiser des édifices comportant cette base avec l'objectif d'accéder à des clips moléculaires rigides ayant le pouvoir de complexer une large gamme de molécules invitées en jouant sur les forces d'interactions caractéristiques de ce type de récepteur : interactions π - π , liaison hydrogène et effet de cavité.

Cette partie s'organise en trois points:

- la synthèse optimisée de la base glycolurile comportant différents substituants et son étude en solution ;
- la synthèse de clips moléculaires électroactifs, grâce à la présence de l'unité TTF formant les bras ;
- la reconnaissance supramoléculaire de molécules neutres électrodéficientes grâce aux interactions donneur-accepteur mises en jeu.

⁷³ P.-T. Chiang, N.-C. Chen, C.-C. Lai and S.-H. Chiu, *Chemistry – A European Journal*, **2008**, *14*, (21), 6546-6552.

2. Synthèse et propriétés des bases glycolurile-diquinone

1) Synthèse des bases glycolurile-diquinone

La base diphenylglycolurile est synthétisée en deux étapes selon le schéma décrit dans la littérature (Figure 84) : ⁷⁴

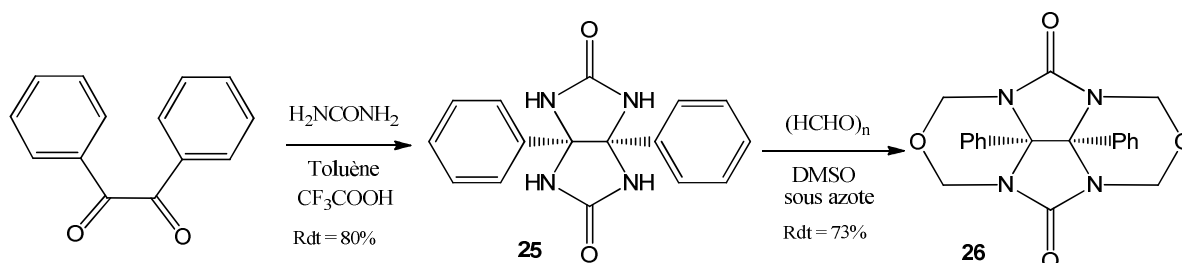


Figure 84- Schéma réactionnel du glycolurile 26

Le composé **25** est obtenu par réaction entre le benzile et l'urée en présence d'acide trifluoroacétique selon un processus d'addition nucléophile et déshydratation entre les fonctions carbonyle du benzile et l'urée. Ce composé réagit ensuite avec le paraformaldéhyde et le synthon **26** est obtenu avec des rendements satisfaisants. Une stratégie de synthèse a été mise au point pour remplacer les groupements phényles par des groupements esters avec pour objectifs d'augmenter la solubilité des molécules finales et de permettre l'introduction ultérieure de fonctions d'accroche sur la base.

La séquence réactionnelle menant ainsi au glycolurile-diester débute par une réaction d'estérification entre l'acide tartrique et l'alcool souhaité (Figure 85). Le dérivé tartrate obtenu subit une oxydation chimique en présence de N-Bromosuccinimide (NBS) afin de transformer les alcools en cétones, par analogie à la réaction d'oxydation de Corey-Kim⁷⁵. La dicétone qui ne subit pas de purification particulière, est mise en présence d'urée puis de paraformaldéhyde comme décrit précédemment pour la base diphenylglycolurile. Cette stratégie de synthèse conduit successivement aux composés **30** et **31**.

⁷⁴ A. R. Butler and I. Hussain, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1981**, (2), 310-316; R. P. Sijbesma, W. P. Bosnian and R. J. M. Nolte, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1991**, (13), 885-886.

⁷⁵ E. J. Corey and C. U. Kim, *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, 94, (21), 7586-7587.

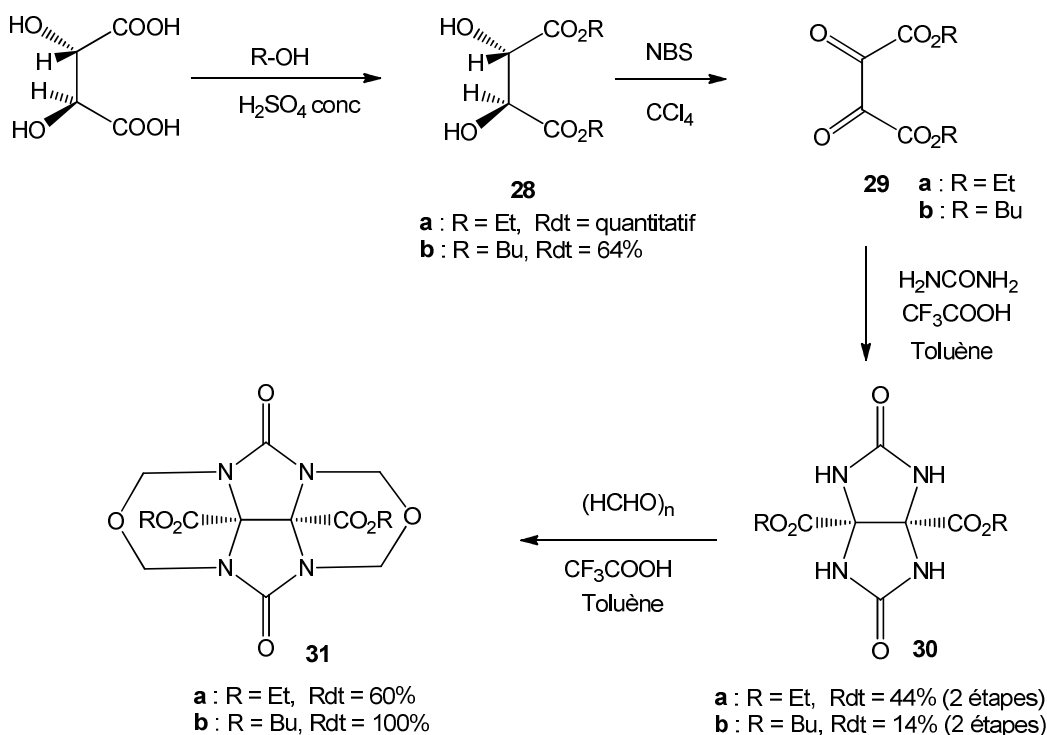


Figure 85- Voie de synthèse générale pour l'obtention de glycoluril-diester

Le mécanisme pour l'oxydation du tartrate a été proposé par Corey⁷⁶ (Figure 86):

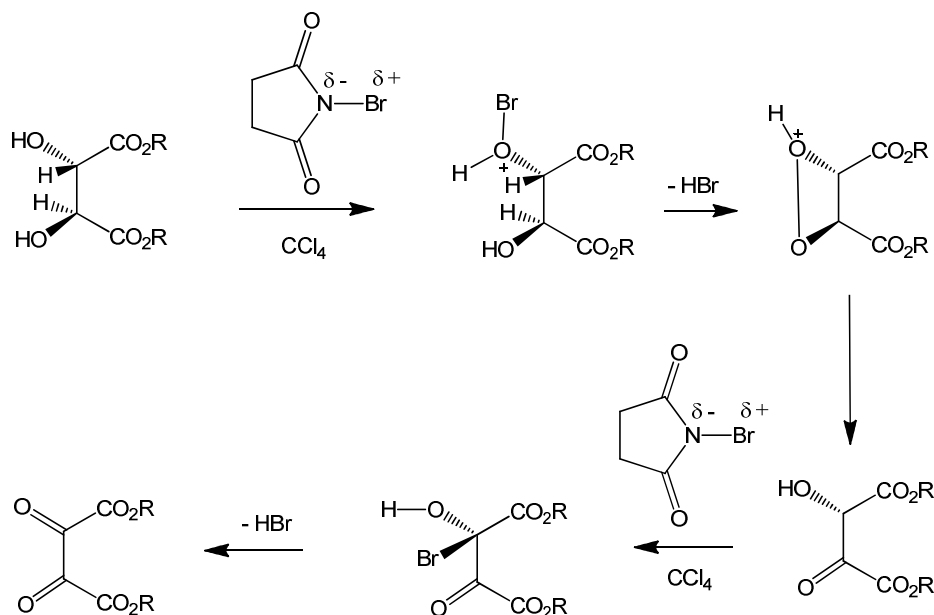


Figure 86- Mécanisme proposé pour l'oxydation du tartrate par action du NBS

La stratégie de synthèse mise en œuvre à partir du tartrate de diéthyle conduit au composé **31a** pour lequel la structure RX montre bien la forme d'un mini-clip (Figure 87).

⁷⁶ E. J. Corey and M. Ishiguro, *Tetrahedron Letters*, **1979**, 20, (30), 2745-2748.

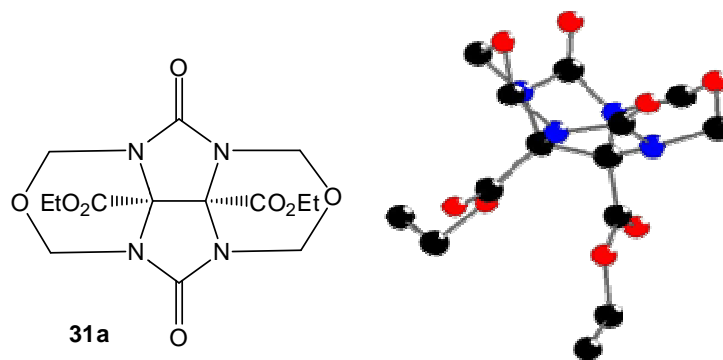


Figure 87- Structure RX de la molécule 31a

Les composés **26** et **31a** réagissent avec l'hydroquinone en présence d'acide *para*-toluène sulfonique monohydraté pour donner par une réaction de substitution électrophile aromatique les bases glycolurile-dihydroquinones correspondantes, respectivement **27** et **32** (Figure 88).

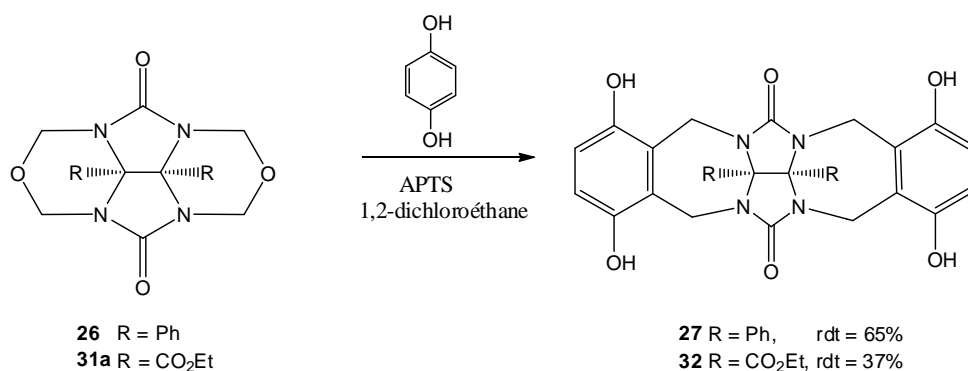


Figure 88- Schéma réactionnel des composés glycolurile-dihydroquinones 27 et 32

Nolte et coll. ont décrit la transformation du composé dihydroquinone **27** en diquinone **33** par action de Cu₂Cl₂ et pyridine dans le DMSO avec un rendement de 75%.⁷⁰ Pour notre part, nous avons souhaité tester le 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) comme réactif de déshydrogénation (Figure 89). Les composés diquinones sont ainsi obtenus avec un rendement de 65% pour **33** (R = Ph) et 58% pour **34** (R = CO₂Et) selon le mécanisme de déshydrogénation suivant :

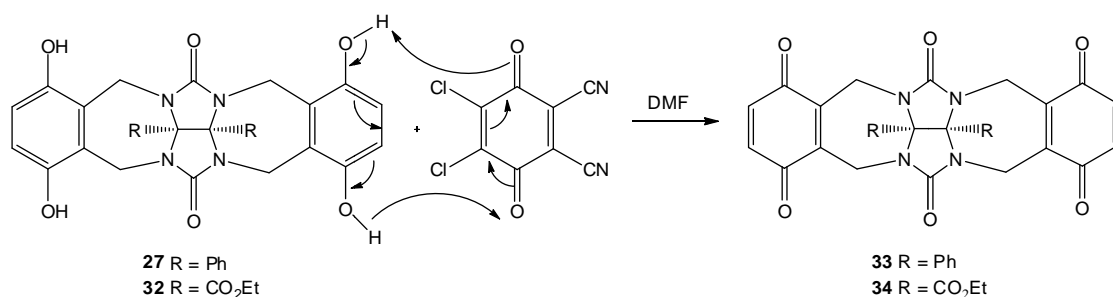


Figure 89- Synthèse des composés glycoluril-quinone 33 et 34, et mécanisme de déshydrogénation

Des cristaux du composé **33** obtenus par recristallisation dans l'acide acétique ont été analysés par cristallographie des rayons X (Figure 90). La structure RX montre une distance de 7,32 Å maximale entre les deux plans formés par les deux quinones (entre les carbones C₁ et C₁') et de 5,67 Å au minimum (entre les carbones C₅ et C₅'). L'angle que forment ces deux quinones l'une par rapport à l'autre est donc de 50° environ (angle α). De plus, deux molécules d'acide acétique et une molécule d'eau sont présentes au sein de la cavité et participent à la cohésion du cristal grâce aux différentes liaisons hydrogène qu'elles forment entre elles et avec les oxygènes des quinones de la base. En effet, la distance entre un hydrogène de l'eau et l'oxygène de la quinone est de 1,89 Å, ce qui est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes ($R_H = 1,20$ Å et $R_O = 1,40$ Å).⁷⁷ De même, la distance entre l'oxygène de l'eau et l'hydrogène de l'acide acétique est de 1,89 Å, et la distance entre le deuxième hydrogène de l'eau et l'oxygène de l'acide acétique est de 1,97 Å.

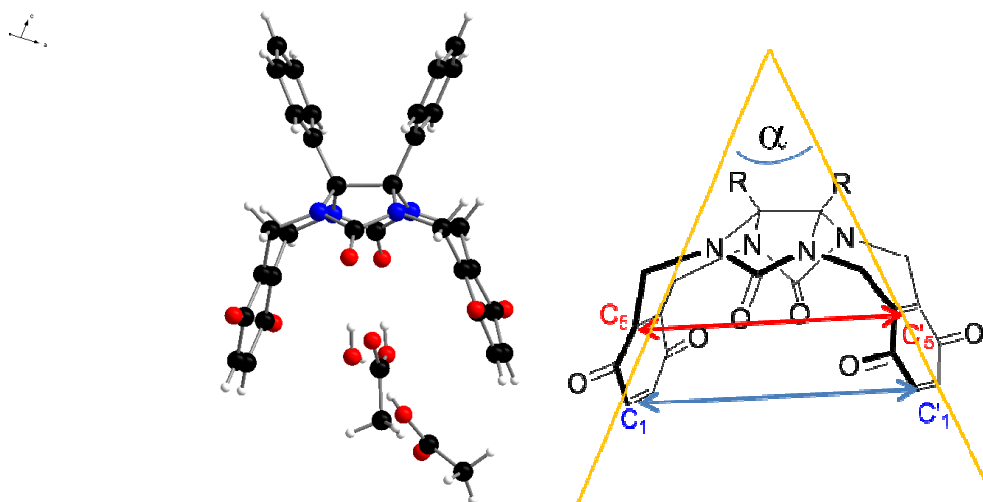


Figure 90- à gauche : Structure RX du composé 33, cocristallisé avec deux molécules d'acide acétique et une molécule d'eau à droite : distances minimale et maximale de la cavité définie par les deux quinones

⁷⁷ R. S. Rowland and R. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, (18), 7384-7391.

Des études de complexation de la molécule neutre hydroquinone et de cations métalliques (Cs^+ , Pb^{2+}) ont été réalisées sur ce composé **33**. En effet, l'espace disponible et les distances entre les trois atomes d'oxygène présents du même côté du clip justifient la possibilité de complexer des cations (Figure 91).

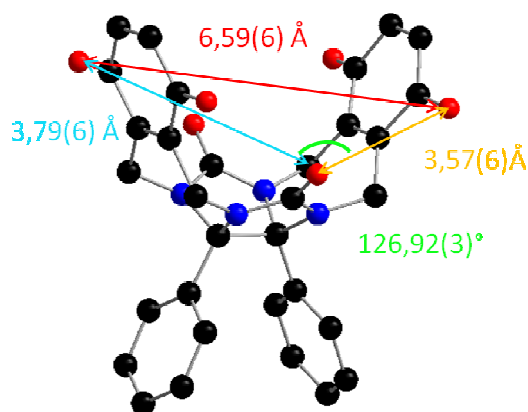


Figure 91- Distances définissant la cavité pour la base glycolurile-diquinone 33

2) Etudes de complexation en solution du composé glycolurile-diquinone

Les complexations présentées ci-dessous ont été réalisées avec le produit issu de la purification sur gel de silice mais non recristallisé dans l'acide acétique. Ces études ont de plus été réalisées plusieurs fois à partir de différents échantillons de composé **33** afin de valider la reproductibilité de ces expériences.

a) Complexation avec l'hydroquinone

Nous avons étudié la complexation de l'hydroquinone par le composé **33** par spectroscopie UV-Visible et voltampérométrie cyclique.

i. Etude UV-Visible

L'étude est réalisée à une concentration de 10^{-4} M dans le dichlorométhane (HPLC) et des micro-ajouts d'hydroquinone sont effectués à partir d'une solution mère à 10^{-2} M. Après correction des effets de la dilution, le graphe ci-dessous est obtenu et présente un point isobestique à 317 nm (Figure 92). Sachant qu'un point isobestique indique la présence de deux espèces en équilibre, ce résultat démontre la formation de complexes lors de l'addition de l'hydroquinone. A ce point, l'absorbance reste constante quelles que soient les proportions en composés si leur concentration totale reste constante.

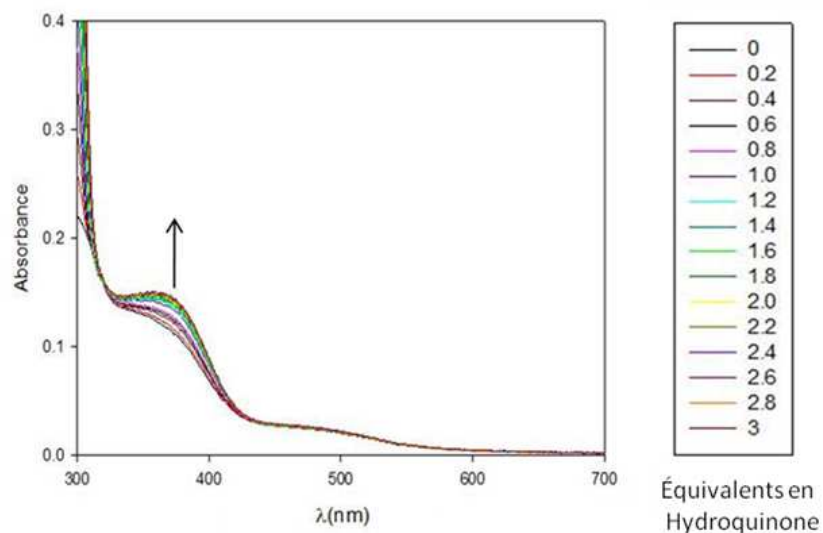


Figure 92- Complexation du composé 33 à 10^{-4} M dans DCM par addition progressive d'hydroquinone

La courbe ci-dessous démontre que l'état final est différent de l'état initial et laisse supposer une complexation de l'hydroquinone par le système glycolurile-diquinone **33** (Figure 93). Cependant, malgré la saturation du système, la stœchiométrie du complexe formé est mal définie et reste difficile à déterminer sans ambiguïté à partir de cette courbe.

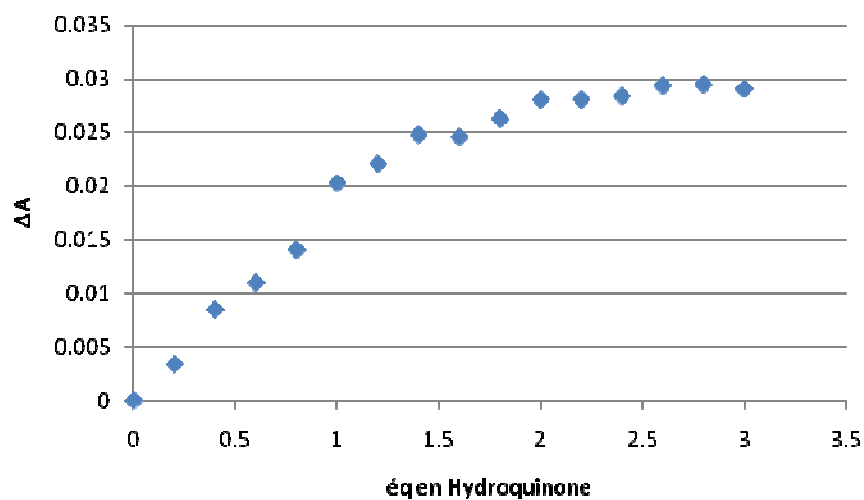


Figure 93- Evolution de l'absorbance du composé 33 par addition progressive d'hydroquinone dans DCM ($[33] = 10^{-4}$ M)

Une courbe de Job a donc été réalisée et un maximum est clairement observé à une fraction molaire de 0.5 (Figure 94). La stœchiométrie (1 :1) pour le complexe formé est donc proposée sur la base de cette courbe de Job.

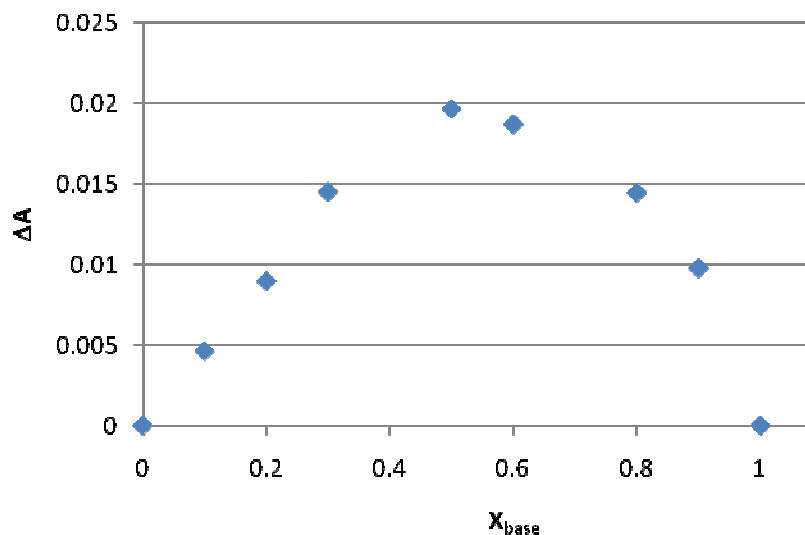


Figure 94- Courbe de Job de la complexation du composé **33** à 10^{-4} M dans DCM avec l'hydroquinone

ii. *Etude en voltampérométrie cyclique*

L'étude s'effectue avec une solution à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dans l'acétonitrile (HPLC) comportant 0,1M de TBAPF₆ comme électrolyte support. L'électrode de référence est un fil d'argent trempant dans une solution d'AgNO₃ 0,01M et de sel de fond à 0,1M, il s'agit d'une pseudo-électrode de référence. L'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine.

Le graphe (Figure 95) représente la superposition des voltampérogrammes cycliques du produit **33** seul, de l'hydroquinone également seule en solution et des mélanges comportant différents équivalents d'hydroquinone ajoutés. Cette superposition montre un décalage vers les plus hauts potentiels de la vague d'oxydation de l'hydroquinone passant de 1,171 V/ECS à 1,234 V/ECS après l'addition d'un équivalent d'hydroquinone. De même, un décalage vers les plus bas potentiels de la vague de réduction de la quinone, passant de -0,30 V/ECS à -0,425 V/ECS, témoigne aussi de l'interaction existant entre le donneur et l'accepteur. La quinone devient un moins bon oxydant et l'hydroquinone devient un moins bon réducteur lorsque le complexe se forme par interactions π - π .

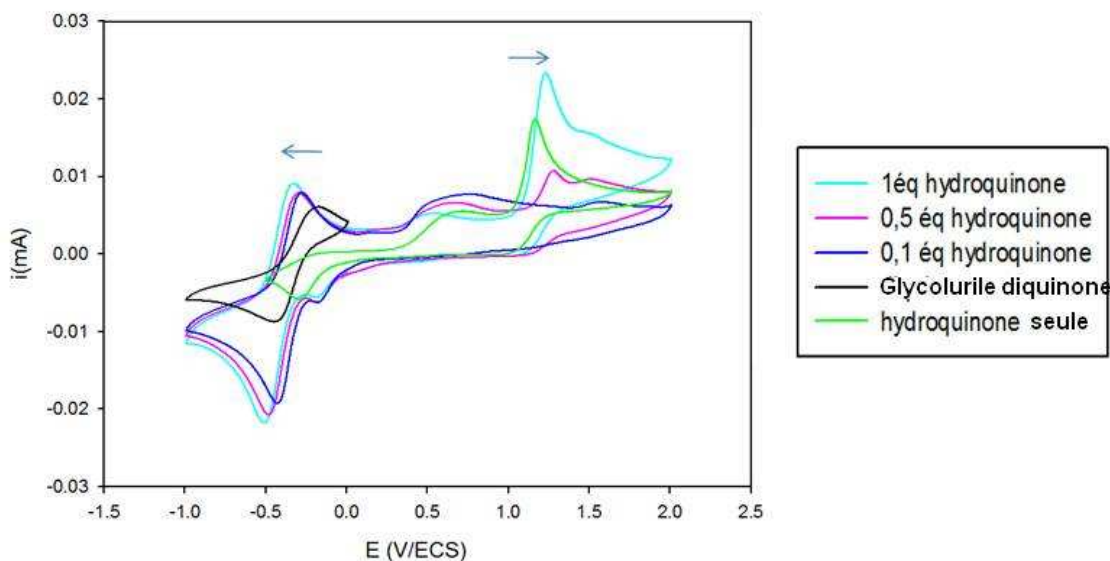


Figure 95- Voltampérogrammes cycliques du composé **33** ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans l'acétonitrile et $0,1 \text{M}$ de TBAPF_6) et addition d'hydroquinone – Electrode de référence = $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$, $0,01 \text{M}$ dans l'acétonitrile- $v = 100 \text{mV/s}$

La courbe de complexation montre un palier après l'addition d'un équivalent d'hydroquinone par le composé **33** (Figure 96).

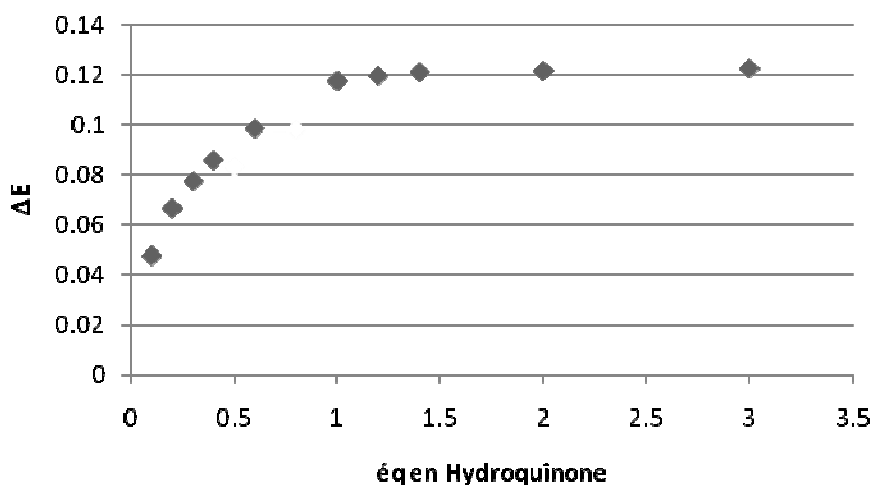
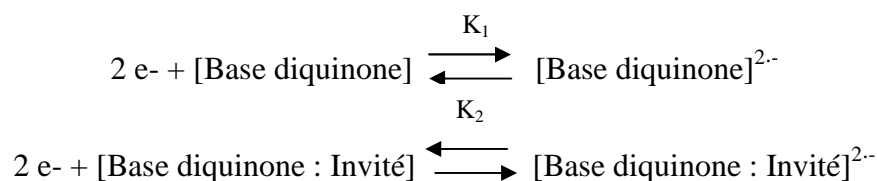


Figure 96- Evolution du potentiel de réduction du composé **33** lors d'ajouts successifs d'hydroquinone

Par ailleurs, le ΔE de 120 mV observé [$\Delta E = 0.03 \log (K_1/K_2)$ selon la loi de Nernst] correspond à un rapport K_1/K_2 égal à 100 . Avec :



Par conséquent, nous pouvons proposer sur la base des études UV-visible et électrochimiques que le complexe (1: 1) obtenu est le suivant :

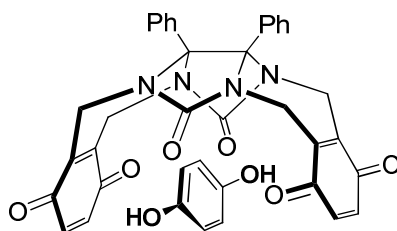


Figure 97- Proposition de structure du complexe (1:1) formé

La quinhydrone, bien connue dans la littérature, est un mélange équimoléculaire cristallisé de *p*-benzoquinone et d'hydroquinone utilisée en électrochimie comme substrat d'électrode. Ce composé se présente sous forme d'un solide de couleur verte caractéristique du transfert de charge entre l'hydroquinone et la *p*-benzoquinone.

Dans le cas de la formation d'un complexe type quinhydrone (Figure 98), la quinone est moins facile à réduire car il existe des liaisons hydrogènes qui se forment entre l'hydroquinone et la quinone, stabilisant le complexe à l'état solide ou en solution.⁷⁸ Par ailleurs, la formation d'un complexe à transfert de charge avec le donneur d'électrons hydroquinone diminue le caractère accepteur de la quinone.⁷⁹

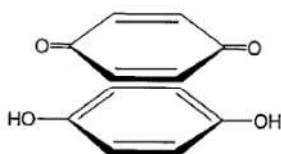


Figure 98- Représentation du système quinhydrone

Comme illustration des applications liées au système quinhydrone, D'Souza et coll. ont décrit une nouvelle voie de reconnaissance moléculaire basée sur la quinhydrone avec une porphyrine comportant une ou plusieurs unités hydroquinone interagissant avec des quinones libres en solution (Figure 99).⁸⁰ Les porphyrines comportant deux ou quatre hydroquinones sont employées pour visualiser les effets des récepteurs multiples sur une porphyrine ainsi que les effets sur la fluorescence.

⁷⁸ R. E. Moser and H. G. Cassidy, *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87, (15), 3463-3467.

⁷⁹ R. Foster, *Academic Press Inc*, **1969**,

⁸⁰ F. D'Souza and G. R. Deviprasad, *The Journal of Organic Chemistry*, **2001**, 66, (13), 4601-4609.

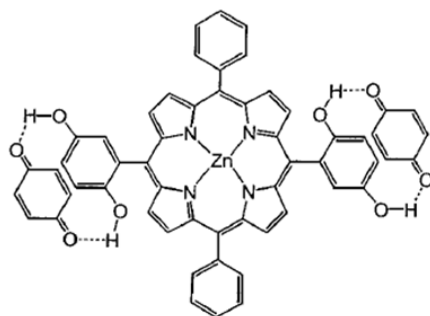


Figure 99- Structure du système porphyrine-hydroquinone(s) décrit par D'Souza

Enfin, lorsque l'étude de la complexation en RMN-¹H a été tentée, travaillant à plus grande concentration, un précipité est apparu dans le tube traduisant un possible comportement type quinhydrone.

Le même type d'études a été réalisé mais en prenant cette fois-ci des cations comme invités.

b) Complexation du cation Cs⁺

i. Etude en UV-Visible

L'étude est réalisée en milieu dilué à $5 \cdot 10^{-5}$ M dans l'acétonitrile (HPLC) et les micro-ajouts de perchlorate de césium proviennent d'une solution dans l'acétonitrile à 10^{-2} M. Les effets de la dilution sont corrigés et le graphe ci-dessous représente les courbes superposées, à différents équivalents de césium ajoutés (Figure 100). Un point isobestique est observable à 421 nm. Ce résultat confirme donc la formation d'un complexe lors de l'ajout du perchlorate de césium.

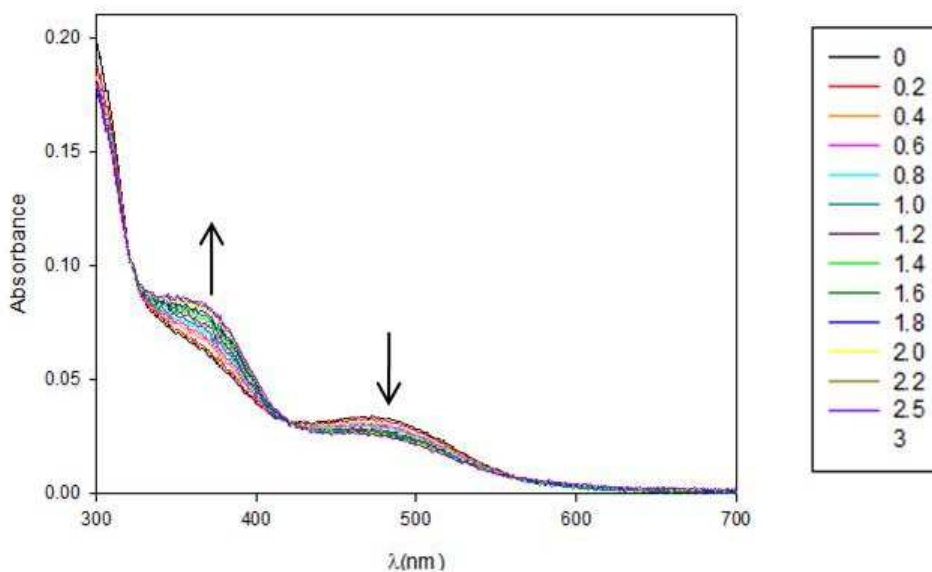


Figure 100- Complexation du composé 33 à $5.10^{-5}M$ dans l'acétonitrile par addition progressive de $CsClO_4$

La courbe d'évolution de l'absorbance, obtenue à partir de la superposition des différents spectres, permet de déterminer la stœchiométrie du complexe formé. Un plateau semble se dessiner à partir de 2 équivalents d'ion Cs^+ ajoutés, suggérant la possibilité d'un complexe (1:2) en solution (Figure 101).

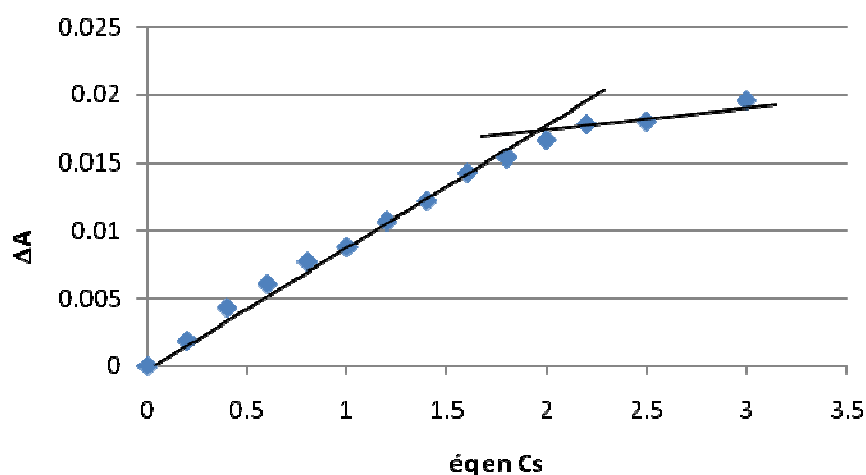


Figure 101- Evolution de l'absorbance du composé 33 par addition progressive de $CsClO_4$

dans l'acétonitrile à 360 nm ($[33] = 5.10^{-5}M$)

L'acétonitrile étant moins favorable à la formation de complexes que le dichlorométhane, car plus solvant pour des molécules polaires, une observation plus nette dans le dichlorométhane est attendue. La même étude a donc été réalisée dans le dichlorométhane, en

ajoutant un grand excès de perchlorate de césium. La courbe de complexation indique plus nettement un plateau vers deux équivalents de césium (Figure 102).

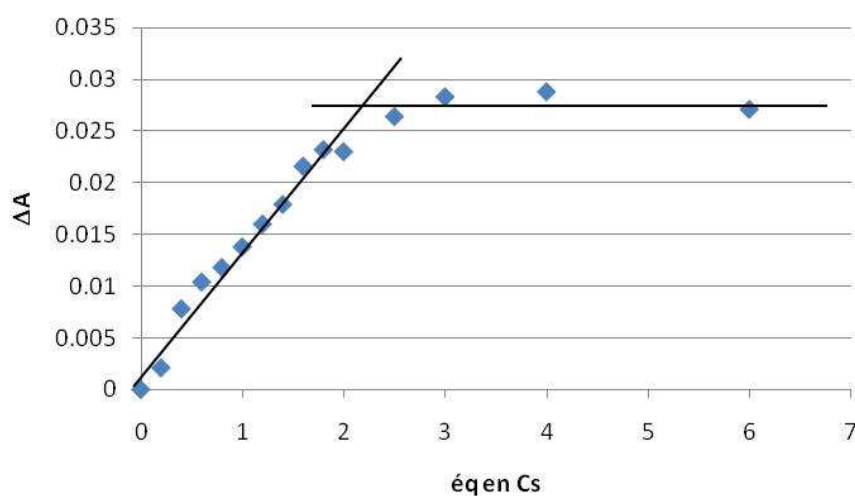


Figure 102- Evolution de l'absorbance du composé 33 par addition progressive de CsClO_4 dans le dichlorométhane à 370 nm ($[33] = 10^{-4} \text{ M}$)

La courbe de Job présente un maximum vers 0,35 (Figure 103). Or pour un complexe (1:2), le maximum sur la courbe de Job serait à 0,333. Donc, nous pouvons raisonnablement avancer qu'il y a complexation de deux équivalents de cation césium par la base diphenylglycolurile-diquinone **33**.

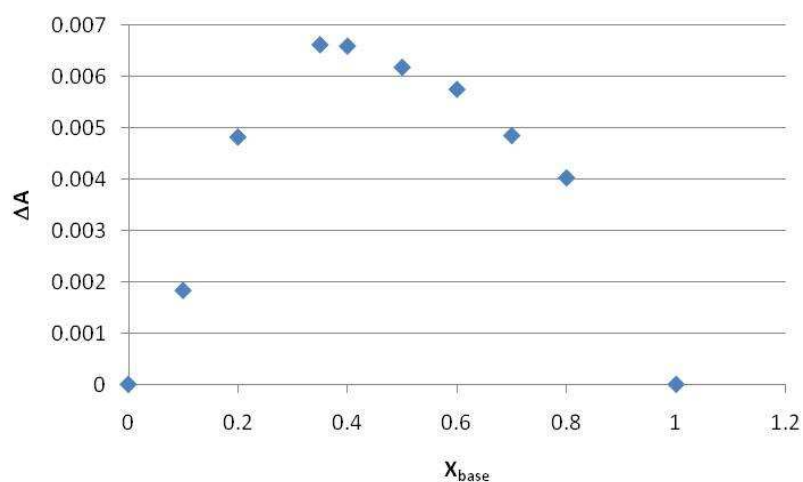


Figure 103- Courbe de Job à 348 nm pour la complexation de CsClO_4 par le composé 33 à 10^{-4} M dans l'acétonitrile

ii. Etude en Voltampérométrie cyclique

L'étude s'effectue avec une solution à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans l'acétonitrile comportant $0,1 \text{M}$ de TBAPF_6 comme électrolyte support. L'électrode de référence est une électrode d'argent plongée dans un mélange de sel de fond TBAPF_6 ($0,1 \text{M}$) et de AgNO_3 ($0,01 \text{M}$) dans l'acétonitrile. L'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine.

Le graphe (Figure 104) représente la superposition des voltampérogrammes cycliques du composé **33** seul et des mélanges comportant de 0,6 à 3 équivalents de cation césium ajoutés.

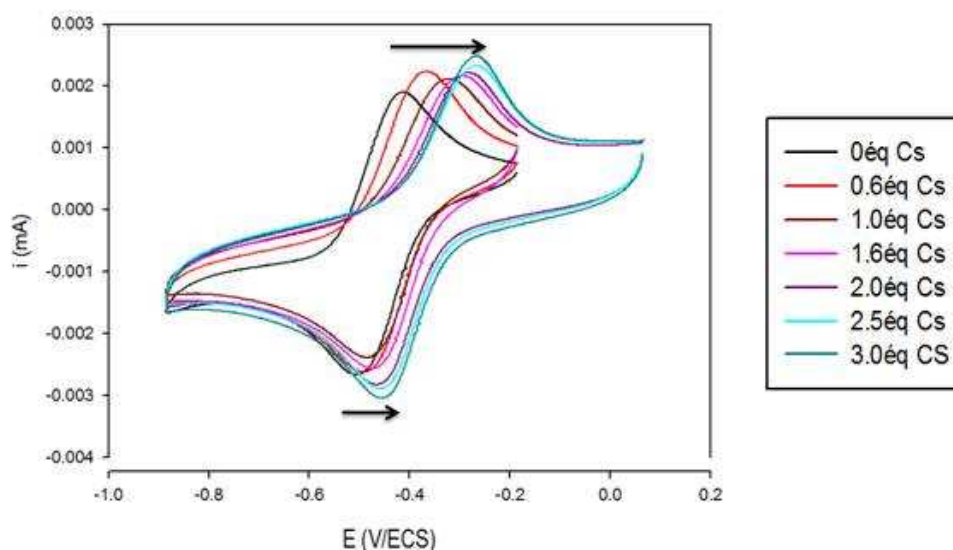


Figure 104- Voltampérogrammes cycliques du composé **33** à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans l'acétonitrile - $0,1 \text{M}$ TBAPF_6 et addition d'équivalents en CsClO_4 - Electrode de référence = AgNO_3/Ag $0,01 \text{M}$ dans l'acétonitrile, $v = 100 \text{ mV/s}$

La superposition permet d'observer un déplacement de 200 mV si l'on considère le pic anodique de la vague de réduction de la quinone. En regardant le $E^{1/2}$, une différence de 100 mV environ est calculée (Figure 105). Ainsi le rapport calculé des constantes (K_1/K_2) est égal $2,15 \cdot 10^3$ en considérant $\Delta E^{1/2}$.

Sur la courbe de complexation, un plateau débute nettement à 2 équivalents de cation Cs^+ ajoutés, confortant le résultat observé en UV-visible. Deux ruptures de pente sont cependant observables à 1 équivalent puis 2 équivalents de cation Cs^+ environ. La première cassure à 60 mV correspondrait au complexe (1:1) formé initialement, soit avec un rapport des constantes (K_1'/K_2') égale à 100. Puis la seconde, amenant au plateau, correspond à la formation du complexe (1 : 2) donnant alors un rapport des constantes (K_1''/K_2'') égale à 21,5, ΔE étant égal à 40 mV .

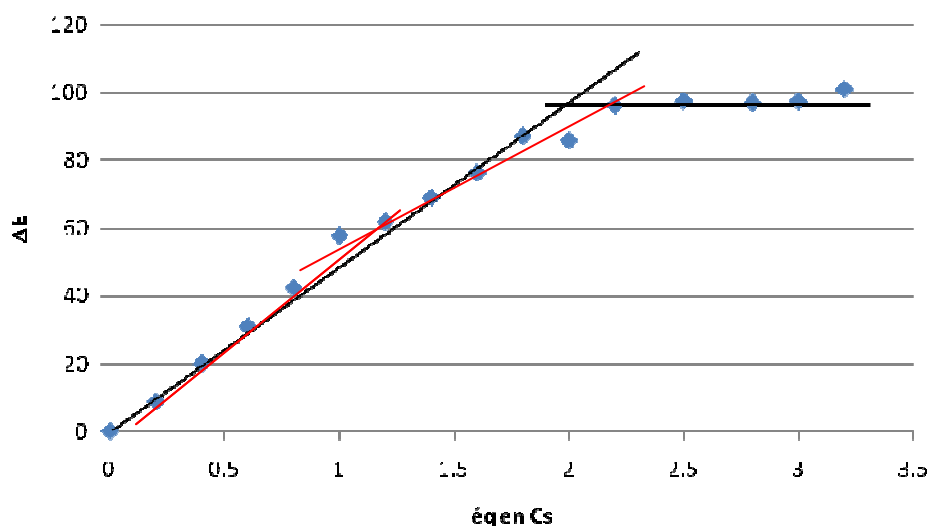


Figure 105- Evolution du potentiel de réduction du composé 33 lors d'additions successives de CsClO₄ ([33] = 2,5.10⁻⁴M)

Dans la littérature, la complexation des ions césium a jusqu'à présent été développée en utilisant des éthers-couronne grâce à la présence des atomes d'oxygène des fonctions éthers. Par exemple, le groupe de Mahrlik a montré que l'éther-couronne dibenzo-21-C-7 complexe un cation césium au sein de la cavité (Figure 106).⁸¹

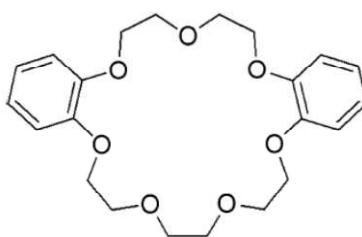


Figure 106- Structure du dibenzo-21-crown-7

Une autre étude de complexation du cation césium par un calix[4]arène-*bis*(*t*-octylbenzo-18-C-6) a été rapportée par le même groupe.⁸² Deux équivalents de cation Cs⁺ sont complexés dans ce système impliquant les atomes d'oxygène de l'éther-couronne 18-C-6 et les électrons- π du calixarène (Figure 107).

⁸¹ E. Makrlík, P. Toman and P. Vaňura, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2011**, 289, (3), 667-670.

⁸² J. Kříž, J. i. Dybal, E. Makrlík, P. Vaňura and B. A. Moyer, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2011**, 115, (23), 7578-7587.

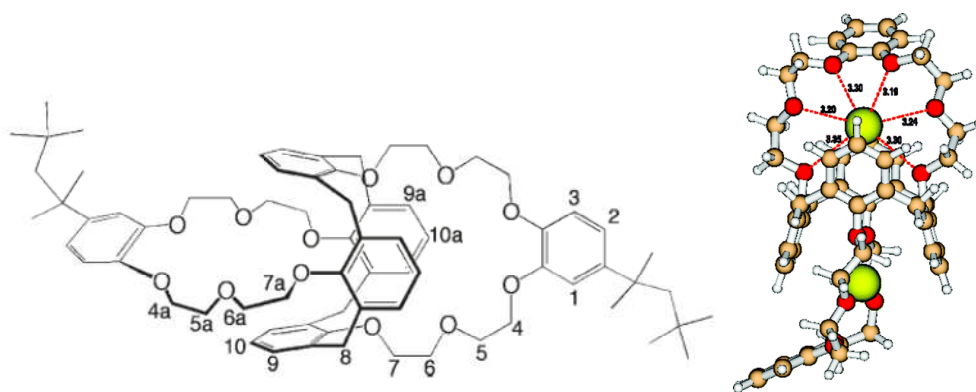


Figure 107- Structure du calix[4]arène-*bis*(*t*-octylbenzo-18-C-6) et structure RX du complexe formé avec le cation césium

Contrairement à ces différents exemples, la base diphenylglycolurile-diquinone **33** possède uniquement six atomes d'oxygène, soit la complexation d'un cation césium pour 3 atomes d'oxygène.

c) Complexation du cation Pb^{2+}

i. Etude UV-Visible

L'étude s'effectue en milieu dilué à 10^{-3} M dans l'acétonitrile et les micro-ajouts de perchlorate de plomb proviennent d'une solution de concentration 10^{-2} M. Les effets de dilution sont corrigés et le graphe ci-dessous représente les courbes, à différents équivalents de cation Pb^{2+} ajoutés (Figure 108). Deux points isobestiques sont observables vers 290 et 320 nm environ.

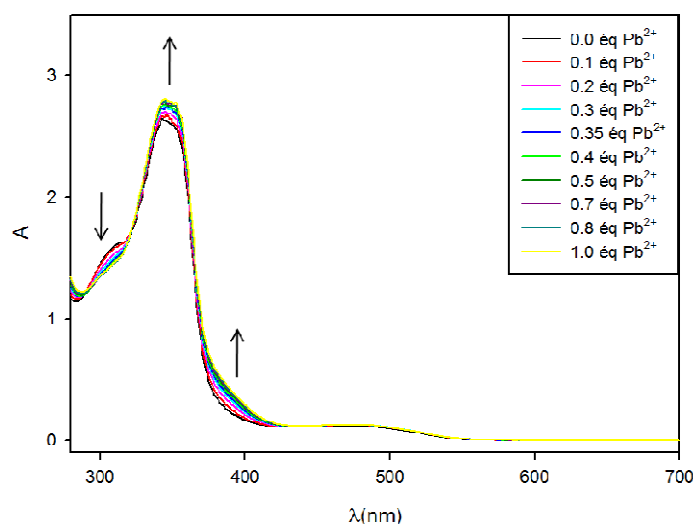


Figure 108- Complexation du composé **33** à 10^{-3} M par addition progressive de $Pb(ClO_4)_2$ dans l'acétonitrile

Le spectre est modifié jusqu'à ajout de 0.5 équivalent de cation Pb^{2+} dans la solution. Il y a disparition de l'épaule à 340 nm au profit d'un second pic situé à 345 nm environ.

La courbe de l'évolution de l'absorbance saturée après addition de 0.5 équivalent de cation Pb^{2+} ajouté (Figure 109). La stœchiométrie du complexe est donc proche d'un cation Pb^{2+} pour deux bases diphénylglycoluryle-diquinone.

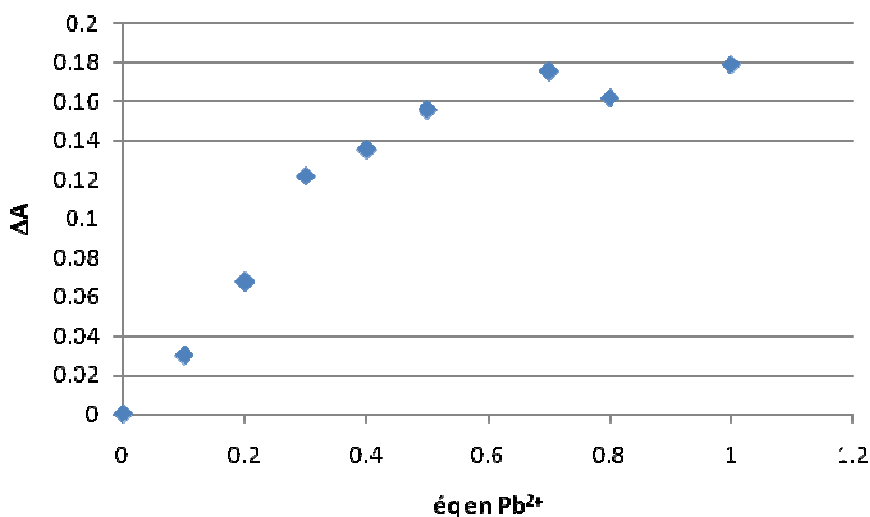


Figure 109- Evolution de l'absorbance du composé 33 à $5.10^{-5}M$ par addition progressive de $Pb(ClO_4)_2$ dans l'acétonitrile à 344 nm

ii. Etude en voltampérométrie cyclique

L'étude s'effectue avec une solution à $2,5.10^{-4}M$ dans l'acétonitrile comportant 0,1 M de $TBAPF_6$ comme électrolyte support. L'électrode de référence est une électrode d'argent plongée dans un mélange de sel de fond $TBAPF_6$ (0,1 M) et $AgNO_3$ (0,01 M) dans l'acétonitrile. L'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine.

Une perte de la réponse électrochimique correspondant à la première réduction des unités quinone est observée après ajout de 0,5 équivalent de cation Pb^{2+} (Figure 110). Cette observation coïncide avec la stœchiométrie obtenue lors de l'étude en spectroscopie UV-visible.

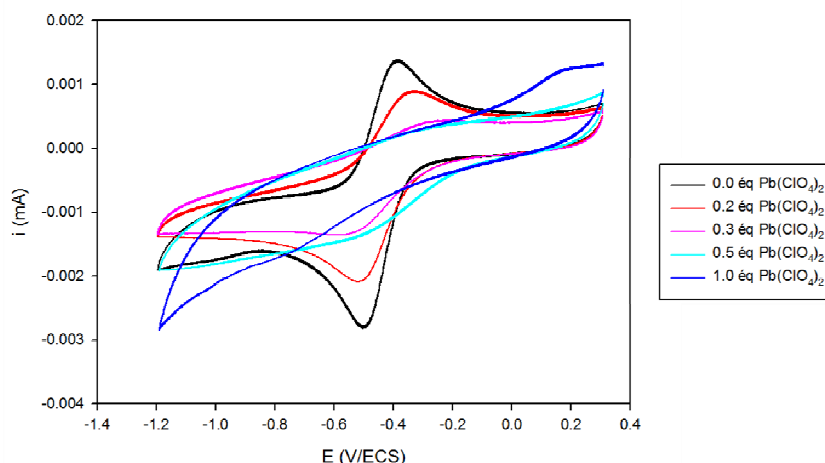


Figure 110- Voltampérogrammes cycliques du composé 33 à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans l'acétonitrile et $0,1 \text{M TBAPF}_6$ et addition d'équivalents de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ – Electrode de référence = AgNO_3/Ag $0,01 \text{M}$ dans acétonitrile, $v = 100 \text{ mV/s}$

Un exemple de complexation de cation Pb^{2+} , entraînant une perte du signal de la quinone en électrochimie, a été décrit en 2010 par Zhang et coll.⁸³ Il s'agit de la complexation du cation Pb^{2+} par la dyade dérivée du 2,2'-bipyridyle-TTF-quinone présentée ci-après (Figure 111).

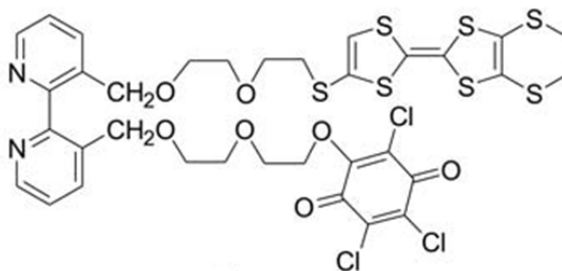


Figure 111- Dyade TTF-quinone développée par Zhang et coll

La complexation du cation Pb^{2+} au niveau de la partie podant et le changement de conformation associé de l'unité 2,2'-bipyridyle favorisent un transfert d'électron entre le TTF et la quinone. Cette complexation est observée en électrochimie, avec la perte notamment du signal de la première vague de réduction de la quinone (Figure 112).

⁸³ G. Huang, D. Zhang, G. Zhang and D. Zhu, *Chinese Journal of Chemistry*, **2010**, 28, (9), 1743-1750.

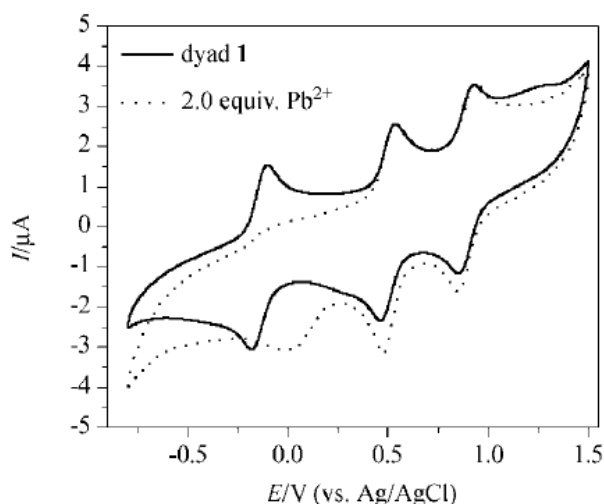


Figure 112- Voltampérogrammes cycliques de la dyade à $5.10^{-4}M$ avant (ligne continue) et après addition de 2 équivalents de Pb^{2+} (ligne en pointillée) dans CH_2Cl_2 ⁸³

Enfin, différents modèles ont été étudiés afin de vérifier la nécessité d’avoir les deux quinones placées face à face dans un arrangement spatial type clip pour réaliser ces complexations de cations.

d) Etude des modèles

Tout d’abord, la complexation du cation césium par la *p*-benzoquinone a été étudiée afin de voir si la quinone seule pouvait complexer un cation. Comme attendu, la quinone ne complexe pas de cation comme le prouve la figure ci-dessous obtenue par spectroscopie UV-Visible où aucune modification du spectre de la benzoquinone n’est observée (Figure 113).

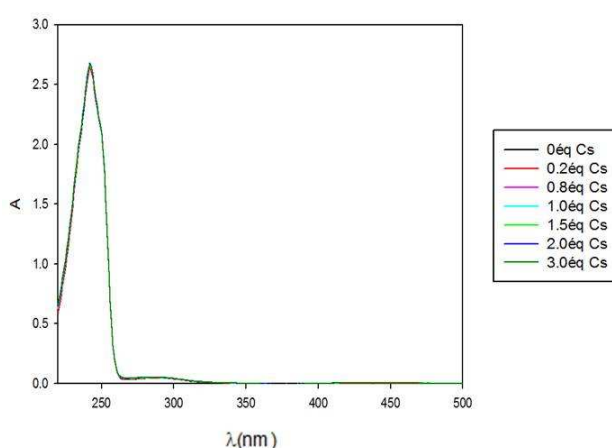
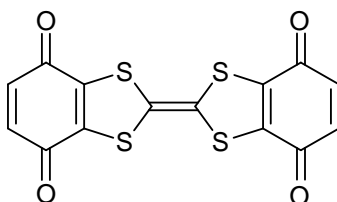


Figure 113- Spectres UV-Visible de la *p*-benzoquinone à $10^{-4}M$ en présence de quantités croissantes de $CsClO_4$ dans l’acétonitrile

Le TTF-diquinone **35**, précédemment étudié par notre groupe,⁶⁵ a également été engagé dans l'étude de la complexation des cations césium et plomb. Aucune complexation n'a été observée par spectroscopie UV-visible comme le montrent les deux spectres ci-dessous (Figure 114).



35

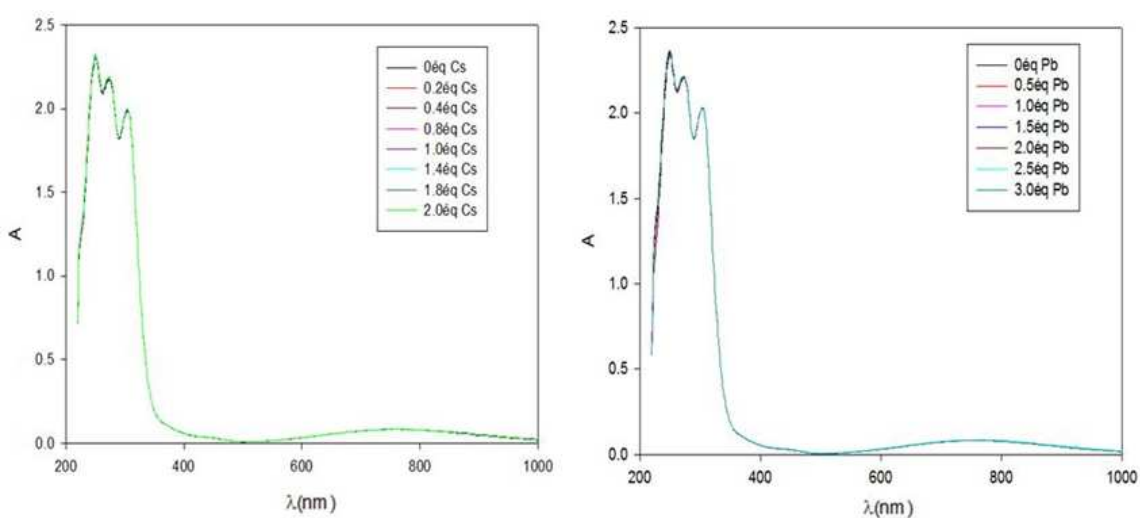


Figure 114- A gauche : Spectres UV-Visible du TTF - diquinone **35** à 10^{-4} M dans ACN / DCM (1 :1) avec addition d'équivalents en CsClO_4
 A Droite: Spectres UV-Visible du TTF - diquinone **35** à 10^{-4} M dans ACN / DCM (1 :1) avec addition d'équivalents en $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

Ceci s'explique par le fait que le TTF-diquinone **35** est plan (Figure 115).⁶⁵

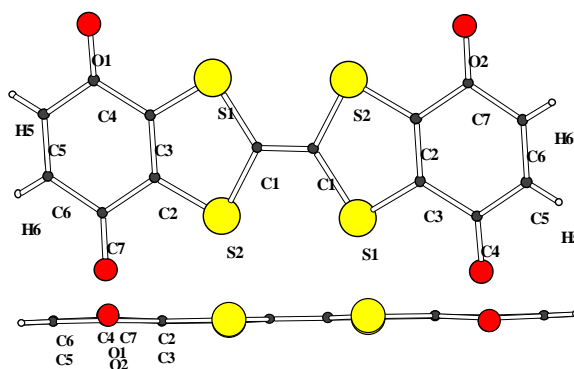


Figure 115- Structure RX du TTF - diquinone **35**

Ces résultats renforcent l'hypothèse de la nécessité d'avoir les deux unités quinones positionnées face-à-face selon un arrangement spatial proche de celui d'un clip moléculaire pour complexer les cations Pb^{2+} ou Cs^+ .

Pour la complexation du composé **33** par le cation Pb^{2+} , une structure de complexe (2:1) peut être proposée (Figure 116). Les efforts pour obtenir des monocristaux n'ont pour l'instant pas abouti. En effet, une structure cristallographique du complexe permettrait d'étayer cette hypothèse et fournirait des informations importantes sur les atomes impliqués dans la complexation.

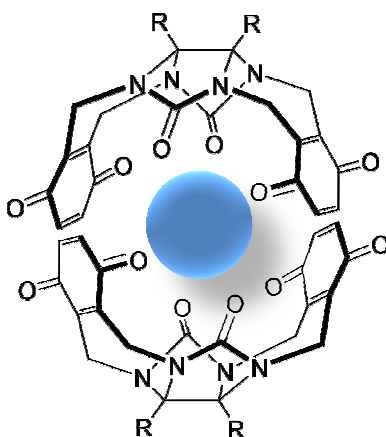


Figure 116- Proposition de structure du complexe (2:1)

3. Synthèse de clips moléculaires intégrant des bras TTF

1) Synthèse des bras

Nous avons choisi de travailler avec un dérivé de TTF dont la synthèse a été mise au point dans notre groupe⁶² et qui permet l'introduction de groupements hydroquinone protégés à l'extrémité des bras. Des groupements protecteurs de type éther-silylé ont été choisis pour éviter tout problème de solubilité. La synthèse du composé **15** utilisé a déjà été décrite lors du chapitre 1.

Une réaction de réduction est réalisée sur les fonctions ester du composé **15** par action du borohydrure de sodium en présence de chlorure de zinc conduisant au composé **36** avec un excellent rendement (Figure 117).

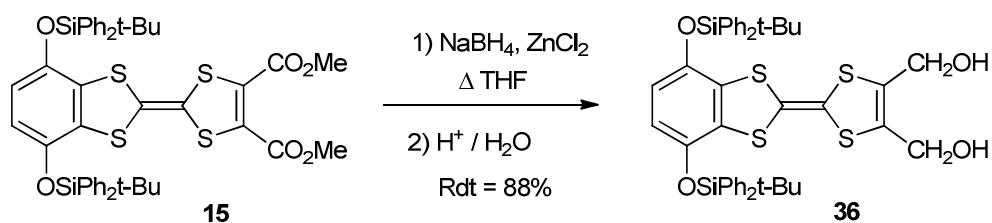


Figure 117- Synthèse du TTF dialcool **36**

Puis, le TTF dialcool **36** est mis en présence de tribromure de phosphore en solution dans un mélange de THF anhydre et de CCl_4 . Le composé dibromé **37** est alors obtenu avec un rendement de 70% (Figure 118).

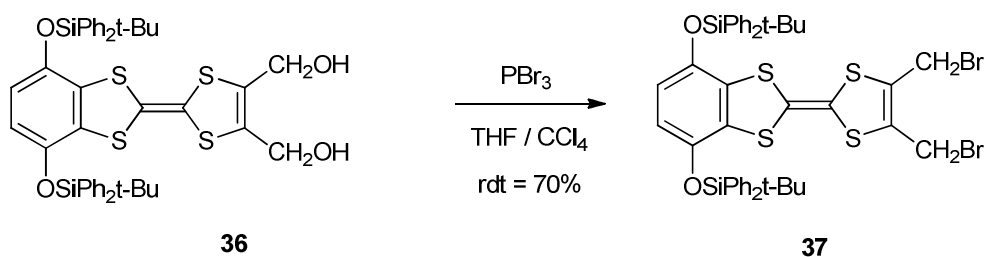


Figure 118 - Synthèse du TTF dibromé **37**

Le composé **37**, en présence de KI et d'ether-couronne 18-C-6, subit ensuite une élimination pour conduire au diène, qui sera utilisé in situ (Figure 119).

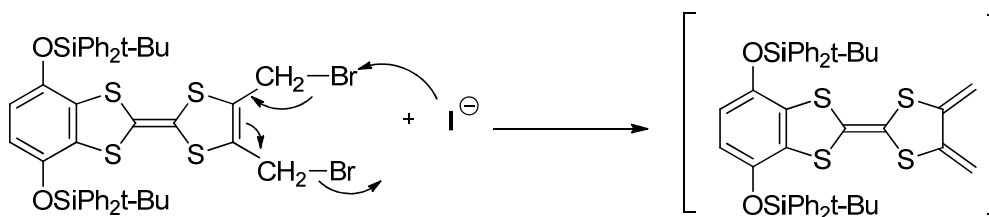


Figure 119 - Schéma réactionnel de synthèse du diène

M.P. Cava et coll. ont proposé un mécanisme d'élimination-réductrice où l'ion iodure attaque un des deux atomes de brome pour donner après arrangement électronique le diène attendu mais aussi du diiode et des ions bromures.⁸⁴

⁸⁴ M. P. Cava and D. R. Napier, *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, *80*, (9), 2255-2257; M. P. Cava, A. A. Deana and K. Muth, *Journal of the American Chemical Society*, **1959**, *81*, (24), 6458-6460.

En effet, l'entité BrI libérée lors de la réaction réagit avec l'iode en excès pour donner I₂ et Br⁻. Il en résulte alors le schéma mécanistique ci-dessous. Par conséquent, 2 équivalents d'ions iodure sont nécessaires pour générer le diène.

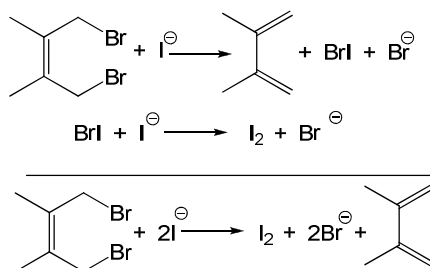


Figure 120- Schéma mécanistique de la formation du diène

2) Réaction de Diels-Alder pour la synthèse des clips moléculaires

Le TTF-diène généré *in situ* réagit par la réaction de Diels-Alder avec le composé **33** ou **34** qui joue le rôle de *bis*-diénophile (Figure 121). Le produit issu directement de la double cycloaddition n'est pas isolé. Après chromatographie sur gel de silice, le produit **38** ou **39** résultant d'une aromatisation spontanée est obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 10% pour le clip à base diesterglycolurile et 22% pour le clip à base diphénylglycolurile. Pour justifier ces rendements relativement faibles, il faut noter qu'ils sont obtenus après différentes étapes de purification, afin de les utiliser pour les études de complexation. D'autre part, différents produits issus de la réaction ont été recueillis, cependant leurs structures n'ont pas encore pu être déterminées.

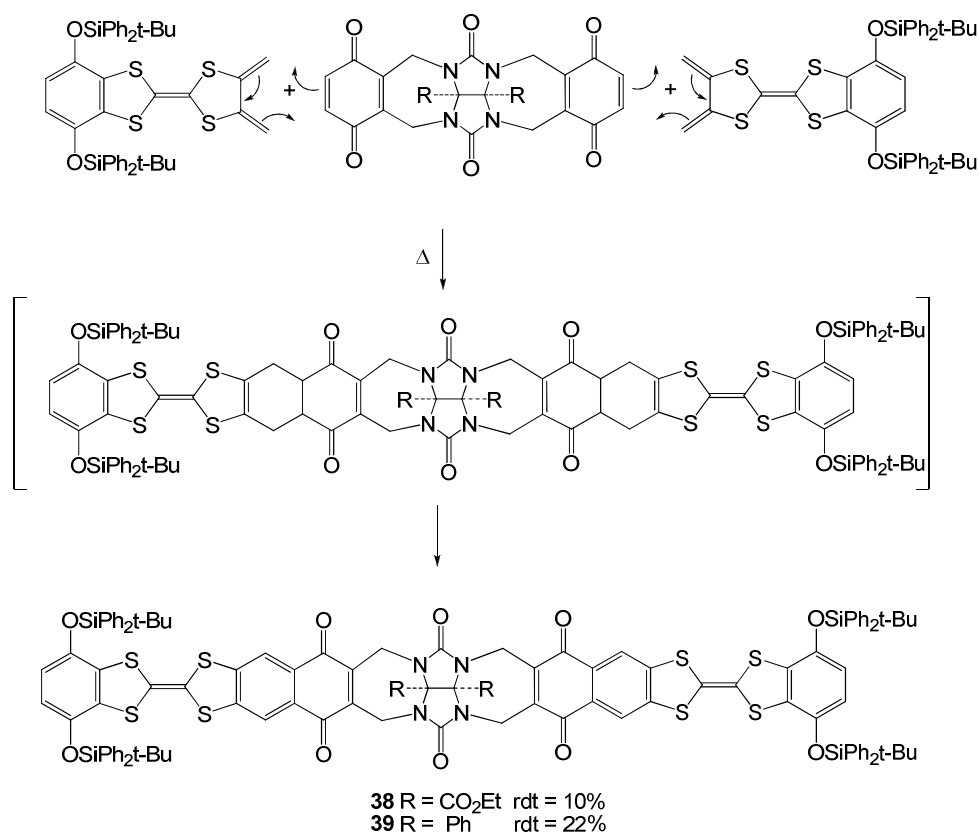
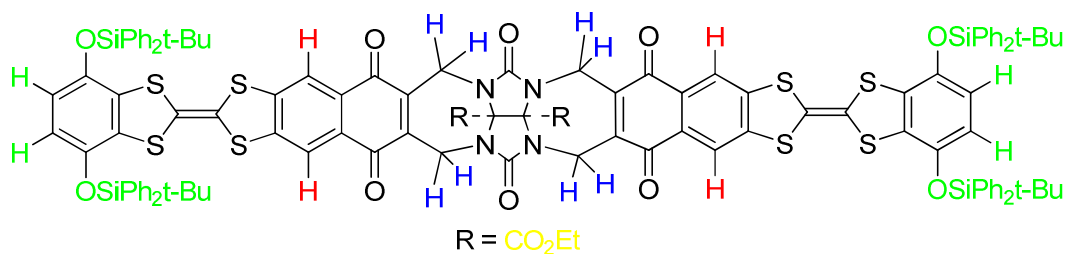


Figure 121 - Synthèse des clips glycoluril-TTF **38 et **39****

Les analyses spectroscopiques RMN ¹H, ¹³C et la spectrométrie de masse sont en accord avec l'obtention de ces cycloadduits aromatisés. Par exemple, le spectre ¹H du composé **38** (Figure 122) montre les signaux correspondant au TTF-hydroquinone protégée (vert), les deux doublets correspondant au CH₂-N de la base glycoluril (bleu), les signaux des groupements ester éthylique (jaune) et enfin, les protons issus de l'aromatisation *in situ* du système après la double réaction de Diels-Alder (rouge).



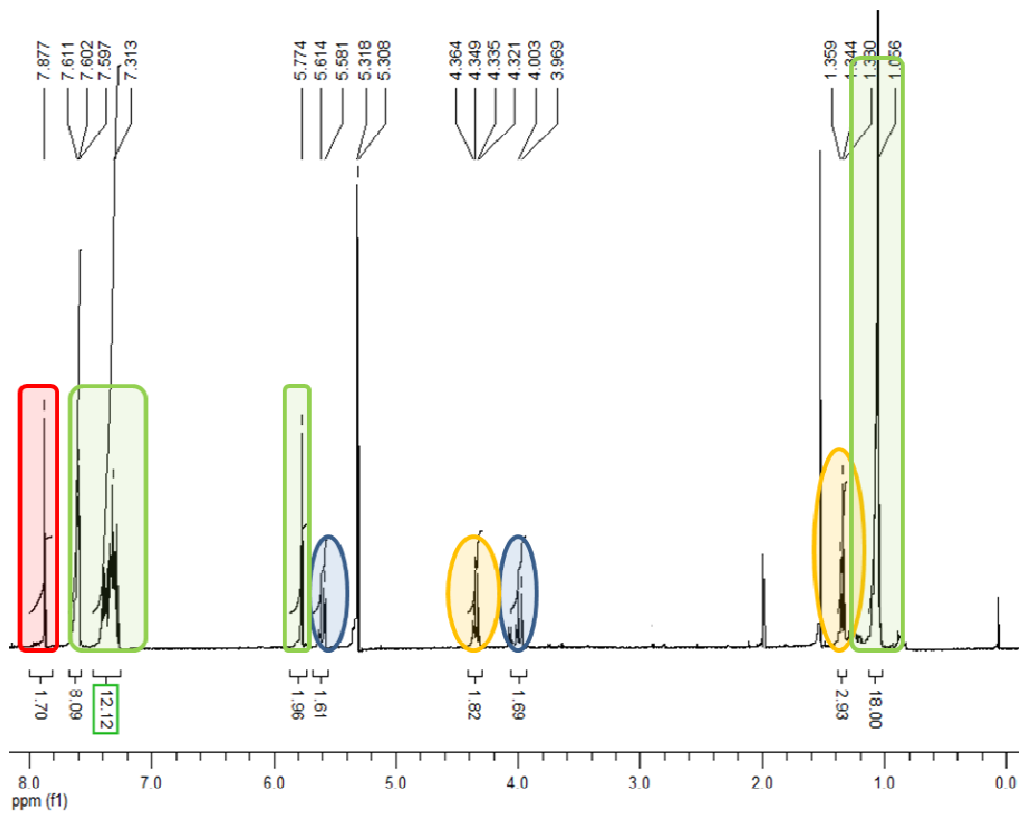


Figure 122- Spectre RMN-¹H du clip 38 (CD₂Cl₂)

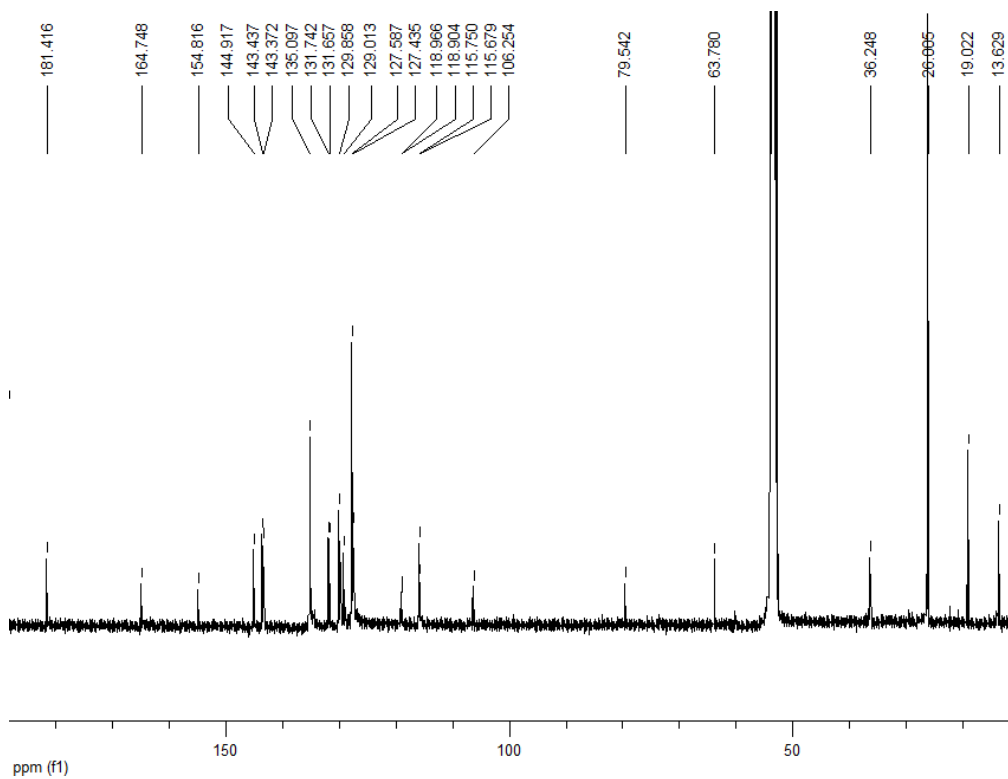


Figure 123- Spectre RMN-¹³C clip 38 (CD₂Cl₂)

4. Etude des clips en solution

Les clips en série TTF-hydroquinone protégée **38** et **39** ont été étudiés en solution avant les études de complexation.

1) Etudes d'absorption UV-visible et d'électrochimie en solution

i. Etude d'absorption UV-visible

L'étude menée par spectroscopie UV-Visible a été réalisée à des concentrations de 10^{-5} M dans le dichlorométhane (Figure 124). Les deux bandes d'absorption situés à 308 et 352 nm proviennent de la partie glycoluryle-diquinone et le pic à 267 nm résulte de la partie TTF.

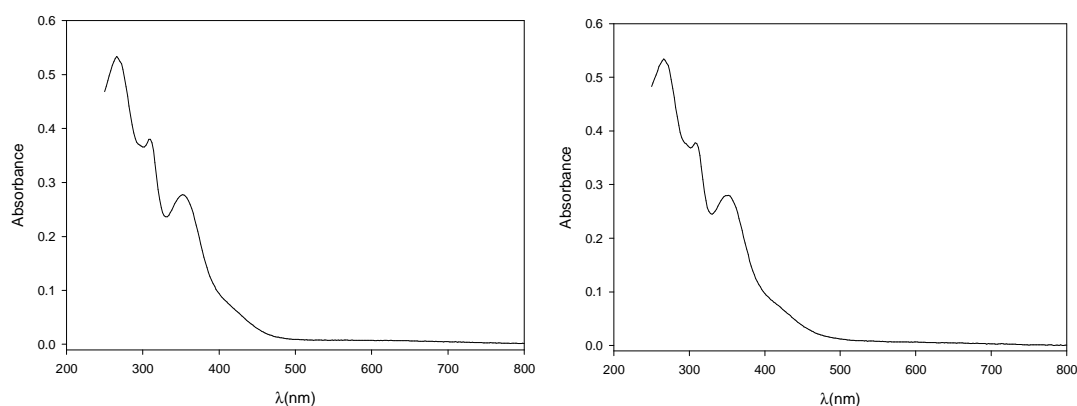


Figure 124- Spectres UV-visible du clip diester **38** (gauche) et du clip diphenyle **39** (droite) à 10^{-5} M dans dichlorométhane

Les spectres d'absorption UV-Visible du clip **39**, du composé **33** et du TTF-dihydroquinone protégé, ces deux derniers étant utilisés comme références, montrent que le premier pic à 267 nm correspond à une bande d'absorption caractéristique du TTF. Le second pic à 308 nm est présent à des longueurs d'onde proches sur le spectre des deux références. Enfin, le clip **39** présente une bande d'absorption à 352 nm et un épaulement visible vers 425 nm, et le composé **33** se caractérise par une bande large centrée sur 424 nm (Figure 125).

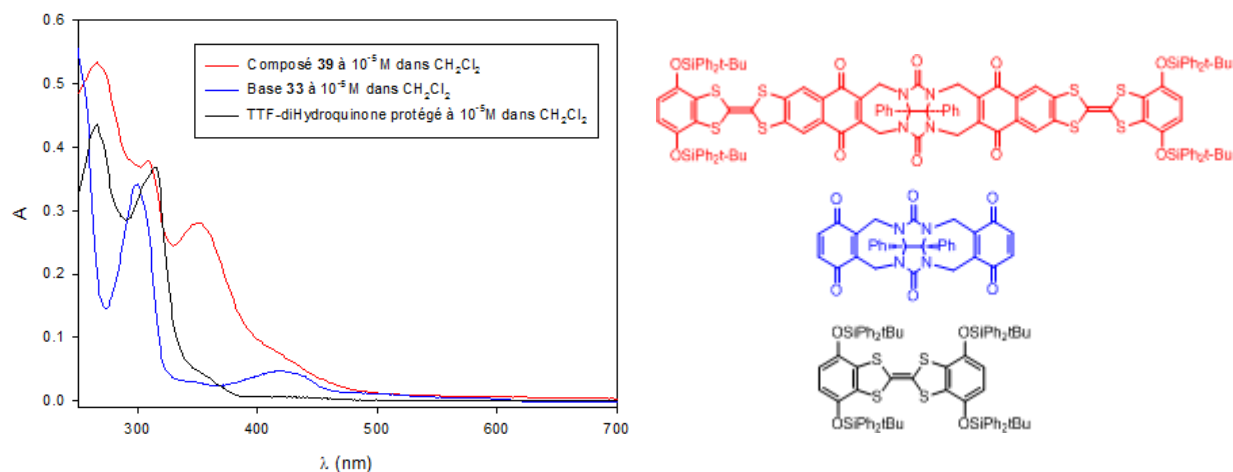


Figure 125- Spectres d'absorption UV-visible du composé 33, du TTF-dihydroquinone tétrasilylé et du clip diphenylglycolurile 39

Le TTF étant une unité électroactive riche en électrons, des oxydations chimiques ont pu être réalisées sur les clips diester- et diphenyle-glycolurile. La Figure 126 montre ainsi l'évolution des spectres d'absorption des composés **38** et **39** lors d'ajouts successifs d'hexafluoroantimonate de nitrosonium (NOSbF₆).

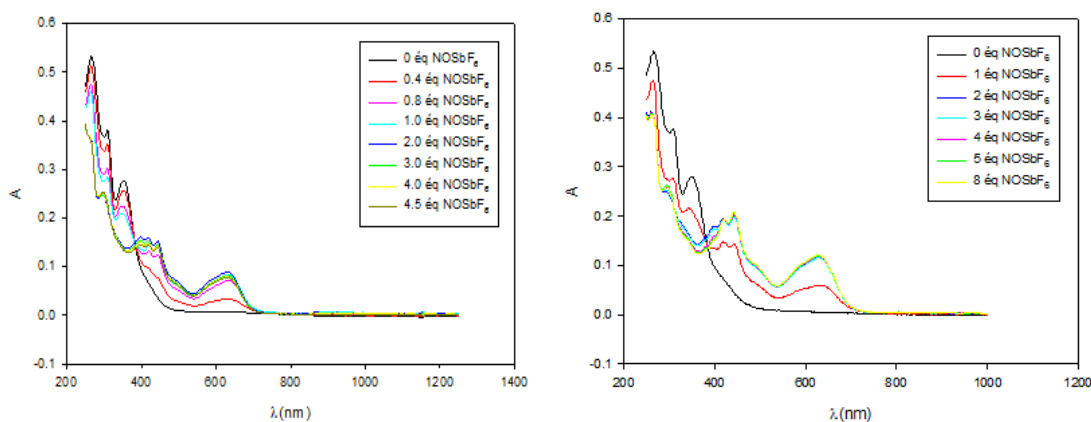


Figure 126- Spectres UV-visible de l'oxydation chimique du clip diester **38** (gauche) et clip diphenyle **39** (droite) à 10⁻⁵ M dans DCM

Pour le clip **38**, l'addition de NOSbF₆ jusqu'à deux équivalents provoque l'apparition progressive de nouvelles bandes centrées sur 418 nm et à 630 nm. On peut vraisemblablement les associer à la formation d'espèces de type radical-cation TTF^{•+} ou diradical-dication (TTF^{•+})₂. En poursuivant les ajouts jusqu'à 4 équivalents d'agent oxydant, le spectre n'évolue que légèrement et la solution devient bleu-verte. Cependant il est nécessaire de noter que le composé (TTF)₂⁴⁺ n'est pas observable. Pour pouvoir observer le composé tétracation, Azov

et coll. ont réalisé l'étude en spectroscopie UV-visible dans du dichlorométhane distillé sur permanganate de potassium afin d'éliminer le stabilisant amyène, et à -78°C .⁵¹

De même, lors de l'oxydation chimique du clip **39** comportant la base diphenyl glycoluril, le spectre d'absorption évolue jusqu'à deux équivalents d'agent oxydant. L'apparition de nouvelles bandes à 421, 442 et 630 nm, après ajout de 2 équivalents de NOSbF_6 , témoigne d'un comportement similaire entre le clip diphenyle et le clip diester. Après ajout d'un large excès de NOSbF_6 , les spectres n'évoluent plus traduisant alors que le clip reste à l'état dication-diradical $(\text{TTF}^+)_2$.

ii. Etude en voltampérométrie cyclique

L'étude du comportement électrochimique du clip diester **38** a été réalisée à $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ dans un mélange de DCM / acétonitrile (90 / 10), en utilisant le sel d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium à 0.1 M comme sel de fond. Le voltampérogramme présente une vague de réduction à deux électrons réversible à $-0,60\text{ V/ECS}$ correspondant à la première étape de réduction des deux fonctions quinone (Figure 127). Une vague d'oxydation réversible à deux électrons à $+0,75\text{ V/ECS}$, caractéristique de l'espèce cation-radical $\text{TTF}^{\cdot+}$, et une vague irréversible large à environ $+1,20\text{ V/ECS}$, caractéristique de l'espèce dication TTF^{2+} , sont observées.

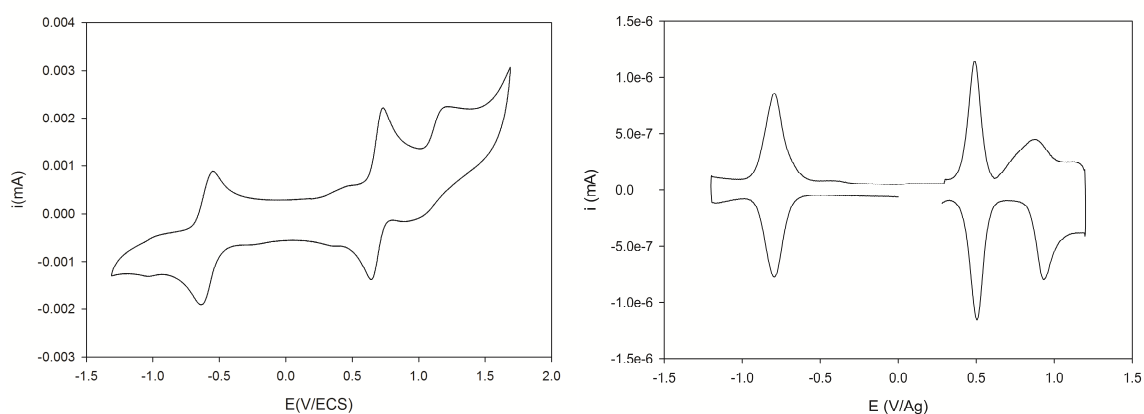


Figure 127- Voltampérométrie cyclique du clip **38 à $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ dans DCM – ACN (9 : 1) + TBAPF_6 0.1 M – $v = 100\text{ mV/s}$, Réf = AgNO_3/Ag 0.01 M dans ACN et voltampérogramme correspondant déconvolué (droite)**

Les analyses du clip **38** laissent penser raisonnablement que deux unités TTF sont présentes dans la molécule. En s'appuyant sur cette constatation, la déconvolution du voltampérogramme permet de valider la présence de deux unités quinones. En effet, l'aire du

premier pic d'oxydation du TTF et du pic de réduction étant identique, l'échange de deux électrons signifie que les deux unités quinones sont réduites chacune à l'état d'anion-radical.

Le même comportement a été observé pour le clip diphenyle **39** avec une vague réversible en réduction à -0.84 V/ECS, et deux vagues d'oxydation, la première réversible à 0.5 V/ECS environ et la seconde irréversible à 0.94 V/ECS. (Figure 128)

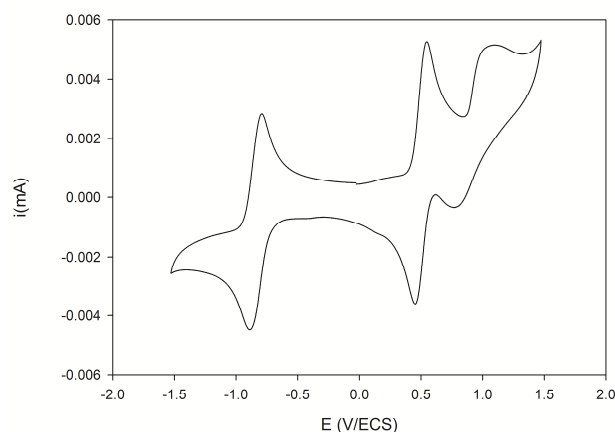


Figure 128- Voltampérogramme cyclique du clip **39** à 5.10^{-4} M dans DCM - ACN (9 :1) + TBAPF₆ 0.1M – $v = 100$ mV/s ,
Réf = AgNO₃/Ag 0.01M dans ACN

2) Etude de la complexation du fullerène C₆₀

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley (prix Nobel de chimie en 1996). Le fullerène C₆₀ étant un bon accepteur d'électrons, de nombreux matériaux sont depuis deux décennies intensivement synthétisés pour exploiter ses propriétés.

De nombreux récepteurs ont été développés ces dernières années pour piéger le fullerène. Le challenge consiste à trouver la cavité ayant la plus forte affinité avec le C₆₀ et notamment pour purifier ce-dernier.⁸⁵ La nature chimique particulière du C₆₀ étant celle d'un polyène non polarisé, le type d'interaction utilisable pour sa reconnaissance est relativement limité (interaction π - π , n- π et van der Waals).

⁸⁵ D. Canevet, E. M. Pérez and N. Martín, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, DOI: 10.1002/anie.201101297,

Wennerström et coll. ont décrit l'association du C_{60} avec deux unités γ -cyclodextrines permettant alors de solubiliser le fullerène dans l'eau.⁸⁶ Simultanément, Shinkai et coll. ont décrit la purification du fullerène par association sélective avec le *p*-*tert*-butylcalix[8]arène.⁸⁷

En 2009, notre groupe a développé la synthèse de pinces robustes, dérivées du monopyrrolo-tétrathiafulvalène (MPTTF) et réceptrices du fullerène (Figure 129).⁸⁸ Une étude en spectroscopie UV-visible a montré que ces clips pouvaient complexer le C_{60} avec un $\log(K_a)$ égal à 3,15 dans le dichlorométhane.

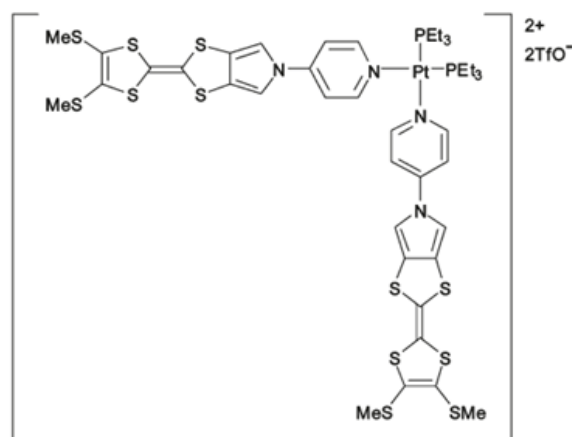


Figure 129- Pince à base de MPTTF

La reconnaissance de molécules neutres telles que le C_{60} par des pinces moléculaires étant un domaine en pleine expansion, et devant le faible nombre d'exemples, notre synthèse de clips à base glycolurile s'intègre bien dans cette thématique.

a) Résultats en électrochimie

Le comportement du clip **38** en présence de C_{60} est caractéristique d'une interaction entre hôte et substrat puisque le processus électrochimique associé à la réduction des unités quinone est déplacée cathodiquement et l'oxydation des unités TTF a lieu à des potentiels plus élevés (Figure 130).

⁸⁶T. Andersson, M. Sundahl, G. Westman and O. Wennerström, *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35, (38), 7103-7106.

⁸⁷T. Suzuki, K. Nakashima and S. Shinkai, *Chemistry Letters*, **1994**, 699.

⁸⁸J.-Y. Balandier, M. Chas, P. I. Dron, S. b. Goeb, D. Canevet, A. Belyasmine, M. Allain and M. Sallé, *The Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 75, (5), 1589-1599.

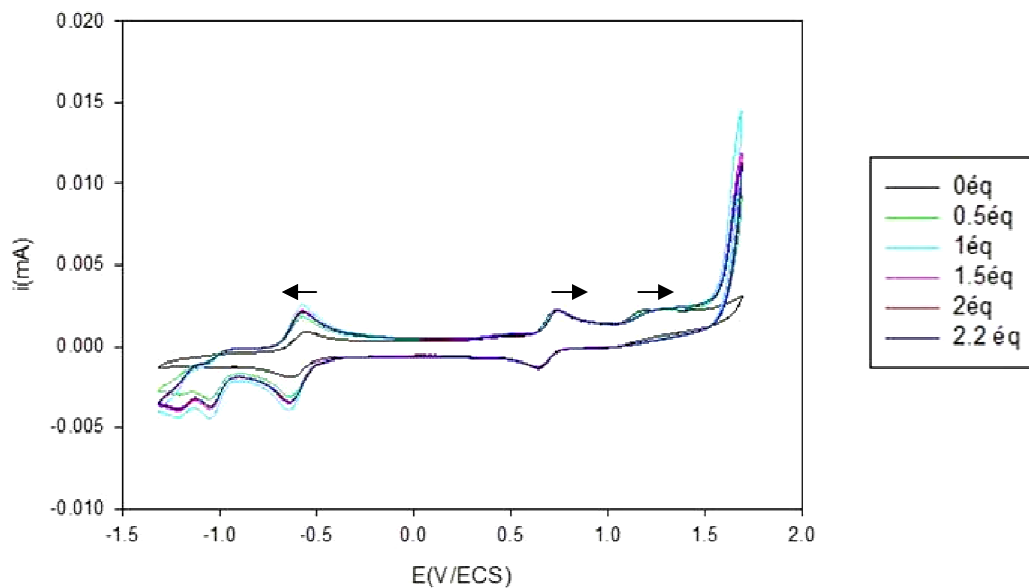


Figure 130- Clip 38 à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans DCM – ACN (9 :1) + TBAPF₆ 0.1M et addition progressive de C₆₀

$v = 100 \text{ mV/s}$, Réf = AgNO₃/Ag 0.01M dans ACN

L'apparition des deux vagues à -1,0 et -1,17 V correspond à la signature du C₆₀ qui se réduit successivement en dianion C₆₀²⁻ et anion-radical C₆₀^{•3-}.

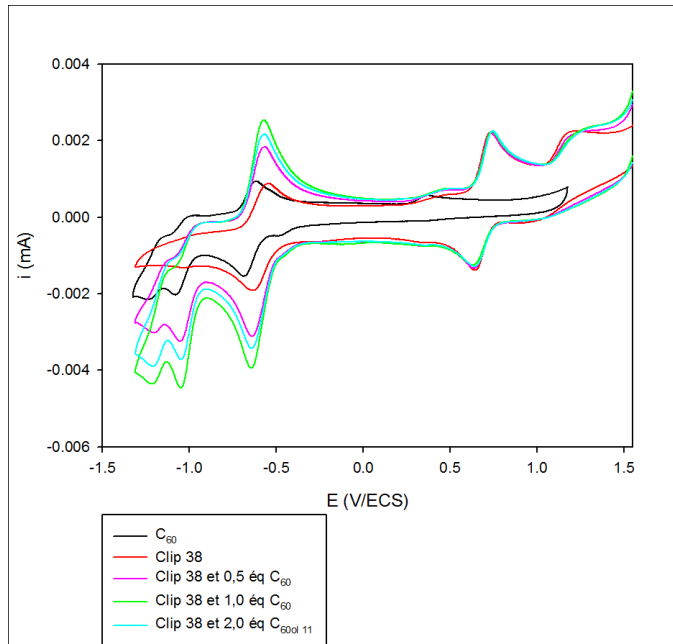


Figure 131- Clip 38 à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans DCM – ACN (9 :1) + TBAPF₆ 0.1M et addition progressive de C₆₀ + C60 seul

$v = 100 \text{ mV/s}$, Réf = AgNO₃/Ag 0.01M dans ACN

Ce déplacement vers des potentiels de réduction plus bas de la moitié quinone indique que la présence du fullerène dans la cavité rend la réduction de la quinone plus difficile (Figure 132).

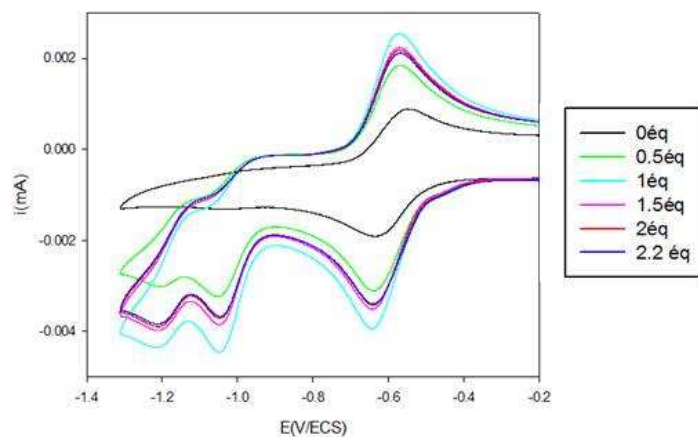


Figure 132- Effet de la complexation du C₆₀ sur le pic de réduction des unités quinones

La courbe présentée en Figure 133 montre qu'à partir d'un équivalent de fullerène ajouté, la différence de potentiels $E_{\text{red}}(\mathbf{38}) - E_{\text{red}}(\mathbf{38.C}_{60})$ atteint un seuil voisin de -20 mV. Cette saturation représente une première indication sur la stœchiométrie du complexe formé entre le clip **38** et le C₆₀. On peut en effet s'attendre à la formation d'un complexe 1:1.

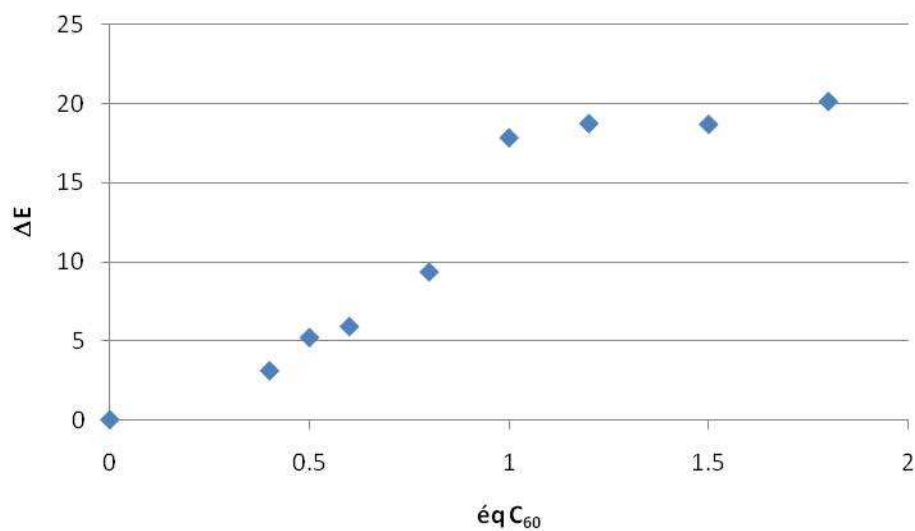


Figure 133- Evolution du potentiel du clip diesterglycolurile **38** par addition progressive de C₆₀ déterminée à partir du pic de réduction des unités quinones

En oxydation, l'effet de la complexation est également observé notamment sur la première vague d'oxydation du TTF (Figure 134) avec un décalage de 8 mV vers les plus hauts potentiels, comme le montre la Figure 135.

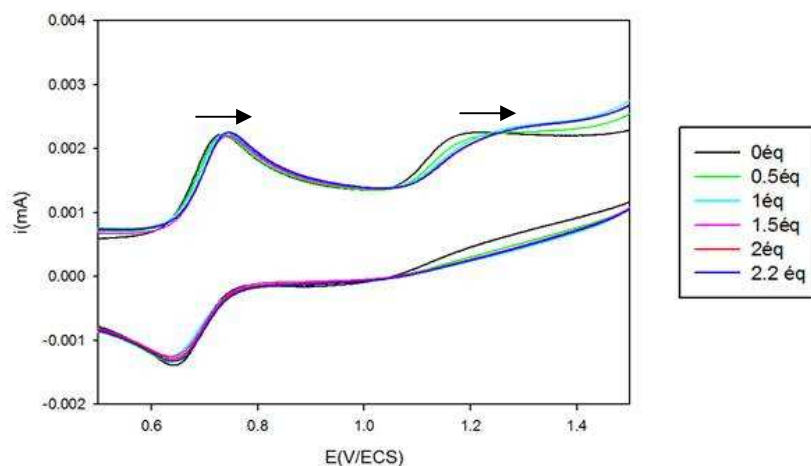


Figure 134- Effet de la complexation du C_{60} sur le premier pic d'oxydation des unités TTF

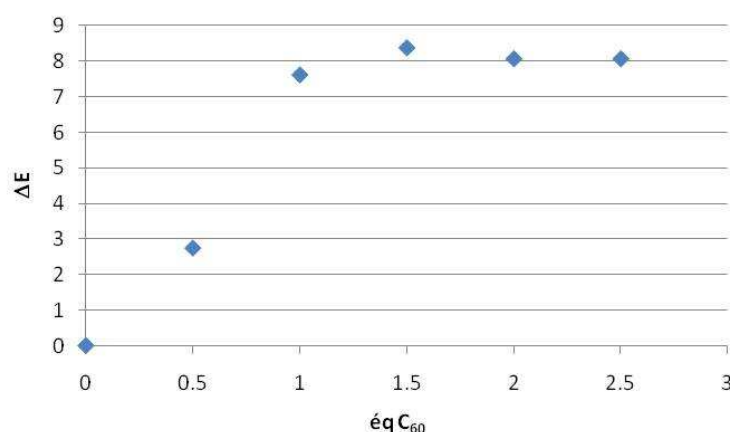


Figure 135- Evolution du potentiel du clip diesterglycoluril **38** par addition progressive de C_{60} déterminée à partir du premier pic d'oxydation des unités TTF

Ces différentes courbes suggèrent une stœchiométrie (1:1) pour le complexe formé entre le clip **38** et le C_{60} .

La seconde vague d'oxydation des motifs TTF subit également un déplacement vers les plus hauts potentiels. Cette oxydation est donc, comme pour la première vague d'oxydation, plus difficile à réaliser en présence du fullerène. Il est à noter que l'unité TTF perd son caractère π -donneur lorsqu'il est oxydé en cation radical puis dication. Nous pouvons donc nous attendre à une dissociation du complexe lors de la seconde étape d'oxydation des TTF. Le potentiel de la vague correspondante évoluant toujours avec la complexation, nous

pouvons en déduire que le C₆₀ se trouve toujours dans la cavité et n'a donc pas été libéré en solution. Ce phénomène pourrait résulter de l'interaction entre les atomes d'oxygène du récepteur et le C₆₀, même à l'état tétracation.^{85,89} De plus, à l'état oxydé, les espèces TTF⁺ et TTF²⁺ présentent un caractère aromatique qui pourrait favoriser les interactions π - π avec le C₆₀.

Pour justifier ce type d'interaction, il est important de noter que le récepteur moléculaire cyclo-*p*-phénylèneacétylène, composé de noyaux aromatiques, a été décrit par Kawase et coll.⁹⁰ pour sa capacité à complexer les fullerènes C₆₀ et C₇₀ (Figure 136). La constante d'association K_a = 1,6.10⁴ pour le C₆₀ a été déterminée par spectroscopie UV-Visible.



Figure 136- Récepteur de Kawase et structure RX du complexe avec le PC₆₀BM

Le clip en série diphenylglycolurile **39** a le même comportement que le clip **38** en présence du C₆₀. Un complexe (1 : 1) semble se former sur la base des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique (Figure 137).

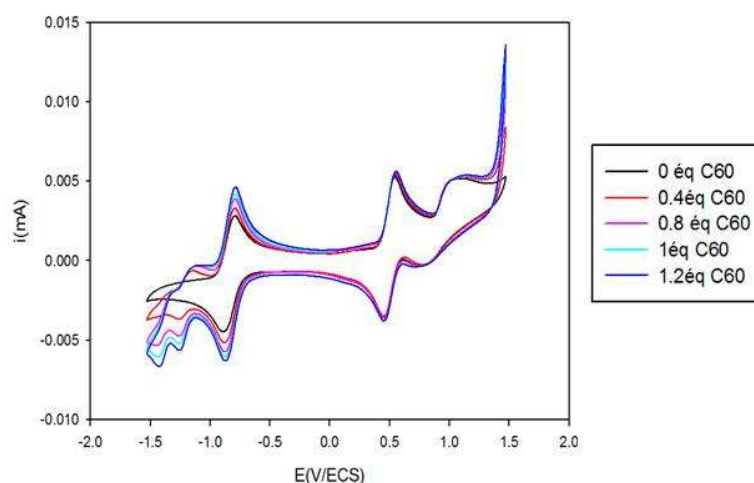


Figure 137- Clip diphenylglycolurile **39** à 5.10⁻⁴M dans DCM - ACN (9 :1) + TBAPF₆ 0.1M et addition progressive de C₆₀
 $v = 100 \text{ mV/s}$, Réf = AgNO₃/Ag 0.01M dans ACN

⁸⁹ S. Talukdar, P. Pradhan and A. Banerji, *Fullerene Science and Technology*, **1997**, 5, (3), 547-557.

⁹⁰ T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi and M. Oda, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, 42, (14), 1624-1628.

b) Résultats en spectroscopie UV-visible

L'étude de la complexation du fullerène par les clips moléculaires **38** et **39** a été suivie par spectroscopie UV-visible : il y a diminution de l'intensité de la bande à 308 nm et augmentation de celle centrée sur 334 nm. Un point isobestique est observé à 317 nm, confirmant la coexistence de deux espèces en équilibre, bien que l'effet de la complexation soit faible sur l'absorption. La courbe de Job indique une stœchiométrie (1 : 1) (Figure 138), et la courbe de Benesi-Hildebrand (Figure 139) permet le calcul d'une constante de complexation élevée de $K_a = 3,1 \cdot 10^5$.

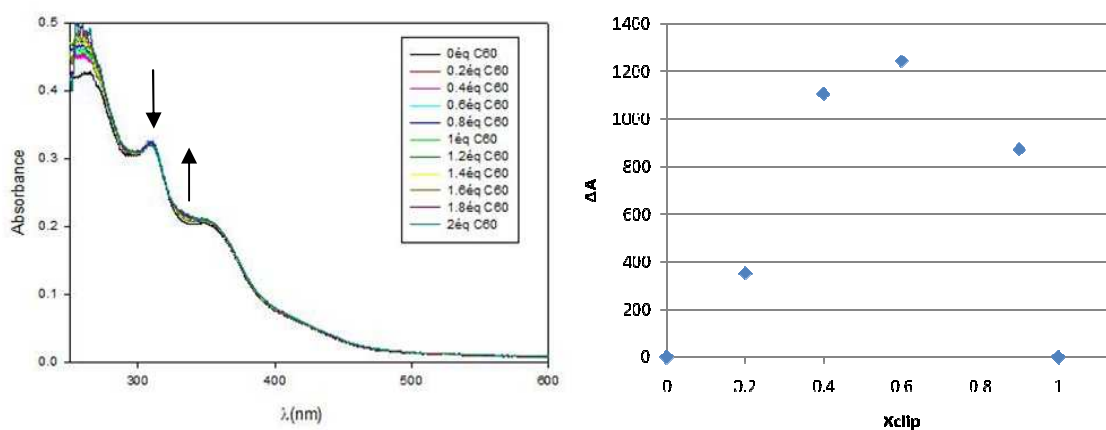


Figure 138- Evolution du spectre d'absorption UV-visible du composé **38** (10⁻⁵M, CH₂Cl₂) en présence de quantités croissantes de C₆₀ (à gauche) et courbe de Job correspondante (à droite)

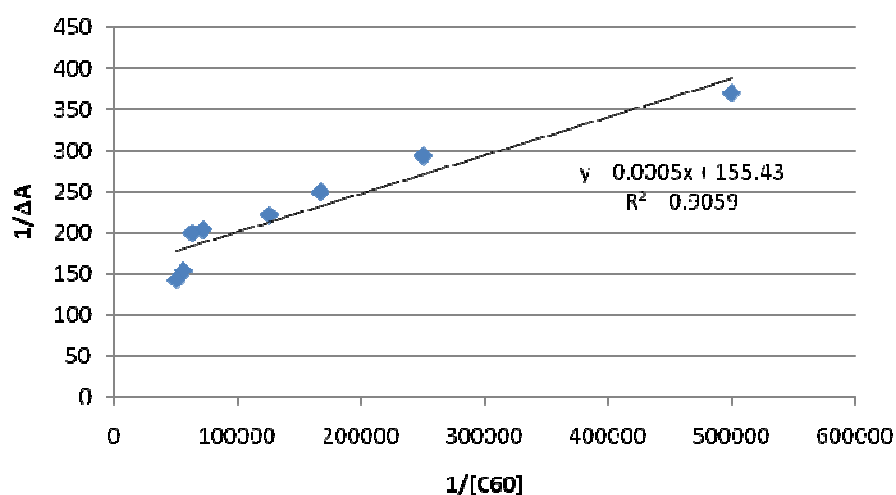


Figure 139- Courbe de Benesi-Hildebrand pour la complexation du C₆₀ par le clip diesterglycoluryle **38**

Récemment, Martín et coll. ont développé un clip comportant deux éthers-couronnes et un TTF-étendu afin de complexer un équivalent de C₆₀ ou de C₇₀ (Figure 140)⁹¹

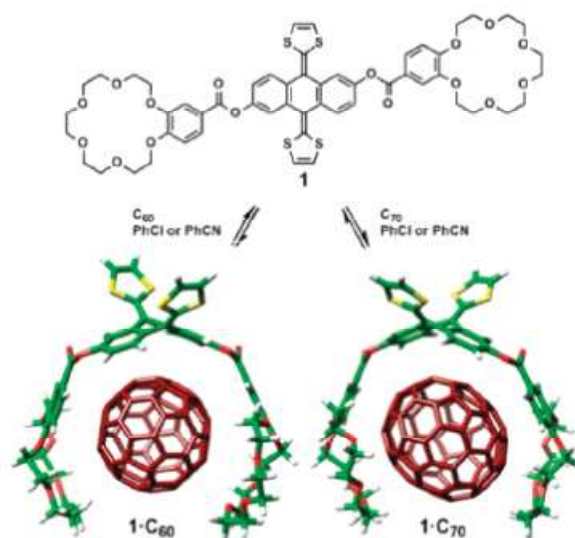


Figure 140- TTF-étendu comportant deux éthers-couronne synthétisé par l'équipe de N.Martín

D'après les calculs théoriques, des interactions π - π et n- π coopèrent pour former ces complexes. De plus, la complémentarité géométrique (concave-convexe) et électronique (donneur-accepteur) renforce l'affinité entre hôte et invité. Une constante d'association de 5.10^6 pour le C₆₀ a été déterminée dans le chlorobenzène par spectroscopie UV-Visible (Figure 141). La constante d'environ 10^5 obtenue pour le clip **38** semble donc raisonnable.

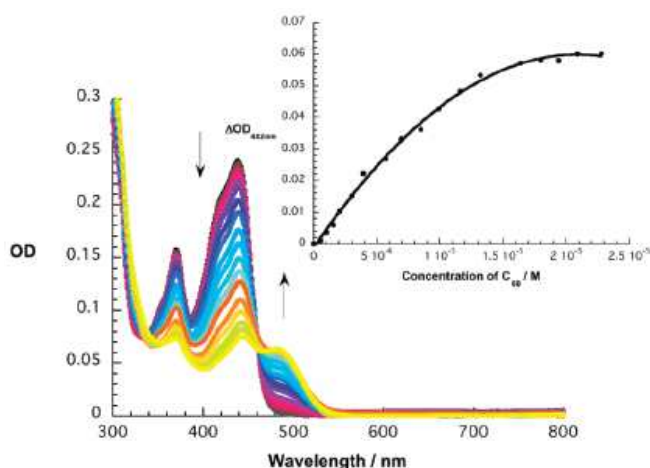


Figure 141- Etude UV-visible de la complexation du C₆₀ par le TTF-étendu bis-éther-couronne

⁹¹ B. Grimm, J. Santos, B. M. Illescas, A. Muñoz, D. M. Guldi and N. Martín, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, (49), 17387-17389.

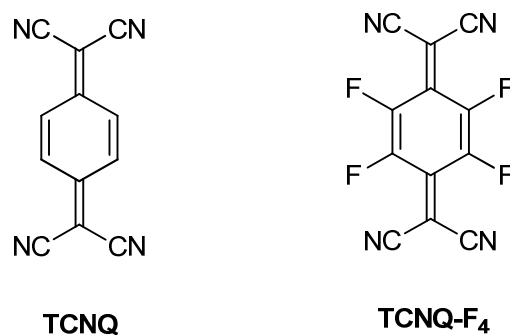
c) Résultats en spectroscopie RMN

La complexation du fullerène par les clips moléculaires **38** et **39** a également été suivie par RMN-¹H. Cependant, aucune modification n'a été observée sur les protons du groupement CH₂-N. Par ailleurs, la complexité des massifs aromatiques ne permet pas une lecture aisée de la complexation. De même, l'étude effectuée par RMN-¹³C n'a montré aucun changement significatif.

3) Etude de la complexation d'une molécule plane

Nous nous sommes ensuite intéressés à la reconnaissance de molécules planes à l'aide d'un premier invité : le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). Cependant, aucun phénomène de complexation n'a été observé en spectroscopie UV-visible et en électrochimie. La présence des fonctions quinones diminue le caractère donneur de l'unité TTF⁶⁵, ce qui pourrait expliquer le manque d'affinité de nos récepteurs envers des espèces électrodéficientes. Nous avons donc considéré une molécule plane présentant un caractère accepteur plus important que celui du TCNQ.

L'accepteur TCNQ-F₄⁹² a donc été utilisé comme molécule invitée, étant meilleur accepteur d'électron que le TCNQ.



	E ₁ en V/(Ag/AgCl)	E ₂ en V/(Ag/AgCl)
TCNQ	0.05	-0.59
TCNQ-F ₄	0.31	-0.22

⁹² T. H. Le, A. Nafady, X. Qu, L. L. Martin and A. M. Bond, *Analytical Chemistry*, **2011**, 83, (17), 6731-6737.

a) Résultats en électrochimie

La complexation du TCNQ-F₄ par le clip diphényle **39** suivie en voltampérométrie cyclique montre un déplacement du potentiel de réduction de la quinone vers les plus hauts potentiels indiquant que la réduction est plus facile lorsqu'il y a complexation du TCNQ-F₄ (Figure 142). En effet, l'interaction croissante intermoléculaire donneur-accepteur entre le TTF et le TCNQ-F₄ diminue l'interaction intramoléculaire entre TTF et la quinone qui peut donc se réduire plus facilement.

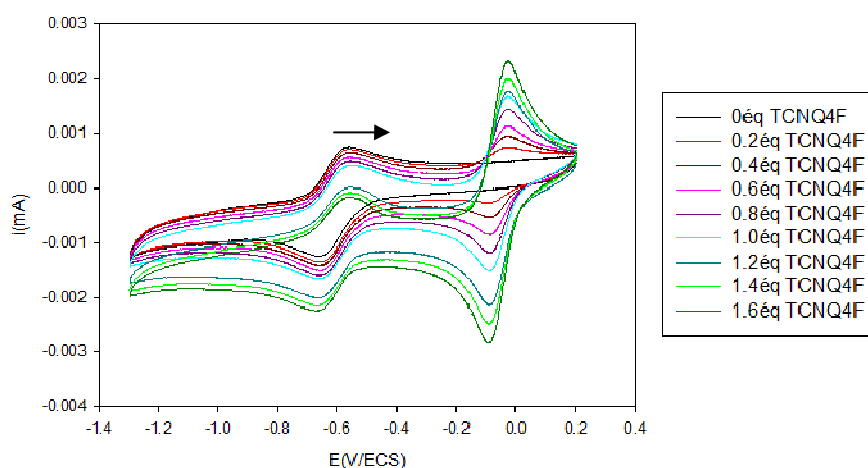


Figure 142- Clip **39** à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dans DCM - ACN (9 :1) + TBAPF₆ 0.1M et addition progressive de TCNQ-F₄
 $v = 100$ mV/s , Réf = AgNO₃/Ag 0.01 M dans ACN

La courbe de l'évolution du potentiel de réduction de la quinone montre l'apparition d'un plateau vers un équivalent de TCNQ-F₄ ajouté, compatible avec une stœchiométrie (1:1) (Figure 143).

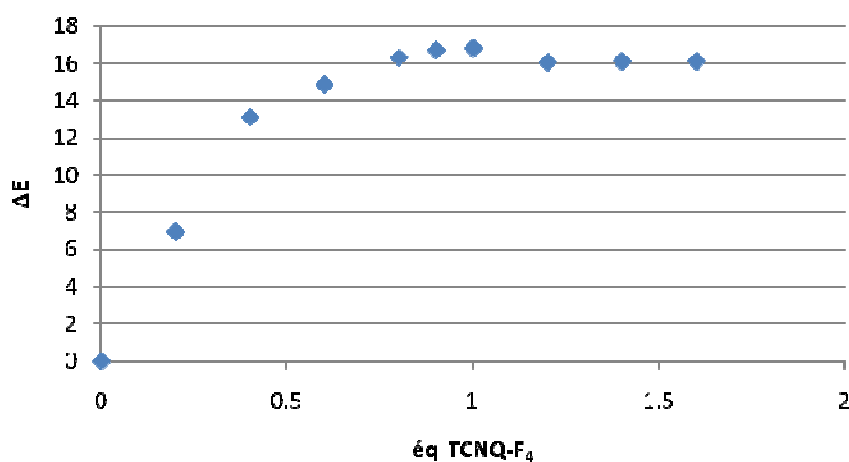
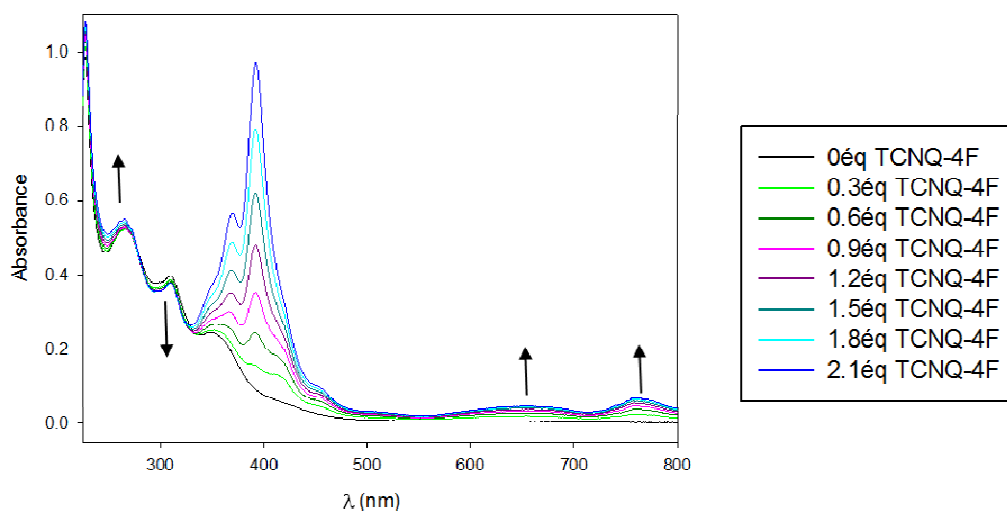


Figure 143- Evolution du potentiel de réduction du clip **39** lors d'ajouts successifs TCNQ-F₄

b) Résultats en spectroscopie UV-Visible

L'étude en spectroscopie UV-visible de la complexation du TCNQ-F₄ par le clip diphényle **39** présente deux points isobestiques à 277 et 323 nm. De plus, l'apparition de deux nouvelles bandes est visible à environ 650 et 750 nm (Figure 144).



La bande centrée sur 650 nm, plus large, est responsable de la couleur verte intense obtenue lors de l'étude de complexation (Figure 145) et peut être attribuée à une bande de transfert de charge intervenant entre l'unité TTF du clip et l'accepteur TCNQ-F₄ complexé.

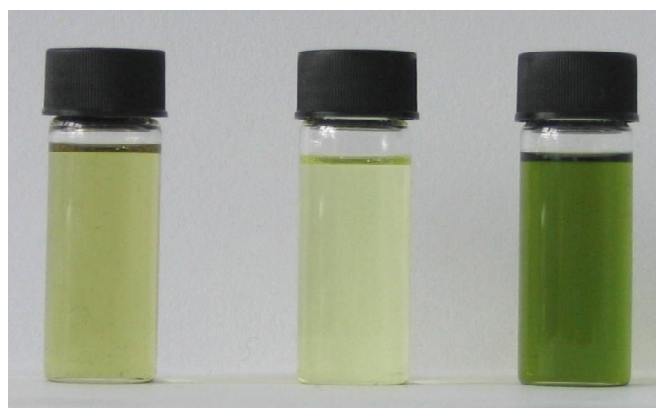


Figure 145- De gauche à droite : clip **39** seul en solution, TCNQ-F₄ seul en solution et complexe (1 : 1) formé

La courbe de l'évolution de l'absorbance à 309 nm du clip **39** présente clairement un plateau après 1 équivalent de TCNQ-F₄ additionné (Figure 146).

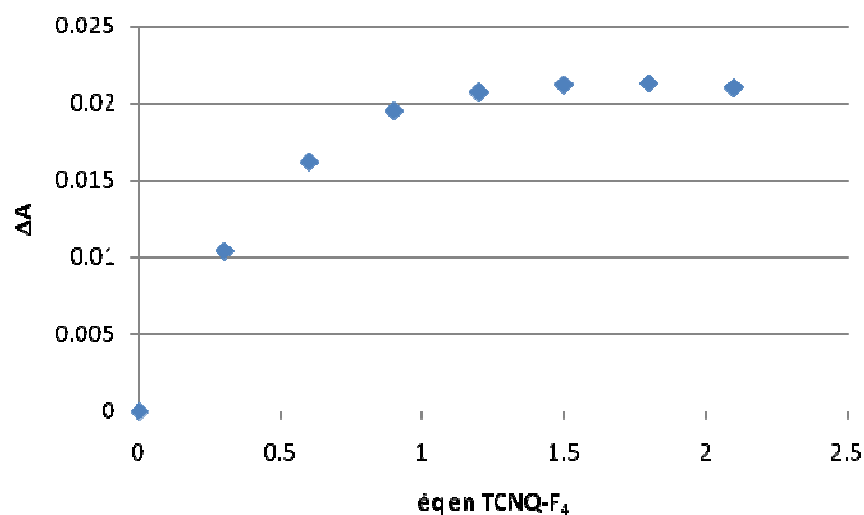


Figure 146- Evolution de l'absorbance du clip 39 à 309 nm par addition progressive de TCNQ-F₄

De même, la courbe de Job obtenue confirme la stoechiométrie (1 :1) pour le complexe formé TCNQ-F₄@clip 39 (Figure 147).

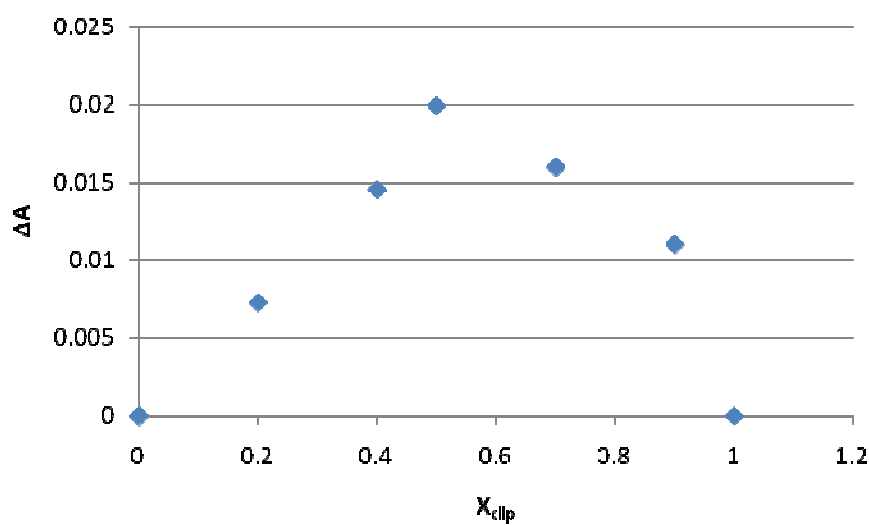


Figure 147- Courbe de Job pour la complexation du TCNQ-F₄ par le clip 39 (10⁻⁵M , DCM)

L'obtention de la droite de Benesi-Hildebrand permet de calculer la constante de complexation $K_a = 1,68 \cdot 10^5$ (Figure 148).

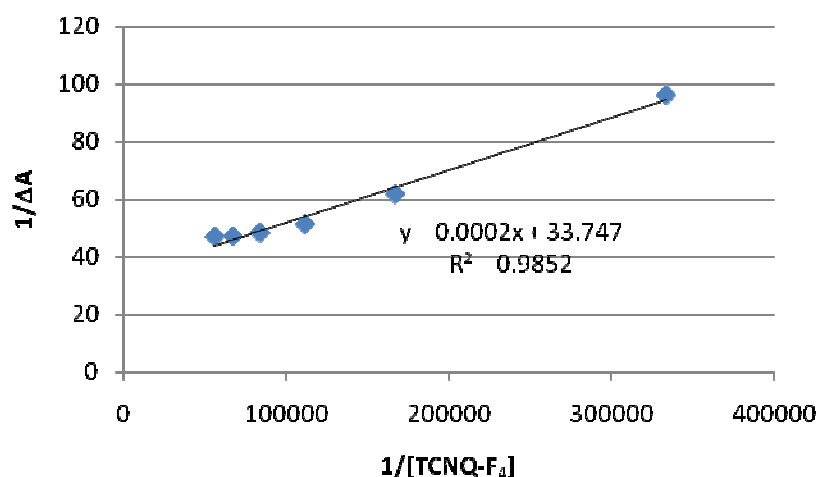


Figure 148- Courbe de Benesi-Hildebrand pour la complexation du TCNQ-F₄ par le clip **39** (10⁻⁵M, DCM)

c) Résultats en spectroscopie RMN

L'étude RMN-¹⁹F permet également de mettre en évidence la complexation du TCNQ-F₄ : le signal de ce-dernier à 134,03 ppm a complètement disparu après l'addition d'un équivalent de clip **39**. De même, en RMN-¹H, le signal du proton aromatique, (indiqué sur la Figure 149), situé à 7,86 ppm disparaît progressivement jusqu'à 1 équivalent de molécule invitée. Ceci semble être la conséquence d'une interaction (transfert de charge ou d'électron) entre les unités TTF et l'accepteur TCNQ-F₄ qui les rend paramagnétiques.

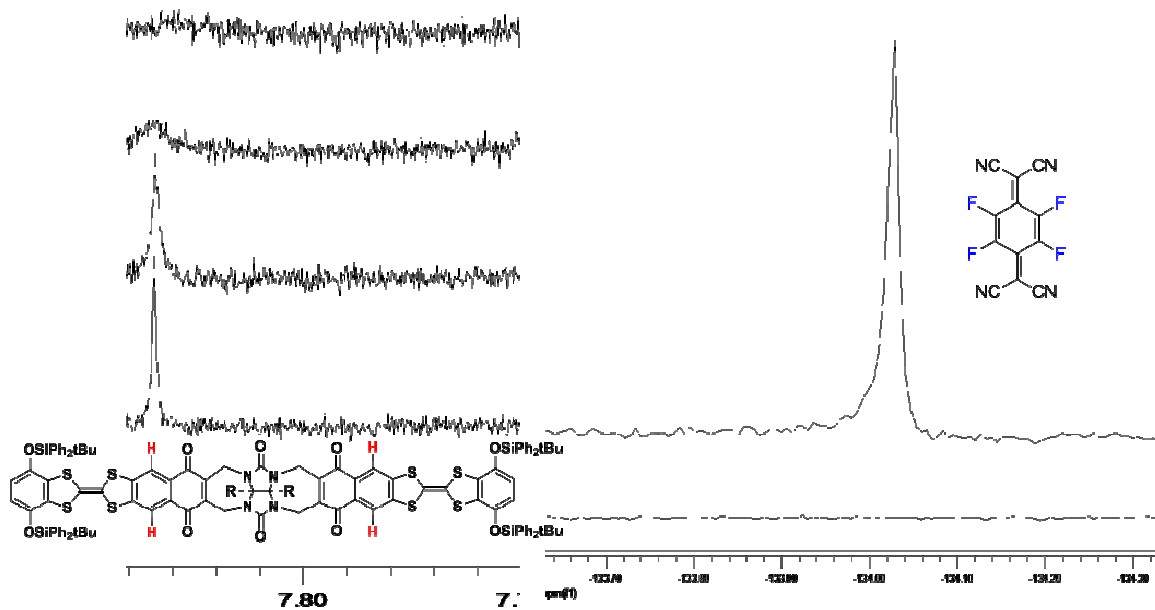


Figure 149- A gauche: RMN-¹H (CD₂Cl₂) à 0, 0.1, 0.4, et 1 équivalent (de bas en haut) de TCNQ-F₄ ajouté.

A droite : RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂) à 0 et 1 équivalent (de bas en haut) de clip **39** ajouté.

5. Conclusion et Perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit la préparation de clips moléculaires dérivés du TTF autour d'une plate-forme glycolurile, présentant la propriété de complexer des molécules neutres. Toutefois, un travail d'optimisation important de la réaction de la double cycloaddition de Diels-Alder est à envisager et reste à réaliser pour synthétiser ces clips avec des rendements plus satisfaisants.

Le rôle essentiel des unités TTF dans le processus d'interaction avec l'espèce invitée a été démontré et les propriétés rédox du TTF ont été exploitées afin de sonder le phénomène de reconnaissance par voie électrochimique. Les récepteurs **38** et **39** sont adaptés à la reconnaissance d'accepteurs aussi bien sphériques (C_{60}) que plans (TCNQ- F_4). Des études spectroscopiques UV-visible, électrochimique et RMN ont été réalisées et une stœchiométrie (1 : 1) en utilisant la méthode variations continues permettant d'accéder à la courbe de Job a été déterminée (Figure 150). Le tracé des courbes d'évolution des potentiels ou de l'absorbance des clips ainsi que l'étude de la droite de Benesi-Hildebrand permettent d'obtenir, dans le cas de ces complexes (1 : 1), des valeurs élevées des constantes d'association ($K_a = 3,1.10^5$ pour C_{60} et $K_a = 1,68 10^5$ pour TCNQ- F_4).

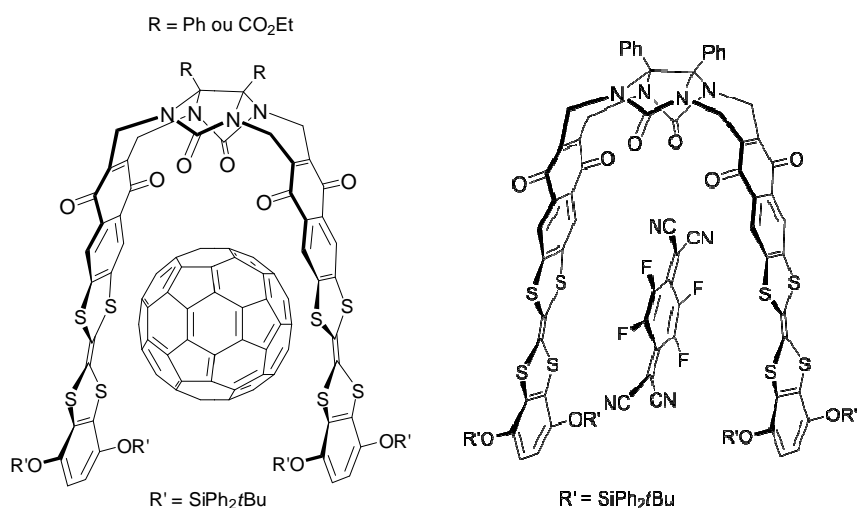


Figure 150- Représentation des complexes formés par les clips **39** et **38** .

Malgré de nombreuses tentatives de cristallisation, en faisant varier techniques, solvants, concentrations, nous n'avons pas pu à l'heure actuelle isoler des monocristaux nous donnant accès aux structures cristallographiques des clips seuls ou des complexes formés avec les molécules neutres. Par conséquent, nous travaillons actuellement à la synthèse de clips analogues substitués par des groupements méthylthio ou éthylènedithio qui remplaceront les

parties « dihydroquinone substituée ». L'expérience acquise au laboratoire en chimie du TTF a en effet montré que ce type de substitution s'accompagne d'une baisse de solubilité mais aussi d'une plus grande propension à cristalliser. Des informations importantes telles que la taille des cavités avant et après complexation seraient alors accessibles.

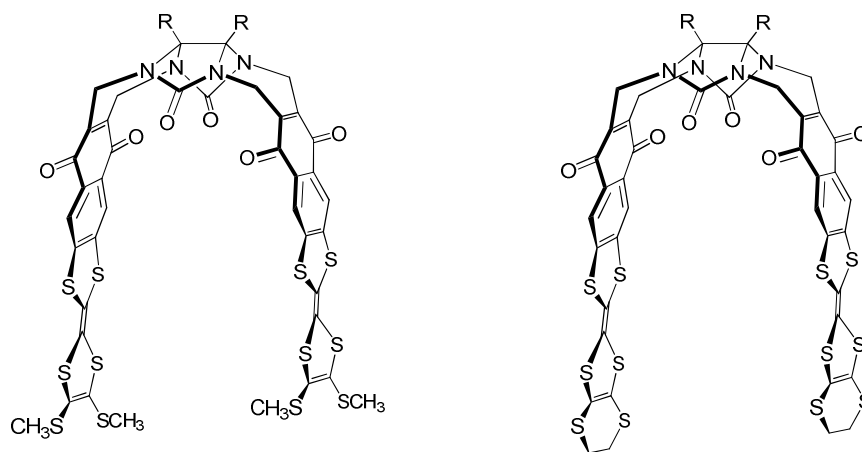


Figure 151- Clips comportant des bras TTF substitués par des groupes méthylthio ou éthylènedithio

La complexation du trinitrobenzène (TNB) est envisagée afin de se rapprocher d'une application possible, c'est-à-dire la détection de trinitrotoluène (TNT), explosif bien connu. Des essais de complexation du TNB seront effectués très prochainement suivis par spectroscopies UV-Visible, RMN-¹H et électrochimie.

De même, afin d'augmenter le caractère donneur de la cavité comportant les unités TTF et d'obtenir une géométrie plus adaptée pour le C₆₀, nous avons débuté la synthèse d'un panier moléculaire contenant la base diphenylglycolurile (Figure 152).

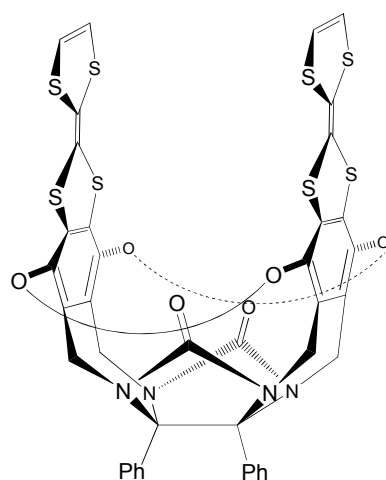


Figure 152- Panier à base glycolurile en cours de synthèse

La première étape consiste en la formation du panier à partir des composés **26** et 2-thio-1,3-dithiole **40**⁶⁷ selon une double réaction de substitution électrophile aromatique. Le composé **41** obtenu est ensuite transformé par réaction avec le dichlorodiméthyléther commercial conduisant au composé **42** (Figure 153). La fermeture du panier à l'aide du catéchol est en cours de réalisation, et les bras TTF seront introduits par une réaction de couplage couramment utilisée en chimie du TTF. Outre l'accès à des paniers moléculaires originaux, la suppression de la fonction quinone, remplacée par un groupement hydroquinone, permettra d'augmenter le pouvoir donneur du TTF, ce qui ne peut être que favorable à l'obtention d'une meilleure constante de complexation.

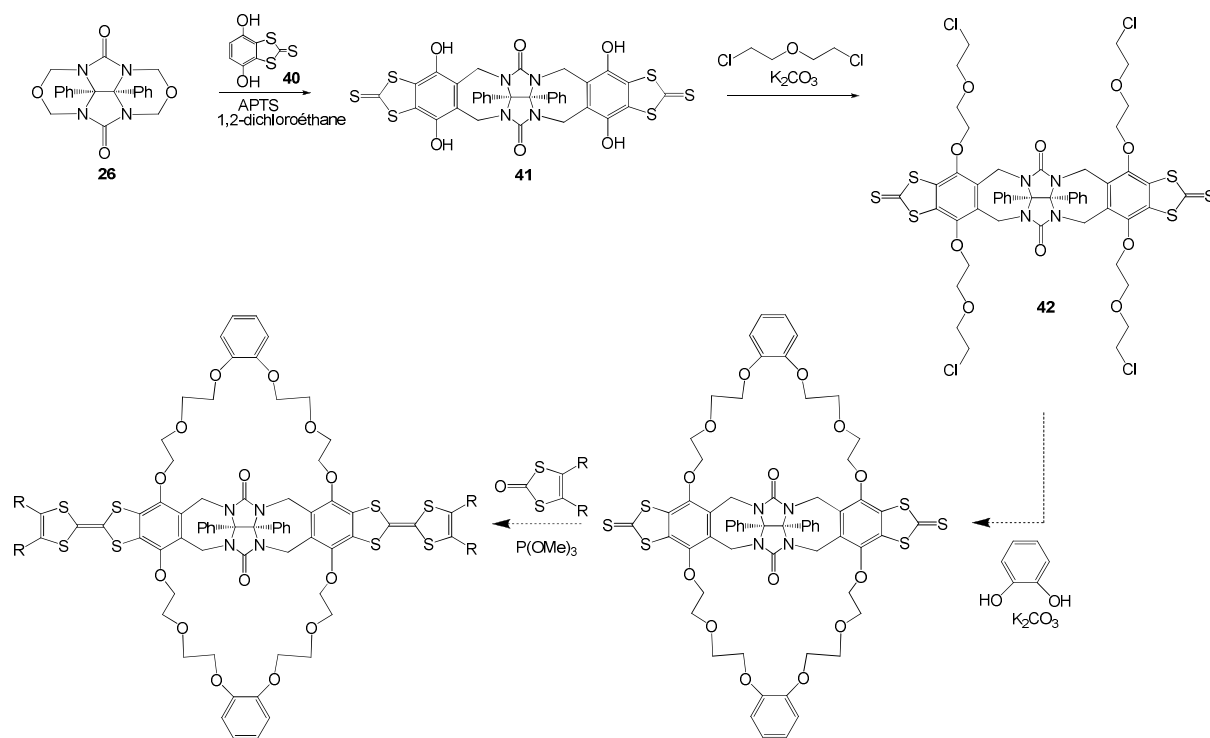


Figure 153- Schéma réactionnel du panier cible

Chapitre 3 : Clips à base

TTF

1. Introduction

L'élaboration de «machines moléculaires» représente un domaine de recherche particulièrement actif depuis une dizaine d'années. Ces machines sont des objets nanométriques pour lesquels il est possible de mettre en mouvement une partie ou l'ensemble du composé considéré, à l'aide d'un signal envoyé de l'extérieur au système. Un effort considérable est donc porté sur la construction de systèmes dynamiques capables de s'organiser, d'entrer en mouvement sous l'action d'un stimulus externe.⁹³

La synthèse de composés présentant suffisamment de liberté conformationnelle pour passer d'une structure dite ouverte à une structure fermée doit permettre de placer parallèlement les bras de la molécule offrant ainsi l'accès à des clips moléculaires. Nous avons donc intégré le TTF dans des clips plus flexibles que ceux décrits dans les chapitres précédents et capables de complexer le C₆₀ par exemple.

Parallèlement à notre travail, Azov et coll. ont décrit des clips comportant le système TTF capables de répondre à un stimulus rédox modifiant leur géométrie (Figure 154).⁵¹ Les deux moitiés TTF sont ainsi connectées sur un espaceur de type benzène ou naphthalène par des ponts soufrés et la liberté conformationnelle de ces espèces est garantie par la présence des cycles à huit atomes.

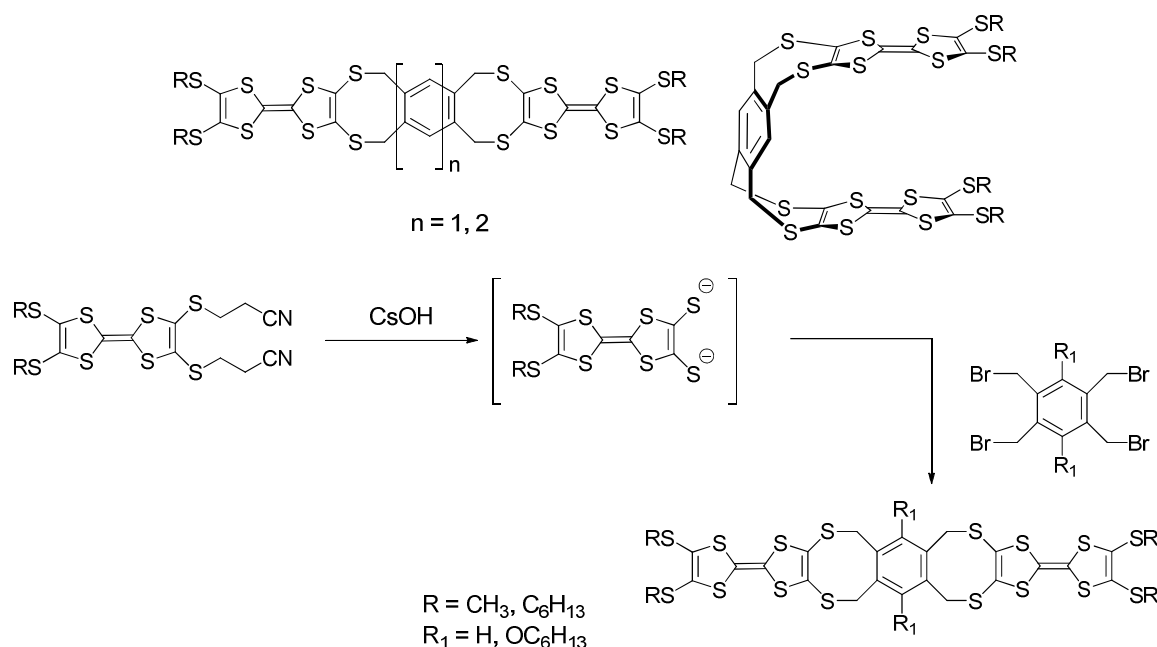


Figure 154- Clips développés par Azov et coll.

⁹³ E. R. Kay, D. A. Leigh and F. Zerbetto, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, (1-2), 72-191.

Cette architecture relativement rigide présente trois conformères de plus basse énergie : bateau, chaise et twisté. Mais, seule la conformation *cis*-bateau-bateau présente l'arrangement d'un clip où les TTF plans sont positionnés parallèlement l'un à l'autre, distants de 6 Å d'après les calculs théoriques (PM3). Les différentes conformations possibles sont regroupées ci-dessous :

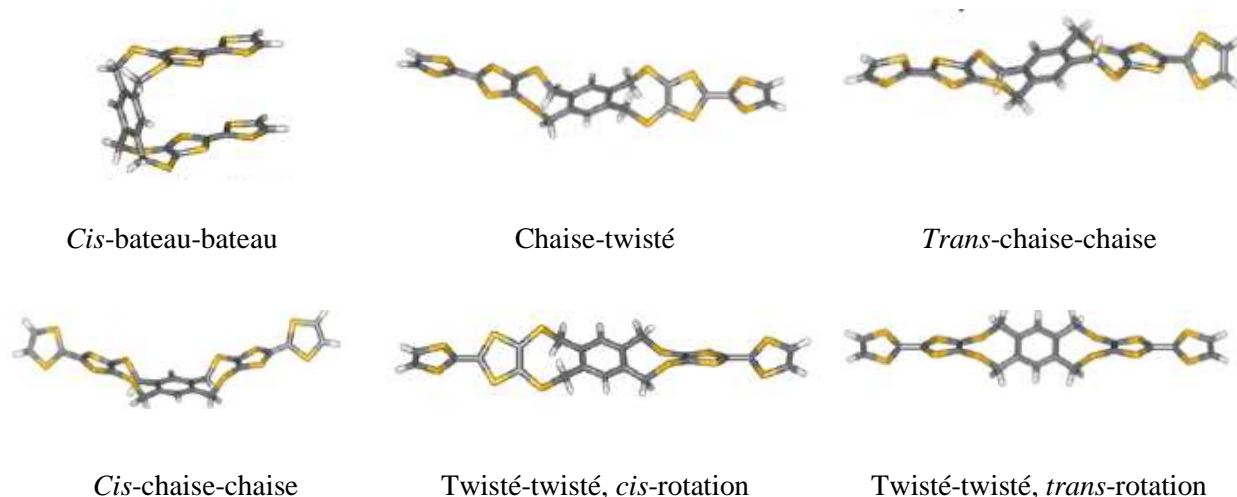


Tableau 3- Conformations caractéristiques des clips moléculaires oxydés et non oxydés

L'étude électrochimique du *bis*-TTF, comportant la plate-forme benzénique, montre un dédoublement de la première vague d'oxydation du TTF ($E^{1/2} = 0,30$ et $0,42$ V/Ag/Ag⁺), qui n'apparaît pas dans le cas du composé la référence *tétrakis*(hexylthio)TTF (Figure 155). Ainsi, lorsque deux unités TTF d'une même molécule interagissent, la vague d'oxydation, associée à la formation de l'espèce (TTF.⁺)₂, est généralement élargie voir dédoublée⁹⁴. Dans le cas décrit par Azov et coll., cette observation suggère une conformation fermée et une stabilisation électronique du radical cation par formation d'un dimère à valence mixte (TTF₂)⁺. L'oxydation de la seconde unité TTF devient donc plus difficile à cause de la proximité du premier radical cation formé. Les passages aux états radical-cation et diradical-dication ne sont donc plus équivalents d'un point de vue énergétique, ce qui entraîne un dédoublement de la vague. La seconde vague d'oxydation ($E^{1/2} = 0,66$ V/ Ag/Ag⁺), correspondant à la formation des espèces TTF²⁺, n'est pas modifiée. Ceci s'explique par le

⁹⁴ G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, M. Sallé, F. Le Derf, M.-J. Blesa and M. Allain, *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, *71*, (24), 9096-9103; K. Takimiya, N. Thorup and J. Becher, *Chemistry – A European Journal*, **2000**, *6*, (11), 1947-1954.

fait que les deux unités TTF ne sont plus à proximité l'une de l'autre mais dans une conformation ouverte en raison des répulsions coulombiennes entre les deux espèces TTF⁺.

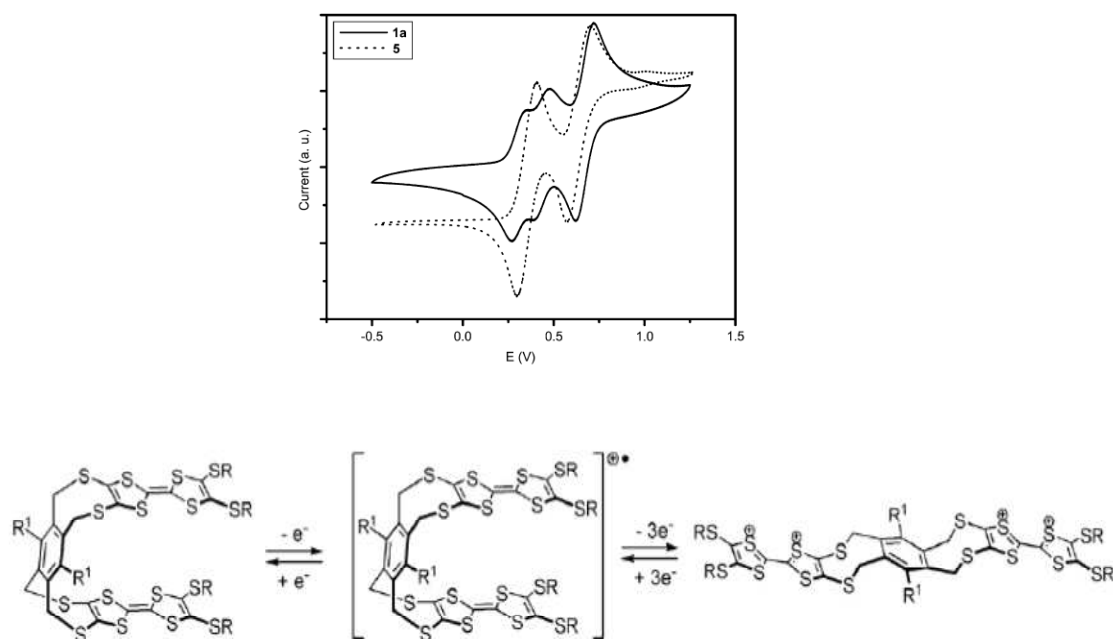


Figure 155- Voltampérogrammes du *bis*TTF (trait plein) décrit par Azov et coll. et de la référence *tétrakis*(hexylthio)TTF (trait pointillé). Illustration schématique du phénomène observé

Lorsque la plate-forme naphthalène est incorporée à la place du benzène, l'augmentation de la distance entre les deux unités TTF permet de contrôler la communication électronique entre ces unités.⁹⁵ La première vague d'oxydation du TTF ne présente plus le dédoublement indiquant qu'il n'y a plus de communication électronique (Figure 156).

⁹⁵M. Skibinski, R. Gómez, E. Lork and V. A. Azov, *Tetrahedron*, **2009**, 65, (50), 10348-10354.

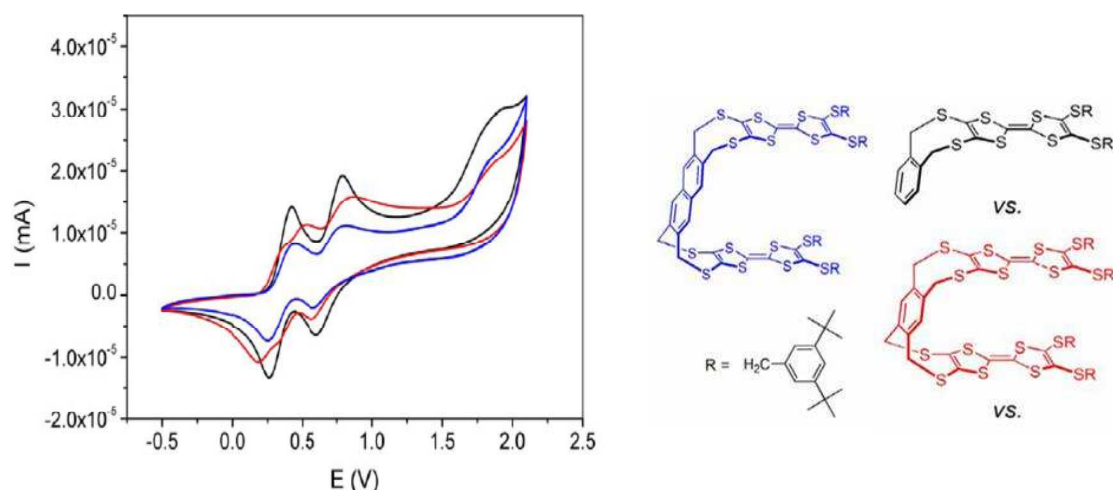


Figure 156- Voltampérogrammes montrant l'importance de l'espaceur sur la communication électronique entre unités TTF

Les expériences de reconnaissance moléculaire avec ces composés ont montré de faibles constantes d'association avec le 2,4,7-trinitro-fluorénylidènemalonitrile ($K_a = 16$ pour $n = 1$; $K_a = 22$ pour $n = 2$). Cependant, les calculs théoriques réalisés par Azov et coll. ont montré que la conformation *trans*-bateau-bateau était la plus stable thermodynamiquement.⁵¹ Ces études de complexation démontrent donc la flexibilité de la molécule-hôte qui prend une conformation *cis*-bateau-bateau, de type clip, en présence de la molécule invitée (Figure 157).

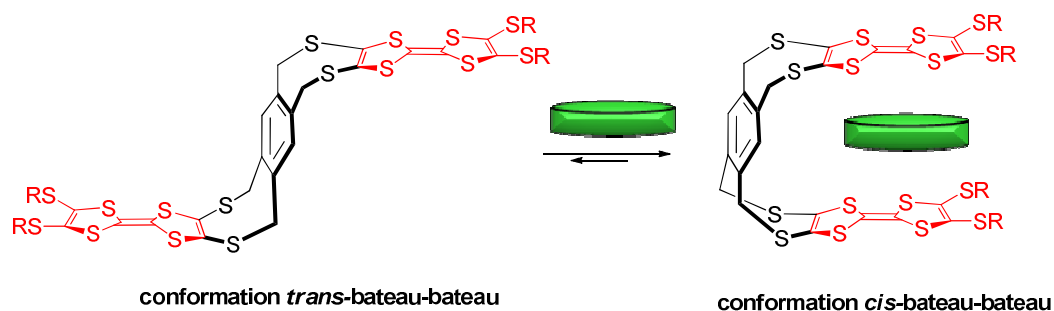


Figure 157- Clips dynamiques pour la complexation d'une molécule neutre

Un autre exemple récent de contrôle électrochimique a été récemment décrit dans le cas du composé portant deux fonctions thiols en position terminale (Figure 158).⁹⁶ Le changement de conformation s'opère alors par oxydation en présence de diiode ou de pyridine en passant de l'état dithiol (« conformère ouvert ») à l'état disulfure (« conformère clos »).

⁹⁶ H. Iwamoto, Y. Hidaka and Y. Fukazawa, *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, (2), 277-280.

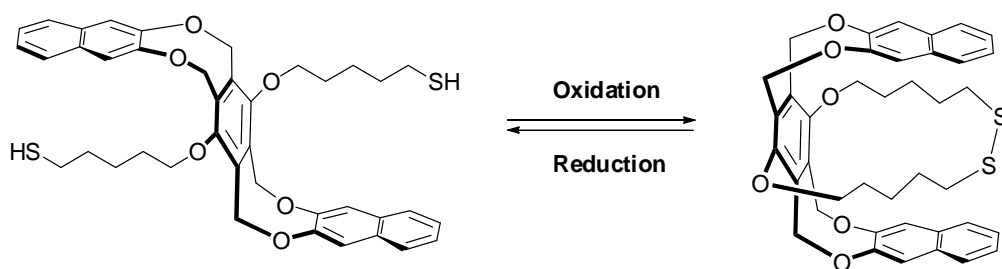


Figure 158- Clip moléculaire développé par Fukazawa et coll

De telles structures ouvrent des perspectives dans l'obtention de machines moléculaires avec un mouvement moléculaire contrôlé répondant à une stimulation extérieure de nature rédox. Nous nous sommes donc appuyés sur la stratégie de synthèse des clips du groupe d'Azov afin d'obtenir des clips flexibles susceptibles de complexer le fullerène. Nous détaillerons dans ce chapitre la synthèse de structures *tris*-TTF **43** et *pentakis*-TTF **44** et **45**, ainsi que les divers essais de complexation. Ces deux systèmes s'appuient sur une plate-forme TTF, autour de laquelle s'arrangent deux ou quatre unités TTF, respectivement « pince à 2 ou 4 doigts ». Une liberté conformationnelle limitée est attendue dans le cas du *tris*-TTF **43** alors qu'une flexibilité plus importante des bras TTF pour les *pentakis*-**44** et **45** fournira des clips particulièrement dynamiques.

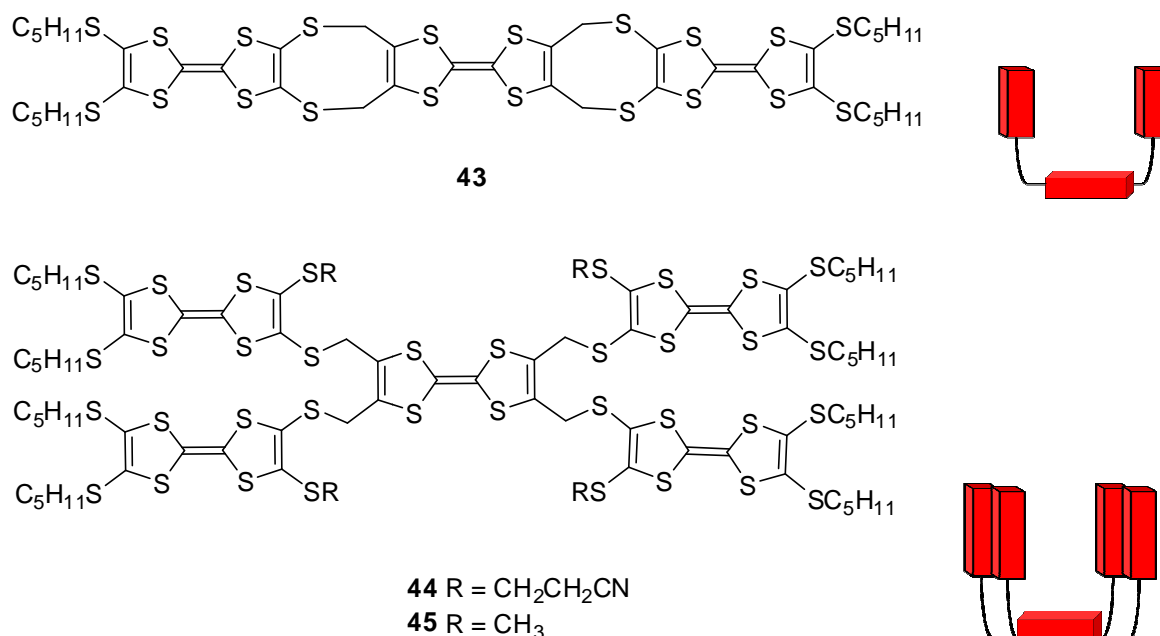


Figure 159- Molécules cibles *tris*-TTF **43** et *pentakis*-TTF **44** et **45**

Il faut noter que, très récemment, le groupe de Holý a développé des ligands riches en électrons comportant trois ou quatre bras TTF selon une stratégie de synthèse similaire à celle développée par Azov et coll. autour d'une plate-forme phényle ou biphenyle (Figure 160). Cependant, aucune complexation de molécule neutre n'a été décrite.⁹⁷

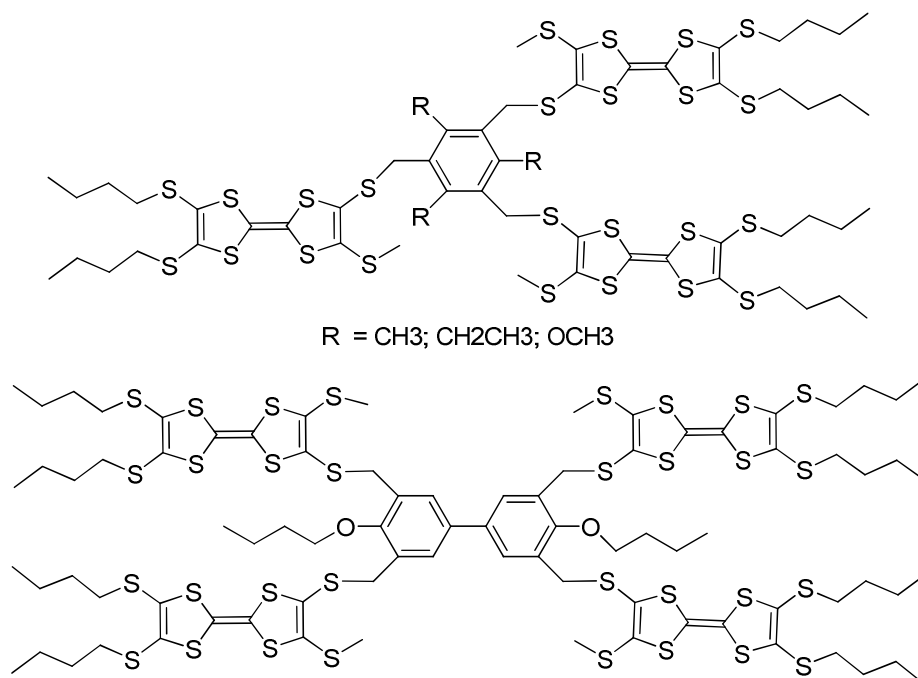


Figure 160- Tris et Tétra-TTF synthétisés par le groupe de Holý

2. Synthèse des tris et pentakis-TTF

La stratégie de synthèse envisagée s'appuie sur l'introduction d'un groupement 2-cyanoéthylsulfanyle sur les positions 2 et 3 du motif TTF. Ce groupement, initialement développé par le groupe de Becher en série TTF, est utilisé comme groupement protecteur de fonction thiolate.^{55,98} Dans le cas de dérivés TTF *ortho*-disubstitués par ce groupement 2-cyanoéthylsulfanyle, la déprotection sélective en milieu basique puis l'alkylation du thiolate ainsi généré permet l'obtention de molécules dissymétriques (

Figure 161).⁹⁹

⁹⁷ J. Holec, J. Rybáček, M. Buděšínský, L. Pospíšil and P. Holý, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **2011**, *142*, (8), 821-826.

⁹⁸ N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen and J. Becher, *Synthesis*, **1994**, (08), 809-812; J. O. Jeppesen, K. Takimiya, N. Thorup and J. Becher, *Synthesis*, **1999**, (05), 803-810; K. B. Simonsen and J. Becher, *Synlett*, **1997**, (11), 1211-1220.

⁹⁹ K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen and J. Becher, *Synthesis*, **1996**, (03), 407-418.

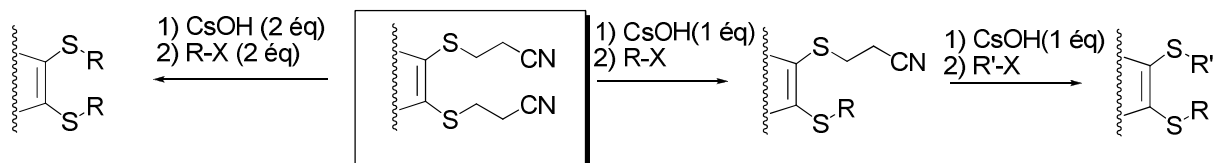


Figure 161- Principe d'utilisation du groupement 2-cyanoéthylsulfanyle

La synthèse de ces *tris*- et *pentakis*-TTF utilise les briques moléculaires suivantes (Figure 162) :

- le dérivé TTF **50** décrit par Becher et coll,¹⁰⁰ obtenu par réaction de couplage des composés 2-thioxo et 2-oxo-1,3-dithioles **47** et **49** à reflux du triméthylphosphite. Ces produits de départ sont synthétisés à partir du zincate **46**.
- le TTF tétrabromé **52**, développé au sein de notre groupe,¹⁰¹ isolé après bromation du TTF tétraalcool correspondant **51**.¹⁰²

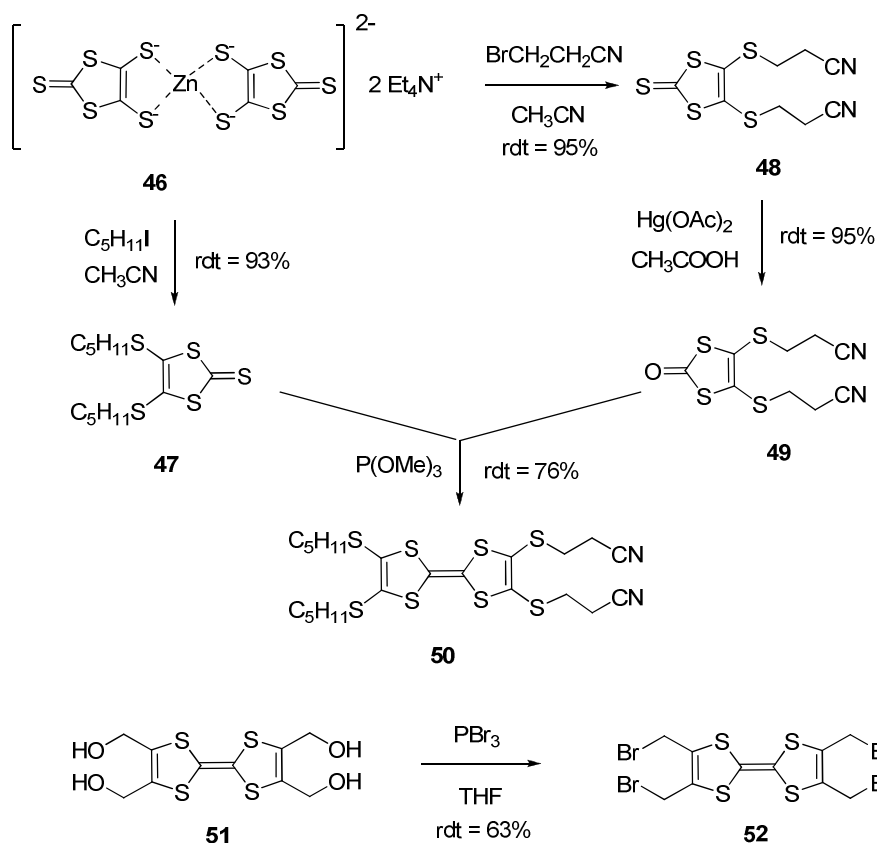


Figure 162- Synthèse des composés **50** et **52**

¹⁰⁰ J. Lau, O. Simonsen and J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 1995, (05), 521-526.

¹⁰¹ P. Hudhomme, S. G. Liu, D. Kreher, M. Cariou and A. Gorgues, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, (15), 2927-2930.

¹⁰² M. A. Fox and H.-l. Pan, *The Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59, (22), 6519-6527.

Des cristaux du TTF-tétrabromé **52** ont été obtenus dans un mélange AcOEt/EP (Figure 163) après purification. L'agitation des atomes de brome entraîne un dédoublement de ces derniers sur la structure cristallographique.

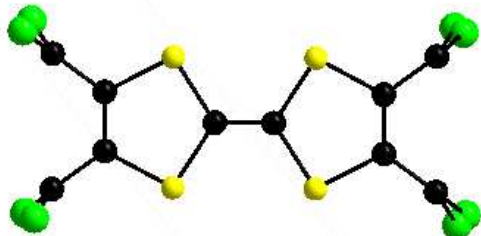


Figure 163- Structure RX TTF-tétrabromé **52**

Le *tris*-TTF **43** est préparé par double déprotection du composé **50** en présence d'hydroxyde de césium dans le DMF à température ambiante. Le dithiolate intermédiaire correspondant est mis en réaction avec le TTF tétrabromé **52** pour fournir, après purification par chromatographie sur gel de silice, le *tris*-TTF **43** avec un rendement global de 15% (Figure 164).

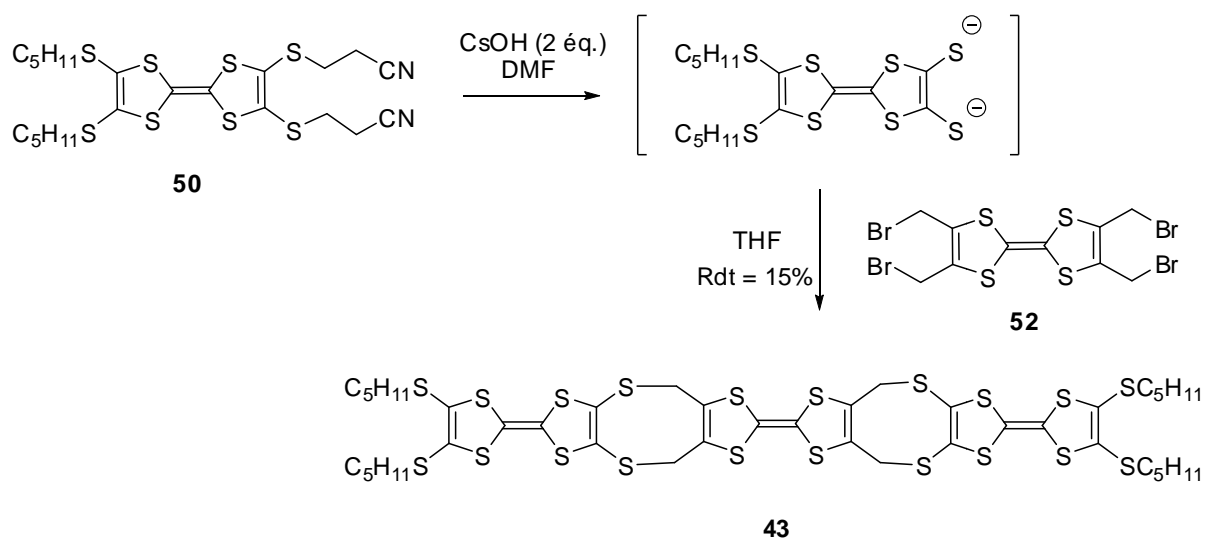


Figure 164- Synthèse du *tris*-TTF **43**

La stratégie de déprotection sélective du groupement thiolate est ensuite mise en œuvre par action d'hydroxyde de césium dans le DMF à 0°C, pour générer l'intermédiaire monothiolate. L'introduction du TTF tétrabromé **52** conduit, après purification par chromatographie sur gel de silice, au *pentakis*-TTF **44**, isolé sous forme d'une poudre orange

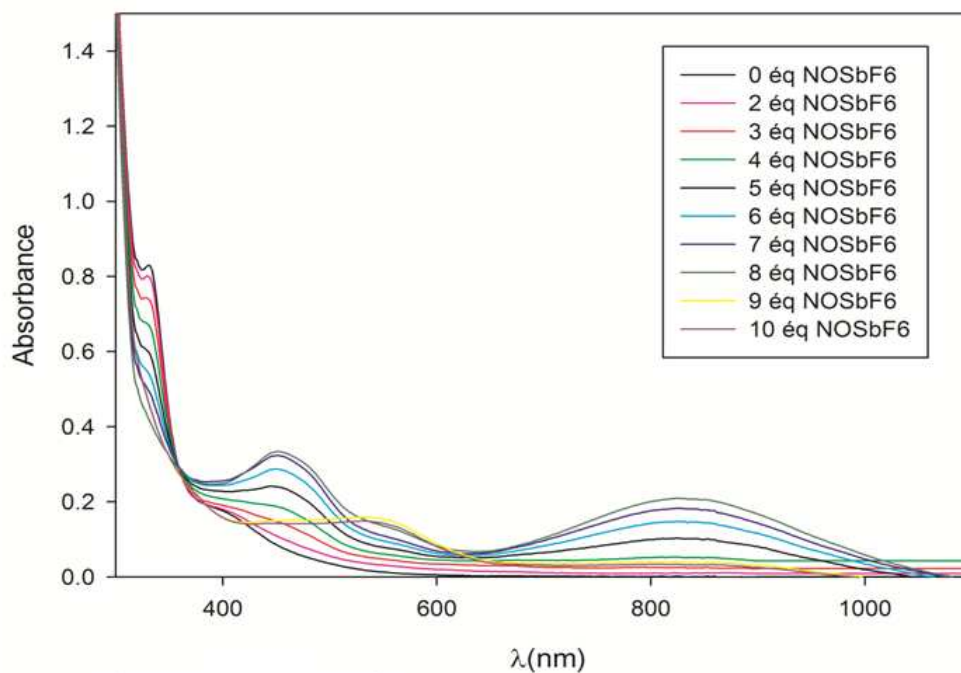


Figure 166- Oxydation chimique du *Pentakis*-TTF **44** à 10^{-5} M dans DCM avec NOSbF_6

Les tentatives pour transformer le *pentakis*-TTF **44** en *pentakis*-TTF **45**, par déprotection de l'ensemble des groupements 2-cyanoéthylsulfanyles puis alkylation ont été infructueuses. Lors de l'analyse en RMN- ^1H , des groupements 2-cyanoéthylsulfanyles étaient toujours présents. Ce problème de déprotection nous a amenés à préparer l'intermédiaire dissymétrique **53** (Figure 167). Le *pentakis*-TTF **45**, pour lequel les groupements 2-cyanoéthylsulfanyles de l'analogue **44** sont remplacés par des groupements méthylthio, est isolé avec un rendement de 44%.

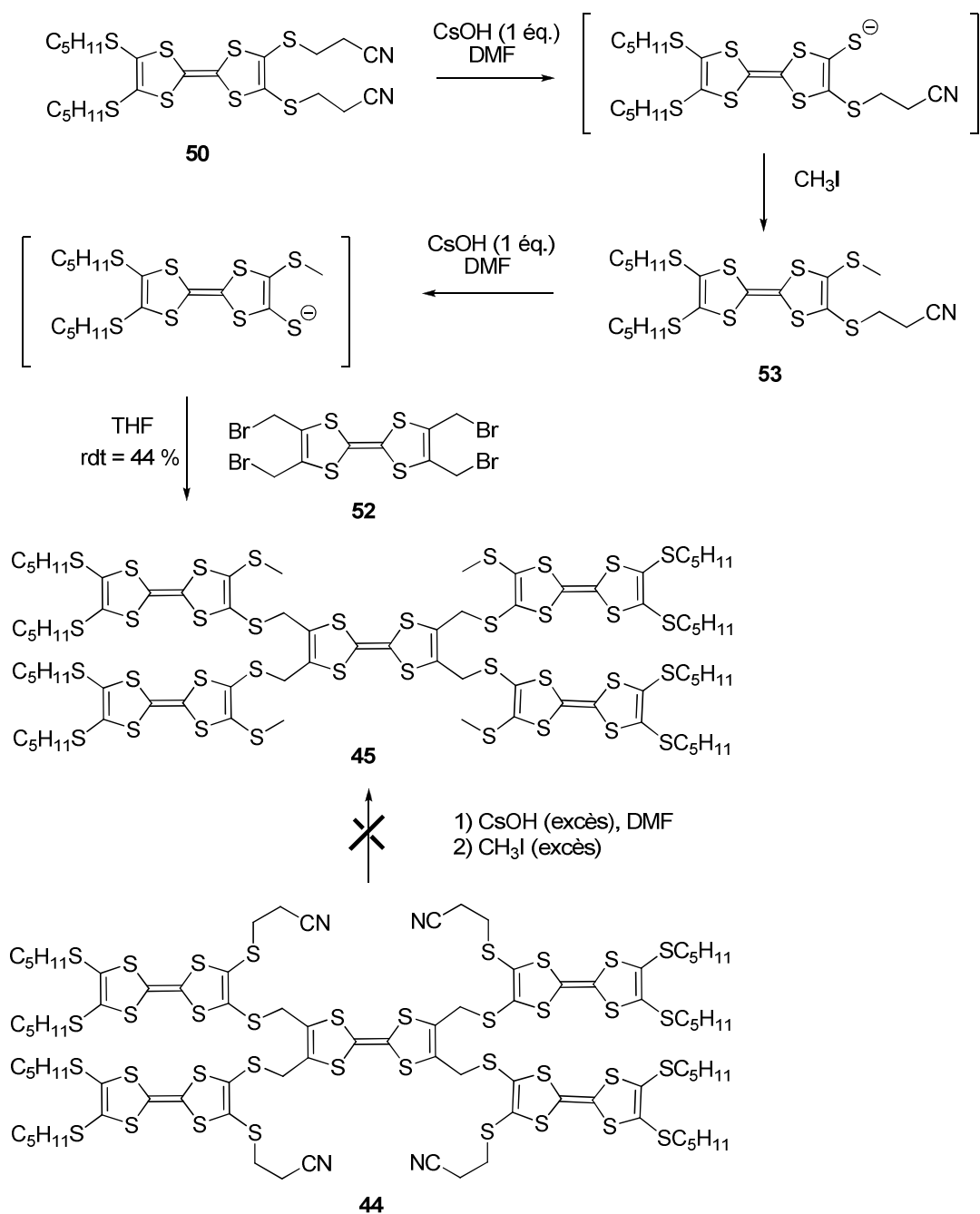


Figure 167- Synthèse du pentakis-TTF 45

3. Complexation du C₆₀ par les pentakis-TTF

1) Complexation avec les Pentakis-TTF 45

Le voltampérogramme du pentakis-TTF 45 montre deux vagues élargies, liées à la présence des cinq unités TTF. L'ajout de fullerène n'entraîne pas de déplacement des potentiels d'oxydation des TTF et il n'est donc pas possible de conclure sur une éventuelle complexation (Figure 168).

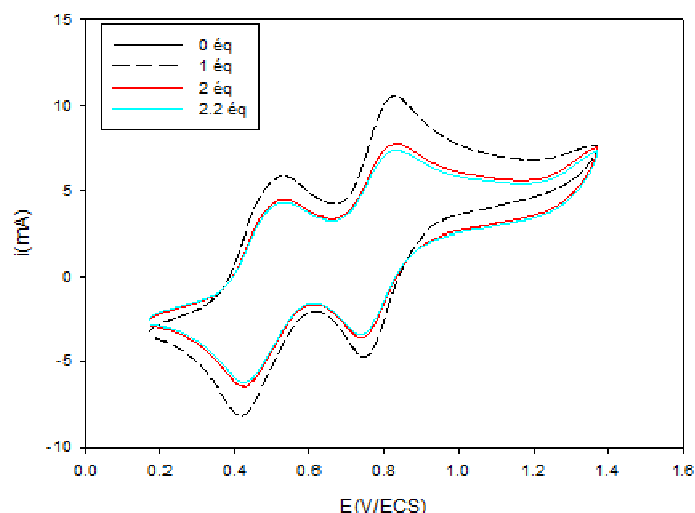


Figure 168- Voltampérogramme cyclique du *pentakis*-TTF 45 à 4.10^{-4} M + TBAPF₆ 0.1M dans DCM – ACN (9 :1) avec addition de C₆₀ (0,5 M dans CS₂). Contre-électrode et électrode de travail = Pt et Réf = AgNO₃/Ag 0.01M

2) Complexation avec les *Pentakis*-TTF 44

Le voltampérogramme du *pentakis*-TTF 44 montre les deux vagues d'oxydation caractéristiques du motif TTF. Lors de l'addition du C₆₀ dans la solution, un décalage vers les plus hauts potentiels pour les deux vagues d'oxydations est observé (Figure 169). Les deux étapes d'oxydation sont, par conséquent, plus difficiles à réaliser en présence du fullerène.

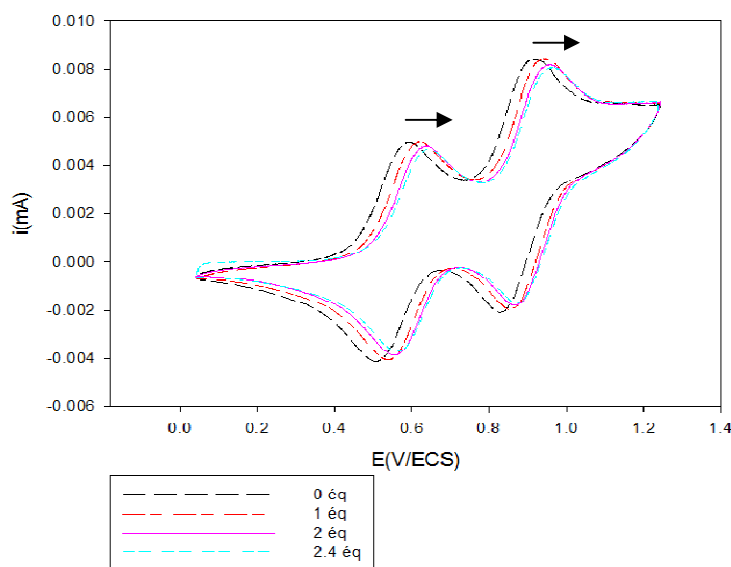


Figure 169- Voltampérogramme cyclique du *pentakis*-TTF 44 à 3.10^{-4} M + TBAPF₆ 0.1M dans DCM – ACN (9 :1), avec addition de C₆₀ (0,5 M dans CS₂). Contre-électrode et électrode de travail = Pt et Réf = AgNO₃/Ag 0.01M, $v = 100$ mV/s

Les courbes de complexation, correspondant aux déplacements de la première et de la seconde vague d'oxydation, donnent un palier à deux équivalents de fullerène C₆₀ ajoutés (Figure 170).

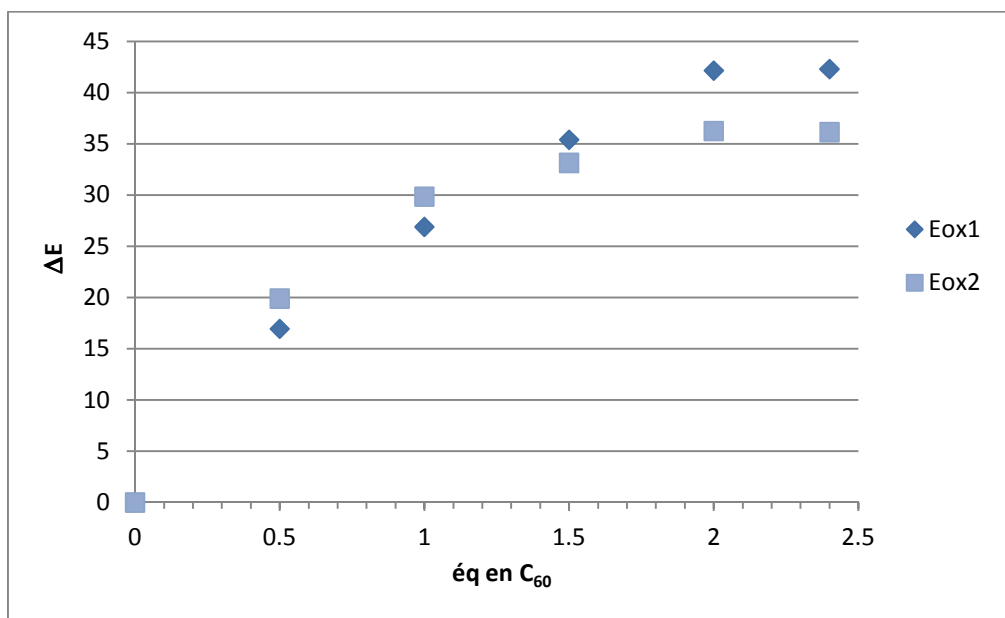


Figure 170- Courbes de complexation du C₆₀ issues des variations des potentiels d'oxydation du *pentakis*-TTF 44

Une étude de la complexation en spectroscopie UV-visible a également été effectuée (Figure 171). De légères modifications du spectre sont observables, cependant il n'y a aucun point isobestique. L'évolution s'arrête vers 2 équivalents de fullerène ajouté.

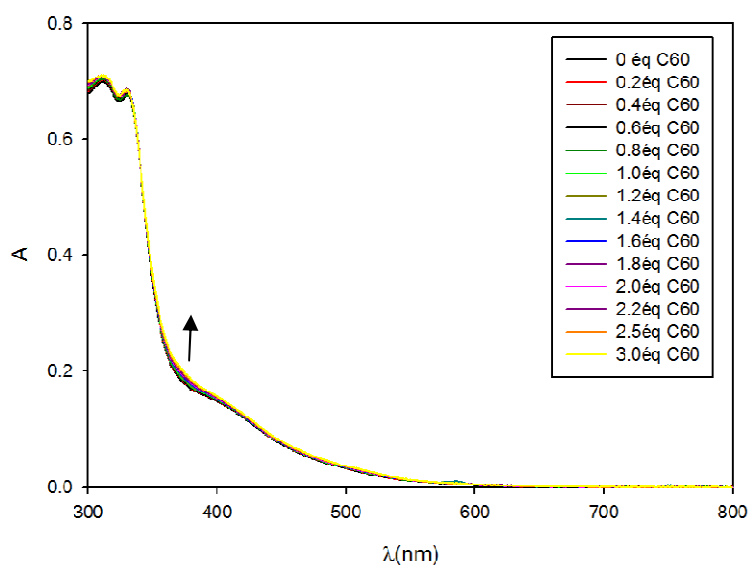


Figure 171- Etude en UV-visible de la complexation du C₆₀ par le clip 44

Cette même complexation a également été suivie par étude RMN- ^1H : le signal correspondant au groupement CH_2 qui assure l'accroche avec le TTF central diminue d'intensité au fur et à mesure de l'addition du fullerène. Après deux équivalents de C_{60} additionnés, le signal correspondant a disparu (Figure 172). Ce résultat conforte la stoechiométrie (1:2) proposée suite à l'étude en voltampérométrie cyclique. Cette disparition du signal doit être due à une relaxation plus lente des protons à cause de la présence du C_{60} dans la pince.

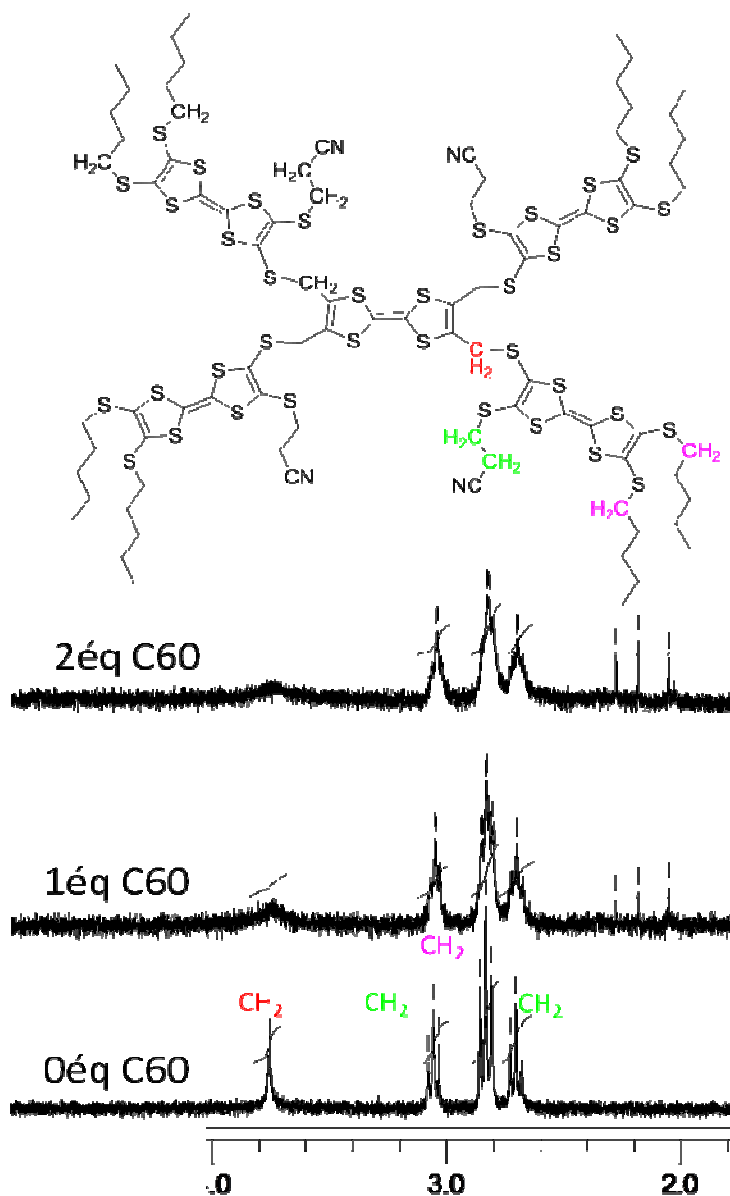


Figure 172- Suivi en RMN- ^1H de la complexation du C_{60} par le Pentakis-TTF 44

Ainsi, seul le clip *pentakis*-TTF **44** comportant les groupements cyanoéthylsulfanyles, semble capable de complexer le fullerène C₆₀. La stoechiométrie (1:2) proposée pourrait être le résultat d'une complexation d'un fullerène entre deux bras TTF (Figure 173).

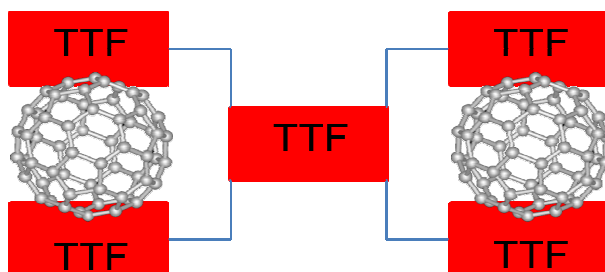


Figure 173- Représentation proposée pour la complexation du *pentakis*-TTF avec le C₆₀

Puisque la complexation du fullerène C₆₀ n'est pas observée avec le dérivé *pentakis*-TTF **45**, pourvu de groupements méthylsulfanyles, l'hypothèse d'une assistance des groupements cyano et d'interactions π supplémentaires avec le fullerène est avancée pour justifier cette complexation. Des systèmes modèles ont donc été synthétisés afin d'étudier cette complexation de C₆₀ et valider cette hypothèse.

4. Etudes de modèles TTF

La synthèse du *bis*-TTF **55**, que l'on peut considérer comme le demi-*pentakis*-TTF **44**, fait intervenir la monodéprotection du composé **50** puis la réaction avec la dithiolone **54** (Figure 174)¹⁰³.

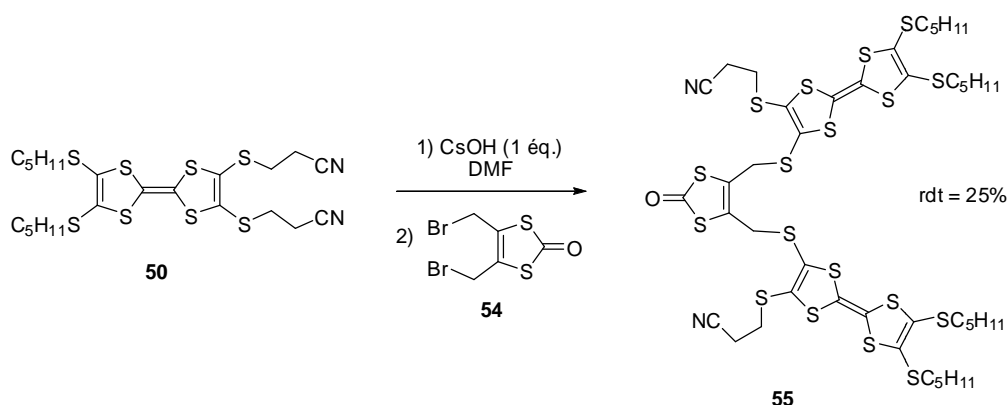


Figure 174- Synthèse du clip *bis*-TTF modèle **55**

¹⁰³ R. M. Renner and G. R. Burns, *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35, (2), 269-272.

Le composé **55** obtenu, avec un rendement de 25%, est caractérisé par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse, mais le produit semble se dégrader à température ambiante. Cela ne permet pas d'envisager raisonnablement une étude de complexation à partir de ce composé **55**. Une alternative pourrait être envisagée en préparant l'analogue en série 2-thioxo-1,3-dithiole ou TTF correspondant :

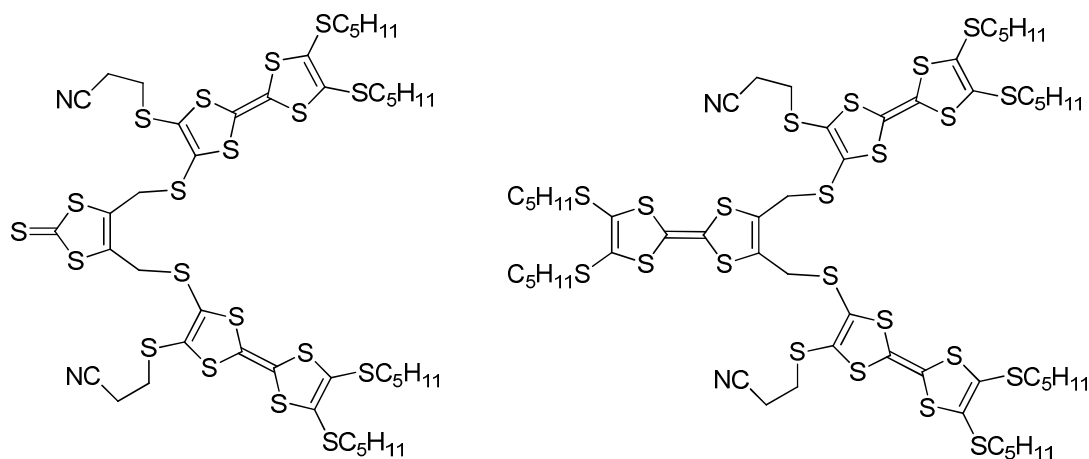


Figure 175- Molécules modèles envisagés

5. Conclusion et perspectives

Le *pentakis*-TTF **44** complexe a priori deux équivalents de C_{60} en solution en utilisant les quatre bras comportant chacun une unité TTF. De plus, les interactions entre les groupements cyano et le fullerène sont utilisées de façon complémentaire afin de favoriser la formation du complexe. L'hypothèse sera validée grâce à l'étude d'un modèle comportant seulement deux bras TTF (Figure 175). Ainsi, si une molécule de C_{60} est complexée par cette pince unique nous pourrions confirmer que la pince **44** complexe les deux fullerènes de part et d'autre du TTF central, entre deux doigts TTF.

Ce résultat permet d'envisager la synthèse d'autres systèmes dynamiques, comme par exemple le remplacement des bras TTF par des unités TTF-étendu afin de favoriser les interactions concave-convexe avec le C_{60} (Figure 176).

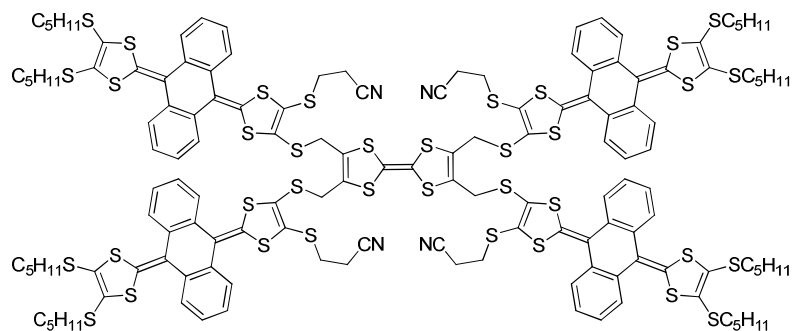


Figure 176- Système comportant des unités TTF-étendu

Des travaux sur les interactions concave-convexe ont d'ores et déjà été publiés par le groupe de Martín¹⁰⁴ notamment. De très bonnes constantes de complexation ont été obtenues pour ce type de système avec comme exemple, la molécule comportant deux TTF-étendus ($K_a = 3,16 \cdot 10^6$) (Figure 177).

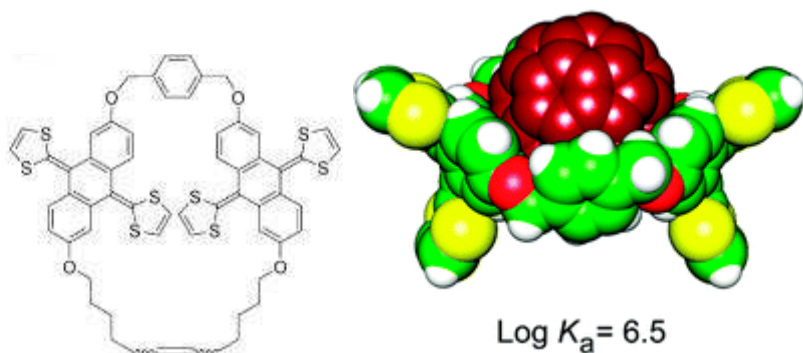


Figure 177- Molécule comportant deux TTF-étendus et modélisation de la complexation du C₆₀ par cet édifice

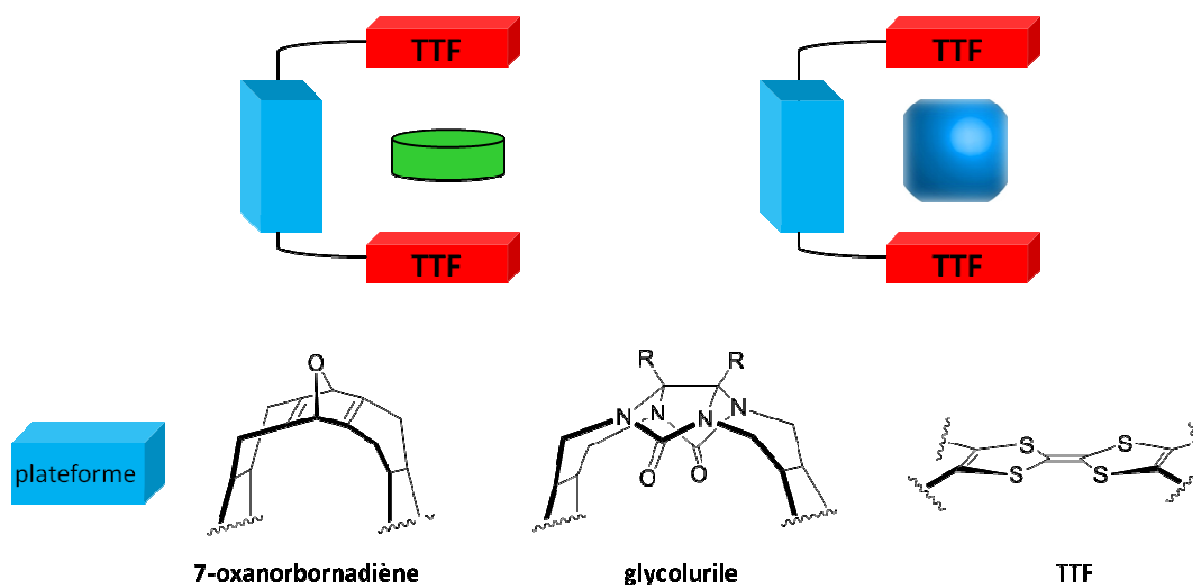
¹⁰⁴ H. Isla, M. a. Gallego, E. M. Pérez, R. Viruela, E. Ortí and N. Martín, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, (6), 1772-1773.

Conclusion

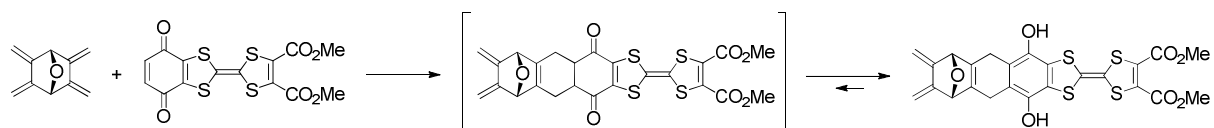
Ces dernières années, le domaine de la chimie supramoléculaire a suscité un intérêt et des efforts de recherche importants pour la construction d'architectures jouant le rôle de récepteurs moléculaires. Les processus de reconnaissance supramoléculaire s'étendent d'ailleurs vers la mise au point de véritables machines moléculaires. Alors que la reconnaissance de cations et d'anions est un axe de recherche très largement étudié, la complexation de molécules neutres constitue un objectif de recherche plus récent et beaucoup plus difficile à atteindre en raison du moindre choix d'interactions hôte-invité disponibles.

Les travaux effectués dans cette thèse avaient pour objectif de synthétiser et de caractériser des édifices originaux de type clips moléculaires construits autour de plates-formes conformationnellement bloquées ou flexibles et de parois enrichies en électrons grâce à la présence du donneur- π tétrathiafulvalène (TTF). Nous devions donc par cette stratégie accéder à une cavité susceptible d'accueillir une molécule invitée électrodéficiente plane ou sphérique où la force motrice de la complexation serait les interactions donneur-accepteur.

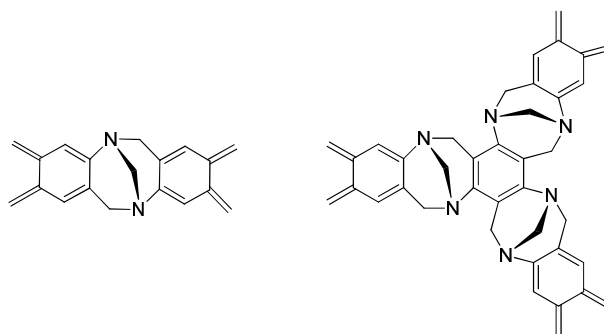
Pour relever ce défi, notre choix s'est porté sur la synthèse de clips moléculaires originaux, autour d'une plate-forme utilisant les unités 7-oxanorbornadiène, glycolurile ou TTF. Les structures envisagées présentent comme caractéristique d'être organisées autour d'une plate-forme de conformation plus ou moins contrôlée avec le 7-oxanorbornadiène et le glycolurile, ou une plate-forme TTF qui ouvre la voie vers de nouveaux clips moléculaires dynamiques.



La plate-forme 7-oxanorbornadiène n'ayant, à notre connaissance, jamais été envisagée pour organiser une structure type clips moléculaires, nous avons revisité la synthèse du 2,3,5,6-tétrakis(méthylène)-7-oxanorbornane, décrite initialement par Vogel et coll.⁵⁶ Nous avons ainsi pu vérifier, grâce à l'obtention de monocristaux, la stéréochimie de certains intermédiaires qui jusqu'à présent était uniquement basée sur des données spectroscopiques. La réactivité de ce double diène vis-à-vis de la cycloaddition de Diels-Alder avec un dérivé TTF-benzoquinone utilisé comme diénophile a été étudiée. La première cycloaddition étant cinétiquement favorisée, le demi-clip s'est avéré être accessible sous sa forme aromatisée. Malheureusement, la seconde cycloaddition se retrouve alors en compétition avec une réaction de déshydrogénation impliquant ce même composé TTF-benzoquinone.

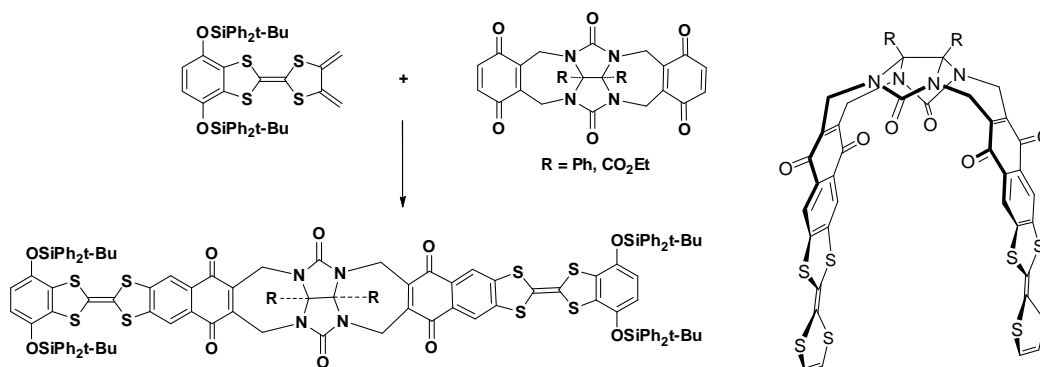


Ce comportement inattendu du TTF-benzoquinone vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder implique pour la poursuite de cet axe de recherche de modifier la stratégie de synthèse et d'envisager la protection de la fonction hydroquinone pour pouvoir réaliser la seconde cycloaddition conduisant au clip attendu. Il n'en reste pas moins vrai que cette stratégie de synthèse basée sur une réaction de Diels-Alder peut être plus largement exploitée pour la construction de structures clips ou paniers moléculaires. Par exemple, l'utilisation des bases de Tröger, pour la reconnaissance de molécules chirales pour laquelle peu de travaux sont actuellement décrits, est une perspective intéressante avec comme objectif premier la synthèse du double ou triple diène correspondant.

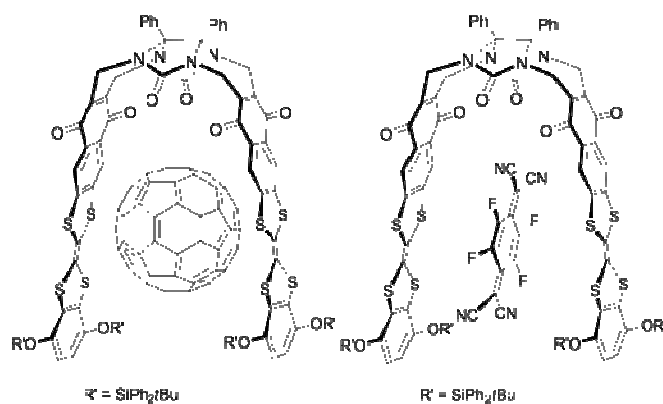


La synthèse de clips moléculaires comportant l'unité glycoluryle comme plate-forme et des bras TTF a été développée, selon une stratégie de cycloaddition de Diels-Alder impliquant un TTF-diène et une glycoluryle-diquinone utilisée comme diénophile. Il est intéressant de

noter au passage que la présence des 6 atomes d'oxygène sur ce composé glycolurile-diquinone a été exploitée pour la complexation de cations Cs^+ et Pb^{2+} . Ces résultats permettent d'imaginer cette complexation comme un possible moyen de générer un mouvement significatif au niveau du clip. Concernant la stratégie de synthèse, un travail d'optimisation important de cette double cycloaddition de Diels-Alder reste à mettre en œuvre pour synthétiser ces clips avec des rendements plus satisfaisants.



Nous avons démontré que ces structures pouvaient jouer le rôle de clips moléculaires pour la reconnaissance de molécules neutres avec la complexation de l'accepteur tridimensionnel fullerène C_{60} et de l'accepteur plan TCNQ- F_4 . Le rôle essentiel des unités TTF dans le processus d'interaction avec l'espèce invitée et les propriétés rédox du TTF exploitées comme sonde électrochimique ont été démontrés pour ces complexations de stœchiométrie (1 :1) pour lesquelles les valeurs des constantes d'association sont significatives ($K_a = 3,1 \cdot 10^5$ pour C_{60} et $K_a = 1,68 \cdot 10^5$ pour TCNQ- F_4). Ce travail sur les complexations pourrait être étendu vers des applications plus ciblées, telles que la complexation d'explosifs (TNT) ou la vectorisation de certains médicaments si leur structure est électroniquement et structuralement adaptée.

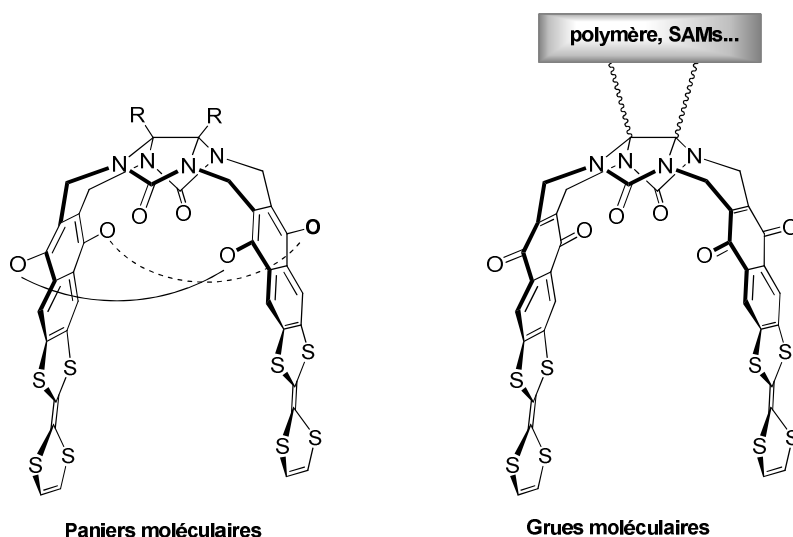


Nous n'avons pas réussi à l'heure actuelle à isoler de monocristaux nous permettant d'avoir accès à des structures cristallographiques des clips seuls ou des complexes formés

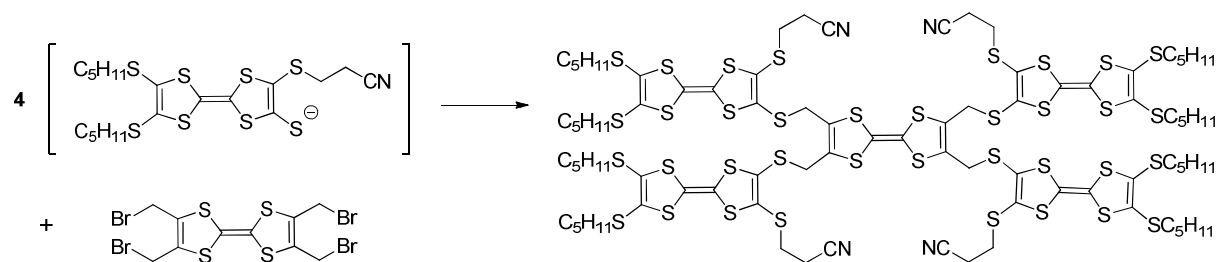
avec les molécules neutres. La synthèse de clips analogues avec des TTF substitués par des groupements méthylthio ou éthylènedithio, connus pour leur propension à fournir des produits très cristallins, devrait permettre d'atteindre cet objectif.

Cette stratégie de synthèse, lorsqu'elle sera optimisée au niveau de l'étape finale de double cycloaddition, pourra alors être exploitée selon deux axes :

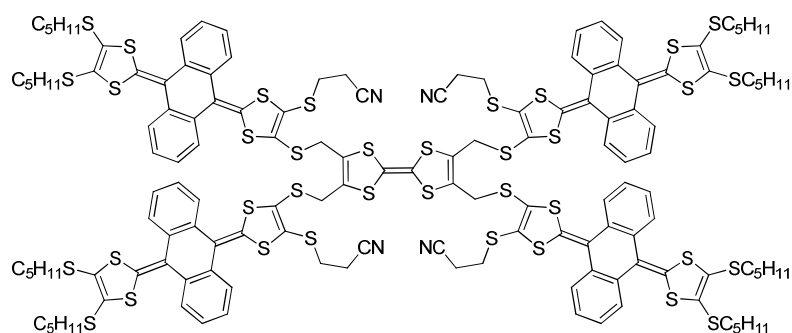
- l'augmentation du caractère donneur de la cavité en s'affranchissant de l'unité quinone et en privilégiant un motif hydroquinone, qui constitue une base intéressante pour la synthèse de paniers moléculaires à base diphenylglycolurile ;
- la modification des groupements phényles ou esters permettant une fonctionnalisation pour des ancrages sur polymères ou monocouches auto-assemblées (SAMs) afin d'accéder à des matériaux type grues moléculaires.



Pour atteindre l'objectif de clips présentant une liberté conformationnelle plus importante et créer ainsi des systèmes dynamiques, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'une base TTF. L'utilisation d'une stratégie de synthèse fondée sur la réactivité d'un TTF thiolate avec la brique moléculaire TTF tétrabromé conduit à un *pentakis*-TTF.



Cet édifice moléculaire présente la faculté de complexer le fullerène selon une stoechiométrie (1 : 2) et la participation de deux TTF pour complexer un fullerène peut être envisagée. Les premiers résultats semblent par ailleurs montrer une participation des groupements cyano pour aider, par augmentation des interactions π - π , à la complexation avec le fullerène. Cette hypothèse devra donc être vérifiée avec la synthèse et l'étude de systèmes modèles. Ce résultat permet par ailleurs d'imaginer d'autres systèmes dynamiques, et en particulier le remplacement des bras TTF par des unités TTFétendu devrait favoriser les interactions concave-convexe avec le fullerène.



Partie Expérimentale

1. Spectrométrie

Les structures des composés ont été établies grâce à la complémentarité des techniques de Résonance Magnétique Nucléaire, Spectrométrie de Masse et spectroscopie Infra-Rouge.

RMN ^1H , ^{13}C , DEPT, HMQC

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Bruker 300 ou 500 MHz (respectivement 75 et 125 MHz pour RMN ^{13}C). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS utilisé comme référence.

Les abréviations s, se, d, dd, t, q, qu, m correspondent respectivement à singulet, singulet élargi, doublet, doublet de doublet, triplet, quadruplet, quintuplet et massif.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse obtenus par impact électronique ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre DSQ-Thermo (Electron corporation). Les spectres MALDI-TOF ont été effectués sur un appareil BRUKER BIFLEX III par le Dr Ingrid Freuze, le Dr Marie Lagrée et Mme Nadège Blon.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Perkin Elmer Lambda 19 et 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nanomètre (nm).

Infra-Rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker VERTEX 70 en mode ATR. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

2. Chromatographie

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) Kieselgel 60F₂₅₄ MERCK et les produits de réactions purifiés par chromatographie sur gel de silice MERCK Kieselgel. De même, de l'Hyflo Supercel ainsi que du Florisil® ont été utilisés pour certaines purifications.

3. Températures de fusion

Elles ont été prises à l'aide d'un microscope RCH à platine chauffante.

4. Analyses élémentaires

Elles ont été effectuées en partie par les services de microanalyse de l'ICSN de Gif-sur-Yvette et sur un analyseur CHNS-O Flash 2000 de Thermo Scientific au laboratoire MOLTECH-Anjou par Mme Valérie Bonnin.

5. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à enregistrer les courbes intensité-potentiel donnant ainsi l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué (E) à l'électrode de travail. Les potentiels sont exprimés par rapport à une électrode de référence, l'électrode au calomel saturé (ECS).

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié, solubilisant parfaitement à la fois l'électrolyte support (en général TBAPF₆) supportant la conductibilité de la solution et les diverses espèces chargées atteintes lors de l'analyse. Les mesures ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes (Figure 178) munie d'une électrode de travail en platine, d'un fil de platine agissant comme contre-électrode et d'un fil d'Argent plongé dans une solution d'AgNO₃ à 0,01M et de TBAPF₆ 0.1M dans de l'acétonitrile (HPLC) utilisé comme pseudo-électrode de référence, sous atmosphère inerte et sans présence d'eau (H₂O < 1 ppm, O₂ < 1 ppm). Les voltampérogrammes ont été enregistrés sur un potentiostat Biologic SP150 incluant une compensation de la chute ohmique. L'erreur sur la valeur des potentiels a été estimée à environ ± 5mV après plusieurs mesures.

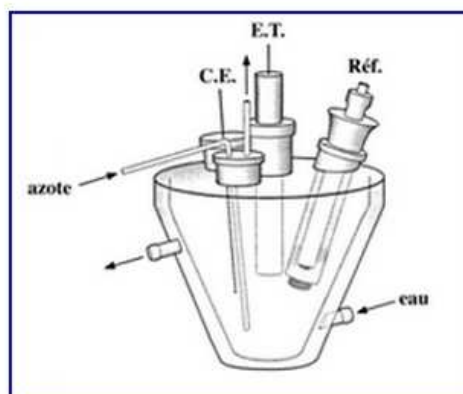


Figure 178- Représentation d'une cellule électrochimique à 3 électrodes

La technique utilisée est la voltampérométrie cyclique qui consiste à balayer vers les potentiels positifs puis négatifs dans l'intervalle de potentiel où le produit s'oxyde ou se réduit : des vagues liées aux différents états d'oxydo-réduction sont alors observées. Si l'espèce formée à l'électrode est stable, durant l'intervalle de temps d'analyse permettant le balayage aller-retour en tension, le système est réversible.

6. Cristallographie

L'ensemble des structures cristallines présentées ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Kappa-CCD Bruker-Nonius . L'absorption a été corrigée à l'aide de la suite logicielle WingX implémentant les programmes SHELXL97 et PLATON. Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des facteurs de déplacement atomiques anisotropes et les hydrogènes ont tous été placés de manière contrainte (commande HFIX sous SHELXL97). La résolution des structures cristallographiques des composés ont été réalisées par Mme Magali Allain, Ingénieur d'Etudes.

7. Outils pour les études de complexation

1) La voltampérométrie cyclique

L'électrode de travail est fixe et aucune agitation ne doit être effectuée durant l'acquisition. L'apport des espèces électroactives vers l'électrode de travail ne se fait que par diffusion. La valeur du courant de pic (i_p) est donnée par l'équation de Sevcik-Randles :

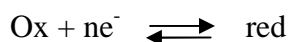
$$I_p = k.A.n^{3/2}.D^{1/2}.v^{1/2}.C$$

Avec :

k : le coefficient numérique dépendant des unités	A : surface de l'électrode de travail
n : nombre d'électrons échangés dans la réaction	D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
v : vitesse de balayage	C : concentration de l'espèce électroactive

Si l'espèce formée par oxydation est stable, un pic de réduction sera observé lors du balayage retour avec une intensité équivalente à celle du pic d'oxydation : le système sera alors dit réversible.

En appelant respectivement E_{pa} et E_{pc} les potentiels des pics anodique (d'oxydation) et cathodique (de réduction), la théorie montre que l'écart $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ est égale à $\frac{0,06}{n}$ (volt) pour un système réversible :



Par exemple dans le cas du TTF non substitué, on observe en oxydation deux vagues réversibles monoélectroniques correspondant successivement à la formation du radical-cation et du dication :

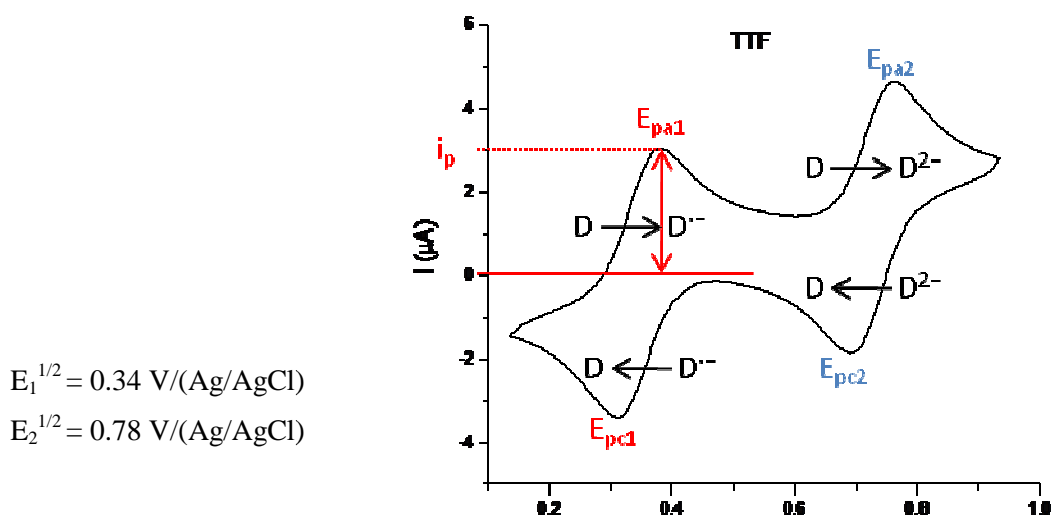


Figure 179- Etude de la Voltampérométrie Cyclique du TTF (CH_3CN)

L'étude peut s'effectuer en boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon. Les réactions de réduction peuvent alors être étudiées sans crainte de voir le pic de l'oxygène apparaître.

Comme exemple d'application de cette technique, nous présentons une étude réalisée en parallèle de ma thèse sur la complexation de cations métalliques par la dyade TTFétendu - dipyridoquinoxaline (exTTF-dpq) synthétisée au laboratoire (Figure 180).¹⁰⁵

¹⁰⁵ B. Chesneau, M. Hardouin-Lerouge and P. t. Hudhomme, *Organic Letters*, **2010**, *12*, (21), 4868-4871.

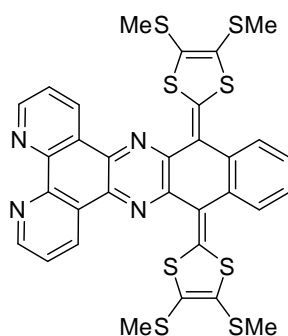


Figure 180- Dyade TTFétendu - dipyridoquinoxaline (exTTF-dpq)

Le TTFétendu est connu en voltampérométrie cyclique pour ne donner qu'un seul pic d'oxydation réversible mais diélectronique contrairement au TTF. Ainsi, lorsque nous ajoutons du perchlorate de fer II, un décalage de la vague d'oxydation vers les plus hauts potentiels est observé. Ceci signifie que l'oxydation devient plus difficile en présence du cation. Cette méthode où la concentration en hôte est constante et celle en invité varie, sans modifier le volume total (il s'agit de micro-ajouts), s'appelle la méthode des rapports molaires.

De cette étude peut donc être suggérée la stœchiométrie du complexe formé à partir de la courbe de complexation $\Delta E = f(\text{éq Fe}^{2+})$. Un palier apparaît à 0.33 éq de Fe^{2+} signifiant que le complexe formé présente une stœchiométrie (3 :1).

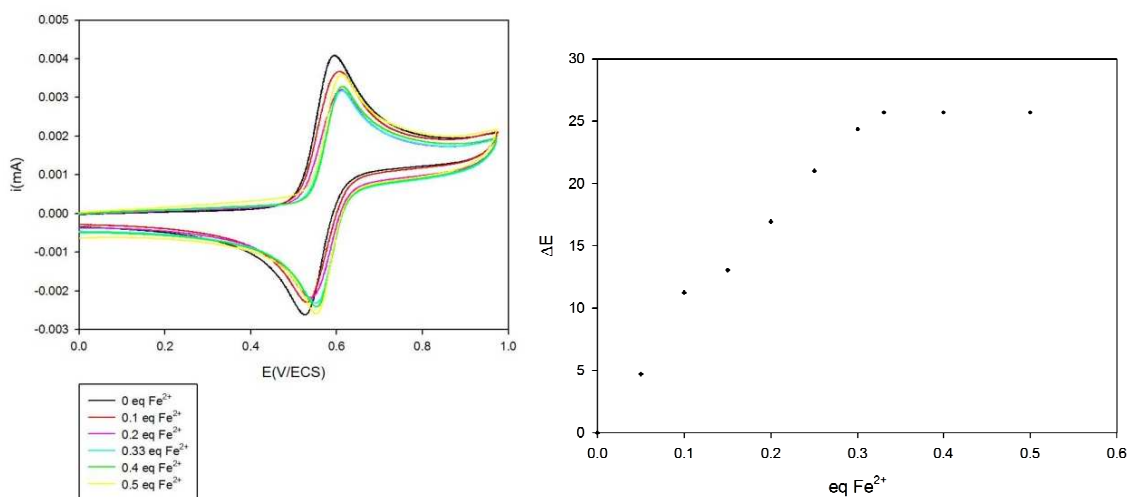


Figure 181- Superposition des voltampérogrammes cycliques à différents ajouts de fer(II) et courbe de complexation du Fer(II)

Les constantes de complexation peuvent être calculées par simulation au moyen du logiciel DIGISIM 2.1 de BAS. Ce logiciel est basé sur des algorithmes développés par Felberg et Rudolph. Il utilise la méthode des différences finies (FIFD : fast implicit finite-difference).

Il est nécessaire de noter que dans le cas de l'étude de la complexation du C₆₀, une solution mère de fullerène est préparée à 10⁻²M dans le CS₂.

2) La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Au-delà des informations structurales du complexe formé, la RMN permet d'accéder à la constante d'association, quand les espèces sont en échange rapide par rapport à la fréquence d'observation, et quand il y a une variation du déplacement chimique du noyau approprié (¹H, ¹³C,...) après la formation du complexe. De plus, une indication de la stœchiométrie du complexe peut être donnée.

Dans certains cas, le complexe peut générer un transfert de charge, le composé étudié est alors paramagnétique, ce qui entraîne une perturbation des signaux en RMN. Cependant, la disparition des signaux peut nous renseigner sur la nature de la stœchiométrie du complexe.

- ✓ Si un décalage des déplacements chimiques est observé, il est possible de calculer la constante de complexation par le calcul itératif suivant :

On considère l'équilibre $mL + nM \rightleftharpoons [L_mM_n]$. Soit :

$$\delta_{calc} = \sum_{m=1}^j \sum_{n=0}^j \frac{\delta_{mn} * K_{mn} * m * [L]^m * [M]^n}{[L]_0}$$

- ✓ Ou bien par méthode graphique : il s'agit de l'équation de Benesi-Hildebrand

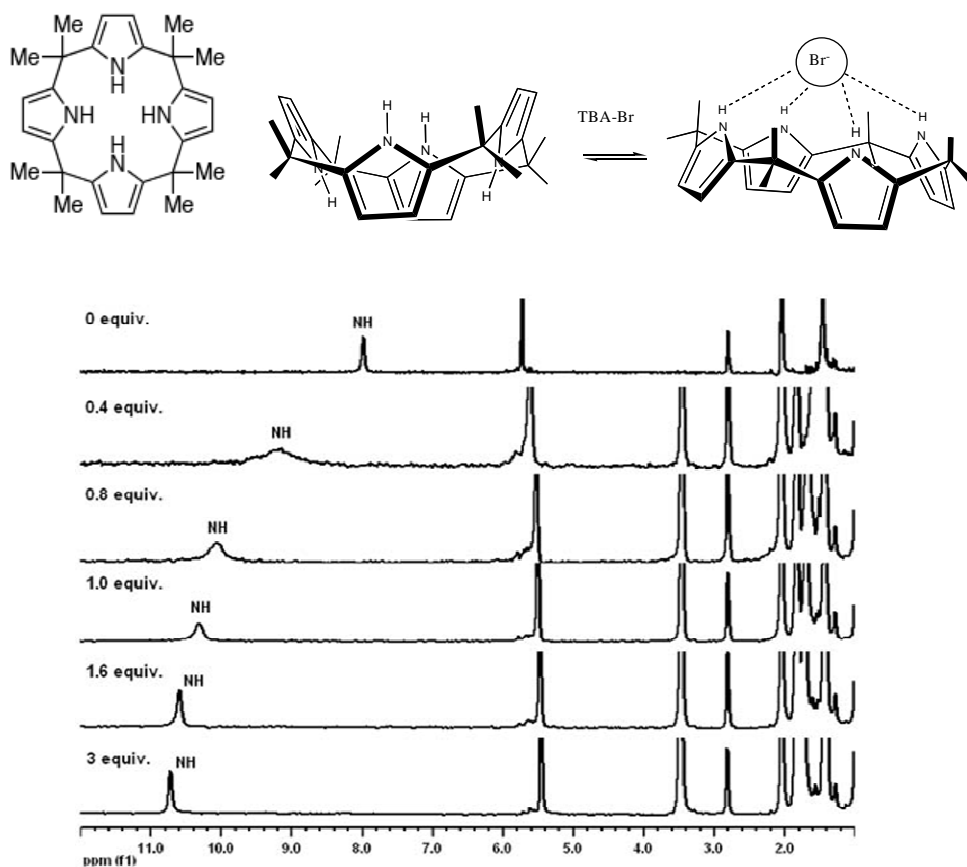
$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{\Delta_0 [L] K} + \frac{1}{\Delta_0}$$

Où $\Delta = \delta_L - \delta_{obs}$ et $\Delta_0 = \delta_L - \delta_{LM}$

Enfin, le tracé de la courbe de complexation $\Delta\delta = f(\text{éq molécule invitée})$, obtenue par la méthode des rapports molaires, donne la stœchiométrie du complexe ; comme pour l'étude en

électrochimie, un palier apparait. Le nombre d'équivalent de molécule ou cation invité et la stœchiométrie du complexe formé sont ainsi déterminés par rapport à la cassure de la pente.

Pour l'exemple précédemment cité, aucun shift des déplacements chimiques n'a été observé. Cependant, les signaux aromatiques de la dyade exTTF-dpq diminuent jusqu'à disparaître à 0.4 équivalent de cation ajouté confortant ainsi la stœchiométrie (3 :1). Ce phénomène est dû à la présence d'une espèce paramagnétique. Un autre exemple, donné par Sessler,¹⁰⁶ montre la complexation de l'ion bromure par l'octaméthylcalix[4]pyrrole dans CD_3COCD_3 .



Un décalage du déplacement chimique du proton de l'amine du pyrrole est ici bien observable.

¹⁰⁶ J. L. Sessler, D. E. Gross, W.-S. Cho, V. M. Lynch, F. P. Schmidtchen, G. W. Bates, M. E. Light and P. A. Gale, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, (37), 12281-12288.

3) Spectroscopie UV-visible

Les différentes études réalisées en spectroscopie UV-visible s'effectuent à chaque fois dans des solvants de qualité HPLC.

- Détermination de la stœchiométrie :
 - ✓ En utilisant la méthode des rapports molaires comme précédemment, il est possible de tracer la courbe d'évolution de l'absorbance : $\Delta A = f$ (éq molécule invitée).

Pour l'exemple avec le perchlorate de fer II, un changement de couleur du rouge framboise au rouge foncé de la solution de TTF-étendu est observable. La courbe d'évolution de l'absorbance est obtenue à partir de la superposition des spectres UV-Visible en fonction des ajouts de cations Fe^{2+} (Figure 182). Une rupture de pente est observable à 0.33 équivalent de Fe^{2+} environ, ce qui confirme l'étude réalisée en électrochimie.

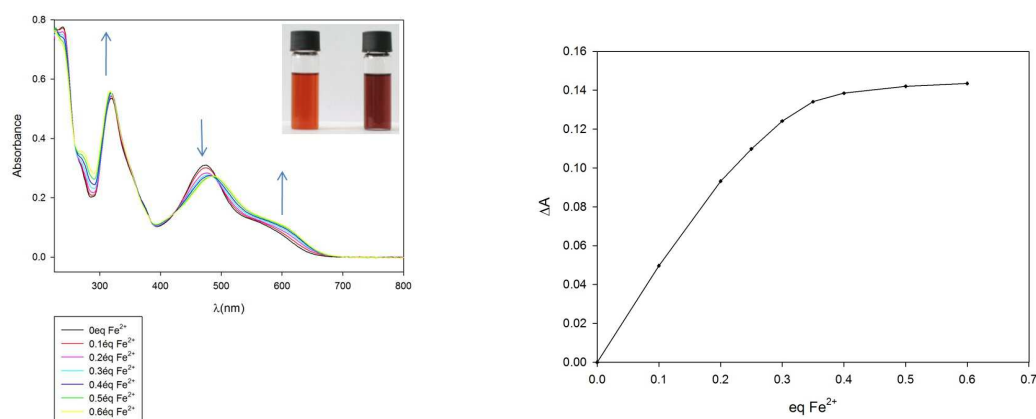


Figure 182- Spectres UV-visible de la dyade TTFétendu-dpq à différents ajouts de Fer(II) et courbe de complexation

- ✓ La méthode des variations continues permet d'accéder à la courbe de Job qui nous renseigne sur la stœchiométrie du complexe, il s'agit de la courbe $\Delta A = f(x_{\text{hôte}})$. Une série de solutions est alors préparée afin de toujours avoir $[L] + [M] = \text{Constante}$ mais un rapport $[L]/[M]$ qui varie petit à petit sans modifier le volume.

Ainsi pour l'équilibre $mL + nM \rightleftharpoons [L_mM_n]$, on a :

$$x = \frac{m}{n + m}$$

Pour notre exemple, la courbe de Job tracée ci-dessous à 600 nm, donne un maxima à 0,75. La stœchiométrie est donc de 3 dyades pour 1 cation Fe^{2+} donc (3 :1).

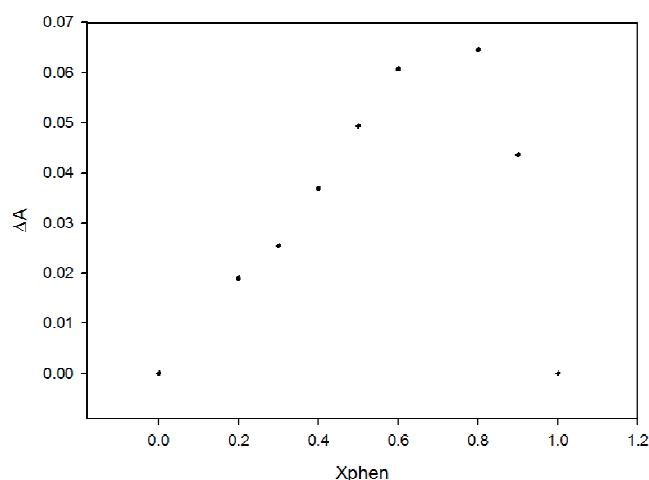


Figure 183- Courbe de Job en UV-visible correspondant à la complexation du Fer(II) par la dyade TTFétendu-dpq

- Détermination de la constante d'association:
 - ✓ Courbe de Benesi-Hildebrand

On considère à nouveau l'équilibre $L + M \rightleftharpoons [LM]$ où le complexe formé a une stœchiométrie de (1 :1) :

$$K = \frac{[LM]}{[L] * [M]}$$

En absence d'espèce invitée M, la relation de Beer-Lambert nous donne : $A_0 = \epsilon_0.l.[L]_0$

Après ajout de M dans la solution de molécule hôte :

$$A = \epsilon_L.l.[L] + \epsilon_{LM}.l.[LM]$$

où $[L] = [L]_0 - [LM]$

Soit $A = A_0 + (\epsilon_{LM}-\epsilon_L).l.[LM]$ donc $A-A_0 = (\epsilon_{LM}-\epsilon_L).l.[LM]$

On pose $\Delta A = A - A_0$ et $\Delta \epsilon = \epsilon_{LM}-\epsilon_L$ d'où $\Delta A = \Delta \epsilon.l.[M].[L].K$

Or $[L] = [L_0]-[LM] = [L_0]-K.[L].[M]$ donc

$$[L] = \frac{L_0}{1 + K[M]}$$

Soit :

$$\Delta A = \frac{K.\Delta \epsilon.l.[M].[L_0]}{1+K.[M]}$$

On obtient l'équation de Benesi-Hildebrand, équation d'une droite de type $y = ax + b$:

$$\frac{l}{\Delta A} = \frac{1}{K \cdot \Delta \epsilon \cdot [L_0]} * \frac{1}{[M]} + \frac{1}{\Delta \epsilon \cdot [L_0]}$$

Il suffit alors de tracer la courbe : $\frac{l}{\Delta A} = f\left(\frac{1}{[M]}\right)$

Si une droite est obtenue, la stœchiométrie du complexe est donc (1 :1) et une valeur approximative de la constante d'association peut alors être calculée. En effet, par régression linéaire, on détermine sur le graphe la valeur des paramètres $\Delta \epsilon$ et la constante de complexation K .

✓ Calculs :

La méthode de Benesi-Hildebrand date de 1949, époque où la notion de « fit » n'existait pas. Dorénavant, une mise en équation informatique simple peut être réalisée dans le cas d'une complexation (1 :1) : $L + M \rightleftharpoons LM$ où L est l'hôte et M l'invité

Trois équations peuvent définir ce système :

$$[L] + [LM] = L_0 \quad (1)$$

$$[M] + [LM] = M_0 = x \cdot L_0 \text{ avec } x \in [0; +\infty[\quad (2)$$

$$K = \frac{LM}{L \cdot M} \quad (3)$$

On trouve ainsi, trois équations où K est notre inconnue :

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \frac{\sqrt{(L_0 - M_0 - \frac{1}{K})^2 + \frac{4L_0}{K}}}{2} + \frac{L_0}{2} + \frac{M_0}{2} + \frac{1}{2K} \\ M = \frac{2 \left(-\sqrt{(L_0 - M_0 - \frac{1}{K})^2 + \frac{4L_0}{K}} \right)}{2} + 2 \left(+\frac{L_0}{2} + \frac{M_0}{2} + \frac{1}{2K} \right) \\ \quad \quad \quad \frac{K \sqrt{(L_0 - M_0 - \frac{1}{K})^2 + \frac{4L_0}{K}} + K \frac{4L_0}{K} + KL_0 - KM_0 - 1}{2} \\ LM = \frac{\sqrt{(L_0 - M_0 - \frac{1}{K})^2 + \frac{4L_0}{K}}}{2} + \frac{L_0}{2} + \frac{M_0}{2} + \frac{1}{2K} \end{array} \right.$$

De plus, si on effectue un dosage où M n'absorbe pas dans la région où L et LM absorbent, l'absorbance, à une longueur d'onde donnée en fonction de x, peut s'exprimer selon : $A(\lambda, x) = \epsilon(L) \cdot l \cdot [L] + \epsilon(LM) \cdot l \cdot [LM]$. Il s'agit de l'équation pour le « fit ».

Les inconnues sont par conséquent K, les coefficients d'extinction molaire de L et de LM.

Cependant, on connaît $\epsilon(L) = A(\lambda, x = 0) / (l \cdot [L_0])$ et on peut estimer le coefficient d'extinction molaire de LM : $\epsilon(LM) = A(\lambda, x = x_{max}) / (l \cdot [L_0])$. C'est-à-dire lorsqu'un excès de molécule invitée a été ajouté, on suppose que la totalité en hôte est complexée.

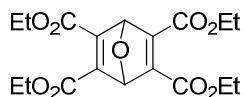
Pour le « fit », il est communément utilisé $K = 1/[L_0]$ et $\epsilon(LM) = A(\lambda, x = x_{max}) / (l \cdot [L_0])$. Si les coordonnées expérimentales sont correctes, alors le « fit » convergera. Il est nécessaire de noter qu'il est impossible de trouver des valeurs de K supérieures à 10^6 !

Enfin, pour les complexes ayant une stœchiométrie autre que (1 :1), les constantes de complexation peuvent être obtenues par calculs théoriques.

Il est nécessaire de noter que dans le cas de l'étude de la complexation du C₆₀, une solution mère de fullerène est préparée à $2 \cdot 10^{-4}$ M dans le dichlorométhane.

Chapitre I

- 7-Oxabicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diène-2,3,5,6-tétracarboxylate d'éthyle **5**



Dans un tube scellé, 1,86 mL (10 mmol) de furane 3,4-dicarboxylate de diéthyle et 1,6 mL (10 mmol) d'acétylène dicarboxylate de diéthyle sont mélangés. Le tube est alors placé à l'étuve durant 6 jours à 90°C. Après ouverture du tube, un solide blanc jaune apparaît après refroidissement. Celui-ci est récupéré en reprenant par un mélange éther/éther de pétrole. Après filtration, le produit **5** (3,67 g) est obtenu. Rdt = 96%.

$T_f = 108^\circ\text{C}$.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$. $M = 382,36 \text{ g/mol}$

RMN- ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1.32$ (t, 12H, $J = 7.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.29 (q, 8H, $J = 7.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 5.93 (s, 2H, CH-O)

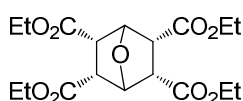
RMN- ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 14.1$ (CH_3), 61.7 (CH_2), 87.2 (CH-O), 151.3 (C=), 161.7 (CO)

SM (EI) : 382,9 (M^+) ; 384.2 ($\text{M}+\text{H}^+$)

IR: 2988 (CH); 1705 (C=O); 1633 (C=C); 1277 ($\text{C-O}_{\text{ester}}$); 1106 ($\text{C-O}_{\text{ether}}$).

Analyse élémentaire :	%C	%H
Trouvé :	56,42	5,72
Calculé :	56,54	5,80

- 7-Oxabicyclo[2,2,1]heptan-2-endo-3-endo-5-endo-6-endo-tétracarboxylate d'éthyle **6a**



Dans un tricol de 250 mL, 600 mg (1.57 mmol) de composé **5** sont dissous dans 20 mL d'acétate d'éthyle anhydre. 120 mg de Pd/C 10% sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite purgé 3 fois à l'aide d'azote puis de dihydrogène. Le mélange est alors laissé sous atmosphère de dihydrogène à température ambiante durant 48 h. Le produit est ensuite filtré sur Hyflo et repris par du CH_2Cl_2 . Après évaporation, 510 mg de produit **6a** sont obtenus. Rdt = 84%.

$T_f = 90^\circ\text{C}$

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_9$. $M = 386,39 \text{ g/mol}$

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1.23 (t, 12H, J = 7.2 Hz, CH₃CH₂O), 3.42 (dd, 4H, J = 2.5 Hz, CHCO₂Et), 4.11 (q, 8H, J = 7.2 Hz, CH₃CH₂O), 5.01 (dd, 2H, J = 2,5 Hz et 5 Hz, CH-O)

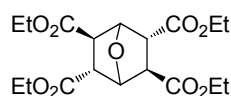
RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 14.0 (CH₃), 47.1 (CH), 60.5 (CH₂), 81.6 (CH-O), 168.0 (CO)

IR: 2983 (CH); 1766 (C=O); 1147 (C-O_{ester}); 1008 (C-O_{ether}).

SM (EI) : 387,1 (M+H⁺)

Analyse élémentaire :	%C	%H
Trouvé :	56,03	6,95
Calculé :	55,95	6,78

- 7-Oxabicyclo[2,2,1]heptan-2-endo-3-exo-5-endo-6-exo-tétracarboxylate d'éthyle **6b**



510 mg (1,32 mmol) du composé **6a** sont dissous dans 10,5 mL d'EtOH (HPLC). 7 gouttes d'une solution commerciale d'EtONa à 21% dans EtOH sont ajoutées sous azote. Le milieu est alors chauffé à 60°C durant 5 h sous agitation, puis concentré et repris par 45 mL d'acétate d'éthyle. Un lavage par une solution aqueuse HCl (1N) puis 3 lavages à l'eau sont effectués. Après séchage sur MgSO₄, le milieu est concentré pour donner une huile incolore qui cristallise. Rdt = 85%.

T_f = 77-80°C.

Formule brute : C₁₈H₂₆O₉; M = 386,39 g/mol

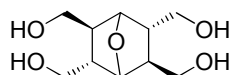
RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1.23 (m, 12H, CH₃CH₂O), 3.42 (m, 4H, CHCO₂Et), 4.11 (m, 8H, CH₃CH₂O), 5.01 (d, 2H, J = 5.5 Hz, CH-O)

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 14.2 (CH₃), 46.6 et 50.4 (CH), 61.4 et 61.6 (CH₂), 81.8 (CH-O), 169.7 et 171.6 (C=O).

SM (EI) : 387 (M+H⁺)

IR: 2983 (CH); 1730 (C=O); 1046 (C-O ester).

- 2-Endo-3-exo-5-endo-6-exo-tétrahydroxyméthyl-7-oxabicyclo[2,2,1]heptane **7**



12,3 mL de LiAlH₄ 1M dans THF sont placés sous azote dans un tricol de 100 mL sec. 690 mg (1.79 mmol) de produit **6b** sont dissous dans 15 mL de THF anhydre puis additionnés goutte à goutte au milieu sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux 4 h (T° bain = 90°C) sous azote. Après refroidissement à 0°C, 15 g d'eau sont ajoutés prudemment. Après

une nuit d'agitation à température ambiante, le précipité obtenu est filtré et repris par 3 fois par de l'eau bouillante. Le filtrat est évaporé et le résidu est repris alors par 4 fois avec 30 mL de pyridine. Après filtration, le filtrat est de nouveau évaporé. 272 mg de produit qui cristallise sont obtenus. Rdt = 70%.

$T_f = 150^\circ\text{C}$ (lit. 160-161 $^\circ\text{C}$)⁶⁴

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$; $M = 218,25$ g/mol

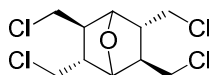
RMN-¹H (D_2O) : $\delta = 1.8$ (m, 2H, **CH-CH₂**), 1.89 (m, 2H, **CH-CH₂**), 3.29 (s, 4H, **OH**), 3.43 (dd, 4H, $J = 9$ et 2.5 Hz, **CH₂-OH**), 3.61 et 3.63 (dd, 2H, $J = 9$ Hz et 2.5 Hz, **CH₂-OH**), 3.72 et 3.74 (m, 2H, **CH-CH₂**), 4.41 (d, 2H, $J = 5.5$ Hz, **CH-O**).

RMN-¹³C (D_2O): δ (ppm): 47.1 et 48.5 (**CH-CH₂**), 60.1 et 63.3 (**CH-CH₂**), 80.9 (**CH-O**).

SM (EI) : 218,92 ($\text{M}+\text{H}^+$), 201.1 (-1OH), 183 (-2OH), 164.9 (-3OH), 150.9 (-4OH);

IR: 3366 (OH); 2972 (CH); 1078 (C-O ether).

- 2-Endo-3-exo-5-endo-6-exo-2,3,5,6-tétrachlorométhyl-7-oxabicyclo[2,2,1]heptane **8**



215 mg (0.98 mmol) de tétraalcool **7** sont dissous dans 4 mL de pyridine distillée. Sous azote et vive agitation, 0,40 mL de SOCl_2 (5.50 mmol) est additionné goutte à goutte. Après 5 minutes d'addition, 0,40 mL de SOCl_2 est à nouveau ajouté. Le mélange est ensuite chauffé entre 60 et 70 $^\circ\text{C}$ durant 4 h. Après retour à température ambiante, 20 mL de dichlorométhane sont additionnés. Puis, à 0 $^\circ\text{C}$, 0,72 mL d'eau sont ajoutés prudemment. La phase organique est ensuite lavée par de l'eau (3 x 20 mL). Après séchage sur MgSO_4 , le milieu est concentré. Le résidu est filtré sur gel de silice. 191 mg de produit blanc cristallisant sont obtenus. Rdt = 66%.

$T_f = 105^\circ\text{C}$

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}$; $M = 292,03$ g/mol

RMN-¹H (CDCl_3) : $\delta = 1.97$ -2.01 (m, 2H, **CH-CH₂-Cl**), 2.29-2.32 (m, 2H, **CH-CH₂-Cl**), 3.41-3.56 (m, 6H, **CH-CH₂-Cl**), 3.80-3.84 (m, 2H, **CH-CH₂-Cl**), 4.48 (d, 2H, $J = 5.5$ Hz, **CH-O**), 4.78 (s, **OH**);

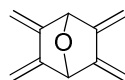
RMN-¹³C (CDCl_3) : $\delta = 42.9$ et 44.3 (**CH-CH₂**), 46.4 et 49.8 (**CH-CH₂**), 82.6 (**CH-O**)

DEPT (CDCl_3) : $\delta = 82.6$ (**CH-O**), 49.8 (**CH**), 46.4 (**CH**), 44.3 (**CH₂**); 42.9 (**CH₂**)

SM (EI) : 291 (M^+), 257 ($\text{M} - \text{Cl}$)

IR: 2854 (CH); 1119 (C-O éther).

- 2,3,5,6-Tétrakis(méthylène)-7-oxonorbornane **2**



Dans un schlenk, à 299 mg de tétrachloré **8** (1.02 mmol) en solution dans 10 mL de THF anhydre sous argon sont ajoutés, à 0°C, goutte à goutte et sous vive agitation, 9.54 mL de *t*BuOK 1M dans THF (9.54 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à température ambiante et à l'abri de la lumière. La solution est versée sur de la glace. Le produit est extrait par du pentane (4 x 20 mL). Après séchage et évaporation des solvants, 140 mg d'un solide blanc cristallise. Rdt = 93 %.

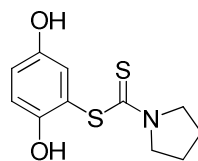
Formule brute : C₁₀H₁₀O; M = 146,19 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 5.10 (s, 1H, **CH**), 5.15 (s, 2H, **CH**₂ =), 5.34 (s, 2H, **CH**₂ =)

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 85.7 (**CH**) ; 102.7 (**CH**₂ =) ; 145.8 (**CH**₂ =)

- Composé **9**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll.⁶⁵



4.2 g (48 mmol) de *p*-benzoquinone en solution dans un mélange d'acide acétique glacial (24 mL) et de DMF (24 mL) sont ajoutés à une solution, à 0°C, de 10 g (48 mmol) de sel de dithiocarbamate dans un mélange DMSO (12 mL) et DMF (24 mL). Après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est dilué par 500 mL d'eau. Après filtration, 9.4 g de cristaux blancs sont isolés. Rdt = 75%

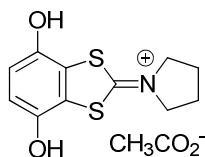
Formule brute : C₁₁H₁₃NO₂S₂; M = 255.36 g/mol

T_f = 94-96°C

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1,75 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂), 4,00 (s, 2H, N-CH₂), 4,26 (s, 2H, N-CH₂), 6,86 (s, 1H, H_{arom}), 6,93 (d, 1H, J = 8.7 Hz, H-C=C-H), 6,97 (d, 1H, J = 8.7 Hz, H-C=C-H)

- **Composé 10**

*Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll.*⁶⁵



9.46 g (35 mmol) de composé **9** sont dissous dans 190 mL de méthanol et 4 g (37 mmol) de *p*-benzoquinone sont additionnés. La suspension est agitée pendant 1 h avant d'être diluée par 800 mL d'eau et filtrée. Le précipité est cristallisé dans l'acide acétique glacial fournissant 7.60 g de cristaux gris pâle. Rdt = 68%.

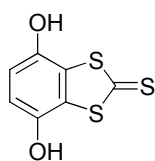
Formule brute : C₁₃H₁₅NO₄S₂; M= 313.39 g/mol

T_f = 152-154°C

RMN-¹H (Méthanol d₄) : δ = 1,81 (m, CH₂), 1,92 (m, 7H, CH₂ et CH₃), 3,98 (t, 4H, J = 5.8 Hz, N-CH₂), 6,84 (s, 2H, H_{arom})

- **Composé 11**

*Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll.*⁶⁵



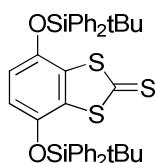
A une suspension de 9.8 g (31 mmol) de sel **10** dans 130 mL de méthanol sont additionnés 59.3 g (246 mmol) de Na₂S.H₂O. Après agitation durant 3h à température ambiante, la solution rouge obtenue est versée dans une solution contenant 80 mL d'acide acétique et 2 L d'eau. Après 48h au réfrigérateur, 6.7 g de cristaux jaune pâle sont filtrés et obtenus après séchage. Rdt = 98%.

Formule brute : C₇H₄O₂S₃; M = 216.30 g/mol

T_f = 239°C

- **Composé 12**

*Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll.*⁶⁵



A 1.1 g (5 mmol) de composé d'hydroquinone **11** en solution dans 15 mL de DMF, sont ajoutés 3.4 mL de Ph₂t-BuSiCl (13 mmol) puis 1.7 g d'imidazole (25 mmol). Après 2h30 d'agitation à température ambiante, 200 mL de méthanol sont additionnés et le précipité est filtré pour donner 2.8 g de cristaux jaunes. Rdt = 81%.

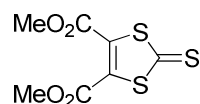
Formule brute : C₃₉H₄₀O₂S₃Si₂; M = 693.10 g/mol

T_f = 176°C

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1,07 (s, 18H, CH₃), 5,99 (s, 2H, H-C=C-O), 7,33 (t, 8H, J = 7.4 Hz, H_{méta} SiPh), 7,41 (t, 4H, J = 7.4 Hz, H_{para} SiPh), 7,60 (t, 8H, J = 7.4 Hz, H_{ortho} SiPh)

- Composé **13**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Easton et Leaver¹⁰⁷



Un mélange de 25 g (0.184 mol) d'éthylène trithiocarbonate, 24.8 mL d'acétylène dicarboxylate de diméthyle (0.202 mol) et 10 mL de toluène est chauffé à 140°C pendant 6 h. Après retour à température ambiante, la solution cristallisée est filtrée sur gel de silice (éluant = toluène) pour fournir 41.6 g de cristaux jaune or. Rdt = 91%.

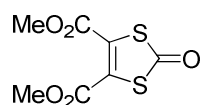
Formule brute : C₇H₆O₄S₃; M = 250.32 g/mol

T_f = 86-88°C

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.91 (s, CH₃)

- Composé **14**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Blanchard⁶⁶



A une solution de 10 g (0.04 mol) de composé **13** dans 180 mL de dichlorométhane est additionné un mélange de 31.8 g (0.1 mol) d'acétate mercurique dissous dans 270 mL d'acide acétique glacial. Après 1 h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sur Hyflo. Le filtrat est ensuite lavé par de l'eau, par une solution aqueuse de NaHCO₃ et par de l'eau à nouveau avant d'être séché sur MgSO₄ puis concentré sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant = CH₂Cl₂) pour conduire à 7.88 g de composé oxo isolé sous forme de cristaux blancs. Rdt = 84%.

¹⁰⁷ D. B. L. Easton, D., *Chemical Communications*, **1965**, 22, 585.

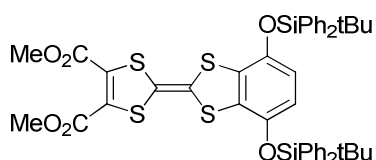
Formule brute : C₇H₆O₅S₂; M = 234.25 g/mol

T_f = 66-68°C

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.90 (s, CH₃)

- Composé **15**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll.⁶²



Une solution de 1.87 g (8 mmol) de dérivé oxo (1-12) et de 5.54 g (8 mmol) de dérivé thioxo (1-10) dans 100 mL de triméthylphosphite est chauffée à 110°C pendant 3 h sous azote. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice. La séparation s'effectue en utilisant un gradient de solvants : éther de pétrole/CH₂Cl₂ (7/3), puis éther de pétrole/CH₂Cl₂ (1/1) afin d'obtenir le composé **15** (3.53 g) sous forme de cristaux bordeaux après recristallisation dans un mélange méthanol/éther de pétrole. Rdt = 50%.

Formule brute : C₄₆H₄₆O₆S₄Si₂; M = 879.28 g/mol

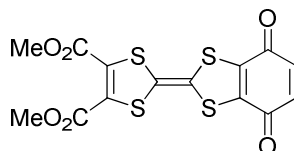
T_f = 136-137°

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1.07 (s, 18H, CH₃) ; 3.88 (s, 6H, CH₃) ; 5.77 (s, 2H, CH) ; 7.31 (t, 8H, J = 8,0 Hz) ; 7.39 (t, 4H, J = 8,0 Hz) ; 7.61 (d, 8H, J = 8,0 Hz)

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 160.1, 143.5, 135.4, 135.3, 132.1, 132.0, 127.9, 127.8, 127.7, 116.1, 53.4, 26.5, 19.4

- Composé **3**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll.⁶²



878 mg (1 mmol) de TTF-hydroquinone protégée **15** sont dissous dans 50 mL de THF anhydre et 30 mL de méthanol (HPLC). A 0°C, sous bullage d'azote, 2.2 mL de Bu₄NF (1M dans THF) sont additionnés. Le milieu réactionnel est alors agité 1 h à température ambiante. 836 mg d'APTS.H₂O sont ajoutés à 0°C et la solution est alors agitée 15 min à 0°C. 228 mg de DDQ sont ensuite additionnés à 0°C. Le mélange est à nouveau agité 30 min à 0°C. Le

produit précipite par ajout d'éther de pétrole. Après filtration, le précipité obtenu est purifié par flash chromatographie sur Florisil, éluant = CH₂Cl₂/AcOEt (9/1) pour donner 274.3 mg de cristaux bleus après recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/EP. Rdt = 69 %.

Formule brute : C₁₄H₈O₆S₄; M = 400.47 g/mol

Tf = 200-201°C

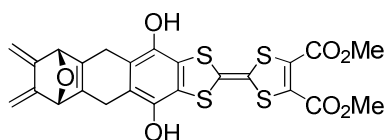
RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.86 (s, 6H, CH₃) ; 6.77 (s, 2H, H_{quinone})

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 177.8, 159.5, 143.4, 136.8, 132.0, 112.1, 107.4, 53.5

SM (Maldi-Tof, dithranol) : 400 (M⁺)

IR: 1726 (C=O ester); 1653 (C=O quinone) ; 1578 (C=C); 1551

- Monoadduit **17**



A une solution de 100 mg (0.685 mmol) de 2,3,5,6- tétrakis(méthylène)-7-oxonorborene **2** dans 10 mL de toluène anhydre, une solution contenant 274 mg de composé **3** (0.686 mmol) dans 20 mL de toluène anhydre est ajoutée goutte à goutte sous azote à l'abri de la lumière. Le milieu est chauffé à reflux pendant 1 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice, éluant = CH₂Cl₂/AcOEt (4/1), pour obtenir 70 mg d'une poudre bleue. Rdt = 19%.

T_f > 230°C

Formule brute : C₂₄H₁₈O₇S₄; M = 546.66 g/mol

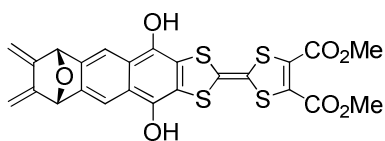
RMN-¹H (CD₃COCD₃) : δ = 3.25 (d, 2H, J = 17,0 Hz, CH₂), 3.63 (d, 2H, J = 17,0 Hz, CH₂), 3.86 (s, 6H, CO₂CH₃), 5.12 (d, 4H, J = 1,8Hz, CH₂), 5.23 (s, 2H, CH-O), 7.92 (s, 2H, OH)

RMN-¹³C (CD₃COCD₃) : δ = 23.8, 54.9, 86.2, 102.3, 107.4, 124, 124.9, 133.5, 139.9, 144.4, 146.7, 161.4

SM (EI) : 546,6 (M⁺)

IR: 3354 (OH hydroquinone); 2952 (CH); 1688 (C=O) 1563 (C=C); 1264 (C-O ester); 1092 (C-O ether).

- Monoadduit **19**



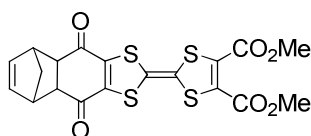
10 mg de monoadduit **17** (1 éq = $1,83 \cdot 10^{-5}$ mol) sont dissous dans 10 mL de toluène (HPLC) et agités sous azote à température ambiante. 22,5 mg de TTF-quinone (**3**) sont ajoutés (3 éq). Le milieu est alors chauffé à reflux ($T^{\circ}_{\text{bain}} = 120^{\circ}\text{C}$) durant 48 h. Après évaporation, le résidu est chromatographié sur gel silice, éluant = CH_2Cl_2 puis AcOEt. Le produit est purifié en précipitant les impuretés dans de l'acétone. Après filtration, le filtrat est évaporé pour donner le produit en très faible quantité.

$T_f > 230^{\circ}\text{C}$

Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_4$; $M = 544.64$ g/mol

RMN- ^1H (CD_3COCD_3) : $\delta = 3.86$ (s, 6H, CO_2CH_3), 5.42 (s, 2H, CH_2), 5.46 (s, 2H, CH_2), 5.94 (s, 2H, CH-O), 6.64 (s, 2H, CH), 8.08 (s, 2H, OH)

- Monoadduit **23**



30 μL (0.375 mmol) de cyclopentadiène fraîchement distillé sont additionnés à une solution contenant 150 mg de composé **3** (0.375 mmol) dans 25 mL de toluène anhydre. Le mélange est agité et chauffé 3 h à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice, éluant = CH_2Cl_2 , pour donner 72 mg d'une poudre bleue. Rdt = 41%.

$T_f = 165^{\circ}\text{C}$

Formule brute : $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_4$; $M = 466.57$ g/mol

RMN- ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1.46$ et 1.49 (m, 1H, $J^2 = 9$ Hz, pont méthylène), 1.58 et 1.61 (m, 1H, $J^2 = 9$ Hz et $J^3 = 2$ Hz, pont méthylène), 3.34 et 3.344 (d, $J^3 = 2$ Hz, 2H, CH-CO), 3.56 (m, 2H, CH- CH_2), 3.80 (s, 6H, CH_3), 6.13 (t, 2H, $J = 3,0$ Hz, CH=CH).

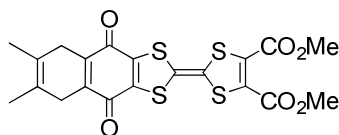
RMN- ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm): 49.6, 49.7, 50.6, 53.9; 132.3, 135.6, 151.2, 160, 198.7

SM (EI) : 465 (M-H^+)

IR: 2952 (CH); 1752 (C=O ester); 1728 (CH aromatique); 1654 (C=O quinone); 1555 ; 1429 (CH_2) ; 1123 (C-O ester).

Analyse élémentaire :	%C	%H	%O
Trouvé :	48.90	3.02	20.57
Calculé :	48.76	3.03	20.38

- Monoadduit **22**



A 21 μL (0.19 mmol) de 2,3-diméthylbutadiène dissous dans 5 mL de toluène anhydre, est ajoutée une solution contenant 75 mg de composé **3** (0.19 mmol) dans 20 mL de toluène, sous atmosphère d'azote. Le milieu réactionnel est porté reflux durant 30 min. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant = $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (4/1), pour donner 30 mg d'une poudre bleue. Rdt = 60%.

$T_f > 230^\circ\text{C}$

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_4$; $M = 480.60$ g/mol

RMN- ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.72$ (s, 6H, CH_3), 3.02 (s, 4H, CH_2), 3.86 (s, 6H, CO_2CH_3);

RMN- ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 178, 159.6, 143, 132.1, 121.7, 53.5, 30.8, 18.2$;

SM (Maldi-Tof, dithranol) = 481.2 ($\text{M}+\text{H}^+$)

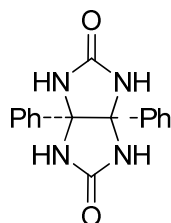
IR : 1700.3 (C=O ester); 1642 (C=O quinone) ; 1561; 1380 (CH_3); 1268 (C-O ester).

Analyse élémentaire :	%C	%H	%S
Trouvé :	49.90	3.41	25.41
Calculé :	49.98	3.36	26.69

Chapitre II

- Composé **25**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Butler et coll¹⁰⁸.



6 g d'urée (0.1 mol) et 10.5 g de benzile (0.05 mol) sont mélangés dans 200 mL de toluène et 10 mL d'Acide TrifluoroAcétique (TFA). Le milieu est chauffé à reflux durant 1 nuit à l'aide d'un Dean-Stark. Le précipité obtenu est filtré et lavé par de l'éthanol pour donner après séchage 11.7 g d'un solide blanc (Rdt = 80%).

Formule brute : C₁₆H₁₄N₄O₂; M= 294.31 g/mol.

T_f > 230°C

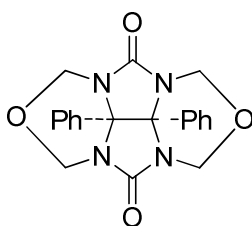
RMN-¹H (DMSO) : δ = 2.30 (s, 4H, NH), δ = 7.06 (m, 4H, H_{aromatique}), δ = 7.8 (m, 6H, H_{aromatique})

RMN-¹³C (DMSO) : δ = 161.2 (C=O), 138.8, 129.4, 128.7, 128.2, 127.8, 127.5, 52.3.

IR : 3219 (NH) ; 1669 (C=O) ; 1136 (C-N)

- Composé **26**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Nolte et coll.⁶⁹



Sous atmosphère d'azote, 2 g de composé **25** (6.8 mmol) et 1 g de paraformaldéhyde sont mélangés dans 15 mL de DMSO (HPLC). Le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de NaOH (1M). Le milieu réactionnel est ensuite agité 16 h à température ambiante. La solution est acidifiée jusqu'à pH = 1 par ajout de HCl concentré. Le mélange est alors agité et chauffé à 100°C durant 2h. Le précipité apparu est filtré et lavé par de l'eau. Notons qu'en l'absence de précipité, l'ajout de glaçons dans le milieu provoque la précipitation du produit. Après séchage à l'étuve, 1.86 g de solide blanc est obtenu (Rdt = 73%).

¹⁰⁸ A. R. Butler and E. Leitch, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1980**, (1), 103-105.

Formule brute : C₂₀H₁₈N₄O₄; M= 378 g/mol

T_f > 230°C

RMN-¹H (DMSO) : δ = 4.56 (d, 4H, J = 11,0 Hz, CH₂-N), 5.45 (d, 4H, J = 11,0 Hz, CH₂-N), 7.07 à 7.17 (m, 10H, H phényl)

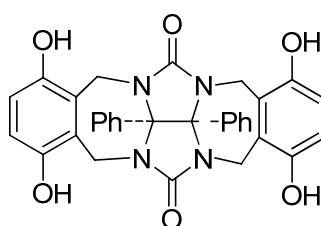
RMN-¹³C (DMSO) : δ = 158.6 (C=O), 133.3, 135.2, 134.6, 129.6, 128.9, 128.3, 82.6, 79.5.

SM (DSQ) : 378 (M⁺)

IR : 1722 (C=O) ; 1252 (C-N) ; 1177 (C-O)

- Composé **27**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Nolte et coll¹⁰⁹.



500 mg de composé **26** (1.3 mmol) et 560 mg d'APTS.H₂O dissous dans 30 mL de 1,2-dichloroéthane sont chauffés à reflux à l'aide d'un Dean-Stark pendant 10 min. 563 mg (5.1 mmol) d'hydroquinone sont ensuite ajoutés. Le mélange réactionnel est de nouveau chauffé à reflux, à l'aide d'un Dean-Stark, pendant 24 h. Après évaporation, le résidu est repris par du MeOH. Par ajout d'éther, 487 mg d'une poudre beige précipite. Rdt = 65%.

Formule brute : C₃₂H₂₆N₄O₆; M = 562.57 g/mol

T_f > 230°C

RMN-¹H (DMSO) : δ = 3.56 (d, 4H, J = 15.9 Hz, CH₂-N), 5.35 (d, 4H, J = 15.9 Hz, CH₂-N), 6.47 et 6.55 (s, 4H, H_{hydroquinone}), 7 à 7.17 (m, 10H, H phényl), 8.5 à 9.0 (s.e., OH)

RMN-¹³C (DMSO) : δ = 157.01 (C=O), 147.15 (C-OH), 133.88, 128.63, 128.25, 128.04, 125.17, 115.37, 84.82, 45.3

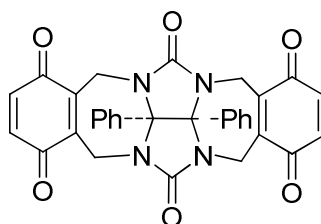
SM (DSQ) : 561.9 (M⁺)

IR: 3320 (OH); 1692 (C=O); 1207 (C-N)

Analyse élémentaire :	%C	%H	%N	%O
Trouvé :	64.01	4.61	8.97	18.17
Calculé :	63.32	4.66	9.96	17.6

¹⁰⁹ R. P. Sijbesma and R. J. M. Nolte, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1993**, 112, (12), 643-647.

- Composé **33**



200 mg (0.35 mmol) de composé **27** et 340 mg (1.5 mmol) de DDQ sont dissous dans 20 mL de DMF. Après 3 h d'agitation à température ambiante, le milieu est dilué dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée 2 fois par de l'eau salée et 2 fois par de l'eau, puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation des solvants et précipitation dans CH₂Cl₂/EP, le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant = CH₂Cl₂. 290 mg d'un solide orange-brun foncé sont obtenus. Rdt = 65%.

Formule brute : C₃₂H₂₂N₄O₆; M= 558.54 g/mol

T_f > 230°C

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.71 (d, 4H, J = 16.5 Hz, CH₂-N), 5.52 (d, 4H, J = 16.5 Hz, CH₂-N), 6.75 (s, 4H, H quinone), 6.98 à 7.01 (m, 4H, H phényl), 7.13 à 7.16 (m, 6H, H phényl)

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 185.2 (C=O), 157.2 (N-C=O), 141.6, 136, 131.4, 129.4, 129.2, 127.8, 85.4, 36.3.

SM (ESI) : [M+Na]⁺ = 580.99 et [M+H]⁺ = 559.02

IR : 1727 (C=O amide), 1654 (C=O quinone); 1287 (C-N)

Masse Haute résolution : pour la formule C₃₂H₂₂O₆N₄Na₁

Pics Théoriques	581.14316	582.14628	584.15176
Pics Calculés	581.14314	582.14635	583.15004

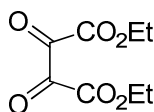
Analyse élémentaire : %C %H %N

Trouvé : 67.18 3.91 9.60

Calculé : 68.81 3.97 10.03

- Composé **29a**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Yang et coll¹¹⁰.



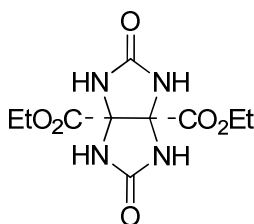
6.24 g (0.03 mol) de tartrate de diéthyle sont dissous dans 250 mL de CCl₄ distillé. 17.8 g (0.1 mol) de NBS fraîchement recristallisé (eau) sont alors additionnés et le mélange est ensuite chauffé à 90°C pendant 2h. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat est concentré et de nouveau, le précipité observé est filtré et lavé à l'éther froid afin de récupérer le filtrat. Cette opération est effectuée 3 fois. Une huile orangée est alors obtenue. Rdt quantitatif.

Formule brute : C₈H₁₀O₆; M= 202.16 g/mol

Le produit brut est engagé sans purification supplémentaire dans la réaction suivante pour fournir le composé **30a**

- Composé **30a**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Isaacs et coll.⁷²



6.7 g (0.033 mol) de composé **29a** sont dissous dans 150 mL de toluène. 4 g (0.066 mol) d'urée sont additionnés ainsi que 8 mL de TFA. Après 24 h de chauffage à reflux à l'aide d'un Dean-Stark, le milieu est refroidi et le surnageant est éliminé. Le résidu est repris à l'éthanol et précipité par ajout d'éther de pétrole. Le précipité est alors filtré et lavé à l'éther de pétrole pour donner 4.22 g d'un solide brun clair. Rdt = 44%.

Formule brute : C₁₀H₁₄N₄O₆; M= 286.24 g/mol

T_f > 230°C

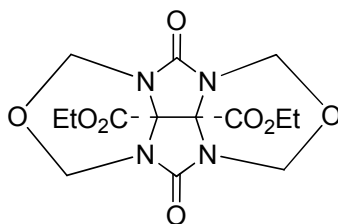
RMN-¹H (DMSO) : δ = 1.19 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH₃), 4.11 (q, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂), 8.01 (s, 4H, NH)

RMN-¹³C (DMSO) : δ = 167,8 (C=O ester), 160,01 (N-C=O), 78,34 (C^{IV}), 62,48 (CH₂), 14,27 (CH₃)

¹¹⁰ S.-L. Hu, N.-F. She, G.-D. Yin, H.-Z. Guo, A.-X. Wu and C.-L. Yang, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, (9), 1591-1594.

SM (DSQ) : 287,1 [M + H⁺]; 240 (M - EtOH)

- Composé **31a**



1.5 g (5.24 mmol) de composé **30a** et 1.6 g de paraformaldéhyde sont chauffés à 90°C pendant 16 h dans 6 mL de TFA. Après refroidissement à température ambiante, le milieu est concentré en présence de toluène. L'huile obtenue est alors séchée sous vide puis reprise par 150 mL de 1,2-dichloroéthane. 5.9 g d'APTS.H₂O sont ensuite ajoutés. Le milieu est alors chauffé à reflux pendant 2 h en présence de tamis moléculaire 4Å. De retour à température ambiante, le mélange est dilué dans 250 mL d'AcOEt. La phase organique est lavée par une solution aqueuse de Na₂CO₃ saturée puis de la saumure, séchée sur MgSO₄ et concentrée pour donner 1.14 g de cristaux blancs après recristallisation dans l'éthanol. Rdt = 60%.

Formule brute : C₁₄H₁₈N₄O₈; M = 370 g/mol

T_f = 170°C

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1.33 (t, 6H, J = 7.2 Hz, CH₃), 4.34 (q, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂), 4.83 (d, 4H, J = 11.7 Hz, CH₂-N), 5.55 (d, 4H, J = 11.7 Hz, CH₂-N).

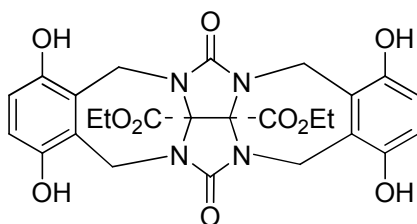
RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 164.6 (C=O), 156.8 (CH₂-O), 74.6, 72.4 (CH₂-N), 63.7 (CH₂), 13.9 (CH₃).

SM (DSQ) : [M+Na]⁺ = 370.2

Structure RX : P₂₁, monoclinique

Analyse élémentaire :	%C	%H	%N
Trouvé :	44.75	4.67	14.87
Calculé :	45.41	4.90	15.13

- Composé **32**



300 mg (0.81 mmol) de glycoluryle **31a** et 614 mg d'APTS.H₂O (3.24 mmol) sont dissous dans 30 mL de 1,2-dichloroéthane. Le mélange est chauffé à reflux, à l'aide d'un Dean-Stark, pendant 10 min. 357 mg (3.24 mmol) d'hydroquinone sont ajoutés. Le mélange est de nouveau chauffé à reflux pendant 24 h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est évaporé. Le résidu est repris par du méthanol et le produit est précipité par ajout d'éther pour donner, après filtration et séchage, 228 mg d'un solide brun. Rdt = 37%.

Formule brute : C₂₆H₂₆N₄O₁₀; M = 554.51 g/mol

T_f > 230°C

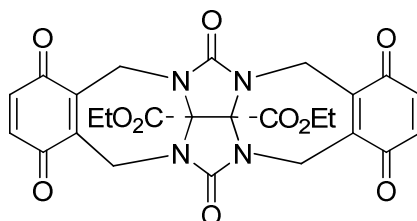
RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1.20 (t, 6H, J = 7.2 Hz, CH₃), 4.01 (d, 4H, J = 15.6 Hz, CH₂-N), 4.16 (q, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂), 5.10 (d, 4H, J = 15.6 Hz, CH₂-N), 6.50 (s, 4H, H_{hydroquinone}), 8.82 (s.e, 4H, OH).

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 165 (C=O), 154.6 (N-C=O), 146.2 (C-OH), 123.3, 114.6, 79.3, 62.3 (CH₂), 36.01 (CH₂-N), 12.97 (CH₃).

SM :

IR : 3319 (OH), 1754 (C=O ester), 1700 (C=O amide), 1009 (C-O)

- Composé **34**



A 80 mg (0.14 mmol) de composé **32** dans 10 mL de DMF (HPLC), sont ajoutés 145 mg de DDQ (4.5 éq). Le mélange est agité pendant 2 h à température ambiante puis dilué dans du dichlorométhane. La phase organique recueillie est lavée 3 fois par de la saumure puis une fois par de l'eau. Après séchage et évaporation des solvants, le résidu est repris par le minimum de méthanol, et le produit précipité par ajout d'éther. Après filtration, 46 mg de solide brun sont récupérés. Rdt = 58%.

Formule brute : C₂₆H₂₂N₄O₁₀; M = 550 g/mol

T_f > 230°C

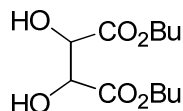
RMN-¹H (DMSO) : δ = 1.34 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH₃), 3.94 (d, 4H, J = 17.0 Hz, CH₂-N), 4.32 (q, 4H, J = 6.9 Hz, CH₂), 5.51 (d, 4H, J = 17.0 Hz, CH₂-N), 6.75 (s, 4H, H_{quinone}).

RMN-¹³C (DMSO) : δ = 185.3 (C=O), 165.9 (N-C=O), 155.3 (C-OH), 141.6 (C_{aromatique}), 136.3 (C_{aromatique}), 79.0 1 (C^{IV}), 64.1 (CH₂), 36.95 (CH₂-N), 14.3 (CH₃).

SM (ESI) : 573.03 [M+Na] et 551.04 [M+H]

IR: 1750 (C=O ester); 1711 (C=O amide), 1654 (C=O quinone), 1080 (C-O)

- Composé **28b**



10 g d'acide tartrique (66.7 mmol) et 24 mL d'acide sulfurique concentré sont mélangés dans 80 mL de butanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant une nuit. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. De l'eau et du dichlorométhane sont additionnés au milieu. La phase organique obtenue est lavée par une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ puis par de l'eau et enfin par de la saumure. Après séchage sur MgSO₄, les solvants sont évaporés pour donner 11,4 g d'une huile jaune foncé. Rdt = 64%.

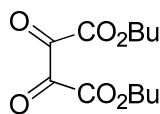
Formule brute : C₁₂H₂₂O₆; M= 262,30 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 0.90 et 0.905 (t, 6H, J = 7.5 Hz, CH₃), 1.367 et 1.358 (sextuplet, 4H, J = 8.0 Hz, CH₂), 1.532 et 1.65 (quintuplet, 4H, J = 8 Hz, CH₂), 4.23 (m, 4H, CH₂-O), 2.90 (s, 2H, OH), 4.51 (s, 2H, CH) .

SM (DSQ) : 263 (M⁺)

Analyse élémentaire :	%C	%H	%N
Trouvé :	44.75	4.67	14.87
Calculé :	45.41	4.90	15.13

- Composé **29b**



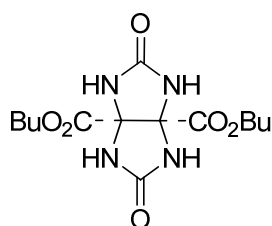
2 g (7,6 mmol) du composé **28b** et 4,19 g de NBS (23.5 mmol) sont chauffés à reflux dans 95 mL de CCl₄ anhydre pendant 2 h. Le mélange est refroidi à température ambiante, un précipité apparaît. Après filtration et lavage à l'éther, le filtrat est concentré. Le résidu est repris avec de l'éther à -20°C et filtré. De nouveau le filtrat est évaporé. 2 g d'une huile jaune sont obtenus. Rdt = quantitatif

Formule brute : C₁₂H₁₈O₆; M= 258,27 g/mol

SM (DSQ) : 258,9 (M⁺)

Le produit brut est engagé sans purification supplémentaire dans la réaction suivante pour fournir le composé **30b**.

- Composé **30b**



232 mg d'urée (3.87 mmol) et 500 mg (1.93 mmol) de composé **29b** sont mélangés dans 10 mL de toluène et 0,5 mL d'acide trifluoroacétique. Le mélange est chauffé à reflux pendant 3h à l'aide d'un Dean-Stark. Après refroidissement à température ambiante et décantation durant 2h, le surnageant est éliminé et le résidu est repris par 20 mL de butanol. Le mélange est alors agité une nuit à température ambiante. Après une nouvelle décantation, le produit est séché sous vide pour donner, après recristallisation dans l'éthanol, 193 mg d'un solide blanc. Rdt = 14%.

Formule brute : C₁₄H₂₂N₄O₆; M = 342,35 g/mol

T_f > 230°C

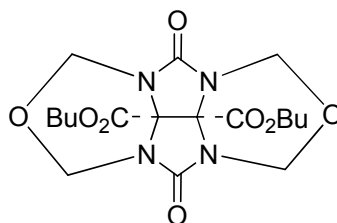
RMN-¹H (DMSO) : δ = 0.87 (t, 3H, J = 7.5 Hz, CH₃), 1.31 (sextuplet, 2H, J = 7.5 Hz, CH₂), 1.51 (quintuplet, 2H, J = 7 Hz, CH₂), 4.02 (t, 2H, J = 6.5 Hz, CH₂O), 8.03 (s, 2H, NH).

RMN-¹³C (DMSO) : δ = 167,5 (CO₂); 159,7 (C=O); 78 (C^{IV}); 65,8 (O-CH₂); 30,1 (CH₂); 18,1 (CH₂); 13,8 (CH₃).

SM (DSQ) : pic moléculaire à 342

Analyse élémentaire :	%C	%N
Trouvé :	49,12	16,37
Calculé :	49,74	16,15

- Composé **31b**



635 mg de paraformaldéhyde (0.021 mol) et 600 mg (1.75 mmol) de composé **30b** sont mélangés dans 2 mL de toluène et 1,7 mL d'acide trifluoroacétique. Le mélange est chauffé à reflux pendant 16 h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement à température ambiante et évaporation des solvants, le résidu est repris par 75 mL de 1,2-dichloroéthane. 3 g (15.8 mmol) APTS.H₂O et du tamis moléculaire 4 Å, activé à l'étuve, sont ajoutés en excès. Le

mélange est alors chauffé à reflux sous azote pendant 2 h. Le milieu est repris par 100 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de Na₂CO₃ puis par de la saumure. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, 740 mg d'une huile incolore sont obtenus. Rdt = 100%

Formule brute : C₁₈H₂₆N₄O₈; M = 426,42 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 0.94 (t, 6H, J = 7.5 Hz, CH₃), 1.37 (sextuplet, 4H, J = 7.5 Hz, CH₂), 1.65 (quintuplet, 4H, J = 7.5 Hz, CH₂), 4.25 (t, 4H, J = 7.5 Hz, CH₂O), 4.83 (d, 2H, J = 11.0 Hz, OCH₂-N), 5.55 (d, 2H, J = 11.0 Hz, OCH₂-N).

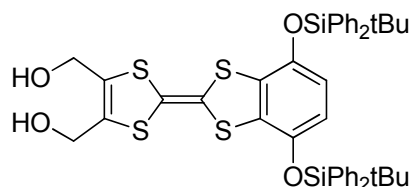
RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 164.5 (CO₂); 156.6 (CO); 74.5 (C^{IV}); 72,3 (CH₂-O); 67,4 (O-CH₂-CH₂); 30,1 (O-CH₂-CH₂); 18,8 (-CH₂-CH₃); 13,4 (-CH₂-CH₃).

SM (DSQ) : 427 (M+H)

Analyse élémentaire :	%C	%H	%N
Trouvé :	50,70	6,15	13,14
Calculé :	50,77	5,95	13,01

- Composé **36**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll⁶².



A une solution de 1.8 g (2 mmol) de composé **15** dans 20 mL de THF anhydre, sont ajoutés successivement 1.2 g (8.8 mmol) de chlorure de zinc anhydre et 0.68 g (8.8 mmol) de borohydrure de sodium. Le mélange est chauffé à reflux pendant 3 h sous argon. Après refroidissement à 0°C et dilution avec 60 mL d'AcOEt, 30 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium sont ajoutés prudemment. La solution est extraite avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est alors lavée avec une solution de saumure diluée et séchée sur MgSO₄. Les solvants sont ensuite évaporés, le résidu alors obtenu est filtré sur Florisil (éluant = AcOEt), pour obtenir 1.45 g de dialcool **36** sous forme d'une poudre jaune ocre. Rdt = 88%.

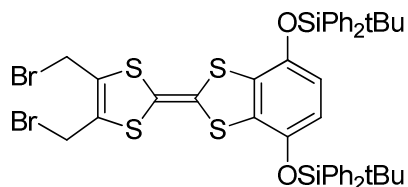
Formule brute : C₄₄H₄₆O₄S₄Si₂; M= 823.26 g/mol

RMN-¹H (CD₃COCD₃) : δ = 1.07 (s, 18H, tBu), 4.45 (d, 4H, J = 6.0 Hz, CH₂-O), 4.55 (t, 2H, J = 6.0 Hz, OH), 5.82 (s, 2H, H_{quinone}), 7.38 (t, 8H, J = 8 Hz, H_{aromatiques}), 7.43 (t, 4H, J = 8.0 Hz, H_{aromatiques}), 7.66 (d, 8H, J = 8.0 Hz, H_{aromatiques}).

RMN-¹³C (CD₃COCD₃) : δ = 143.6 (CO); 135.4 ; 132.3; 132.1; 130; 128.5; 127.8; 115.8; 110.8; 109.4; 57.9 (CH₂-OH); 26.6 (C^{IV}); 19.5 (CH₃).

- Composé **37**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll⁶².

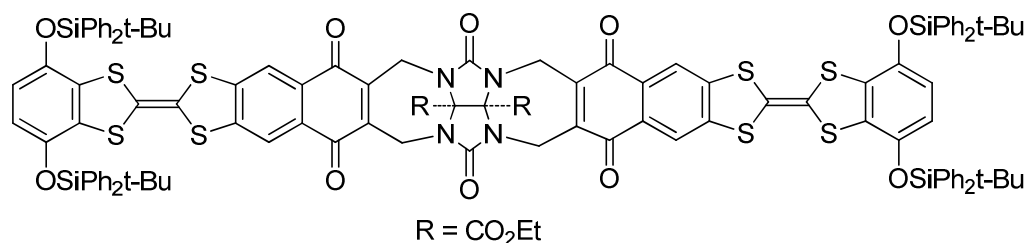


A 410 mg (0.5 mmol) de dialcool **36** dissous dans 10 mL de THF anhydre et 10 mL de CCl₄, 70 μ L (0.75 mmol) de PBr₃ sont ajoutés à 0°C, sous bullage d'azote. Le mélange est agité 3 h sous bullage constant d'azote. La solution est extraite avec de l'acétate d'éthyle puis la phase organique est lavée avec de la saumure, séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le résidu est alors chromatographié sur Florisil (éluant = AcOEt), pour donner après recristallisation (AcOEt/EP) 330 mg de cristaux jaunes. Rdt = 70%.

Formule brute : C₄₄H₄₄Br₂O₂S₄Si₂; M= 949.06 g/mol

RMN-¹H (C₆D₆) : δ = 1.15 (s, 18H, tBu) 3.28 (s, 4H, CH₂-Br), 5.87 (s, 2H, hydroquinone), 7.05 à 7.12 (m, 12H, H_{aromatiques}), 7.66 (d, 8H, J = 8.0 Hz, H_{aromatiques}).

- Composé **38**



A une solution de 79 mg (0,14 mmol) de diesterglycolurile-diquinone **34** dans 10 mL de THF anhydre sont additionnés successivement une solution de 270 mg (0.3 mmol) de TTF-dibromé **37** dans 10 mL de THF anhydre, 569 mg (2.15 mmol) de 18-C-6 (recristallisé dans l'acétonitrile) et 95 mg (0.58 mmol) de KI anhydre. Le mélange est agité pendant 24h sous azote à température ambiante. Le solvant est évaporé partiellement en présence d'acétate d'éthyle. Le résidu est alors chromatographié sur gel de silice, éluant = DCM puis DCM 95 / AcOEt 5, pour donner 30 mg de clip vert. Rdt = 10 %.

Formule brute : C₁₁₄H₁₀₂N₄O₁₄S₈Si₄; M = 2120.91 g/mol

T_f = 170°C

RMN-¹H (CD₂Cl₂) : δ = 1.06 (s, 36H, *t*Bu), 1.32 (t, 6H, J = 7.2 Hz, CH₃), 3.99 (d, 4H, J = 17.0 Hz, CH₂-N), 4.34 (q, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂), 5.60 (d, 4H, J = 17.0 Hz, CH₂-N), 5.77 (s, 4H, H_{hydroquinone protégée}), 7.31 (m, 24H, H_{aromatiques}), 7.60 (m, 16H, H_{aromatiques}), 7.88 (s, 4H, H_{aromatique})

RMN-¹³C (CD₂Cl₂) : δ = 181.4 (C=O quinone), 164.7 (CO₂), 154.8 (C=O glycolurile), 144.9 et 143.4 (C-O-Si), 143.4 (C^{IV}), 135.1 (C=C_{TTF}), 134.9 (C-Si), 131.6, 129.8, 129, 127.6, 127.4, 127.3, 119, 118.9, 115.7, 115.7, 106.2 (C=C_{hydroquinone protégée}), 79.5 (C^{IV} glycolurile), 63.8 (CH₂ ester), 36.2 (CH₂-N), 36.2 (CH₃-N), 26.0 (C^{IV} *t*Bu), 19.0 (CH₃ *t*Bu), 13.6 (CH₃ ester).

SM : (Maldi-Tof, dithranol) : 2122 (M+H⁺)

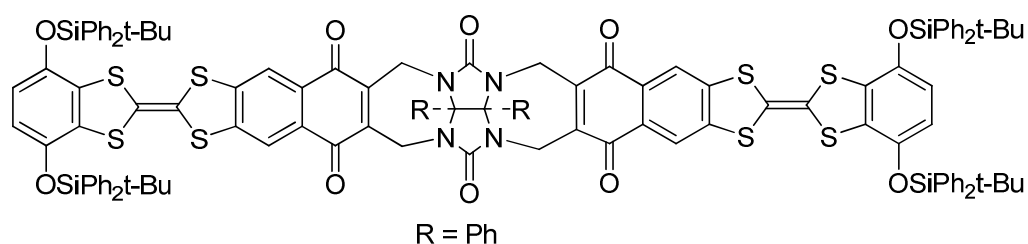
Masse Haute résolution : pour la formule C₁₁₄H₁₀₂O₁₄N₄NaS₈Si₄

Pics Calculés	2142.41540	2143.41533	2144.41568	2145.41549	2146.41535	2147.41504
Pics Théoriques	2142.40186	2143.40723	2144.40747	2145.40576	2146.39551	2147.40723

IR : 1734 (C=O ester), 1662 (C=O amide), 1257 (C-N), 1017 (C-O).

Analyse élémentaire : %C %H %N
 Trouvé : 64.56 4.85 2.64
 Calculé : 64.21 4.95 2.32

• Composé **39**



Même mode opératoire que pour le composé **38** avec 100 mg de base diphenylglycolurile-diquinone **33** (0.18 mmol) et 300 mg (0.32 mmol) de TTF-dibromé **37**. Pour la chromatographie sur gel de silice, un gradient de solvants est utilisé : DCM, DCM 95 / AcOEt 5 puis DCM 9 / ACOEt 1. Obtention d'un solide vert. Rdt = 22%.

Formule brute : C₁₂₀H₁₀₂N₄O₁₀S₈Si₄ ; M = 2128.98 g/mol

T_f = 109°C

RMN-¹H (CD₂Cl₂) : δ = 1.12 (s, 36H, CH₃), 3.8 (d, 4H, J = 16.5 Hz, CH₂-N), 5.67 (d, 4H, J = 16.5 Hz, CH₂-N), 5.84 (s, 4H, H_{quinone}), 7.16 à 7.24 (m, 8H, H_{aromatiques}), 7.42 (m, 20H, H_{aromatiques}), 7.67 (m, 14H, H_{aromatiques}), 7.95 (s, 4H, H_{aromatique})

RMN-¹³C (CD₂Cl₂) : δ = 181.9 (C=O quinone), 169.1 (C=O glycolurile), 144.94 (C-O-Si), 143.7 (C^{IV}), 135.5 et 135.5 (C=C_{TTF}), 132.1 (C-Si), 132.0, 130.12, 130.11, 130.06, 129.5, 129.1, 127.8, 119.2, 116.0, 96.5 (C=C_{hydroquinone protégée}), 85.5 (C^{IV} glycolurile), 29.7 (CH₂-N), 26.30 (CH₃-N), 26.31 (C^{IV} _{tBu}), 19.3 (CH₃ _{tBu}),

SM : (Maldi-Tof, dithranol) : 2130.9 (M+H⁺).

Masse Haute résolution : pour la formule C₁₂₀H₁₀₂O₁₀N₄NaS₈Si₄

Pics Théoriques	2149.43309	2151.43586	2153.43609	2155.43569	2159.43429
Pics Calculés	2149.42240	2151.42462	2153.42543	2155.41535	2159.42036

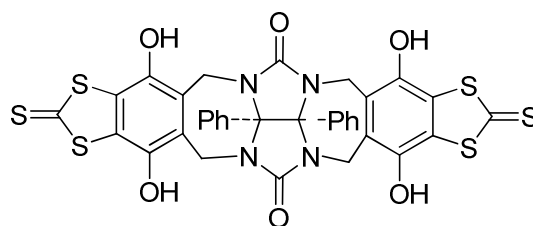
IR : 1719 (C=O ester), 1662 (C=O amide), 1258 (C-N), 1017 (C-O)

Analyse élémentaire : %C %H

Trouvé : 67.7 4.83

Calculé : 66.74 5.61

- Composé **41**



Une solution de 197 mg de base **26** (0,39 mmol) et 300 mg d'APTS (1,6 mmol) dans 10 mL de 1,2-dichloroéthane est chauffé à reflux durant 10 minutes. Un appareil de Dean-Stark ainsi que du tamis moléculaire 4 Å sont utilisés afin d'éliminer l'eau formée. 325 mg de dithiolethione **40** (1,5 mmol) sont ensuite additionnées. Le mélange est chauffé à reflux (110°C) durant 2 heures. Après refroidissement, 15 mL de 1,2-dichloroéthane sont ajoutés et par décantation, le surnageant est ensuite éliminé. Le précipité obtenu est lavé par du 1,2-dichloroéthane puis par de l'eau. L'élimination se faisant par décantation. Le résidu est repris par du méthanol puis filtré sur papier. Le précipité est alors lavé à l'acétone et séché à l'étuve. 110 mg d'un solide vert kaki sont alors obtenus. Rdt = 36 % .

Rq : Si le chauffage est insuffisant, on obtient alors le « ½ clip ».

Formule brute : C₃₄H₂₂N₄O₆S₆; M = 774.95 g/mol

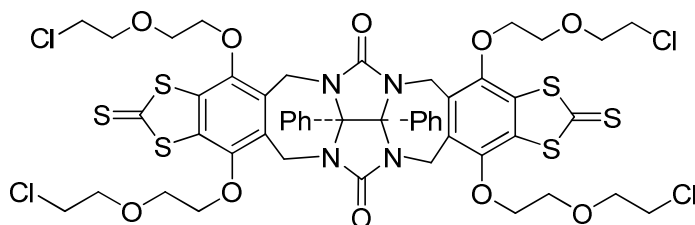
T_f > 230°C

RMN-¹H (DMSO) : δ = 3.70 (d, 4H, J = 15.5 Hz, CH₂), 5.30 (d, 4H, J = 15.5 Hz, CH₂), 7.00 à 7.17 (m, 10H, H_{aromatique}), 9.60 (s, 4H, OH)

RMN-¹³C (DMSO) : δ = 45.6 (CH₂-N), 85.0 (C^{IV}), 127.3 (C-S), 128.2 (C-CH₂), 129.2; 130.6 et 141.3 (C_{aromatique}), 144.1 (C-OH), 157.3 (C=O) ; 212.9 (C=S)

SM (DSQ) : 775.8 (M⁺)

- Composé **42**



895 mg (1,15 mmol) de composé **41** sont dissous dans 10 mL de DMF (HPLC) dans un schlenk. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante sous argon, 1,27 g de K₂CO₃ sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation sous argon, 330,5 mg (2,3 mmol) de dichlorodiéthyléther sont ajoutés. Le mélange est alors agité 12 h sous argon à 85°C. Après évaporation, le résidu est repris par du dichlorométhane et de l'eau. La phase organique obtenue est lavée 3 fois par de l'eau. Une colonne gel de silice est effectuée avec comme éluant DCM 96 / MeOH 4. On obtient alors 178,9 mg d' une huile orange. Rdt = 13%

Formule brute : C₅₀H₅₀Cl₄N₄O₁₀S₆; M = 1201.15 g/mol

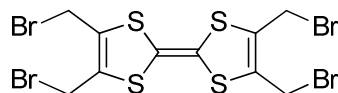
RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.74 à 4.14 (m, 32H, anse) ; 4.47 (d, 4H, J = 11 Hz, CH₂-N) ; 5.53 (d, 4H, J = 11.0 HZ, CH₂-N) ; 7.13 à 7.2 (m, 10H, H_{aromatique})

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 196.7, 195.9, 157.9, 135.6, 129.1, 128.6, 127.9, 117.4, 73.2, 72.0, 71.5, 71.0, 69.5, 43.0, 42.7, 38.2, 36.8, 26.7

Chapitre III

- Composé **52**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hudhomme et coll¹⁰¹



A une suspension de 486 mg (1,5 mmol) de TTF-tétraalcool **49**¹⁰² dans 50 mL de THF anhydre, sous bullage d'azote, sont additionnés à 0°C 0,65 mL (6,9 mmol) de PBr₃. Après 4h d'agitation à 0°C, la solution limpide est versée dans 150 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique obtenue est lavée 3 fois à la saumure. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le résidu est chromatographié rapidement sur gel de silice, éluant = AcOEt 1 / EP 1, pour fournir après recristallisation dans un mélange AcOEt/EP 540 mg de cristaux rouge foncé. Rdt = 63%.

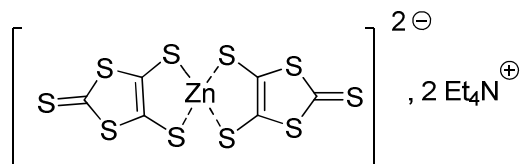
T_f = 131°C

Formule brute : C₁₀H₈Br₄S₄; M = 576.05 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 4.20 (s, 8H, CH₂Br)

- Zincate **46**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Howard et coll.¹¹¹



Dans un tricol de 2 L contenant 240 mL de DMF dégazé et 120 mL de CS₂ (1.5 mol = 3éq), placé sous azote et refroidi à 0°C, sont ajoutés 7,25 g de sodium (0.31 mol = 1éq). Le mélange est agité et refroidi par un bain de glace jusqu'à disparition du sodium. Après 8h d'agitation, le sodium résiduel est détruit par ajout d'une quantité suffisante de méthanol. Une solution contenant 10,65 g de ZnCl₂, 180 mL d'une solution d'ammoniaque à 28% et 50 mL d'eau, est ajoutée au milieu réactionnel. Ensuite, une solution de 33 g de bromure de tétraéthylammonium dissous dans 250 mL d'eau est additionnée au milieu afin de faire précipiter le produit. Après une nuit à température ambiante, le précipité est filtré et lavé par

¹¹¹ C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce and J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1998**, 11, (11), 1615,1618.

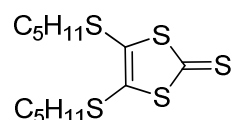
50 mL d'eau, 50 mL d'isopropanol et 50 mL d'éther. Après séchage, 45 g de cristaux rouges sont obtenus. Rdt = 80%.

$T_f =$

Formule brute : $C_{22}H_{40}N_2S_{10}Zn$; $M = 718.33$ g/mol

- **Composé 47**

*Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Hoyer et coll.*¹¹²



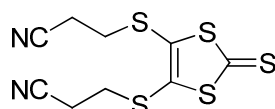
A une solution de 10 g (13,9 mmol) de Zincate **46** dans 80 mL d'acétonitrile anhydre sont additionnés selon un goutte à goutte rapide 8 mL (61,3 mmol) d'iodure de pentyle, puis la solution est chauffée 1h à reflux. Le précipité est ensuite éliminé par filtration sur hyflo et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur gel de silice, éluant = CH_2Cl_2 25/ éther de pétrole 75, pour donner 8,75 g d'une huile rouge. Rdt = 93%.

$T_f =$

Formule brute : $C_{13}H_{22}S_5$; $M = 338.64$ g/mol

- **Composé 48**

*Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Becher et coll.*¹¹³



A 27,4 g (38 mmol) de Zincate **46** dissous dans 250 mL d'acétonitrile, sont ajoutés 15 mL (0,19 mol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est chauffé à reflux sous azote pendant 1h. Après élimination des sels formés par filtration sur Hyflo, le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite. Le milieu est alors repris par 300 mL de dichlorométhane, lavé 3 fois à l'eau puis séché sur $MgSO_4$. Le milieu est de nouveau concentré. Le résidu obtenu est recristallisé dans un mélange MeOH/ éther de pétrole pour fournir mg de cristaux jaune. Rdt = 95%.

$T_f = 83^\circ C$

Formule brute : $C_9H_8N_2S_5$; $M = 304.5$ g/mol

¹¹² E. K. Hoyer, R; Siesler H.J.; Steimecke, G, *Phosphorus and Sulfur*, **1979**, 7, 49.

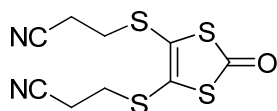
¹¹³ P. Leriche, M. Giffard, A. Riou, J.-P. Majani, J. Cousseau, M. Jubault, A. Gorgues and J. Becher, *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, (29), 5115-5118.

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.16 (t, 4H, J = 7.4 Hz), 2.80 (t, 4H, J = 7.4 Hz)

SM (IE) : 304.0 (M⁺)

- Composé **49**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Le Derf¹¹⁴



A 1,85 g (6,1 mmol) de composé **48** en solution dans 60 mL de chloroforme, sont ajoutés 5,04 g (15,81 mmol) d'acétate mercurique en suspension dans 20 mL d'acide acétique glacial. Après 3h d'agitation sous azote, les sels de mercure sont éliminés par filtration sur Hyflo. Le filtrat est ensuite lavé à l'eau jusqu'à atteindre un pH neutre et séché sur MgSO₄. Après évaporation des solvants, le résidu est recristallisé dans l'éthanol pour donner 1,30 g de cristaux blancs. Rdt = 95%.

T_f = 64°C

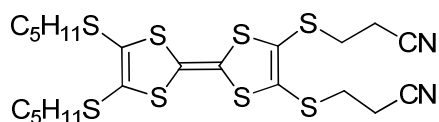
Formule brute : C₉H₈N₂OS₅ ; M= 288.43 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 3.14 (t, 4H, J = 7.4 Hz), 2.76 (t, 4H, J = 7.4 Hz)

SM (IE) : 288.0 (M⁺)

- Composé **50**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Becher et coll.¹⁰⁰



8 g (23,6 mmol) de dérivé thioxo **47** et 6,8 g (23,6 mmol) de dérivé oxo **49** sont mélangés dans 250 mL de triméthylphosphite. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 4 h. Après évaporation du triméthylphosphite, le résidu est chromatographié, éluant = DCM, pour donner après recristallisation dans un mélange DCM / EP 10,37 g de composé dissymétrique orange. Rdt = 76%.

T_f = 85°C

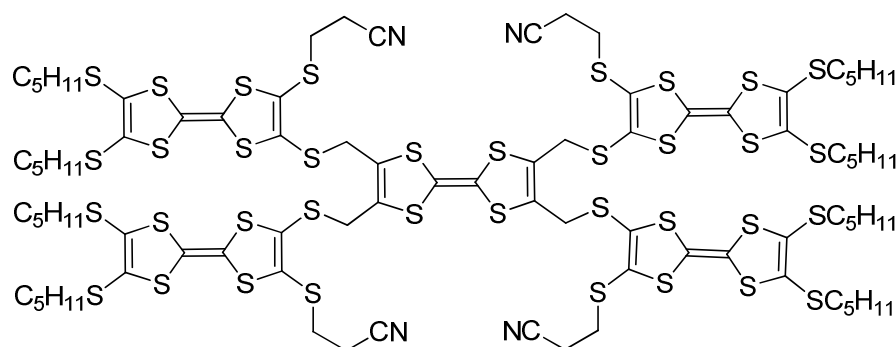
Formule brute : C₂₂H₃₀N₂S₈ ; M= 579.01 g/mol

¹¹⁴ F. Le Derf, *Thèse de Doctorat, Université d'Angers* **1998**,

RMN-¹H (CD₃COCD₃) : δ = 0.90 (t, 6H, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.31 à 1.41 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.63 (quintuplet, 4H, CH₂), 2.74 (t, 4H, J = 7.0 Hz, CH₂-S), 2.81 (t, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂-S), 3.08 (t, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂-CN)

SM (Maldi-Tof) : 578 (M⁺)

• Composé **44**



115,8 mg (0,2 mmol) de TTF **50** sont dissous dans 20 mL de DMF séché sur tamis moléculaire et dégazé. Puis une solution contenant 63 mg (0,42 mmol) de CsOH.H₂O dans 1 mL de MeOH anhydre dégazé est additionnée à 0°C, sous azote, à la solution précédente. Après retour à température ambiante, le milieu est agité 30 minutes. Une solution contenant 57,6 mg (0,1 mmol) de TTF-tétrabromé **52** dans 3 mL de THF anhydre dégazé est additionnée au mélange à -10°C, sous azote, et par portion. De retour à température ambiante, le mélange est agité pendant 1 h supplémentaire. Un précipité apparaît, du MeOH est alors ajouté afin de faire précipiter tout le produit. Le solide est filtré et lavé avec du MeOH. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice, éluant = DCM, pour donner 45 mg de solide orange. Rdt = 38 %.

T_f = 129°C.

Formule brute : C₈₆H₁₁₂N₄S₃₆; M = 2356.18 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 1.32 (t, 24H, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.40 (m, 32H, CH₂-CH₂), 1.62 (m, 8H, CH₂), 2.7 (t, 8H, J = 7.2 Hz, SCH₂CH₂CN), 2.83 (t, 16H, J = 7.5 Hz, SCH₂), 3.07 (t, J = 7.2 Hz, 8H, SCH₂CH₂CN), 3.79 (s, 8H, SCH₂).

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 129.6 – 129.4 et 128.3 (C=C), 127.7 et 127.4 (C^{IV}), 117.6 et 115.3 (CN), 36.3 et 36.1 (SCH₂CH₂CN), 33.4 et 31.4 (CH₂-S), 29.3 et 29.2 (-CH₂-CH₂-), 22.1 et 22.0 (CH₃-CH₂-), 13.9 et 13.8 (CH₃-CH₂-)

SM (ESI) : 1177.47 (demi motif)

Masse Haute résolution : C₈₆H₁₁₂N₄NaS₃₆;

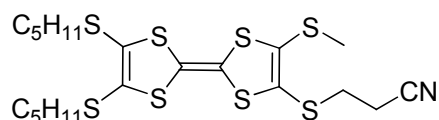
Exp	2375.87 486	2376.871 15	2378.86 406	2379.868 83	2380.866 37	2382.8668 56	2384.860 57
Théo	2375.87 582	2376.868 26	2378.86 897	2379.867 41	2380.859 85	2382.8635 4	2384.862 36

IR : 2923.81 ; 2250 (CN) ; 1413.58

Analyse élémentaire : %C %H %N %S
 Trouvé : 43.01 4.69 2.35 49.25
 Calculé : 43.84 4.76 2.38 48.99

- Composé **53**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par Becher et coll¹¹⁵.



A une solution de 115,8 mg (0.2 mmol) de TTF **50** dans 20 mL de DMF (HPLC), est additionnée lentement, sous atmosphère inerte, une solution dégazée contenant 31,5 mg de CsOH.H₂O dans 1 mL de méthanol anhydre. Après 5 min d'agitation sous azote, de nouveau 31,5 mg de CsOH.H₂O dissous dans 1 mL de méthanol sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité 2 h à température ambiante. La solution étant devenue orange foncé, un large excès d'iodure de méthyle est ajouté (un changement rapide de couleur est observé : la solution redevient orange clair). De nouveau, le milieu est agité 2 h à température ambiante puis concentré sous vide. Le résidu obtenu est alors repris par du CH₂Cl₂ et lavé 3 fois à l'eau avant d'être séché sur MgSO₄. Après évaporation du dichlorométhane, le produit obtenu est chromatographié sur gel de silice, éluant = CH₂Cl₂, pour donner 54 mg de produit orangé. Rdt = 50%.

T_f = 71°C

Formule brute : C₂₀H₂₈NS₈ ; M = 539.97 g/mol

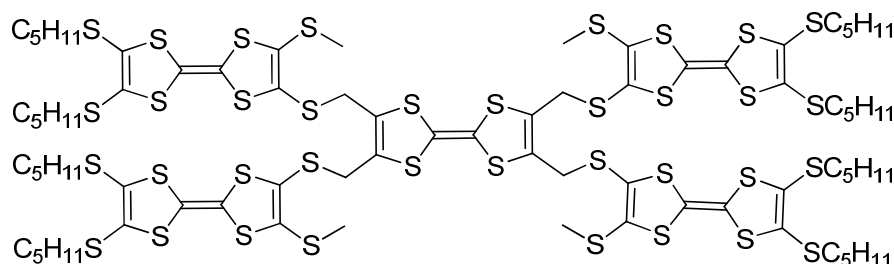
RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 0.94 (t, 6H, J = 7.2 Hz, -CH₂CH₃), 1.33 à 1.46 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.628 (quintuplet, 4H, J = 7.5 Hz, SCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.51 (s, 3H, SCH₃), 2.74 (t, 2H, J = 7.2 Hz, SCH₂CH₂CN), 2.85 (t, 4H, J = 7.5 Hz, SCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.06 (t, 2H, J = 7.2 Hz, SCH₂CH₂CN).

¹¹⁵ K. Simonsen and J. Becher, *Synlett*, **1997**, 1211.

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 128.01, 127.71$ (C=C), 120.07 (C^{IV}), 117.6 (CN), 36.37 ($\text{CH}_2\text{-CN}$), 31.24 (S- CH_2), 30.7 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 29.46 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 22.24 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 18.79 (S- CH_3), 14.00 (CH_3).

SM (Maldi-Tof) : 539 (M^+)

• Composé **45**



70 mg (0,13 mmol) de TTF monoprotégé **53** sont dissous dans 5mL de DMF (HPLC) dégazé par bullage d'azote. A 0°C , 19 mg de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.11 mmol) dissous dans 1 mL de méthanol sec dégazé sont ajoutés au milieu. Après 1 h d'agitation à température ambiante, le mélange devenu orange foncé est additionné de 18 mg ($3.12 \cdot 10^{-5}$ mol) de TTF-tétrabromé **52** dissous dans 5 mL de THF anhydre dégazé. Le milieu est de nouveau agité à température ambiante pendant 24 h. Après évaporation des solvants, le résidu est dilué par du CH_2Cl_2 . La phase organique ainsi obtenue est lavée à l'eau salée puis 3 fois à l'eau. Après séchage sur MgSO_4 , la phase organique est concentrée. Le produit obtenu est purifié sur colonne de gel de silice, éluant = DCM, afin de récupérer 30 mg d'une huile marron foncé. Rdt = 44%.

Formule brute : $\text{C}_{78}\text{H}_{108}\text{S}_{36}$; $\text{M} = 2200.03$ g/mol

RMN- ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0.94$ (t, 24H, $\text{J} = 7$ Hz, CH_3), 1.33 à 1.40 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.65 (quintuplet, 16H, $\text{J} = 7.0$ Hz, CH_2), 2.48 (s, 12H, SCH_3), 2.85 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 3.73 (s, 8H, CH_2S).

RMN- ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 127.8$ et 127.3 (C=C), 110.8 (C^{IV}), 35.8 (SCH_2), 32.4 et 31.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 30.4 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 22.0 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -), 18.1 (SCH_3), 13.4 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -)

SM (ESI) : 2200

IR : 2921.29 ; 2852.05 ; 1416.72 ; 1258.12

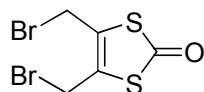
Analyse élémentaire : %C %H

Trouvé : 42.65 5.25

Calculé : 42.58 4.95

- Composé **54**

Synthétisé selon le mode opératoire décrit par R. M. Renner, G. R. Burns¹⁰³



Une solution de 3,84 g (26,3 mmol) de 4,5-diméthyl-2-oxo-1,3-dithiole et de 9,25 g (47,6 mmol) de N-bromosuccinimide (recristallisé dans l'eau) dans 160 mL de CCl₄ est portée à reflux pendant 4h sous irradiation UV (lampe 175W). L'ensemble est ensuite refroidi à 0°C afin de précipiter le composé dibromé et le succinimide. Après purification sur colonne de gel de silice, éluant = DCM, le produit est recristallisé dans un mélange DCM/éther de pétrole pour fournir 4.76 g de cristaux blancs. Rdt = 60%.

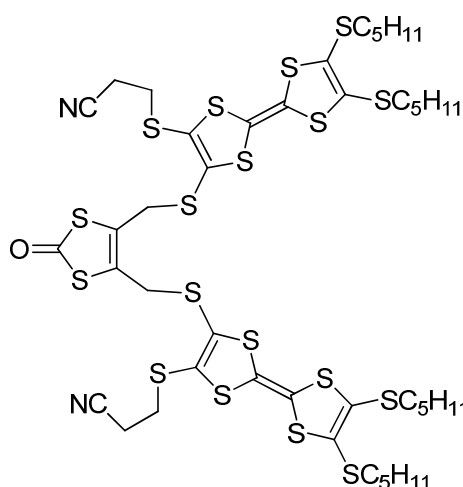
T_f = 155°C (litt 156°C¹¹⁶)

Formule brute : C₅H₄S₂OBr₂; M = 304 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 4.39 (s, 4H, CH₂)

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 187.4 (C=O), 130.0 (C=C), 21.5 (CH₂).

- Composé **55**



347,4 mg (0.6 mmol) de composé TTF **50** dissous dans 30 mL de DMF (HPLC) dégazé sont placés sous atmosphère d'azote. 186 mg de CsOH.H₂O (1.1 mmol) dissous dans 0,8 mL de méthanol anhydre dégazé sont ajoutés au milieu à 0°C. Après retour à température ambiante, le mélange est agité 1 h supplémentaire. A -10°C, 91,2 mg de composé **54** (0.3 mmol) dilué dans 5 mL de THF anhydre dégazé sont ajoutés goutte à goutte au milieu. De retour à température ambiante, le milieu est de nouveau agité pendant 1 h sous azote. Après addition de 10 mL d'eau, un précipité se forme. Après filtration, le résidu est repris par de

¹¹⁶ C. Durand, *Thèse de Doctorat, Universités d'Angers et Odense, 1998.*

DCM et purifié sur colonne de gel de silice, éluant = DCM puis AcOEt, pour donner 89,8 mg d'une huile orange/marron. Rdt = 25 %

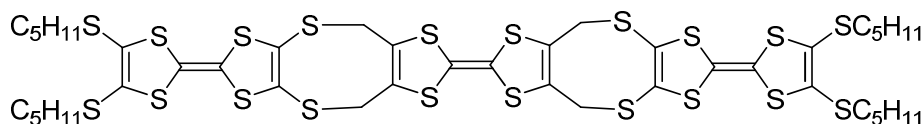
Formule brute : $C_{43}H_{56}N_2OS_{18}$; M= 1191.94 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 0.92 (t, 12H, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.39 (m, 16H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.66 (quintuplet, 8H, J = 7.2 Hz, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.72 (t, 4H, J = 6.9 Hz, SCH₂CH₂CN), 2.85 (t, 8H, J = 6.9 Hz, S-CH₂-CH₂-CH₂-), 3.08 (t, 4H, J = 7.2 Hz, SCH₂CH₂CN), 3.96 (s, 4H, CH₂S).

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 189.1 (C=O), 131.1 (C=C), 128.8 et 128.0 (C^{IV}), 117.4 (CN), 36.5 (S-CH₂-CH₂-CN), 36.4 (S-CH₂-CH₂-CN), 33.3 (SCH₂), 31.5 (CH₂), 30.7 (CH₂), 29.5 (SCH₂), 19.0 (CH₂), 14.1 (CH₃).

SM (Maldi-TOF) : 1191.8 (M⁺)

- Composé **43**



A une solution de 116 mg de TTF **50** (0.2 mmol) dans 20 mL de DMF (HPLC) dégazé sont ajoutés 63 mg de CsOH.H₂O dissous dans 1 mL de méthanol anhydre (0.44 mmol) à 0°C. Après 1h d'agitation à température ambiante la solution est devenue noire. 57,6 mg de TTF-tétrabromé **52** dans 5 mL de THF anhydre dégazé (0.5 éq) sont alors ajoutés. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante sous bullage d'azote (la solution s'éclaircit et devient orange). Après évaporation des solvants, le résidu est repris par du dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois par de l'eau salée et trois fois par de l'eau, puis séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le produit brut est chromatographié sur gel de silice, éluant = dichlorométhane. 36 mg d'un solide orange sont alors obtenus. Rdt = 15 %.

T_f = 95°C

Formule brute : $C_{42}H_{52}S_{20}$; M= 1198.16 g/mol

RMN-¹H (CDCl₃) : δ = 0.91 (t, 12H, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.4 (m, 16H, CH₂-CH₂), 1.58 (m, 8H, CH₂), 2.83 (m, 8H, CH₂S), Rq : les protons des SCH₂ d'accroche sont éclatés entre 3 et 4 ppm

RMN-¹³C (CDCl₃) : δ = 36.42 (S-CH₂-CH₂-), 30.70 (S-CH₂), 29.45 (-CH₂-), 22.31 (-CH₂-), 22.25 (-CH₂-), 14.03 (CH₂-CH₃). Rq : les carbones du cœur TTF n'ont pas été clairement observés.

SM (Maldi-TOF) : 1197.2 (M⁺)

Liste des références

1. Fischer, E., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
2. Lehn, J.-M., Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. *Pure and Applied Chemistry* **1978**, *27*, 871.
3. Lehn, J.-M., La chimie supramoléculaire: concepts et perspectives *De Boeck Université* **1970**.
4. Cram, D. J.; Lehn, J. M., *Science* **1978**, *50*, 871.
5. (a) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P., Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles. *Tetrahedron Letters* **1969**, *10* (34), 2885-2888; (b) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P.; Blanzat, J., Cryptates--X : Synthèses et propriétés physiques de systèmes diaza-polyoxa-macrobicycliques. *Tetrahedron* **1973**, *29* (11), 1629-1645.
6. (a) Pedersen, C. J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (26), 7017-7036; (b) Pedersen, C. J., The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (8), 1021-1027.
7. Cram, D. J., Preorganization—From Solvents to Spherands. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25* (12), 1039-1057.
8. *Tetrahedron- Numéro hors-série* **2007**, *63* (44), 10715-10851.
9. Kunsági-Máté, S.; Nagy, G.; Kollár, L., Investigation of the interaction of calixarene (host) and neutral benzotrifluoride (guest): Comparison of luminescence characteristics of calixarenes with results of model calculations relating to complex formation. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *76* (1-3), 545-550.
10. Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (1), 89-112.
11. Durmaz, M.; Yilmaz, M.; Sirit, A., Synthesis of chiral calix[4]arenes bearing aminonaphthol moieties and their use in the enantiomeric recognition of carboxylic acids. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9* (2), 571-580.
12. Wagner, B. D.; MacDonald, P. J.; Wagner, M.; Thomas, A. B., A Visual Demonstration of Supramolecular Chemistry: Observable Fluorescence Enhancement upon Guest-Host Inclusion. *Journal of Chemical Education* **2000**, *77* (2), 178.
13. Hunt, R. A. R.; Otto, S., Dynamic combinatorial libraries: new opportunities in systems chemistry. *Chemical Communications* **2011**, *47* (3), 847-858.
14. (a) Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y., Cucurbituril. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (24), 7367-7368; (b) Mock, W. L.; Shih, N. Y., Structure and selectivity in host-guest complexes of cucurbituril. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51* (23), 4440-4446; (c) Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L., The Cucurbit[n]uril Family. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (31), 4844-4870.
15. Wagner, B. D.; Fitzpatrick, S. J.; Gill, M. A.; MacRae, A. I.; Stojanovic, N., A fluorescent host-guest complex of cucurbituril in solution: a molecular Jack O'Lantern. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, *79* (7), 1101-1104.
16. Huang, W.-H.; Zavalij, P. Y.; Isaacs, L., Chiral Recognition inside a Chiral Cucurbituril. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (39), 7425-7427.
17. Ong, W.; Kaifer, A. E., Molecular Encapsulation by Cucurbit[7]uril of the Apical 4,4'-Bipyridinium Residue in Newkome-Type Dendrimers. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (19), 2164-2167.
18. Jeon, W. S.; Moon, K.; Park, S. H.; Chun, H.; Ko, Y. H.; Lee, J. Y.; Lee, E. S.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Rekharsky, M. V.; Sindelar, V.; Sobransingh, D.; Inoue, Y.; Kaifer, A. E.; Kim, K., Complexation of Ferrocene Derivatives by the Cucurbit[7]uril Host: A Comparative Study of the Cucurbituril and Cyclodextrin Host Families. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (37), 12984-12989.
19. Castro, R.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Casado, C. M.; Morán, M.; Kaifer, A. E., Multisite Inclusion Complexation of Redox Active Dendrimer Guests. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (24), 5760-5761.

20. Zhang, M.; Zhu, K.; Huang, F., Improved complexation of paraquat derivatives by the formation of crown ether-based cryptands. *Chemical Communications* **2010**, 46 (43), 8131-8141.
21. Hayashida, O.; Uchiyama, M., Multivalent Macrocyclic Hosts: Histone Surface Recognition, Guest Binding, and Delivery by Cyclophane-Based Resorcinarene Oligomers. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, 72 (2), 610-616.
22. Ajami, D.; Rebek, J., Multicomponent, Hydrogen-Bonded Cylindrical Capsules. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74 (17), 6584-6591.
23. Tseng, H.-R.; Vignon, S. A.; Stoddart, J. F., Toward Chemically Controlled Nanoscale Molecular Machinery. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (13), 1491-1495.
24. Mateo-Alonso, A.; Fioravanti, G.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Jagesar, D. C.; Brouwer, A. M.; Prato, M., Reverse Shuttling in a Fullerene-Stoppered Rotaxane. *Organic Letters* **2006**, 8 (22), 5173-5176.
25. Leblond, J.; Petitjean, A., Molecular Tweezers: Concepts and Applications. *ChemPhysChem* **2011**, 12 (6), 1043-1051.
26. Hardouin-Lerouge, M.; Hudhomme, P.; Sallé, M., Molecular clips and tweezers hosting neutral guests. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (1), 30-43.
27. Chen, C. W.; Whitlock, H. W., Molecular tweezers: a simple model of bifunctional intercalation. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100 (15), 4921-4922.
28. (a) Zimmerman, S. C.; VanZyl, C. M.; Hamilton, G. S., Rigid molecular tweezers: preorganized hosts for electron donor-acceptor complexation in organic solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (4), 1373-1381; (b) Zimmerman, S. C.; VanZyl, C. M., Rigid molecular tweezers: synthesis, characterization, and complexation chemistry of a diacridine. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (25), 7894-7896; (c) Zimmerman, S. C.; Mrksich, M.; Baloga, M., Highly efficient complexation of a .pi.-acceptor by a molecular tweezer containing two .pi.-donors: the role of preorganization. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (22), 8528-8530.
29. Klärner, F.-G.; Kahlert, B., Molecular Tweezers and Clips as Synthetic Receptors. Molecular Recognition and Dynamics in Receptor-Substrate Complexes. *Accounts of Chemical Research* **2003**, 36 (12), 919-932.
30. Klärner, F.-G.; Kahlert, B.; Boese, R.; Bläser, D.; Juris, A.; Marchioni, F., Synthesis and Supramolecular Properties of Molecular Clips with Anthracene Sidewalls. *Chemistry – A European Journal* **2005**, 11 (11), 3363-3374.
31. Klärner, F.-G.; Burkert, U.; Kamieth, M.; Boese, R.; Benet-Buchholz, J., Molecular Tweezers as Synthetic Receptors: Molecular Recognition of Electron-Deficient Aromatic and Aliphatic Substrates. *Chemistry – A European Journal* **1999**, 5 (6), 1700-1707.
32. Han, T.; Chen, C.-F., A Triptycene-Based Bis(crown ether) Host: Complexation with Both Paraquat Derivatives and Dibenzylammonium Salts. *Organic Letters* **2006**, 8 (6), 1069-1072.
33. Cao, J.; Jiang, Y.; Zhao, J.-M.; Chen, C.-F., A pentiptycene-based bis(crown ether) host: synthesis and its complexation with cyclobis(paraquat-p-phenylene). *Chemical Communications* **2009**, (15), 1987-1989.
34. Kagan, J.; Chen, S.-Y.; Agdeppa, D. A.; Watson, W. H.; Zabel, V., The synthesis of 1,2,5,6-dibenzo-9-oxa-[3.3.1]-bicyclonona-2,6-diene, a novel reaction of phenylacetaldehyde in fluorosulfonic acid. *Tetrahedron Letters* **1977**, 18 (51), 4469-4470.
35. (a) Harmata, M.; Barnes, C. L., Molecular clefts. 3. The crystal structure of a chiral molecular tweezer and its guest. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112 (14), 5655-5657; (b) Harmata, M., Chiral Molecular Tweezers†. *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37 (11), 862-873.
36. Kurebayashi, H.; Sakaguchi, M.; Okajima, T.; Haino, T.; Usui, S.; Fukazawa, Y., Molecular tweezers based on dioxo[2.2]orthocyclophane skeleton. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40 (30), 5545-5548.
37. Havlík, M.; Král, V.; Kaplánek, R.; Dolenský, B., One-Pot Reaction as an Efficient Method for Rigid Molecular Tweezers. *Organic Letters* **2008**, 10 (21), 4767-4769.

38. Turner, J. J.; Harding, M. M., Synthesis and Properties of Chiral Molecular Clefts Related to Troger's Base. *Supramolecular Chemistry* **2005**, *17*, 369-375.
39. Sygula, A.; Fronczek, F. R.; Sygula, R.; Rabideau, P. W.; Olmstead, M. M., A Double Concave Hydrocarbon Buckycatcher. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (13), 3842-3843.
40. Kawase, T.; Darabi, H. R.; Oda, M., Cyclic [6]- and [8]Paraphenylacetylenes. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35* (22), 2664-2666.
41. Legouin, B. a.; Uriac, P.; Tomasi, S.; Toupet, L. c.; Bondon, A.; van de Weghe, P., Novel Chiral Molecular Tweezer from (+)-Usnic Acid†. *Organic Letters* **2009**, *11* (3), 745-748.
42. Colquhoun, H. M.; Zhu, Z.; Williams, D. J., Extreme Complementarity in a Macrocyclic-Tweezer Complex. *Organic Letters* **2003**, *5* (23), 4353-4356.
43. Petitjean, A.; Khoury, R. G.; Kyrtsakas, N.; Lehn, J.-M., Dynamic Devices. Shape Switching and Substrate Binding in Ion-Controlled Nanomechanical Molecular Tweezers. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (21), 6637-6647.
44. Lehn, J.-M., From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (2), 151-160.
45. (a) Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D., Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives: key building-blocks for switchable processes. *Chemical Communications* **2009**, (17), 2245-2269; (b) Segura, J. L.; Martín, N., New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (8), 1372-1409; (c) *Chemical Reviews - Numéro spécial* **2004**, *104*.
46. Cheng, P.-N.; Chiang, P.-T.; Chiu, S.-H., A switchable macrocycle-clip complex that functions as a NOR logic gate. *Chemical Communications* **2005**, (10), 1285-1287.
47. Chiang, P.-T.; Cheng, P.-N.; Lin, C.-F.; Liu, Y.-H.; Lai, C.-C.; Peng, S.-M.; Chiu, S.-H., A Macrocyclic/Molecular-Clip Complex that Functions as a Quadruply Controllable Molecular Switch. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (3), 865-876.
48. Cheng, K.-W.; Lai, C.-C.; Chiang, P.-T.; Chiu, S.-H., Reading the operation of an acid/base-controllable molecular switch by naked eye. *Chemical Communications* **2006**, (27), 2854-2856.
49. Poulsen, T.; Nielsen, K. A.; Bond, A. D.; Jeppesen, J. O., Bis(tetrathiafulvalene)-Calix[2]pyrrole[2]-thiophene and Its Complexation with TCNQ. *Organic Letters* **2007**, *9* (26), 5485-5488.
50. (a) Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Jeppesen, J. O.; Lynch, V. M.; Becher, J.; Sessler, J. L., Tetra-TTF Calix[4]pyrrole: A Rationally Designed Receptor for Electron-Deficient Neutral Guests. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (50), 16296-16297; (b) Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Sarova, G. H.; Petersen, B. M.; Bond, A. D.; Becher, J.; Jensen, F.; Guldi, D. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O., Supramolecular Receptor Design: Anion-Triggered Binding of C60. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (41), 6848-6853.
51. Azov, V. A.; Gómez, R.; Stelten, J., Synthesis of electrochemically responsive TTF-based molecular tweezers: evidence of tight intramolecular TTF pairing in solution. *Tetrahedron* **2008**, *64* (8), 1909-1917.
52. (a) Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Fernández, G.; Martín, N., exTTF as a Building Block for Fullerene Receptors. Unexpected Solvent-Dependent Positive Homotropic Cooperativity. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (22), 7172-7173; (b) Perez, E. M.; Martin, N., Curves ahead: molecular receptors for fullerenes based on concave-convex complementarity. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (8), 1512-1519.
53. Thordarson, P., Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (3), 1305-1323.
54. Kurata, H.; Nakaminami, H.; Matsumoto, K.; Kawase, T.; Oda, M., Synthesis of novel cage molecules bicapped with tris(2-thienyl)methanes. *Chemical Communications* **2001**, (6), 529-530.
55. Nielsen, M. B.; Lomholt, C.; Becher, J., Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry II. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29* (3), 153-164.
56. Vogel, P.; Florey, A., Tétraméthylidène-2, 3, 5, 6-oxa-7-bicyclo[2.2.1]heptane. (Communication préliminaire). *Helvetica Chimica Acta* **1974**, *57* (1), 200-204.

57. (a) Tamariz, J.; Vogel, P., A doubly-convergent and regioselective synthesis of (\pm)-daunomycinone. *Tetrahedron* **1984**, *40* (22), 4549-4560; (b) Tamariz, J.; Schwager, L.; Stibbard, J. H. A.; Vogel, P., Control of the diels-alder addition regioselectivity by remote substituents. Synthesis of anthracycline precursors. *Tetrahedron Letters* **1983**, *24* (14), 1497-1500.
58. Bessièrè, Y.; Vogel, P., Synthesis of (\pm)-4-Demethoxydaunomycinone by Double Diels-Alder Additions to 2, 3, 5, 6-Tetramethylidene-7-oxanorbornane. *Helvetica Chimica Acta* **1980**, *63* (1), 232-243.
59. Ashton, P. R.; Brown, G. R.; Isaacs, N. S.; Giuffrida, D.; Kohnke, F. H.; Mathias, J. P.; Slawin, A. M. Z.; Smith, D. R.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J., Molecular LEGO. 1. Substrate-directed synthesis via stereoregular Diels-Alder oligomerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (16), 6330-6353.
60. Pinkerton, A. A.; Schwarzenbach, D.; Stibbard, J. H. A.; Carrupt, P. A.; Vogel, P., Nonplanarity of π systems in 5,6-bis(methylene)-7-oxanorborn-2-ene. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (8), 2095-2096.
61. Thomas, A. D.; Miller, L. L., Repetitive Diels-Alder reactions for the growth of linear polyacenequinoid derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51* (22), 4160-4169.
62. Baffreau, J.; Dumur, F.; Hudhomme, P., New Versatile Building Block for the Construction of Tetrathiafulvalene-Based Donor-Acceptor Systems. *Organic Letters* **2006**, *8* (7), 1307-1310.
63. Florey, A., Thèse University de Lausanne. *Thèse de Doctorat de l'Université de Lausanne* **1979**.
64. Mahaim, C.; Carrupt, P.-A.; Hagenbuch, J.-P.; Florey, A.; Vogel, P., An Efficient Synthesis of 2,3,5,6-Tetramethylidene-7-oxanorbornane. *Helvetica Chimica Acta* **1980**, *63* (5), 1149-1157.
65. Dumur, F.; Gautier, N.; Gallego-Planas, N.; Şahin, Y.; Levillain, E.; Mercier, N.; Hudhomme, P.; Masino, M.; Girlando, A.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C., Novel Fused D-A Dyad and A-D-A Triad Incorporating Tetrathiafulvalene and p-Benzoquinone. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (6), 2164-2177.
66. Blanchard, P., Hydroxyméthyl-tetrathiafulvalènes: vers un nouveau contrôle de l'organisation structurale des métaux organiques correspondants par liaison hydrogène. *Thèse de Doctorat, Universités de Nantes et Angers* **1994**.
67. Dumur, F.; Guégano, X.; Gautier, N.; Liu, S.-X.; Neels, A.; Decurtins, S.; Hudhomme, P., Approaches to Fused Tetrathiafulvalene/Tetracyanoquinodimethane Systems. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009* (36), 6341-6354.
68. Sijbesma, R. P.; Wijmenga, S. S.; Nolte, R. J. M., A molecular clip that binds aromatic guests by an induced-fit mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (25), 9807-9813.
69. Niele, F. G. M.; Nolte, R. J. M., Palladium(II) cage compounds based on diphenylglycoluril. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (1), 172-177.
70. Sijbesma, R. P.; Kentgens, A. P. M.; Lutz, E. T. G.; van der Maas, J. H.; Nolte, R. J. M., Binding features of molecular clips derived from diphenylglycoluril. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (20), 8999-9005.
71. (a) Reek, J. N. H.; Elemans, J. A. A. W.; Nolte, R. J. M., Synthesis, Conformational Analysis, and Binding Properties of Molecular Clips with Two Different Side Walls. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (7), 2234-2243; (b) Polavarapu, P.; Melander, H.; Langer, V.; Gogoll, A.; Grennberg, H., Modulation and binding properties of extended glycoluril molecular clips. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32* (4), 643-651.
72. She, N.; Gao, M.; Cao, L.; Wu, A.; Isaacs, L., Sensor for Nitrophenol Based on a Fluorescent Molecular Clip. *Organic Letters* **2009**, *11* (12), 2603-2606.
73. Chiang, P.-T.; Chen, N.-C.; Lai, C.-C.; Chiu, S.-H., Direct Observation of Mixed-Valence and Radical Cation Dimer States of Tetrathiafulvalene in Solution at Room Temperature: Association and Dissociation of Molecular Clip Dimers Under Oxidative Control. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (21), 6546-6552.

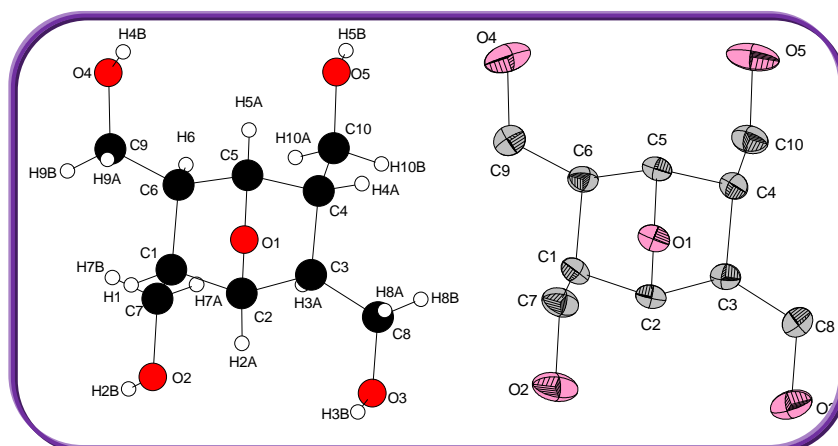
74. (a) Butler, A. R.; Hussain, I., Mechanistic studies in the chemistry of urea. Part 8. Reactions of urea, 1-methylurea, and 1,3-dimethylurea with some acylouins and butane-2,3-dione (diacetyl) in acid solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1981**, (2), 310-316; (b) Sijbesma, R. P.; Bosnian, W. P.; Nolte, R. J. M., Structurally related hosts with remarkably different binding features. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (13), 885-886.
75. Corey, E. J.; Kim, C. U., New and highly effective method for the oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94 (21), 7586-7587.
76. Corey, E. J.; Ishiguro, M., Total synthesis of (\pm)-2-isocyanopupukeanane. *Tetrahedron Letters* **1979**, 20 (30), 2745-2748.
77. Rowland, R. S.; Taylor, R., Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (18), 7384-7391.
78. Moser, R. E.; Cassidy, H. G., Electron-Transfer Polymers. XXV. On "Hydrophobic Bonding." The Effect of Solvent on Quinhydrone. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87 (15), 3463-3467.
79. Foster, R., Organic Charge-transfer Complexes. *Academic Press Inc* **1969**.
80. D'Souza, F.; Deviprasad, G. R., Studies on Porphyrin-Quinhydrone Complexes: Molecular Recognition of Quinone and Hydroquinone in Solution. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66 (13), 4601-4609.
81. Makrlík, E.; Toman, P.; Vaňura, P., Extraction and DFT study on the complexation of the cesium cation with dibenzo-21-crown-7. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, 289 (3), 667-670.
82. Kříž, J.; Dybal, J. i.; Makrlík, E.; Vaňura, P.; Moyer, B. A., Interaction of Cesium Ions with Calix[4]arene-bis(t-octylbenzo-18-crown-6): NMR and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115 (23), 7578-7587.
83. Huang, G.; Zhang, D.; Zhang, G.; Zhu, D., A 2,2'-Bipyridyl-Bridged Tetrathiafulvalene-quinone Dyad: Intramolecular Electron-Transfer Promoted by Metal Ions. *Chinese Journal of Chemistry* **2010**, 28 (9), 1743-1750.
84. (a) Cava, M. P.; Napier, D. R., Condensed Cyclobutane Aromatic Systems. IV. Benzocyclobutene and 1-Bromobenzocyclobutene. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (9), 2255-2257; (b) Cava, M. P.; Deana, A. A.; Muth, K., Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. VIII. The Mechanism of Formation of 1,2-Dibromobenzocyclobutene; A New Diels-Alder Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81 (24), 6458-6460.
85. Canevet, D.; Pérez, E. M.; Martín, N., Wraparound Hosts for Fullerenes: Tailored Macrocycles and Cages. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201101297.
86. Andersson, T.; Sundahl, M.; Westman, G.; Wennerström, O., Host-guest chemistry of fullerenes; a water-soluble complex between C70 and [γ]-cyclodextrin. *Tetrahedron Letters* **1994**, 35 (38), 7103-7106.
87. Suzuki, T.; Nakashima, K.; Shinkai, S., Very Convenient and Efficient Purification Method for Fullerene (C60) with 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-tert-butylcalix[8]arene-49,50,51,52,53,54,55,56-octol. *Chemistry Letters* **1994**, 699.
88. Balandier, J.-Y.; Chas, M.; Dron, P. I.; Goeb, S. b.; Canevet, D.; Belyasmine, A.; Allain, M.; Sallé, M., N-Aryl Pyrrolo-tetrathiafulvalene Based Ligands: Synthesis and Metal Coordination. *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75 (5), 1589-1599.
89. Talukdar, S.; Pradhan, P.; Banerji, A., Electron Donor-Acceptor Interactions of C60 with n-and π -Donors: A Rational Approach Towards its Solubility. *Fullerene Science and Technology* **1997**, 5 (3), 547-557.
90. Kawase, T.; Tanaka, K.; Fujiwara, N.; Darabi, H. R.; Oda, M., Complexation of a Carbon Nanoring with Fullerenes. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (14), 1624-1628.

91. Grimm, B.; Santos, J.; Illescas, B. M.; Muñoz, A.; Guldi, D. M.; Martín, N., A New exTTF-Crown Ether Platform To Associate Fullerenes: Cooperative $n-\pi$ and $\pi-\pi$ Effects. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (49), 17387-17389.
92. Le, T. H.; Nafady, A.; Qu, X.; Martin, L. L.; Bond, A. M., Detailed Electrochemical Analysis of the Redox Chemistry of Tetrafluorotetracyanoquinodimethane TCNQF₄, the Radical Anion [TCNQF₄]^{•-}, and the Dianion [TCNQF₄]²⁻ in the Presence of Trifluoroacetic Acid. *Analytical Chemistry* **2011**, *83* (17), 6731-6737.
93. Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F., Synthetic Molecular Motors and Mechanical Machines. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (1-2), 72-191.
94. (a) Delogu, G.; Fabbri, D.; Dettori, M. A.; Sallé, M.; Le Derf, F.; Blesa, M.-J.; Allain, M., Electroactive C₂ Symmetry Receptors Based on the Biphenyl Scaffold and Tetrathiafulvalene Units. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (24), 9096-9103; (b) Takimiya, K.; Thorup, N.; Becher, J., A Flexible Cyclophane: Design, Synthesis, and Structure of a Multibridged Tris-tetrathiafulvalene (TTF) Macrocyclic. *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6* (11), 1947-1954.
95. Skibinski, M.; Gómez, R.; Lork, E.; Azov, V. A., Redox responsive molecular tweezers with tetrathiafulvalene units: synthesis, electrochemistry, and binding properties. *Tetrahedron* **2009**, *65* (50), 10348-10354.
96. Iwamoto, H.; Hidaka, Y.; Fukazawa, Y., Conformational control of molecular tweezers containing a disulfide bond by redox reactions. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (2), 277-280.
97. Holec, J.; Rybáček, J.; Buděšínský, M.; Pospíšil, L.; Holý, P., Electron-rich ligands with multiple tetrathiafulvalene arms. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2011**, *142* (8), 821-826.
98. (a) Svenstrup, N.; Rasmussen, K. M.; Hansen, T. K.; Becher, J., The Chemistry of TTFTT; 1: New Efficient Synthesis and Reactions of Tetrathiafulvalene-2,3,6,7-tetrathiolate (TTFTT): An Important Building Block in TTF-Syntheses. *Synthesis* **1994**, (08), 809-812; (b) Jeppesen, J. O.; Takimiya, K.; Thorup, N.; Becher, J., A Novel Tetrathiafulvalene Building Block. *Synthesis* **1999**, (05), 803-810; (c) Simonsen, K. B.; Becher, J., Tetrathiafulvalene Thiolates: Important Synthetic Building Blocks for Macrocyclic and Supramolecular Chemistry. *Synlett* **1997**, (11), 1211-1220.
99. Simonsen, K. B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mørk, P.; Kristensen, G. J.; Becher, J., Sequential Functionalisation of Bis-Protected Tetrathiafulvalene-dithiolates. *Synthesis* **1996**, (03), 407-418.
100. Lau, J.; Simonsen, O.; Becher, J., Oligomeric Tetrathiafulvalenes: Stable Caesium Tetrathiafulvalene- and 1,3-Dithiole-2-thionethiolates as Intermediates in the Synthesis of Pentakis(tetrathiafulvalenes). *Synthesis* **1995**, *1995* (05), 521-526.
101. Hudhomme, P.; Liu, S. G.; Kreher, D.; Cariou, M.; Gorgues, A., New versatile building blocks in tetrathiafulvalene (TTF) chemistry: 2,3-bis(bromomethyl) and tetrakis(bromomethyl)TTFs. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40* (15), 2927-2930.
102. Fox, M. A.; Pan, H.-I., Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Tetrakis(alkoxymethyl)tetrathiafulvalenes. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59* (22), 6519-6527.
103. Renner, R. M.; Burns, G. R., 4,5-Bis(methylene)-1,3-dithiole-2-ones from brominated 4,5-dimethyl-1,3-dithiole-2-ones: Precursors for tetramethylene-tetrathiafulvalenes. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35* (2), 269-272.
104. Isla, H.; Gallego, M. a.; Pérez, E. M.; Viruela, R.; Ortí, E.; Martín, N., A Bis-exTTF Macrocyclic Receptor That Associates C₆₀ with Micromolar Affinity. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (6), 1772-1773.
105. Chesneau, B.; Hardouin-Lerouge, M.; Hudhomme, P. t., A Fused Donor-Acceptor System Based on an Extended Tetrathiafulvalene and a Ruthenium Complex of Dipyridoquinoxaline. *Organic Letters* **2010**, *12* (21), 4868-4871.
106. Sessler, J. L.; Gross, D. E.; Cho, W.-S.; Lynch, V. M.; Schmidtchen, F. P.; Bates, G. W.; Light, M. E.; Gale, P. A., Calix[4]pyrrole as a Chloride Anion Receptor: Solvent and Counteraction Effects. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (37), 12281-12288.

107. Easton, D. B. L., D., *Chemical Communications* **1965**, 22, 585.
108. Butler, A. R.; Leitch, E., Mechanistic studies in the chemistry of urea. Part 4. Reactions of urea, 1-methylurea, and 1,3-dimethylurea with benzil in acid solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1980**, (1), 103-105.
109. Sijbesma, R. P.; Nolte, R. J. M., Synthesis of concave receptors derived from diphenylglycoluril. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1993**, 112 (12), 643-647.
110. Hu, S.-L.; She, N.-F.; Yin, G.-D.; Guo, H.-Z.; Wu, A.-X.; Yang, C.-L., Synthesis, structural characterization, and fluorescent chemosensory properties of novel molecular clips based on diethoxycarbonyl glycoluril. *Tetrahedron Letters* **2007**, 48 (9), 1591-1594.
111. Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K., An Improved Large-Scale (90 g) Synthesis of Bis(tetraethylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiol)zincate: Synthesis and X-ray Crystal Structures of Bicyclic and Tricyclic 1,4-Dithiocines Derived from 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT). *Synthesis* **1998**, 11 (11), 1615,1618.
112. Hoyer, E. K., R; Siesler H.J.; Steimecke, G, 1,3-dithiole-2-thion-4,5-dithiolat aus Schwefelkohlenstoff und Alkalimetall. *Phosphorus and Sulfur* **1979**, 7, 49.
113. Leriche, P.; Giffard, M.; Riou, A.; Majani, J.-P.; Cousseau, J.; Jubault, M.; Gorgues, A.; Becher, J., Bis(trisubstituted tetrathiafulvalenyl) disulfides: Disulfide-bridged TTF dimers. *Tetrahedron Letters* **1996**, 37 (29), 5115-5118.
114. Le Derf, F., Macrocyclus complexants électrochimiquement commandables incorporant l'unité tétrathiafulvalène. *Thèse de Doctorat, Université d'Angers* **1998**.
115. Simonsen, K.; Becher, J., tetrathiafulvalene thiolates: important synthetic building blocks for macrocyclic and supramolecular chemistry. *Synlett* **1997**, 1211.
116. Durand, C., Nouveaux développements dans la chimie des tétrathiafulvalènes (TTF): des isomères de position BEDT-TTF et EDT-TTF aux oligo-TTF. *Thèse de Doctorat, Universités d'Angers et Odense* **1998**.

Annexe Cristallographique :

Composé tétraalcool 7 :



Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ O ₅
Formula weight	218.24
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a
Unit cell dimensions	a = 9.9785(7) Å α = 90° b = 13.8566(7) Å β = 90° c = 15.373(2) Å γ = 90°
Volume	2125.6(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.364 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.109 mm ⁻¹
F(000)	944
Crystal size	0.55 x 0.17 x 0.13 mm
θ range for data collection	3.65 to 30.01°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	21134 / 3047 [R(int) = 0.0482]
Completeness to θ = 30.01	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.986 and 0.888
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3047 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1015 [1745 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1190, wR2 = 0.1287
Largest diff. peak and hole	0.322 and -0.251 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters :

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.81710(19)	0.31992(12)	0.02571(12)	0.0232(4)
C(2)	0.75041(18)	0.29150(12)	0.11189(12)	0.0218(4)
C(3)	0.83841(19)	0.31504(12)	0.19120(12)	0.0236(4)
C(4)	0.81907(18)	0.42636(12)	0.19966(11)	0.0230(4)
C(5)	0.73720(18)	0.44789(12)	0.11743(11)	0.0219(4)
C(6)	0.8172(2)	0.43190(12)	0.03302(12)	0.0239(4)
C(7)	0.9526(2)	0.27803(14)	0.00500(15)	0.0317(5)
C(8)	0.7952(2)	0.26174(14)	0.27279(13)	0.0330(5)
C(9)	0.7556(2)	0.47937(14)	-0.04668(13)	0.0341(5)
C(10)	0.9490(2)	0.48009(13)	0.21265(15)	0.0315(4)
O(1)	0.64578(12)	0.36516(8)	0.11777(8)	0.0232(3)
O(2)	0.94284(16)	0.17503(10)	0.00087(11)	0.0410(4)
O(3)	0.82264(18)	0.16053(11)	0.26618(11)	0.0406(4)
O(4)	0.78540(19)	0.57945(11)	-0.05120(12)	0.0472(4)
O(5)	0.92143(17)	0.58132(10)	0.21560(12)	0.0477(5)
H(1)	0.7580(19)	0.3003(12)	-0.0198(12)	0.018(5)
H(2A)	0.7105(17)	0.2265(13)	0.1141(11)	0.018(4)
H(2B)	1.007(3)	0.157(2)	-0.0297(18)	0.071(9)
H(3A)	0.930(2)	0.2998(13)	0.1782(12)	0.026(5)
H(3B)	0.757(3)	0.137(2)	0.2515(19)	0.065(10)
H(4A)	0.759(2)	0.4384(13)	0.2529(13)	0.025(5)
H(4B)	0.718(3)	0.6089(19)	-0.0316(17)	0.055(8)
H(5A)	0.6868(18)	0.5089(13)	0.1203(12)	0.019(5)
H(5B)	0.990(3)	0.608(2)	0.2243(18)	0.064(9)
H(6)	0.904(2)	0.4566(13)	0.0386(11)	0.021(5)
H(7A)	1.021(2)	0.2959(15)	0.0492(14)	0.041(6)
H(7B)	0.984(2)	0.3042(15)	-0.0498(15)	0.040(6)
H(8A)	0.696(2)	0.2727(14)	0.2839(13)	0.033(6)
H(8B)	0.848(2)	0.2848(15)	0.3218(15)	0.040(6)
H(9A)	0.657(2)	0.4680(14)	-0.0467(13)	0.033(6)
H(9B)	0.794(2)	0.4487(16)	-0.0986(16)	0.046(7)
H(10A)	1.010(2)	0.4657(13)	0.1651(13)	0.028(5)
H(10B)	0.991(2)	0.4591(16)	0.2682(16)	0.049(7)

Anisotropic displacement :

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0240(10)	0.0209(8)	0.0246(9)	-0.0062(7)	0.0016(7)	-0.0020(7)
C(2)	0.0209(9)	0.0166(8)	0.0280(9)	-0.0025(7)	0.0010(7)	0.0002(7)
C(3)	0.0230(10)	0.0198(8)	0.0280(9)	-0.0009(7)	-0.0013(7)	0.0009(7)
C(4)	0.0231(10)	0.0213(8)	0.0246(9)	-0.0025(7)	-0.0015(7)	0.0004(7)
C(5)	0.0220(9)	0.0169(8)	0.0269(9)	-0.0035(7)	-0.0012(7)	0.0004(7)
C(6)	0.0239(10)	0.0199(8)	0.0279(9)	-0.0010(7)	0.0025(7)	-0.0028(7)
C(7)	0.0294(11)	0.0258(9)	0.0398(12)	-0.0061(9)	0.0107(9)	-0.0005(8)
C(8)	0.0441(13)	0.0266(10)	0.0283(10)	0.0040(8)	-0.0024(9)	0.0031(9)
C(9)	0.0444(14)	0.0277(10)	0.0303(11)	0.0027(8)	0.0019(10)	-0.0023(9)
C(10)	0.0288(11)	0.0239(9)	0.0417(12)	-0.0049(9)	-0.0082(9)	-0.0003(8)
O(1)	0.0176(6)	0.0217(6)	0.0304(7)	-0.0040(5)	0.0002(5)	-0.0002(5)
O(2)	0.0364(9)	0.0247(7)	0.0620(11)	-0.0076(7)	0.0162(8)	0.0043(6)
O(3)	0.0428(10)	0.0259(7)	0.0531(10)	0.0101(7)	-0.0053(8)	0.0040(7)
O(4)	0.0504(11)	0.0277(8)	0.0634(11)	0.0140(7)	0.0083(9)	0.0001(7)
O(5)	0.0342(9)	0.0227(7)	0.0863(13)	-0.0096(8)	-0.0084(9)	-0.0047(6)

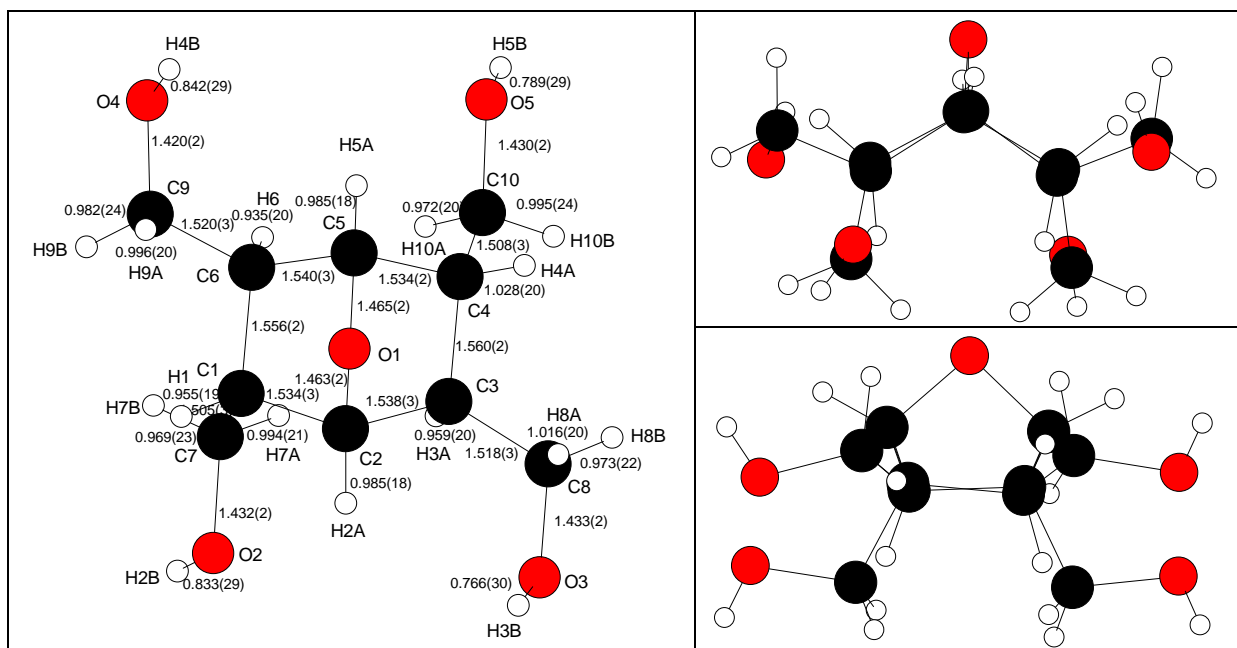
Bond lengths [Å]:

C(1)-C(7)	1.505(3)
C(1)-C(2)	1.534(2)
C(1)-C(6)	1.556(2)
C(1)-H(1)	0.955(19)
C(2)-O(1)	1.463(2)
C(2)-C(3)	1.538(3)
C(2)-H(2A)	0.986(17)
C(3)-C(8)	1.518(3)
C(3)-C(4)	1.560(2)
C(3)-H(3A)	0.96(2)
C(4)-C(10)	1.508(3)
C(4)-C(5)	1.534(2)
C(4)-H(4A)	1.03(2)
C(5)-O(1)	1.465(2)
C(5)-C(6)	1.539(3)
C(5)-H(5A)	0.984(18)
C(6)-C(9)	1.520(3)
C(6)-H(6)	0.936(19)
C(7)-O(2)	1.432(2)
C(7)-H(7A)	1.00(2)
C(7)-H(7B)	0.97(2)
C(8)-O(3)	1.432(2)
C(8)-H(8A)	1.01(2)
C(8)-H(8B)	0.97(2)
C(9)-O(4)	1.420(2)
C(9)-H(9A)	1.00(2)
C(9)-H(9B)	0.98(2)
C(10)-O(5)	1.430(2)
C(10)-H(10A)	0.97(2)
C(10)-H(10B)	1.00(2)
O(2)-H(2B)	0.83(3)
O(3)-H(3B)	0.77(3)
O(4)-H(4B)	0.84(3)
O(5)-H(5B)	0.79(3)

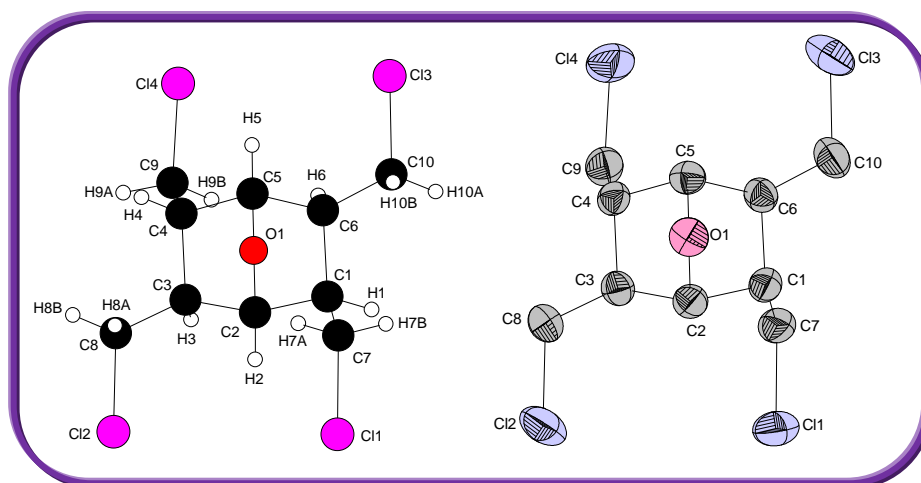
Bond angles [°]

C(7)-C(1)-C(2)	118.25(16)
C(7)-C(1)-C(6)	113.54(15)
C(2)-C(1)-C(6)	101.18(13)
C(7)-C(1)-H(1)	106.9(11)
C(2)-C(1)-H(1)	107.0(11)
C(6)-C(1)-H(1)	109.7(11)
O(1)-C(2)-C(1)	100.60(13)
O(1)-C(2)-C(3)	102.15(13)
C(1)-C(2)-C(3)	112.50(15)
O(1)-C(2)-H(2A)	110.3(10)
C(1)-C(2)-H(2A)	116.1(10)
C(3)-C(2)-H(2A)	113.5(10)
C(8)-C(3)-C(2)	112.95(15)
C(8)-C(3)-C(4)	112.15(15)
C(2)-C(3)-C(4)	101.84(14)
C(8)-C(3)-H(3A)	109.6(12)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5(11)
C(4)-C(3)-H(3A)	110.6(11)
C(10)-C(4)-C(5)	118.07(16)
C(10)-C(4)-C(3)	113.14(15)
C(5)-C(4)-C(3)	100.92(13)
C(10)-C(4)-H(4A)	108.3(11)
C(5)-C(4)-H(4A)	108.4(11)
C(3)-C(4)-H(4A)	107.4(10)
O(1)-C(5)-C(4)	100.16(13)
O(1)-C(5)-C(6)	102.31(13)

C(4)-C(5)-C(6)	112.98(15)
O(1)-C(5)-H(5A)	110.7(11)
C(4)-C(5)-H(5A)	113.7(11)
C(6)-C(5)-H(5A)	115.2(11)
C(9)-C(6)-C(5)	114.04(16)
C(9)-C(6)-C(1)	111.90(15)
C(5)-C(6)-C(1)	101.78(14)
C(9)-C(6)-H(6)	106.9(11)
C(5)-C(6)-H(6)	110.5(11)
C(1)-C(6)-H(6)	111.8(11)
O(2)-C(7)-C(1)	109.43(16)
O(2)-C(7)-H(7A)	108.9(13)
C(1)-C(7)-H(7A)	112.2(13)
O(2)-C(7)-H(7B)	110.9(13)
C(1)-C(7)-H(7B)	109.0(13)
H(7A)-C(7)-H(7B)	106.3(18)
O(3)-C(8)-C(3)	111.32(16)
O(3)-C(8)-H(8A)	110.2(12)
C(3)-C(8)-H(8A)	110.0(12)
O(3)-C(8)-H(8B)	105.9(13)
C(3)-C(8)-H(8B)	109.1(13)
H(8A)-C(8)-H(8B)	110.2(17)
O(4)-C(9)-C(6)	112.15(17)
O(4)-C(9)-H(9A)	111.1(12)
C(6)-C(9)-H(9A)	109.3(12)
O(4)-C(9)-H(9B)	107.5(13)
C(6)-C(9)-H(9B)	108.0(13)
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.6(18)
O(5)-C(10)-C(4)	108.88(16)
O(5)-C(10)-H(10A)	110.2(11)
C(4)-C(10)-H(10A)	109.7(12)
O(5)-C(10)-H(10B)	109.9(13)
C(4)-C(10)-H(10B)	109.6(14)
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.6(18)
C(2)-O(1)-C(5)	95.81(12)
C(7)-O(2)-H(2B)	106(2)
C(8)-O(3)-H(3B)	106(2)
C(9)-O(4)-H(4B)	106.7(18)
C(10)-O(5)-H(5B)	107(2)



Composé Tétrachloré **8** :



Empirical formula	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₄ O
Formula weight	292.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.1414(6) Å α = 102.103(6)° b = 9.6294(6) Å β = 107.626(5)° c = 9.9785(7) Å γ = 112.211(6)°
Volume	641.97(8) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.511 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.894 mm ⁻¹
F(000)	300
Crystal size	0.30 x 0.18 x 0.08 mm
θ range for data collection	2.30 to 28.99°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	24950 / 3381 [R(int) = 0.0579]
Completeness to θ = 28.99	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent
Max. and min. transmission	0.931 and 0.732
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3381 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0797 [2215 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0927, wR2 = 0.0934
Largest diff. peak and hole	0.349 and -0.298 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters :

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2643(3)	0.3597(2)	0.7795(2)	0.0390(4)
C(2)	0.1419(3)	0.2782(2)	0.8584(2)	0.0379(4)
C(3)	-0.0774(3)	0.1789(2)	0.7528(2)	0.0362(4)
C(4)	-0.1353(3)	0.3154(2)	0.7486(2)	0.0361(4)
C(5)	0.0642(3)	0.4659(2)	0.8432(2)	0.0365(4)
C(6)	0.1993(3)	0.4908(2)	0.7618(2)	0.0367(4)
C(7)	0.2425(4)	0.2549(3)	0.6336(3)	0.0465(5)
C(8)	-0.1927(4)	0.0647(3)	0.8138(3)	0.0500(6)
C(9)	-0.2480(3)	0.2979(3)	0.5896(3)	0.0462(5)
C(10)	0.3751(3)	0.6576(3)	0.8373(3)	0.0526(6)
Cl(1)	0.30822(9)	0.10148(7)	0.66441(8)	0.06121(18)
Cl(2)	-0.15690(11)	-0.11027(7)	0.78844(9)	0.0697(2)
Cl(3)	0.30555(11)	0.80877(7)	0.81159(8)	0.0689(2)
Cl(4)	-0.28890(10)	0.46822(9)	0.58851(8)	0.0684(2)
O(1)	0.1527(2)	0.41563(17)	0.95960(15)	0.0420(3)
H(1)	0.410(3)	0.417(2)	0.854(2)	0.044(6)
H(2)	0.194(3)	0.221(2)	0.915(2)	0.038(5)
H(3)	-0.100(3)	0.117(2)	0.655(2)	0.035(5)
H(4)	-0.211(3)	0.316(3)	0.804(2)	0.046(6)
H(5)	0.058(3)	0.562(2)	0.888(2)	0.036(5)
H(6)	0.131(3)	0.472(2)	0.658(2)	0.028(5)
H(7A)	0.103(4)	0.198(3)	0.551(3)	0.055(6)
H(7B)	0.328(3)	0.315(3)	0.594(3)	0.056(7)
H(8A)	-0.148(3)	0.116(3)	0.922(3)	0.051(7)
H(8B)	-0.327(4)	0.026(3)	0.763(3)	0.060(7)
H(9A)	-0.379(4)	0.207(3)	0.543(3)	0.061(7)
H(9B)	-0.177(3)	0.293(3)	0.528(3)	0.047(6)
H(10A)	0.467(4)	0.665(3)	0.794(3)	0.062(7)
H(10B)	0.435(4)	0.687(3)	0.948(3)	0.067(8)

Anisotropic displacement parameters:

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0368(11)	0.0433(11)	0.0457(12)	0.0219(9)	0.0212(9)	0.0217(9)
C(2)	0.0415(11)	0.0440(11)	0.0396(11)	0.0238(9)	0.0208(9)	0.0238(9)
C(3)	0.0396(10)	0.0380(10)	0.0368(11)	0.0181(9)	0.0200(9)	0.0185(9)
C(4)	0.0363(10)	0.0411(10)	0.0396(11)	0.0193(9)	0.0206(9)	0.0210(9)
C(5)	0.0432(11)	0.0383(10)	0.0346(11)	0.0149(9)	0.0193(9)	0.0224(9)
C(6)	0.0392(10)	0.0367(10)	0.0375(12)	0.0172(9)	0.0184(9)	0.0173(8)
C(7)	0.0535(13)	0.0492(12)	0.0589(15)	0.0284(11)	0.0356(12)	0.0317(11)
C(8)	0.0494(14)	0.0455(12)	0.0668(17)	0.0314(12)	0.0321(13)	0.0221(11)
C(9)	0.0409(12)	0.0513(13)	0.0469(13)	0.0232(11)	0.0152(11)	0.0223(11)
C(10)	0.0476(13)	0.0431(12)	0.0639(17)	0.0262(12)	0.0235(13)	0.0150(10)
Cl(1)	0.0713(4)	0.0557(3)	0.0786(4)	0.0289(3)	0.0388(3)	0.0432(3)
Cl(2)	0.0863(5)	0.0454(3)	0.0927(5)	0.0389(3)	0.0470(4)	0.0316(3)
Cl(3)	0.0884(5)	0.0397(3)	0.0805(5)	0.0277(3)	0.0390(4)	0.0266(3)
Cl(4)	0.0719(4)	0.0813(4)	0.0848(5)	0.0543(4)	0.0356(4)	0.0531(4)
O(1)	0.0478(8)	0.0477(8)	0.0307(7)	0.0161(6)	0.0160(6)	0.0224(7)

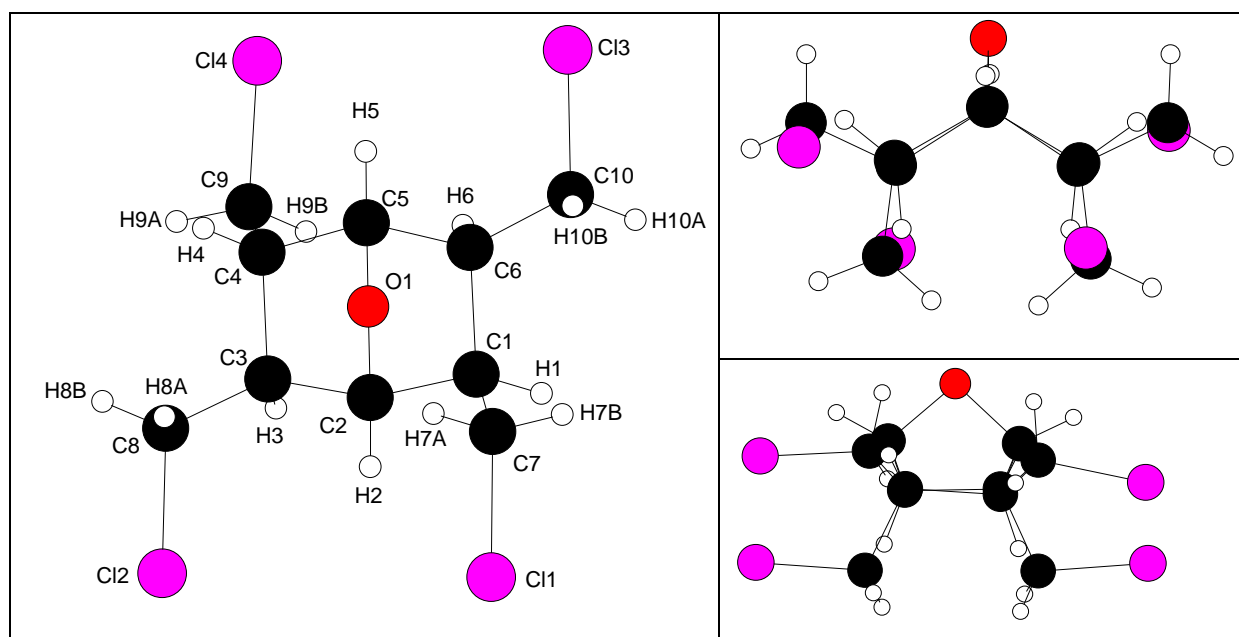
Bond lengths [Å]:

C(1)-C(7)	1.505(3)
C(1)-C(2)	1.540(3)
C(1)-C(6)	1.565(3)
C(1)-H(1)	1.03(2)
C(2)-O(1)	1.441(2)
C(2)-C(3)	1.536(3)
C(2)-H(2)	0.98(2)
C(3)-C(8)	1.519(3)
C(3)-C(4)	1.559(3)
C(3)-H(3)	0.96(2)
C(4)-C(9)	1.508(3)
C(4)-C(5)	1.532(3)
C(4)-H(4)	0.95(2)
C(5)-O(1)	1.448(2)
C(5)-C(6)	1.533(3)
C(5)-H(5)	0.97(2)
C(6)-C(10)	1.515(3)
C(6)-H(6)	0.96(2)
C(7)-C1(1)	1.803(2)
C(7)-H(7A)	1.02(2)
C(7)-H(7B)	0.97(3)
C(8)-C1(2)	1.796(2)
C(8)-H(8A)	0.97(2)
C(8)-H(8B)	0.93(3)
C(9)-C1(4)	1.794(2)
C(9)-H(9A)	0.97(3)
C(9)-H(9B)	0.97(2)
C(10)-C1(3)	1.788(2)
C(10)-H(10A)	0.96(3)
C(10)-H(10B)	0.99(3)

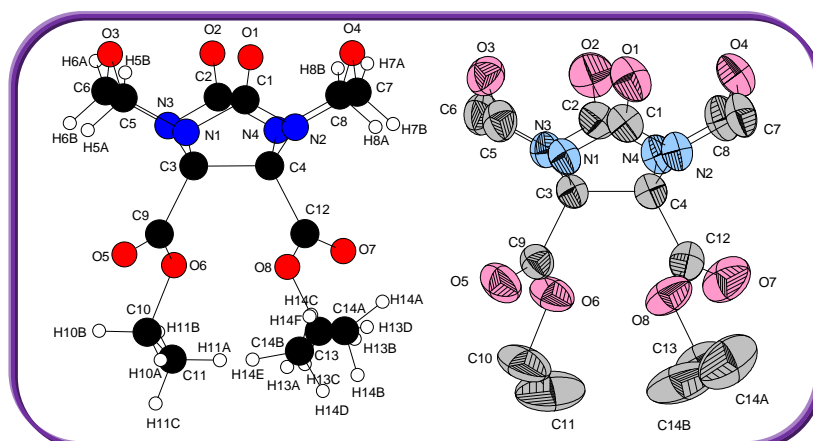
Bond angles [°]

C(7)-C(1)-C(2)	117.78(18)
C(7)-C(1)-C(6)	113.42(17)
C(2)-C(1)-C(6)	100.73(15)
C(7)-C(1)-H(1)	107.6(12)
C(2)-C(1)-H(1)	108.3(12)
C(6)-C(1)-H(1)	108.6(11)
O(1)-C(2)-C(3)	102.89(15)
O(1)-C(2)-C(1)	101.02(15)
C(3)-C(2)-C(1)	112.44(16)
O(1)-C(2)-H(2)	110.7(12)
C(3)-C(2)-H(2)	113.9(12)
C(1)-C(2)-H(2)	114.4(12)
C(8)-C(3)-C(2)	113.05(18)
C(8)-C(3)-C(4)	111.30(17)
C(2)-C(3)-C(4)	100.94(15)
C(8)-C(3)-H(3)	108.1(12)
C(2)-C(3)-H(3)	111.6(12)
C(4)-C(3)-H(3)	111.8(12)
C(9)-C(4)-C(5)	117.52(17)
C(9)-C(4)-C(3)	112.55(17)
C(5)-C(4)-C(3)	101.07(15)
C(9)-C(4)-H(4)	109.1(13)
C(5)-C(4)-H(4)	106.1(13)
C(3)-C(4)-H(4)	110.0(13)
O(1)-C(5)-C(4)	101.30(14)
O(1)-C(5)-C(6)	102.51(15)
C(4)-C(5)-C(6)	112.58(16)
O(1)-C(5)-H(5)	110.2(12)
C(4)-C(5)-H(5)	114.6(12)
C(6)-C(5)-H(5)	114.1(12)
C(10)-C(6)-C(5)	112.45(18)
C(10)-C(6)-C(1)	110.53(17)
C(5)-C(6)-C(1)	101.04(15)

C(10)-C(6)-H(6)	109.4(11)
C(5)-C(6)-H(6)	111.8(11)
C(1)-C(6)-H(6)	111.3(11)
C(1)-C(7)-Cl(1)	109.82(15)
C(1)-C(7)-H(7A)	112.7(13)
Cl(1)-C(7)-H(7A)	107.8(13)
C(1)-C(7)-H(7B)	112.4(14)
Cl(1)-C(7)-H(7B)	106.4(14)
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.5(19)
C(3)-C(8)-Cl(2)	111.06(16)
C(3)-C(8)-H(8A)	110.6(14)
Cl(2)-C(8)-H(8A)	106.4(14)
C(3)-C(8)-H(8B)	112.2(15)
Cl(2)-C(8)-H(8B)	105.8(15)
H(8A)-C(8)-H(8B)	111(2)
C(4)-C(9)-Cl(4)	111.18(16)
C(4)-C(9)-H(9A)	111.6(15)
Cl(4)-C(9)-H(9A)	103.9(14)
C(4)-C(9)-H(9B)	112.0(13)
Cl(4)-C(9)-H(9B)	106.0(13)
H(9A)-C(9)-H(9B)	112(2)
C(6)-C(10)-Cl(3)	111.33(16)
C(6)-C(10)-H(10A)	110.7(15)
Cl(3)-C(10)-H(10A)	106.6(15)
C(6)-C(10)-H(10B)	110.6(15)
Cl(3)-C(10)-H(10B)	104.9(15)
H(10A)-C(10)-H(10B)	113(2)
C(2)-O(1)-C(5)	96.03(13)



Composé glycolurile-diester éthylique **31a** :



Empirical formula	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₈
Formula weight	370.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 8.334(1) Å α = 90°. b = 12.495(2) Å β = 110.69(1)° c = 9.008(2) Å γ = 90°.
Volume	877.5(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.402 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.116 mm ⁻¹
F(000)	388
Crystal size	0.25 x 0.09 x 0.07 mm
θ range for data collection	2.92 to 27.53°
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	18940 / 3923 [R(int) = 0.0610]
Completeness to θ = 27.53	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.992 and 0.707
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3923 / 1 / 245
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.0872 [2291 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1172, wR2 = 0.1056
Absolute structure parameter	0.3(13)
Largest diff. peak and hole	0.164 and -0.151 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.2527(4)	1.0691(2)	-0.0769(3)	0.0458(7)
C(2)	0.2623(4)	0.7988(2)	0.0152(4)	0.0482(7)
C(3)	0.3591(3)	0.9108(2)	-0.1431(3)	0.0394(6)
C(4)	0.1597(3)	0.9063(2)	-0.2093(3)	0.0411(6)
C(5)	0.5619(4)	1.0338(2)	0.0441(4)	0.0560(8)
C(6)	0.5671(4)	0.8537(2)	0.1164(4)	0.0603(8)
C(7)	-0.0524(4)	1.0175(2)	-0.1475(4)	0.0584(8)
C(8)	-0.0470(4)	0.8352(3)	-0.0967(4)	0.0596(8)
C(9)	0.4493(4)	0.8787(2)	-0.2581(3)	0.0468(7)
C(10)	0.4629(5)	0.7431(3)	-0.4366(4)	0.0904(12)
C(11)	0.3786(7)	0.6443(3)	-0.4966(5)	0.1217(18)
C(12)	0.0722(4)	0.8889(2)	-0.3892(4)	0.0548(8)
C(13)	0.0629(5)	0.9616(3)	-0.6375(4)	0.0906(11)
C(14A)	0.0202(5)	1.0678(3)	-0.6831(4)	0.116(5)
C(14B)	0.1364(18)	1.0504(10)	-0.6847(10)	0.126(6)
N(1)	0.3991(3)	1.01903(16)	-0.0856(3)	0.0439(6)
N(2)	0.1121(3)	1.01160(16)	-0.1696(3)	0.0452(5)
N(3)	0.4041(3)	0.83422(17)	-0.0121(2)	0.0437(5)
N(4)	0.1179(3)	0.82375(17)	-0.1170(3)	0.0470(6)
O(1)	0.2517(3)	1.14994(14)	-0.0046(3)	0.0653(6)
O(2)	0.2606(3)	0.74911(18)	0.1297(3)	0.0734(6)
O(3)	0.5755(2)	0.96192(18)	0.1703(2)	0.0620(5)
O(4)	-0.0618(2)	0.93874(15)	-0.0379(2)	0.0619(5)
O(5)	0.5549(3)	0.93191(18)	-0.2848(2)	0.0678(6)
O(6)	0.3938(3)	0.78359(16)	-0.3193(2)	0.0627(6)
O(7)	-0.0398(3)	0.8268(2)	-0.4481(3)	0.0849(7)
O(8)	0.1372(3)	0.95688(19)	-0.4635(2)	0.0702(6)
H(5A)	0.6557	1.0214	0.0061	0.067
H(5B)	0.5703	1.1069	0.0825	0.067
H(6A)	0.5784	0.8053	0.2037	0.072
H(6B)	0.6611	0.8400	0.0792	0.072
H(7A)	-0.0664	1.0880	-0.1085	0.070
H(7B)	-0.1444	1.0065	-0.2485	0.070
H(8A)	-0.1388	0.8242	-0.1977	0.071
H(8B)	-0.0575	0.7814	-0.0230	0.071
H(10A)	0.4425	0.7943	-0.5223	0.108
H(10B)	0.5855	0.7318	-0.3878	0.108
H(11A)	0.2573	0.6562	-0.5440	0.183
H(11B)	0.4010	0.5939	-0.4113	0.183
H(11C)	0.4210	0.6164	-0.5750	0.183
H(13A)	0.1451	0.9354	-0.6829	0.109
H(13B)	-0.0387	0.9170	-0.6757	0.109
H(13C)	0.0896	0.8968	-0.6833	0.109
H(13D)	-0.0608	0.9688	-0.6722	0.109
H(14A)	-0.0775	1.0884	-0.6567	0.174
H(14B)	-0.0069	1.0745	-0.7955	0.174
H(14C)	0.1155	1.1133	-0.6284	0.174
H(14D)	0.0825	1.0606	-0.7971	0.189
H(14E)	0.2569	1.0382	-0.6592	0.189
H(14F)	0.1200	1.1131	-0.6301	0.189

Bond lengths [Å]

C(1)-O(1)	1.204(3)
C(1)-N(2)	1.376(3)
C(1)-N(1)	1.398(3)
C(2)-O(2)	1.209(3)
C(2)-N(3)	1.364(3)
C(2)-N(4)	1.396(3)
C(3)-N(1)	1.444(3)

C(3)-N(3)	1.461(3)
C(3)-C(9)	1.533(4)
C(3)-C(4)	1.556(3)
C(4)-N(4)	1.443(3)
C(4)-N(2)	1.455(3)
C(4)-C(12)	1.539(4)
C(5)-O(3)	1.421(4)
C(5)-N(1)	1.456(3)
C(5)-H(5A)	0.9700
C(5)-H(5B)	0.9700
C(6)-O(3)	1.430(4)
C(6)-N(3)	1.460(4)
C(6)-H(6A)	0.9700
C(6)-H(6B)	0.9700
C(7)-O(4)	1.415(4)
C(7)-N(2)	1.455(4)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-O(4)	1.420(4)
C(8)-N(4)	1.455(3)
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(9)-O(5)	1.193(3)
C(9)-O(6)	1.323(3)
C(10)-C(11)	1.429(6)
C(10)-O(6)	1.461(3)
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(11)-H(11A)	0.9600
C(11)-H(11B)	0.9600
C(11)-H(11C)	0.9600
C(12)-O(7)	1.186(3)
C(12)-O(8)	1.311(3)
C(13)-C(14A)	1.3966
C(13)-C(14B)	1.403(11)
C(13)-O(8)	1.469(4)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(13)-H(13C)	0.9700
C(13)-H(13D)	0.9700
C(14A)-H(13D)	1.4288
C(14A)-H(14A)	0.9600
C(14A)-H(14B)	0.9600
C(14A)-H(14C)	0.9600
C(14B)-H(14D)	0.9600
C(14B)-H(14E)	0.9600
C(14B)-H(14F)	0.9600

Bond angles [°]

O(1)-C(1)-N(2)	126.8(3)
O(1)-C(1)-N(1)	125.4(3)
N(2)-C(1)-N(1)	107.8(2)
O(2)-C(2)-N(3)	126.4(3)
O(2)-C(2)-N(4)	125.2(3)
N(3)-C(2)-N(4)	108.4(2)
N(1)-C(3)-N(3)	111.3(2)
N(1)-C(3)-C(9)	112.4(2)
N(3)-C(3)-C(9)	109.1(2)
N(1)-C(3)-C(4)	104.59(19)
N(3)-C(3)-C(4)	102.76(19)
C(9)-C(3)-C(4)	116.3(2)
N(4)-C(4)-N(2)	111.24(19)
N(4)-C(4)-C(12)	112.7(2)
N(2)-C(4)-C(12)	108.5(2)
N(4)-C(4)-C(3)	104.3(2)

N(2)-C(4)-C(3)	102.7(2)
C(12)-C(4)-C(3)	117.0(2)
O(3)-C(5)-N(1)	110.5(2)
O(3)-C(5)-H(5A)	109.6
N(1)-C(5)-H(5A)	109.6
O(3)-C(5)-H(5B)	109.6
N(1)-C(5)-H(5B)	109.6
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.1
O(3)-C(6)-N(3)	110.3(2)
O(3)-C(6)-H(6A)	109.6
N(3)-C(6)-H(6A)	109.6
O(3)-C(6)-H(6B)	109.6
N(3)-C(6)-H(6B)	109.6
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.1
O(4)-C(7)-N(2)	110.3(2)
O(4)-C(7)-H(7A)	109.6
N(2)-C(7)-H(7A)	109.6
O(4)-C(7)-H(7B)	109.6
N(2)-C(7)-H(7B)	109.6
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.1
O(4)-C(8)-N(4)	110.3(2)
O(4)-C(8)-H(8A)	109.6
N(4)-C(8)-H(8A)	109.6
O(4)-C(8)-H(8B)	109.6
N(4)-C(8)-H(8B)	109.6
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
O(5)-C(9)-O(6)	126.2(3)
O(5)-C(9)-C(3)	124.3(2)
O(6)-C(9)-C(3)	109.5(2)
C(11)-C(10)-O(6)	107.9(3)
C(11)-C(10)-H(10A)	110.1
O(6)-C(10)-H(10A)	110.1
C(11)-C(10)-H(10B)	110.1
O(6)-C(10)-H(10B)	110.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.4
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
O(7)-C(12)-O(8)	126.7(3)
O(7)-C(12)-C(4)	124.6(3)
O(8)-C(12)-C(4)	108.6(2)
C(14A)-C(13)-C(14B)	41.8(6)
C(14A)-C(13)-O(8)	108.62(19)
C(14B)-C(13)-O(8)	106.9(5)
C(14A)-C(13)-H(13A)	110.0
C(14B)-C(13)-H(13A)	72.0
O(8)-C(13)-H(13A)	110.0
C(14A)-C(13)-H(13B)	110.0
C(14B)-C(13)-H(13B)	140.1
O(8)-C(13)-H(13B)	110.0
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.3
C(14A)-C(13)-H(13C)	137.8
C(14B)-C(13)-H(13C)	109.9
O(8)-C(13)-H(13C)	110.3
H(13A)-C(13)-H(13C)	40.3
H(13B)-C(13)-H(13C)	70.8
C(14A)-C(13)-H(13D)	71.7
C(14B)-C(13)-H(13D)	111.0
O(8)-C(13)-H(13D)	110.3
H(13A)-C(13)-H(13D)	136.4
H(13B)-C(13)-H(13D)	40.8
H(13C)-C(13)-H(13D)	108.5
C(13)-C(14A)-H(13D)	40.1
C(13)-C(14A)-H(14A)	109.5
H(13D)-C(14A)-H(14A)	75.8
C(13)-C(14A)-H(14B)	109.5
H(13D)-C(14A)-H(14B)	102.0

C(13)-C(14A)-H(14C)	109.5
H(13D)-C(14A)-H(14C)	143.5
C(13)-C(14B)-H(14D)	109.5
C(13)-C(14B)-H(14E)	109.5
H(14D)-C(14B)-H(14E)	109.5
C(13)-C(14B)-H(14F)	109.5
H(14D)-C(14B)-H(14F)	109.5
H(14E)-C(14B)-H(14F)	109.5
C(1)-N(1)-C(3)	110.1(2)
C(1)-N(1)-C(5)	118.9(2)
C(3)-N(1)-C(5)	116.0(2)
C(1)-N(2)-C(4)	112.0(2)
C(1)-N(2)-C(7)	122.1(2)
C(4)-N(2)-C(7)	115.5(2)
C(2)-N(3)-C(6)	122.3(2)
C(2)-N(3)-C(3)	111.5(2)
C(6)-N(3)-C(3)	115.6(2)
C(2)-N(4)-C(4)	109.9(2)
C(2)-N(4)-C(8)	118.8(2)
C(4)-N(4)-C(8)	115.7(2)
C(5)-O(3)-C(6)	110.2(2)
C(7)-O(4)-C(8)	109.9(2)
C(9)-O(6)-C(10)	116.3(2)
C(12)-O(8)-C(13)	118.5(3)

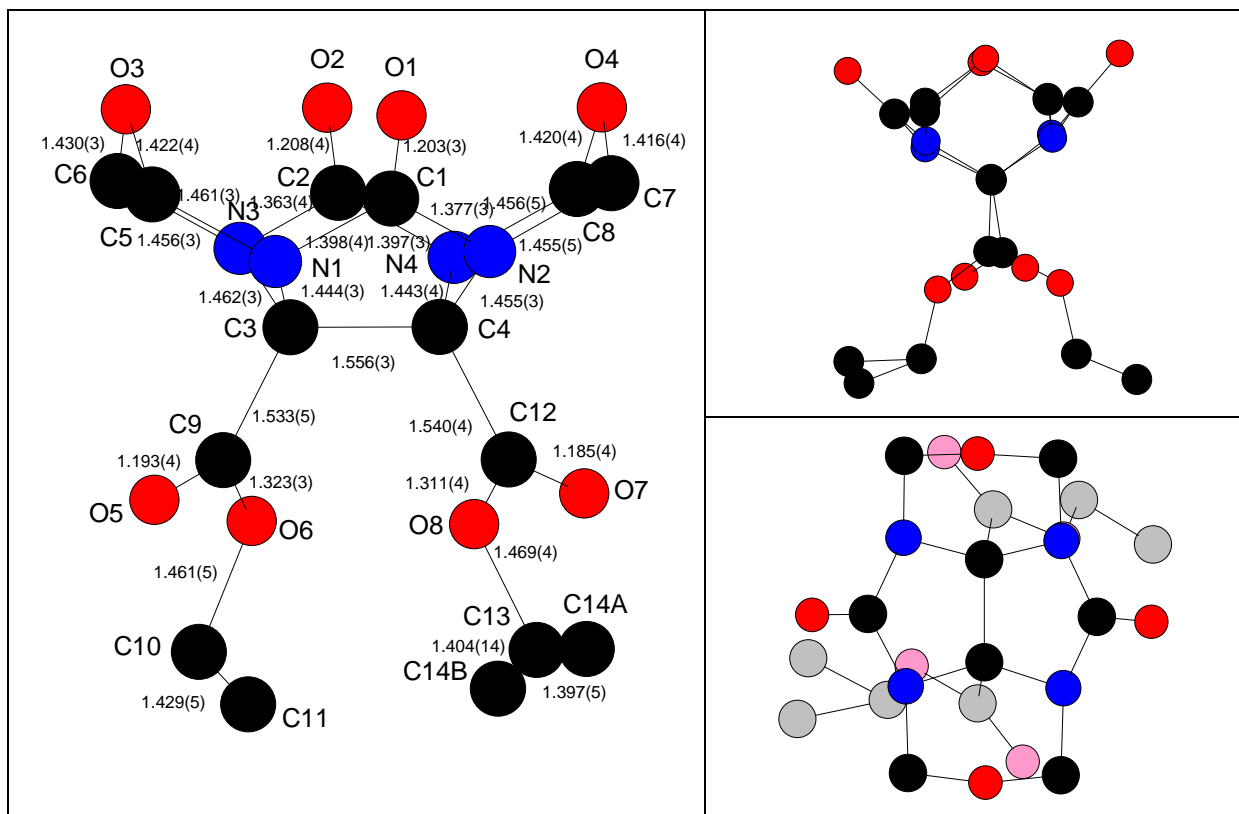
Anisotropic displacement parameters

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

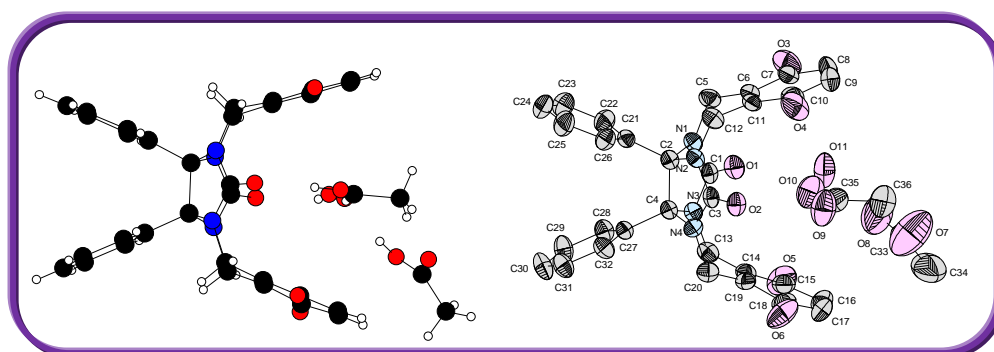
$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0520(18)	0.0289(14)	0.0608(18)	0.0020(14)	0.0253(15)	-0.0012(13)
C(2)	0.0558(19)	0.0361(15)	0.0570(18)	0.0071(14)	0.0252(16)	0.0056(13)
C(3)	0.0403(14)	0.0309(13)	0.0489(15)	-0.0022(12)	0.0181(12)	0.0000(12)
C(4)	0.0419(15)	0.0323(14)	0.0503(17)	0.0004(12)	0.0178(13)	-0.0020(11)
C(5)	0.0448(18)	0.0503(17)	0.070(2)	-0.0127(16)	0.0164(16)	-0.0096(13)
C(6)	0.0521(19)	0.059(2)	0.0642(19)	0.0038(16)	0.0134(16)	0.0115(14)
C(7)	0.0413(17)	0.0526(18)	0.083(2)	-0.0035(17)	0.0243(16)	0.0058(13)
C(8)	0.0490(18)	0.0514(17)	0.085(2)	0.0090(17)	0.0315(16)	-0.0054(15)
C(9)	0.0448(17)	0.0452(17)	0.0520(17)	-0.0034(14)	0.0189(14)	0.0000(13)
C(10)	0.112(3)	0.088(3)	0.094(3)	-0.039(2)	0.064(2)	-0.003(2)
C(11)	0.199(5)	0.086(3)	0.089(3)	-0.040(2)	0.061(3)	-0.001(3)
C(12)	0.0483(18)	0.0522(18)	0.0589(19)	-0.0016(16)	0.0129(15)	0.0008(15)
C(13)	0.113(3)	0.097(3)	0.051(2)	0.007(2)	0.015(2)	-0.007(3)
C(14A)	0.153(12)	0.081(7)	0.082(7)	0.026(6)	0.004(7)	0.029(8)
C(14B)	0.184(13)	0.140(10)	0.051(5)	0.008(5)	0.038(6)	-0.049(8)
N(1)	0.0414(14)	0.0359(12)	0.0582(14)	-0.0038(11)	0.0224(11)	-0.0016(10)
N(2)	0.0391(13)	0.0368(12)	0.0601(14)	0.0026(11)	0.0183(11)	0.0006(10)
N(3)	0.0405(13)	0.0409(12)	0.0482(13)	0.0052(11)	0.0139(11)	0.0046(11)
N(4)	0.0456(14)	0.0373(12)	0.0623(14)	0.0061(12)	0.0244(12)	-0.0038(11)
O(1)	0.0660(14)	0.0383(12)	0.0984(15)	-0.0173(12)	0.0376(13)	-0.0009(9)
O(2)	0.0827(16)	0.0708(15)	0.0737(15)	0.0311(13)	0.0365(13)	0.0057(12)
O(3)	0.0575(12)	0.0628(13)	0.0592(12)	-0.0097(12)	0.0124(10)	-0.0008(11)
O(4)	0.0577(12)	0.0558(13)	0.0851(14)	0.0040(12)	0.0413(11)	0.0006(10)
O(5)	0.0614(12)	0.0762(15)	0.0802(15)	-0.0112(12)	0.0429(12)	-0.0144(12)
O(6)	0.0763(14)	0.0547(13)	0.0698(13)	-0.0207(11)	0.0414(11)	-0.0071(10)
O(7)	0.0834(17)	0.0872(16)	0.0722(15)	-0.0161(14)	0.0129(13)	-0.0372(16)
O(8)	0.0823(15)	0.0762(15)	0.0431(12)	0.0087(11)	0.0112(11)	-0.0220(13)

Taux d'occupation C14A, H14A, H14B, H14C, H13A, H13B = 0.45
 Taux d'occupation C14B, H14D, H14E, H14F, H13C, H13D = 0.55



Composé diphénylglycoluril-diquinone **33** :



Empirical formula	C ₃₆ H ₃₂ N ₄ O ₁₁
Formula weight	696.66
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.962(2) Å α = 106.88(1)° b = 12.434(2) Å β = 91.67(1)° c = 13.576(2) Å γ = 107.75(1)°
Volume	1672.3(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.384 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.104 mm ⁻¹
F(000)	728
Crystal size	0.27 x 0.07 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.11 to 27.53°
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	24353 / 7504 [R(int) = 0.0839]
Completeness to θ = 27.00	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.994 and 0.903
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7504 / 2 / 472
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1391 [3384 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2004, wR2 = 0.1912
Largest diff. peak and hole	0.250 and -0.284 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.1148(3)	0.0974(3)	0.4367(3)	0.0315(9)
C(2)	0.1859(3)	0.3045(3)	0.5148(3)	0.0315(8)
C(3)	0.3791(4)	0.3594(3)	0.4425(3)	0.0313(9)
C(4)	0.2865(3)	0.2506(3)	0.5529(3)	0.0288(8)
C(5)	-0.0180(4)	0.2024(4)	0.3818(3)	0.0411(10)
C(6)	0.0275(4)	0.2247(3)	0.2832(3)	0.0367(9)
C(7)	-0.0463(4)	0.1356(4)	0.1835(3)	0.0473(11)
C(8)	-0.0035(6)	0.1543(5)	0.0860(4)	0.0657(15)
C(9)	0.0964(5)	0.2466(5)	0.0856(4)	0.0648(14)
C(10)	0.1697(4)	0.3358(5)	0.1837(4)	0.0521(12)
C(11)	0.1274(4)	0.3191(4)	0.2830(3)	0.0371(9)
C(12)	0.2005(4)	0.4162(3)	0.3820(3)	0.0403(10)
C(13)	0.2916(4)	0.0370(3)	0.4966(3)	0.0399(10)
C(14)	0.3921(4)	0.0378(4)	0.4220(3)	0.0399(10)
C(15)	0.3811(5)	-0.0787(4)	0.3449(4)	0.0525(12)
C(16)	0.4712(5)	-0.0812(5)	0.2672(4)	0.0693(16)
C(17)	0.5671(5)	0.0161(5)	0.2704(4)	0.0670(15)
C(18)	0.5873(5)	0.1288(4)	0.3509(4)	0.0522(12)
C(19)	0.4896(4)	0.1371(4)	0.4255(3)	0.0385(9)
C(20)	0.5114(4)	0.2583(3)	0.5044(3)	0.0409(10)
C(21)	0.1343(4)	0.3814(3)	0.6002(3)	0.0326(9)
C(22)	0.0226(4)	0.3307(4)	0.6401(3)	0.0464(11)
C(23)	-0.0186(5)	0.4003(5)	0.7233(4)	0.0610(13)
C(24)	0.0519(5)	0.5185(5)	0.7688(4)	0.0608(13)
C(25)	0.1607(5)	0.5690(4)	0.7298(4)	0.0577(13)
C(26)	0.2022(4)	0.5017(4)	0.6459(3)	0.0430(10)
C(27)	0.3151(3)	0.2786(3)	0.6699(3)	0.0311(8)
C(28)	0.2393(4)	0.2055(3)	0.7199(3)	0.0395(10)
C(29)	0.2651(5)	0.2322(4)	0.8268(3)	0.0514(12)
C(30)	0.3646(5)	0.3318(4)	0.8837(3)	0.0567(13)
C(31)	0.4395(4)	0.4047(4)	0.8340(3)	0.0498(11)
C(32)	0.4160(4)	0.3787(3)	0.7273(3)	0.0402(10)
C(33)	0.2291(8)	-0.2907(8)	0.0370(5)	0.092(2)
C(34)	0.2546(9)	-0.4071(7)	0.0036(6)	0.147(4)
C(35)	0.3894(6)	0.1740(5)	0.1578(4)	0.0648(14)
C(36)	0.3944(7)	0.1039(6)	0.0505(5)	0.097(2)
N(1)	0.0834(3)	0.1983(3)	0.4510(2)	0.0327(7)
N(2)	0.2600(3)	0.3719(3)	0.4519(2)	0.0320(7)
N(3)	0.2254(3)	0.1232(3)	0.5007(2)	0.0319(7)
N(4)	0.4009(3)	0.2993(3)	0.5068(2)	0.0328(7)
O(1)	0.0518(3)	-0.0023(2)	0.3777(2)	0.0433(7)
O(2)	0.4561(3)	0.3988(2)	0.3869(2)	0.0406(7)
O(3)	-0.1413(3)	0.0526(3)	0.1814(3)	0.0730(11)
O(4)	0.2610(4)	0.4196(4)	0.1820(3)	0.0784(12)
O(5)	0.3011(4)	-0.1701(3)	0.3493(3)	0.0805(12)
O(6)	0.6822(4)	0.2165(3)	0.3596(3)	0.0835(12)
O(7)	0.2860(6)	-0.2061(6)	0.0153(6)	0.174(3)
O(8)	0.1307(7)	-0.2923(5)	0.0845(5)	0.136(2)
O(9)	0.4779(4)	0.2818(4)	0.1889(3)	0.0893(13)
O(10)	0.3128(4)	0.1391(3)	0.2126(3)	0.0832(12)
O(11)	0.1078(5)	-0.0753(4)	0.1708(3)	0.0881(13)
H(5A)	-0.0511	0.2650	0.4183	0.049
H(5B)	-0.0884	0.1276	0.3637	0.049
H(8)	-0.0479	0.0998	0.0230	0.079
H(9)	0.1208	0.2554	0.0226	0.078
H(12A)	0.2671	0.4766	0.3639	0.048
H(12B)	0.1414	0.4534	0.4177	0.048
H(13A)	0.2279	-0.0419	0.4766	0.048
H(13B)	0.3335	0.0528	0.5657	0.048
H(16)	0.4611	-0.1521	0.2149	0.083
H(17)	0.6227	0.0121	0.2199	0.080
H(20A)	0.5341	0.2550	0.5728	0.049
H(20B)	0.5841	0.3159	0.4890	0.049

H(22)	-0.0240	0.2503	0.6110	0.056
H(23)	-0.0942	0.3668	0.7483	0.073
H(24)	0.0255	0.5641	0.8261	0.073
H(25)	0.2072	0.6493	0.7600	0.069
H(26)	0.2761	0.5372	0.6200	0.052
H(28)	0.1712	0.1385	0.6821	0.047
H(29)	0.2145	0.1823	0.8601	0.062
H(30)	0.3810	0.3496	0.9552	0.068
H(31)	0.5067	0.4722	0.8722	0.060
H(32)	0.4677	0.4282	0.6942	0.048
H(34A)	0.3095	-0.4076	-0.0502	0.221
H(34B)	0.1742	-0.4709	-0.0222	0.221
H(34C)	0.2961	-0.4174	0.0618	0.221
H(36A)	0.3725	0.0214	0.0455	0.145
H(36B)	0.4800	0.1315	0.0327	0.145
H(36C)	0.3340	0.1131	0.0036	0.145
H(8A)	0.1329	-0.2239	0.1136	0.203
H(9A)	0.4698	0.3174	0.2482	0.134
H(11A)	0.085(6)	-0.061(5)	0.232(2)	0.10(2)
H(11B)	0.180(4)	-0.020(5)	0.172(6)	0.14(3)

Bond lengths [Å]

C(1)-O(1)	1.235(4)
C(1)-N(1)	1.363(5)
C(1)-N(3)	1.367(5)
C(2)-N(1)	1.459(4)
C(2)-N(2)	1.460(4)
C(2)-C(21)	1.517(5)
C(2)-C(4)	1.598(5)
C(3)-O(2)	1.234(4)
C(3)-N(4)	1.361(5)
C(3)-N(2)	1.366(5)
C(4)-N(3)	1.460(4)
C(4)-N(4)	1.460(4)
C(4)-C(27)	1.526(5)
C(5)-N(1)	1.457(5)
C(5)-C(6)	1.512(5)
C(5)-H(5A)	0.9700
C(5)-H(5B)	0.9700
C(6)-C(11)	1.340(5)
C(6)-C(7)	1.494(6)
C(7)-O(3)	1.214(5)
C(7)-C(8)	1.476(7)
C(8)-C(9)	1.324(7)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.479(7)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-O(4)	1.212(5)
C(10)-C(11)	1.489(6)
C(11)-C(12)	1.521(5)
C(12)-N(2)	1.455(5)
C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700
C(13)-N(3)	1.457(5)
C(13)-C(14)	1.518(6)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-C(19)	1.352(5)
C(14)-C(15)	1.488(6)
C(15)-O(5)	1.224(6)
C(15)-C(16)	1.466(7)
C(16)-C(17)	1.328(7)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.455(7)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-O(6)	1.229(5)

C(18)-C(19)	1.500(6)
C(19)-C(20)	1.518(6)
C(20)-N(4)	1.448(5)
C(20)-H(20A)	0.9700
C(20)-H(20B)	0.9700
C(21)-C(26)	1.390(5)
C(21)-C(22)	1.399(5)
C(22)-C(23)	1.389(6)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.375(7)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.367(7)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.383(6)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-C(28)	1.381(5)
C(27)-C(32)	1.388(5)
C(28)-C(29)	1.391(6)
C(28)-H(28)	0.9300
C(29)-C(30)	1.375(6)
C(29)-H(29)	0.9300
C(30)-C(31)	1.373(6)
C(30)-H(30)	0.9300
C(31)-C(32)	1.388(6)
C(31)-H(31)	0.9300
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-O(7)	1.172(8)
C(33)-O(8)	1.270(8)
C(33)-C(34)	1.500(10)
C(34)-H(34A)	0.9600
C(34)-H(34B)	0.9600
C(34)-H(34C)	0.9600
C(35)-O(10)	1.204(6)
C(35)-O(9)	1.331(6)
C(35)-C(36)	1.476(7)
C(36)-H(36A)	0.9600
C(36)-H(36B)	0.9600
C(36)-H(36C)	0.9600
O(8)-H(8A)	0.8200
O(9)-H(9A)	0.8200
O(11)-H(11A)	0.86(2)
O(11)-H(11B)	0.87(2)

Bond angles [°]

O(1)-C(1)-N(1)	125.7(4)
O(1)-C(1)-N(3)	125.2(4)
N(1)-C(1)-N(3)	109.1(3)
N(1)-C(2)-N(2)	111.7(3)
N(1)-C(2)-C(21)	111.8(3)
N(2)-C(2)-C(21)	112.0(3)
N(1)-C(2)-C(4)	102.7(3)
N(2)-C(2)-C(4)	102.3(3)
C(21)-C(2)-C(4)	115.7(3)
O(2)-C(3)-N(4)	125.3(4)
O(2)-C(3)-N(2)	125.7(4)
N(4)-C(3)-N(2)	109.0(3)
N(3)-C(4)-N(4)	111.4(3)
N(3)-C(4)-C(27)	111.7(3)
N(4)-C(4)-C(27)	112.4(3)
N(3)-C(4)-C(2)	102.0(3)
N(4)-C(4)-C(2)	102.3(3)
C(27)-C(4)-C(2)	116.4(3)
N(1)-C(5)-C(6)	113.3(3)
N(1)-C(5)-H(5A)	108.9

C(6)-C(5)-H(5A)	108.9
N(1)-C(5)-H(5B)	108.9
C(6)-C(5)-H(5B)	108.9
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.7
C(11)-C(6)-C(7)	120.6(4)
C(11)-C(6)-C(5)	123.0(4)
C(7)-C(6)-C(5)	116.4(3)
O(3)-C(7)-C(8)	120.2(4)
O(3)-C(7)-C(6)	122.0(4)
C(8)-C(7)-C(6)	117.7(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.8(5)
C(9)-C(8)-H(8)	119.1
C(7)-C(8)-H(8)	119.1
C(8)-C(9)-C(10)	121.0(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(10)-C(9)-H(9)	119.5
O(4)-C(10)-C(9)	120.2(4)
O(4)-C(10)-C(11)	121.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	118.0(4)
C(6)-C(11)-C(10)	120.9(4)
C(6)-C(11)-C(12)	122.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	116.4(4)
N(2)-C(12)-C(11)	112.9(3)
N(2)-C(12)-H(12A)	109.0
C(11)-C(12)-H(12A)	109.0
N(2)-C(12)-H(12B)	109.0
C(11)-C(12)-H(12B)	109.0
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.8
N(3)-C(13)-C(14)	114.3(3)
N(3)-C(13)-H(13A)	108.7
C(14)-C(13)-H(13A)	108.7
N(3)-C(13)-H(13B)	108.7
C(14)-C(13)-H(13B)	108.7
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.6
C(19)-C(14)-C(15)	120.5(4)
C(19)-C(14)-C(13)	123.0(4)
C(15)-C(14)-C(13)	116.5(4)
O(5)-C(15)-C(16)	121.4(5)
O(5)-C(15)-C(14)	120.1(4)
C(16)-C(15)-C(14)	118.4(4)
C(17)-C(16)-C(15)	121.0(5)
C(17)-C(16)-H(16)	119.5
C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(16)-C(17)-C(18)	121.5(5)
C(16)-C(17)-H(17)	119.3
C(18)-C(17)-H(17)	119.3
O(6)-C(18)-C(17)	121.7(5)
O(6)-C(18)-C(19)	119.6(4)
C(17)-C(18)-C(19)	118.7(4)
C(14)-C(19)-C(18)	119.4(4)
C(14)-C(19)-C(20)	124.0(4)
C(18)-C(19)-C(20)	116.6(4)
N(4)-C(20)-C(19)	114.2(3)
N(4)-C(20)-H(20A)	108.7
C(19)-C(20)-H(20A)	108.7
N(4)-C(20)-H(20B)	108.7
C(19)-C(20)-H(20B)	108.7
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.6
C(26)-C(21)-C(22)	118.5(4)
C(26)-C(21)-C(2)	120.8(3)
C(22)-C(21)-C(2)	120.5(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.1(4)
C(23)-C(22)-H(22)	120.0
C(21)-C(22)-H(22)	120.0
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(5)
C(24)-C(23)-H(23)	119.8
C(22)-C(23)-H(23)	119.8
C(25)-C(24)-C(23)	119.9(4)
C(25)-C(24)-H(24)	120.1
C(23)-C(24)-H(24)	120.1

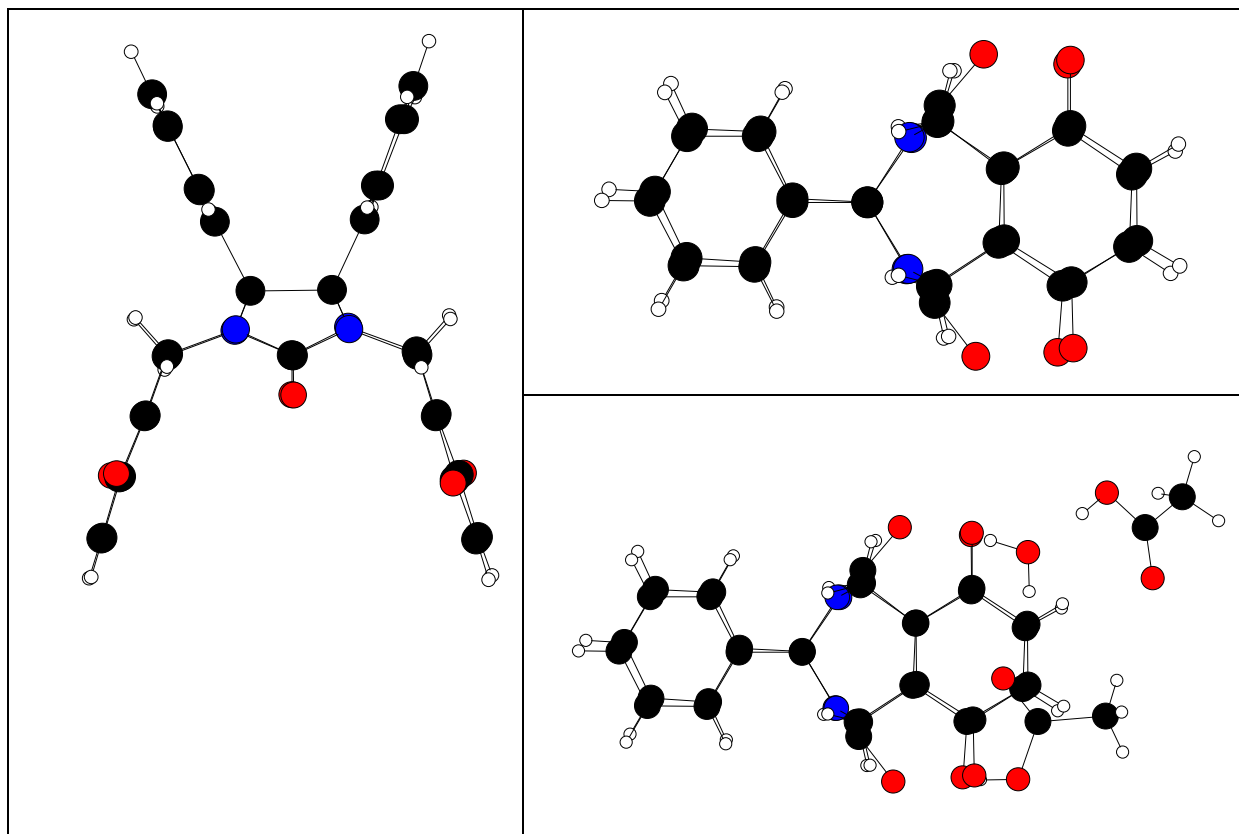
C(24)-C(25)-C(26)	120.6(4)
C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(25)-C(26)-C(21)	120.5(4)
C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(21)-C(26)-H(26)	119.7
C(28)-C(27)-C(32)	119.5(4)
C(28)-C(27)-C(4)	120.2(3)
C(32)-C(27)-C(4)	120.3(3)
C(27)-C(28)-C(29)	119.9(4)
C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(29)-C(28)-H(28)	120.1
C(30)-C(29)-C(28)	120.7(4)
C(30)-C(29)-H(29)	119.6
C(28)-C(29)-H(29)	119.6
C(31)-C(30)-C(29)	119.3(4)
C(31)-C(30)-H(30)	120.3
C(29)-C(30)-H(30)	120.3
C(30)-C(31)-C(32)	120.7(4)
C(30)-C(31)-H(31)	119.6
C(32)-C(31)-H(31)	119.6
C(31)-C(32)-C(27)	119.9(4)
C(31)-C(32)-H(32)	120.1
C(27)-C(32)-H(32)	120.1
O(7)-C(33)-O(8)	120.4(8)
O(7)-C(33)-C(34)	124.8(9)
O(8)-C(33)-C(34)	114.5(8)
C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(33)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
O(10)-C(35)-O(9)	122.3(5)
O(10)-C(35)-C(36)	124.2(6)
O(9)-C(35)-C(36)	113.4(5)
C(35)-C(36)-H(36A)	109.5
C(35)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(35)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(1)-N(1)-C(5)	121.3(3)
C(1)-N(1)-C(2)	112.5(3)
C(5)-N(1)-C(2)	123.0(3)
C(3)-N(2)-C(12)	122.1(3)
C(3)-N(2)-C(2)	112.8(3)
C(12)-N(2)-C(2)	122.6(3)
C(1)-N(3)-C(13)	122.6(3)
C(1)-N(3)-C(4)	112.9(3)
C(13)-N(3)-C(4)	122.8(3)
C(3)-N(4)-C(20)	122.1(3)
C(3)-N(4)-C(4)	112.9(3)
C(20)-N(4)-C(4)	122.5(3)
C(33)-O(8)-H(8A)	109.5
C(35)-O(9)-H(9A)	109.5
H(11A)-O(11)-H(11B)	109(6)

Anisotropic displacement parameters

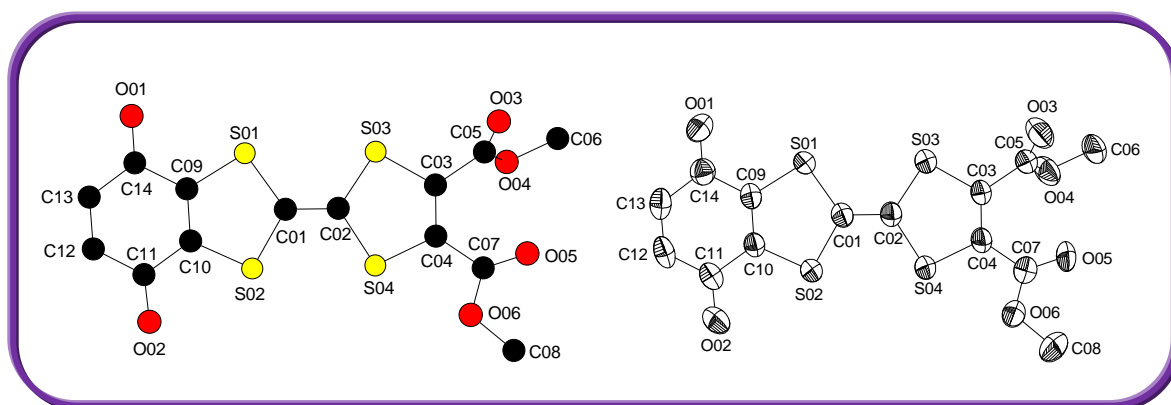
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.030(2)	0.032(2)	0.027(2)	0.0100(17)	0.0073(16)	0.0011(17)
C(2)	0.0291(19)	0.032(2)	0.031(2)	0.0118(17)	0.0045(16)	0.0036(16)
C(3)	0.032(2)	0.0249(19)	0.0253(19)	0.0023(16)	0.0018(16)	-0.0012(16)
C(4)	0.0304(19)	0.0263(18)	0.0280(19)	0.0111(16)	0.0043(16)	0.0045(15)
C(5)	0.028(2)	0.048(2)	0.044(2)	0.016(2)	-0.0011(18)	0.0066(18)
C(6)	0.035(2)	0.044(2)	0.033(2)	0.0106(19)	-0.0014(17)	0.0175(19)
C(7)	0.050(3)	0.053(3)	0.040(3)	0.008(2)	-0.007(2)	0.025(2)
C(8)	0.087(4)	0.075(4)	0.031(3)	0.000(2)	-0.007(3)	0.038(3)
C(9)	0.073(4)	0.096(4)	0.036(3)	0.019(3)	0.013(3)	0.044(3)
C(10)	0.044(3)	0.074(3)	0.050(3)	0.031(3)	0.012(2)	0.025(2)
C(11)	0.035(2)	0.050(2)	0.032(2)	0.0176(19)	0.0019(17)	0.0172(19)
C(12)	0.044(2)	0.037(2)	0.042(2)	0.022(2)	0.0026(19)	0.0075(19)
C(13)	0.048(2)	0.030(2)	0.042(2)	0.0139(19)	-0.0020(19)	0.0108(19)
C(14)	0.042(2)	0.042(2)	0.039(2)	0.0128(19)	-0.0019(19)	0.019(2)
C(15)	0.052(3)	0.047(3)	0.053(3)	0.000(2)	-0.011(2)	0.025(2)
C(16)	0.064(3)	0.078(4)	0.057(3)	-0.012(3)	-0.002(3)	0.043(3)
C(17)	0.068(4)	0.090(4)	0.054(3)	0.011(3)	0.019(3)	0.051(3)
C(18)	0.048(3)	0.062(3)	0.062(3)	0.029(3)	0.015(2)	0.031(2)
C(19)	0.039(2)	0.043(2)	0.041(2)	0.0165(19)	0.0053(18)	0.0206(19)
C(20)	0.032(2)	0.040(2)	0.048(3)	0.016(2)	0.0057(19)	0.0063(18)
C(21)	0.033(2)	0.038(2)	0.029(2)	0.0129(17)	0.0043(16)	0.0122(17)
C(22)	0.045(2)	0.051(3)	0.048(3)	0.019(2)	0.017(2)	0.017(2)
C(23)	0.054(3)	0.084(4)	0.053(3)	0.023(3)	0.021(2)	0.031(3)
C(24)	0.072(3)	0.075(4)	0.048(3)	0.014(3)	0.021(3)	0.045(3)
C(25)	0.074(3)	0.045(3)	0.050(3)	0.001(2)	0.009(3)	0.027(3)
C(26)	0.046(2)	0.037(2)	0.045(3)	0.009(2)	0.009(2)	0.015(2)
C(27)	0.031(2)	0.0308(19)	0.029(2)	0.0096(16)	0.0026(16)	0.0074(16)
C(28)	0.041(2)	0.038(2)	0.035(2)	0.0141(19)	0.0053(18)	0.0042(19)
C(29)	0.066(3)	0.051(3)	0.034(2)	0.019(2)	0.013(2)	0.009(2)
C(30)	0.077(3)	0.054(3)	0.030(2)	0.009(2)	-0.004(2)	0.013(3)
C(31)	0.054(3)	0.042(2)	0.038(2)	0.004(2)	-0.008(2)	0.004(2)
C(32)	0.039(2)	0.034(2)	0.038(2)	0.0110(19)	-0.0039(18)	0.0006(18)
C(33)	0.100(6)	0.118(6)	0.067(4)	0.027(4)	0.001(4)	0.050(5)
C(34)	0.199(9)	0.149(7)	0.114(7)	0.009(6)	-0.031(6)	0.119(7)
C(35)	0.072(4)	0.067(4)	0.063(4)	0.019(3)	0.010(3)	0.034(3)
C(36)	0.112(5)	0.098(5)	0.076(4)	0.007(4)	0.015(4)	0.046(4)
N(1)	0.0296(16)	0.0290(16)	0.0322(18)	0.0075(14)	-0.0021(13)	0.0019(13)
N(2)	0.0306(17)	0.0352(17)	0.0293(17)	0.0154(14)	0.0041(13)	0.0045(14)
N(3)	0.0311(17)	0.0247(16)	0.0331(18)	0.0057(14)	0.0002(14)	0.0029(13)
N(4)	0.0260(16)	0.0340(17)	0.0383(19)	0.0138(15)	0.0091(14)	0.0068(14)
O(1)	0.0415(16)	0.0323(15)	0.0409(16)	0.0044(13)	-0.0006(13)	-0.0021(13)
O(2)	0.0407(16)	0.0387(15)	0.0379(16)	0.0148(13)	0.0135(13)	0.0035(12)
O(3)	0.065(2)	0.062(2)	0.069(2)	0.0073(19)	-0.0218(19)	0.0030(19)
O(4)	0.062(2)	0.118(3)	0.064(2)	0.056(2)	0.0145(19)	0.014(2)
O(5)	0.079(3)	0.0381(19)	0.102(3)	-0.008(2)	0.002(2)	0.0162(19)
O(6)	0.066(2)	0.082(3)	0.121(3)	0.045(3)	0.055(2)	0.034(2)
O(7)	0.150(6)	0.130(5)	0.241(8)	0.052(5)	0.098(6)	0.045(4)
O(8)	0.203(6)	0.143(5)	0.118(5)	0.079(4)	0.082(5)	0.095(5)
O(9)	0.090(3)	0.077(3)	0.077(3)	0.011(2)	0.032(2)	0.005(2)
O(10)	0.088(3)	0.074(3)	0.087(3)	0.029(2)	0.032(2)	0.020(2)
O(11)	0.103(4)	0.094(3)	0.051(3)	0.006(2)	0.024(2)	0.023(3)



Composé TTF-quinone-Diester méthylique **3** :



Empirical formula	C ₁₄ H ₈ O ₆ S ₄
Formula weight	400.44
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.956(2) Å α = 80.24(2)° b = 9.603(2) Å β = 79.74(2)° c = 10.841(2) Å γ = 88.23(2)°
Volume	803.2(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.656 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹
F(000)	408
Crystal size	0.42 x 0.13 x 0.12 mm
θ range for data collection	1.94 to 26.14°.
Limiting indices	-9 <= h <= 9, -11 <= k <= 11, -13 <= l <= 13
Reflections collected / unique	7993 / 2962 [R(int) = 0.0460]
Completeness to θ = 26.14	92.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9368 and 0.8877
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2962 / 0 / 219
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1519
R indices (all data)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1695
Largest diff. peak and hole	0.757 and -0.322 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	0.3243(6)	0.5851(4)	0.4346(4)	0.0434(9)
C(02)	0.4163(6)	0.6918(4)	0.3583(4)	0.0438(9)
C(03)	0.5517(6)	0.9311(4)	0.2493(4)	0.0448(10)
C(04)	0.5997(6)	0.8450(4)	0.1648(4)	0.0456(10)
C(05)	0.6126(7)	1.0824(4)	0.2323(4)	0.0492(11)
C(06)	0.6034(8)	1.3085(5)	0.1121(5)	0.0688(15)
C(07)	0.7205(7)	0.8813(5)	0.0447(4)	0.0533(11)
C(08)	0.8872(9)	0.7847(7)	-0.1250(6)	0.089(2)
C(09)	0.1330(6)	0.4232(4)	0.6137(4)	0.0445(10)
C(10)	0.1823(6)	0.3443(4)	0.5216(4)	0.0430(9)
C(11)	0.1249(6)	0.1976(4)	0.5334(4)	0.0495(11)
C(12)	0.0133(7)	0.1400(5)	0.6507(5)	0.0588(12)
C(13)	-0.0345(7)	0.2167(5)	0.7436(5)	0.0612(13)
C(14)	0.0193(6)	0.3632(5)	0.7336(4)	0.0519(11)
O(01)	-0.0227(5)	0.4334(4)	0.8172(3)	0.0722(11)
O(02)	0.1688(5)	0.1319(3)	0.4458(3)	0.0663(10)
O(03)	0.7139(6)	1.1157(4)	0.2894(4)	0.0733(11)
O(04)	0.5371(5)	1.1665(3)	0.1492(3)	0.0637(10)
O(05)	0.7745(6)	0.9981(4)	0.0007(4)	0.0878(15)
O(06)	0.7633(5)	0.7667(3)	-0.0075(3)	0.0592(9)
S(01)	0.20964(15)	0.59573(10)	0.58873(10)	0.0462(3)
S(02)	0.31852(16)	0.41904(11)	0.38610(10)	0.0490(3)
S(03)	0.43119(16)	0.86202(11)	0.39605(10)	0.0506(3)
S(04)	0.53330(16)	0.66833(11)	0.20998(10)	0.0499(3)

Anisotropic displacement parameters

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.045(3)	0.038(2)	0.046(2)	-0.0046(16)	-0.0080(18)	-
0.0040(17)						
C(02)	0.047(3)	0.039(2)	0.043(2)	-0.0021(16)	-0.0061(18)	-
0.0049(17)						
C(03)	0.053(3)	0.035(2)	0.044(2)	-0.0017(16)	-0.0051(18)	-
0.0073(17)						
C(04)	0.054(3)	0.037(2)	0.043(2)	0.0000(16)	-0.0070(18)	-
0.0080(18)						
C(05)	0.063(3)	0.038(2)	0.045(2)	-0.0064(17)	-0.004(2)	-
0.0081(19)						
C(06)	0.104(5)	0.034(2)	0.065(3)	0.002(2)	-0.012(3)	-
0.012(2)						
C(07)	0.058(3)	0.052(3)	0.047(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	-
0.007(2)						
C(08)	0.098(5)	0.089(4)	0.067(3)	-0.021(3)	0.032(3)	-
0.013(4)						
C(09)	0.045(3)	0.039(2)	0.047(2)	-0.0012(17)	-0.0067(18)	-
0.0066(17)						
C(10)	0.048(3)	0.037(2)	0.043(2)	-0.0024(16)	-0.0066(18)	-
0.0069(17)						
C(11)	0.049(3)	0.038(2)	0.062(3)	-0.0060(19)	-0.013(2)	-
0.0046(18)						

C(12)	0.055(3)	0.037(2)	0.079(3)	0.002(2)	-0.008(2)	-
0.0108(19)						
C(13)	0.062(4)	0.053(3)	0.060(3)	0.007(2)	0.000(2)	-
0.013(2)						
C(14)	0.049(3)	0.052(2)	0.054(2)	-0.008(2)	-0.008(2)	-
0.001(2)						
O(01)	0.090(3)	0.066(2)	0.0522(18)	-0.0085(16)	0.0100(18)	-
0.0072(19)						
O(02)	0.078(3)	0.0450(17)	0.077(2)	-0.0179(16)	-0.0079(19)	-
0.0078(16)						
O(03)	0.095(3)	0.0529(19)	0.078(2)	-0.0054(17)	-0.033(2)	-
0.0204(19)						
O(04)	0.091(3)	0.0343(15)	0.069(2)	0.0005(14)	-0.0287(19)	-
0.0066(16)						
O(05)	0.127(4)	0.047(2)	0.072(2)	-0.0050(17)	0.032(2)	-
0.036(2)						
O(06)	0.069(3)	0.0508(18)	0.0505(17)	-0.0056(14)	0.0079(15)	-
0.0070(15)						
S(01)	0.0565(8)	0.0381(5)	0.0431(5)	-0.0089(4)	-0.0024(5)	-
0.0093(4)						
S(02)	0.0600(8)	0.0393(5)	0.0455(6)	-0.0098(4)	0.0009(5)	-
0.0095(5)						
S(03)	0.0623(8)	0.0398(6)	0.0465(6)	-0.0080(4)	0.0015(5)	-
0.0099(5)						
S(04)	0.0650(9)	0.0359(5)	0.0445(6)	-0.0059(4)	0.0026(5)	-
0.0093(5)						

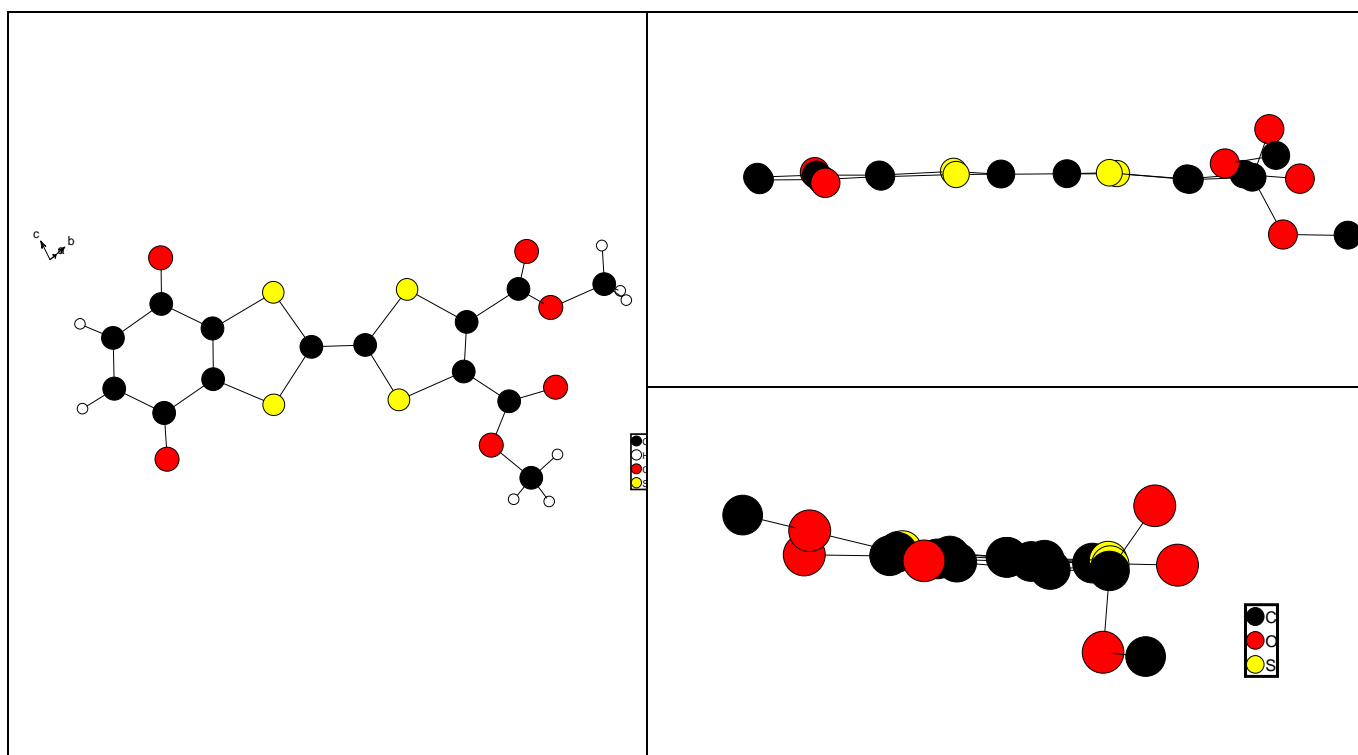
Bond lengths [Å]

C(01)-C(02)	1.346(6)
C(01)-S(02)	1.766(4)
C(01)-S(01)	1.773(4)
C(02)-S(04)	1.755(4)
C(02)-S(03)	1.764(4)
C(03)-C(04)	1.335(6)
C(03)-C(05)	1.516(6)
C(03)-S(03)	1.740(4)
C(04)-C(07)	1.470(6)
C(04)-S(04)	1.755(4)
C(05)-O(03)	1.182(6)
C(05)-O(04)	1.319(6)
C(06)-O(04)	1.444(5)
C(07)-O(05)	1.202(6)
C(07)-O(06)	1.330(5)
C(08)-O(06)	1.453(6)
C(09)-C(10)	1.351(6)
C(09)-C(14)	1.483(6)
C(09)-S(01)	1.744(4)
C(10)-C(11)	1.472(6)
C(10)-S(02)	1.724(4)
C(11)-O(02)	1.222(5)
C(11)-C(12)	1.449(7)
C(12)-C(13)	1.341(7)
C(13)-C(14)	1.464(7)
C(14)-O(01)	1.214(5)

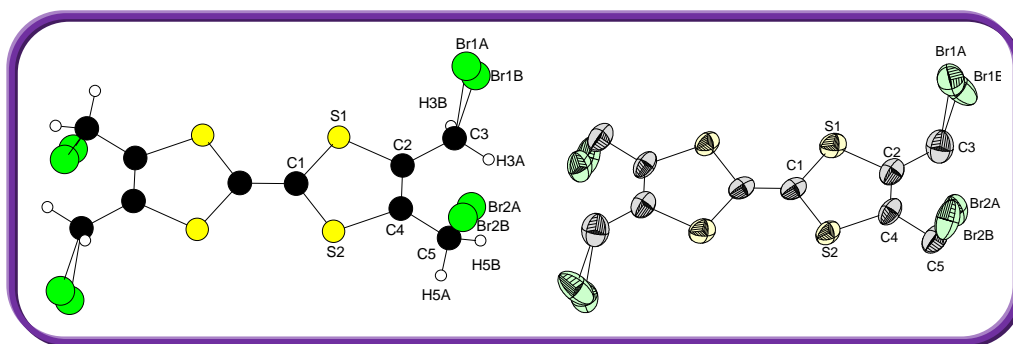
Bond angles [°]

C(02)-C(01)-S(02)	120.3(3)
C(02)-C(01)-S(01)	124.3(3)
S(02)-C(01)-S(01)	115.4(2)
C(01)-C(02)-S(04)	120.8(3)
C(01)-C(02)-S(03)	124.4(3)
S(04)-C(02)-S(03)	114.8(2)

C(04)-C(03)-C(05)	124.1(4)
C(04)-C(03)-S(03)	118.6(3)
C(05)-C(03)-S(03)	116.9(3)
C(03)-C(04)-C(07)	125.3(4)
C(03)-C(04)-S(04)	116.9(3)
C(07)-C(04)-S(04)	117.3(3)
O(03)-C(05)-O(04)	126.6(4)
O(03)-C(05)-C(03)	122.1(4)
O(04)-C(05)-C(03)	111.4(4)
O(05)-C(07)-O(06)	124.8(4)
O(05)-C(07)-C(04)	124.7(4)
O(06)-C(07)-C(04)	110.5(4)
C(10)-C(09)-C(14)	120.6(4)
C(10)-C(09)-S(01)	118.2(3)
C(14)-C(09)-S(01)	121.2(3)
C(09)-C(10)-C(11)	122.4(4)
C(09)-C(10)-S(02)	118.3(3)
C(11)-C(10)-S(02)	119.3(3)
O(02)-C(11)-C(12)	123.4(4)
O(02)-C(11)-C(10)	120.0(4)
C(12)-C(11)-C(10)	116.6(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.5(4)
C(12)-C(13)-C(14)	122.9(5)
O(01)-C(14)-C(13)	123.5(5)
O(01)-C(14)-C(09)	120.6(4)
C(13)-C(14)-C(09)	115.9(4)
C(05)-O(04)-C(06)	115.8(4)
C(07)-O(06)-C(08)	117.1(4)
C(09)-S(01)-C(01)	93.61(19)
C(10)-S(02)-C(01)	94.38(19)
C(03)-S(03)-C(02)	94.47(19)
C(02)-S(04)-C(04)	94.96(19)



Composé *tétrakisbromométhyl*-TTF **52** :



Empirical formula	C ₁₀ H ₈ Br ₄ S ₄
Formula weight	576.04
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 4.7433(3) Å α = 90°. b = 17.6677(7) Å β = 100.135(3)°. c = 9.9210(5) Å γ = 90°.
Volume	818.44(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 2.337 Mg/m ³
Absorption coefficient	10.324 mm ⁻¹
F(000)	544
Crystal size	0.29 x 0.03 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.11 to 27.51°.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -22 ≤ k ≤ 22, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	13901 / 1842 [R(int) = 0.0557]
Completeness to θ = 27.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.813 and 0.502
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1842 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0599 [1182 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0849, wR2 = 0.0733
Largest diff. peak and hole	0.557 and -0.446 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.5705(8)	0.0234(2)	0.4643(4)	0.0371(9)
C(2)	0.8692(8)	0.0812(2)	0.2947(4)	0.0414(10)
C(3)	1.0260(11)	0.0854(4)	0.1781(6)	0.0613(14)
C(4)	0.8259(8)	0.1393(2)	0.3756(4)	0.0392(10)
C(5)	0.9309(11)	0.2170(3)	0.3677(6)	0.0525(12)
S(1)	0.7243(2)	-0.00722(6)	0.32457(11)	0.0449(3)
S(2)	0.6184(2)	0.12047(5)	0.50285(11)	0.0408(3)
Br(1A)	0.7290(13)	0.0923(3)	0.0017(7)	0.0640(8)
Br(1B)	0.787(7)	0.1020(12)	0.0103(12)	0.075(3)
Br(2A)	0.6460(11)	0.2832(3)	0.2541(6)	0.0531(7)
Br(2B)	0.639(3)	0.2847(9)	0.286(5)	0.063(4)
H(3A)	1.139(14)	0.131(4)	0.176(7)	0.12(2)
H(3B)	1.116(10)	0.044(3)	0.167(5)	0.059(15)
H(5A)	0.963(9)	0.241(3)	0.453(5)	0.052(14)
H(5B)	1.089(12)	0.226(3)	0.338(6)	0.075(18)

Bond lengths [Å]

C(1)-C(1)#1	1.341(8)
C(1)-S(1)	1.761(4)
C(1)-S(2)	1.764(4)
C(2)-C(4)	1.342(6)
C(2)-C(3)	1.483(7)
C(2)-S(1)	1.752(4)
C(3)-Br(1B)	1.86(2)
C(3)-Br(1A)	2.048(9)
C(3)-H(3A)	0.97(7)
C(3)-H(3B)	0.86(5)
C(4)-C(5)	1.467(6)
C(4)-S(2)	1.764(4)
C(5)-Br(2B)	1.902(16)
C(5)-Br(2A)	1.982(7)
C(5)-H(5A)	0.93(5)
C(5)-H(5B)	0.87(6)

Bond angles [°]

C(1)#1-C(1)-S(1)	122.7(4)
C(1)#1-C(1)-S(2)	122.8(4)
S(1)-C(1)-S(2)	114.4(2)
C(4)-C(2)-C(3)	125.3(4)
C(4)-C(2)-S(1)	118.4(3)
C(3)-C(2)-S(1)	116.3(4)
C(2)-C(3)-Br(1B)	113.3(8)
C(2)-C(3)-Br(1A)	107.8(4)
Br(1B)-C(3)-Br(1A)	7.8(10)
C(2)-C(3)-H(3A)	114(4)
Br(1B)-C(3)-H(3A)	96(4)
Br(1A)-C(3)-H(3A)	103(4)
C(2)-C(3)-H(3B)	113(3)
Br(1B)-C(3)-H(3B)	105(3)
Br(1A)-C(3)-H(3B)	103(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	114(5)
C(2)-C(4)-C(5)	126.6(4)
C(2)-C(4)-S(2)	116.5(3)
C(5)-C(4)-S(2)	116.9(4)
C(4)-C(5)-Br(2B)	112.5(5)

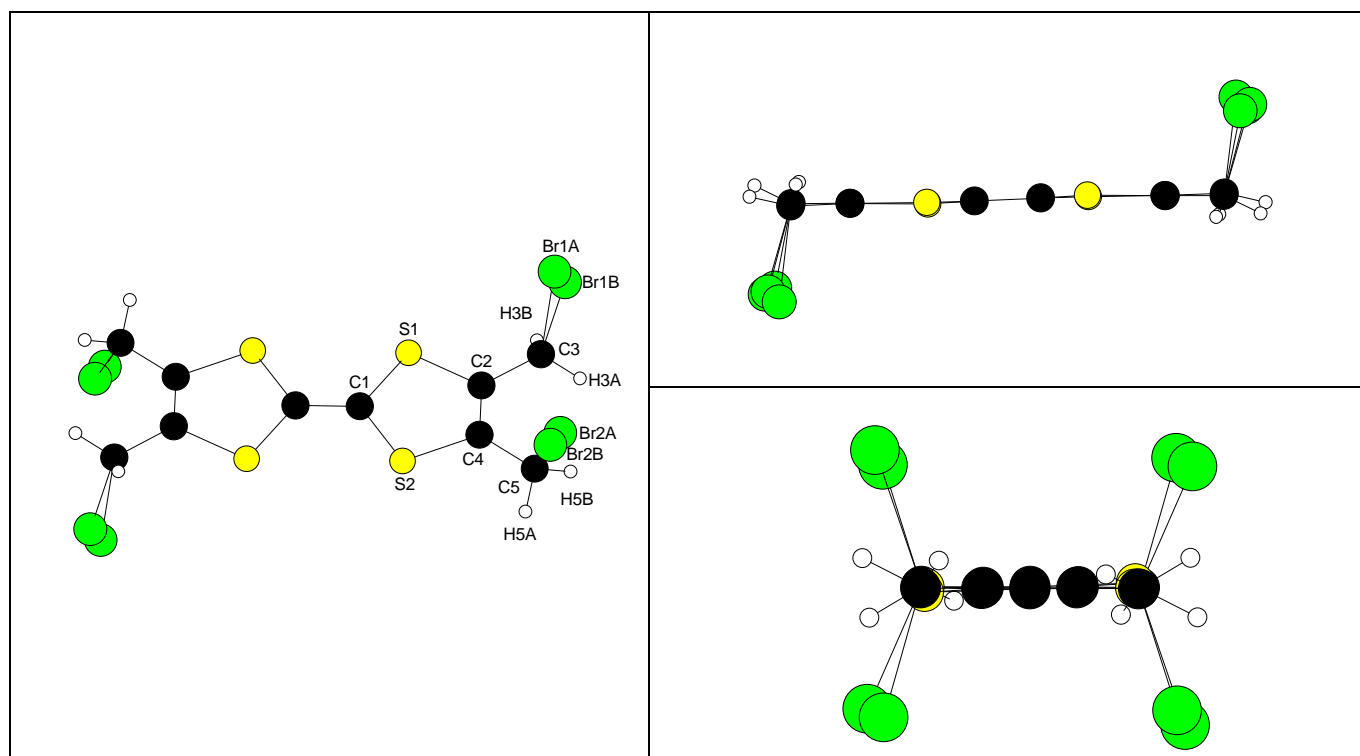
C(4)-C(5)-Br(2A)	112.3(3)
Br(2B)-C(5)-Br(2A)	9.2(15)
C(4)-C(5)-H(5A)	112(3)
Br(2B)-C(5)-H(5A)	95(3)
Br(2A)-C(5)-H(5A)	104(3)
C(4)-C(5)-H(5B)	121(4)
Br(2B)-C(5)-H(5B)	110(4)
Br(2A)-C(5)-H(5B)	104(4)
H(5A)-C(5)-H(5B)	102(4)
C(2)-S(1)-C(1)	95.1(2)
C(1)-S(2)-C(4)	95.5(2)

Anisotropic displacement parameters

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^*^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.034(2)	0.028(2)	0.044(2)	0.0016(17)	-0.0071(18)	0.0011(16)
C(2)	0.033(2)	0.037(2)	0.053(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.0004(17)
C(3)	0.056(3)	0.058(4)	0.074(4)	0.002(3)	0.025(3)	0.003(3)
C(4)	0.0253(19)	0.032(2)	0.057(3)	0.008(2)	-0.0014(19)	-0.0016(16)
C(5)	0.048(3)	0.041(3)	0.066(4)	0.005(3)	0.003(3)	-0.011(2)
S(1)	0.0558(6)	0.0276(5)	0.0490(6)	-0.0012(5)	0.0032(5)	0.0003(5)
S(2)	0.0473(6)	0.0254(5)	0.0478(6)	0.0005(5)	0.0032(5)	-0.0040(4)
Br(1A)	0.072(2)	0.0624(12)	0.061(2)	0.0066(10)	0.0204(11)	-0.002(2)
Br(1B)	0.115(6)	0.066(3)	0.0445(17)	0.0142(19)	0.017(3)	0.037(4)
Br(2A)	0.070(2)	0.0332(7)	0.059(2)	0.0119(7)	0.0201(8)	0.0048(7)
Br(2B)	0.046(3)	0.038(2)	0.110(11)	0.021(4)	0.027(4)	0.0079(15)



Résumé

Le domaine de la chimie supramoléculaire s'est récemment étendu à la construction d'édifices associant un mouvement moléculaire lors du processus de reconnaissance supramoléculaire. Une attention toute particulière est portée sur des architectures dynamiques au sein desquelles la complexation est contrôlée par un stimulus externe. Ces systèmes présentent un fort potentiel pour l'électronique moléculaire avec la mise au point de véritables machines moléculaires. Dans ce contexte, la reconnaissance de molécules neutres constitue un objectif difficile à atteindre à cause du faible choix d'interactions hôte-invité. Pour relever ce défi, nous avons synthétisé des structures originales de type clips moléculaires construits autour de plates-formes plus ou moins flexibles et des parois enrichies en électrons utilisant le donneur tétrathiafulvalène (TTF). Nous présentons dans ce manuscrit les différentes stratégies envisagées pour la synthèse de ces pinces portant des unités électroactives et les résultats obtenus pour la reconnaissance d'espèces invitées électrodéficientes plane (TCNQ-F₄) ou tridimensionnelle (fullerène C₆₀) favorisées par les interactions de type donneur-accepteur.

Mots Clés

Chimie Supramoléculaire

Systèmes Donneur-Accepteur

Clips Moléculaires

Réaction de Diels-Alder

Tétrathiafulvalène

Abstract

The field of supramolecular chemistry has been recently extended to the construction of structures involving a molecular movement in the process of supramolecular recognition. Special attention is addressed in the design of dynamic architectures in which the complexation is controlled by an external stimulus. These systems present great potential for application in molecular electronics for the development of molecular machines. In this context, the recognition of neutral molecules is a difficult goal to achieve because of the small range of host-guest interactions. To meet this challenge, we have recently synthesized original structures such as molecular clips built around more or less flexible platforms with electron enriched sidewalls using the donor tetrathiafulvalene (TTF). We present in this manuscript the different strategies considered for the synthesis of these clips bearing electroactive units and the results obtained for the recognition of electrodeficient planar (TCNQ-F₄) or three-dimensional (fullerene C₆₀) guests thanks to increased donor-acceptor interactions.

Key Words

Supramolecular Chemistry

Donor-Acceptor Systems

Molecular Clips

Diels-Alder Reaction

Tetrathiafulvalene