

Université de Montréal

**Tectonique Moléculaire: Construction de réseaux poreux organiques
possédant une activité catalytique**

par

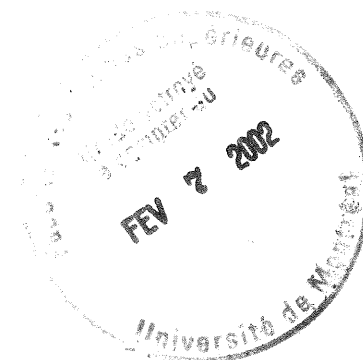
Joël Desharnais

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en chimie

Octobre 2000

© Joël Desharnais 2000



QD

3

U54

2002

v. 002

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Tectonique Moléculaire: Construction de réseaux poreux organiques
possédant une activité catalytique**

présentée par

Joël Desharnais

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

André Charette	président-rapporteur
James D. Wuest	directeur de recherche
William Lubell	membre du jury
Jean-Pierre Sauvage	examineur externe
Richard Giasson	représentant de l'examineur externe
André Charette	représentant du doyen

Thèse acceptée le:

Sommaire

La construction de nouveaux matériaux ordonnés représente un des défis les plus excitant de la science contemporaine. Une stratégie innovatrice appelée *tectonique moléculaire* a permis la création d'une grande variété de ces matériaux. Cette voie est basée sur la création de molécules adhésives, appelées *tectons*, qui s'associent fortement par des forces attractives non-covalentes. De la sorte, il a été permis d'obtenir une gamme de matériaux organiques ordonnés possédant une structure tridimensionnelle poreuse et des propriétés qui leurs sont propres. En partie, cette recherche est inspirée par la chimie des zéolites et d'autres analogues inorganiques poreux, qui trouvent de nombreuses applications dans l'industrie, principalement dans les domaines de la catalyse et de la séparation.

Afin de créer des catalyseurs poreux organiques à l'aide de la stratégie de la tectonique moléculaire, nous avons choisi de greffer des unités autoassociatives sur un squelette qui est reconnu pour son utilisation en catalyse. Nos premiers essais en ce sens ont été de former un tecton à partir d'une porphyrine, dont les complexes métalliques sont connus pour être de puissants catalyseurs dans les réactions d'oxydation et autres procédés industriels. En ajoutant des unités diaminotriazine sur un dérivé porphyrinique, nous avons été en mesure d'obtenir des réseaux cristallins tridimensionnels d'une très haute porosité simplement par un phénomène d'autoreconnaissance. Les réseaux tectoniques des complexes métalliques des porphyrines possèdent les caractéristiques recherchées en vue d'une utilisation en catalyse hétérogène: 1) une grande porosité, 2) l'accessibilité au métal qui est le centre actif du catalyseur et 3) la capacité d'interchanger les molécules présentes dans le réseau.

Un site catalytique incorporé dans un réseau poreux tridimensionnel devrait pouvoir réagir sélectivement avec les substrats possédant une taille, une géométrie et des fonctionnalités leurs permettant d'entrer dans les pores du système. Ceux ne remplissant pas ces critères ne devraient pas réagir. À l'aide d'un μ -oxo dimère d'une porphyrine de fer, nous avons réussi à effectuer une catalyse hétérogène utilisant des cristaux de ce complexe et l'oxydation a été sélective à de petites molécules organiques. Lorsqu'une

oxydation similaire est réalisée par un catalyseur homogène modèle, il n'y a aucune sélectivité, ce qui démontre toute la puissance de la stratégie de la tectonique moléculaire pour contrôler l'accès à l'intérieur du solide. Pour la même raison, certaines espèces inhibitrices, dépendamment de la taille et la géométrie, ont eu un effet plus prononcé sur le catalyseur homogène que sur son homologue hétérogène.

Nous nous sommes également intéressé à l'utilisation des tectons dérivés des binaphtalènes et salens, qui représentent de bons candidats à des fins catalytiques hétérogènes. En effet, de nombreuses réactions d'oxydation utilisent ces types de catalyseurs; en plus, il est facile d'en obtenir une version énantiomériquement pure laissant entrevoir une catalyse énantiosélective. Pour les binaphtalènes, nous avons réussi à obtenir des réseaux poreux basés sur cet unité centrale mais le côté catalytique n'a pas été exploité. Dans le cas des salens, les fonctionnalités présentes sur le squelette ont été incompatibles avec la voie générale employée pour générer les divers tectons. Nous avons été dans l'obligation de modifier le salen et avons alors réussi à y ajouter les groupements adhésifs appropriés. Malheureusement, la complexation d'un métal sur ces composés a été très problématique.

Table des matières

<u>Sommaire</u>	i
<u>Table des matières</u>	iii
<u>Liste des tableaux</u>	viii
<u>Liste des figures</u>	ix
<u>Liste des schémas</u>	xii
<u>Liste des sigles et abréviations</u>	xvii
<u>Remerciements</u>	xx
<u>Chapitre 1: Introduction</u>	1
1.1: Généralités	1
1.2: La chimie supramoléculaire.....	2
1.3: Les cryptates	3
1.4: Les caténands.....	4
1.5: La tectonique moléculaire.....	5
1.6: Le pont hydrogène.....	6
1.7: L'acide trimésique.....	7
1.8: Structures diamantoïdes.....	10
1.9: Réseau poreux avec une grande intégrité structurale	14
1.10: Applications potentielles de la tectonique moléculaire.....	16
1.11: Les zéolites	18
<u>Chapitre 2: Les porphyrines</u>	21
2.1: Introduction.....	21
2.2: Caractéristiques physiques et chimiques.....	22
2.3: Méthodes générales de synthèse.....	23
2.4: Clathrates et architectures supramoléculaires	24
2.5: Synthèse et analyse de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]- porphyrine.....	27
2.6: Synthèse et analyse de la tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]-	

porphyrine.....	32
2.7: Synthèse et analyse du complexe de zinc de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine.....	37
2.8: Synthèse de la tétrakis[4'-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)biphényl]porphyrine.....	47
2.9: Ajout d'un atome d'oxygène entre la diaminotriazine et le groupement phényle.....	49
2.10: Ajout d'un atome d'azote entre la diaminotriazine et le groupement phényle.....	51
2.11: Augmentation de la solidité du réseau en doublant le nombre d'aminotriazines.....	53
2.12: Résumé.....	57
<u>Chapitre 3: Utilisation des porphyrines comme catalyseurs</u>	58
3.1: Introduction.....	58
3.2: Catalyse à l'aide d'une porphyrine de nickel.....	60
3.3: Synthèse de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine de nickel.....	62
3.4: Synthèse de la tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine de nickel.....	63
3.5: Expériences d'échange de solvant sur la porphyrine de nickel.....	68
3.6: Réaction utilisant la porphyrine de nickel comme catalyseur.....	70
3.7: Synthèse et caractérisation d'une porphyrine de fer (III) incorporant des unités diaminotriazine.....	72
3.8: Catalyse avec une porphyrine de fer μ -oxo.....	80
3.9: Catalyse à l'aide d'un réseau poreux d'un porphyrine μ -oxo dimérique.....	82
3.9.1: Oxydation du cyclohexène.....	82
3.9.2: Oxydation d'alcènes plus petits ou similaires au cyclohexène.....	88
3.9.2.1: Oxydation du cyclopentène.....	88
3.9.2.2: Oxydation du 2-méthylpent-2-ène.....	89
3.9.2.3: Oxydation du 2,3-diméthylbut-2-ène.....	90
3.9.2.4: Oxydation du 1,4-cyclohexadiène.....	91
3.9.2.5: Oxydation du dihydrofurane.....	91
3.9.3: Oxydation d'alcènes plus volumineux que le cyclohexène.....	92
3.9.3.1: Oxydation du cycloheptène.....	92
3.9.3.2: Oxydation du 1-méthylcyclohexène.....	94

3.9.3.3: Oxydation du cycloheptatriène	95
3.9.3.4: Oxydation du cyclooctène.....	96
3.9.3.5: Oxydation du 1,5-cyclooctadiène	97
3.9.3.6: Oxydation du α -méthylstyrène	98
3.9.3.7: Oxydation du tétrahydronaphtalène	99
3.9.4: Oxydation du cyclohexène en présence d'un inhibiteur	100
3.9.4.1: Oxydation du cyclohexène en présence d'imidazole	100
3.9.4.2: Oxydation du cyclohexène en présence de <i>tert</i> -butylthiol.....	101
3.9.4.3: Oxydation du cyclohexène en présence de l'hexadécylthiol	102
3.9.4.4: Oxydation du cyclohexène en présence de 2,4,6-triméthylbenzylthiol.	103
3.9.4.5: Oxydation du cyclohexène en présence de 2-naphtalènethiol	104
3.9.4.6: Oxydation du cyclohexène en présence du 1,2-benzènediméthane- thiol.....	105
3.9.4.7: Oxydation du cyclohexène en présence du durène- α_1, α_2 -dithiol.....	106
3.9.4.8: Oxydation du cyclohexène en présence du 1,4-benzènediméthane- thiol.....	107
3.9.4.9: Oxydation du cyclohexène en présence du 1,3-propanedithiol.....	107
3.9.5: Oxydation d'alcènes autre que le cyclohexène en présence du 1,3-propane- dithiol.....	109
3.9.5.1: Oxydation du cyclopentène.....	109
3.9.5.2: Oxydation du dihydronaphtalène	110
3.9.6: Oxydation d'un mélange de cyclohexène et d'un second alcène	111
3.9.6.1: Oxydation du cyclohexène en présence de cycloheptène	111
3.9.6.2: Oxydation du cyclohexène en présence de tétrahydronaphtalène.....	113
3.9.7: Mécanisme de l'oxydation du cyclohexène et autres alcènes.....	115
3.10: Synthèse de la porphyrine de fer (III) μ -oxo dimérique avec les triazines substituées en position <i>méta</i> sur les cycles phéniliques.....	117
3.11: Résumé.....	119
Chapitre 4: Les binaphtalènes.....	122
4.1: Introduction.....	122
4.2: Résolution du binaphtol racémique.....	123

4.3: Utilisation des binaphtalènes dans des réactions chimiques.....	125
4.4: Utilisation des binaphtalènes en chimie supramoléculaire.....	126
4.5: Synthèse et analyse du 2,2'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)oxy- 1,1'-binaphtalène.....	128
4.6: Synthèse d'un binaphtol chiral simple.....	132
4.7: Synthèse du 2,2'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)oxy-6,6'-dibromo- 1,1'-binaphtalène.....	134
4.8: Synthèse d'un binaphtalène avec des diaminotriazines en 2 et 2'.....	135
4.9: Synthèse et caractérisation de binaphtols avec des unités adhésives en positions 6 et 6'.....	137
4.10: Synthèse d'un binaphtol avec des triazines en positions 3 et 3'.....	144
4.11: Ajout d'un espaceur entre la triazine et le binaphtalène.....	147
4.12: Ajout d'un espaceur aryle en positions 3 et 3' du binaphtol.....	150
4.13: Synthèse d'un binaphtalène avec quatre diaminotriazines en 6 et 6'.....	151
4.14: Synthèse d'un binaphtalène avec quatre diaminotriazines en 3 et 3'.....	153
4.15: Vers d'autres binaphtalènes contenant plus que deux triazines.....	154
4.16: Synthèse et caractérisation d'un dérivé racémique du BINAP.....	157
4.17: Synthèse et caractérisation d'un dérivé chiral du BINAP.....	164
4.18: Ajout d'un éther couronne sur les binaphtalènes.....	165
4.19: Synthèse d'un tecton avec un éther couronne à cinq oxygènes.....	167
4.20: Tentative de synthèse d'un éther couronne avec deux groupements binaphtalène.....	169
4.21: Augmentation de l'espaceur entre les deux binaphtols.....	171
4.22: Résumé.....	172
<u>Chapitre 5: Les salens et leurs dérivés</u>	174
5.1: Introduction.....	174
5.2: Utilisation des salens comme catalyseurs homogènes énantiosélectifs.....	175
5.3: Catalyseurs hétérogènes à base de salens.....	177
5.4: Autoreconnaissance de salens incorporant des unités 2-pyridone.....	179
5.5: Les sels phosphonium en tectonique moléculaire.....	181
5.6: Vers la synthèse d'un intermédiaire pouvant réagir avec une phosphine et une	

diamine.....	183
5.7: Aziridination catalysée par des complexes de diimine.....	186
5.8: Synthèse d'une diimine possédant une diaminotriazine à la position <i>para</i> des cycles aromatiques.....	187
5.9: Synthèse de diverses diimines.....	189
5.10: Résumé.....	191
<u>Chapitre 6: Conclusion</u>	192
6.1: Rappel.....	192
6.2: Retour sur les porphyrines.....	193
6.3: Objectifs futurs de synthèse de porphyrines.....	194
6.4: Retour sur l'utilisation des porphyrines comme catalyseurs.....	196
6.5: D'autres méthodes pour obtenir une meilleure catalyse hétérogène.....	197
6.6: Retour sur les binaphtalènes.....	198
6.7: Objectifs impliquants des binaphtalènes.....	199
6.8: Retour sur les salens et leurs dérivés.....	200
6.9: Résumé.....	200
<u>Chapitre 7: Partie expérimentale</u>	202
7.1: Instrumentation.....	202
7.2: Purifications par chromatographie.....	203
7.3: Réactions nécessitant des conditions anhydres.....	204
7.4: Divers.....	204
<u>Bibliographie</u>	275
<u>Annexes</u>	A-1

Liste des tableaux

Tableau 3.1: Expériences d'échange sur la porphyrine de nickel.....	69
Tableau 3.2: Bande d'absorption Soret pour certaines porphyrines.....	80
Tableau 3.3: Taux de conversion et nombre de rotations de l'oxydation du cyclohexène en fonction de la quantité de catalyseur.....	87
Tableau 3.4: Taux de conversion de la réaction d'oxydation d'alcènes en fonction du catalyseur porphyrinique utilisé.....	120
Tableau 3.5: Taux de conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène en fonction de l'inhibiteur ajouté.....	121

Liste des figures

Figure 1.1: Les trois isomères possibles pour le complexe macrohétérobicyclique.....	3
Figure 1.2: Stratégie de construction d'anneaux entrelacés.....	4
Figure 1.3: Anneaux formés d'unités 1,10-phénantroline et d'éthers.....	4
Figure 1.4: L'autorecognition de sous-unités forme un assemblage ordonné.....	5
Figure 1.5: Exemples d'unités dimériques.....	6
Figure 1.6: Paires Watson-Crick.....	7
Figure 1.7: Substrats autorecognisants pouvant être greffés.....	7
Figure 1.8: Représentation schématique du réseau hexagonal de l'acide trimésique.....	9
Figure 1.9: Représentation du réseau diamantoïde de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.....	11
Figure 1.10: Représentation d'un tecton tétraédrique.....	11
Figure 1.11: Autoassemblage théorique d'un tecton tétraédrique.....	12
Figure 1.12: Modes de reconnaissance pour les 2,4-diamino-1,3,5-triazines.....	15
Figure 1.13: Double reconnaissance face-à-côté formant le feuillet de ponts hydrogène... 15	15
Figure 1.14: Charpente tridimensionnelle de deux types de zéolites.....	18
Figure 2.1: Tautomères du cycle porphyrinique.....	22
Figure 2.2: Diverses méthodes de synthèse des tétraarylporphyrines.....	24
Figure 2.3: Représentation générale selon l'axe <i>a</i> montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 19	30
Figure 2.4: Interactions intermoléculaires du tecton 19 à l'état cristallin.....	31
Figure 2.5: Les différents conformères possibles pour une porphyrine substituée en <i>méta</i>	33
Figure 2.6: Représentation générale selon l'axe <i>c</i> de la structure cristalline de la molécule 24	34
Figure 2.7: Interactions intermoléculaires du tecton 24 à l'état cristallin.....	35
Figure 2.8: Représentation selon l'axe <i>b</i> montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 24	36
Figure 2.9: Types de ponts hydrogène présents pour le tecton 25	38
Figure 2.10: Représentation générale selon l'axe <i>c</i> de la structure cristalline de la	

molécule 25	39
Figure 2.11: Interactions intermoléculaires du tecton 25 à l'état cristallin.....	40
Figure 2.12: Représentation selon la bissectrice α, c montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 25	41
Figure 2.13: Types de ponts hydrogène présents pour le tecton 25 cristallisé dans la NMF.....	43
Figure 2.14: Représentation générale selon l'axe α de la structure cristalline de la molécule 25 cristallisée dans la NMF.....	44
Figure 2.15: Interactions intermoléculaires du tecton 25 cristallisé dans la NMF.....	45
Figure 2.16: Représentation selon la bissectrice α, b montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 25 dans la NMF.....	46
Figure 2.17: Macrocycle supramoléculaire formé de porphyrines possédant des unités diaminotriazine et cocrystallisé avec un acide barbiturique.....	52
Figure 3.1: Représentation générale selon l'axe c de la structure cristalline de la molécule 61	64
Figure 3.2: Interactions intermoléculaires du tecton 61 à l'état cristallin.....	65
Figure 3.3: Types de ponts hydrogène présents pour le tecton 61	66
Figure 3.4: Représentation selon l'axe α montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 61	67
Figure 3.5: Implication du solvant pour soutenir le réseau cristallin du tecton 61	70
Figure 3.6: Représentation de la molécule 68 selon deux angles.....	75
Figure 3.7: Représentation générale selon l'axe α montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 68	76
Figure 3.8: Chemin pouvant emprunter une sphère de 2.5Å de diamètre selon l'axe b (A) et selon la bissectrice α, b (B) du réseau cristallin pour le tecton 68	78
Figure 3.9: Interactions intermoléculaires du tecton 68 à l'état cristallin.....	79
Figure 3.10: Variation du pourcentage de conversion du cyclohexène en fonction du temps en présence du catalyseur 68 à l'état cristallin.....	85
Figure 3.11: Diagrammes de poudre du composé 68 avant cristallisation, du produit cristallisé et du produit après la réaction d'oxydation du cyclohexène.....	86
Figure 3.12: Mécanisme d'une hydroxylation aliphatique par une porphyrine de	

fer (III).....	116
Figure 3.13: Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène catalysée par la porphyrine 68	117
Figure 4.1: Les deux conformations possibles des 1,1'-binaphtalènes.....	124
Figure 4.2: Représentation générale selon l'axe a montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 122	130
Figure 4.3: Interactions intermoléculaires du tecton 122 à l'état cristallin.....	131
Figure 4.4: Représentation générale selon l'axe a montrant les canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 135	140
Figure 4.5: Représentation selon l'axe b montrant les canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 135	141
Figure 4.6: Interactions intermoléculaires du tecton 135 à l'état cristallin.....	143
Figure 4.7: Représentation générale selon l'axe a montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 171	162
Figure 4.8: Interactions intermoléculaires du tecton 171 à l'état cristallin.....	163
Figure 5.1: Technique d'insertion d'un salen dans les pores d'une zéolite.....	176

Liste des schémas

Schéma 1.1	6
Schéma 1.2	20
Schéma 2.1	28
Schéma 2.2	28
Schéma 2.3	32
Schéma 2.4	37
Schéma 2.5	47
Schéma 2.6	48
Schéma 2.7	49
Schéma 2.8	50
Schéma 2.9	51
Schéma 2.10	52
Schéma 2.11	53
Schéma 2.12	54
Schéma 2.13	55
Schéma 2.14	55
Schéma 2.15	56
Schéma 2.16	56
Schéma 3.1	58
Schéma 3.2	59
Schéma 3.3	60
Schéma 3.4	61
Schéma 3.5	61
Schéma 3.6	62
Schéma 3.7	63
Schéma 3.8	70
Schéma 3.9	71
Schéma 3.10	71
Schéma 3.11	71
Schéma 3.12	72

Schéma 3.13	73
Schéma 3.14	73
Schéma 3.15	74
Schéma 3.16	81
Schéma 3.17	83
Schéma 3.18	84
Schéma 3.19	84
Schéma 3.20	88
Schéma 3.21	88
Schéma 3.22	89
Schéma 3.23	89
Schéma 3.24	89
Schéma 3.25	90
Schéma 3.26	90
Schéma 3.27	90
Schéma 3.28	91
Schéma 3.29	91
Schéma 3.30	92
Schéma 3.31	92
Schéma 3.32	93
Schéma 3.33	93
Schéma 3.34	93
Schéma 3.35	94
Schéma 3.36	94
Schéma 3.37	95
Schéma 3.38	95
Schéma 3.39	95
Schéma 3.40	96
Schéma 3.41	96
Schéma 3.42	97
Schéma 3.43	97
Schéma 3.44	97
Schéma 3.45	98

Schéma 3.46	98
Schéma 3.47	99
Schéma 3.48	99
Schéma 3.49	99
Schéma 3.50	100
Schéma 3.51	101
Schéma 3.52	101
Schéma 3.53	102
Schéma 3.54	102
Schéma 3.55	103
Schéma 3.56	104
Schéma 3.57	104
Schéma 3.58	104
Schéma 3.59	105
Schéma 3.60	105
Schéma 3.61	106
Schéma 3.62	106
Schéma 3.63	107
Schéma 3.64	107
Schéma 3.65	108
Schéma 3.66	108
Schéma 3.67	109
Schéma 3.68	110
Schéma 3.69	110
Schéma 3.70	110
Schéma 3.71	111
Schéma 3.72	111
Schéma 3.73	111
Schéma 3.74	112
Schéma 3.75	112
Schéma 3.76	114
Schéma 3.77	114
Schéma 3.78	114

Schéma 3.79	115
Schéma 3.80	118
Schéma 4.1	123
Schéma 4.2	124
Schéma 4.3	126
Schéma 4.4	129
Schéma 4.5	132
Schéma 4.6	133
Schéma 4.7	134
Schéma 4.8	135
Schéma 4.9	136
Schéma 4.10	137
Schéma 4.11	138
Schéma 4.12	139
Schéma 4.13	144
Schéma 4.14	145
Schéma 4.15	146
Schéma 4.16	146
Schéma 4.17	148
Schéma 4.18	149
Schéma 4.19	149
Schéma 4.20	150
Schéma 4.21	151
Schéma 4.22	152
Schéma 4.23	153
Schéma 4.24	154
Schéma 4.25	156
Schéma 4.26	156
Schéma 4.27	156
Schéma 4.28	157
Schéma 4.29	158
Schéma 4.30	159
Schéma 4.31	159

Schéma 4.32	160
Schéma 4.33	160
Schéma 4.34	165
Schéma 4.35	168
Schéma 4.36	170
Schéma 4.37	171
Schéma 4.38	172
Schéma 5.1	176
Schéma 5.2	180
Schéma 5.3	180
Schéma 5.4	182
Schéma 5.5	183
Schéma 5.6	183
Schéma 5.7	184
Schéma 5.8	184
Schéma 5.9	185
Schéma 5.10	185
Schéma 5.11	186
Schéma 5.12	187
Schéma 5.13	188
Schéma 5.14	189
Schéma 5.15	190
Schéma 5.16	190

Liste des sigles et abréviations

Å	: Ångström
Ac	: acétyle
ADN	: acide désoxyribonucléique
ADT	: analyse par différentiation thermique
aq	: aqueux
ATG	: analyse par thermo-gravimétrie
atm	: atmosphère
BINAP	: 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène
Bn	: benzyle
Bu	: butyle
°C	: degré Celsius
cat	: catalytique
CCD	: diffractomètre par couplage de charges
CG	: chromatographie gazeuse
cm	: centimètre
conc	: concentré
CTP	: catalyseur de transfert de phase
Δ	: chauffage
δ	: déplacement chimique
ΔG^\ddagger	: différence d'énergie d'activation de Gibbs
D	: dextrogyre
DABCO	: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DCC	: dicyclohexylcarbodiimide
DDQ	: 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone
DMF	: N,N-diméthylformamide
DMSO	: diméthylsulfoxyde
dppe	: 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
Et	: éthyle
FAB	: bombardement rapide d'atomes
g	: gramme

h	: heure
H ₂ T _{4-DAT} PP	: 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-phényl]porphyrine
HMPA	: hexaméthylphosphoramide
HPLC	: chromatographie liquide de haute performance
Hz	: hertz
IE	: impact électronique
IR	: infrarouge
J	: constante de couplage
kcal	: kilocalorie
L	: lévogyre
L	: litre
M	: molaire
m	: mètre
Me	: méthyle
mg	: milligramme
MHz	: mégahertz
min	: minute
mL	: millilitre
mm	: millimètre
mmole	: millimole
mol	: mole
Ms	: méthylsulfonyle
N	: normal
NBA	: alcool 3-nitrobenzylique
NBS	: N-bromosuccinimide
NiT _{3-DAT} PP	: complexe de nickel de la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]porphyrine
NiTPP	: complexe de nickel de la tétraphénylporphyrine
nm	: nanomètre
NMF	: N-méthylformamide
NMP	: N-méthylpyrrolidinone
PDMS	: polydiméthylsiloxane

Ph	: phényle
Phytyl	: 3,7,11,15-tétraméthyl-2-hexadécèn-1-olyl
PPE	: ester de polyphosphate
ppm	: partie par million
R	: <i>rectus</i>
RMN	: résonance magnétique nucléaire
S	: <i>sinister</i>
SM	: spectre de masse
$t_{1/2}$: temps de demi-vie
$(T_{4-DAT}PPFe)_2O$: μ -oxo dimère de fer de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]porphyrine
Tf	: trifluorométhanesulfonyle
TFA	: acide trifluoroacétique
THF	: tétrahydrofurane
THIO	: thioglycérol
TMEDA	: N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
TPP	: tétraphénylporphyrine
$(TPPFe)_2O$: μ -oxo dimère de fer de la tétraphénylporphyrine
TPPFeCl	: chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine
Ts	: <i>p</i> -toluènesulfonyle
μ L	: microlitre
UV	: ultraviolet
$ZnT_{4-DAT}PP$: complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl-6-yl)phényl]porphyrine

Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu mon directeur de recherche, le professeur James D. Wuest. Il m'a offert l'immense opportunité de développer un projet très ambitieux mais qui nous permettrait d'effectuer un pas de géant dans la connaissance de ce domaine de recherche. Ce projet n'aurait jamais fonctionné sans ses judicieux conseils, son encouragement et sa très grande patience. Il a su me prodiguer sa joie pour la chimie et il a réussi à transformer le petit étudiant bachelier que j'étais en un chercheur acharné voulant toujours aller plus loin et n'acceptant pas l'échec.

Mes remerciements vont envers le Dr. Michel Simard (Université de Montréal), le Dr. Victor G. Young Jr. (University of Minnesota), le Dr. Gary D. Enright (Conseil National de Recherche) et le Dr. James F. Britten (University McMaster) pour avoir relevé le défi d'analyser par diffraction des rayons-X les divers échantillons cristallins qui leur ont été soumis et au Dr. Michel Preda (Université du Québec à Montréal) pour avoir effectué les spectres de poudre.

Je tiens à remercier tout le personnel relié au Département de Chimie de l'Université de Montréal, en particulier ceux en charge des appareils RMN et des spectromètres de masse et aussi aux techniciens travaillant à l'atelier mécanique et électronique.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers Philippe Brunet, Louis Vaillancourt et Jean Vaugois qui m'ont aidé à effectuer la transition entre le baccalauréat et les études graduées en partageant leur grand savoir et toutes les petites astuces qu'ils ont développées au cours des années. Merci aussi à Hugues Duval pour son aide précieuse lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie Cédric Rioux qui m'a aidé à traverser toutes les frustrations que le travail de chercheur peut parfois engendrer et un gros merci à ma famille pour leurs encouragements et leur appui, surtout dans les moments difficiles. Je ne serais jamais arrivé où j'en suis sans eux.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Généralités

L'être humain a toujours été émerveillé devant l'immense complexité de la Nature. Malheureusement, dès que nous parvenons à résoudre une des nombreuses énigmes sur le fonctionnement de cette merveilleuse machine, des milliers d'autres apparaissent. Bien que nous possédions des instruments nous permettant d'explorer des avenues qu'il aurait été impossible d'imaginer voilà cent ans, notre niveau d'avancement technologique n'est pas encore à la hauteur de la tâche. Mais malgré notre piétinement dans certaines sphères scientifiques, il a été possible de faire des pas de géants dans d'autres, notamment en ce qui a attiré à la recherche de nouveaux médicaments et de vaccins. En ayant une plus grande connaissance des subtilités du corps humain, il est maintenant possible de le rendre moins vulnérable aux grandes maladies qui nous ont affligés au cours de l'histoire.

Pour contrer l'effet d'un virus sur notre système, un vaccin peut avoir plusieurs modes d'action. Il peut posséder une cavité ressemblant beaucoup au site d'attaque du corps étranger, celui-ci venant interagir avec ce leurre évitant ainsi l'infection. Un autre moyen de protection est d'injecter une molécule qui réagit avec le centre actif visé, sans avoir d'effets néfastes mais qui, surtout, occupe la place convoitée par le micro-organisme. Dans ces deux cas, pour que l'agent immunitaire soit efficace, il doit être d'une très grande complémentarité avec l'un ou l'autre des objectifs recherchés. S'il y a la moindre imperfection, la reconnaissance entre les deux parties n'est pas complète et donc le résultat n'est pas celui désiré. Ce phénomène de complémentarité biologique a été proposé par Emil Fisher à la fin du XIX^{ième} siècle où il proposait une analogie avec un système de clé et serrure¹. De par une simple question de géométrie, deux substrats peuvent interagir préférentiellement ensemble sans qu'il y ait eu préalablement formation d'un lien chimique fort ou lien covalent.

1.2 La chimie supramoléculaire

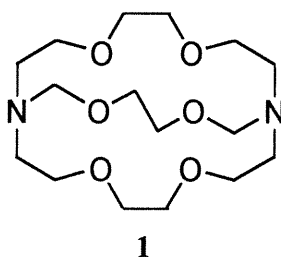
Cet exemple montre très clairement le rôle important que jouent les interactions non-covalentes dans notre environnement. Autant l'utilisation de liens covalents est nécessaire pour donner une certaine rigidité à toutes les molécules créées, autant l'étude des liaisons non-covalentes est primordiale pour déterminer quelles seront les propriétés d'un substrat choisi dans un milieu donné ou en présence d'une espèce quelconque. Ce dernier sujet est devenu tellement important en chimie qu'un terme le décrivant a fait son apparition: la *chimie supramoléculaire*². Son intérêt est principalement l'étude du résultat provenant de l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques par des liens intermoléculaires³ et ses principes reposent sur trois concepts: la fixation, la reconnaissance et la coordination⁴. L'entité formée possédera des caractéristiques qui lui sont propres, différentes des unités de base la formant.

Divers types d'interactions non-covalentes peuvent être utilisés et ont toutes des forces de liaison et des propriétés différentes. Dépendant des attributs mis en valeur, le choix se fera avant tout entre: des coordinations métalliques, des liens électrostatiques, des interactions de van der Waals ou donneur-accepteur et des ponts hydrogène⁴. Ces liaisons étant de plus faible énergie que le lien covalent, les espèces supramoléculaires seront thermodynamiquement moins stables et cinétiquement plus labiles que de simples molécules. Ces caractéristiques auront de lourdes répercussions non seulement au point de vue de la manipulation de ces espèces chimiques mais également lors de leur caractérisation.

Depuis trois décennies, il y a une prolifération exponentielle du nombre de groupes de recherche qui portent un intérêt croissant à cette nouvelle branche de la chimie. Ce domaine est tellement devenu important que ses artisans ont été dans l'obligation d'introduire de nouveaux termes pour bien définir certaines architectures particulières possédant des propriétés distinctes. De nouveaux termes sont créés régulièrement pour permettre au chimiste de décrire sa recherche en perpétuelle expansion.

1.3 Les cryptates

Les récepteurs moléculaires ont été définis comme étant des composés organiques formés à base de liens covalents mais qui ont la propriété de s'unir sélectivement à une seconde espèce par des interactions intermoléculaires⁴. Les structures macropolycycliques sont particulièrement intéressantes comme récepteurs parce qu'elles possèdent une taille impressionnante contenant d'importantes cavités faites de plusieurs branches et connections ce qui permet de modifier aisément sa construction.



La molécule **1** forme des complexes supramoléculaires avec divers cations métalliques⁵. Ce qui est remarquable, c'est la stabilité de ces complexes en fonction du cation présent. En effet, l'ordre est le suivant: $Ba^{++} > Sr^{++} > K^+ > Ca^{++} > Rb^+ > Na^+$ et la molécule **1** ne retient pas du tout le lithium et le césium. La complexation du cation métallique a lieu dans la cavité centrale du macrobicyclic où les parois internes hétéroatomiques sont les sites de reconnaissance. Dépendant du substrat présent, il y a trois conformations possibles pour le complexe (Figure 1.1) mais elles sont toutes plus ou moins

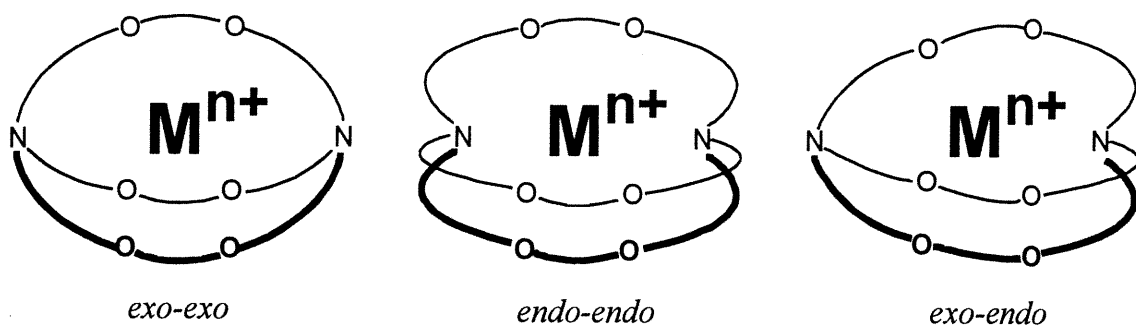


Figure 1.1: Les trois isomères possibles pour le complexe macrohétérobicyclique.

en équilibre. Le nom de *cryptates* a été donné à cette nouvelle classe de composés pouvant inclure un substrat dans leur cavité menant à la formation d'un complexe d'inclusion.

1.4 Les caténands

Les chimistes oeuvrant dans le domaine de la chimie supramoléculaire puisent régulièrement leur inspiration de ce qui les entoure. Un modèle extrêmement fascinant est la création d'anneaux entrelacés. Un très bon exemple de ce type de structure est le symbole olympique qui comprend cinq anneaux inséparables. Curieusement, depuis le début du XX^{ième} siècle, plusieurs ont tenté d'obtenir ce type de molécule mais les premiers succès ne sont apparus que dans les années 80. Le nom de *caténand* a été proposé pour les structures supramoléculaires composées d'anneaux entrelacés.

Il existe à ce jour plusieurs stratégies pour synthétiser des caténands et une d'entre elles, développée par le groupe de Sauvage, consiste à unir deux des segments formant les anneaux par une coordination métallique (Figure 1.2)⁶. Les extrémités (f) réagissent avec

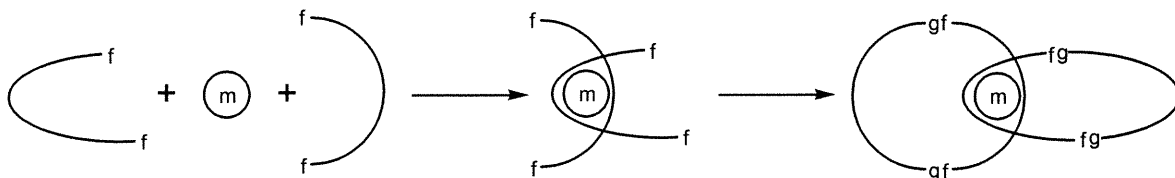


Figure 1.2: Stratégie de construction d'anneaux entrelacés.

d'autres unités (g) de façon à former des liens covalents et ainsi obtenir un système fermé. En enlevant le métal (m) de ce complexe, nous obtenons deux anneaux qui ne pourront être séparés. Grâce à la chimie supramoléculaire, il a été possible de synthétiser l'assemblage représenté à la Figure 1.3, ce qui aurait été très difficile par une voie conventionnelle.

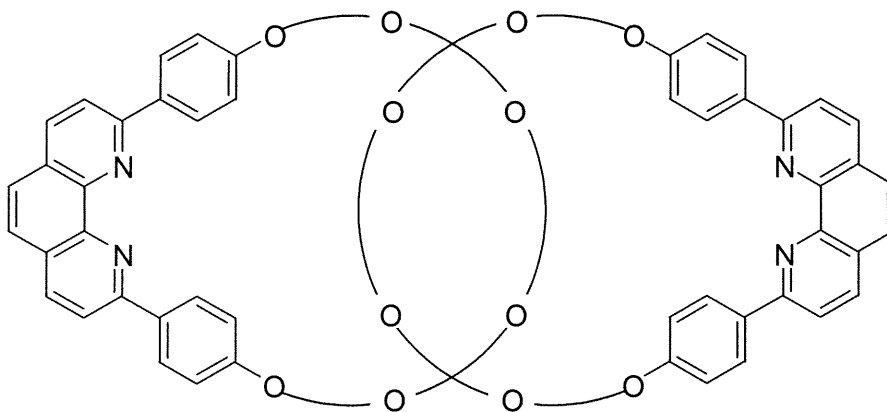


Figure 1.3: Anneaux formés d'unités 1,10-phénanthroline et d'éthers.

1.5 La tectonique moléculaire

De magnifiques composés peuvent ainsi être fabriqués seulement à l'aide de liens non-covalents intermoléculaires (les cryptates en sont un bon exemple). Est-ce qu'il serait réalisable d'utiliser une approche similaire pour l'obtention d'un système s'étendant à l'infini? Au lieu d'effectuer une reconnaissance entre deux unités différentes dans le but de former un complexe bimoléculaire, pourquoi ne pas utiliser des molécules qui pourraient s'autoreconnaître et obtenir un assemblage sans limite? On peut faire l'analogie avec l'utilisation de blocs de construction de type Lego[®]. En choisissant soigneusement l'unité de base, nous pourrions obtenir un agrégat parfaitement ordonné compatible avec la géométrie de la molécule initiale (Figure 1.4) et possédant des propriétés distinctes.

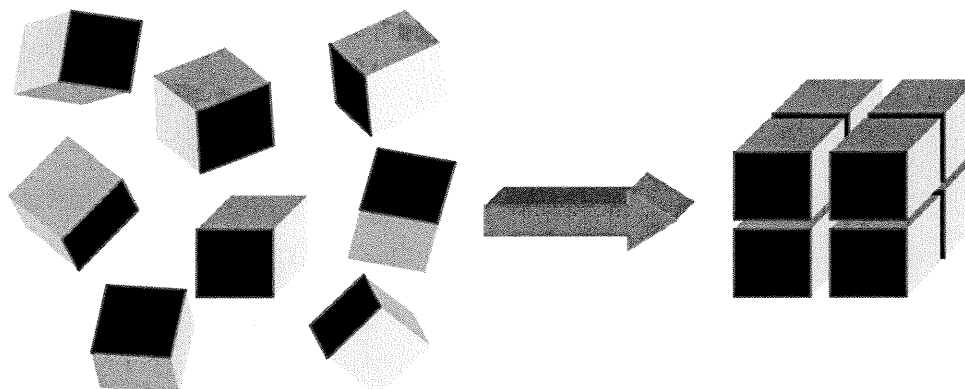


Figure 1.4: L'autoreconnaissance de sous-unités forme un assemblage ordonné.

N'ayant pas de termes très précis pour distinguer ce domaine de la chimie supramoléculaire, celui de *tectonique moléculaire* a été suggéré⁷. Par définition, la tectonique moléculaire est l'art et la science de la construction supramoléculaire à partir de sous-unités tectoniques. Le *tecton*, l'unité de base, est une molécule dont les interactions intermoléculaires sont dominées par des forces attractives spécifiques qui induisent l'assemblage de structures supramoléculaires avec une géométrie contrôlée.

Comme mentionné précédemment, il existe plusieurs interactions non-covalentes. De ce nombre, il y a en une qui possède toutes les qualités nécessaires à l'élaboration d'un système tectonique: le pont hydrogène.

1.6 Le pont hydrogène

Pour donner une explication simple de ce qu'est le pont hydrogène, disons simplement que ce type de lien est formé quand l'hydrogène lié à un atome A d'une molécule fait un lien additionnel (représenté en pointillé) avec un atome B présent dans la même ou dans une autre molécule⁸ (Schéma 1.1). Ce type d'interaction possède certaines

Schéma 1.1



caractéristiques qui rendent son utilisation très appropriée pour le genre de chimie appliquée à la tectonique moléculaire. L'angle A-H-B favorise une valeur près de 180° (à ± 20°) ce qui lui confère un très grand caractère directionnel. Cette propriété offre la possibilité de pouvoir prédire approximativement la géométrie des agrégats formés. Aussi, ce lien est modérément fort (de l'ordre de 2.4 à 15 kcal/mol pour des espèces non-chargées)⁹ lui permettant de maintenir les substrats ensemble mais tout en étant assez faible pour être réversible et laisser au système l'opportunité de réparer des erreurs engendrées lors du processus d'association. Généralement, A et B sont des éléments ayant une grande électronégativité (N, O, F) mais il y a plusieurs mentions dans la littérature où A peut être un atome de carbone¹⁰ et où B est un halogénure autre que le fluor (le chlore par exemple)¹¹.

Pour que la reconnaissance de deux unités soit idéale, il serait préférable qu'elles contiennent chacune un site donneur et un site accepteur d'hydrogène. Le dimère serait solidifié par la formation de deux ponts hydrogène intermoléculaires. Quelques exemples d'unités dimériques sont: les acides carboxyliques, les amides et les amidines (Figure 1.5).

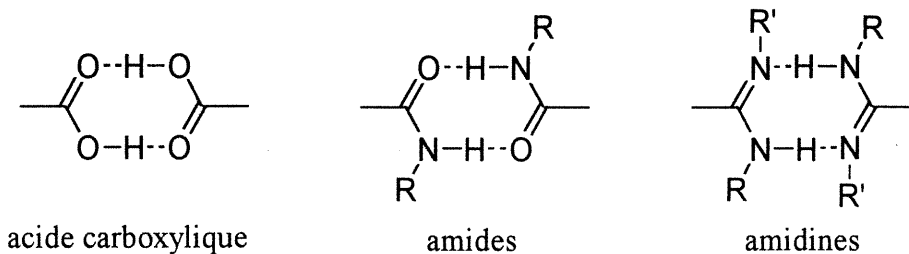


Figure 1.5: Exemples d'unités dimériques.

Ces groupements se reconnaissent principalement de cette façon à cause du caractère hautement directionnel du pont hydrogène. En les plaçant stratégiquement sur une molécule, il est possible d'obtenir des agrégats avec des géométries particulières. Un modèle pour bien démontrer cet énoncé est l'ADN qui se compose d'une double hélice d'acides nucléiques reliée ensemble par ponts hydrogène entre leurs bases nucléiques (paires Watson-Crick, Figure 1.6)¹².

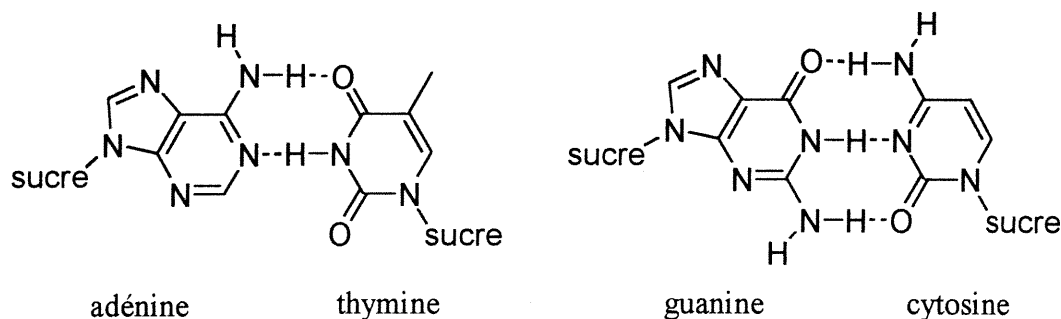


Figure 1.6: Paires Watson-Crick.

Ces acides nucléiques pourraient difficilement constituer de bons candidats en tectonique moléculaire. N'étant pas des composés ayant la capacité de s'autoreconnaître, il faudrait greffer son partenaire sur le même substrat ce qui rendrait sa synthèse extrêmement ardue. Pour cette raison, les unités de prédilection sont majoritairement des dérivés des fonctionnalités que l'on retrouve à la Figure 1.5 soit, en outre, les acides carboxyliques, les 2,4-diamino-1,3,5-triazines et les pyridin-2-ones (Figure 1.7). Il ne faut plus qu'ajouter un de ces motifs de reconnaissance sur un squelette quelconque et vérifier si le produit résultant possède les caractéristiques appropriées pour être un bon tecton.

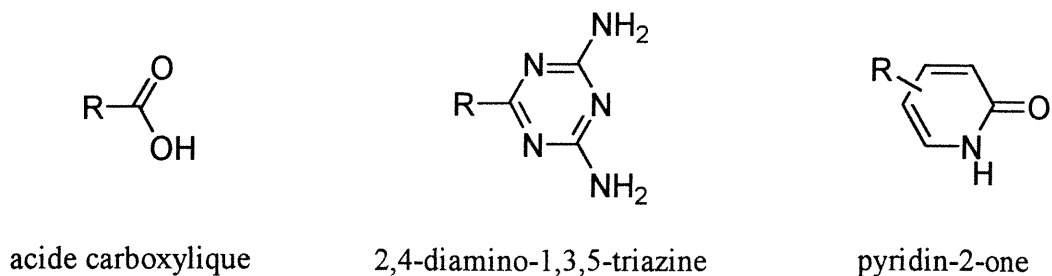
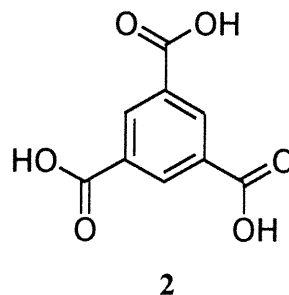


Figure 1.7: Substrats autoreconnaissants pouvant être greffés.

1.7 L'acide trimésique

Un exemple d'une molécule organique possédant toutes les caractéristiques nécessaires à l'élaboration d'un réseau infini assemblé par autoreconnaissance à l'aide de ponts hydrogène est l'acide trimésique (2). Se basant sur les concepts fondamentaux établis



précédemment, on devrait s'attendre à ce que cette molécule forme des interactions intermoléculaires avec trois de ses semblables par dimérisation des fonctionnalités acides carboxyliques (selon le modèle de la Figure 1.5).

Le pont hydrogène étant faible, la meilleure méthode pour déterminer s'il y a formation de multiples liens intermoléculaires est de cristalliser la molécule et de soumettre les mono-cristaux obtenus à une détermination structurale par diffraction des rayons-X. En solution, il est également possible de détecter leur présence par RMN ^1H et par spectroscopie infrarouge mais ces techniques ne nous renseignent pas précisément sur la position relative des molécules les unes par rapport aux autres. La technologie est maintenant suffisamment avancée pour que l'acquisition des données permettant une analyse structurale efficace puisse ne prendre que quelques heures sur les nouveaux diffractomètres de type CCD (charged coupling diffractometer).

Donc, par analyse cristallographique, il a été démontré que l'acide trimésique forme un réseau hexagonal plan où chaque molécule interagit avec ses voisins immédiats en formant six ponts hydrogène provenant de l'autoreconnaissance des fonctions acides carboxyliques (Figure 1.8)¹³. L'espace au centre de ces hexagones est tellement grand qu'il est occupé par d'autres réseaux d'acides trimésiques. Ce phénomène est communément appelé interpénétration et défini comme un entrelacement de plusieurs réseaux sans être liés

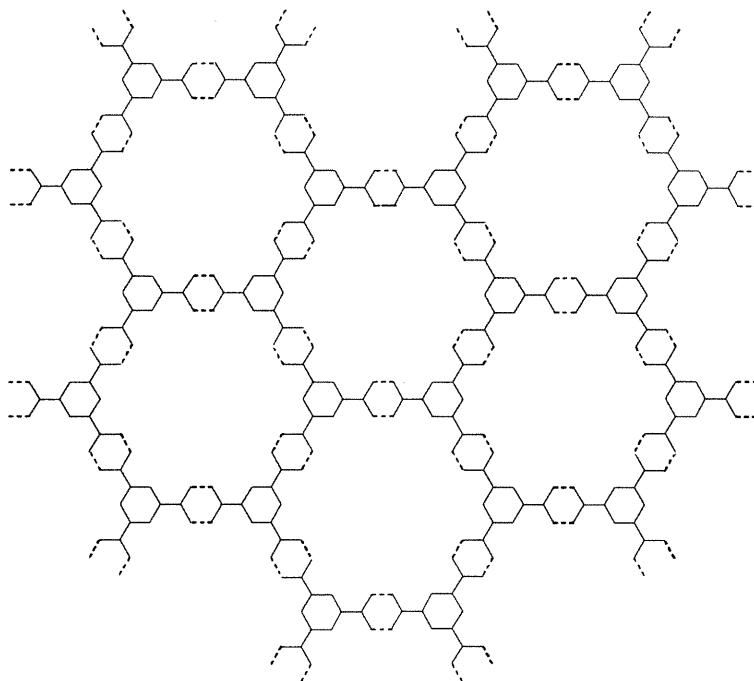
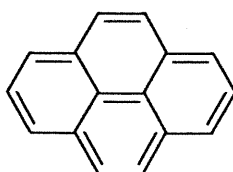


Figure 1.8: Représentation schématique du réseau hexagonal de l'acide trimésique.

chimiquement. Nous ne retrouvons pas un empilement compact de ces immenses filets ce qui aurait permis d'obtenir des canaux perpendiculaires aux hexagones.

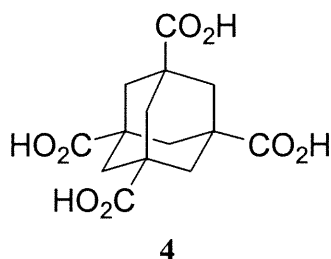
Le processus de cristallisation est parfois très dépendant des conditions expérimentales utilisées. Dans certains cas, une simple modification de la concentration et/ou du solvant fait en sorte que nous obtenons des réseaux qui sont totalement différents les uns des autres. Cette particularité a été mise en application dans le cas de l'acide trimésique. L'interpénétration de réseaux hexagonaux empêche la formation de canaux ou de cavités. Une méthode pour contrer ce phénomène a été de co-cristalliser l'acide avec une molécule invitée qui serait assez volumineuse pour occuper le centre d'un hexagone et ainsi prévenir toute interpénétration. En cocrystallisant l'acide trimésique avec du pyrène (**3**) selon un rapport bien défini, le groupe de Zimmerman a obtenu un réseau non-interpénétré fait de couches d'hexagones superposées et les canaux sont alors occupés que par le pyrène et le solvant de cristallisation (éthanol)¹⁴.



1.8 Structures diamantoïdes

L'exemple précédent illustre un système à deux dimensions formé par des interactions intermoléculaires provenant de l'autoreconnaissance d'une même sous-unité. Une autre possibilité intéressante serait une architecture tridimensionnelle qui posséderait des caractéristiques similaires au point de vue structural à l'acide trimésique. Au lieu de posséder trois unités de reconnaissance, une molécule pourrait en contenir quatre à intervalle identique, donnant dès lors une troisième dimension au réseau bidimensionnel. C'est au niveau moléculaire en analogie avec le bloc de construction de la Figure 1.4.

Un composé qui représente bien cette approche est l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (4). L'analyse cristallographique de cette molécule, réalisée par Ermer, a



démonstré qu'elle forme un réseau tridimensionnel de type diamantoïde (la structure est similaire à ce que l'on retrouve dans le diamant) de par l'autoreconnaissance des fonctions acides carboxyliques (Figure 9)¹⁵. La distance entre deux centres d'adamantane étant de 10Å, il y a suffisamment d'espace pour qu'il y ait quatre autres réseaux interpénétrants rendant l'architecture très compacte et ne laissant aucune place à la présence de canaux ou de cavité à l'intérieur du système.

Est-ce qu'il aurait été possible de prédire, de façon sommaire, le type de réseau le plus probable pour cette molécule? En général, il est totalement impossible de prévoir la structure cristalline d'un composé quelconque compte tenu des divers facteurs influençant la cristallisation et permettant l'obtention de plusieurs formes distinctes (phénomène de polymorphisme)¹⁶. Toutefois, en choisissant un squelette initial possédant un haut degré de symétrie et y ajoutant de nombreuses fonctionnalités pouvant dimériser par ponts

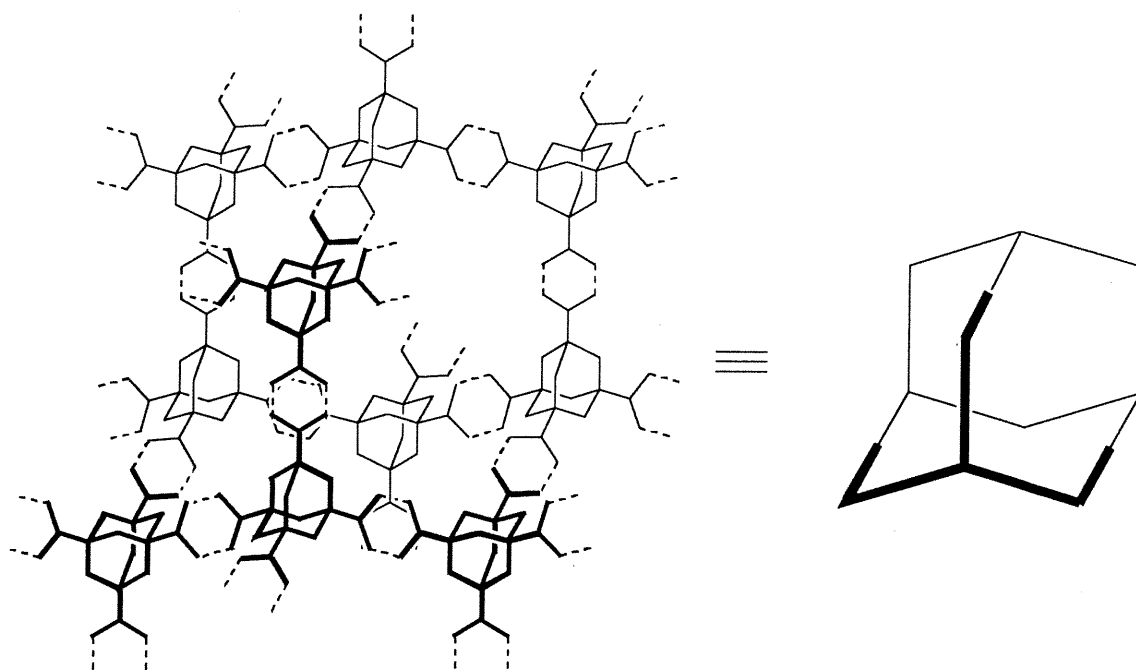


Figure 1.9: Représentation du réseau diamantoïde de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.

hydrogène, une certaine prédiction peut être faite quant au comportement général du système en se basant sur les résultats obtenus pour des composés similaires.

Prenons un système tétraédrique qui posséderait à chacune de ses extrémités une fonctionnalité permettant une autoassociation dimérique (une unité adhésive), tel que représenté à la Figure 1.10. Comme dans le cas du tétraacide **4**, les sites de reconnaissance se situent à angles égaux les uns par rapport aux autres à cause de la symétrie de la



Figure 1.10: Représentation d'un tecton tétraédrique.

molécule. Alors, si ce modèle a les mêmes propriétés géométriques que l'acide **4**, on devrait obtenir, après cristallisation, un réseau diamantoïde similaire à celui de la Figure 1.9 en faisant abstraction du phénomène d'interpénétration (Figure 1.11). Cette représentation schématique est une parmi les multiples agencements imaginables pour ce type de substrat.

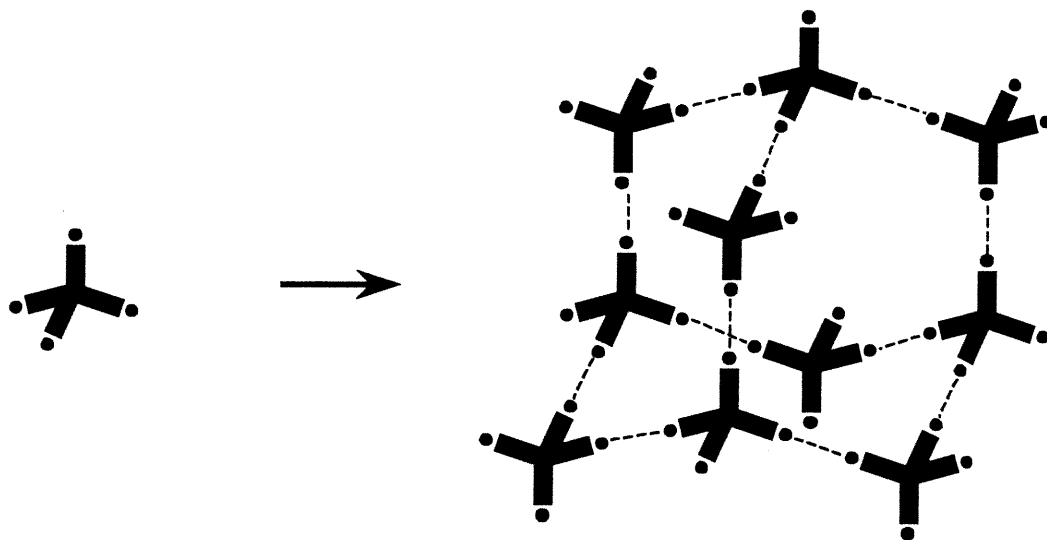
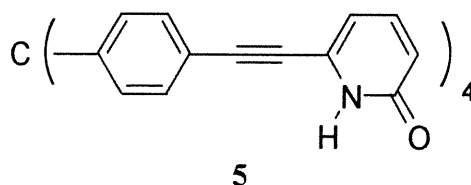


Figure 1.11: Autoassemblage théorique d'un tecton tétraédrique.

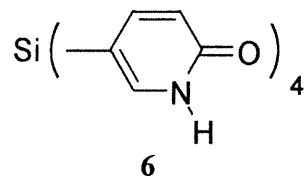
Mais, est-il vraiment sensé d'utiliser l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique comme modèle pour tous les composés tétraédriques ou n'est-il qu'une exception à la règle?

Au lieu de mettre des acides carboxyliques aux extrémités d'un noyau central, des unités pyridin-2-one y ont été greffées de façon à obtenir la molécule **5**. Une analyse cristallographique de ce composé tétraédrique a été effectuée et la structure obtenue est de type diamantoïde⁷, comme le modèle théorique le prévoyait. Le réseau est très poreux et il s'en suit un très grand nombre d'interpénétrations (six au total). Malgré la présence d'un



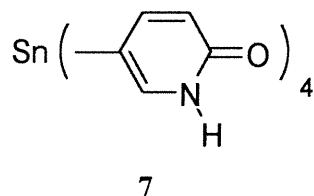
grand nombre de cycles aromatiques sur l'unité centrale tectonique, l'interaction principale responsable de son agrégation est le pont hydrogène reliant les unités pyridone au lieu de retrouver majoritairement des empilements compacts des groupements aromatiques. Ces derniers ont toutefois une grande responsabilité quant aux interactions entre les divers réseaux diamantoïdes définissant le nombre d'interpénétrations rencontré.

Le tecton **6** fait également parti des candidats qui pourrait former un réseau diamantoïde et c'est exactement ce qu'il a été observé par l'analyse cristallographique¹⁷. En



diminuant la longueur des extensions sur l'atome central, il y a eu réduction du nombre d'interpénétrations (seulement deux dans ce cas) ce qui entraîne une augmentation de l'espace global occupé par le solvant de cristallisation. En effet, pour le tecton **5**, les molécules invitées n'occupent que 24% du volume total du cristal contre 53% pour le tecton **6**, principalement sous forme de canaux de 6Å de diamètre traversant le réseau.

Un simple changement de la taille d'un substrat a d'importantes répercutions sur la formation du réseau cristallographique. On ne devrait toutefois pas s'attendre à de grandes différences pour une modification de l'atome central du tétraèdre. Des études de la sorte on été entreprises sur le tecton **7** où l'atome de silicium du tecton **6** a été remplacé par un



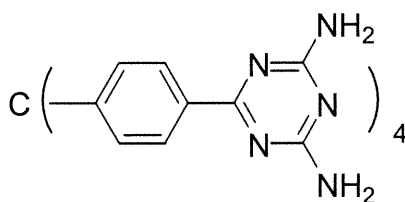
atome d'étain¹⁷. Bizarrement, les deux structures sont complètement différentes en particulier dû au fait que, même s'il y a plusieurs associations intermoléculaires, les unités de base n'adoptent pas un agencement caractéristique d'un réseau diamantoïde. Cette particularité a été expliquée par la flexibilité de l'angle C-Sn-C (qui varie de 103° à 120°) par rapport à l'angle C-Si-C (108° à 110°) de la molécule **6**.

Nous sommes encore loin du temps où nous serons en mesure de pouvoir prédire de façon efficace la structure cristalline de tous les composés seulement à partir de références ou à l'aide de modèles moléculaires. Il y a beaucoup trop de facteurs pouvant influencer la thermodynamique et la cinétique de la cristallisation

1.9 Réseau poreux avec une grande intégrité structurale

Bien qu'il arrive très rarement que l'on puisse prédire l'arrangement cristallin d'une molécule donnée, les résultats obtenus dans les cas "d'échec" sont parfois beaucoup plus impressionnants que ce qui était désiré. Ce qui suit en est un parfait exemple où les auteurs ont construit un système similaire à certains précédents mais en apportant de légères modifications afin de vérifier s'il se comportait comme ses semblables. À leur grande surprise, ils ont découvert que celui-ci possédait des propriétés uniques tout à fait inespérées.

Nous avons vu jusqu'à présent deux des trois types de substrats autoreconnaissants que l'on retrouve à la Figure 1.7: les acides carboxyliques et les pyridin-2-ones. Les 2,4-diamino-1,3,5-triazines représentent également de bons candidats comme unités adhésives. De ce fait, la molécule **8** a été synthétisée afin de la comparer aux tectons **5**, **6** et **7**.



8

L'analyse cristallographique du composé montre qu'il forme un complexe d'inclusion (le solvant de cristallisation est l'invité) où les molécules sont liées entre elles par 16 ponts hydrogène intermoléculaires provenant de la reconnaissance des unités 2,4-diamino-1,3,5-triazine¹⁸. Nous ne retrouvons pas une structure diamantoïde mais elle est tridimensionnelle avec des canaux parallèles de 11.8Å de diamètre et les invités occupent approximativement 45% du volume total du solide et se retrouvent principalement dans ces canaux.

Les 2,4-diamino-1,3,5-triazines ont la particularité de se reconnaître de diverses façons contrairement aux acides carboxyliques et aux pyridin-2-ones. En effet, on pourrait obtenir soit une dimérisation face-à-face, face-à-côté ou côté-côté (Figure 1.12) pour ce type de fonctionnalité. Et même, il serait possible d'avoir une reconnaissance supplémentaire avec d'autres triazines en utilisant les atomes d'azote ne participant pas à la première reconnaissance. On augmenterait ainsi le nombre de ponts hydrogène mais il

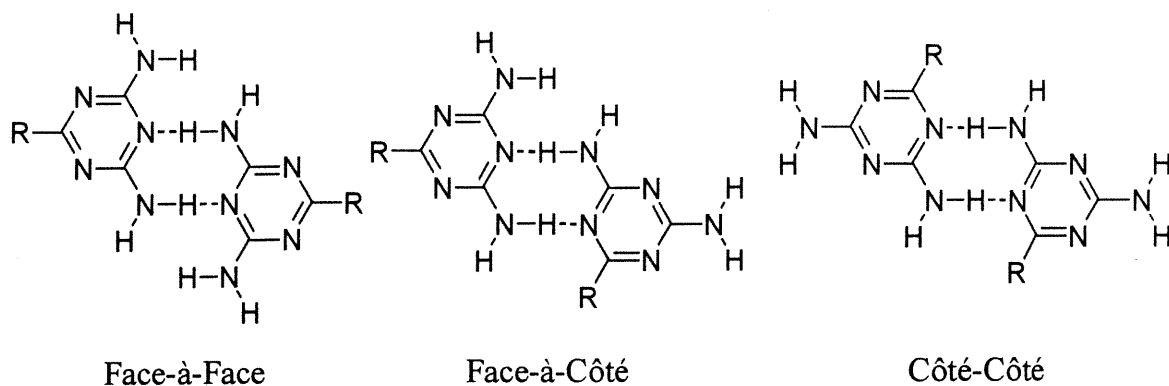


Figure 1.12: Modes de reconnaissance pour les 2,4-diamino-1,3,5-triazines.

serait alors beaucoup plus dur de prédire comment un tecton se disposera dans l'espace en fonction de ses voisins. Ce qu'il a été observé pour le tecton **8** est une combinaison de deux interactions face-à-côté formant une sorte de feuillet de ponts hydrogène délimitant les parois des canaux (Figure 1.13).

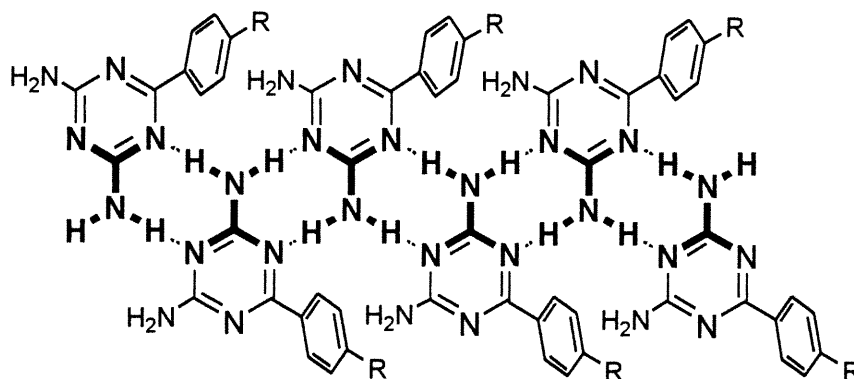


Figure 1.13: Double reconnaissance face-à-côté formant le feuillet de ponts hydrogène.

Même si le pont hydrogène est considéré comme étant un lien faible, le très grand nombre de ponts hydrogène confère à cette structure une grande rigidité au réseau cristallin. Près de 63% du solvant peut être enlevé de l'édifice cristallin (en laissant le solide pendant un certain nombre d'heures sous pression réduite) tout en conservant son caractère de transparence optique (caractéristique des matériaux cristallins). Les cristaux continuent de diffracter et les paramètres de maille sont pratiquement identiques au produit initial malgré la perte de solvant, et sans qu'il y ait eu une contraction significative. Le réseau reste ordonné et conserve son intégrité structurale même en une absence partielle des molécules invitées.

1.10 Applications potentielles de la tectonique moléculaire

La tectonique moléculaire peut être utilisée afin de construire des réseaux moléculaires poreux possédant une grande intégrité structurale, de grands volumes vacants et une porosité pouvant être modifiée à notre guise. De nombreuses molécules ont été synthétisées dans le but de définir les règles régissant la création de telles structures mais également afin de découvrir les diverses propriétés les caractérisant. Outre le besoin d'approfondir notre connaissance sur les éléments de base de cette chimie, est-ce qu'il ne serait pas possible de trouver dès aujourd'hui des applications pratiques pour ces nouveaux matériaux? Ces structures possèdent des cavités et des canaux suffisamment grands pour pouvoir contenir une grande variété de molécules. Compte tenu de la rigidité surprenante de ces réseaux, ce qui permet d'enlever assez aisément le solvant de cristallisation sans bris de l'édifice cristallin, diverses applications peuvent être développées utilisant ces composés inédits.

Cette stratégie offre la chance de pouvoir créer des matériaux ordonnés ayant une structure cristalline prévisible. Pouvant prévoir en avance l'agencement des tectons dans le réseau, nous pourrions ainsi produire des composés avec des propriétés optiques, électroniques, magnétiques ou mécaniques qui leur seraient propres. Même si les interactions intermoléculaires contrôlant l'association sont plutôt faibles, l'assemblage pourrait devenir très résistant en trouvant une méthode pour lier les divers tectons ensemble par la formation de liens covalents après l'autoreconnaissance.

Un des grands avantages caractérisant ces composés est la possibilité d'ajuster efficacement la grandeur des canaux. De la sorte, nous serions en mesure de distinguer certaines molécules invitées parmi un lot selon leur taille, leur géométrie et leur nature chimique. Une des applications utilisant cette propriété est la séparation chromatographique de haute résolution. Toutes les molécules ayant une taille leur permettant d'entrer dans le système seraient fortement retenues. En ajoutant des groupements chiraux sur les fonctionnalités ne participant pas à l'autoreconnaissance, le réseau pourrait effectuer la résolution d'énantiomères.

Si le tecton initial possède des éléments pouvant répondre à des stimuli externes ou réagissant en contact avec un invité, ces matériaux auraient des applications intéressantes comme senseurs. Il serait possible de détecter la présence d'un substrat à l'intérieur de l'édifice cristallin par un changement de certaines des propriétés du réseau. Une simple différence de coloration pourrait indiquer la présence d'un corps étranger circulant dans le système et alors, des actions précises seraient entreprises pour le récupérer ou pour le détruire.

Des molécules emprisonnées à l'intérieur des cavités présentes dans le réseau tridimensionnel pourraient être libérées à un intervalle contrôlé soit en les échangeant par d'autres molécules ou lors de la décomposition du système. Un processus de ce genre pour délivrer des drogues serait ingénieux mais à condition que les assemblages tectoniques soient peu coûteux, non-toxiques et suffisamment stables et solubles dans l'eau. Il est raisonnable de penser qu'en liant des oligosaccharides ou des peptides sur un tecton, ce dernier posséderait toutes les propriétés nécessaires pour remplir cette tâche. Si les branchements rajoutés sont choisis de sorte qu'ils puissent s'associer, le tecton résultant formerait un gel poreux en solution aqueuse. Les composés biologiques emprisonnés quand ces gels sont lyophilisés seraient relâchés par diffusion ou par décomposition du réseau (ou du métabolisme des sous-unités tectoniques).

En incorporant un site catalytique sur un tecton soigneusement sélectionné, le réseau poreux tridimensionnel formé par l'association des unités tectoniques pourrait rendre certaines réactions chimiques plus sélectives. Le site catalytique se retrouvant à l'intérieur du système et non à la surface, seulement les molécules possédant la taille, la géométrie, la configuration et les caractéristiques chimiques adéquates pour entrer dans les canaux réagiraient. Les tectons et leur assemblage étant, pour la plupart, insoluble dans l'eau et dans beaucoup de solvants organiques, la récupération du catalyseur serait très simple.

Nous avons donc entrepris la construction de tels composés et c'est sur l'aspect catalytique que se portera principalement cette thèse. Pour réaliser cet objectif, nous avons décidé de prendre comme modèle les zéolites.

1.11 Les zéolites

Les zéolites (naturelles ou synthétiques) sont des aluminosilicates hydratés de composition $M_{x/n} Al_x Si_y O_{2(x+y)} \cdot (H_2O)_x$, M étant un cation échangeable de valence n et $(H_2O)_x$ représentant l'eau d'hydratation¹⁹. Leur structure, ou leur réseau cristallin, est constituée par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- liés par leurs sommets. Les cations M, neutralisant les charges négatives des tétraèdres AlO_4^- , peuvent être échangés par d'autres cations, au contact d'une solution saline appropriée. La charpente d'aluminosilicate, formée par ces enchaînements tridimensionnels, délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités¹⁹. Les chaînes de tétraèdres forment des arrangements caractéristiques (des anneaux et des polyèdres) qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolites. La charpente de deux d'entre elles est représentée à la Figure 1.14, soit les zéolites de type A (Linde type A) et de type Y (Faujasite).

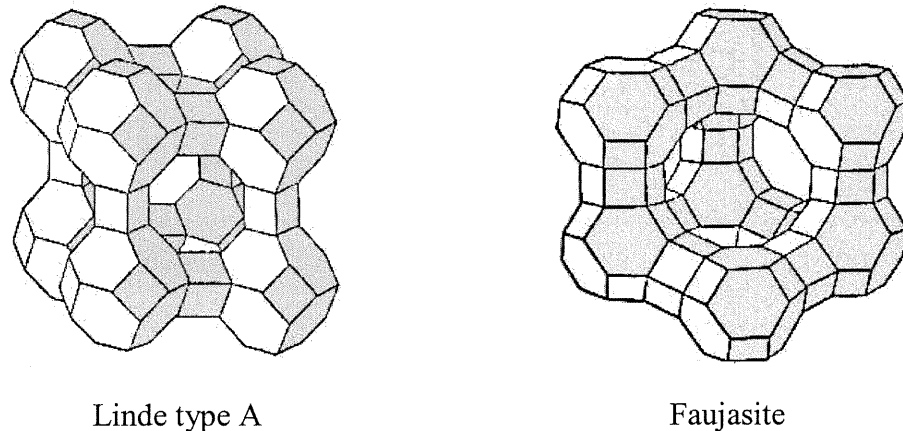


Figure 1.14: Charpente tridimensionnelle de deux types de zéolite.

Les zéolites sont largement utilisées dans l'industrie²⁰. Étant des espèces chargées, elles sont de très bons échangeurs de cations trouvant applications principalement dans la purification des eaux polluées, comme élément de base dans les détergents mais aussi dans l'aquaculture. L'espace vide dans une zéolite est caractérisé par les dimensions de ses pores et cages et conduit à la sélectivité dimensionnelle, ce qui en fait d'excellents tamis moléculaires et absorbants, en particulier pour la purification des fluides et la dépollution des gaz naturels et de l'air. Mais c'est l'industrie pétrochimique qui utilise majoritairement les zéolites comme catalyseurs dans plusieurs réactions chimiques importantes; par

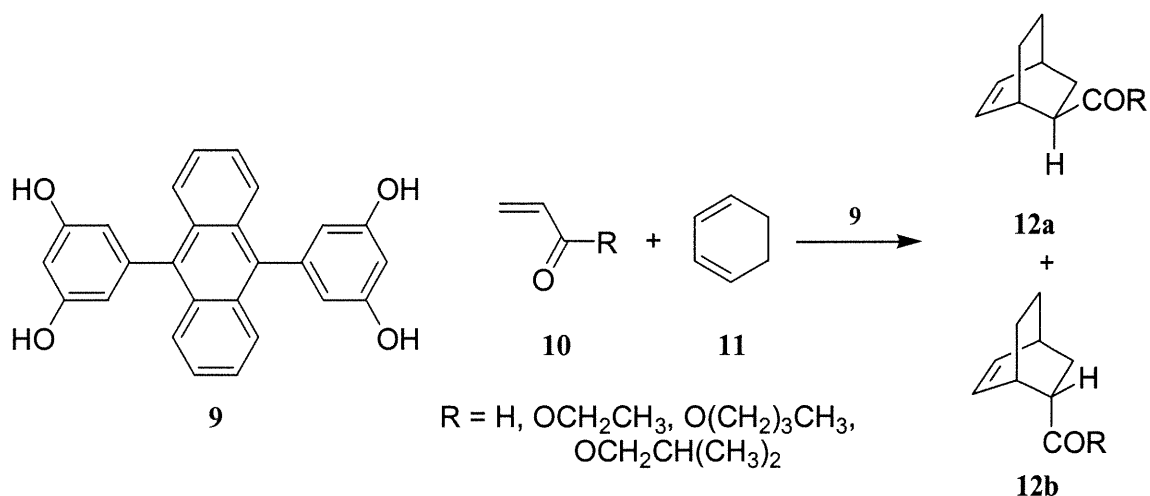
exemple, le craquage des gasoils, l'isomérisation des alcanes et la conversion de charbon et gaz naturel en essence. Que ces matériaux soient de bons catalyseurs est dû aux facteurs suivants: 1) ils possèdent une structure poreuse ordonnée, 2) il y a une grande variété de type structurale disponible; 3) ils peuvent inclure ou exclure sélectivement certains substrats; 4) ils sont relativement peu coûteux et ils résistent à de hautes températures et pressions; 5) et ils ont la capacité d'incorporer des sites catalytiques simples (typiquement, des acides de Brønsted et de Lewis).

Un réseau tectonique lié par ponts hydrogène serait typiquement beaucoup plus dispendieux et moins résistant que ses homologues inorganiques. Pourtant, les matériaux moléculaires auraient des avantages que les zéolites n'ont pas ce qui en feraient des catalyseurs hautement efficaces. Par exemple, en fonctionnalisant systématiquement chaque sous-unité tectonique, nous pourrions construire une grande variété de solides poreux incorporant un site catalytique qui pourraient participer dans de multiples réactions chimiques. Contrairement aux zéolites, nous ne sommes pas limités à des acides de Brønsted et de Lewis qui ne sont efficace qu'à hautes températures; de cette façon, le réseau n'est pas soumis à des conditions extrêmes évitant ainsi leur décomposition prématurée. Donc, un réseau construit à l'aide d'interactions intermoléculaires faibles pourraient être suffisamment stable pour être utilisé comme catalyseur.

En général, les systèmes tectoniques ont la particularité d'être insolubles dans la plupart des solvants. Une réaction chimique utilisant ce type de composé se ferait en milieu hétérogène contrairement aux analogues homogènes où la réaction s'effectue en solution. Cela a certains avantages: la séparation et la récupération du catalyseur pourraient se faire par filtration, il serait possible de concevoir une méthode pour les utiliser de façon continue, le site catalytique pourrait être stabilisé par son entourage dans le système cristallin et l'environnement interne créé par le réseau jouerait un rôle important sur la sélectivité chimique. En ce qui concerne le dernier point, les substrats seraient acceptés ou rejetés selon leur grandeur, leur géométrie, leur configuration et leur nature chimique. On pourrait s'attendre à ce que ces nouveaux matériaux poreux puissent catalyser les nombreuses réactions qui ne peuvent l'être par les zéolites conventionnelles.

Curieusement, bien que la synthèse d'une structure moléculaire poreuse similaire aux zéolites semble facilement réalisable, il y a peu de précédents dans la littérature portant sur la catalyse. Le seul groupe, connu par nous, qui a obtenu des résultats notables est celui de Aoyama qui a observé que la présence d'une quantité donnée du solide cristallin de l'anthracènebisresorcinol (**9**), qui forme un réseau poreux retenu par ponts hydrogène, catalyse la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine ou un ester acrylique (**10**) et le 1,3-cyclohexadiène (**11**) (Schéma 1.2)²¹. Toutefois, il y a beaucoup d'interrogations sur cette

Schéma 1.2



réaction tant au niveau du mécanisme que de l'aspect catalytique et les preuves avancées pour confirmer que la réaction s'effectue bien à l'intérieur du réseau et non à la surface des cristaux sont douteuses et pourraient avoir une autre explication que celle proposée par les auteurs.

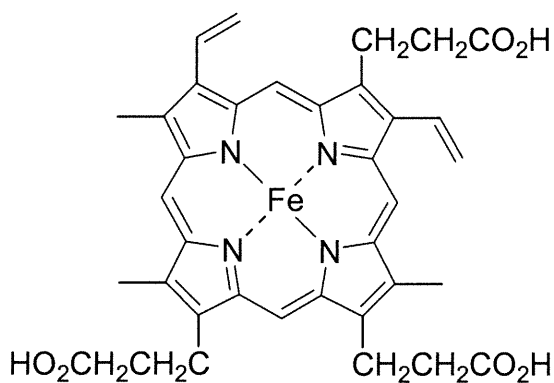
Nous chercherons donc à construire des réseaux poreux organiques ayant une activité catalytique à l'aide de la stratégie de la tectonique moléculaire. Pour bien entreprendre cette recherche, il faut choisir adéquatement notre squelette de départ. Nous avons décidé de prendre une molécule (ou une famille de molécules) reconnue dans la littérature pour avoir des propriétés catalytiques et y greffer un certain nombre d'unités adhésives. Plusieurs choix s'offraient à nous mais en se basant sur des facteurs synthétiques, nous avons décidé de construire des tectons à base de porphyrines, de binaphtalènes et de dérivés des salens.

Chapitre 2

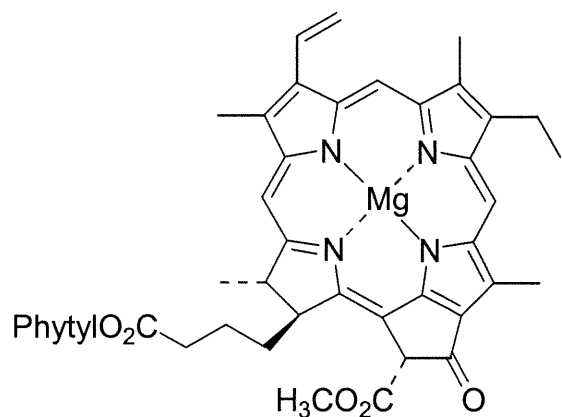
Les porphyrines

2.1 Introduction

Les porphyrines font parties d'une famille de composés qui suscite un très grand intérêt dans tous les domaines de la chimie, plus particulièrement en biochimie où elles sont structurellement à la base de nombreuses substances ayant une grande importance biologique (hème (13), vitamine B₁₂). La chlorophylle (ex.: chlorophylle-a (14)), qui donne



13



14

la pigmentation verte aux végétaux et joue un rôle essentiel dans la photosynthèse, est également constituée d'un dérivé d'un cycle porphyrinique. Des recherches intensives ont été entreprises afin de découvrir l'influence de ce type de molécule sur les divers organismes et également sur le chemin biosynthétique menant à leur construction²². Ayant toutes ces informations, les chimistes organiciens peuvent alors synthétiser des substitués moins exotiques possédant les mêmes propriétés afin de déterminer les mécanismes impliqués.

Outre pour leur analogie à des molécules biologiques, les porphyrines se retrouvent dans le squelette de composés qui ont des applications très variées. Certaines sont conçues pour se lier à des électrodes ou à des surfaces²³, dans la réduction de substrats²⁴, dans

l'élaboration de systèmes supramoléculaires²⁵ et dans l'oxydation sélective de diverses molécules²⁶.

2.2 Caractéristiques physiques et chimiques

Le macrocycle porphyrinique est un système hautement conjugué à 22 électrons π (18 électrons π délocalisés et deux double liaisons pyrroliques localisées). Plusieurs formes de résonance peuvent être écrites où les deux tautomères avec les hydrogènes du cœur diamétralement opposés sont favorisés (toutefois, pour passer de la forme **A** à **C**, la molécule passe par la forme **B**) (Figure 2.1). Les porphyrines sont très colorées et les

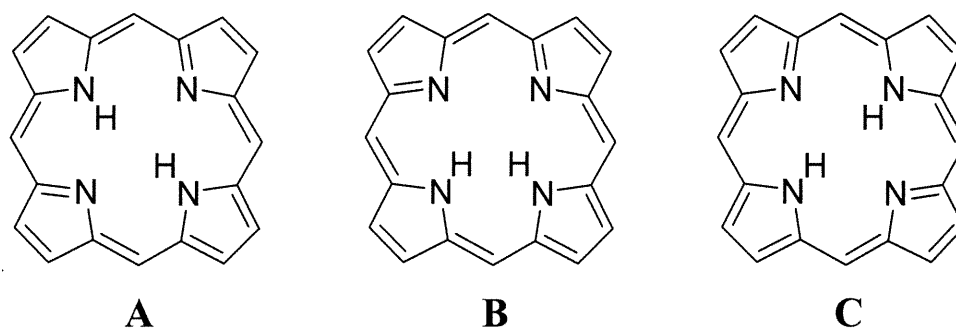


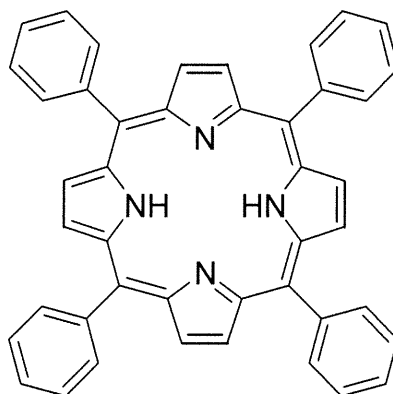
Figure 2.1: Tautomères du cycle porphyrinique

bandes principales d'absorption ont d'importants coefficients d'extinction se situant vers 400 nm (aussi appelée la bande d'absorption "Soret") qui est caractéristique de la grande conjugaison dans le macrocycle. Cette grande aromaticité a des répercussions dans le spectre RMN où les protons NH internes des molécules non-métallées résonnent à un champ élevé (-2 à -3 ppm) et les protons externes des pyrroles sont fortement déblindés et résonnent vers 9.0 ppm. Les hydrogènes externes sont susceptibles à certaines réactions de substitution électrophile sur les carbones non-substitués (telles qu'une nitration, halogénéation, sulfonation, formylation et acylation)²⁷.

Il est plutôt difficile de déterminer la température de fusion des porphyrines (qui est généralement au-dessus de 350°C) à moins d'avoir de nombreuses fonctionnalités sur le cycle. Elles sont stables dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide trifluoroacétique pur (conditions employées pour enlever les métaux coordonnés) mais peuvent être décomposées dans certains acides avec des propriétés oxydatives comme l'acide perchlorique, l'acide chromique et l'acide hydriodique²⁷.

2.3 Méthodes générales de synthèse

Dépendant des propriétés ou des applications recherchées pour le cycle porphyrinique, celui-ci devra posséder certains substituants à des positions très spécifiques. Pour le type de chimie que nous effectuons, la synthèse de dérivés des 5,10,15,20-tétraarylporphyrines sera privilégiée. La 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine (**15**) a été



15

originellement préparée en 1936 par Rothmund en faisant réagir du benzaldéhyde avec du pyrrole dans une bombe scellée à 150°C pendant 24 heures²⁸ (Figure 2.2). Les rendements étaient faibles et les conditions expérimentales trop sévères pour que cette réaction puisse être employée sur des benzaldéhydes substitués. Adler et Longo ont modifié cette procédure en mélangeant le benzaldéhyde et le pyrrole dans l'acide propionique au reflux pendant 30 minutes à l'air²⁹. Malheureusement, la réaction ne fonctionne pas en présence de groupes fonctionnels sensibles aux conditions acides employées. Aussi, bien que nous puissions produire des porphyrines sur une grande échelle, dans plusieurs cas il y a formation d'une importante quantité d'impuretés rendant la purification problématique. La dernière voie présentée ici est celle de Lindsey qui implique la condensation d'un benzaldéhyde substitué et d'un pyrrole en présence d'une quantité catalytique d'un acide de Lewis dans du dichlorométhane pendant une heure, suivie d'une oxydation³⁰. L'avantage de cette dernière alternative est la tolérance de nombreuses fonctionnalités à ces conditions et les rendements sont habituellement supérieurs. Toutefois, en raison de la nécessité d'une haute dilution et d'une purification chromatographique, seules de petites quantités de porphyrines peuvent être obtenues.

Plusieurs méthodes sont à notre disposition pour synthétiser des porphyrines (Figure 2.2). Selon les groupements présents sur le benzaldéhyde, nous aurons à déterminer laquelle est la plus appropriée. Toutefois, peu importe notre choix, les rendements se situent généralement entre 10 et 30%, ce qui aura de lourdes conséquences surtout au niveau de l'obtention d'une importante quantité de réactifs de départ afin de posséder une quantité appréciable de produit pour effectuer les réactions subséquentes.

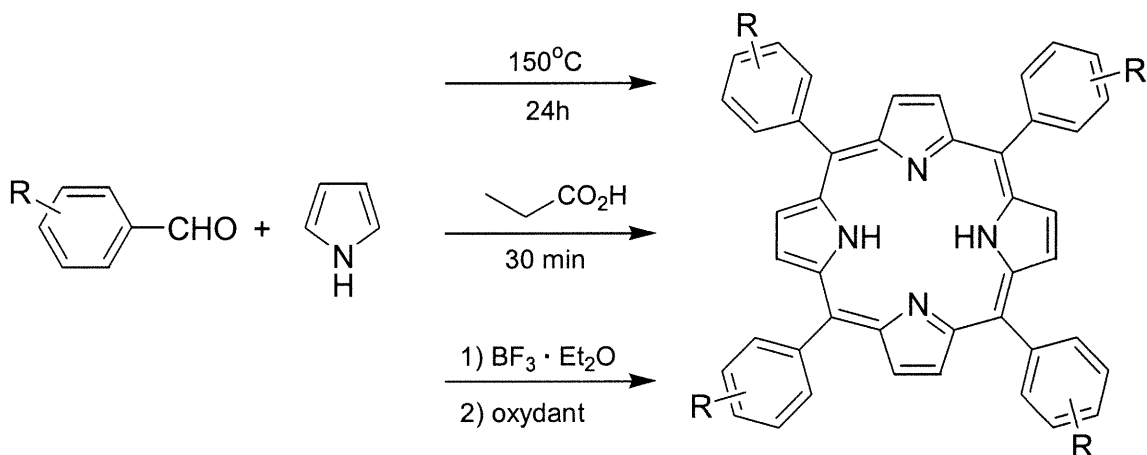


Figure 2.2: Diverses méthodes de synthèse des tétraarylporphyrines

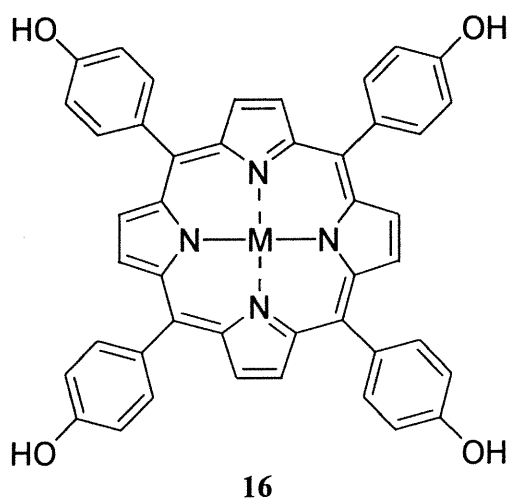
2.4 Clathrates et architectures supramoléculaires

Les porphyrines font le bonheur des chercheurs travaillant dans le domaine de la chimie supramoléculaire parce que ce sont des composés d'une dimension appréciable, ont une grande stabilité thermique, peuvent être coordonnés à la majorité des métaux du tableau périodique et ont un certain potentiel en catalyse. Mais en plus, ces molécules sont souvent symétriques, très rigides et n'ont que quelques degrés de liberté de conformation et d'orientation, ce qui leur permet de s'empiler efficacement dans une architecture tridimensionnelle. Cette particularité favorisera la formation de clathrates et de complexes d'inclusion.

Des études approfondies ont été effectuées afin de répertorier les différentes structures cristallines possibles pour la tétraphénylporphyrine en fonction du métal complexé et de diverses molécules "invitées" présentes lors de la cristallisation. Le groupe de Strouss a décrit à lui seul plus de 200 structures pour cette molécule et ses résultats

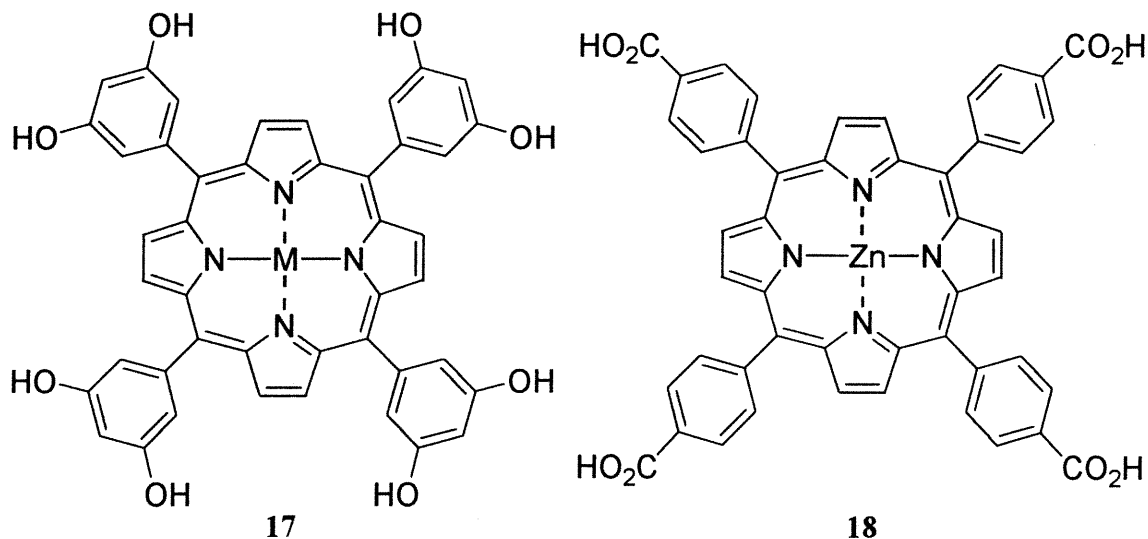
démontrent que même en absence de fonctionnalités qui pourraient imposer la disposition relative des molécules environnantes, la structure porphyrinique générale est conservée dans pratiquement tous les clathrates³¹. Ne pouvant former de liens intermoléculaires, les molécules invitées fournissent une certaine flexibilité au réseau et permettent de légères fluctuations, notamment en rapport à la grandeur des cavités.

Lorsqu'une porphyrine possède des fonctionnalités pouvant former des interactions de type pont hydrogène, la structure cristalline résultante n'est pas identique à celle de la tétraphénylporphyrine. Par exemple, pour la tétra(4-hydroxyphényl)porphyrine (16), les



molécules sont liées entre elles par ponts hydrogène formant ainsi un système bidimensionnel³². Les feuillets de réseaux porphyriniques s'empilent exactement les uns sur les autres laissant des canaux poreux perpendiculaires à ces macrocycles et contenant le solvant de cristallisation. Mais l'agencement cristallin dépend beaucoup du solvant utilisé. Les auteurs ont observé qu'il y avait une différence notable entre le réseau obtenu à partir d'une cristallisation faite dans un mélange de solvant possédant un pourcentage élevé d'eau et des solvants polaires ou non-polaires aprotiques. L'eau se complexe aux groupes hydroxy de la porphyrine, ce qui diminue sa capacité à former des interactions intermoléculaires avec ses voisins. Il est possible de modifier l'architecture cristalline et la grandeur des canaux seulement en modifiant les conditions de cristallisation.

Dans le but de contrôler davantage la structure des solides porphyriniques, la molécule **17** et divers complexes métalliques ont été synthétisés par le groupe de Suslick³³.



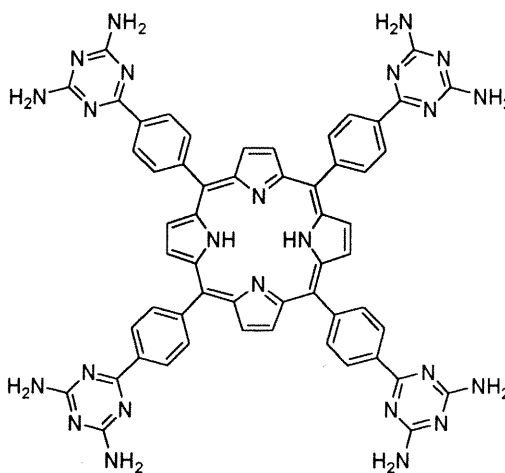
Ce sont les ponts hydrogène qui dictent l'agencement cristallin de ce composé indépendamment des interactions π . Des canaux d'un diamètre maximal de 6.5Å, contenant le solvant de cristallisation, sont créés. Ce qui est d'autant plus remarquable est que l'espace libre à l'intérieur du réseau peut représenter jusqu'à 67% du volume total du cristal. Vers le même objectif, la porphyrine **18** qui contient cette fois des fonctionnalités pouvant dimériser par pont hydrogène à été cristallisée par le groupe de Goldberg³⁴. Tout comme dans le cas précédent, les ponts hydrogène (8 au total) ont une énorme influence sur la structure cristalline du composé. Les porphyrines n'occupent que 39% du volume total du réseau et les molécules invitées se retrouvent principalement dans des canaux de 15Å de diamètre.

En se basant sur ces divers précédents, nous avons décidé de poursuivre cette recherche en synthétisant des tectons utilisant les porphyrines comme squelette principal. Bien que les résultats de nos collègues soient admirables, ils n'ont pas démontré d'applications pratiques pour leurs composés. Nous croyons, grâce à notre expertise dans le domaine de la construction supramoléculaire, être en mesure de construire des réseaux poreux organiques, à base de porphyrines, qui posséderaient une activité catalytique. Il n'y a, jusqu'à présent, aucun groupe de recherche connu par nous qui se soit approché, de près ou de loin, de cet objectif.

2.5 Synthèse et analyse de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)-phényl]porphyrine

Les unités diaminotriazine offrent la possibilité de former plusieurs ponts hydrogène dans plusieurs directions. Aussi, il reste généralement une fonction amine libre permettant l'ajout de substituants particuliers. Compte tenu de l'augmentation considérable de la rigidité de l'édifice cristallin de composés possédant ce type d'unité d'autoreconnaissance comparativement aux acides carboxyliques et aux pyridin-2-ones, tous les tectons porphyriniques que nous avons synthétisés ont des triazines greffées sur les cycles aromatiques.

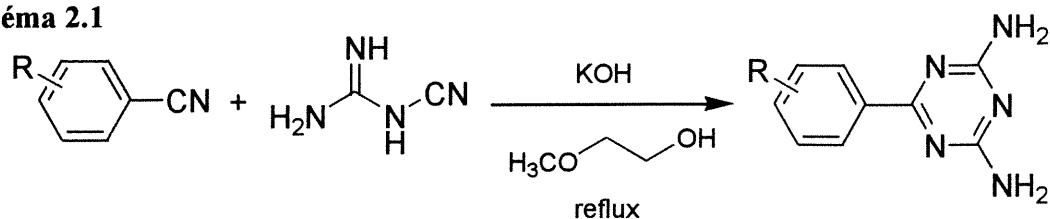
Le premier objectif que nous nous sommes fixé est une porphyrine similaire à la molécule **18**, soit le produit comportant quatre unités diaminotriazine, chacune en position *para* des cycles phényles (**19**). De la sorte, nous pourrions effectuer une comparaison



19

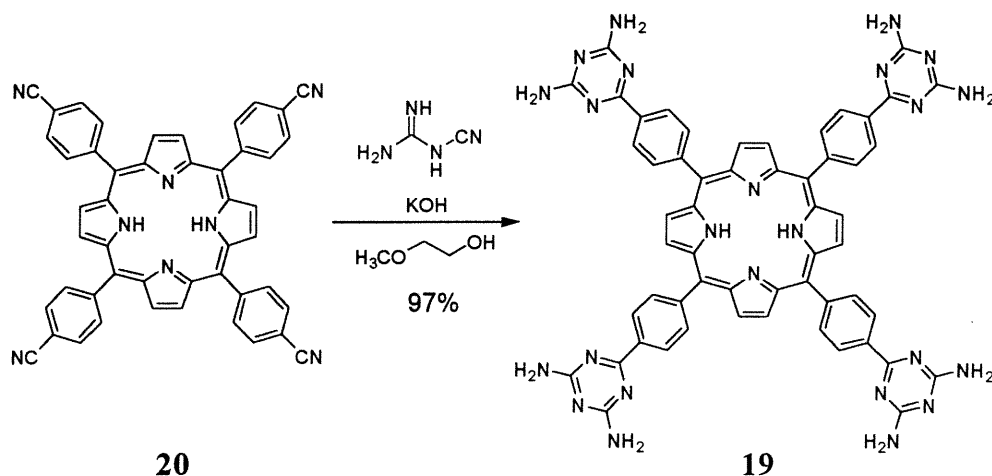
directe entre les deux structures cristallines des complexes de zinc de façon à déterminer si notre stratégie est vraiment efficace avant de poursuivre sur cette voie. Il y a plusieurs méthodes pour obtenir des unités 1,3,5-triazines sur un groupement phényle³⁵, mais celle qui est la plus efficace provient de la condensation d'une fonction nitrile avec un excès de dicyandiamide en présence d'hydroxyde de potassium dans la 2-méthoxyéthanol au reflux (Schéma 2.1)³⁶. Les dérivés aromatiques de ces diamino-1,3,5-triazines étant généralement peu solubles dans les solvants usuels, la purification ne se fait que par filtration et lavages

Schéma 2.1



successifs à l'eau chaude et au méthanol pour enlever la mélamine, produit secondaire de cette réaction. Donc, la molécule **19** a été obtenue par condensation de la tétrakis(4-cyanophényl)porphyrine³⁰ (**20**) avec le dicyandiamide (Schéma 2.2). Simplement en une

Schéma 2.2



seule étape, à partir d'un produit connu dans la littérature, nous avons synthétisé une molécule qui a la capacité de former un réseau organique poreux tridimensionnel. L'ajout d'un métal sur ce composé procurerait un site actif, caractéristique d'un catalyseur porphyrinique. Toutefois, une analyse cristallographique de cette porphyrine est nécessaire afin de vérifier si ce type de substrat possède toutes les caractéristiques que nous recherchons.

Des cristaux d'une qualité appropriée pour une analyse cristallographique par rayons-X ont été obtenus par diffusion d'acétate d'éthyle dans une solution de la porphyrine dans l'acide formique à température ambiante. Curieusement, nous sommes parvenus à avoir qu'un seul échantillon de cristaux adéquats pour cette molécule dans ce mélange de solvant. Malgré de très nombreuses tentatives incluant une variation des diverses conditions de cristallisation (concentration, volume de solvant, température, contrôle de l'humidité), il a été impossible, à ce jour, d'obtenir un second échantillon. Également, il est assez difficile d'obtenir une bonne résolution et une analyse

à cause de l'extrême sensibilité des cristaux associée à la perte de solvant. Heureusement, un seul cristal a été nécessaire pour une analyse structurale complète.

Comme représenté à la Figure 2.3, nous avons formation d'un agrégat intermoléculaire à base de porphyrines, ce qui correspond à ce qui est généralement observé dans le cas des structures porphyriniques référées. Pour les diverses représentations cristallines de cette thèse, le code de couleur suivant sera utilisé: les atomes de carbone en rouge, les azotes en bleu, les hydrogènes en gris et le tecton en vert. De plus, les molécules de solvant incluses ne seront pas représentées à cause de leur désordre. Donc, dans la vue présentée, les molécules se superposent dans cet axe formant des canaux traversant le réseau de l'ordre de 7Å de diamètre perpendiculaires au plan des monocycles porphyriniques. Il est important de mentionner qu'environ 45% du volume total du cristal est occupé par le solvant localisé principalement dans ces canaux (ce pourcentage est calculé en soustrayant du volume de la maille cristalline le volume d'une molécule multiplié par le nombre de molécules dans la maille). Sur la Figure 2.4, nous voyons comment une molécule (en vert) interagit avec ses voisins immédiats. Quatre ponts hydrogène sont formés avec les deux porphyrines en bleu provenant d'une reconnaissance face-à-face (voir la Figure 1.12 pour les modes de reconnaissance des 1,3,5-triazines) entre les unités 2,4-diamino-1,3,5-triazine et ce, seulement dans une direction. Dans les autres directions, il n'y a pas de porphyrines s'alignant vis-à-vis la molécule désignée; nous observons une succession d'empilement des triazines avec les autres porphyrines se trouvant sur des niveaux différents. Des informations spécifiques sur les données, l'analyse et la résolution cristallographiques (volume de la maille, groupe spatial, facteur R) se retrouvent en annexes.

Pour cette première tentative dans cette famille de composés, nous avons été légèrement déçu du résultat. Les cristaux sont très instables suite à la perte du solvant présent dans les canaux à cause du faible nombre de ponts hydrogène. Ceci peut également expliquer la difficulté de reproductibilité de la cristallisation. Mais le principal problème de cette structure est l'orientation des canaux. Le centre actif des porphyrines utilisées en catalyse se situe au cœur de la molécule, où se complexe le métal. Pour qu'il y ait réaction, les substrats doivent interagir avec ce métal. Mais dans le cas du tecton **19**, les seuls canaux

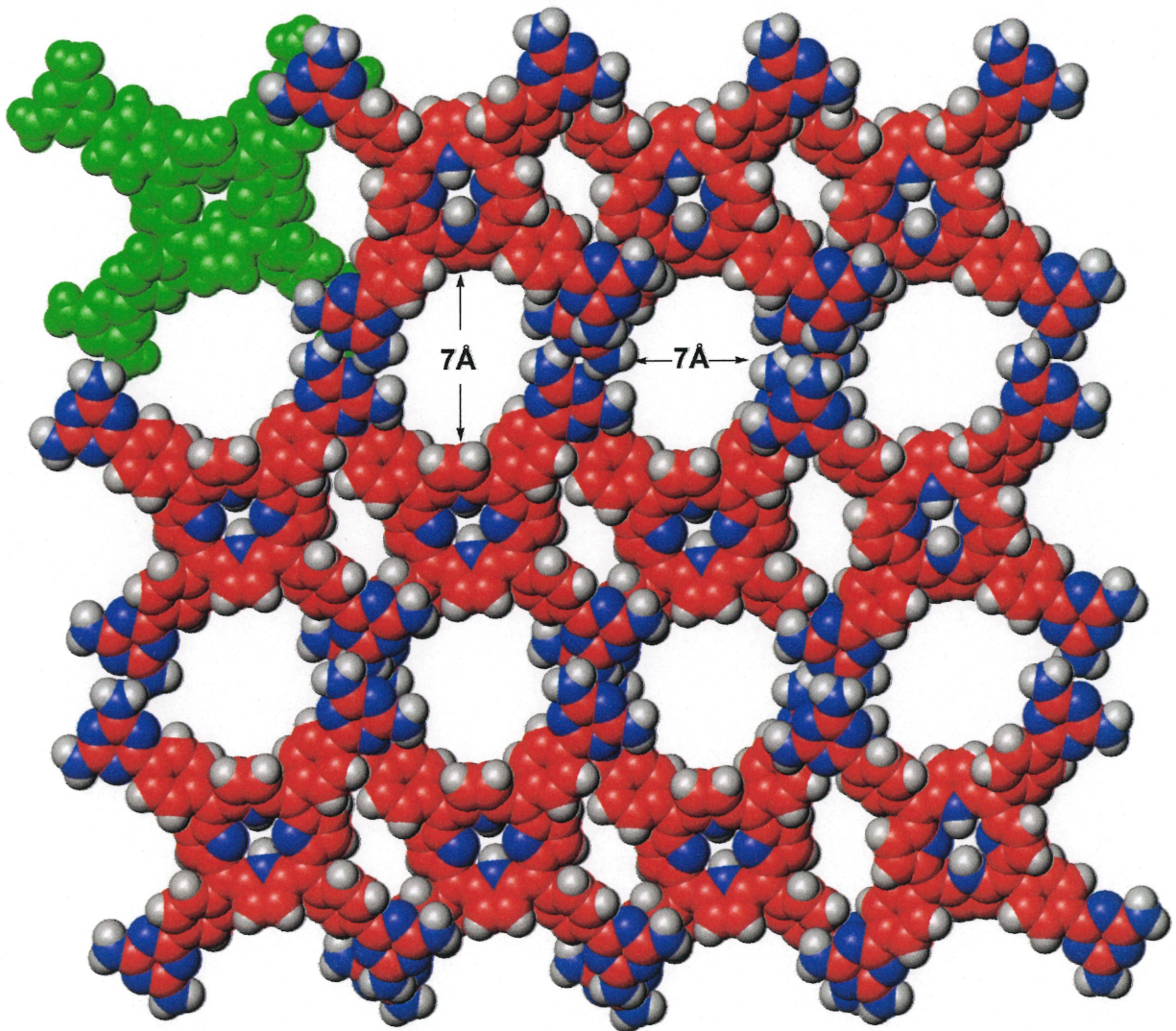


Figure 2.3: Représentation générale selon l'axe a montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 19.

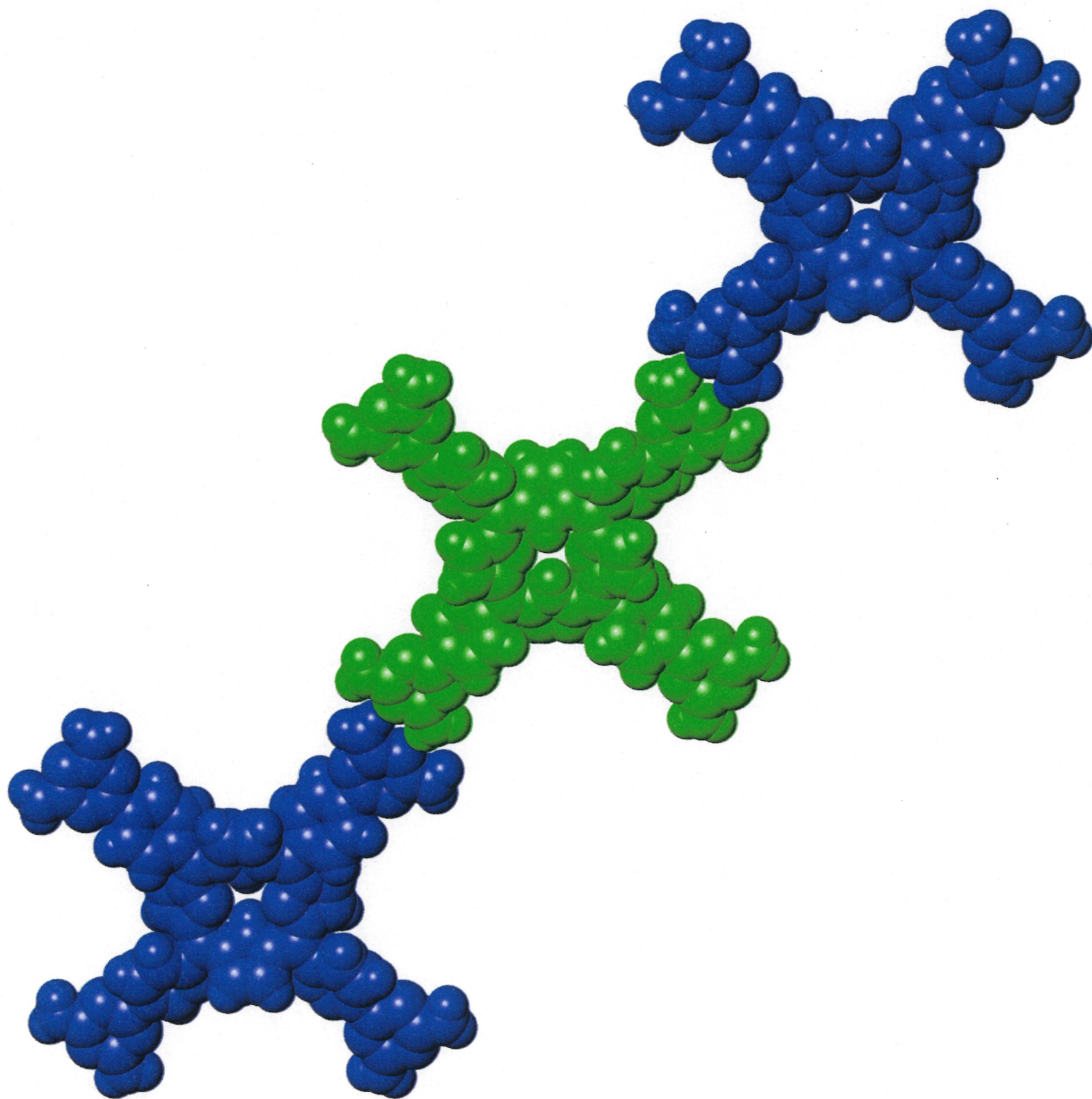


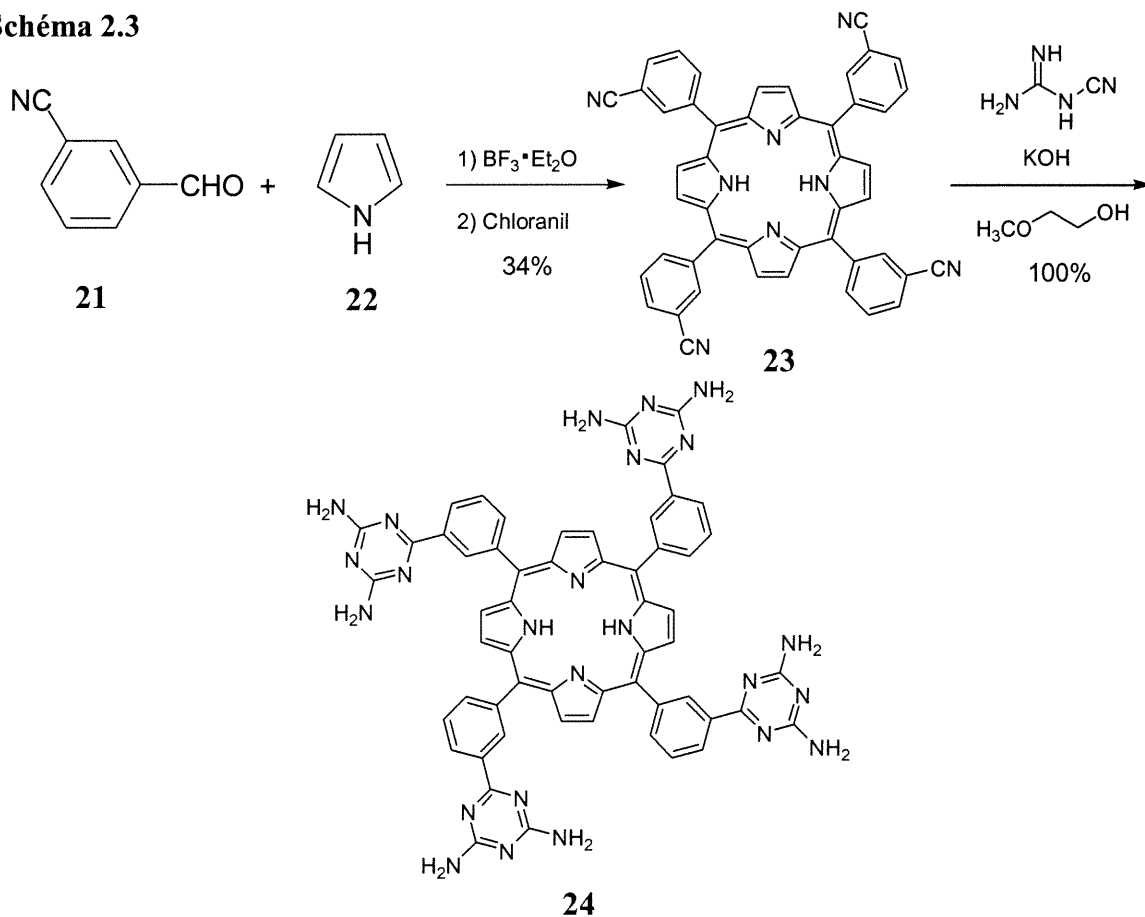
Figure 2.4: Interactions intermoléculaires du tecton 19 à l'état cristallin.

existants sont perpendiculaires au plan des porphyrines et ne donnent pas accès à leur centre actif. Si nous obtenons ce type de réseau pour les porphyrines métallées, nous ne pourrions pas nous en servir comme catalyseur. Il est alors important de vérifier si toutes les porphyrines substituées par des unités diaminotriazine adoptent un agencement similaire.

2.6 Synthèse et analyse de la tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)-phényl]porphyrine

En incorporant les unités diaminotriazine en position *mé*ta des groupements phényles, l'assemblage cristallin devrait être différent en raison de la multitude de positions que peuvent adopter les groupements cyano par rapport au cycle porphyrinique. Aussi, une augmentation de l'encombrement stérique pourrait favoriser un plus grand éloignement entre les diverses couches de porphyrines et ainsi produire des canaux parallèles aux plans des molécules donnant alors accès au centre actif des métalloporphyrines. Employant la même stratégie synthétique que dans le cas de la molécule précédente, nous avons synthétisé la tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine (**24**) (Schéma 2.3)

Schéma 2.3



formylbenzonnitrile³⁷ (21) avec du pyrrole (22) selon le protocole établi par Lindsey pour donner la tétrakis(3-cyanophényl)porphyrine³⁸ (23). Après condensation avec le dicyandiamide, nous obtenons le composé désiré. Nous sommes parvenu à avoir des cristaux propres à une analyse cristallographique par diffusion d'isopropanol dans une solution de diméthylsulfoxyde.

Ayant les motifs de reconnaissance placés dans une orientation différente de celle de la porphyrine 19, il ne faut donc pas être surpris que les structures soient totalement différentes. La Figure 2.6 montre une représentation générale de la structure cristalline. Selon cet vue, les molécules se placent de façon à diminuer l'espace interporphyrinique caractéristique du réseau tectonique précédent. Compte tenu que les triazines sont en position *méta*, chaque tecton peut adopter quatre conformations (Figure 2.5): soit avec les

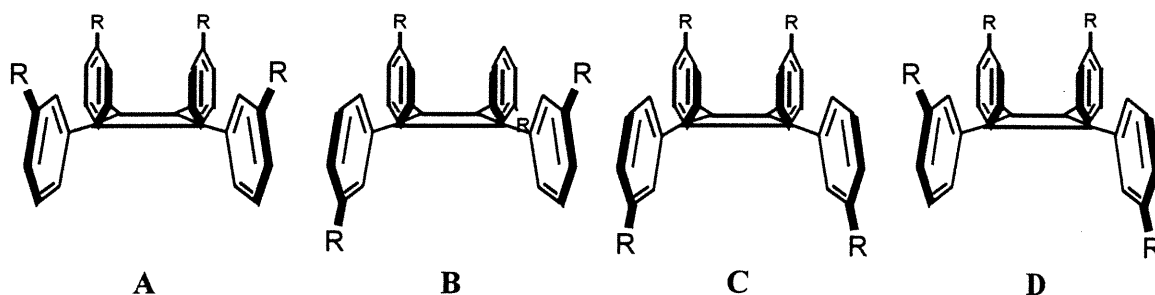


Figure 2.5: Les différents conformères possibles pour une porphyrine substituée en *méta* groupements tous du même côté (A) ou en alternance (B) ou deux par deux (C) ou un et trois (D). Comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.7, la porphyrine 24 cristallise sous la forme C avec deux triazines de la molécule verte pointant vers le haut et deux pointant vers le bas. Concernant les interactions intermoléculaires, il y a formation de huit ponts hydrogène provenant de la reconnaissance face-à-face des unités diaminotriazine entre la molécule centrale et ses voisins (d'une coloration bleue). Les plus gros canaux transperçant le réseau tectonique ont une section de 1.5Å x 7Å (Figure 2.8). Plus d'informations techniques sur cette structure se retrouvent en annexes.

Ce qui est encourageant est que la structure cristalline observée pour la porphyrine substituée en *para* n'est pas nécessairement celle qui prédomine pour ce type de molécule. Dans le cas de celle avec les triazines en *méta*, un plus grand nombre de ponts hydrogène soutiennent l'édifice cristallin et les canaux donnent accès au centre des porphyrines, ce qui

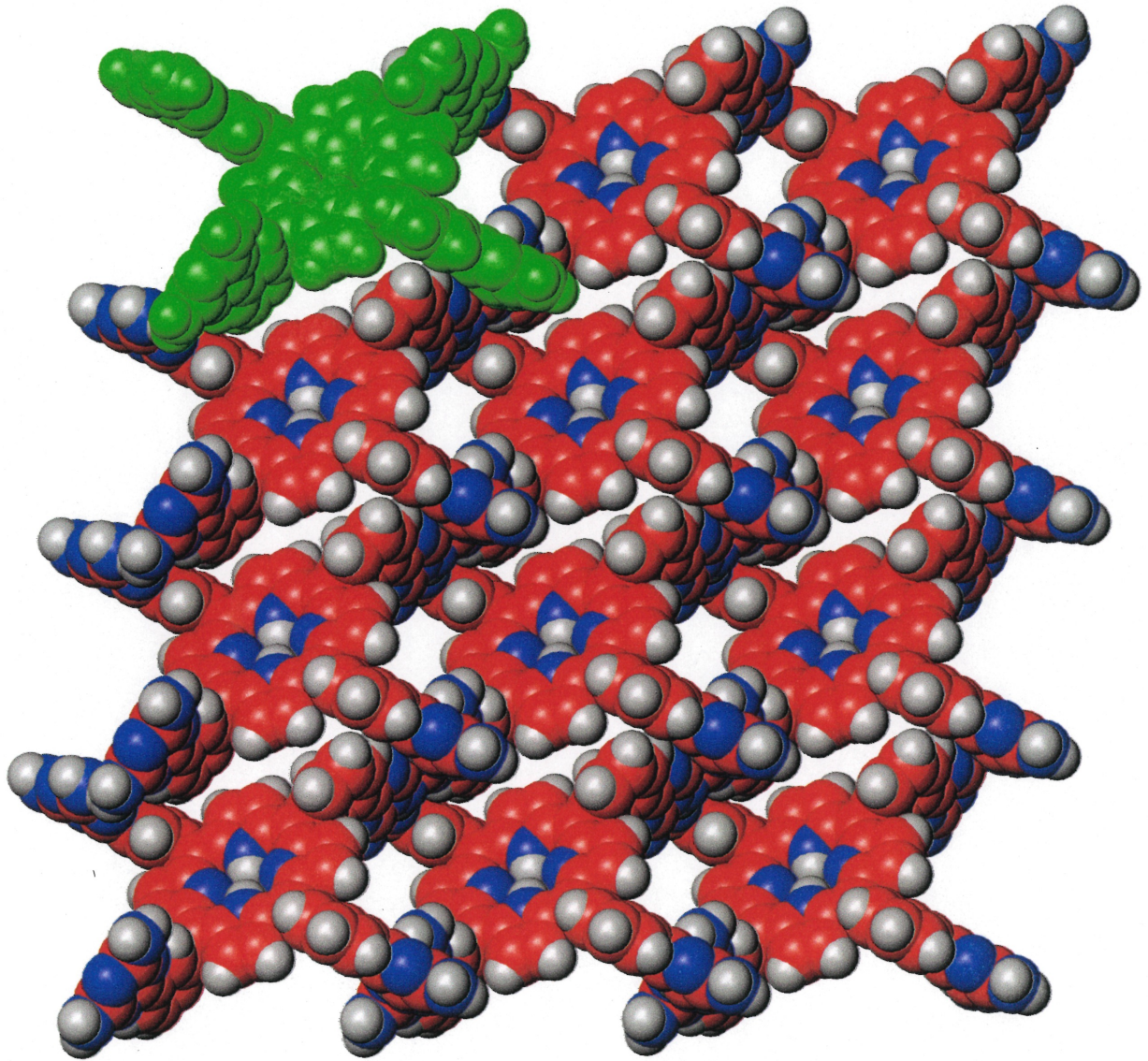


Figure 2.6: Représentation générale selon l'axe c de la structure cristalline de la molécule

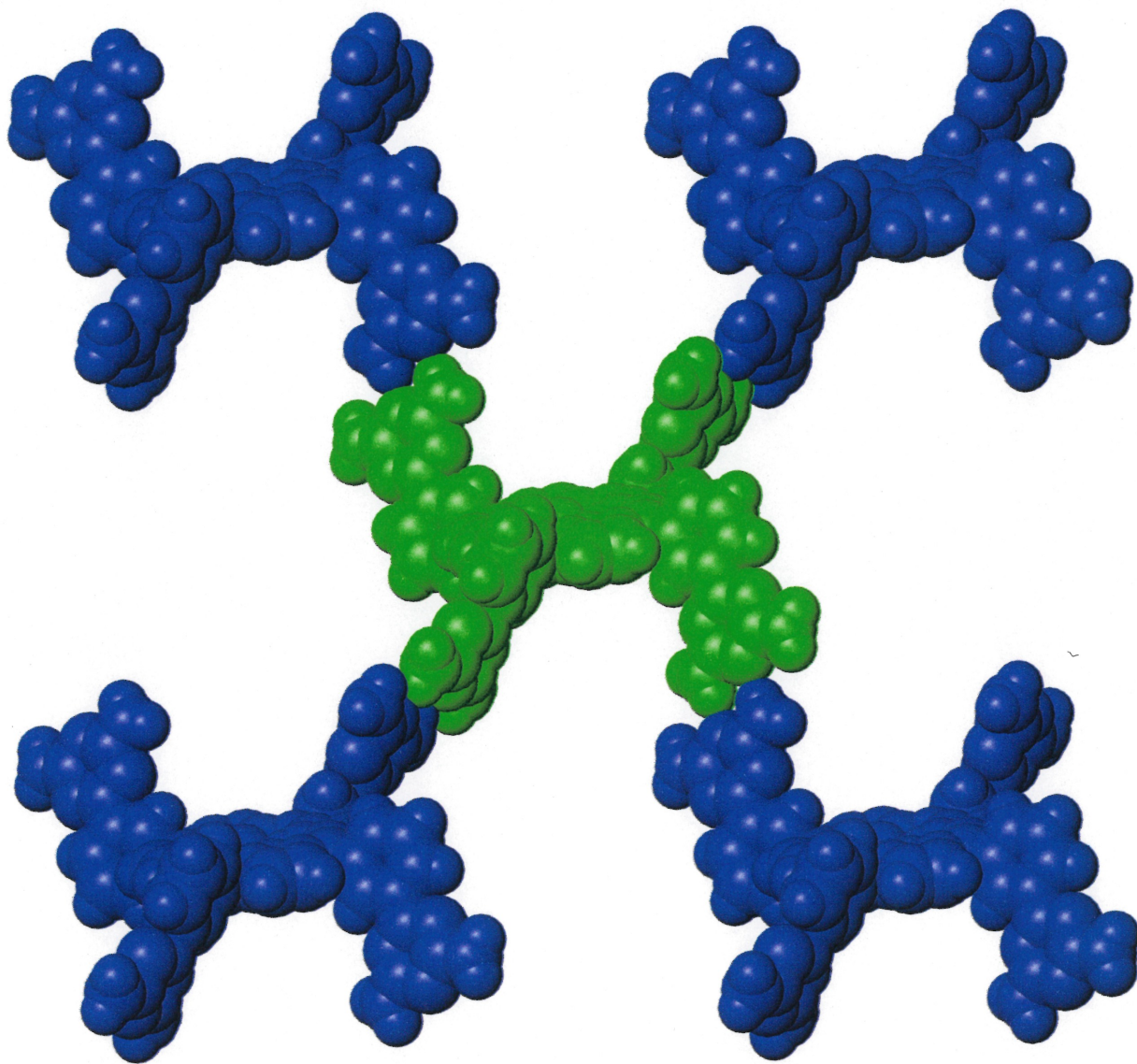


Figure 2.7: Interactions intermoléculaires du tecton 24 à l'état cristallin.

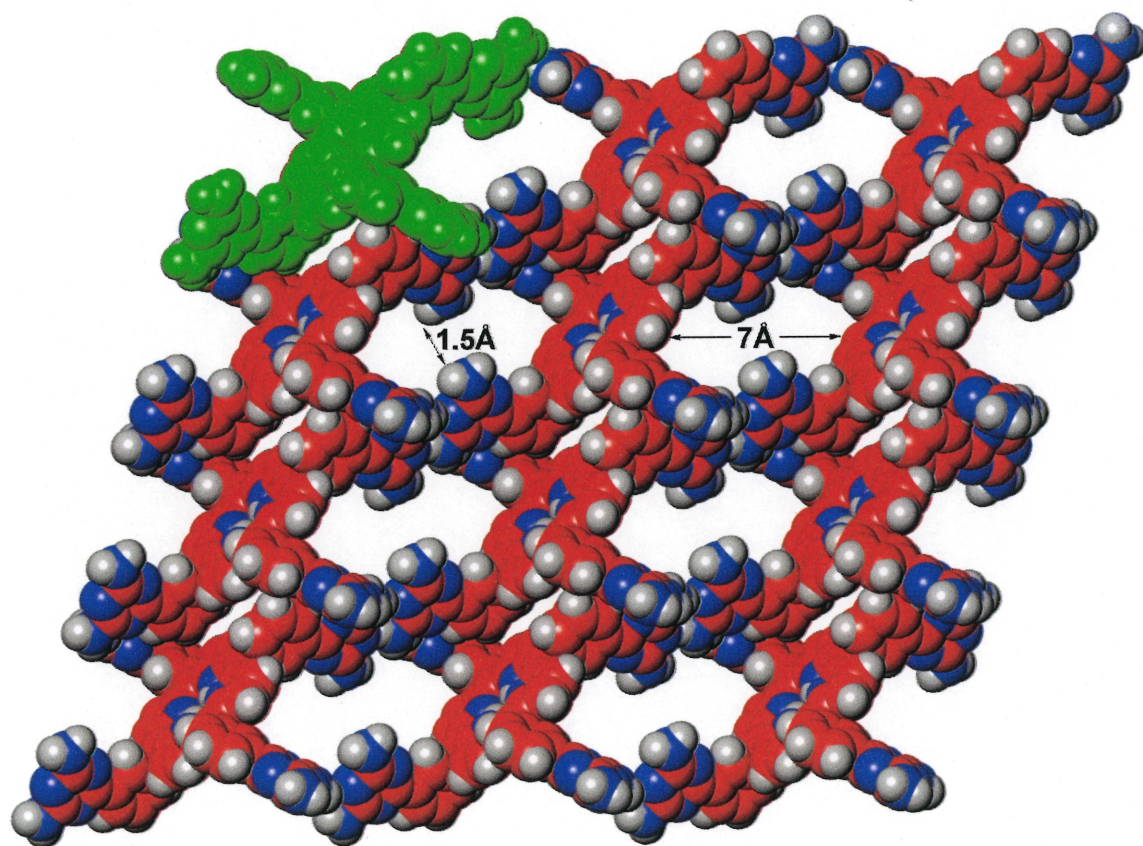


Figure 2.8: Représentation selon l'axe *b* montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 24.

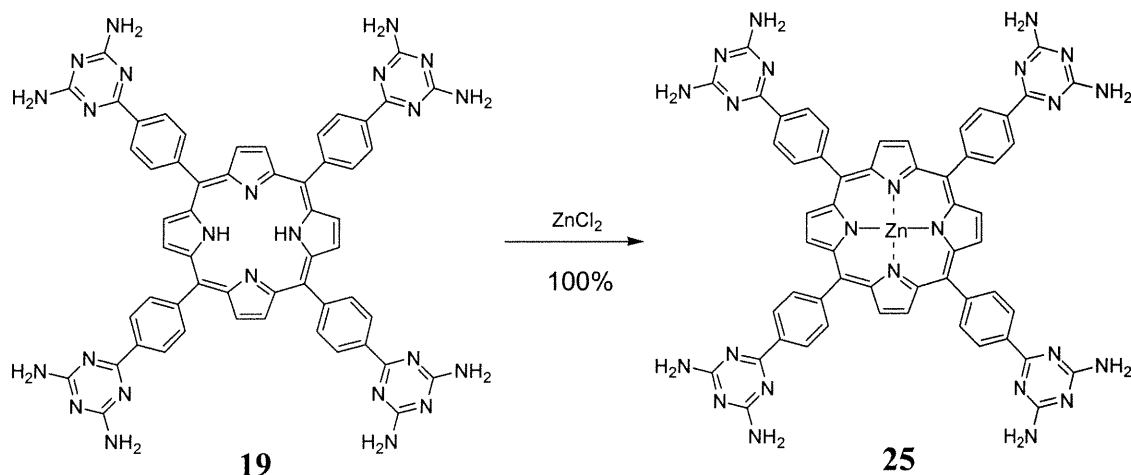
est exactement ce que nous désirions obtenir. Il reste à déterminer quelle sera la structure choisie par les porphyrines complexées.

2.7 Synthèse et analyse du complexe de zinc de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine

Le premier métal que nous avons choisi d'insérer est le zinc. Celui-ci offre l'avantage de s'insérer facilement sur ce type de molécule et se retrouve complexé aux porphyrines dans un état d'oxydation 2+. Il a alors un caractère diamagnétique, ce qui contribue à faciliter sa caractérisation, principalement par RMN (contrairement au fer qui est, sous sa forme la plus stable, dans un état d'oxydation 3+ donc paramagnétique). Entre les deux molécules précédentes, celle où les triazines sont substituées en *para* semble le choix le plus logique de support initial afin de pouvoir comparer le produit final avec le tétraacide possédant la même substitution (**18**).

La majorité des métaux sont insérés selon la méthode de Adler³⁹: par addition d'un grand excès d'un sel métallique à une solution de la porphyrine dans la DMF au reflux. La purification est simple et les rendements sont excellents. La tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine de zinc (**25**) a été obtenue suite à la réaction du composé **19** avec la chlorure de zinc (II) (Schéma 2.4). Nous avons réussi à cristalliser ce produit par diffusion de tétrahydrofurane dans une solution de DMF.

Schéma 2.4



À notre grande surprise, il y a d'énormes différences entre la structure cristalline du complexe de zinc et la porphyrine non-complexée. Seulement en regardant une représentation générale de cette structure perpendiculaire au plan porphyrinique (Figure 2.10), nous voyons un système beaucoup plus compact que son précurseur et aucun espace n'est disponible selon cette vue (les atomes de zinc en noir). Il y a aussi un très grand nombre d'interactions intertectoniques (Figure 2.11). Quatre molécules (en bleu) sont liées à la porphyrine centrale par dimérisation face-à-face des triazines et les deux en rouge forment chacune quatre ponts hydrogène provenant de la reconnaissance côté-côté (Figure 1.12) des triazines correspondantes. L'angle N-H-N n'est pas de 180° , les molécules rouges étant perpendiculaires à la verte, mais la distance entre les deux azotes est suffisamment petite pour que nous puissions considérer ce lien comme un pont hydrogène. Donc un total de seize ponts hydrogène donnent une grande rigidité au réseau porphyrinique. En plus, certaines molécules de solvant (DMF) ont été résolues et se complexent aux amines libres ne participant pas à l'autorecognition, ce qui donne un ensemble d'interactions qui est représenté à la Figure 2.9.

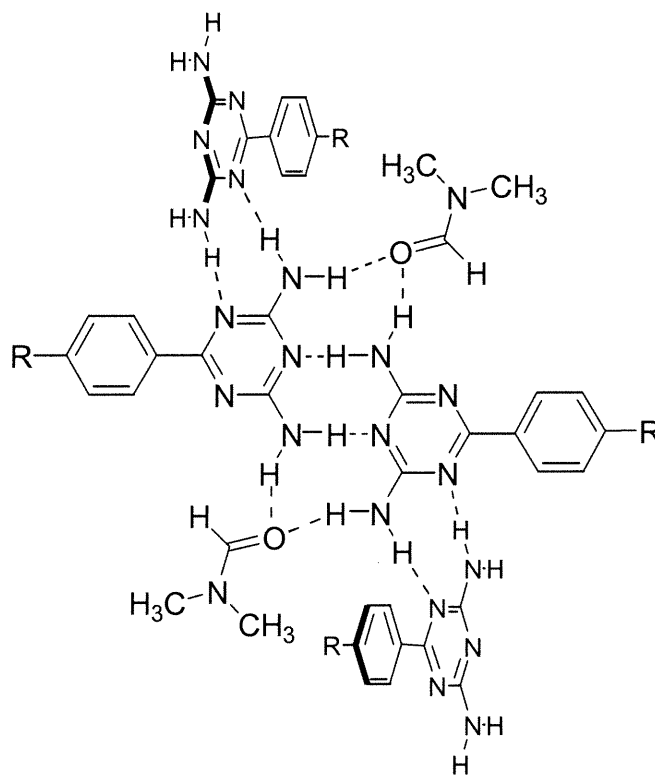


Figure 2.9: Types de ponts hydrogène présents pour le tecton 25

S'il n'y a pas de canaux visibles selon la Figure 2.10, nous en retrouvons d'importants dans une vue différente (Figure 2.12). Ceux-ci ont une section de $5\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ et

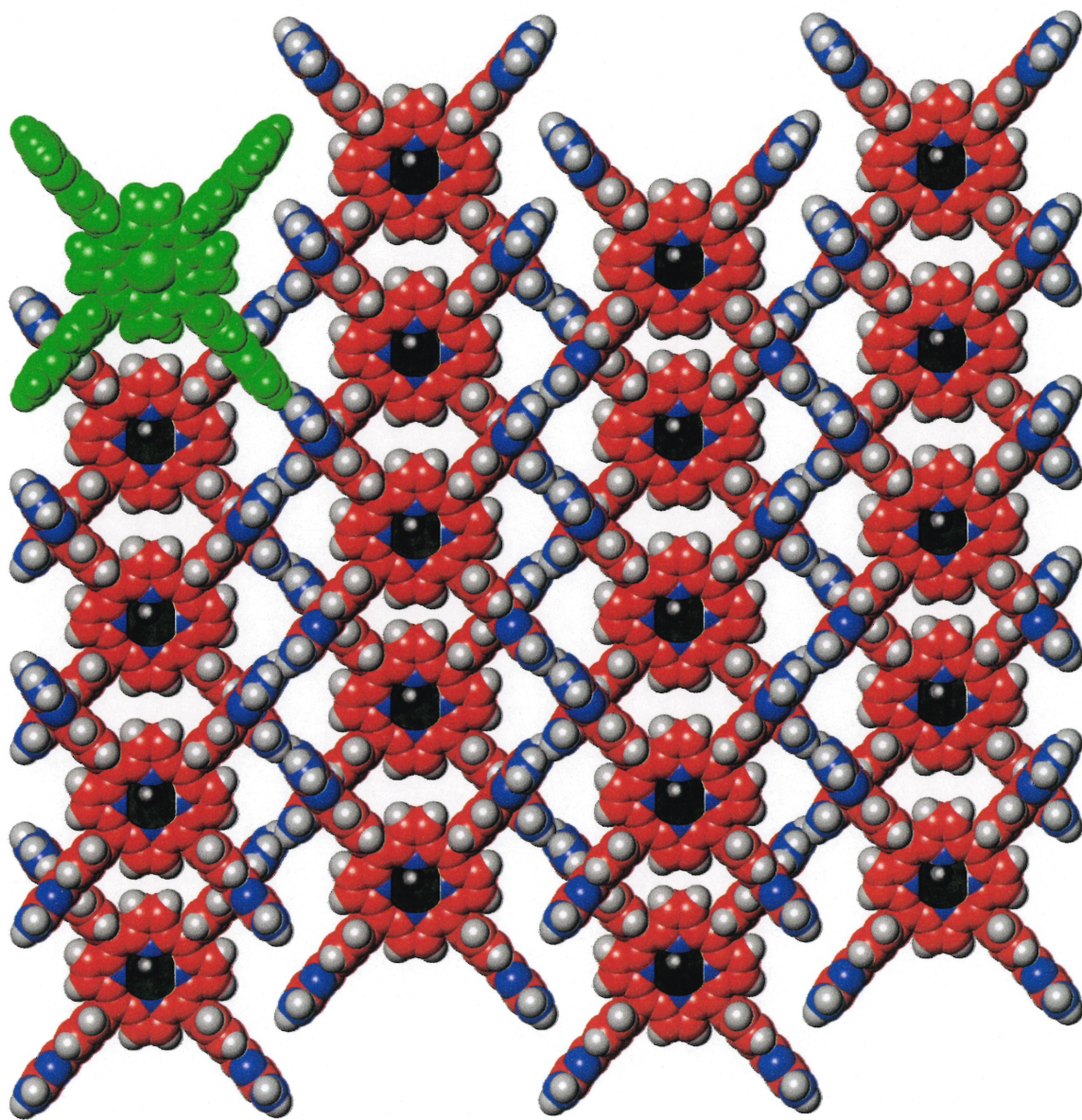


Figure 2.10: Représentation générale selon l'axe c de la structure cristalline de la molécule

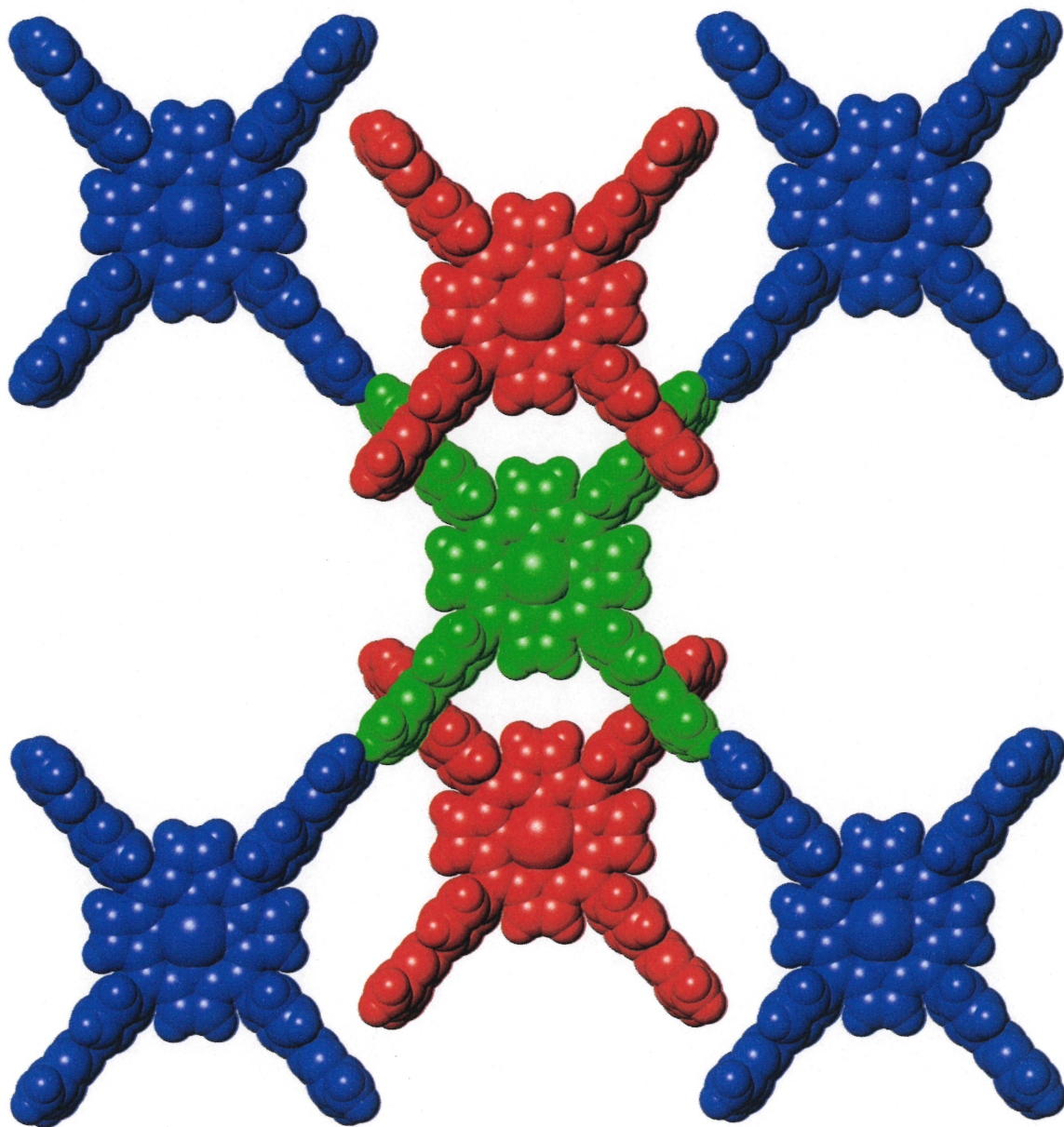


Figure 2.11: Interactions intermoléculaires du tecton 25 à l'état cristallin.

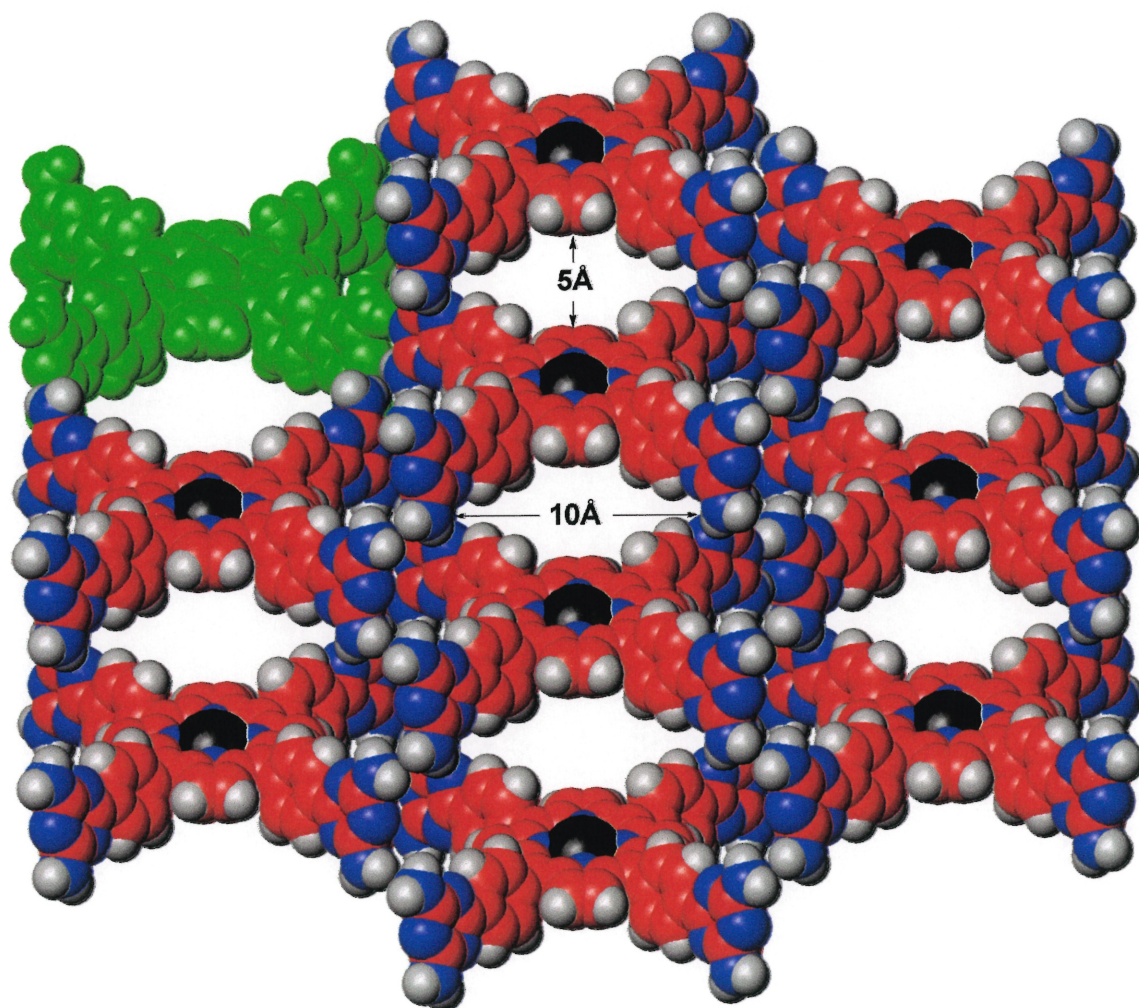


Figure 2.12: Représentation selon la bissectrice a,c montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule **25**.

traversent de part et d'autre l'édifice cristallin. Ce qui est grandement satisfaisant est de voir que ces canaux, contrairement à ceux de la structure générée par le tecton **19**, donnent accès au centre des porphyrines là où se trouve le métal et rendent possible son utilisation dans une réaction catalytique. Ce qui est encore plus admirable est que le solvant occupe près de 65% du volume total du cristal. Plus d'informations techniques sur cette structure se retrouvent en annexes.

En fait, cette structure possède toutes les caractéristiques que nous recherchions: elle est extrêmement poreuse, contient de larges canaux donnant accès au potentiel centre catalytique et est soutenue par un important nombre de ponts hydrogène, ce qui permettrait d'échanger le solvant d'inclusion par plusieurs substrats différents sans détruire le système. Malheureusement, il n'existe aucune réaction dans la littérature qui est catalysée par une porphyrine de zinc. L'utilisation de ce complexe dans une réaction catalysée par un sel de zinc tel que son chlorure ou l'acétate n'a que très peu de chance de fonctionner à cause de la grande différence d'acidité de Lewis entre les deux. Le résultat obtenu pour cette molécule se compare avantageusement avec celui du tétraacide substitué en *para* de la porphyrine de zinc (**18**). Bien que les canaux de notre molécule soient plus petits, nous ne retrouvons pas un empilement compact éliminant l'accès au zinc, tel que présenté par les auteurs³⁴. Aussi, les groupements triazine possèdent une fonction amine ne participant pas à l'autoreconnaissance des porphyrines, ce qui permet par l'ajout de liens intermoléculaires supplémentaires de solidifier davantage le réseau.

Il est difficile de comparer directement les porphyrines **18** et **25** compte tenu que le solvant de cristallisation n'est pas le même, d'autant plus qu'il semble que celui-ci joue un rôle majeur dans le processus d'assemblage. Pour effectuer une comparaison juste, il est nécessaire d'utiliser des molécules similaires dont les analyses ont été effectuées dans des conditions semblables. La tétraphénylporphyrine a la propriété de former plusieurs types de structures en fonction du solvant de cristallisation ou de l'addition d'invités. Nous avons observé ce même phénomène de polymorphisme dans le cas de la molécule **25**. Une analyse cristallographique a été entreprise sur des cristaux provenant de la diffusion de THF dans une solution de N-méthylformamide (NMF) et malgré l'omission d'un simple groupement méthyle sur le solvant utilisé pour dissoudre la porphyrine, la structure comporte certaines différences avec celle obtenue dans la N,N-diméthylformamide.

À première vue, en se basant sur le résultat présenté à la Figure 2.14, la structure cristalline du composé cristallisé dans la NMF ressemble légèrement à ce que nous observons lors de la cristallisation dans la DMF. La plus grande différence vient des interactions intermoléculaires entre les diverses porphyrines. En effet, sur la Figure 2.15, nous pouvons voir que la molécule centrale en vert forme quatre ponts hydrogène par la reconnaissance face-à-face de seulement deux des unités diaminotriazine avec les molécules bleues. Également, au lieu d'avoir un empilement des substituants avec les molécules rouges (comme c'est le cas pour le tecton **19**), il y a formation d'un pont hydrogène par une interaction côté-côté des triazines (Figure 2.13) et non deux même si l'orientation semble permettre plus de ponts hydrogène comparativement à la structure précédente. Pour ce qui est des canaux, les plus importants ont une section de l'ordre de 2Å

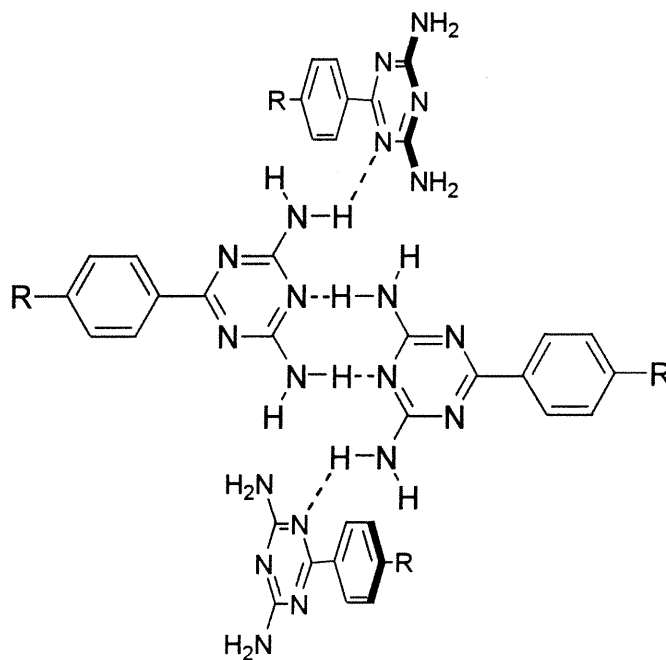


Figure 2.13: Types de ponts hydrogène présents pour le tecton **25** cristallisé dans la NMF x 6Å (Figure 2.16). Plus d'informations techniques sur cette structure se retrouvent en annexes.

Le solvant joue donc un rôle important lors du processus d'autoreconnaissance. Une simple différence quant à la géométrie et à la taille des molécules invitées entraîne une variation considérable de l'agencement cristallin. Après avoir fait cette observation, nous nous sommes tournés vers une augmentation de la grandeur des canaux par des modifications sur l'espaceur entre les triazines et la porphyrine.

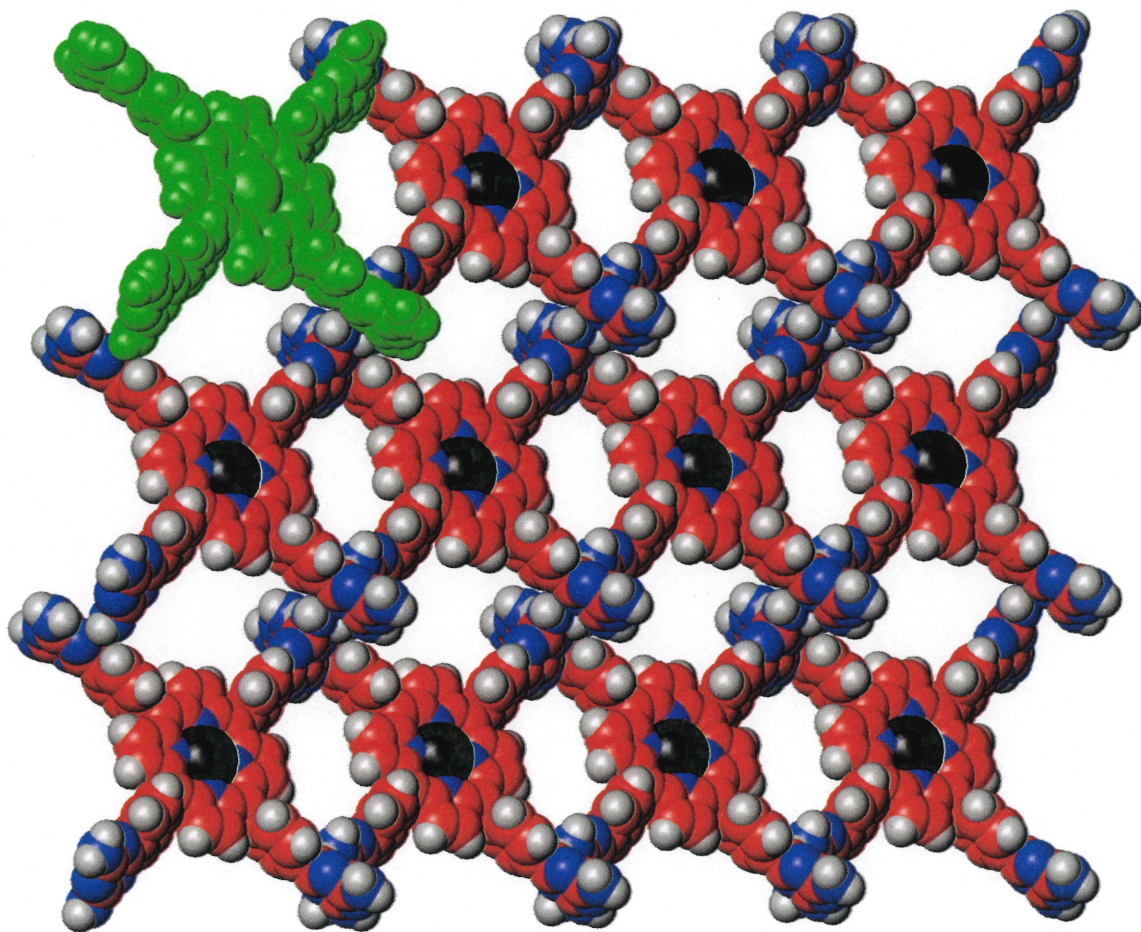


Figure 2.14: Représentation générale selon l'axe a de la structure cristalline de la molécule **25** cristallisée dans la NMF.

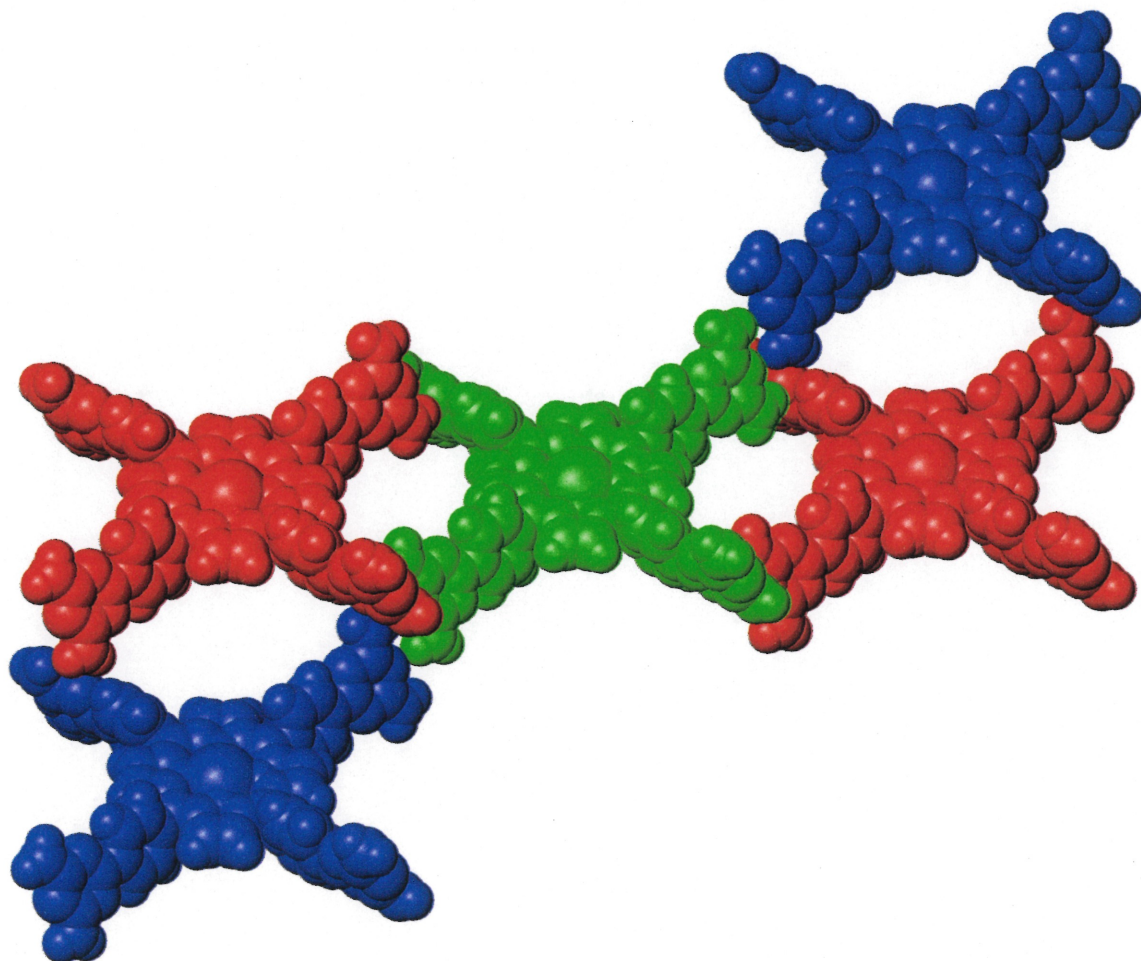


Figure 2.15: Interactions intermoléculaires du tecton 25 cristallisé dans la NMF.

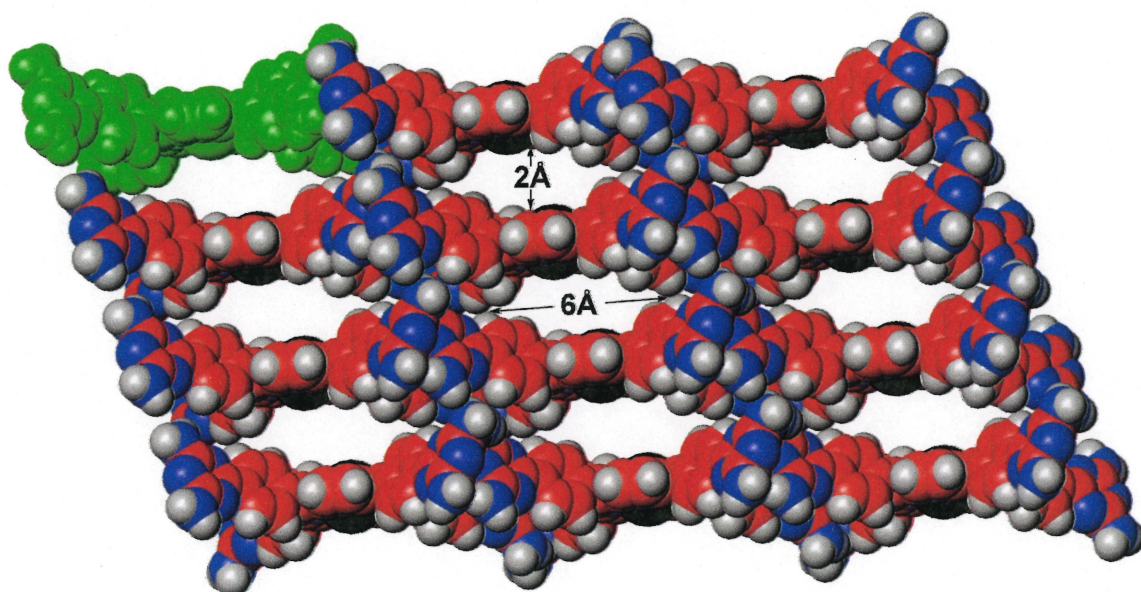


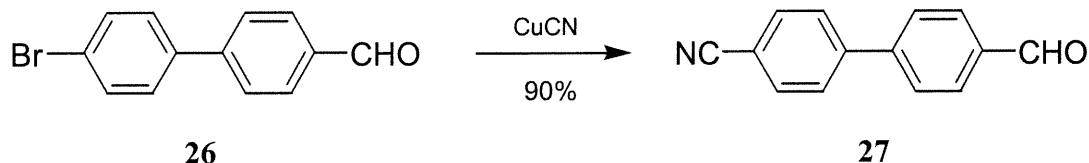
Figure 2.16: Représentation selon la bissectrice a,b montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule **25** dans la NMF.

2.8 Synthèse de la tétrakis[4'-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)biphényl]porphyrine

Les structures précédentes démontrent clairement toute la puissance de la tectonique moléculaire à la construction de réseaux poreux incorporant des unités porphyriniques. En modifiant la position des substituants sur les groupements phényles ou en complexant la molécule avec un métal, nous obtenons des agencements cristallins très différents. Dans le cas de la porphyrine de zinc, seulement des substrats de petite taille pourront entrer dans les canaux de 5Å x 10Å. Si nous désirons augmenter le nombre et la taille des réactifs pouvant potentiellement interagir avec ce type de catalyseur, il serait souhaitable d'accroître la section des canaux. Une des voies envisagées est d'éloigner les unités triazine de la porphyrine en remplaçant les groupements phényles par des groupements biphényles.

À partir du 4'-bromo-4-formylbiphényle⁴⁰ (**26**), la substitution de l'atome de brome par un groupement cyano avec le cyanure de cuivre permet d'obtenir le 4'-formylbenzonnitrile (**27**) (Schéma 2.5), l'intermédiaire immédiat pour former la porphyrine

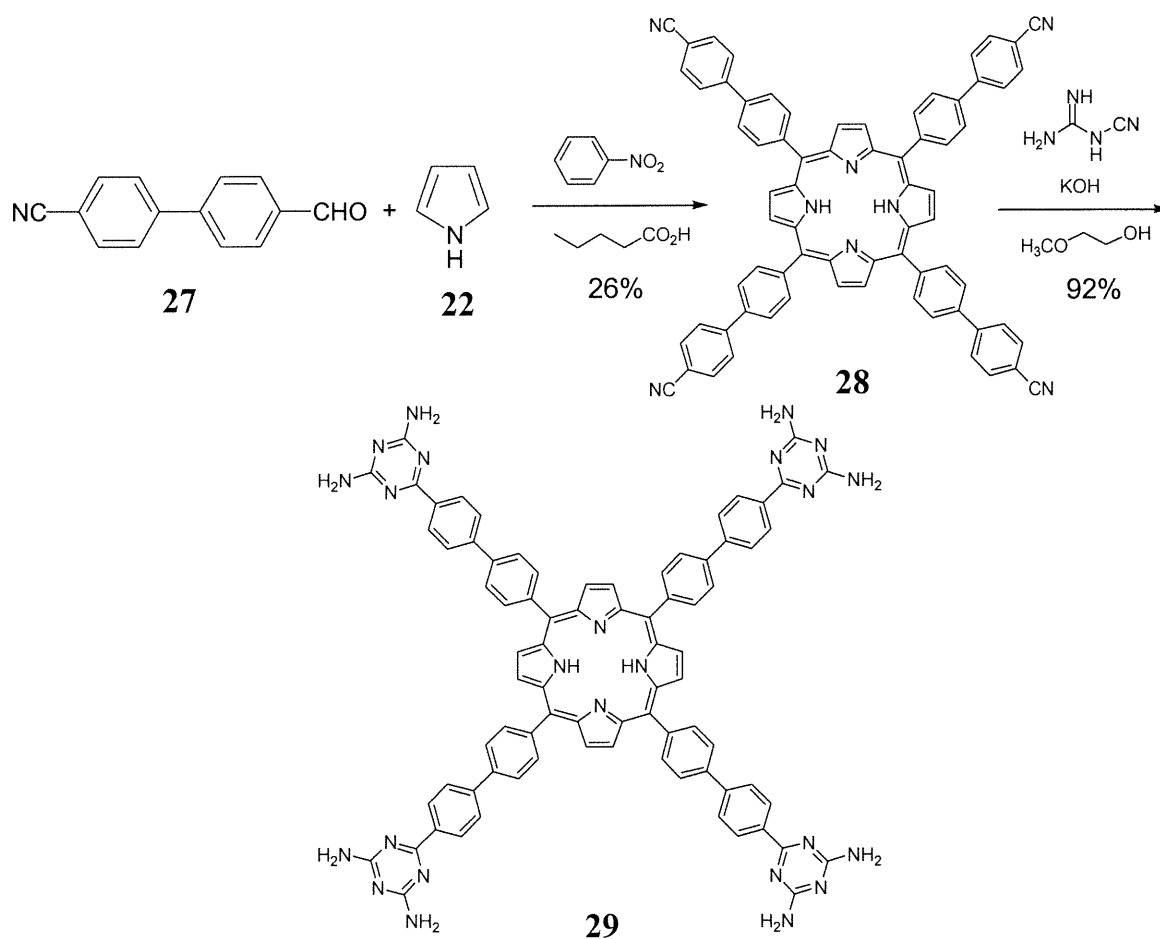
Schéma 2.5



désirée. Dans le but de construire le cycle porphyrinique, nous avons employé une modification de la méthode de Alder⁴¹. La cyclisation du benzaldéhyde **27** avec du pyrrole a lieu dans un mélange de nitrobenzène et d'acide valérique, obtenant ainsi la tétrakis(4'-cyanobiphényl)porphyrine (**28**). La dernière étape consiste en la condensation de cette dernière molécule avec le dicyandiamide dans les conditions usuelles, produisant la porphyrine avec quatre unités diaminotriazine séparées du noyau central par des groupements biphényles (**29**) (Schéma 2.6).

Malheureusement, il nous a été impossible de cristalliser ce composé. Le plus gros problème que nous avons rencontré est la très faible solubilité des porphyrines possédant des groupements biphényles. En fait, les seuls solvants dans lesquels nous sommes en

Schéma 2.6



mesure de dissoudre ce substrat sont les acides forts (acide trifluoroacétique et acide formique), qui peuvent protonner les unités de reconnaissance. Nous avons espoir qu'en ajoutant un métal nous augmenterions substantiellement la solubilité comme c'est le cas pour le tecton avec des substituants phényles (**19**). Malheureusement, cette augmentation n'a pas été observée. De plus, nous ne pouvons cristalliser une porphyrine contenant un métal comme le zinc dans un milieu fortement acide parce qu'il y a décomplexation. Des expériences de contrôle à cette fin ont été effectuées sur la porphyrine **25** et les résultats démontrent que l'atome de zinc quitte le cycle central quand nous tentons de la cristalliser dans l'acide formique (nous ne retrouvons que la porphyrine **19**).

Bien que cette stratégie semble raisonnable pour augmenter la grandeur des canaux, les nombreux problèmes de solubilité nous ont forcés à laisser de côté cette approche. Une façon de solutionner ce problème serait de rajouter des groupements *tert*-butyles sur les phényles terminaux, ce qui pourrait augmenter considérablement la solubilité du composé

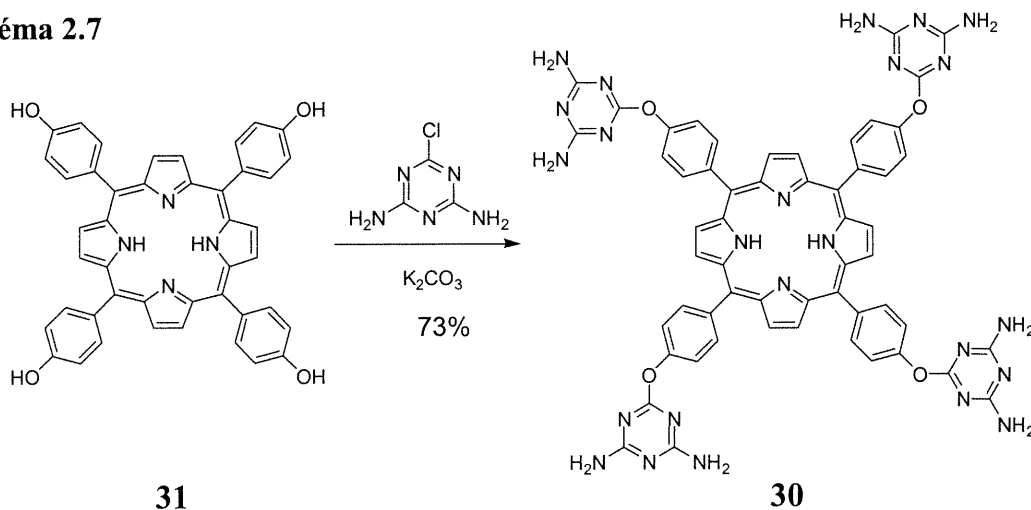
dans les solvants organiques communs⁴² mais il aurait un important encombrement stérique avec les diaminotriazines sans parler d'une synthèse plus ardue.

2.9 Ajout d'un atome d'oxygène entre la diaminotriazine et le groupement phényle

Le grand avantage d'utiliser les tétraarylporphyrines pour la construction supramoléculaire est leur énorme rigidité par la présence de nombreux cycles aromatiques. Cette propriété permet de prédire approximativement leur disposition par rapport aux autres molécules présentes dans le milieu. Toutefois, nous avons vu que celles-ci s'empilent relativement bien, rendant difficile la création d'une architecture tridimensionnelle de très grande porosité. Aussi, l'ajout de groupements aromatiques supplémentaires diminue leur solubilité dans les solvants usuels. Notre hypothèse de départ était de bâtir un système à partir d'une molécule avec le moins de degrés de liberté possible. Pourtant, l'ajout d'éléments pouvant permettre une certaine flexibilité pourrait favoriser de meilleurs interactions intermoléculaires.

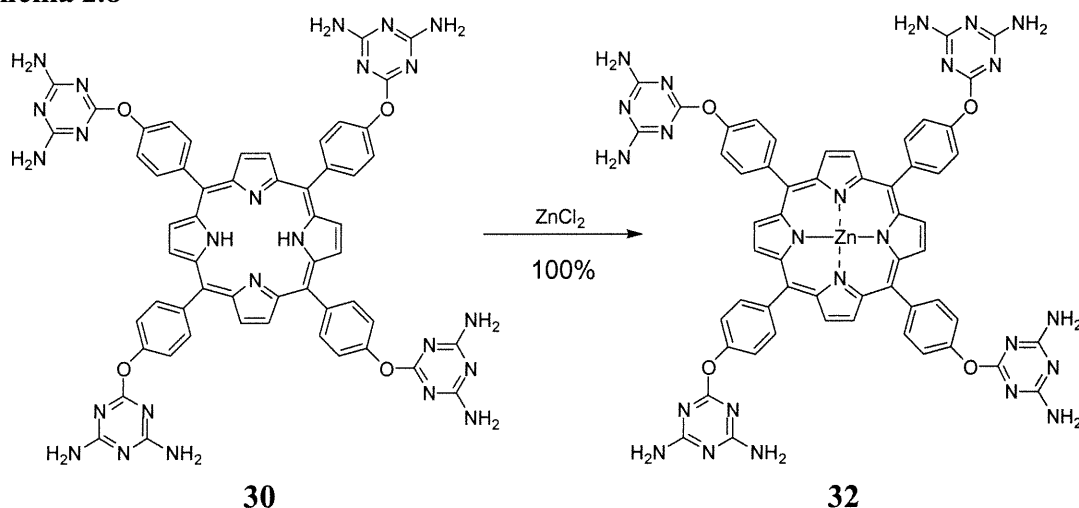
Nous avons donc entrepris la synthèse d'une porphyrine incorporant un hétéroatome entre les unités diaminotriazine et les cycles phényles. La première molécule étudiée est celle ayant un oxygène en position *para* des phényles (**30**). Ce composé est obtenu par la réaction du tétraalcool correspondant⁴³ (**31**) avec le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine⁴⁴ en présence d'une base selon une variation de la méthode de Shaefer et al.⁴⁵ (Schéma 2.7).

Schéma 2.7



Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas été en mesure de cristalliser ce composé. Étrangement, la solubilité de cette porphyrine est moindre comparativement à celle ne contenant pas d'oxygène entre les triazines et les groupements phényles (**19**). Même en complexant la molécule avec un atome de zinc (molécule **32** synthétisée selon le Schéma 2.8), il n'y a pas un changement notable de la solubilité. Il n'est donc pas

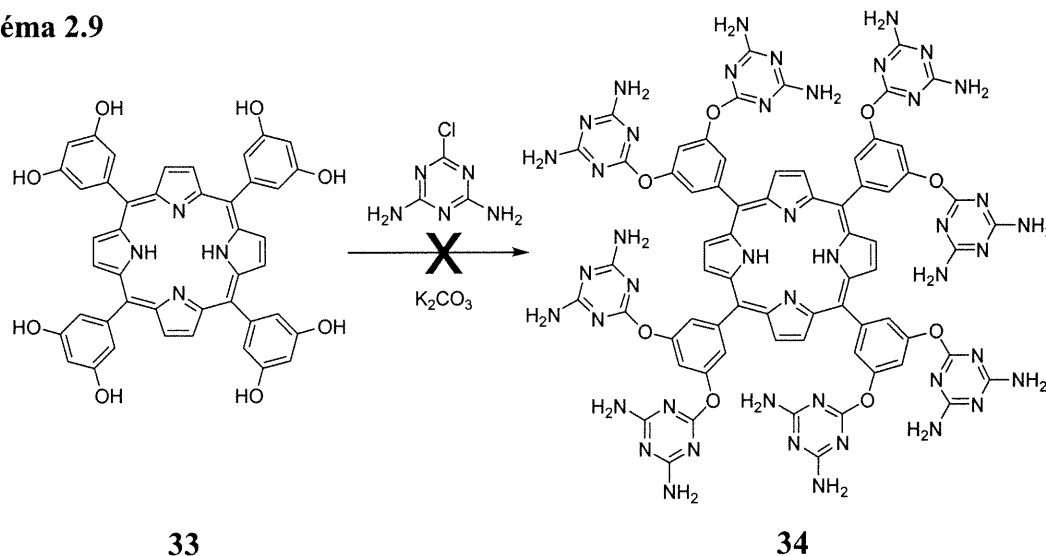
Schéma 2.8



surprenant qu'il nous ait été impossible de cristalliser la porphyrine **30**. Il faut croire que l'ajout d'un degré de liberté de mouvement du cycle triazinique par rapport au plan de la porphyrine n'est pas très bénéfique dans le cas présent.

Le réactif de départ étant connu dans la littérature, nous avons tenté de synthétiser une porphyrine similaire à la molécule **30** sauf qu'au lieu d'avoir quatre phénols en position *para* des cycles phényliques, cette dernière en aurait huit. Bien que nous observions de sérieux problèmes de solubilité pour le substrat avec une substitution moindre, la possibilité d'étudier un substrat pouvant former deux fois plus de ponts hydrogène par la reconnaissance des unités diaminotriazines est très alléchante. Alors, à partir de la tétrakis(3,5-dihydroxyphényl)porphyrine⁴⁶ (**33**) nous avons appliqué les mêmes conditions que celle du Schéma 2.7 afin d'obtenir la porphyrine avec huit groupements triazine (**34**) (Schéma 2.9). Malheureusement, la réaction n'a pas produit le composé désiré. Que ce soit en ajoutant un énorme excès de diaminochlorotriazine, en utilisant une base autre que le carbonate de potassium (par exemple, l'hydroxyde de potassium ou de sodium) ou en effectuant la réaction dans divers solvants, il nous a été impossible de synthétiser ce produit. Une aryldiaminotriazine étant peu soluble, la présence d'un très grand nombre sur

Schéma 2.9



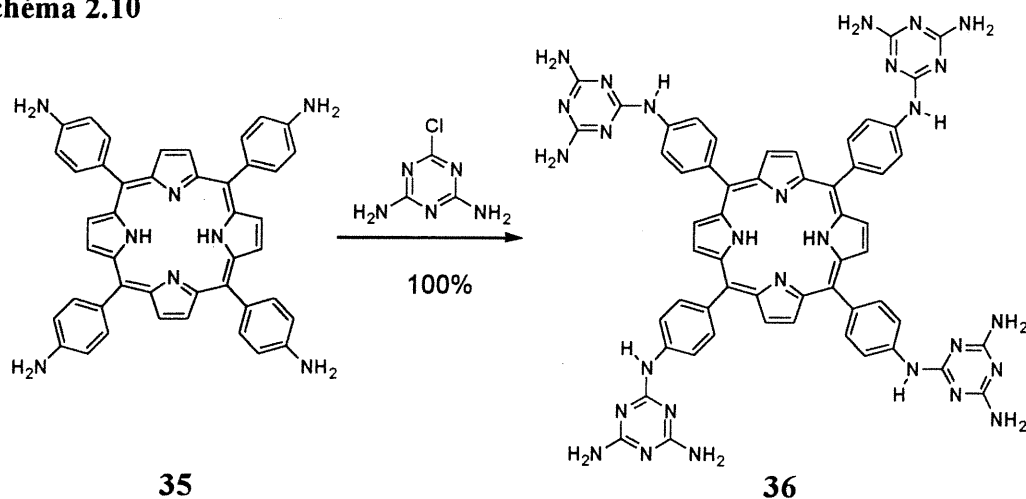
une même molécule a pu rendre le produit insoluble dans le mélange réactionnel et ainsi empêcher la substitution complète de tous les phénols. Il y aurait donc une limite sur la quantité de ces unités de reconnaissance permis de greffer sur un squelette quelconque dans le cas des porphyrines contenant des fonctions éther.

2.10 Ajout d'un atome d'azote entre la diaminotriazine et le groupement phényle

Toujours dans le but de créer plus d'espace dans le réseau cristallin, nous avons envisagé la possibilité d'insérer une fonction amine entre la diaminotriazine et les groupements phényles. Même si les résultats ne se sont pas avérés très concluants concernant l'ajout d'un atome d'oxygène, il se pourrait bien que la solubilité de ce nouveau produit soit différente. Également, l'amine n'étant que disubstituée, nous pourrions ajouter un groupement qui permettrait d'ajouter des propriétés particulières à la porphyrine, telles que la chiralité.

Pour nous simplifier la tâche, la tétrakis(4-aminophényl)porphyrine (35) a des précédents dans la littérature⁴⁷. A partir de cette porphyrine, nous avons employé une procédure similaire à celle du Schéma 2.7 (sans addition de base) afin de substituer les quatre fonctions amino par des unités diaminotriazine obtenant ainsi la molécule 36 (Schéma 2.10). Nous ne sommes pas les seuls à avoir eu l'idée d'ajouter des cycles

Schéma 2.10



triazines sur des aminoporphyrines dans un dessein de construction supramoléculaire. Le groupe de Lehn⁴⁸ a construit un macrocycle supramoléculaire par la reconnaissance de diaminotriazines branchées sur une porphyrine et cocrystallisée avec l'acide 5,5-di(butyl)barbiturique (Figure 2.17).

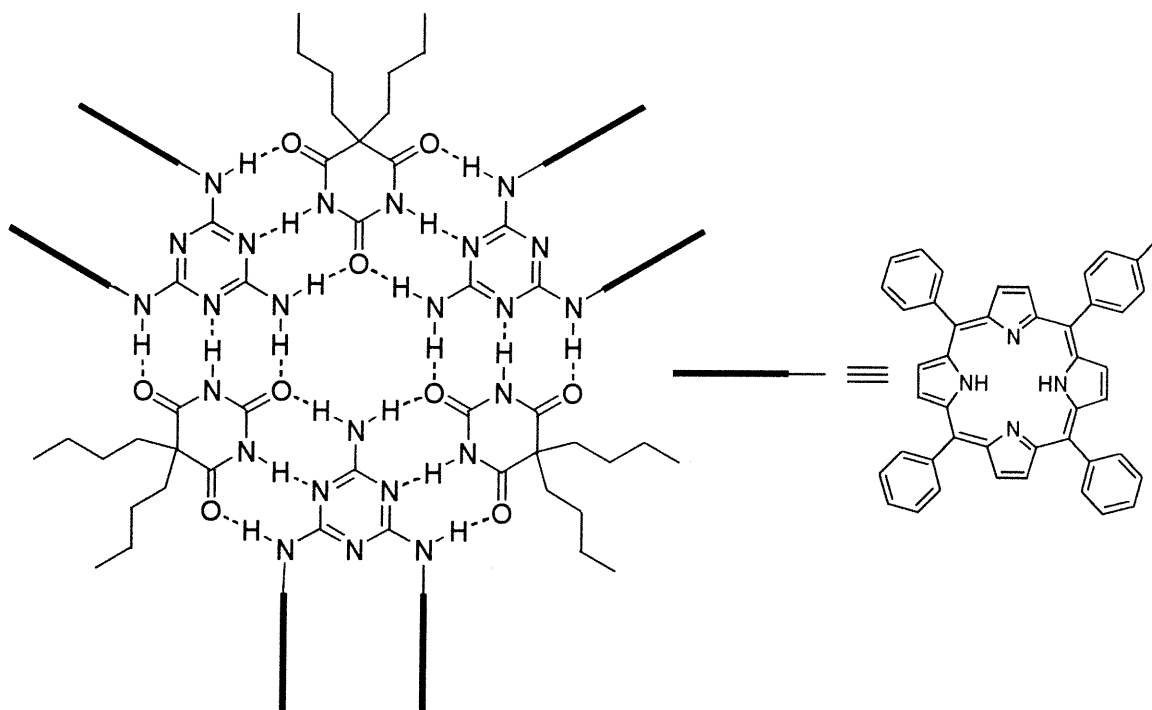
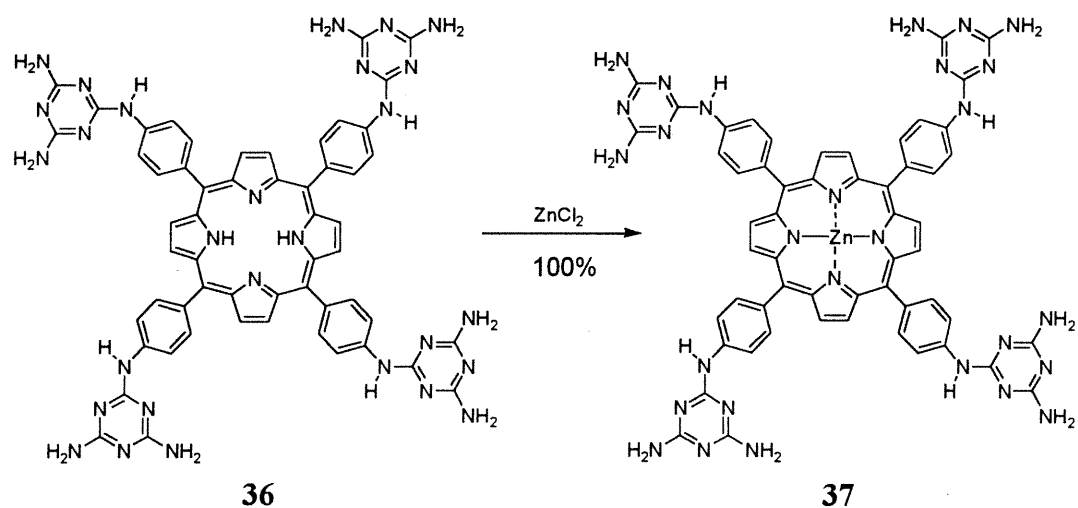


Figure 2.17: Macrocycle supramoléculaire formé de porphyrines possédant des unités diaminotriazine et cocrystallisé avec un acide barbiturique.

Encore une fois, nous avons été dans l'impossibilité d'obtenir des cristaux de la porphyrine 36. Toutefois, il ne s'agit pas d'un problème de solubilité comme nous avons rencontré avec les éthers. Bien que soluble dans les solvants usuels de cristallisation pour

les molécules contenant des diaminotriazines, le produit précipite peu importe le solvant de diffusion utilisé. En ajoutant un atome de zinc (Schéma 2.11), il y a augmentation de la solubilité de la porphyrine correspondante (**37**) mais toujours pas de cristaux dans cette famille de composés. Pour solutionner ce problème, nous pourrions substituer l'amine entre la triazine et le groupement phényle pour favoriser l'autoassemblage ou pour augmenter considérablement la solubilité afin de nous donner un plus grand éventail de solvants de cristallisation.

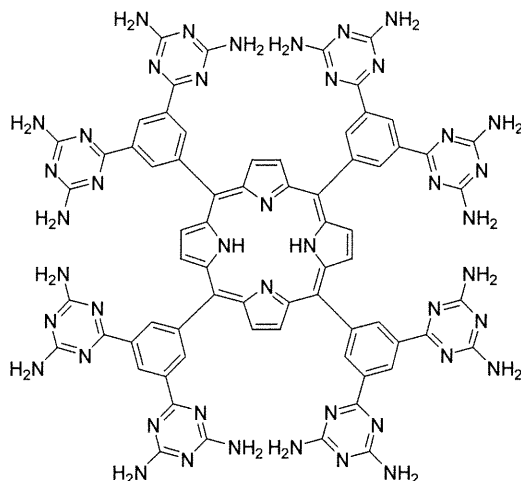
Schéma 2.11



2.11 Augmentation de la solidité du réseau en doublant le nombre d'aminotriazines

Les unités de reconnaissance de type 2,4-diamino-1,3,5-triazine ont le pouvoir de former jusqu'à sept ponts hydrogène intermoléculaires. Plus le nombre d'interactions présentes est important, plus la structure cristalline obtenue reste stable à la perte des molécules de solvant contenues dans les canaux ou cavités. C'est une propriété essentielle à posséder si nous désirons utiliser quelconques composés comme catalyseurs dans des réactions chimiques.

La porphyrine **34** aurait été un bon modèle vers cet objectif si nous avons réussi à la synthétiser. Nous nous sommes alors dirigés vers la synthèse d'une porphyrine comportant huit unités diaminotriazine directement liées aux positions 3 et 5 des groupements phényles (**38**). Il est difficile de déterminer comment s'effectuera

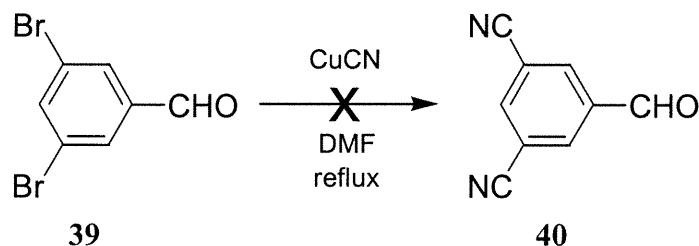


38

l'autoreconnaissance, n'ayant pas de précédents pour des composés de la sorte. De plus, les modèles moléculaires sont peu utiles dans ces circonstances. Néanmoins, l'importante interaction stérique entre les divers substituants devrait permettre l'obtention d'un réseau tridimensionnel d'une grande porosité créé par un problème d'empilement compact.

Pour construire le cycle porphyrinique, nous avons besoin du benzaldéhyde comportant soit deux groupes cyano ou deux atomes de brome en positions 3,5 pour transformer par la suite en nitrile après formation de la porphyrine. Compte tenu de la grande perte de masse occasionnée par la substitution d'un brome par un nitrile et des faibles rendements de la cyclisation, nous avons opté pour la première voie. À partir du 3,5-dibromobenzaldéhyde⁴⁹ (39), la double substitution a été tentée par la réaction avec le cyanure de cuivre afin d'obtenir le 5-formyl-1,3-benzodinitrile (40) (Schéma 2.12). À notre

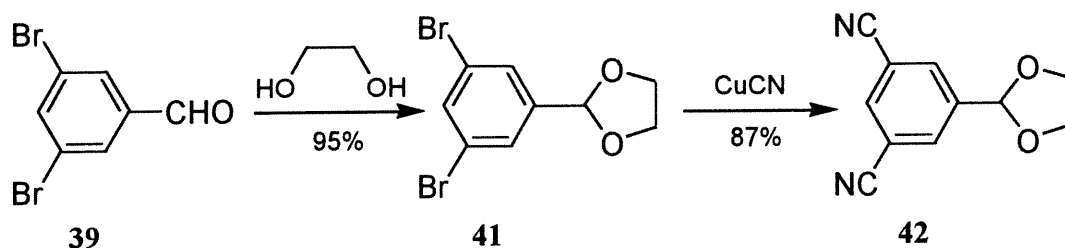
Schéma 2.12



grand désarroi, la réaction ne fonctionne pas. Autant la substitution s'effectue admirablement bien avec le produit moins substitué en position *para* ou *mé*ta, autant elle est problématique dans ce cas-ci. D'autres méthodes de cyanation pour substrats aromatiques ont été tentées⁵⁰ mais également sans succès.

Afin obtenir le produit voulu, nous avons effectué la substitution sur le composé où la fonction aldéhyde est protégée dans l'espoir qu'elle constituait la source du problème. De la molécule **39**, la protection de l'aldéhyde avec l'éthylène glycol donne le 1,3-dioxolane **41** et c'est sur ce dernier que la double cyanation a été effectuée (Schéma 2.13). La réaction

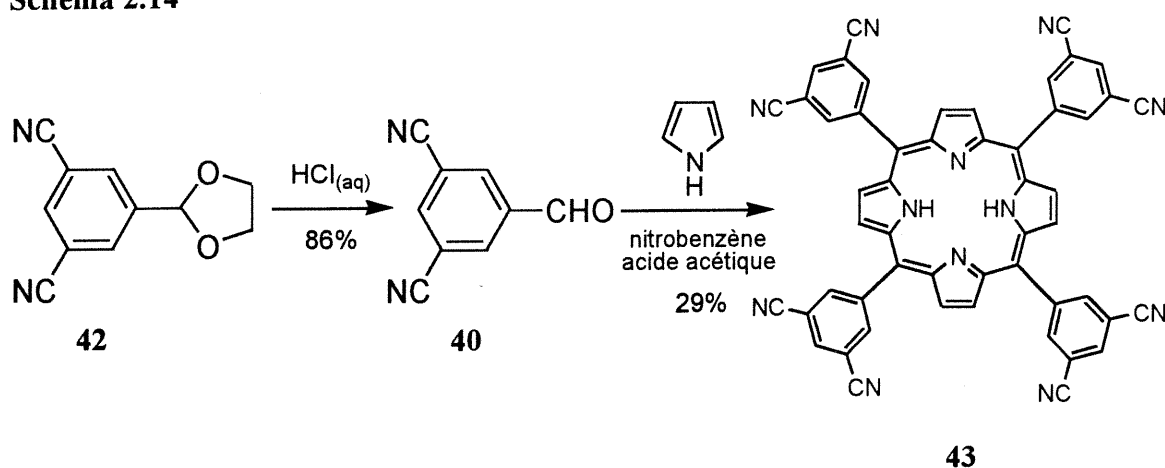
Schéma 2.13



fonctionne pour donner le produit escompté (**42**). Outre pour des raisons électroniques, il n'y a pas beaucoup d'hypothèses qui peuvent expliquer la différence de réactivité des deux molécules (**39** et **41**) envers la cyanation.

L'aldéhyde est récupérée en traitant le produit final dans des conditions acides et la molécule **40** peut ensuite être condensée avec le pyrrole dans un mélange d'acide acétique et de nitrobenzène pour donner la porphyrine possédant huit fonctions cyano en positions 3,5 des groupements phényles (**43**) (Schéma 2.14). La molécule finale n'étant pas soluble

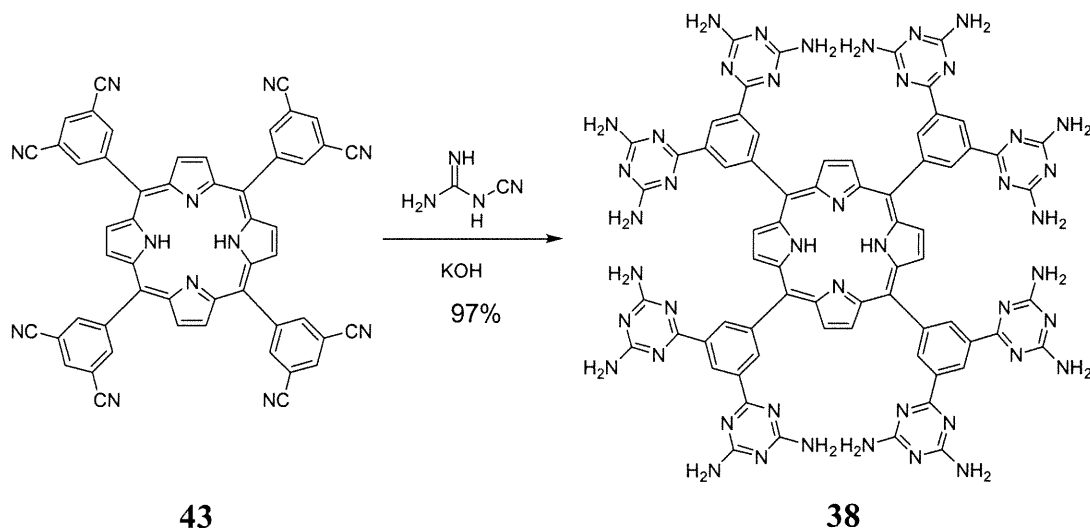
Schéma 2.14



dans le chloroforme, nous ne pouvons utiliser la méthode de Lindsey pour construire le cycle porphyrinique. Un des problèmes de cette réaction est la présence d'impuretés que nous ne sommes pas en mesure d'enlever. Nous espérons pouvoir purifier par cristallisation le composé contenant les unités diaminotriazine.

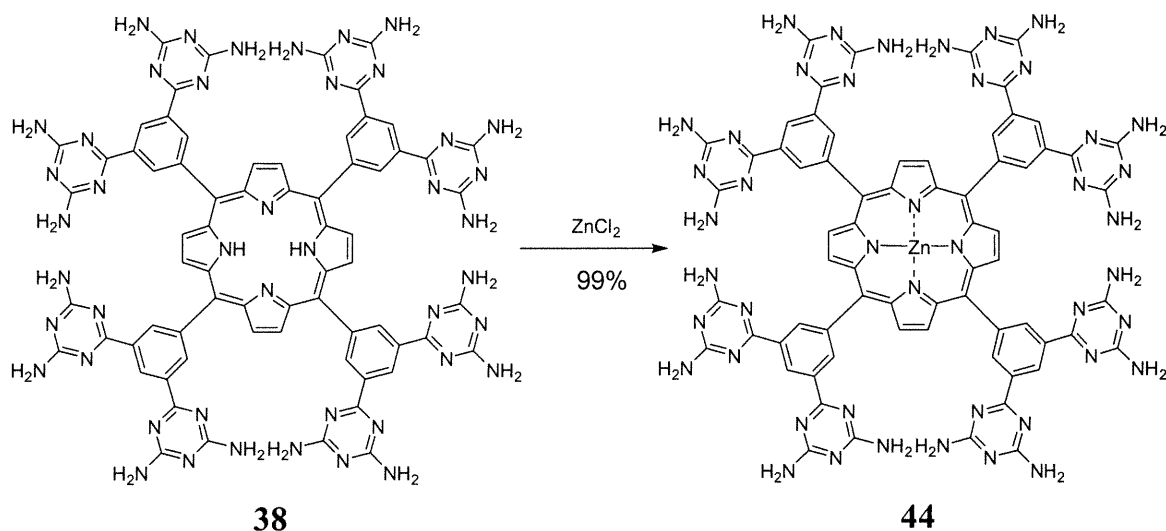
À l'étape suivante, les fonctions cyano sont convertis en diaminotriazine à l'aide du dicyandiamide en présence d'hydroxyde de potassium dans les conditions standards pour donner la porphyrine désirée (**38**) (Schéma 2.15). L'échantillon forme, par diffusion de

Schéma 2.15



méthanol dans une solution de DMSO, de longues et minces aiguilles. Malheureusement, les cristaux ne sont pas d'une taille et d'une forme adéquates à une analyse cristallographique. Nous observons un comportement semblable avec la porphyrine complexée à un atome de zinc (**44**) (synthétisée selon le Schéma 2.16). La cristallisation de

Schéma 2.16



ces molécules est reproductible dans plusieurs mélanges de solvant mais les cristaux ne peuvent pas être caractérisés par la diffraction des rayons-X.

2.12 Résumé

Tous ces exemples montrent clairement que la tectonique moléculaire est une stratégie efficace afin de construire des réseaux poreux organiques tridimensionnels. Bien que pour certains, il nous ait été impossible d'obtenir une structure cristallographique, les résultats de ceux qui ont été entièrement analysés démontrent la présence d'un grand nombre de ponts hydrogène soutenant la structure cristalline. Aussi, les canaux traversant le réseau sont suffisamment grands pour contenir de petites molécules organiques.

Maintenant que nous avons identifié des candidats possédant toutes les caractéristiques nécessaires à l'élaboration d'un système catalytique (porosité, intégrité structurale, accès au métal), il est temps de tenter d'y complexer un métal dans l'espoir d'obtenir une porphyrine que nous pourrions utiliser dans une réaction chimique. Nous étudierons principalement des complexes de nickel et de fer.

Chapitre 3

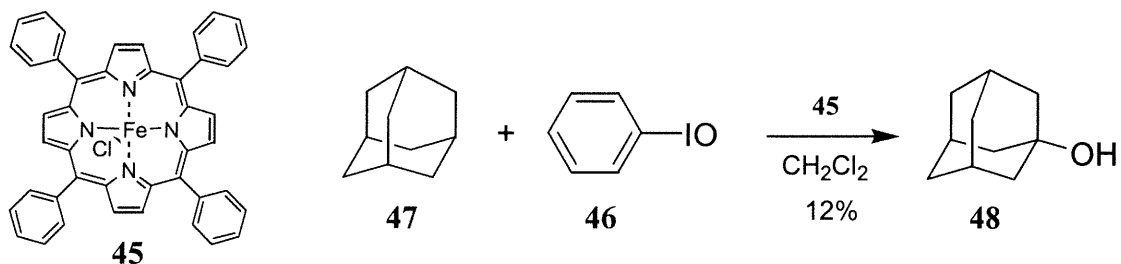
Utilisation des porphyrines comme catalyseurs

3.1 Introduction

Les métalloporphyrines jouent un rôle essentiel en biologie, particulièrement dans les réactions de réduction, le transfert d'électrons, le transport d'oxygène et la séparation de charge. Ces composés sont d'une très haute complexité afin de satisfaire aux particularités du corps humain et d'autres organismes vivants. Pour mieux comprendre leurs mécanismes d'action, les chimistes ont tenté de synthétiser des substituts plus simples possédant une réactivité similaire dans des réactions chimiques analogues.

Un des exemples les plus spectaculaires de l'utilisation de ces composés est l'hydroxylation d'alcane en alcools catalysée par les cytochromes P-450 qui n'avait pas de précédents alors en chimie organique⁵¹. La plupart des oxydations d'alcane ne s'arrêtent pas à l'alcool mais continuent jusqu'à l'obtention de la cétone ou de l'acide correspondant. Les cytochromes P-450 contiennent une hème avec un atome de fer comme centre actif. Alors, des modèles d'hème ont été développés dans le but de reproduire ce type d'hydroxylation mais également afin de déterminer le mécanisme de cette réaction. Le groupe de Groves a démontré que la porphyrine la plus simple comportant un atome de fer (le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine **45**), mise en présence d'iodosylbenzène (**46**, oxydant), peut catalyser l'hydroxylation de l'adamantane (**47**) pour donner la 1-adamantanol (**48**, Schéma 3.1) dans un rendement de 12% avec une sélectivité comparable

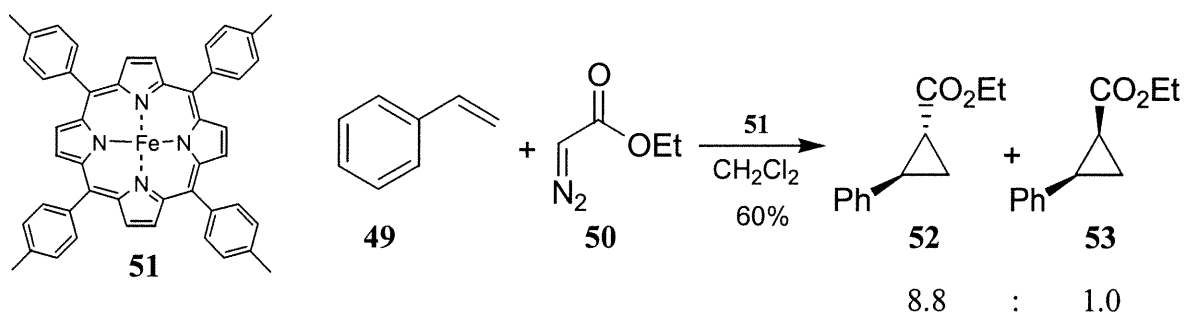
Schéma 3.1



à celle des cytochromes P-450⁵². Le rendement est plutôt faible mais cette expérience démontrait le potentiel catalytique de cette famille de composés.

L'hydroxylation d'alcane simples ne fonctionnant pas tellement bien, les porphyrines de fer sont principalement utilisées comme catalyseurs dans d'autres réactions. Un exemple important est l'époxydation d'alcènes. Une modification du catalyseur (ajout de substituants sur les pyrroles ou sur les groupements aryles) ou l'utilisation d'autres oxydants peuvent améliorer considérablement les rendements dépendant des substrats employés. De plus, les porphyrines de fer ne sont pas les seuls possédant ce pouvoir catalytique: il y a de nombreux exemples avec des complexes de manganèse, cobalt, chrome et ruthénium⁵³. La cyclopropanation d'alcènes peut également être catalysée par des métalloporphyrines⁵⁴. Que ce soit avec des complexes de fer, osmium ou ruthénium et utilisant une source de carbène, il est possible d'obtenir une importante stéréosélectivité⁵⁴. Un exemple est la cyclopropanation du styrène (**49**) avec le diazoacétate d'éthyle (**50**) catalysée par la tétratolylporphyrine de fer (II) (**51**) qui donne un mélange trans/cis de 8.8:1.0 de l'ester cyclopropyle correspondant (**52** et **53**, Schéma 3.2)⁵⁴.

Schéma 3.2



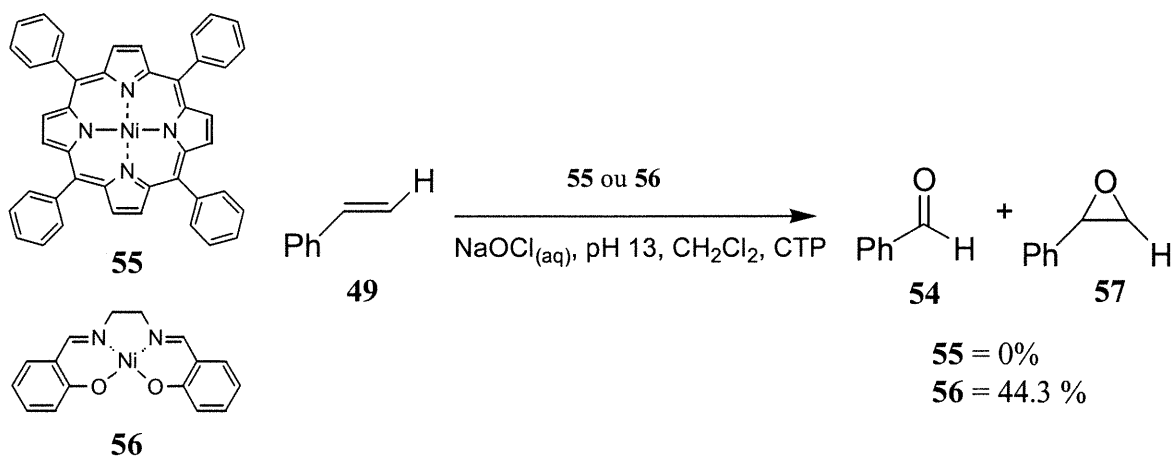
Ce que nous tenterons de faire est de complexer une des porphyrines que nous avons déjà synthétisées et caractérisées avec un métal dont l'analogue non-substitué par des triazines participe en tant que catalyseur dans une réaction chimique quelconque. Cette réaction devra être simple, pouvant fonctionner sur des substrats d'une taille pouvant entrer dans les canaux et compatible avec la stabilité de nos composés (température de réaction et solvants). La réaction idéale serait celle où les réactifs réagissent en présence de la porphyrine standard selon les références littéraires mais également avec notre réseau organique tridimensionnel poreux en milieu hétérogène. De plus, elle ne devrait pas être catalysée par la même porphyrine à l'état poudreux de par l'absence d'accès au centre actif. Nous devons toutefois nous assurer que la réaction se produit à l'intérieur de l'architecture cristalline et non à sa surface. Théoriquement, seuls les substrats possédant la géométrie et les dimensions nécessaires pour entrer dans le système réagiront.

3.2 Catalyse à l'aide d'une porphyrine de nickel

Malheureusement, bien que les porphyrines de zinc possèdent plusieurs avantages, surtout au niveau de leur caractérisation par spectroscopie RMN à cause de leur diamagnétisme, il n'y a aucun exemple dans la littérature de réactions catalysées par ce type de composé. Nous avons alors considéré l'utilisation d'une porphyrine de nickel à des fins catalytiques. Les problèmes avec les porphyrines de fer, cobalt, manganèse, chrome et ruthénium sont leur caractérisation et leur purification. Nos produits étant très peu solubles dans les solvants usuels, l'insertion du métal doit être complète, ce qui n'est pas toujours le cas avec ces métaux, possiblement à cause d'une interférence attribuable à la présence des groupes aminotriazine.

Des études ont été réalisées afin de déterminer si les complexes de nickel peuvent catalyser des réactions d'oxydation, similaire à ce qui est observé avec les complexes de fer. Le groupe de Burrows a démontré que pour l'époxydation du styrène (**49**) avec l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et d'un catalyseur de transfert de phase (CTP), les porphyrines de nickel sont totalement inefficaces alors que des composés de type salen donnent de bons résultats⁵⁵ (Schéma 3.3). Il y a des ligands spécifiques qui doivent être

Schéma 3.3

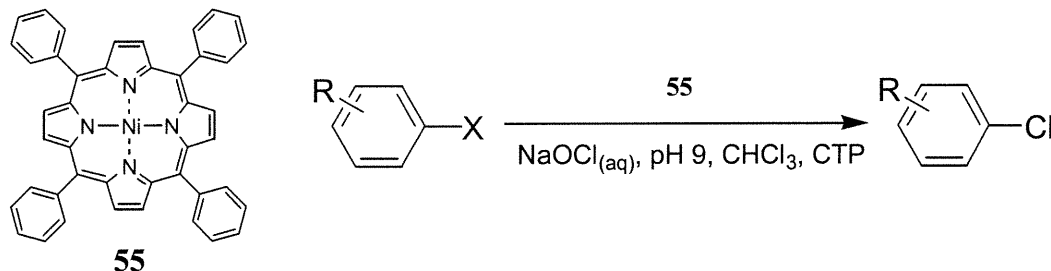


employés de sorte que l'atome de nickel soit suffisamment activé pour participer en tant que catalyseur⁵⁵.

Ce même groupe de recherche fit la découverte que la tétraphénylporphyrine de nickel (**55**) catalyse la réaction d'échange d'halogène sur les cycles aromatiques à l'aide de

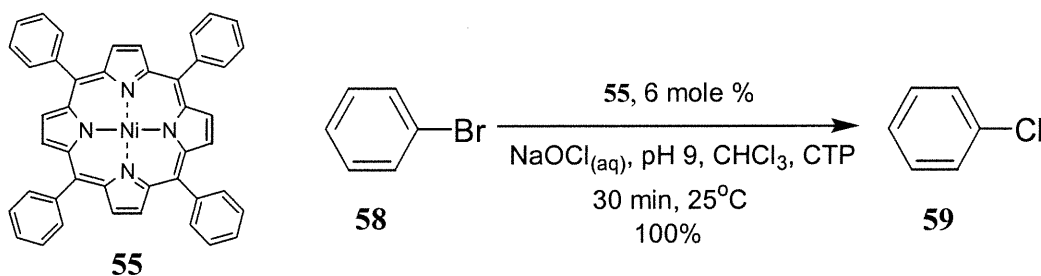
l'hypochlorite de sodium⁵⁶. Dans cette réaction, un bromure ou iodure est transformé en chlorure d'aryle avec l'hypochlorite de sodium et un catalyseur de transfert de phase, lorsque le complexe de nickel est présent (Schéma 3.4). Par exemple, le bromobenzène (**58**)

Schéma 3.4



est transformé quantitativement en chlorobenzène (**59**) en 30 minutes à 25°C en utilisant 6 mole % de la porphyrine de nickel **55** comme catalyseur (Schéma 3.5). Si le complexe de

Schéma 3.5



nickel est omis, seulement 2% de conversion est observée.

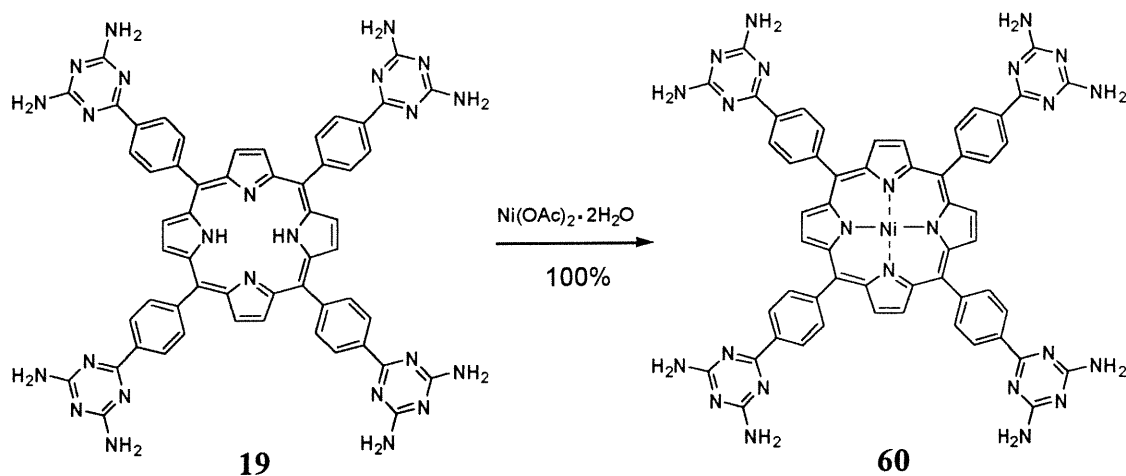
Cette réaction constitue le point de départ parfait pour nos analyses en catalyse. Les substrats utilisés sont simples et faciles à caractériser, les rendements sont très satisfaisants pour une grande gamme de composés et les conditions expérimentales ne nécessitent pas de hautes ou de basses températures tout en s'effectuant rapidement. Le seul problème est la quantité appréciable de catalyseur ajoutée au mélange réactionnel. Toutefois, il est possible que la réaction puisse se compléter en utilisant moins de nickel mais en augmentant les temps réactionnels. Nous reconnaissons que la réaction d'échange d'halogène n'est pas un processus avec de nombreuses applications en chimie organique. Néanmoins, notre objectif initial est simplement de démontrer la faisabilité de la catalyse hétérogène à l'intérieur d'un réseau tectonique. Avec une preuve des concepts, nous pourrions continuer vers le développement de systèmes plus utiles.

Il ne nous reste qu'à synthétiser une porphyrine de nickel qui possède des unités de reconnaissance permettant un autoassemblage pour former un réseau tridimensionnel poreux. Ayant déjà effectué l'analyse cristallographique complète de deux porphyrines non-complexées, nous tenterons d'y insérer un atome de nickel de façon à obtenir les analogues des porphyrines de zinc tout en espérant que la cristallisation de ces nouveaux composés ne posera pas trop de problèmes.

3.3 Synthèse de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine de nickel

Possédant des analyses de structure complètes pour la porphyrine non-complexée **19** et pour son complexe de zinc, nous avons commencé par l'obtention de la tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine de nickel (**60**). Celle molécule est synthétisée en utilisant les mêmes conditions que pour la porphyrine de zinc, soit en chauffant la base libre dans la DMF en présence d'un très grand excès d'un sel de nickel (acétate ou chlorure) (Schéma 3.6). Le rendement est excellent et le produit est d'une solubilité comparable à la

Schéma 3.6

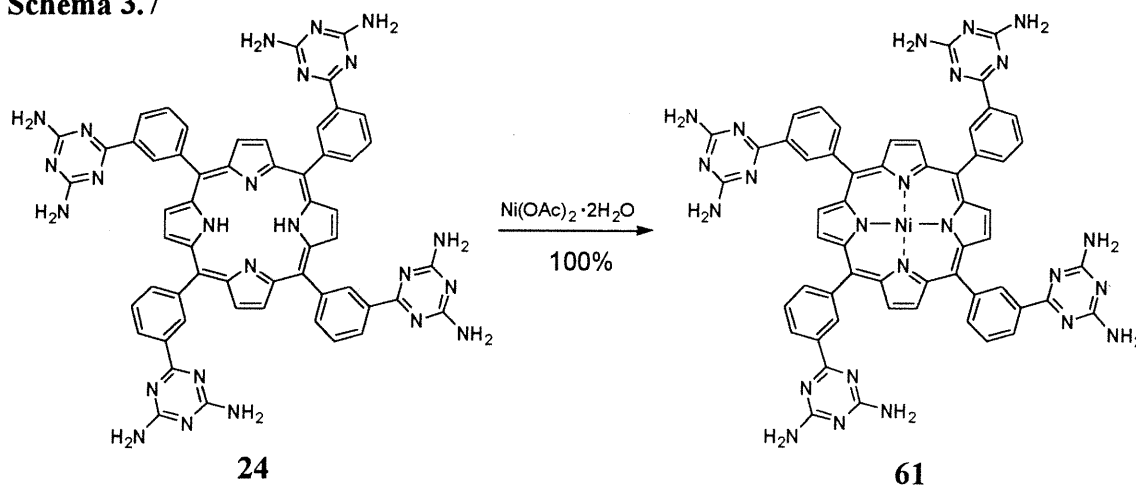


porphyrine de zinc. Nous avons été en mesure de cristalliser cette molécule par diffusion d'éthanol dans une solution de DMF. Les cristaux ne sont toutefois pas d'une qualité suffisante pour une analyse cristallographique même en utilisant les diffractomètres les plus sophistiqués.

3.4 Synthèse de la tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]porphyrine de nickel

En appliquant une stratégie similaire, nous avons synthétisé une porphyrine de nickel identique à **60** mais où les unités de reconnaissance sont greffées en positions *mé*ta des groupements phényles sur le cycle porphyrinique. À partir de la porphyrine non-complexée (**24**), l'insertion du métal par l'ajout d'acétate de nickel dans la DMF en suivant la procédure précédente nous a donné ainsi la molécule désirée (**61**, Schéma 3.7). Cette

Schéma 3.7



dernière a été cristallisée par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de DMF et une analyse cristallographique complète a été effectuée sur ces cristaux.

Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 3.1, il y a un empilement très compact de porphyrines selon l'axe *c*, ce qui est généralement observé pour tous les composés de cette famille qui ont été cristallisés jusqu'à présent (les atomes de nickel sont d'une coloration noire). En similitude avec son analogue non-complexé, cette porphyrine avec des substituants en positions *mé*ta adopte une conformation où deux des extensions se retrouvent dans une direction et les deux autres dans une direction opposée (Figure 3.2). Pour ce qui est des interactions entre un tecton et ses voisins immédiats, il y a formation de huit ponts hydrogène provenant de la reconnaissance face-à-face (voir Figure 1.12 pour description) entre les unités diaminotriazine de la molécule centrale et les groupements triazine des molécules d'une coloration bleue. Il y a également huit interactions côté-côté (non-linéaires) avec les porphyrines en rouge, ce qui donne un total de seize ponts

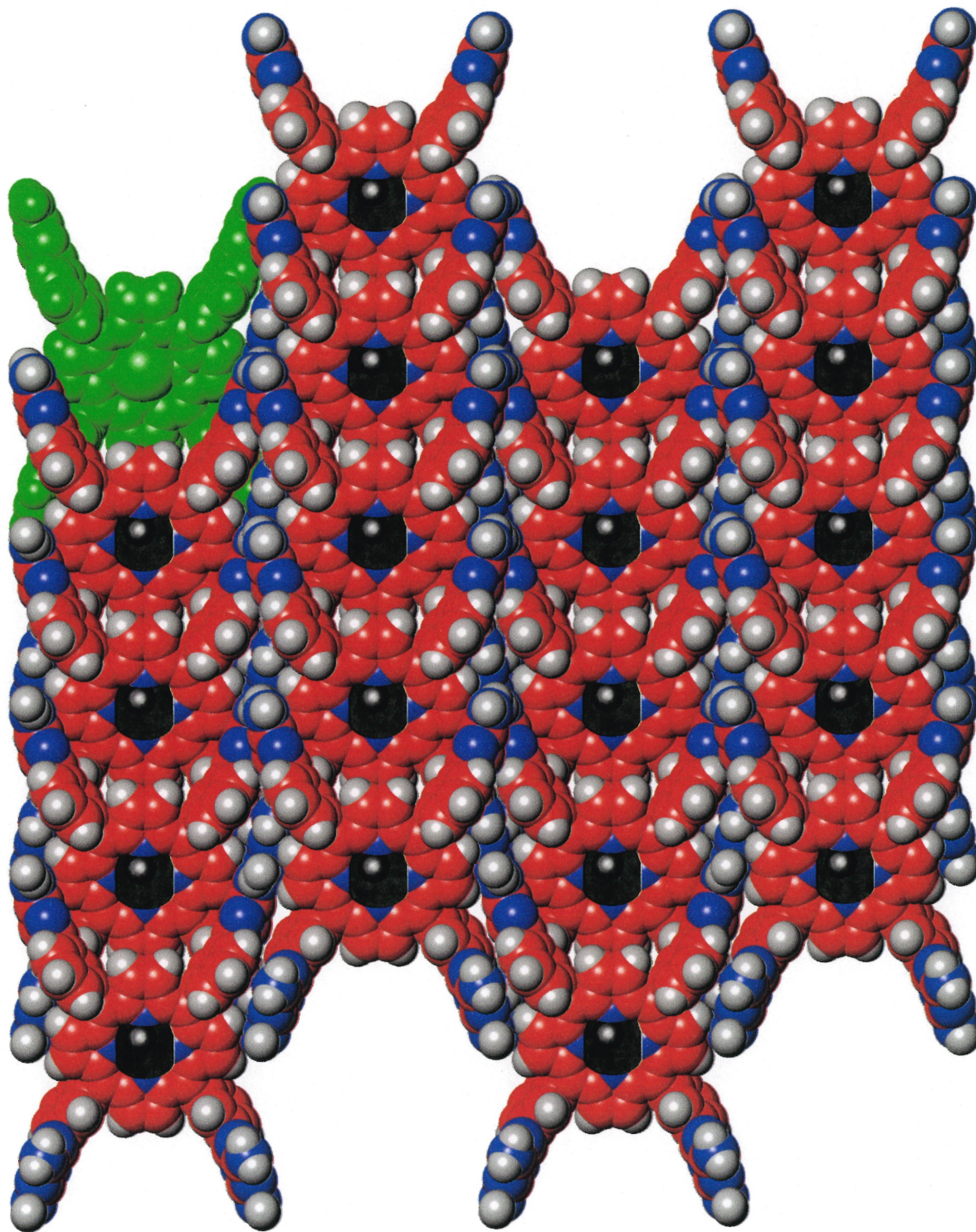


Figure 3.1: Représentation générale selon l'axe c de la structure cristalline de la molécule

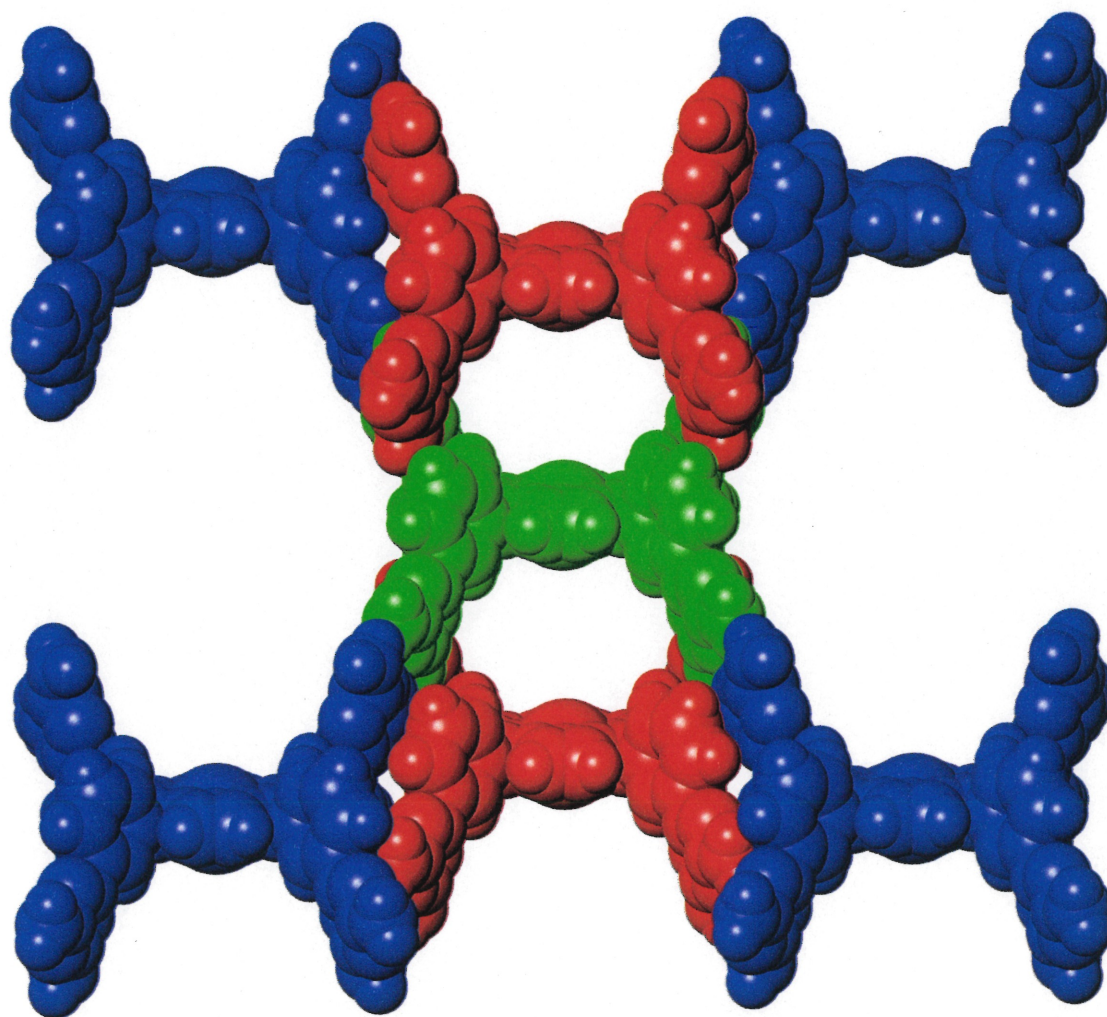


Figure 3.2: Interactions intermoléculaires du tecton 61 à l'état cristallin.

hydrogène qui aident à soutenir l'édifice cristallin. En regardant un peu plus près le motif de reconnaissance général obtenu (Figure 3.3), nous voyons qu'il est identique à celui de la

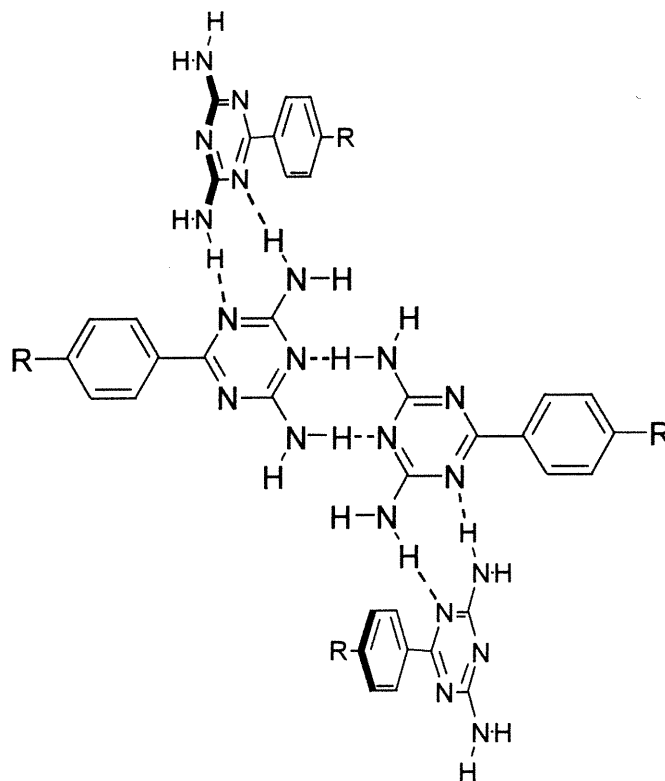


Figure 3.3: Types de ponts hydrogène présents pour le tecton 61.

porphyrine de zinc substituée en positions *para* et cristallisée dans la DMF. L'angle entre la molécule verte et les molécules rouges est loin d'être parfait mais la distance N-N est de 3.0Å (distance identique à celle observée dans la reconnaissance face-à-face des triazines) ce qui nous permet d'affirmer l'existence de ponts hydrogène entre les divers fragments des deux couleurs.

Pour ce qui est des canaux, ils sont d'une taille de 2.5Å x 5Å (valeurs très conservatrices) et ceux-ci donnent accès aux atomes de nickel (Figure 3.4). Les molécules invitées occupent près de 51% du volume total du cristal. Une analyse par RMN ^1H a permis de déterminer qu'il y a du méthanol et de la DMF inclus dans le réseau tectonique mais il est impossible d'en déterminer la composition exacte parce que cette expérience n'est pas reproductible. Plus d'informations techniques sur cette structure sont en annexes.

En résumé, la structure cristalline du complexe de nickel est sensiblement identique à celle de la porphyrine de zinc cristallisée dans la DMF. Possédant des références où des

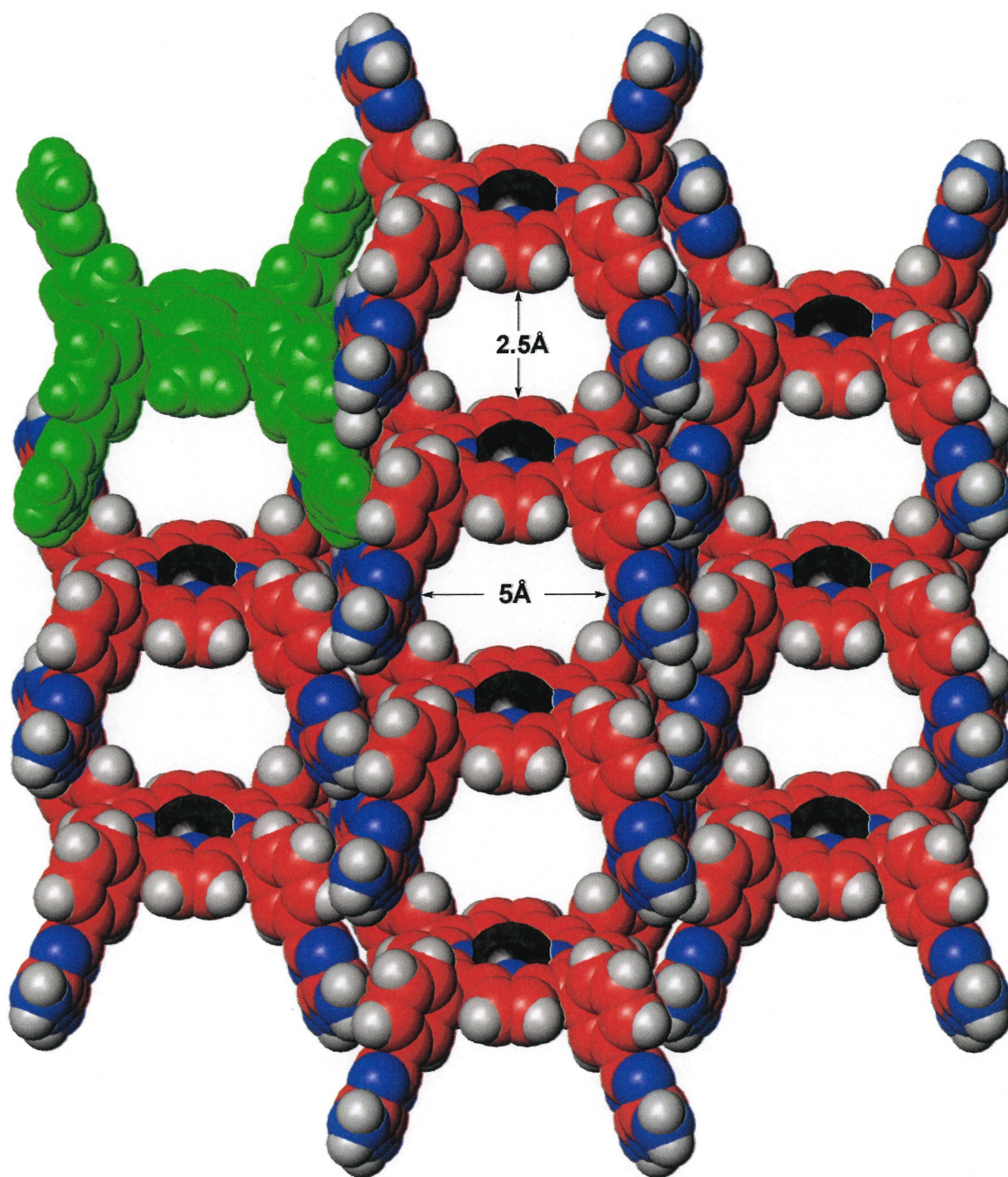


Figure 3.4: Représentation selon l'axe a montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule **61**.

auteurs emploient des porphyrines de nickel dans certaines réactions chimiques simples, il nous est maintenant possible d'imaginer utiliser un de nos composés comme agent catalytique. Mais avant d'aller plus loin, il serait bon de vérifier la stabilité des cristaux à l'échange des molécules invitées.

3.5 Expériences d'échange de solvant sur la porphyrine de nickel

La réaction de substitution d'halogénure implique que certains substrats doivent pénétrer à l'intérieur des canaux et dès lors, il devient impératif que le solvant puisse être remplacé assez aisément sans effondrement du système cristallin dans le but de conserver une sélectivité quant à la taille des substrats utilisés. Afin d'effectuer cette étude primaire, nous avons remplacé les solvants présents dans le réseau (DMF et méthanol) par d'autres. La technique consiste à enlever les eaux-mères utilisées lors de la cristallisation et ajouter à l'échantillon le solvant désiré et laisser les cristaux dans ce solvant à température ambiante pendant 24 heures sans agitation. Par RMN ^1H , il est possible de déterminer si les solvants originaux ont bien été substitués par celui ajouté. Ensuite, les cristaux sont analysés par diffraction des rayons-X afin de s'assurer de la conservation de la cristallinité du substrat, condition *sine qua non* à la poursuite des travaux sur cette molécule.

Le Tableau 3.1 résume les expériences d'échange qui ont été effectuées sur la porphyrine de nickel **61**. Nous devons laver les cristaux au pentane avant de les analyser (les canaux étant polaires, ce solvant non-polaire permet d'éliminer le solvant d'échange sur la surface du cristal sans enlever ce qui est à l'intérieur) et ce lavage est parfois difficilement reproductible. Pour ces raisons, nous ne pouvons calculer avec justesse la quantité exacte de solvant dans le réseau par RMN ^1H ; nous ne sommes en mesure que d'observer l'absence du solvant antérieur et la présence du solvant ajouté. Néanmoins, les résultats approximatifs démontrent que les solvants polaires de petite taille n'ont aucune difficulté à entrer dans le réseau par les canaux. Seul le *tert*-butanol a été incapable d'enlever la DMF et le méthanol du système à cause de sa géométrie qui l'empêche d'entrer dans le système. Toutefois, le succès de l'échange ne signifie pas que le cristal est toujours intact. Malheureusement, seulement dans les cas d'échanges avec des alcools (méthanol et éthanol) conserve-t-on le caractère cristallin du solide. Ceci signifie que bien

Tableau 3.1: Expériences d'échange sur la porphyrine de nickel.

Solvant	Échange ^a	Maille ^a
Acétate d'éthyle	√	×
Acétone	√	×
Benzène	√	×
<i>tert</i> -Butanol	×	-
Cyclohexane	×	-
Dichlorométhane	√	×
Eau	√	×
Ethanol	√	√
Ether	√	×
Méthanol	√	√
Pentane	×	-
<i>o</i> -Xylène	×	-

^a√ indique un succès, X un échec et – indique que l'analyse de maille n'a pas été effectuée

qu'il y ait un peu de solvant à l'intérieur de la structure (comme le démontre les analyses RMN), la plus grande partie du réseau s'est effondrée après le remplacement des molécules invitées initiales malgré que l'aspect physique du solide après l'échange ne semble pas avoir été affecté. Il est quand même surprenant de remarquer qu'un système retenu par 16 ponts hydrogène peut être si instable.

En ajoutant les molécules de solvant qui ne sont pas désordonnées aux représentations de l'agencement cristallin, nous pouvons expliquer la préférence d'échange pour les alcools. Sur la Figure 3.5, nous voyons qu'il n'y a pas que des interactions intermoléculaires entre les diaminotriazines, mais également avec les molécules de méthanol. Les fonctions amine libres forment des ponts hydrogène avec le groupement OH du méthanol. Il n'est donc pas surprenant que seulement les solvants possédant cette fonctionnalité permettent de conserver l'intégrité de la structure cristalline suite à l'échange d'invités. Si nous désirons employer ces cristaux dans une réaction, la présence d'un alcool dans le mélange réactionnel sera essentielle à la survie du réseau.

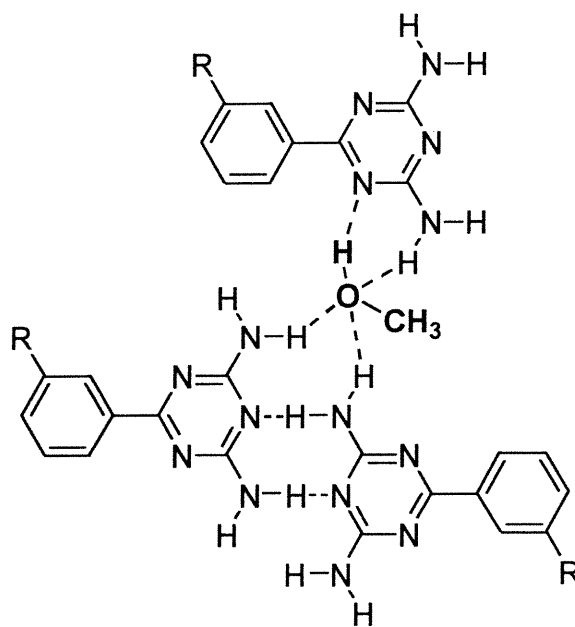
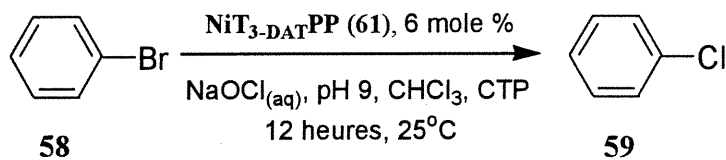


Figure 3.5: Implication du solvant pour soutenir le réseau cristallin du tecton **61**.

3.6 Réaction utilisant la porphyrine de nickel comme catalyseur

Bien que les expériences d'échange n'aient pas été aussi satisfaisantes que nous l'aurions désiré, nous avons entrepris l'utilisation de cristaux de la porphyrine de nickel substituée en positions *mé*ta par des unités diaminotriazine dans la réaction de substitution d'halogène telle que représentée au Schéma 3.4. Nos premières tentatives ont été de reproduire cette réaction dans les mêmes conditions mais avec notre porphyrine de nickel **61**, employée sous forme de cristaux en suspension dans le mélange réactionnel (Schéma 3.8). Nous obtenons du chlorobenzène mais seulement dans des proportions d'environ 2 à

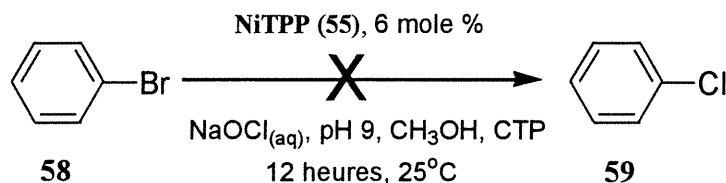
Schéma 3.8



5% (calculées par RMN ^1H), ce qui correspond au pourcentage de produit formé en absence de catalyseur. Ce résultat était à prévoir compte tenu que la réaction s'effectue normalement en milieu homogène et que nos cristaux perdent leur caractère cristallin en présence de chloroforme ou d'eau. Certaines modifications ont été apportées de façon à conserver l'intégrité des cristaux.

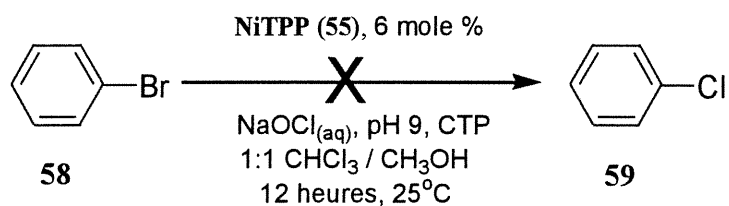
En premier lieu, nous avons remplacé le chloroforme par du méthanol dans la réaction originale avec le complexe de nickel de la tétraphénylporphyrine (**55**) afin de vérifier si ce changement n'allait pas compromettre la réactivité (Schéma 3.9). Cette

Schéma 3.9



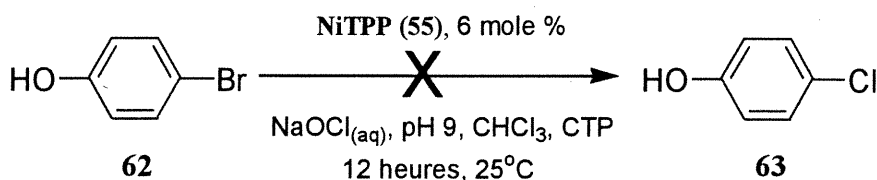
modification ne permet pas d'obtenir le chlorobenzène; seul le réactif de départ est récupéré. Le chloroforme étant nécessaire, un mélange de 1 pour 1 avec du méthanol a été ajouté en tant que solvant organique tout en s'assurant de la conservation du pH suite à l'ajout d'un solvant miscible dans la phase aqueuse (Schéma 3.10). Le méthanol semble

Schéma 3.10



avoir un pouvoir d'inhibition sur cette réaction car celle-ci ne fonctionne toujours pas. Ne pouvant changer de solvant, nous avons tenté d'ajouter des substituants sur le groupement phényle afin de le rendre miscible dans les deux phases et donc plus susceptible d'interagir. Pour ce faire, la réaction a été effectuée avec le 4-bromophénol (**62**) dans le chloroforme (Schéma 3.11) mais aucune trace de 4-chlorophénol (**63**) n'a été détectée.

Schéma 3.11



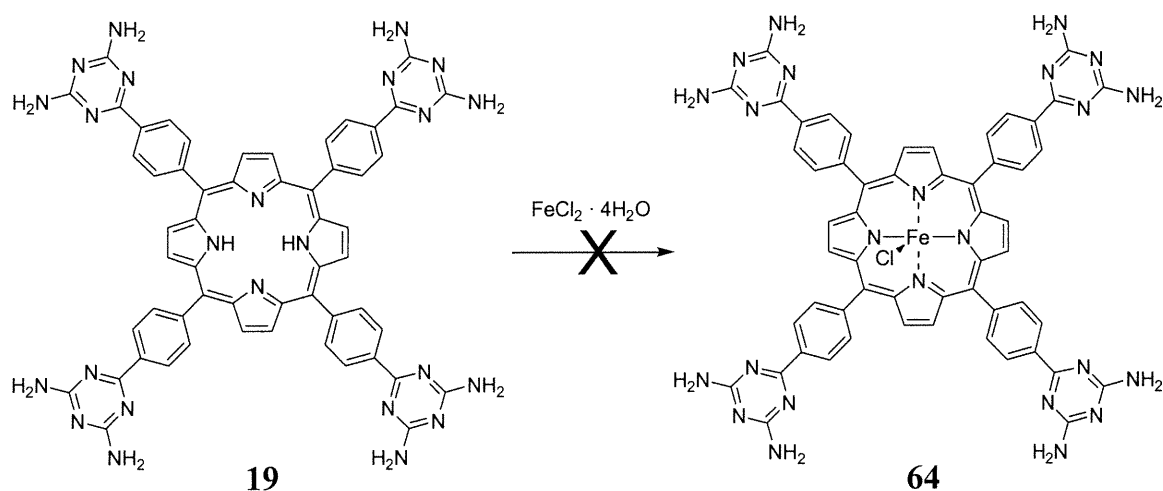
La porphyrine de nickel ne semble pas être appropriée pour une étude réactionnelle visant la découverte de l'existence de propriétés catalytiques d'un réseau poreux cristallin. Dans la littérature, il n'y a que très peu d'exemples employant ce type de catalyseur en phase homogène, probablement à cause de leur très faible réactivité. Nous recherchons un système nous permettant une facilité d'analyse ce que nous procurait un métal

diamagnétique comme le nickel (II). Mais, à la lumière des résultats présentés précédemment, nous avons décidé de ne pas perdre trop de temps en cherchant davantage de meilleures conditions réactionnelles et plutôt de tenter de synthétiser et cristalliser une porphyrine de fer ou un autre dérivé réactif, malgré les problèmes de caractérisation de composés comportant un métal paramagnétique.

3.7 Synthèse et caractérisation d'une porphyrine de fer (III) incorporant des unités diaminotriazine

Généralement, le fer est complexé à une porphyrine suivant la méthode usuelle: l'insertion est effectuée dans la DMF au reflux et ce, à la dernière étape de la synthèse afin d'éviter les problèmes de purification et de caractérisation. Toutefois, avec nos composés, il est impossible d'y insérer ce type de métal après la formation des unités diaminotriazine de part sa capacité à se complexer beaucoup plus facilement aux bases présentes dans le milieu (groupements amino des triazines) que le zinc ou le nickel. Nous n'avons pas été en mesure de caractériser le produit provenant de cette réaction (Schéma 3.12), mais ce n'est

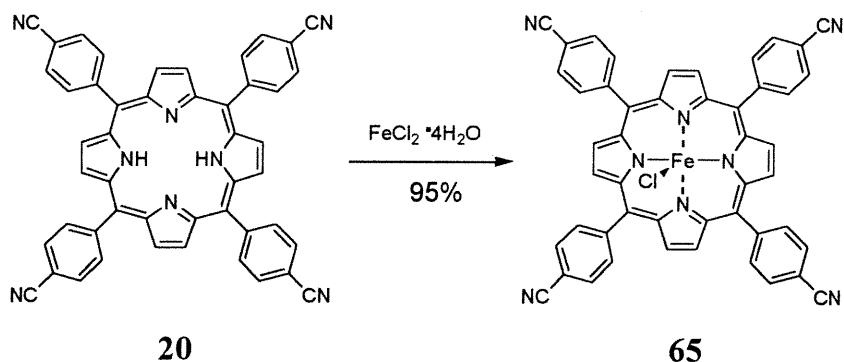
Schéma 3.12



pas le produit attendu. Afin de palier à ce problème, nous avons inséré le fer avant la condensation des fonctions cyano avec le dicyandiamide (Schéma 3.13). La réaction fonctionne très bien; seuls les azotes centraux peuvent accepter le métal.

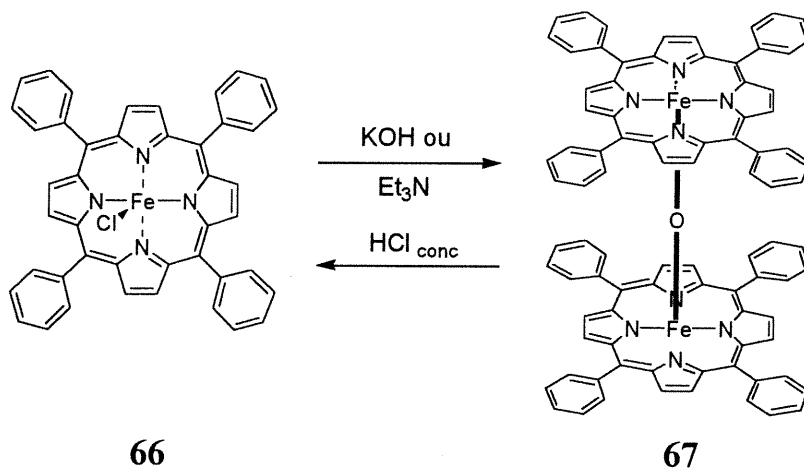
La prochaine étape consiste à transformer les groupements cyano en diaminotriazines en laissant réagir la porphyrine **65** avec le dicyandiamide en présence

Schéma 3.13



d'hydroxyde de potassium. Il y a certaines interrogations sur la faisabilité de cette réaction. Dans la littérature, il est reconnu que les porphyrines de fer (III), lorsque mises en présence d'une base forte comme les ions hydroxydes, forment des dimères μ -oxo tel que représenté par la réaction du chlorure de la tétraphénylporphyrine de fer (III) (Schéma 3.14)⁵⁷. Pour

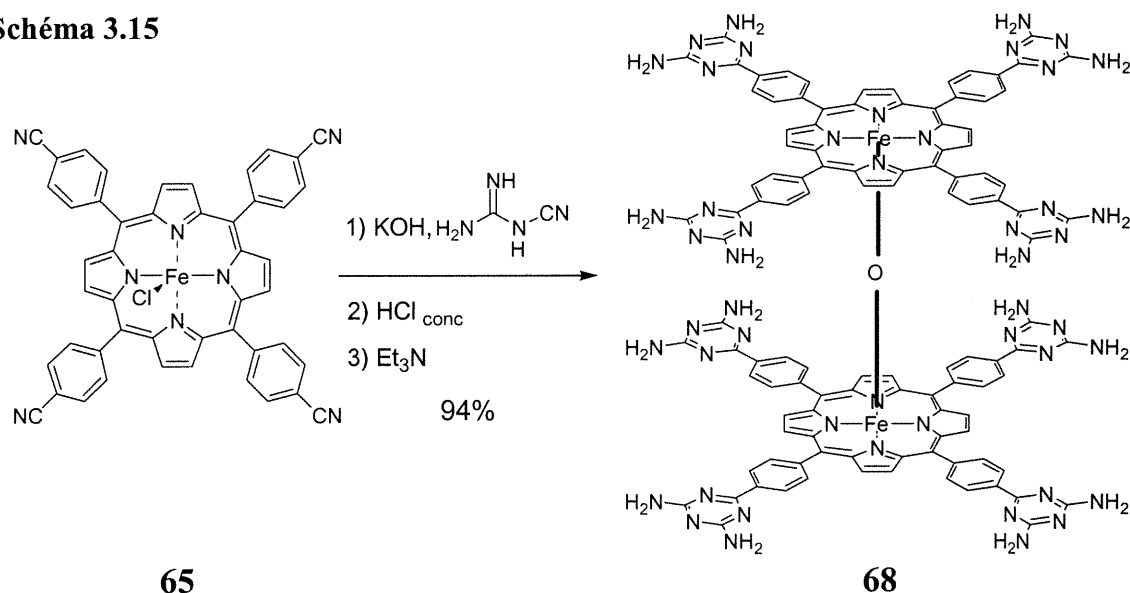
Schéma 3.14



revenir au monomère, il suffit de traiter la molécule 67 à l'acide chlorhydrique concentré⁵⁸. Malheureusement, nous avons été confrontés à de nombreux problèmes en suivant cette voie synthétique. Devant faire réagir la porphyrine 65 avec l'hydroxyde de potassium, nous ne pouvions éviter la formation du dimère correspondant. En traitant ce dernier à l'acide chlorhydrique, nous avons protonation des groupements diaminotriazine ce qui n'est pas désirable si nous désirons une autoreconnaissance par ponts hydrogène des tectons. Pour déprotonner le substrat, nous ne pouvons le faire avec un hydroxyde quelconque ni avec une base plus faible comme la triéthylamine parce qu'elle favorise la reformation du dimère⁵⁶. Avec la pyridine, le chlorure de fer réagit pour donner un composé ayant deux molécules de la base complexées sur le métal, diminuant considérablement sa réactivité.

Une procédure hasardeuse a tout de même été appliquée à la porphyrine **65** et le produit final, après lavage au HCl et à la triéthylamine, a été cristallisé par diffusion de benzène dans une solution de DMSO pour résulter en le complexe μ -oxo **68** (Schéma 3.15).

Schéma 3.15



Les quatre extensions de la partie supérieure sont décalées de la partie inférieure selon un angle d'environ 45° par l'interaction stérique créée entre les groupements phényles sur la porphyrine (Figure 3.6), ce qui est généralement observé pour ce type de porphyrine dans la littérature⁵⁹. Nous retrouvons des unités diaminotriazine pointant dans toutes les directions, augmentant la probabilité de la formation de multiples ponts hydrogène pour soutenir le réseau. Aussi, les groupements triazine sont perpendiculaires aux porphyrines, ce qui peut contribuer à l'obtention d'une structure tridimensionnelle. Il est également possible de remarquer que les atomes de fer sont légèrement sous (ou au-dessus) du plan porphyrinique avec un angle N-Fe-N de 152° . Également, l'angle Fe-O-Fe est presque linéaire (176°).

En regardant une représentation générale de la structure cristalline de ce composé, nous pouvons nous rendre compte qu'elle est extrêmement complexe (Figure 3.7). En prenant comme modèle la molécule en vert, nous voyons que le motif de répétition est constitué de deux dimères décalés légèrement l'un par rapport à l'autre ne produisant pas une superposition idéale selon une vue perpendiculaire aux porphyrines (dans les autres structures cristallines, les porphyrines se superposaient parfaitement selon cette vue). Les

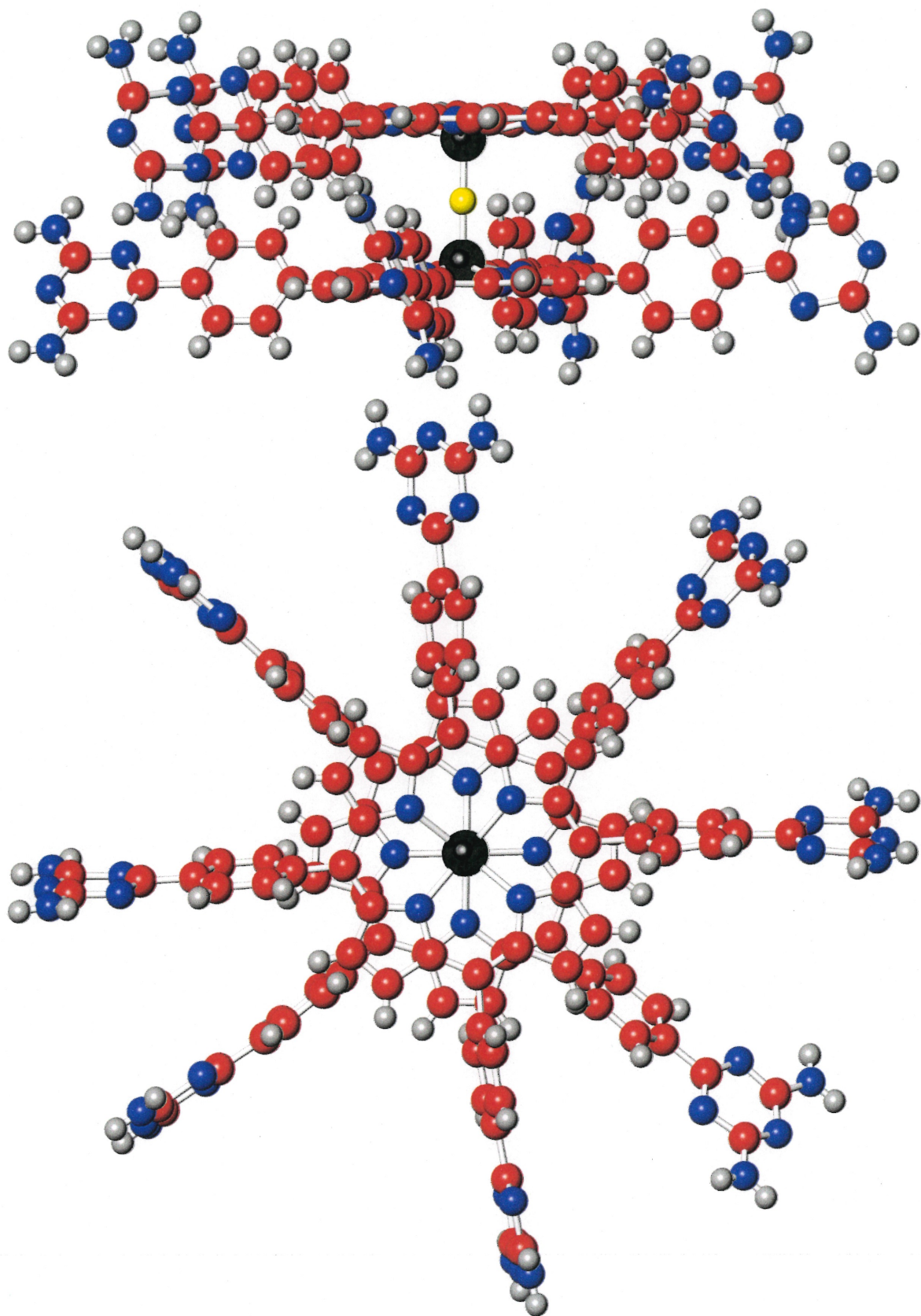


Figure 3.6: Représentation de la molécule 68 selon deux angles.

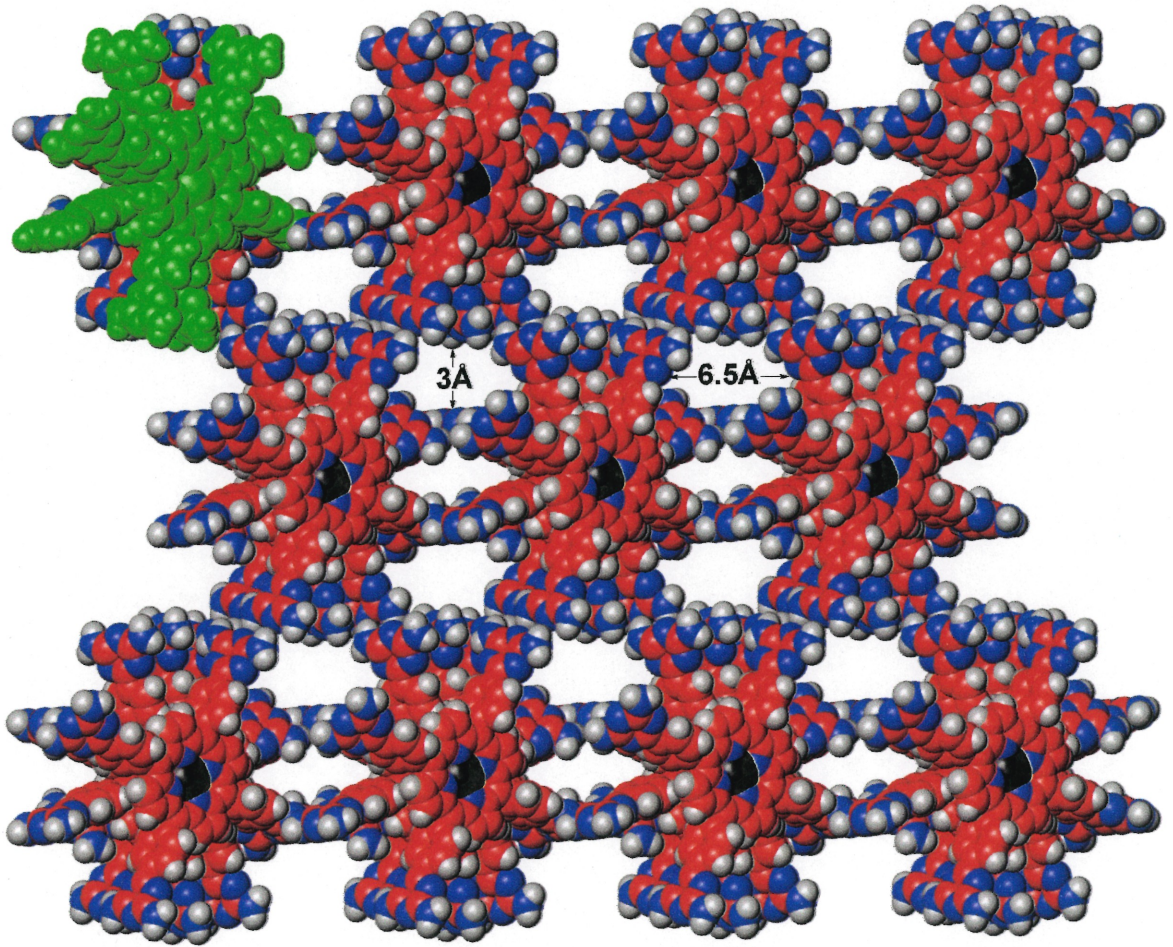
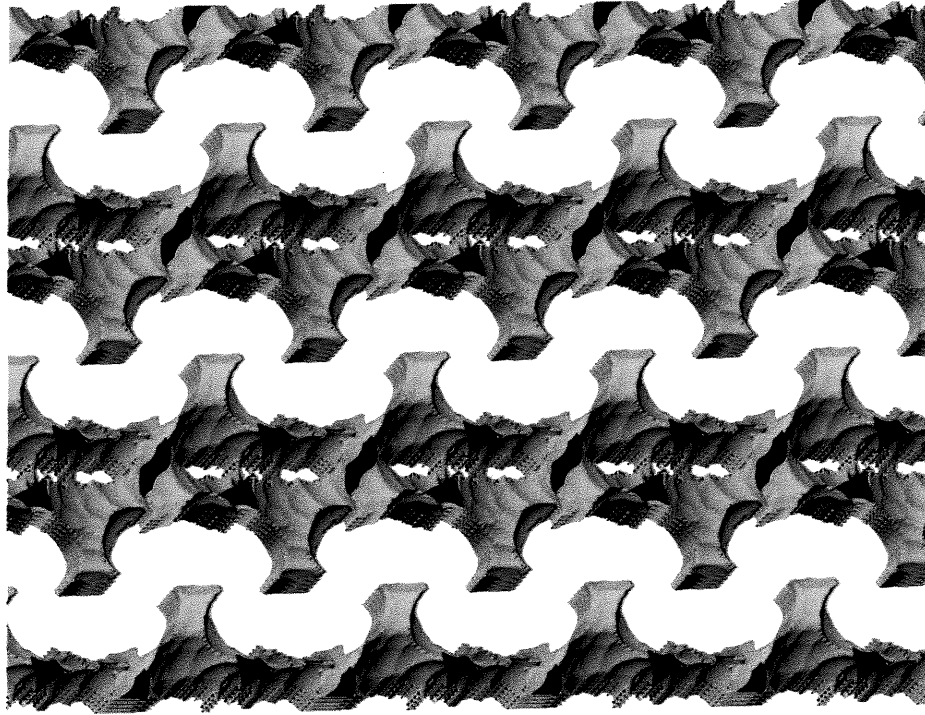


Figure 3.7: Représentation générale selon l'axe a montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule **68**.

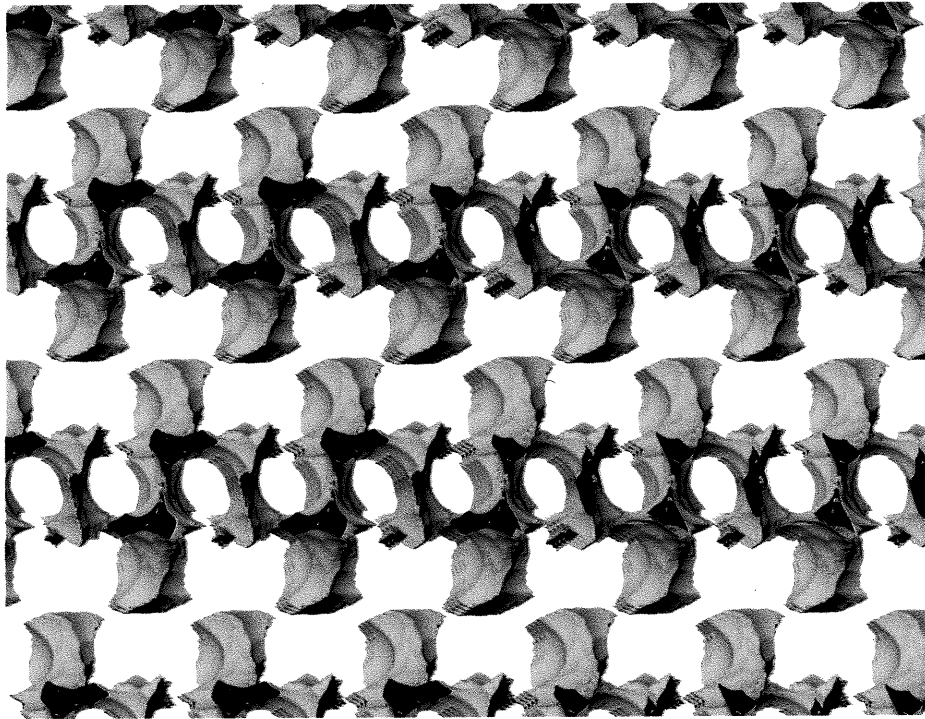
plus grands canaux se retrouvent dans cette vue avec un diamètre de l'ordre de $3\text{Å} \times 6.5\text{Å}$, mais le réseau est troué de toute part par de multiples canaux de dimensions plus modestes qui donnent accès aux atomes de fer. Une telle porosité est hautement souhaitable si nous envisageons l'utilisation des cristaux comme catalyseur. Près de 62% du volume total du cristal est occupé par le solvant dépassant largement le pourcentage calculé pour la porphyrine modèle **67**, où le solvant n'occupe que 5.8% du volume total du réseau. La différence entre 62% et 5.8% est un bon test des concepts de la tectonique moléculaire. La Figure 3.8 montre le chemin que peut emprunter une molécule d'un diamètre sphérique de 2.5Å selon deux directions. Ces images ont été créées en roulant une sphère du même rayon sur la surface ordonnée qui est définie par le réseau tectonique. Les parties de coloration pâle correspondent au centre de la sphère et celles plus foncées sont au centre des canaux. Il semblerait que pour une molécule de cette taille, elle ne peut naviguer partout parce qu'il n'existe pas d'interconnectivité entre les canaux.

Au niveau des interactions intermoléculaires, elles sont très nombreuses et se retrouvent sous diverses formes (Figure 3.9). Prenant comme départ la molécule centrale en vert, elle forme quatre ponts hydrogènes avec les molécules bleues par une interaction face-à-face des unités diaminotriazine. Ensuite, il y a quatre ponts hydrogènes avec chacune des molécules rouges par deux reconnaissances face-à-face. Pour terminer, deux ponts hydrogène supplémentaires proviennent d'une interaction côté-côté (à angle) avec chacune des molécules grises. Un total de seize ponts hydrogènes soutiennent le réseau et deux groupements triazine sont inutilisés. C'est le type de structure qu'il aurait été totalement impossible de prévoir à cause du très grand nombre de sites liants disponibles et du manque de précédents dans la littérature. En effet, il n'y a pas de références d'utilisation d'une porphyrine dimérique comme motif de base en chimie supramoléculaire.

Les porphyrines ont la particularité d'avoir une bande d'absorption intense dans la région de l'UV-visible (la bande Soret près de 400 nm). Nous avons comparé le spectre UV en solution de l'oxo-dimère **68** comportant des diaminotriazines avec quelques porphyrines (Tableau 3.2). Curieusement, il y a une certaine variation entre les porphyrines ne possédant pas d'unités de reconnaissance et les autres sauf dans le cas du composé **68**. Une expérience intéressante serait de prendre le spectre UV de l'oxo-dimère **68** à l'état cristallin afin de voir l'influence des ponts hydrogène et de la présence d'une structure ordonnée.



A



B

Figure 3.8: Chemin pouvant emprunter une sphère de 2.5\AA de diamètre selon l'axe b (A) et selon la bissectrice a,b (B) du réseau cristallin pour le tecton 68.

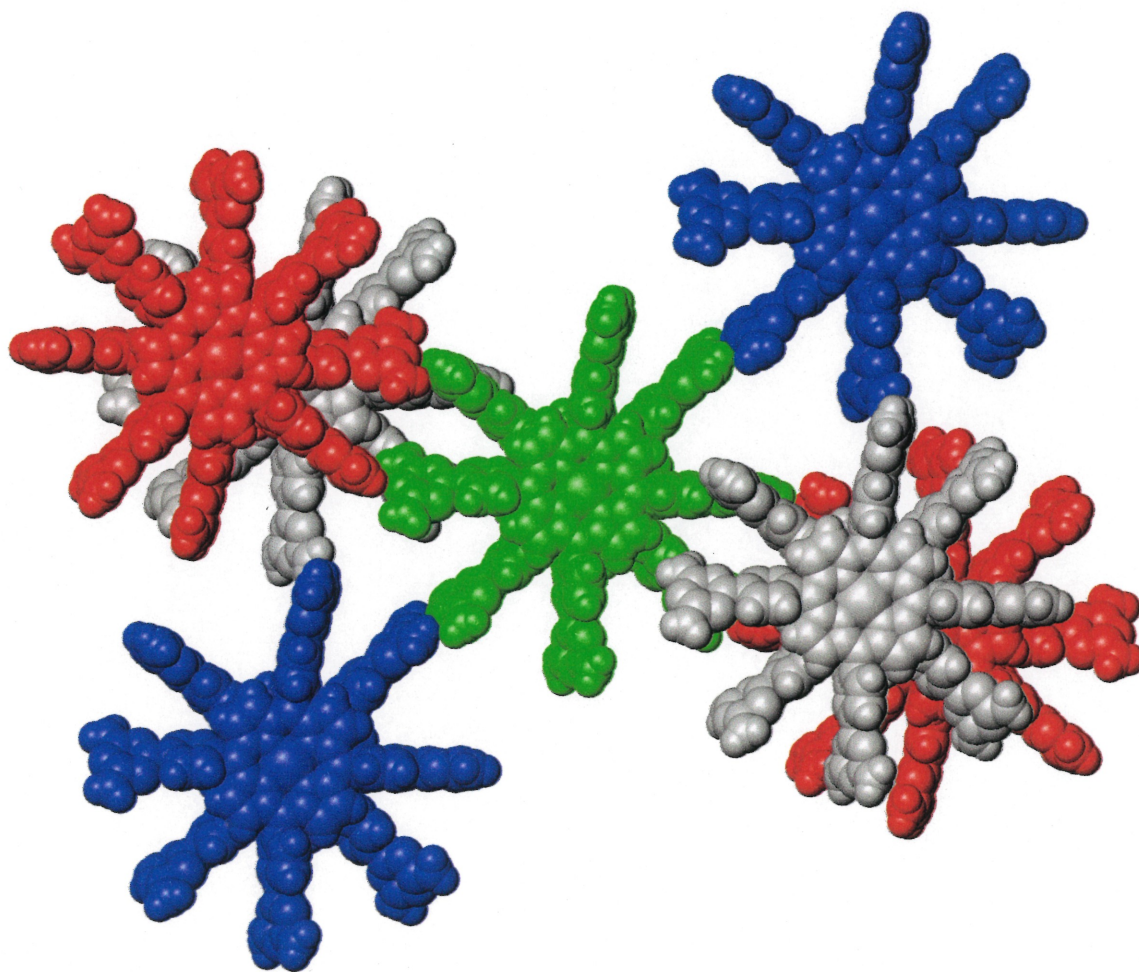


Figure 3.9: Interactions intermoléculaires du tecton **68** à l'état cristallin.

Tableau 3.2: Bande d'absorption Soret pour certaines porphyrines.

Composé	Solvant	Bande Soret (nm)
TPP (15)	CHCl ₃	419
TPP (15)	DMSO	419
(TPPFe)₂O (67)	DMSO	417
H₂T_{4-DAT}PP (19)	DMSO	424
ZnT_{4-DAT}PP (25)	DMSO	433
(T_{4-DAT}PPFe)₂O (68)	DMSO	414

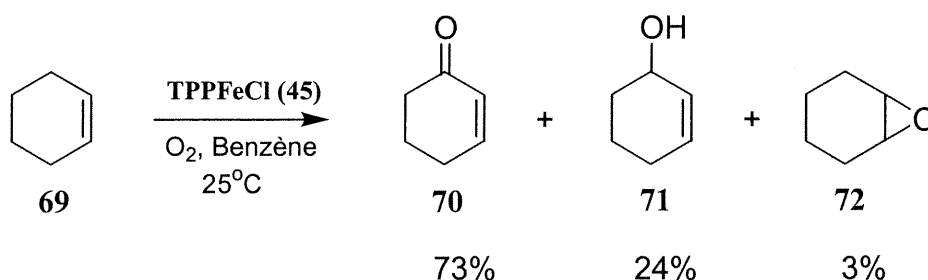
Malheureusement, ne pouvant obtenir de très gros cristaux du dimère nécessaire à cette expérience, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer cette analyse.

Presque toutes les publications référées faisant mention d'une réaction chimique employant une porphyrine de fer comme catalyseur indiquent que la forme oxo-dimère est une espèce inhibitrice de ladite réaction du fait qu'elle ne peut complexer les divers substrats par la présence d'un lien fer-oxygène contrairement à un lien faible fer-chlorure dans le monomère. Toutefois, il existe deux publications où les auteurs ont remarqué que la forme oxo-dimère possède également une propriété catalytique dans une réaction d'oxydation.

3.8 Catalyse avec une porphyrine de fer μ -oxo

Certaines réactions d'oxydation et de réduction à l'aide de porphyrines de fer impliquent des intermédiaires radicalaires. Le groupe de Paulson a remarqué, au milieu des années 70, qu'en mélangeant le cyclohexène (**69**) au chlorure de la tétraphénylporphyrine de fer (**45**) sous oxygène il y avait auto-oxydation par des radicaux libres résultant en la formation de divers produits (Schéma 3.16)⁶⁰. Après 12 heures, il y a 20% de conversion du cyclohexène en produits oxydés dans les proportions indiquées tout en n'utilisant que 0.008% de catalyseur (nombre de moles de catalyseur par rapport au nombre de moles du réactif). Si ce dernier est absent, seulement 0.15% du cyclohexène réagit. Selon les auteurs,

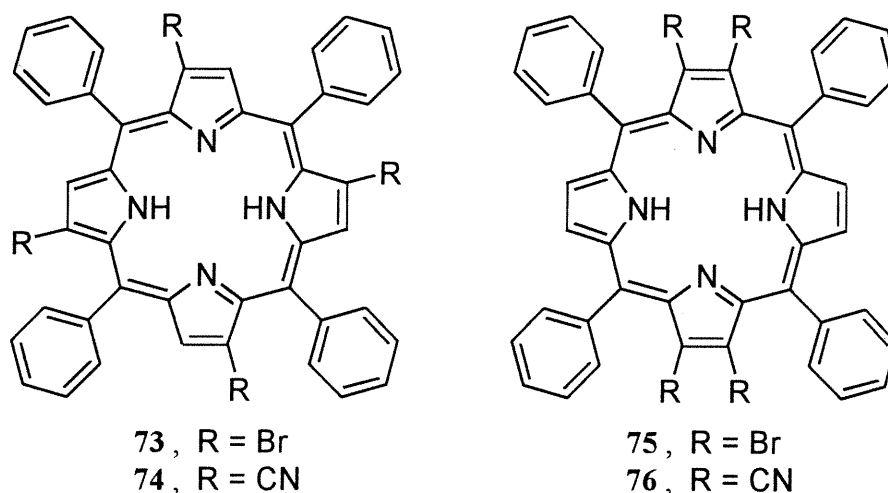
Schéma 3.16



il y a une période d'induction (entre deux et trois heures) au cours de laquelle le catalyseur chloré est rapidement transformé en son dimère lié par un atome d'oxygène (67).

Cette réaction d'oxydation d'une oléfine fonctionne bien avec plusieurs composés contenant un méthylène activé. L'ajout d'inhibiteurs de radicaux telle que la 4-*t*-butylcatécol empêche la réaction de se produire, ce qui confirme la présence d'intermédiaires radicaux dans l'oxydation. Également, les résultats sont identiques si le catalyseur est le monomère (45) ou le dimère μ -oxo (67) si ce n'est de la suppression de la période d'induction pour le dimère. Le mécanisme complet n'a pas été élucidé et il n'y a pas d'évidences de la formation d'un complexe entre la porphyrine et l'oxygène ou l'oléfine. Il a été observé que lors de l'ajout d'une base possédant un atome d'azote possédant un doublet libre, celle-ci occupe la position vacante du fer et la réaction est retardée. Ceci indique que le métal doit être libre d'interagir avec soit l'oxygène ou l'oléfine pour qu'il y ait réaction.

Quelques années plus tard, le groupe de Ledon a repris les résultats du groupe de Paulson mais en modifiant légèrement le catalyseur⁶¹. Le problème avec la réaction précédente est la destruction rapide du catalyseur par action d'espèces radicalaires présentes dans la solution. Alors, ils ont rendu le macrocycle moins oxydable par substitution des hydrogènes des pyrroles par des groupes électroattracteurs. Ils ont ainsi synthétisé les porphyrines 73 et 74 avec, respectivement, des groupements bromo et cyano (le groupe de Crossley a plus tard démontré que ces molécules avaient été mal assignées et devraient plutôt s'écrire comme étant les porphyrines 75 et 76)⁶². La réactivité et la durée de vie, en catalyse d'oxydation du cyclohexène, de porphyrines de fer μ -oxo dimériques ont été comparées. Il n'y a pas de différences significatives de sélectivité entre les trois catalyseurs (incluant celui non-substitué); toutefois, la substitution par des groupes



électroattracteurs permet d'obtenir des catalyseurs plus stables dans les conditions réactionnelles mais tout en étant un peu moins réactifs.

Nous avons donc décidé d'appliquer cette réaction à notre porphyrine μ -oxo dimérique possédant des unités diaminotriazine sur les groupements phényles (**68**). Étant des substituants légèrement électrodéficients, la stabilité de ce complexe devrait nous permettre l'obtention d'une quantité appréciable de produits d'oxydation à des fins d'analyse. Nous ne nous attendons pas des rendements supérieurs à ceux rapportés par les auteurs mais nous désirions regarder l'activité de notre composé pour cette réaction.

3.9 Catalyse à l'aide d'un réseau poreux d'une porphyrine μ -oxo dimérique

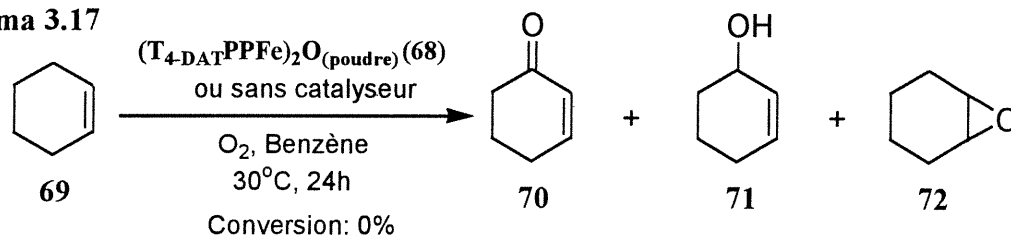
3.9.1 Oxydation du cyclohexène

Le groupe de Paulson a effectué l'oxydation d'un certain nombre de composés insaturés à l'aide de la μ -oxo-tétraphénylporphyrine de fer (**67**) ou du chlorure de fer **45**. Ce que nous désirons obtenir est la formation d'un produit oxygéné par l'utilisation d'un de ces substrats et de notre catalyseur cristallin poreux dans les mêmes conditions expérimentales que mentionnées et en quantité suffisante pour sa détection par chromatographie gazeuse. À partir d'un résultat positif, nous tenterons de démontrer que la réaction a lieu principalement à l'intérieur des canaux et non à la surface des cristaux. Nous ne nous attendons pas à avoir des résultats supérieurs qu'avec la porphyrine **67**: évidemment, la porphyrine modèle **67** est légèrement soluble dans le benzène donc agit

comme catalyseur homogène, alors que la catalyse avec la porphyrine **68** se fera en milieu hétérogène. Il est important ici de mentionner que compte tenu de la difficulté à cristalliser la porphyrine **68** (celle-ci ne fonctionne que sur des quantités inférieures à 5 mg et peut prendre jusqu'à 3 semaines), les réactions seront effectuées sur très petite échelle ne suivant pas à la lettre le protocole opératoire modèle. Aussi, dans la majorité des cas, les réactions de contrôle seront effectuées avec la porphyrine **45** pour des raisons de disponibilité.

Possédant deux références faisant mention de la facilité d'oxyder le cyclohexène avec une porphyrine de fer μ -oxo dimérique, nous avons entrepris notre étude avec ce substrat. La première étape consiste à déterminer le pourcentage de produits qui est formé en absence de catalyseur (et provenant de l'échantillon initial) ou par ajout de la porphyrine **68** dans son état poudreux (Schéma 3.17) de façon à éliminer tout apport provenant d'une

Schéma 3.17

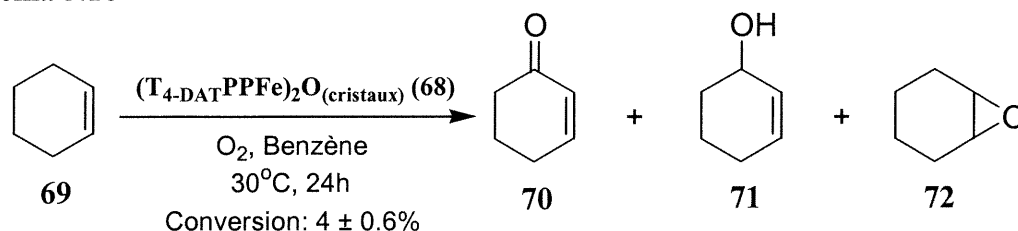


réaction à la surface du solide. Heureusement, dans les deux cas, le taux de conversion est nul alors qu'il est de 13% dans nos conditions expérimentales avec le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (**45**). Toutefois, pour que les résultats soient reproductibles, il faut absolument purifier avec rigueur le cyclohexène parce qu'il se forme après quelques semaines d'exposition à l'air un peu de produits d'oxydation. Néanmoins, dans les conditions idéales, la porphyrine de fer μ -oxo dimère (**68**) à l'état poudreux n'accélère pas la réaction.

Cette même réaction a été effectuée à l'aide de la porphyrine de fer mais cette fois, dans son état cristallin. La réaction se fait dans le benzène, donc les cristaux sont lavés une fois avec du benzène afin d'enlever le DMSO présent dans les canaux et à la surface des cristaux (ce solvant est incompatible avec l'oxydation⁶³ parce qu'il peut se coordiner avec l'atome de fer (III)⁶⁴). Il faut prendre garde de ne pas trop assécher les cristaux afin d'éviter leur dégradation. Après ce lavage, les plus gros cristaux perdent de leur cristallinité alors que les plus petits ne semblent pas trop affectés. À notre grande joie, la réaction induite par les cristaux en milieu hétérogène fonctionne passablement bien: le taux de conversion est

de 4% avec les cristaux (Schéma 3.18) alors qu'il est nul en utilisant l'oxo-dimère **68** à son

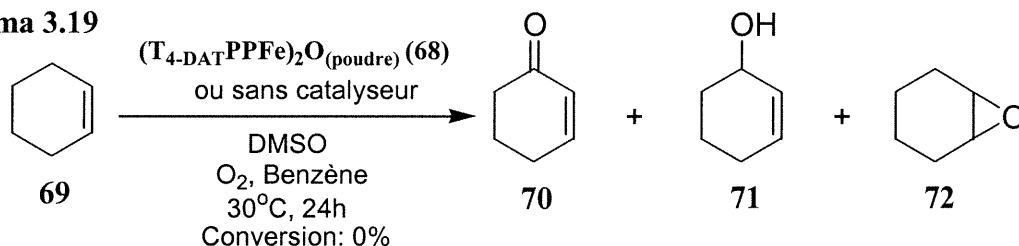
Schéma 3.18



état poudreux. Le produit majoritaire est la cétone et le rapport des produits formés est similaire à la réaction avec le catalyseur **45**. L'erreur sur les taux de conversion est de l'ordre de 15%.

Pour expliquer la réactivité des cristaux, nous avançons l'hypothèse suivante: la réaction fonctionne parce que la surface de contact (interne et externe) des cristaux est supérieure à celle du composé non-cristallin et il y a échange des molécules de solvant présentes dans les canaux par le cyclohexène qui réagit par la suite avec les atomes de fer des porphyrines μ -oxo dimériques pour produire les intermédiaires menant à la formation des produits oxydés. Pourtant, une deuxième hypothèse doit être considérée: il se peut que la présence d'une minime quantité de DMSO restant dans les cristaux favorise la formation des produits d'oxydation même s'il y a une référence n'appuyant pas ces dires⁶². Pour éliminer cette hypothèse, la réaction présentée au Schéma 3.17 a été reprise en ajoutant 100 μL de DMSO à un volume réactionnel de 2 mL (Schéma 3.19). Aucune différence n'a été

Schéma 3.19



remarquée par l'ajout de DMSO au mélange réactionnel: le taux de conversion du cyclohexène en produits d'oxydation reste nul.

Pour nous donner une meilleure idée du fonctionnement de cette réaction, celle-ci a été suivie pendant 24 heures afin de voir à quel moment les produits commencent à apparaître et où la vitesse diminue considérablement. Sur la Figure 3.10, nous pouvons observer la variation du taux de conversion en fonction du temps. L'oxydation ne

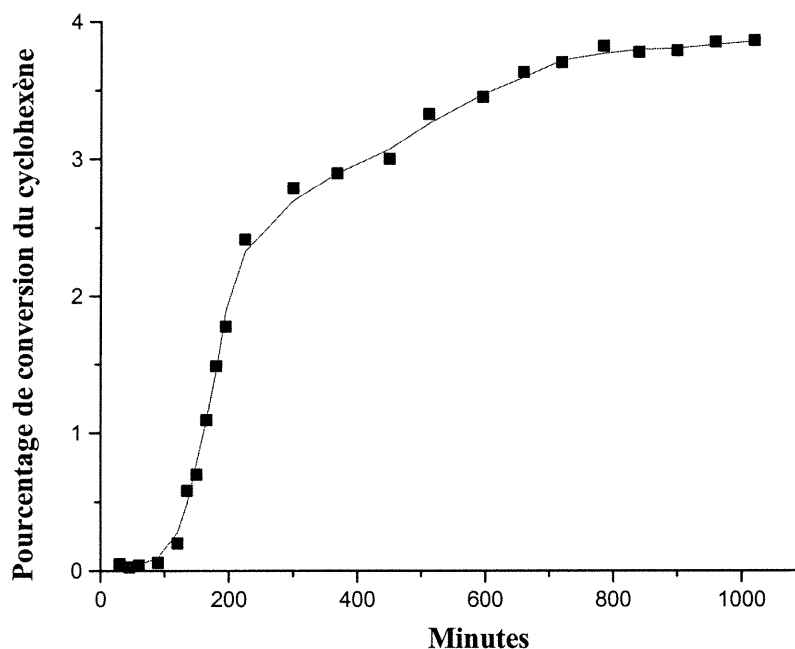


Figure 3.10: Variation du pourcentage de conversion du cyclohexène en fonction du temps en présence du catalyseur **68** à l'état cristallin.

commence légèrement qu'après 60 minutes (ce temps d'induction peut provenir de l'échange lent entre le benzène et le cyclohexène) pour accélérer rapidement pendant 2 heures avant de subir une certaine décélération et finalement atteindre un état inactif. Il est raisonnable de penser qu'après trois heures, les cristaux commencent à se décomposer ce qui peut expliquer la diminution de la vitesse de réaction. Évidemment, ce genre d'expérience dépend beaucoup de l'échantillon de cristaux utilisé (surface, grosseur et quantité) afin d'obtenir une reproductibilité des résultats.

Afin de vérifier que le catalyseur se décompose au cours de l'oxydation, nous avons effectué les diagrammes de poudre du produit avant cristallisation, du produit cristallisé et celui après la réaction (Figure 3.11). Bizarrement, alors que nous croyions que le composé poudreux était amorphe, celui-ci possède une certaine cristallinité différente du produit cristallisé dans le DMSO / benzène. Il se pourrait qu'il y ait formation d'une structure hautement compacte sans canaux ni cavités lors du processus de condensation entre les groupements cyano et le dicyandiamide. Le manque de réactivité dans l'oxydation du cyclohexène proviendrait de l'absence de porosité, empêchant l'accès aux atomes de fer internes. Le diagramme du composé cristallisé ne montre pas beaucoup de signaux parce

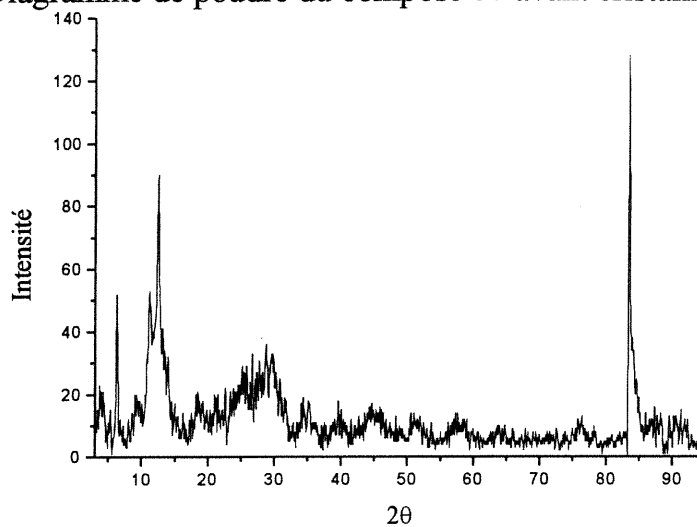
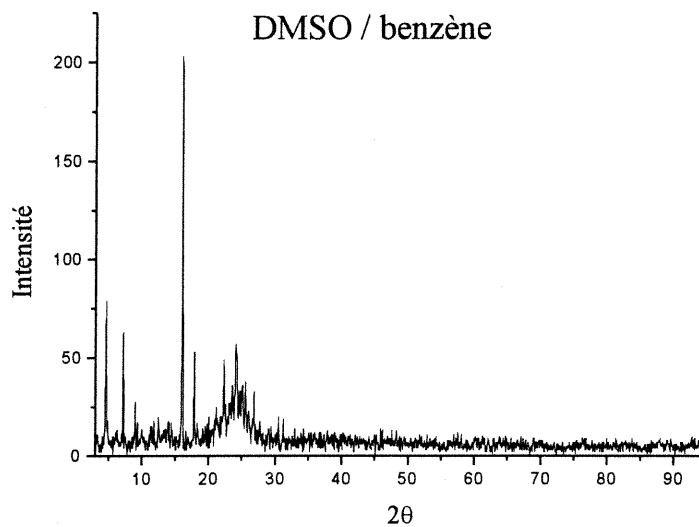
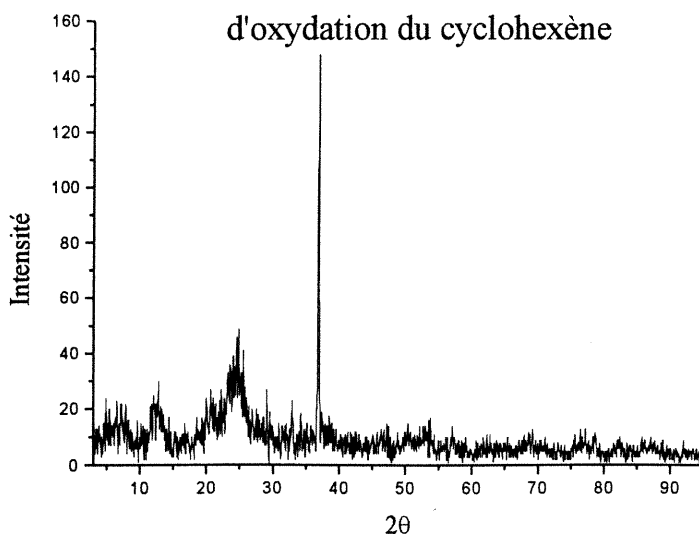
Diagramme de poudre du composé **68** avant cristallisationDiagramme de poudre du composé **68** cristallisé dans
DMSO / benzèneDiagramme de poudre du composé **68** après la réaction
d'oxydation du cyclohexène

Figure 3.11: Diagrammes de poudre du composé **68** avant cristallisation, du produit cristallisé et du produit après la réaction d'oxydation du cyclohexène.

que les cristaux sont sensibles à la perte du solvant à cause de la haute porosité du produit. Nécessairement, la préparation d'un échantillon poudreux et la prise du diagramme de poudre après contact avec l'air entraînent une décomposition partielle de la structure cristalline. Pour ce qui est du diagramme du composé après réaction, l'hypothèse que le catalyseur se décompose est confirmée par la disparition des pics correspondant au produit cristallin signifiant la présence d'un solide amorphe.

Un dernier test à effectuer sur cette réaction est celui de la variation de la quantité de catalyseur présent dans le mélange sur le pourcentage de conversion et sur le nombre de moles de produits formés par rapport au nombre de moles de catalyseur (*turnover* ou nombre de rotations) après 24 heures. Dans le Tableau 3.3, nous pouvons voir les résultats

Tableau 3.3: Taux de conversion après 24 heures et nombre de rotations de l'oxydation du cyclohexène en fonction de la quantité de catalyseur

# μ moles de 68 _(cristaux)	Taux de conversion	# moles produits formés / # moles du catalyseur (nombre de rotation)
1.8	$2.7 \pm 0.40\%$	150 ± 30.0
3.6	$4 \pm 0.6\%$	110 ± 22.0
5.4	$4.2 \pm 0.60\%$	77 ± 15
7.2	$4.2 \pm 0.60\%$	58 ± 12

de cette expérience. Il est important de dire que ces résultats sont très approximatifs et dépendent beaucoup de la qualité des cristaux et de l'incertitude sur l'analyse chromatographique des produits. Nous voyons que le taux de conversion maximum est atteint entre l'ajout de 3.6 et 5.4 μ moles de catalyseur. Toutes les réactions d'oxydation seront faites avec une quantité de porphyrine nous permettant d'obtenir un taux de conversion maximal.

Maintenant que nous avons trouvé une réaction qui semble être catalysée par notre porphyrine **68** incluse dans un réseau tectonique, nous allons utiliser d'autres substrats afin de vérifier si la catalyse a bien lieu à l'intérieur du système. Si c'est le cas, tous les composés ayant une taille adéquate pour entrer dans les canaux devraient réagir et ceux

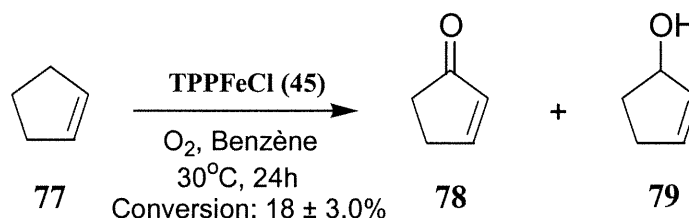
possédant une géométrie incompatible avec ces derniers ne pourront s'oxyder en réagissant avec la porphyrine de fer.

3.9.2 Oxydation d'alcènes plus petits ou similaires au cyclohexène

3.9.2.1 Oxydation du cyclopentène

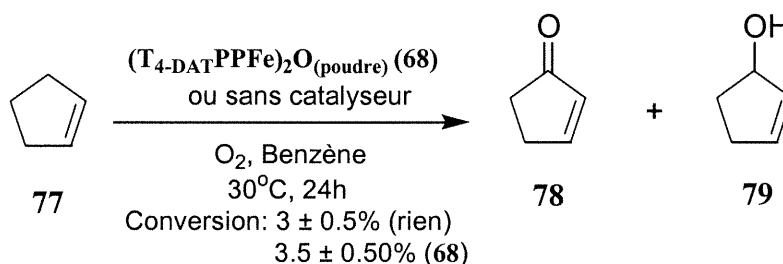
Dans l'article de Paulson et al.⁶⁰, la réaction entre la porphyrine de fer μ -oxo dimère et le cyclopentène en vue de former la cyclopenténone et le cyclopenténol n'a pas été discutée. Pourtant, il n'y a que très peu de différences au point de vue géométrique entre les deux substrats. Pour pallier cette absence, nous avons vérifié si le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (45) peut catalyser l'oxydation du cyclopentène (Schéma 3.20).

Schéma 3.20



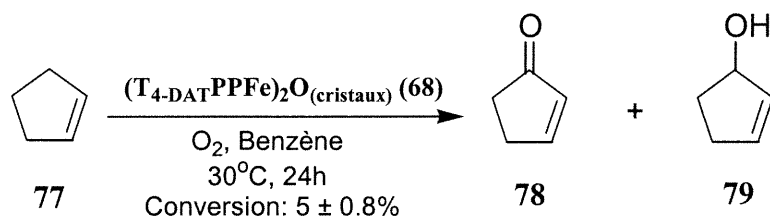
L'oxydation du cyclopentène s'effectue admirablement bien et le rapport entre la cétone et l'alcool est similaire à ce qui est observé dans le cas du cyclohexène (72% de cétone). Ayant établi ces faits, nous avons employé la procédure utilisée pour le cyclohexène: c'est-à-dire, réaction sans catalyseur, avec la porphyrine à l'état poudreux et à l'état cristallin. Dans les deux premiers cas (Schéma 3.21), il y a une quantité appréciable des produits

Schéma 3.21



d'oxydation de formée (la cétone est majoritaire) après 24 heures d'exposition à l'air (moins qu'avec la porphyrine 45). Il semblerait que le cyclopentène soit intrinsèquement très sensible à l'oxydation dans les conditions expérimentales et c'est peut-être la raison pour laquelle ce substrat est rarement employé pour ce type d'analyse. Toutefois, en ajoutant la porphyrine de fer μ -oxo dimérique dans son état cristallin au mélange réactionnel (Schéma 3.22), il a une légère augmentation de la quantité des deux produits

Schéma 3.22

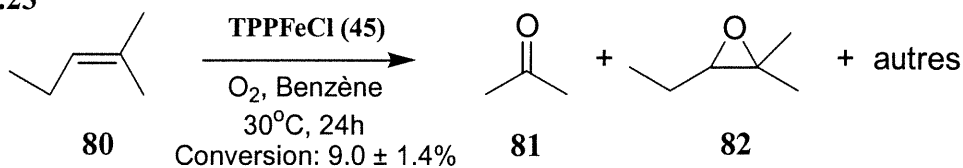


comparativement à ce qui est obtenu sans catalyseur (un peu moins que deux fois supérieure). Néanmoins, le fait que le composé de départ réagisse trop facilement dans ces conditions rend difficile la détermination avec précision de l'apport de l'ajout du catalyseur sur le rendement final de la réaction. Nous concluons que la porphyrine **68** accélère légèrement l'oxydation du cyclopentène, ce qui est en accord avec notre hypothèse que les substrats plus petits géométriquement que le cyclohexène devraient réagir parce qu'ils ont accès aux centres catalytiques.

3.9.2.2 Oxydation du 2-méthylpent-2-ène

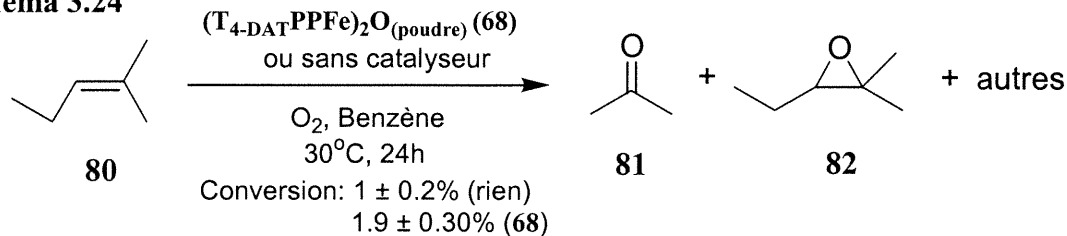
Afin de trouver d'autres substrats qui peuvent facilement s'introduire à l'intérieur des canaux formés par le réseau tridimensionnel, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du 2-méthylpent-2-ène (**80**) comme réactif initial. Nous avons trouvé de nombreux produits qui pourraient être obtenus après la réaction dont l'acétone (**81**) et l'époxyde **82** (Schéma 3.23). Le réactif, tout comme les produits, a une géométrie qui est

Schéma 3.23



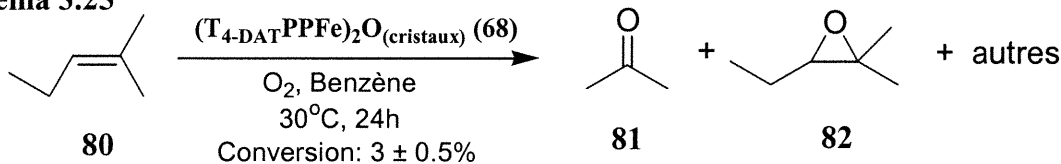
compatible avec la forme et la grandeur des canaux parcourant le système cristallin. En utilisant le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine, nous observons la présence de produits d'oxydation avec un taux de conversion près de 9%. En effectuant cette réaction avec la porphyrine **68** dans son état poudreux ou sans catalyseur (Schéma 3.24), nous

Schéma 3.24



observons un faible taux de conversion probablement dû à la sensibilité du produit à l'air ou à la présence d'impureté dans l'échantillon d'alcène utilisé. Il reste à vérifier la réactivité de ce substrat en présence des cristaux de la porphyrine **68** (Schéma 3.25). La

Schéma 3.25

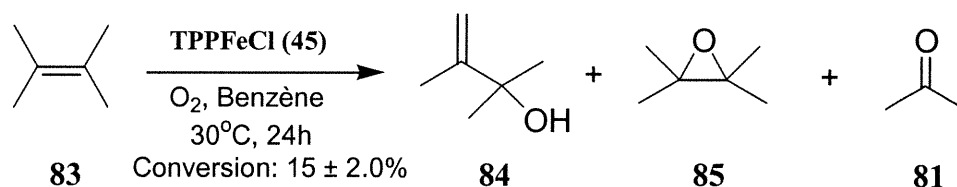


différence entre les deux tests (3% vs 1.9%) est trop faible pour affirmer que la porphyrine dans son état cristallin est plus sélective.

3.9.2.3 Oxydation du 2,3-diméthylbut-2-ène

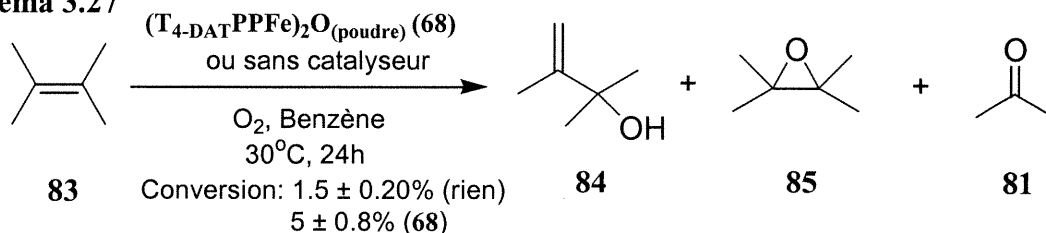
Le choix logique pour remplacer l'alcène précédent est le 2,3-diméthylbut-2-ène (**83**) qui est plus substitué et réagit très bien (selon l'article de Paulson et al.⁶⁰) dans les conditions oxydatives employées. Les produits provenant de l'oxydation de ce composé sont principalement le 2,3-diméthylbut-3-èn-2-ol (**84**), l'oxyde du tétraméthyléthylène (**85**) et l'acétone (**81**, Schéma 3.26). Le taux de conversion en employant la porphyrine **45** est

Schéma 3.26



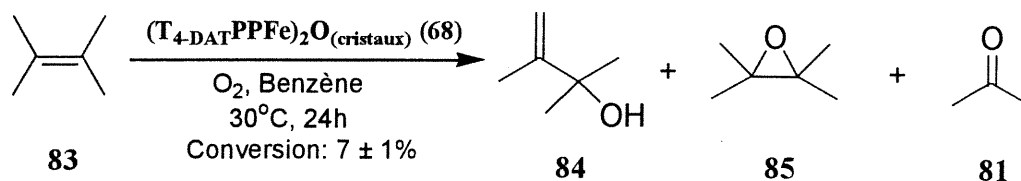
excellent à 15%. Pour ce qui est de la réaction utilisant la porphyrine **68** en poudre ou en omettant le catalyseur (Schéma 3.27), il y a formation des produits d'oxydation, beaucoup

Schéma 3.27



plus avec le composé **68** en poudre. Il se pourrait qu'il y ait réaction à la surface du solide. En présence de la porphyrine **68** à l'état cristallin (Schéma 3.28), l'oxydation fonctionne un peu mieux montrant soit que le substrat est suffisamment petit pour s'infiltrer dans le réseau et interagir avec les atomes de fer soit que la surface de contact est supérieure.

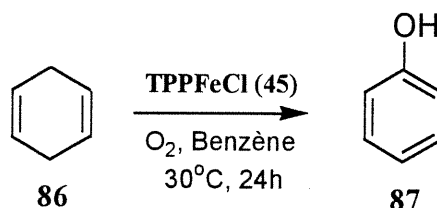
Schéma 3.28



3.9.2.4 Oxydation du 1,4-cyclohexadiène

Pour qu'un substrat puisse entrer dans les canaux, il ne doit pas être trop volumineux et doit posséder une géométrie lui permettant de s'insérer facilement. En ajoutant une deuxième insaturation sur le cyclohexène, nous avons espoir d'augmenter la réactivité du composé à l'oxydation tout en nous permettant de regarder l'effet provoqué par une variation structurale de la molécule. La réaction a été tentée avec le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (45) afin d'obtenir le produit d'oxydation désiré (Schéma 3.29). Bizarrement, la réaction ne fonctionne pas dans ces conditions alors que nous nous

Schéma 3.29

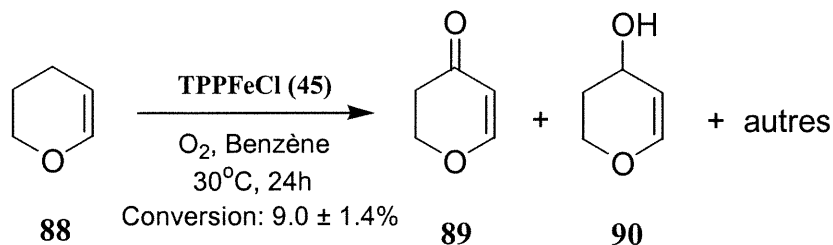


serions attendu à une impressionnante accélération par rapport au cyclohexène. Une possibilité serait que l'oxydation du 1,4-cyclohexadiène (86) ne forme pas le phénol (87) mais qu'il y aurait aromatisation du diène afin de résulter en la formation du benzène. Malheureusement, nous n'observons pas une augmentation appréciable de la quantité de benzène par rapport au cyclohexadiène, une donnée qui nous aurait permis d'expliquer l'absence de réactivité.

3.9.2.5 Oxydation du dihydrofurane

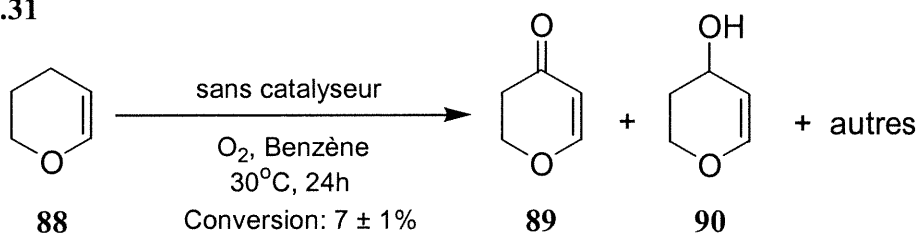
Par curiosité, nous avons voulu savoir si un alcène cyclique possédant un hétéroatome pouvait s'oxyder à l'aide d'un catalyseur porphyrinique. À cette fin, nous avons tenté l'expérience avec le dihydrofurane 88. Avec le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (45), il y a 9% du produit initial qui est transformé en produits oxygénés (Schéma 3.30). En tentant l'expérience sans catalyseur, nous nous sommes

Schéma 3.30



aperçus que le dihydrofurane est très sensible à une exposition à l'air (Schéma 3.31). En

Schéma 3.31



effet, la différence entre la réactivité pour les deux réactions est pratiquement nulle. Il est donc pas inutile de poursuivre l'étude de ce substrat.

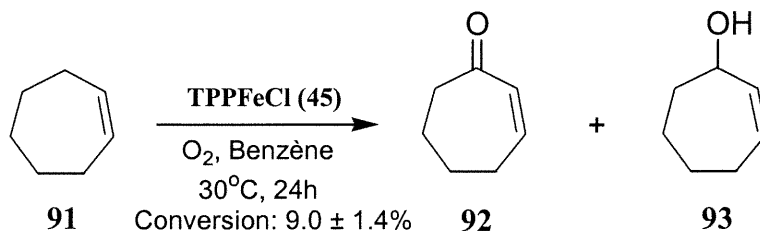
3.9.3 Oxydation d'alcènes plus volumineux que le cyclohexène

3.9.3.1 Oxydation du cycloheptène

Nous venons de voir des exemples de molécules qui ont une taille et une géométrie leur permettant d'entrer dans les canaux de la structure cristalline et avoir accès à la porphyrine de fer. Après avoir examiné quelques composés plus petits que le cyclohexène, nous avons entrepris d'explorer la réactivité des composés qui sont plus imposants. D'après notre hypothèse, à une taille critique, nous ne devrions plus observer la formation de produits d'oxydation de par l'incapacité du substrat à entrer dans les canaux, ce qui prouverait que la réaction a lieu à l'intérieur des cristaux.

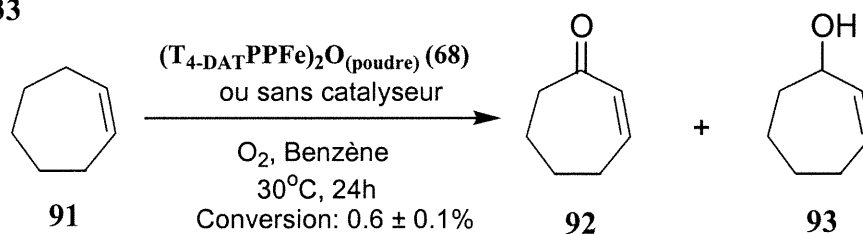
Notre première étude en ce sens a été avec le cycloheptène (91), qui n'est que très légèrement plus volumineux que le cyclohexène. Les produits formés suite à l'ajout du chlorure de fer de le tétraphénylporphyrine (45) sont la cyclohepténone (92) et le cyclohepténol (93) (Schéma 3.32), la cétone étant le produit majoritaire à 63%. La réaction fonctionne très bien avec la porphyrine 45 en solution pour donner un taux de conversion tournant autour de 9%. Après substitution du catalyseur par la porphyrine 68 dans son état

Schéma 3.32



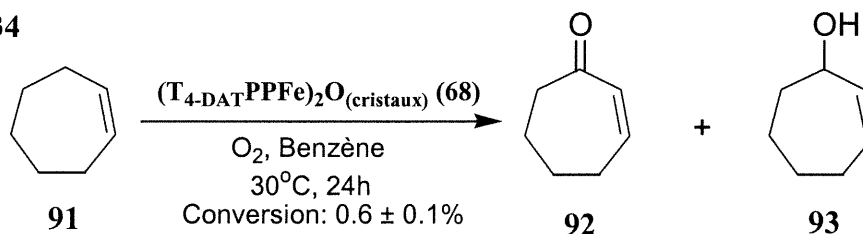
poudreux ou en l'omettant, la réaction ne fonctionne pratiquement pas, le peu de produits observé provenant d'impuretés dans le réactif (Schéma 3.33). Pour terminer, le

Schéma 3.33



cycloheptène a été mis en présence des cristaux de la porphyrine 68 pour déterminer si l'augmentation de la grandeur du cycle avait une influence sur la réactivité du composé

Schéma 3.34



(Schéma 3.34). À notre grande surprise, l'oxydation du cycloheptène n'est pas accélérée par ajout du catalyseur sous sa forme cristalline. En fait, le chromatogramme est identique à ceux provenant des expériences résumées au Schéma 3.33. Cette absence de réactivité peut s'expliquer par deux hypothèses: soit 1) le cycloheptène ne peut entrer dans les canaux ou 2) les produits ne peuvent sortir, obstruant ainsi l'accès aux porphyrines et inhibant toutes réactions subséquentes.

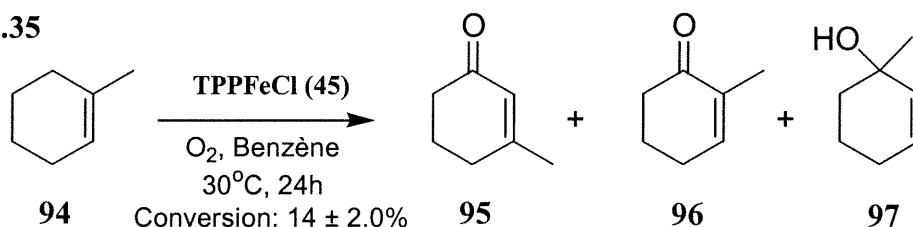
Il est difficile d'éliminer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Une façon serait de vérifier s'il y a bien échange entre le benzène contenu dans les cristaux et le cycloheptène afin de constater si le réactif peut entrer dans les canaux. Malheureusement, il est impossible d'effectuer une analyse par RMN des cristaux à cause du caractère paramagnétique du tecton. Aussi, comme mentionné précédemment, les cristaux se

détruisent après la réaction, nous enlevant la possibilité de faire une analyse cristallographique par rayons-X pour indiquer quelles molécules se retrouvent à l'intérieur. Néanmoins, nous voyons que la réaction est sélective selon la taille et la géométrie de substrat initial. Il reste à voir si tous les composés plus volumineux que le cyclohexène ne réagissent pas (à moins que dans le cas du cycloheptène ce ne soit qu'une exception) et trouver une méthode pour démontrer hors de tous doutes que la réaction se produit à l'intérieur du cristal.

3.9.3.2 Oxydation du 1-méthylcyclohexène

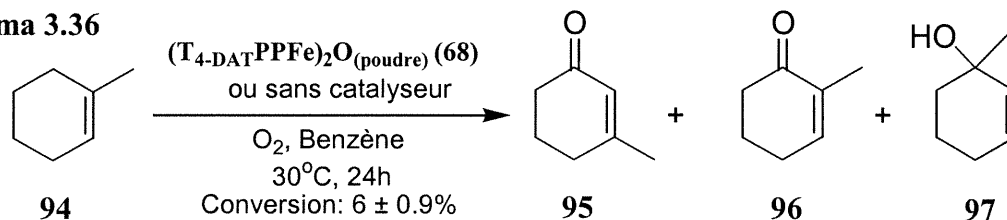
En nous basant sur les expériences de Paulson et al.⁶⁰, nous avons choisi un autre substrat qui contient sept carbones. Ce substrat, le 1-méthylcyclohexène (**94**), ne devrait pas s'oxyder en présence du catalyseur porphyrinique **68** dans sa forme cristalline, selon les résultats négatifs obtenus précédemment sur le cycloheptène. Les produits majoritaires de la réaction en solution avec le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (**45**) sont les deux cétones insaturées provenant de l'oxydation en positions 3 (**95**) et 6 (**96**) et l'alcool dérivé d'une hydroxylation allylique (**97**, Schéma 3.35). Comme pour les autres expériences, cette

Schéma 3.35



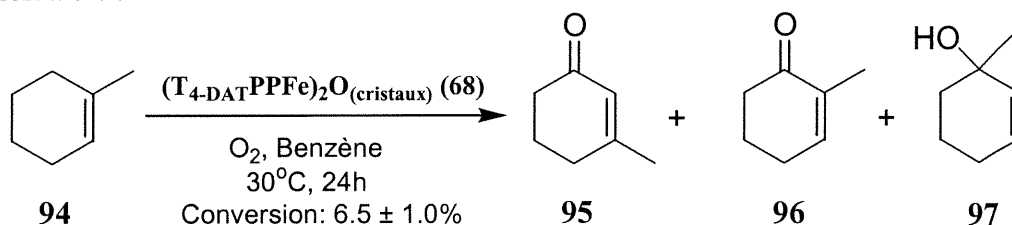
réaction a été reprise en omettant le catalyseur ou en ajoutant une petite quantité de la porphyrine de fer **68** sous sa forme poudreuse (Schéma 3.36). Dans les deux cas, la réaction

Schéma 3.36



fonctionne bien (moins qu'avec la porphyrine **45**) indiquant que le réactif de départ est sensible à l'air. Ensuite, le méthylcyclohexène a été mis en présence du même catalyseur mais sous forme cristalline (Schéma 3.37). Il y a une très minime accélération pour cette dernière réaction comparativement au Schéma 3.36, mais elle est vraiment négligeable

Schéma 3.37

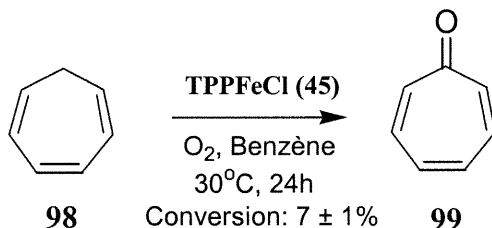


compte tenu de l'incertitude relative engendrée par l'analyse. En additionnant ces données aux précédents résultats, le seuil critique quant à la taille des composés susceptibles de subir une oxydation par notre catalyseur correspond à des molécules ne contenant pas plus que six atomes lourds.

3.9.3.3 Oxydation du cycloheptatriène

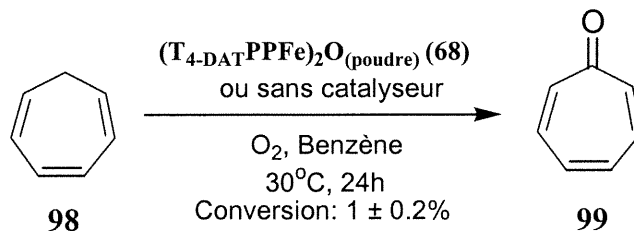
Le cycloheptène ne réagissant pas avec la porphyrine cristalline **68**, nous avons vérifié que tel est le cas pour d'autres cycles à sept membres. Ainsi, la réaction d'oxydation a été effectuée sur le cycloheptatriène (**98**) en espérant qu'il y aurait un produit formé en quantité appréciable (sans doute la cétone correspondante (**99**)). Par ajout du catalyseur homogène **45** (Schéma 3.38) nous observons sur le chromatogramme la cycloheptatriènone

Schéma 3.38



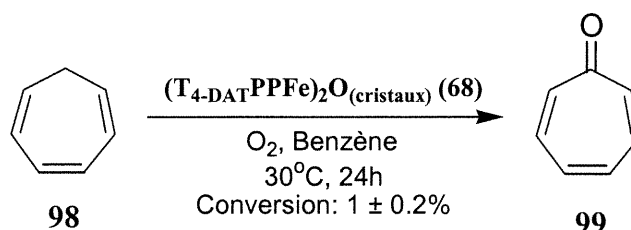
dans un taux de conversion tournant autour de 7%. Il est donc possible de poursuivre cette analyse en vérifiant que le réactif n'est pas trop sensible à l'air et qu'il ne réagit pas avec la porphyrine de fer **68** en poudre (Schéma 3.39). La réaction fonctionne un peu avec un taux

Schéma 3.39



de conversion du cycloheptatriène en produit pouvant aller jusqu'à 1%. Nous avons ensuite échangé le catalyseur poudreux par son homologue cristallin (Schéma 3.40). La quantité de

Schéma 3.40

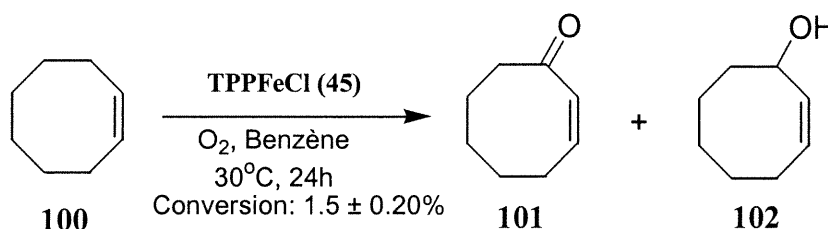


produit formé est très similaire à ce qui est obtenu avec les expériences de contrôle, démontrant qu'il n'y a pas d'accélération par l'ajout de cristaux du μ -oxo dimère de fer **68** respectant les observations faites jusqu'à présent pour la grosseur des substrats utilisés.

3.9.3.4 Oxydation du cyclooctène

Une étude complète d'une réaction de ce type implique une analyse exhaustive d'une grande quantité de substrats afin de dresser une liste de composés dont les oxydations sont catalysées. Même s'il est impossible qu'une molécule réagisse, l'expérience doit être réalisée afin d'éviter de mauvaises surprises. C'est ainsi que nous avons entrepris l'utilisation de substrats possédant huit ou plus atomes de carbone en sachant fort bien que l'oxydation ne devrait pas avoir lieu. Le premier membre de cette famille que nous avons testé est le cyclooctène (**100**). Le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (**45**) a été ajouté dans le but de former les produits d'oxydation usuels (Schéma 3.41). Curieusement,

Schéma 3.41



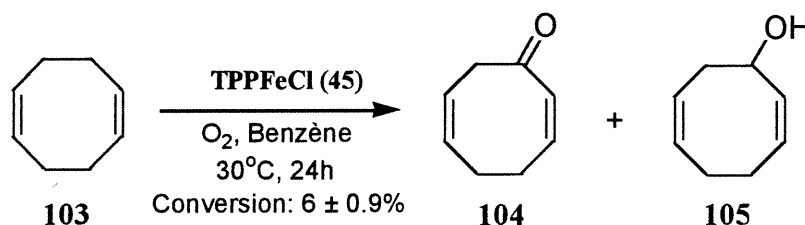
bien que la réaction fonctionne extrêmement bien avec le cyclohexène et le cycloheptène en présence de ce catalyseur porphyrinique, elle ne semble pas marcher adéquatement avec le cyclooctène, peut-être à cause de la tension de cycle ou sa conformation.

3.9.3.5 Oxydation du 1,5-cyclooctadiène

Toujours en employant un substrat cyclique à huit carbones, nous avons tenté d'oxyder le 1,5-cyclooctadiène (**103**) en espérant que la présence de deux double liaisons

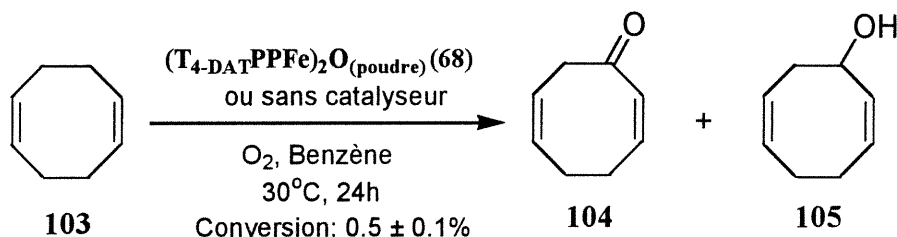
dans le cycle l'activerait suffisamment pour qu'il y ait réaction. Suivant le protocole expérimental développé pour nos expériences de catalyse, nous avons effectué un test de contrôle afin de vérifier la réactivité de la molécule cible par ajout de la porphyrine **45**, soluble dans le mélange réactionnel (Schéma 3.42). Contrairement au cyclooctène, il y a

Schéma 3.42



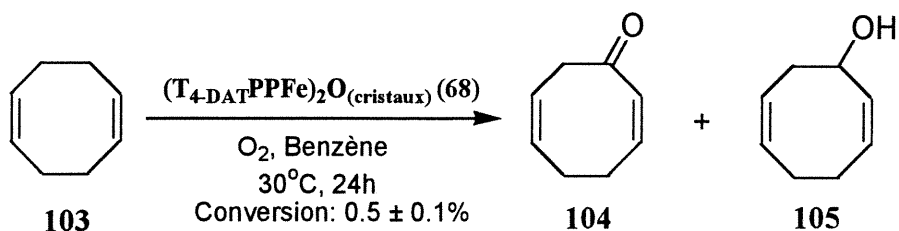
apparition de pics importants sur le chromatogramme correspondants au cyclooctadiénone (**104**) et au cyclooctadiénol (**105**), la cétone étant le produit largement majoritaire dans une proportion de 80%. Ces faits étant établis, l'expérience s'est poursuivie en omettant, cette fois, le catalyseur ou en ajoutant la porphyrine **68** sous forme poudreuse (Schéma 3.43).

Schéma 3.43



Les deux essais donnent le même résultat, soit la formation d'une quantité négligeable des deux produits. Nous complétons ce test en tentant l'oxydation avec la porphyrine cristalline μ -oxo dimérique **68** (Schéma 3.44). Comme attendu, l'oxydation du cyclooctadiène n'a pas

Schéma 3.44



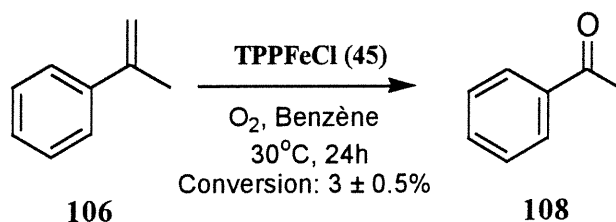
lieu avec ce catalyseur (il n'y a pas d'accélération).

Les données accumulées à ce jour supportent l'hypothèse que les cycles carbonés supérieur à six atomes ne peuvent entrer dans les canaux, découlant en une absence de réactivité après l'addition de cristaux de la porphyrine **68**, peu importe la géométrie du substrat employé. Les travaux sur le cyclooctadiène complètent l'étude sur l'influence de la largeur du cycle sur l'oxydation de molécules insaturées. Il n'est pas nécessaire de continuer vers le cyclononène et autres parce que nous pouvons dès lors prévoir le résultat que nous obtiendrions.

3.9.3.6 Oxydation du α -méthylstyrène

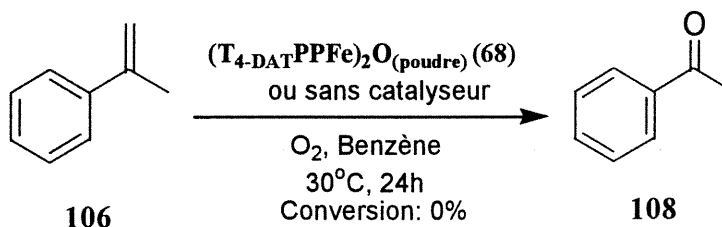
Il ne nous reste plus que deux substrats à utiliser afin de terminer la liste des composés employés par le groupe de Paulson dans son article traitant de l'oxydation catalysée par des métalloporphyrines⁶⁰: le α -méthylstyrène (**106**) et le tétrahydronaphtalène (**107**). Pour ces deux cas, nous avons un nombre de carbones supérieur à sept mais avec une géométrie très différente des dérivés du cyclooctène. L'oxydation de la molécule **106** produit l'acétophénone (**108**) quand le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (**45**) y est ajouté (Schéma 3.45). La catalyse est vraiment faible mais la quantité d'acétophénone est

Schéma 3.45



suffisante pour continuer l'expérience en prenant en considération que la catalyse hétérogène produit un taux de conversion entre 2 et 3 fois moindre que la catalyse homogène. En enlevant le catalyseur ou en le remplaçant par la porphyrine **68** sous sa forme poudreuse (Schéma 3.46), nous n'avons pas observé la présence du produit

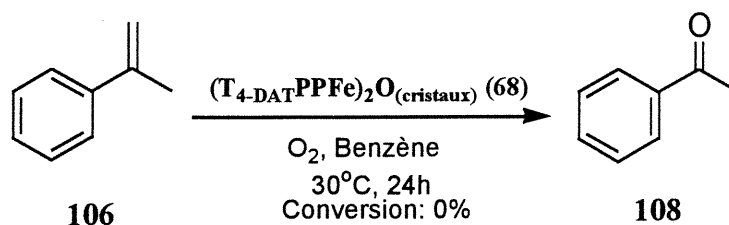
Schéma 3.46



d'oxydation dans ces conditions. Il ne reste qu'à tenter d'oxyder le substrat par l'ajout du

catalyseur **68** cristallisé (Schéma 3.47). Nous ne voyons pas le pic caractéristique de

Schéma 3.47

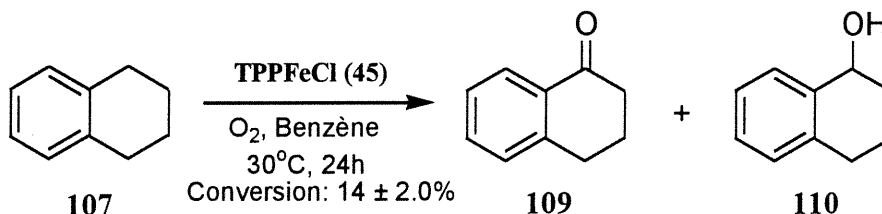


l'acétophénone sur le chromatogramme. L'oxydation du composé **106** ne fonctionnant pas tellement bien avec la porphyrine modèle **45**, le résultat avec les cristaux de la porphyrine **68** n'est pas inattendu.

3.9.3.7 Oxydation du tétrahydronaphtalène

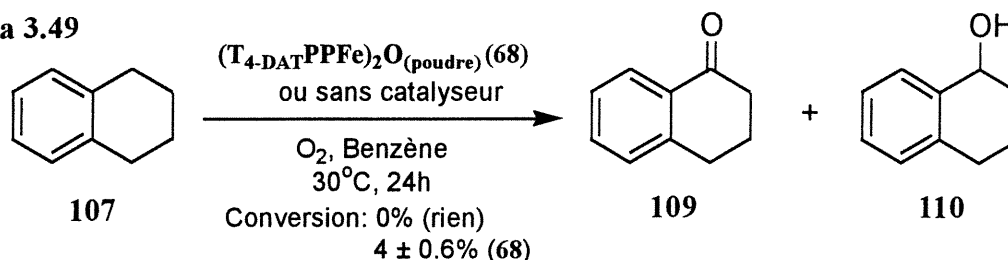
Le dernier composé à étudier est le tétrahydronaphtalène ou tétraline. Les produits obtenus suite à une oxydation par l'air ambiante en présence du chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (**45**) sont la α -tétralone (**109**) et le α -tétralol (**110**, Schéma 3.48). Le

Schéma 3.48



taux de conversion est élevé à 14% et la tétralone est le produit majoritaire dans un rapport de 3:1. La prochaine étape implique l'omission du catalyseur ou l'ajout de la porphyrine **68** à poudreux (Schéma 3.49). Il n'y a aucune trace des deux produits si aucun additif n'est

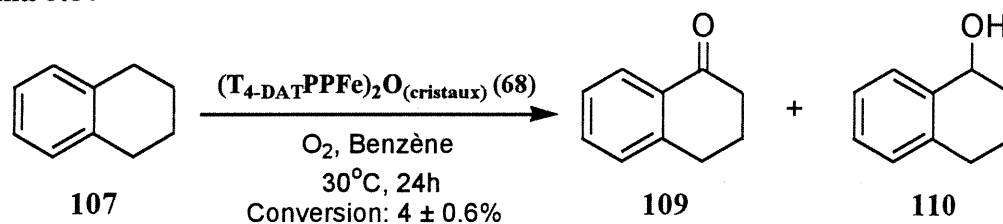
Schéma 3.49



ajouté. Tout comme pour le 2,3-diméthyl-2-butène, il y a formation d'une proportion appréciable des molécules **109** et **110** lors de l'emploi du catalyseur porphyrinique poudreux alors qu'elle ne marche pas sans catalyseur. Il ne s'agit pas d'une erreur expérimentale, car nous avons effectué plusieurs essais et ceux-ci sont tous concordants.

Une explication logique pour ce phénomène serait une réaction se produisant à la surface du solide, mais il n'est pas évident d'expliquer pourquoi nous n'aurions pas remarqué une observation similaire dans toutes nos expériences. Ce n'est pas une solubilisation du catalyseur dans le mélange réactionnel: la porphyrine n'est pas soluble dans le benzène ou le tétraline. Aussi, une réactivité identique se produit par l'utilisation du catalyseur cristallin (Schéma 3.50) donnant plus de poids à l'hypothèse d'une réaction de surface.

Schéma 3.50



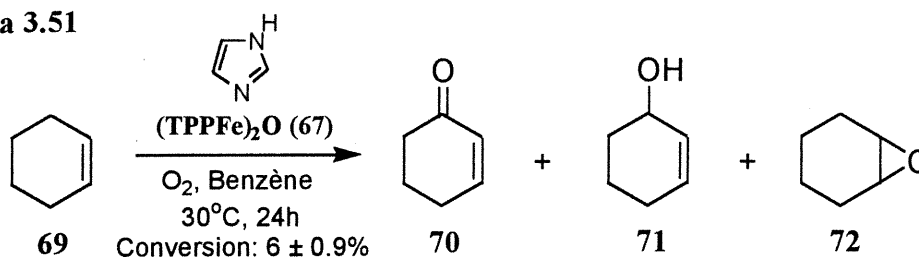
Nous voyons que la réaction d'oxydation d'alcènes avec la porphyrine 68 dans son état cristallin comme catalyseur ne fonctionne que sur un petit éventail de réactifs: en général, seulement ceux possédant la taille et la géométrie adéquates pour entrer dans les canaux réagissent. Pour éviter ou diminuer l'apport provenant possiblement d'une réaction de surface, nous avons eu l'idée de désactiver les porphyrines se trouvant à l'interface cristal-solution par l'ajout d'une substance se complexant aux atomes de fer. Si ce réactif est trop volumineux pour entrer dans les canaux et interagir avec les atomes de fer présents à l'intérieur du réseau, la catalyse à la surface serait éliminée. Ce genre d'expérience apporterait une preuve supplémentaire pour soutenir nos hypothèses.

3.9.4 Oxydation du cyclohexène en présence d'un inhibiteur

3.9.4.1 Oxydation du cyclohexène en présence d'imidazole

L'imidazole constitue un choix sensé comme ligand potentiellement inhibiteur. Bien que de par sa petite taille il n'ait aucune difficulté à pénétrer dans le réseau tectonique, nous voulions seulement regarder son influence dans une réaction de contrôle. À cette fin, nous avons tenté d'oxyder le cyclohexène en présence de la porphyrine de fer μ -oxo dimère 67 qui a été pré-complexée par une quantité plus que stœchiométrique d'imidazole (Schéma 3.51). Il y a une diminution quant au rendement de la réaction. À peu près deux fois moins de produits sont formés, ce qui n'est pas suffisant pour tenter cette expérience avec des

Schéma 3.51



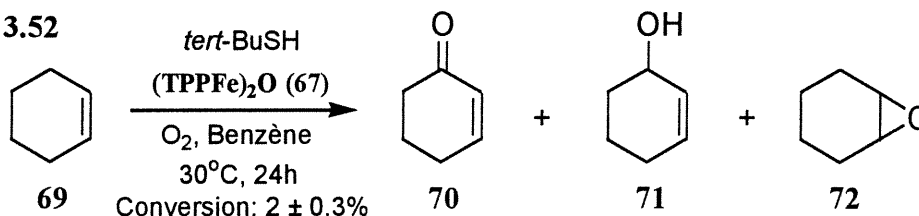
cristaux de la porphyrine **68**. Aussi, le rapport entre la cétone et l'alcool est le même que sans imidazole (environ 3:1). Le peu de solubilité de l'imidazole dans le benzène et le cyclohexène pourrait expliquer la faible atténuation observée.

Le groupe de Paulson avait également remarqué que lorsqu'une base comme l'imidazole occupe la position vacante du complexe octaédrique, la réaction d'oxydation est retardée et non arrêtée⁶⁰. Nous avons donc changé le type d'agent complexant pour obtenir une plus grande atténuation du signal correspondant aux produits oxygénés. En particulier, nous avons opté de poursuivre nos expériences d'inhibition avec les mercaptans.

3.9.4.2 Oxydation du cyclohexène en présence de *tert*-butylthiol

Les thiols ont un pouvoir complexant supérieur aux alcools; il devrait alors résulter en une importante diminution de la réactivité du catalyseur porphyrinique. Ils sont aussi de parfaits candidats pour capter les radicaux qui représentent un des intermédiaires dans l'oxydation, mais il est important qu'il n'y ait pas trop de réactions secondaires qui nuirait à notre analyse. Nous avons commencé par un empoisonnement au *tert*-butylthiol, mélangé au μ -oxo dimère de la tétraphénylporphyrine de fer (**67**) avant d'ajouter le cyclohexène (Schéma 3.52). Contrairement au test précédent, il y a une très forte réduction de l'intensité

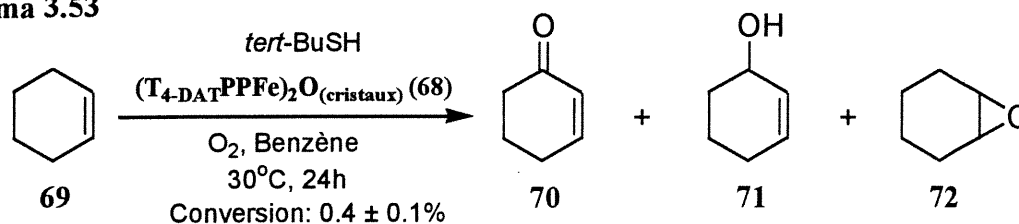
Schéma 3.52



des pics assignés aux produits (à peu près 7 fois moins).

Ayant trouvé un agent inhibant l'oxydation du cyclohexène, nous l'avons ajouté à la porphyrine **68** cristalline en souhaitant que seule les porphyrines de surface interagissent et que l'oxydation puisse quand même se produire à l'intérieur (Schéma 3.53). Il y a une

Schéma 3.53

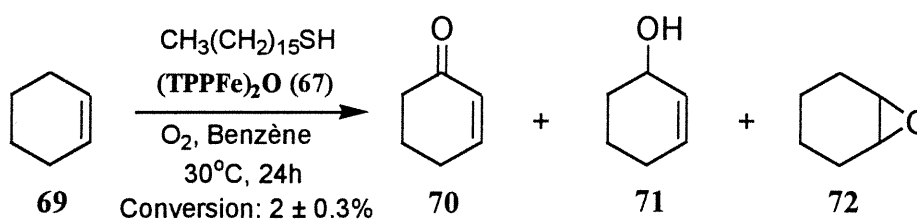


inhibition presque complète de la réaction, signifiant que la taille et la géométrie de ce thiol lui permettent de se promener allègrement dans le réseau à la recherche d'une proie. Néanmoins, nous sommes sur la bonne piste et il ne suffit plus que de trouver le bon candidat susceptible de contrer la réaction en milieu homogène tout en restant à l'extérieur du système tectonique.

3.9.4.3 Oxydation du cyclohexène en présence de l'hexadécylthiol

L'intérieur des canaux étant très polaire à cause des nombreux groupements diaminotriazine s'y trouvant, les substances non-polaires ne devraient pas y trouver un grand intérêt. Si nous ajoutions au mélange un thiol possédant une longue chaîne aliphatique, il est fort possible que cette molécule ne puisse pénétrer dans le système. Dans une réaction test, l'hexadécylthiol a été ajouté au μ -oxo dimère de fer **67** pour voir si ce mercaptan est aussi efficace que le *tert*-butylthiol (Schéma 3.54). Effectivement, nous

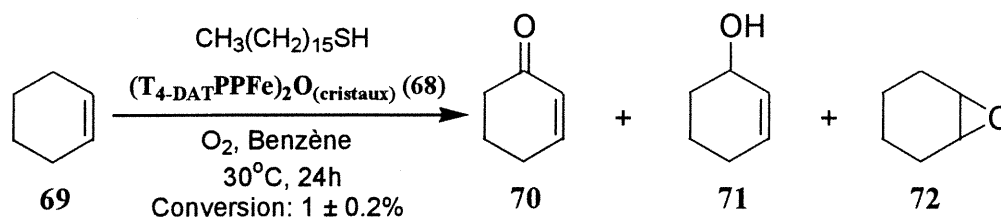
Schéma 3.54



rencontrons des caractéristiques similaires entre les deux essais dont une très forte diminution de la quantité de produits formés (7 fois moins que sans mercaptan). Il ne reste qu'à vérifier si la géométrie de cet inhibiteur l'empêche d'aller à la rencontre des molécules se trouvant dans le cristal en l'additionnant aux cristaux de la porphyrine de fer **68** (Schéma

3.55). Il y a atténuation des pics des produits oxygénés mais moins qu'avec le *tert*-

Schéma 3.55



butylthiol.

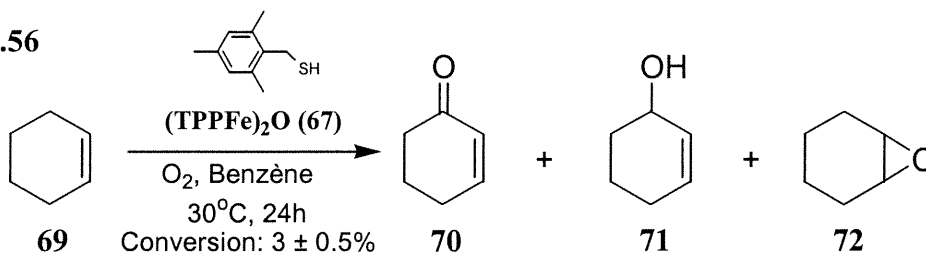
Il est étrange de remarquer que la présence d'une longue chaîne alkyle sur le thiol ne semble pas l'empêcher d'entrer dans le réseau par les canaux. Pourtant, l'intérieur du système est polaire, ce qui ne favorise pas l'intrusion de molécules de faible polarité. Si l'inhibition ne se fait pas à l'intérieur du réseau, ce thiol doit se coller à la surface des canaux. Leur très grand nombre, comparativement à la quantité de catalyseur ajouté, ferait en sorte d'obstruer les canaux. De la sorte, le cyclohexène ne serait plus en mesure d'interagir avec les atomes de fer à l'intérieur du système. Si cet hypothèse est juste, tous les thiols devraient inhiber la réaction en autant que la fonction SH ne soit pas trop encombrée.

Avant de conclure trop rapidement, il est préférable d'effectuer de nombreux tests d'inhibition afin de voir d'où provient la baisse de réactivité de l'oxydation du cyclohexène lors de l'ajout des thiols et pour s'assurer que nos observations ne proviennent pas d'erreurs de manipulations.

3.9.4.4 Oxydation du cyclohexène en présence de 2,4,6-triméthylbenzylthiol

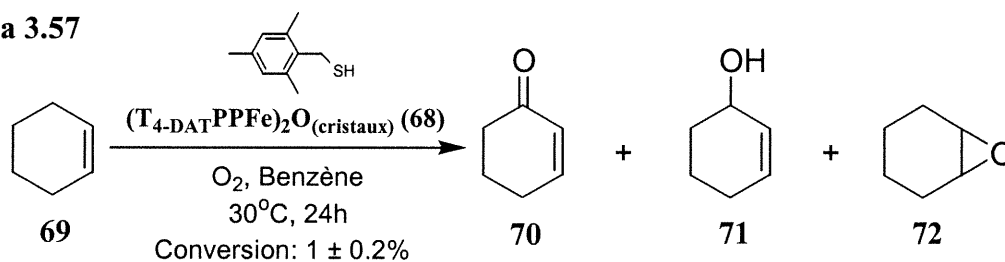
Au lieu de greffer une longue chaîne aliphatique sur un thiol afin de solutionner le problème de taille et de géométrie observé dans le cas du *tert*-butylmercaptan, nous avons opté pour une molécule avec un groupement plus volumineux pour remplacer le *tert*-butyle. La réaction d'oxydation a été effectuée après ajout de quelques milligrammes de 2,4,6-triméthylbenzylthiol, tout d'abord avec la porphyrine de fer soluble dans le solvant réactionnel pour vérifier son efficacité (Schéma 3.56). Comme les deux thiols utilisés dans les sections antérieures, il y a une importante diminution du rendement de la réaction suite à

Schéma 3.56



l'addition d'une petite quantité de ce réactif (4 fois moins de produits). Il ne reste qu'à voir si la taille et la géométrie de cet inhibiteur l'empêchent de s'infiltrer dans le réseau cristallin lors de son addition à la porphyrine **68** pour l'oxydation du cyclohexène (Schéma 3.57). Curieusement, la réaction ne fonctionne pratiquement plus par ajout de ce thiol. La

Schéma 3.57

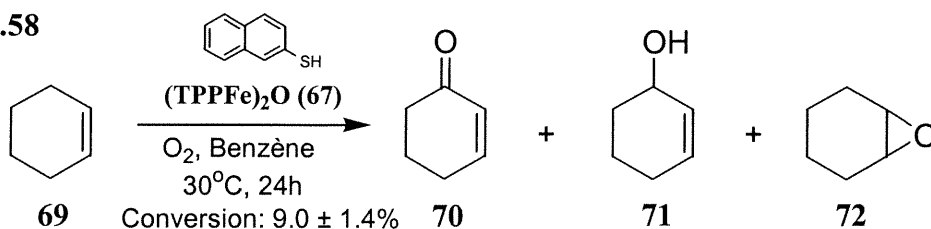


géométrie plane du cycle aromatique permet peut-être à cet additif d'entrer dans les canaux même en présence des trois groupements méthyles, ce qui ne semble pas être le cas pour les composés cycliques dépourvus d'aromaticité tel que le 1-méthylcyclohexène. L'autre possibilité serait que ce thiol obstrue l'ouverture des canaux à la surface du cristal empêchant le cyclohexène d'entrer ou de sortir du réseau.

3.9.4.5 Oxydation du cyclohexène en présence de 2-naphtaléthiol

Notre dernier thiol étudié en est un qui est légèrement différent des autres dans le sens où la fonction SH est directement greffée sur un cycle aromatique au lieu d'avoir un espaceur méthylène. Le but est tout simplement de tenter de découvrir un substrat encore plus performant. Le 2-naphtaléthiol, qui possède un groupement aromatique imposant, ne devrait pas s'insérer facilement dans la structure cristalline de la porphyrine **68**. Comme toujours, avant d'aller plus loin, il est bon d'effectuer une réaction test avec le μ -oxo dimère de la tétraphénylporphyrine de fer (**67**) dans les conditions usuelles (Schéma 3.58).

Schéma 3.58

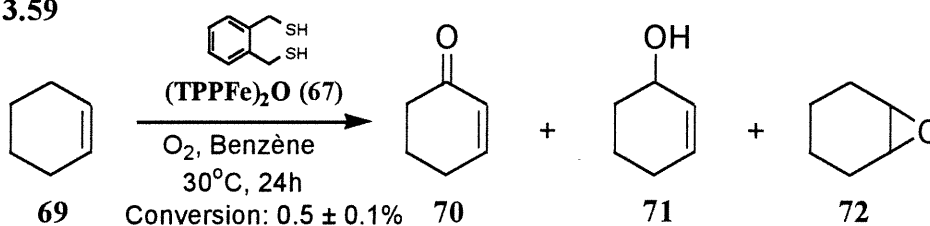


Il n'y qu'une faible réduction de la quantité de produits formés par l'ajout de ce substrat dans l'oxydation du cyclohexène. Ce thiol n'est que très peu soluble dans le mélange réactionnel mais il se pourrait aussi qu'il soit moins efficace à cause de la délocalisation des doublets d'électrons de l'atome de soufre vers le cycle naphthalène, diminuant sa capacité à interagir avec les divers intermédiaires dans le milieu.

3.9.4.6 Oxydation du cyclohexène en présence du 1,2-benzènediméthane-thiol

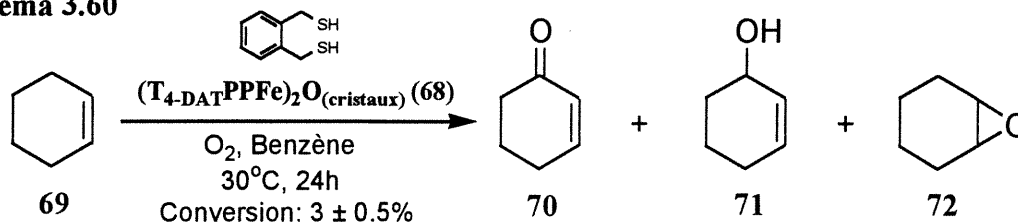
Voyant que les thiols atténuent substantiellement la réactivité des alcènes à une réaction d'oxydation catalysée par les μ -oxo dimères de fer porphyrinique, nous avons voulu augmenter ce pouvoir inhibiteur en ajoutant un dithiol au mélange réactionnel. La première espèce étudiée a été le 1,2-benzènediméthanthiol. En suivant le protocole établi dans les réactions précédentes, nous avons pré-mélangé le dithiol avec la porphyrine de fer **67** pour ensuite ajouter le cyclohexène (Schéma 3.59). Il n'y a maintenant pratiquement

Schéma 3.59



plus formation des produits d'oxydation en présence de ce dithiol. Ces inhibiteurs semblent être plus puissants que les simples thiols pour ce type de réaction. La même expérience effectuée avec le catalyseur **68** dans sa forme cristalline ne donne pas un résultat similaire (Schéma 3.60). Contrairement aux thiols, le 1,2-benzènediméthanthiol n'atténue que dans

Schéma 3.60



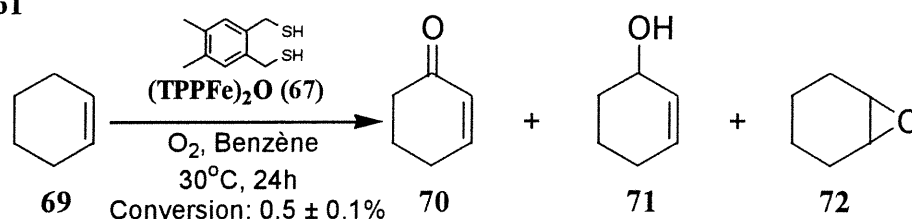
une proportion de 25% (conversion de 3% vs 4% sans inhibiteur) l'oxydation du cyclohexène. Il est étrange de remarquer que cette espèce atténue moins l'oxydation que le

triméthylbenzylmercaptan qui est plus volumineux. Le mécanisme d'action des deux molécules doit être différent pour expliquer cette observation.

3.9.4.7 Oxydation du cyclohexène en présence du durène- α_1, α_2 -dithiol

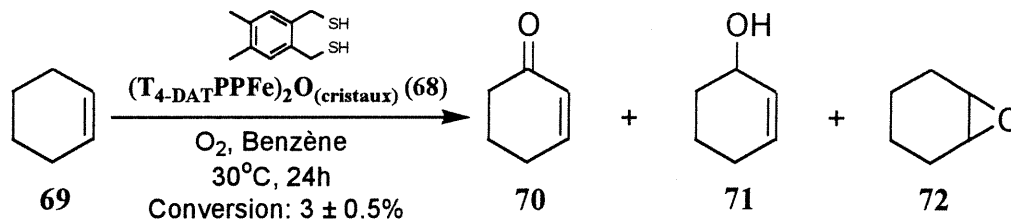
Le test précédent apportant plus d'interrogations que de solutions, nous avons vérifié que ce dernier était représentatif de l'activité en général des dithiols sur cette réaction d'oxydation du cyclohexène. Si tel est le cas, l'ajout de substituants sur le cycle aromatique du dithiol utilisé ne devrait pas avoir de répercussions sur les résultats observés. L'espèce inhibitrice a été substituée par le durène- α_1, α_2 -dithiol, qui comporte deux groupements méthyles sur le noyau aromatique tout en conservant la substitution 1,2 des méthane-thiols. Dans la réaction avec le μ -oxo dimère de fer de la tétraphénylporphyrine (Schéma 3.61), le résultat est identique: très bas taux de conversion du cyclohexène en

Schéma 3.61



produits d'oxydation. L'analogie peut se faire avec la réaction effectuée en présence de la porphyrine **68** dans son état cristallin (Schéma 3.62) où le taux de conversion est de l'ordre

Schéma 3.62

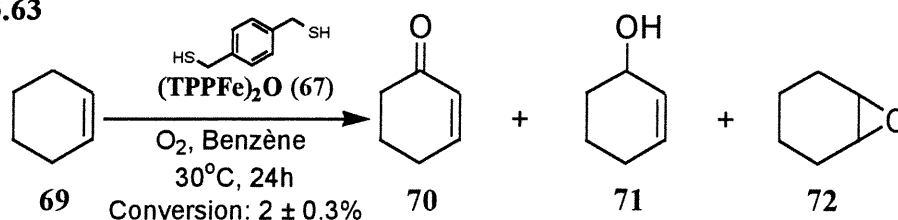


de 3%, ce qui est identique au résultat obtenu avec le 1,2-benzènediméthanethiol. Ce test confirme les observations de l'expérience précédente et indique que ce type de dithiol comportant un espaceur de quatre atomes de carbone entre les fonctions SH exerce une plus grande influence sur la réaction effectuée en milieu homogène que celle en milieu hétérogène.

3.9.4.8 Oxydation du cyclohexène en présence du 1,4-benzènediméthane-dithiol

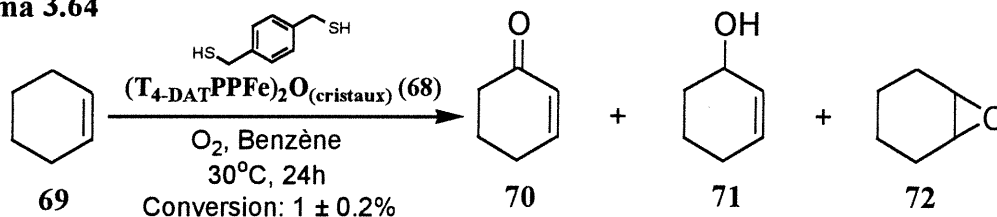
Pour apporter un élément de réponse aux questions provoquées par les derniers résultats, nous avons décidé de regarder l'influence de l'espaceur séparant les deux thiols sur l'atténuation de la réaction. Le 1,4-benzènediméthanedithiol possède six atomes de carbones séparant les deux SH tout en conservant les mêmes éléments structuraux que les deux autres dithiols. Le comportement de cet inhibiteur est complètement différent de ces prédécesseurs dans la réaction d'oxydation employant la porphyrine **67** (Schéma 3.63). Le

Schéma 3.63



taux de conversion est nettement supérieur avec ce dithiol; il a un comportement rappelant celui des thiols. Dans le cas de la réaction catalysée par la porphyrine cristalline **68** (Schéma 3.64), la comparaison s'applique dans le sens où le taux de conversion se

Schéma 3.64



distingue des autres dithiols et est similaire aux thiols. Il y a donc un effet diamétralement opposé sur la réactivité des dithiols en fonction de l'espaceur séparant les deux fonctions SH.

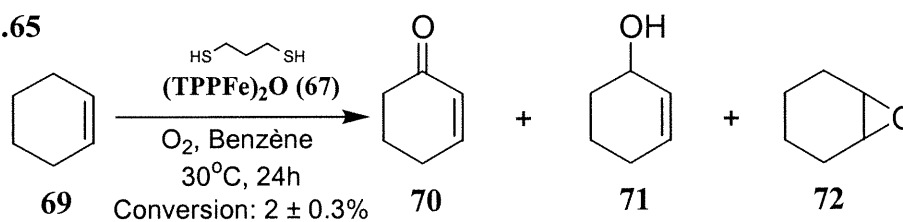
3.9.4.9 Oxydation du cyclohexène en présence du 1,3-propanedithiol

Les dithiols ayant un espaceur contenant quatre atomes de carbone atténuent fortement la réaction d'oxydation du cyclohexène avec le catalyseur homogène **67** mais sont presque inactifs avec le catalyseur hétérogène **68**. Est-ce que la taille du 1,2-benzènediméthanedithiol serait trop grande pour lui permettre d'entrer dans les canaux du

réseau généré par la cristallisation de la porphyrine **68**, expliquant son manque de réactivité? Qu'arriverait-il avec un petit dithiol sur le taux de conversion du cyclohexène?

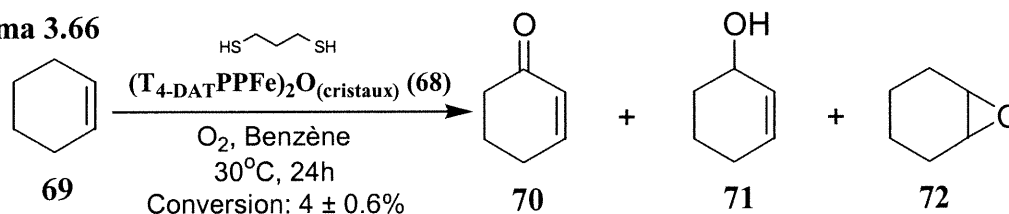
Pour répondre à ces questions, nous avons utilisé le 1,3-propanedithiol, qui devrait être en mesure de pénétrer dans le système cristallin de la molécule **68**. Avant d'en arriver à cette expérience, nous avons vérifié l'efficacité de cet inhibiteur dans la réaction catalysée par le μ -oxo dimère de fer de la tétraphénylporphyrine (**67**, Schéma 3.65). Le taux de

Schéma 3.65



conversion est de 2%, un pourcentage élevé compte tenu des observations faites sur les benzènediméthanethiols. Dans la réaction catalysée par la porphyrine **68** (Schéma 3.66), le

Schéma 3.66

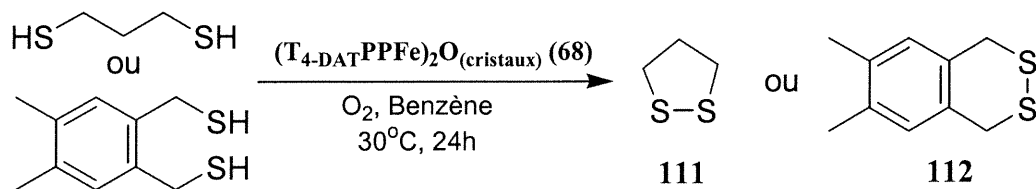


propanedithiol n'a aucun effet sur l'oxydation du cyclohexène: le taux de conversion est identique avec que sans l'inhibiteur (4%).

Il est difficile d'expliquer les observations effectuées dans les réactions impliquant les dithiols. Une explication possible serait que l'inhibiteur ne soit pas le dithiol mais plutôt une espèce cyclique provenant de la réaction entre les deux fonctions SH. Le groupe de Whitesides a fait des études sur ce sujet et ils ont remarqué que lorsque qu'oxydés, le 1,2-benzènediméthanethiol (et ses dérivés) et le 1,3-propanedithiol forment un monomère cyclique alors que le 1,4-benzènediméthanethiol peut s'associer pour former une longue chaîne polymérique⁶⁵. Cette hypothèse permettrait d'apporter des éclaircissements sur la différence de réactivité entre les deux types de benzènediméthanethiol mais est inconcevable pour le 1,3-propanedithiol. Une forme cyclique à cinq atomes lourds (carbone et soufre) devrait pouvoir entrer dans les canaux et interagir avec les porphyrines. Pour vérifier si le catalyseur cristallin **68** peut effectuer une oxydation aérobie des dithiols, nous

avons tenté la réaction en suivant la même procédure mais en omettant l'alcène (Schéma 3.67). L'analyse par RMN ^1H montre que les deux dithiols reste presque exclusivement

Schéma 3.67



sous leur forme non-oxydée, reléguant aux oubliettes la présomption d'une cyclisation oxydative. Tout ce qui nous ait possible d'affirmer est qu'il y a une plus forte influence des dithiols (sauf dans le cas du 1,4-benzènediméthanethiol) sur la réaction effectuée avec le μ -oxo dimère de fer de la tétraphénylporphyrine (67) qu'avec les cristaux du μ -oxo dimère de fer de la porphyrine possédant des unités diaminotriazine (68).

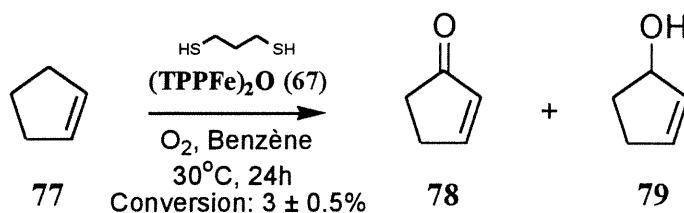
3.9.5 Oxydation d'alcènes autre que le cyclohexène en présence du 1,3-propanedithiol

3.9.5.1 Oxydation du cyclopentène

Nous avons vu que le 1,3-propanedithiol exerce un bon pouvoir d'inhibition sur l'oxydation du cyclohexène catalysée par une porphyrine soluble dans le mélange réactionnel mais est inactif lors de l'emploi d'un catalyseur hétérogène. Il reste maintenant à vérifier l'effet de l'ajout de ce composé dans l'oxydation de d'autres alcènes. Nous avons choisi ce dithiol pour cette étude et non un des deux 1,2-benzènediméthanethiol en raison de son coût et de sa facilité à manipuler et analyser par CG ayant une basse température d'ébullition par rapport aux deux autres.

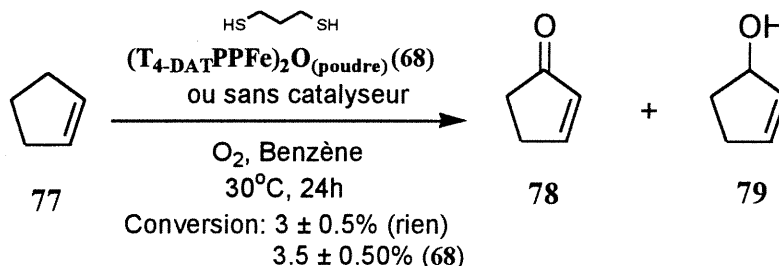
Le cyclopentène mérite d'être analysé davantage dans une étude d'inhibition, parce que celui-ci s'oxyde facilement dans les conditions réactionnelles en absence de catalyseur. De par l'ajout d'un inhibiteur, nous pourrions peut-être discerner un peu mieux l'apport du catalyseur quant à la formation des produits d'oxydation. La réaction a d'abord été effectuée avec le μ -oxo dimère de fer de la tétraphénylporphyrine (67, Schéma 3.68). Le taux de conversion est beaucoup moindre qu'en absence d'agent inhibiteur (3% contre 13%

Schéma 3.68



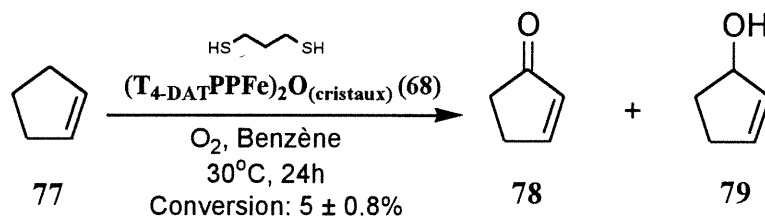
sans). Dans le cas de la réaction sans catalyseur ou avec la porphyrine **68** dans son état poudreux (Schéma 3.69), le résultat est sensiblement le même que nous avons obtenu lors

Schéma 3.69



de nos essais sans dithiol: il n'y a pas eu d'effet notable sur le taux de conversion. Pour ce qui est de la réaction avec la porphyrine **68** dans son état cristallin (Schéma 3.70), là aussi

Schéma 3.70



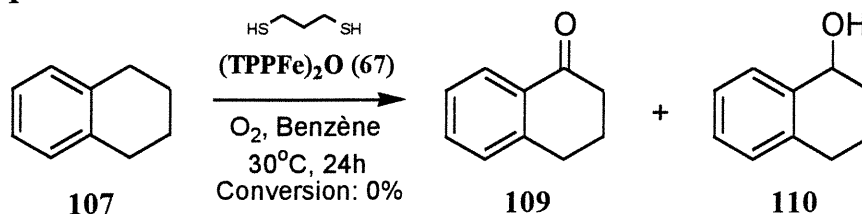
l'influence du dithiol n'a eu aucune répercussion sur la quantité de cyclopentène convertie en produits d'oxydation. L'oxydation du cyclopentène (et autres alcènes sensibles à l'air), ne nécessitant pas la présence d'une porphyrine de fer, ne peut être inhibée par un dithiol.

3.9.5.2 Oxydation du dihydronaphtalène

Un examen de l'inhibition de l'oxydation du dihydronaphtalène est intéressant. Ce substrat constitue le seul exemple où il y a oxydation du substrat en présence de la porphyrine **68** à l'état de poudre mais ne fonctionne absolument pas sans catalyseur (conversion de 0%). L'hypothèse avancée était qu'il y avait réaction à la surface du solide. Cette hypothèse expliquait également la réactivité des cristaux du catalyseur malgré la grosseur du substrat. Si le 1,3-propanedithiol ne peut entrer, pour une raison encore inconnue, dans les canaux du réseau cristallin, il pourrait toutefois inhiber une réaction de surface.

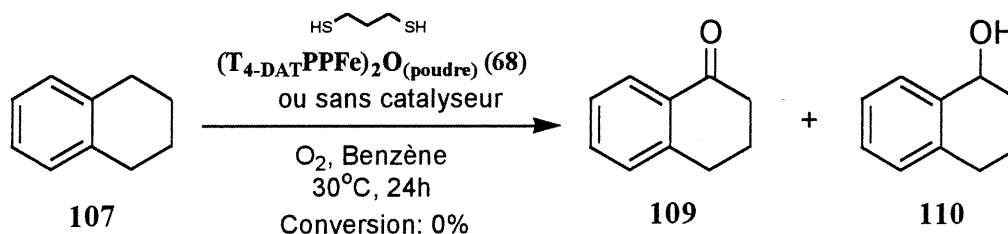
L'oxydation du dihydronaphtalène (**107**) avec la porphyrine **67** après ajout du 1,3-propanedithiol n'a pas lieu (Schéma 3.71), comme nous y attendions. Pour ce qui est du test

Schéma 3.71



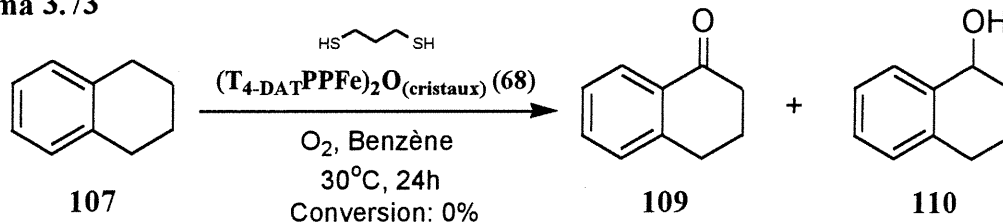
avec la porphyrine **68** en poudre ou sans catalyseur (Schéma 3.72), le taux de conversion

Schéma 3.72



est nul. Il en est de même lorsque le catalyseur en présence est la porphyrine **68** sous sa forme cristalline (Schéma 3.73). Ces résultats tendent à confirmer que l'oxydation de cet

Schéma 3.73



alcène se produit à la surface du catalyseur **68** soit lorsqu'il est en poudre ou en cristaux.

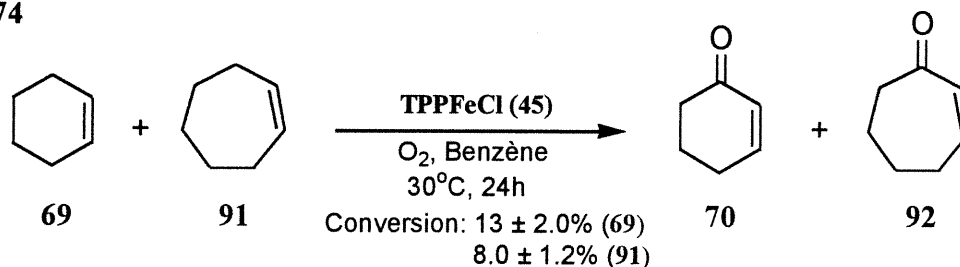
3.9.6 Oxydation d'un mélange de cyclohexène et d'un second alcène

3.9.6.1 Oxydation du cyclohexène en présence de cycloheptène

Pour terminer notre analyse de l'oxydation des alcènes catalysée par les porphyrines de fer, nous allons regarder ce qu'il se passe en ajoutant au cyclohexène un alcène qui ne s'oxyde pas avec la porphyrine **68** dans son état cristallin. Nous devrions observer qu'il y a réaction avec le cyclohexène mais non avec l'autre alcène. Malgré la très faible différence de taille entre le cyclohexène et le cycloheptène, le dernier ne semble pas réagir dans les conditions normales employées. Nous avons donc opté pour le cycloheptène comme co-

substrat initial dans cette oxydation conjointe. Toujours en prenant bien soin de purifier les deux alcènes afin d'éviter la présence de produits oxygénés, nous avons tenté la réaction par addition d'une quantité donnée des deux réactifs dans une solution de benzène contenant le chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (45) pour le test de contrôle afin de vérifier s'il n'y a pas incompatibilité entre les deux substrats (Schéma 3.74). Tout comme

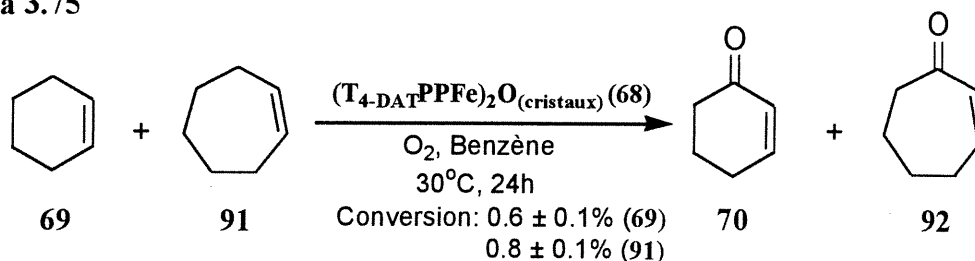
Schéma 3.74



les essais effectués individuellement, la réaction d'oxydation d'un mélange du cyclohexène et du cycloheptène fonctionne très bien pour les deux alcènes. Nous observons des taux de conversion qui sont similaires à ceux des substrats oxydés individuellement, les cétones étant produites majoritairement à 75% dans chacun des cas.

Voyant qu'il n'y avait pas d'obstacles pour poursuivre cette expérience, nous avons substitué le catalyseur homogène par la porphyrine cristalline 68 (Schéma 3.75).

Schéma 3.75



Curieusement, ce que nous avons observé n'est pas ce à quoi nous nous attendions. L'oxydation du cyclohexène fonctionne bien avec des cristaux de la porphyrine 68 mais lorsque nous ajoutons le cycloheptène, l'oxydation ne fonctionne pratiquement plus. Également, il y a une très légère augmentation de la quantité de cyclohepténone de formé comparativement à ce qui a été décrit au Schéma 3.28. Il ne s'agit pas d'erreurs de manipulation parce que de nombreux essais donnent toujours les mêmes résultats.

Pour expliquer l'absence de réactivité avec le cyclohexène dans cette expérience, nous pourrions avancer deux suppositions qui impliquent l'obstruction des canaux donnant

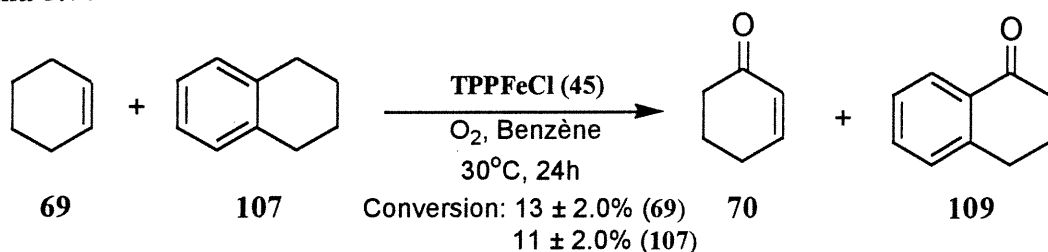
accès aux atomes de fer contenus dans le réseau tectonique. Soit le cycloheptène bouche l'ouverture de ces canaux en se coinçant à l'entrée, ce qui empêcherait le cyclohexène ou l'oxygène d'interagir avec les porphyrines, soit le cycloheptène réussit péniblement à voyager dans le réseau mais les produits d'oxydation ne pourraient sortir par les canaux, qui sont obstrués par les produits d'oxydation. Les deux hypothèses expliquent la très faible réactivité du cyclohexène lors d'une compétition entre les substrats tout en justifiant l'inactivité du catalyseur dans l'oxydation du cycloheptène. Malheureusement, nous ne pouvons expliquer pourquoi il y a plus de cyclohepténone lors de l'ajout de cyclohexène que sans.

Une expérience idéale pour mieux décrire ce qui se passe vraiment dans cette réaction serait de regarder s'il y a échange entre le benzène et le cycloheptène en échangeant les eaux mères de cristallisation par cet alcène comme présentée au Tableau 3.1, permettant de voir si elle entre dans les canaux ou reste à la surface du cristal. Malheureusement, de par le caractère paramagnétique de la porphyrine de fer, nous ne pouvons faire une analyse par RMN ^1H qui est la technique de prédilection à utiliser. Il est également impossible d'effectuer une analyse par diffraction des rayons-X: les molécules de solvant introduites par ces échanges sont trop désordonnées pour pouvoir les apercevoir correctement et d'autant plus qu'après la substitution du solvant de cristallisation par d'autres solvants, les plus gros cristaux se décomposent rapidement et ceux restants sont d'une taille insuffisante à une analyse par diffraction des rayons-X. Il faut plutôt regarder si cette observation est unique au cycloheptène.

3.9.6.2 Oxydation du cyclohexène en présence de tétrahydronaphtalène

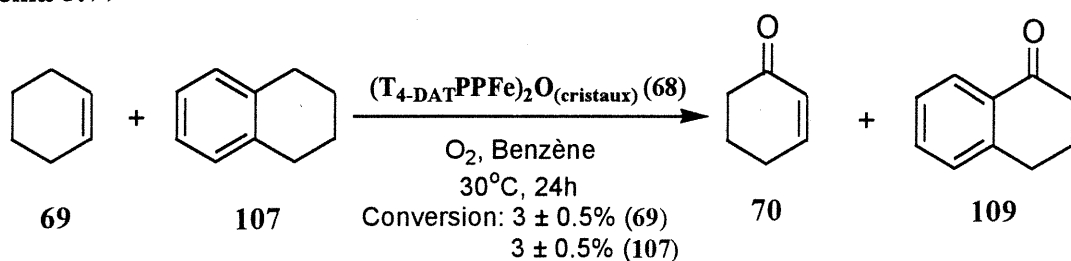
Plus par curiosité, nous eûmes l'idée de faire réagir le cyclohexène avec le tétrahydronaphtalène bien que ce dernier s'oxyde avec la porphyrine **68** dans son état poudreux. Nous voulions savoir s'il y a compétition entre une oxydation de surface et celle se produisant à l'intérieur des canaux. Bien sûr, en premier lieu, il est bon de s'assurer d'une pleine coopération entre les deux molécules par une réaction de contrôle en présence de chlorure de fer de la tétraphénylporphyrine (**45**, Schéma 3.76). Il n'y a rien de particulier à signaler pour ce test: les deux substrats produisent une quantité très appréciable de leur

Schéma 3.76



cétone correspondante. Qu'arrive-t-il lorsque cette réaction est catalysée par la porphyrine μ -oxo dimérique **68** sous sa forme cristalline (Schéma 3.77)? L'oxydation fonctionnant très

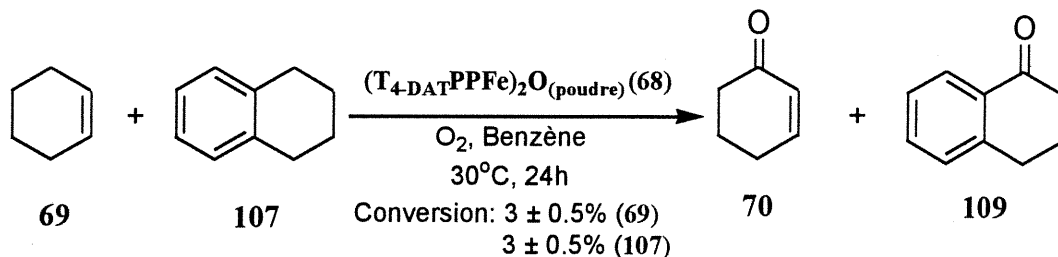
Schéma 3.77



bien avec le cyclohexène seule et bien avec le tétraline, il ne faut pas se surprendre que nous observions la formation d'une petite quantité des divers produits oxygénés. L'un et l'autre n'interfèrent pas dans l'oxydation mutuelle des deux substrats contrairement au test effectué avec le cycloheptène.

Nous avons répété cette réaction d'oxydation avec la porphyrine **68** dans son état poudreux (Schéma 3.78). L'oxydation du tétrahydronaphtalène avec ce catalyseur

Schéma 3.78

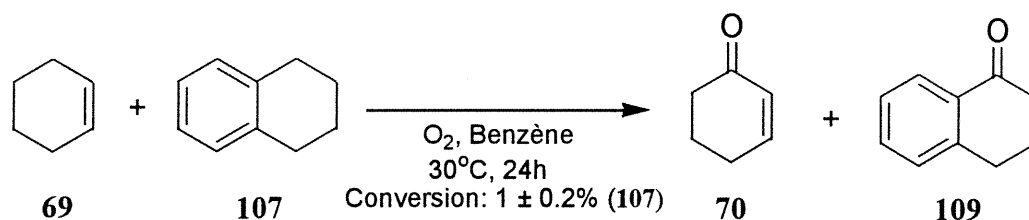


fonctionne passablement bien dans les conditions normales et la même observation est faite pour cette expérience. Ce qui est hautement surprenant est que nous voyons une forte quantité de cyclohexénone produite alors que la réaction ne fonctionne presque pas lorsque le cyclohexène est le seul substrat. Cette oxydation semble suivre un processus radicalaire,

donc une possibilité serait une réaction des radicaux dérivés du tétrahydronaphtalène avec le cyclohexène, pour former d'autres radicaux dérivés du cyclohexène qui réagiraient ensuite avec l'oxygène. Ceci expliquerait également que nous observons une légère augmentation de la quantité d'oxydation du cycloheptène en présence de cyclohexène.

Afin d'être certain de cette déduction, nous avons suivi le chemin inverse. Ayant déjà fait mention que le cyclohexène doit être purifié après un certain temps pour enlever des traces de produits d'oxydation, nous avons eu l'idée d'utiliser un échantillon de cyclohexène contaminé et d'effectuer la réaction avec le tétrahydronaphtalène sans catalyseur (Schéma 3.79). En accord avec notre hypothèse, nous observons la formation

Schéma 3.79



d'une petite quantité de tétralone alors que la réaction ne fonctionne pas du tout lorsque le tétraline est la seule substance oxydée.

3.9.7 Mécanisme de l'oxydation du cyclohexène et autres alcènes

Nous avons maintenant suffisamment d'informations pour proposer un mécanisme sur la réaction d'oxydation de ces divers alcènes en présence d'un catalyseur porphyrinique μ -oxo dimérique de fer. En fait, le mécanisme d'oxydation par des porphyrines de fer monomérique et dimérique a déjà fait l'étude de nombreuses publications, donc nous allons seulement résumer les grandes lignes directrices.

Le groupe de Traylor a effectué l'hydroxylation de groupements aliphatiques catalysée par des porphyrines de fer (III) et un mécanisme a été proposé pour cette réaction (Figure 3.12)⁶⁶. Si l'espèce radicalaire peut survivre assez longtemps dans le milieu, il est alors possible de penser qu'elle pourrait effectuer un transfert de radicaux avec une autre molécule et que celle-ci devienne alors la substance qui subira l'oxydation. Bien que ce mécanisme soit en vigueur pour une porphyrine monomérique, il existe un exemple d'un

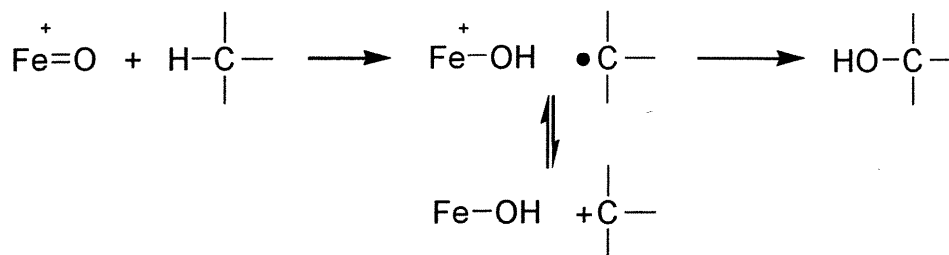


Figure 3.12: Mécanisme d'une hydroxylation aliphatique par une porphyrine de fer (III).

complexe de valence mixte Fe (V)-O-Fe (III) obtenu par oxydation à l'air du μ -oxo dimère de la tétraphénylporphyrine de fer (**67**)⁶⁷, pouvant supposer que cette voie peut être appliquée aux porphyrines dimériques également.

Nos réactifs sont des alcènes et nous pourrions prétendre qu'un des intermédiaires communs serait l'époxide provenant de l'addition de l'oxygène sur la double liaison. Toutefois, cette hypothèse est écartée. En effet, il y a un consensus que les espèces $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ sont incapables d'époxyder des oléfines⁶⁸.

Donc, en suivant ces propositions et ceux de Weber sur l'oxygénation photocatalytique d'alcènes cycliques avec la porphyrine **67** et l'oxygène moléculaire⁶⁹, nous pouvons décrire approximativement ce qui se passe dans nos expériences. Suite à l'oxydation par l'air de la porphyrine de fer pour former l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, il y a abstraction d'un hydrogène allylique sur le substrat pour former l'intermédiaire radicalaire et l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$. Ensuite, le radical allylique s'oxyde par recombinaison avec le groupement hydroxyle sur l'atome de fer de la porphyrine pour donner les trois produits d'oxydation (Figure 3.13).

Pour expliquer l'influence de la présence d'un thiol (ou dithiol) en solution sur la réactivité du catalyseur, pouvons avancer deux hypothèses. Possiblement, il y a complexation de l'inhibiteur sur les atomes de fer, empêchant leur oxydation par l'oxygène moléculaire. L'autre possibilité envisageable serait la destruction de l'espèce radicalaire par l'additif dès sa formation, ce qui est observé par Paulson lors de l'ajout de *tert*-butylcatecol⁶⁰. Nous ne pouvons toutefois affirmer avec précision le rôle joué par l'ajout de l'inhibiteur dans le mélange réactionnel.

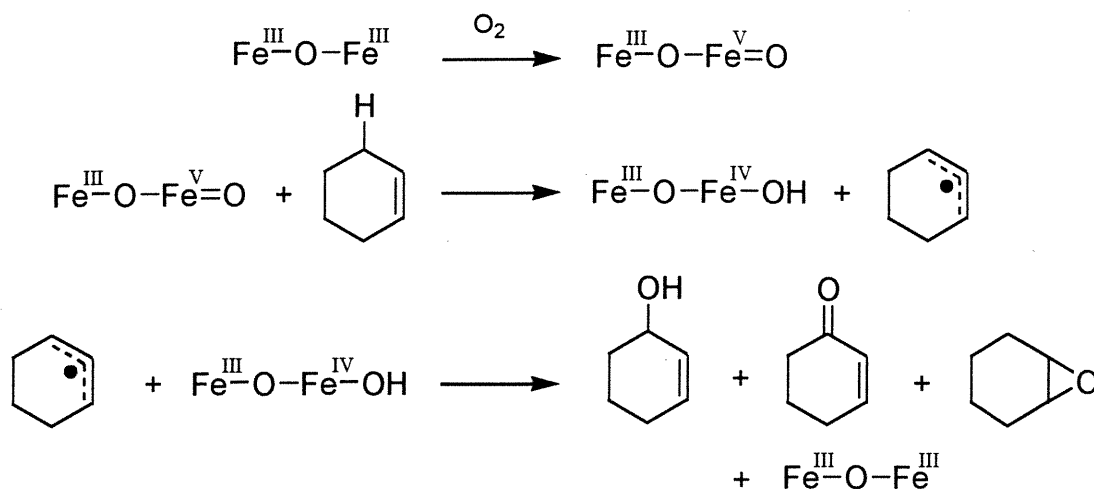


Figure 3.13: Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène catalysée par la porphyrine 68.

Nous sommes conscients qu'il y a de nombreuses expériences nécessaires pour bien élaborer un schéma réactionnel pour cette réaction. Néanmoins, basée sur les divers précédents présentés, la Figure 3.13 donne une bonne représentation du processus d'oxydation impliqué. Aussi, il faut tenir compte du réseau cristallin et de ses canaux qui jouent un rôle primordial en effectuant une sélectivité quant au choix des substrats pouvant interagir avec le catalyseur par leur taille et leur géométrie. Également, il y a une certaine proximité entre les porphyrines dimériques que nous ne retrouvons pas lorsque la réaction se fait en solution et qui pourrait avoir un effet important. Malheureusement, il est impossible d'établir avec justesse l'apport de ces derniers points sans une étude plus en profondeur du comportement des cristaux après échange entre le solvant, les réactifs et les produits.

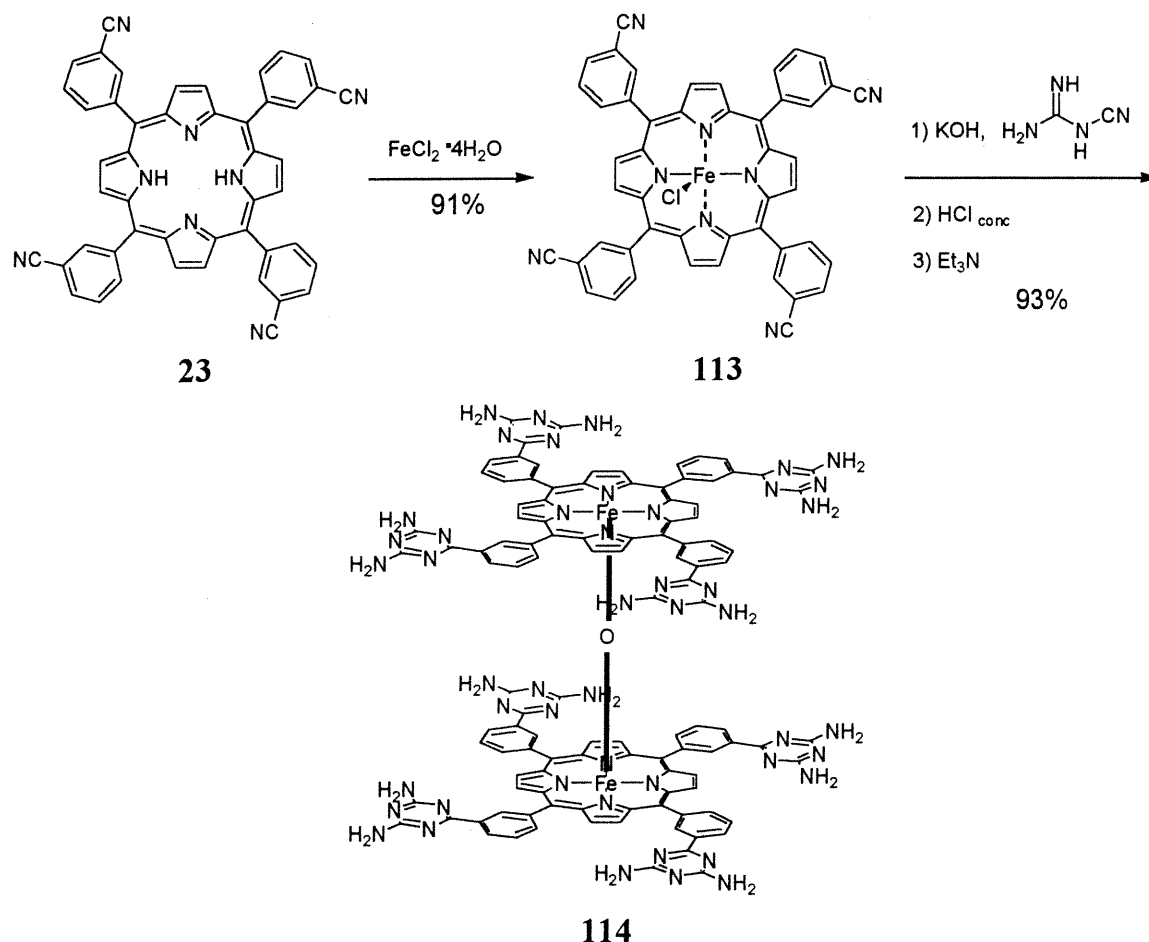
3.10 Synthèse de la porphyrine de fer (III) μ -oxo dimérique avec les triazines substituées en position *mé*ta sur les cycliques phényliques

Malgré les bons résultats obtenus avec la porphyrine 68, il est toujours intéressant de regarder si nous pouvons synthétiser un catalyseur plus efficace, plus sélectif et plus résistant. La méthode de choix consiste à changer la position des unités de reconnaissance sur les groupements aromatiques en méso du cycle porphyrinique. Nous avons vu que ce simple changement avait de lourdes répercussions sur l'autorecognition des unités

diaminotriazine et il s'ensuivait une grande variation quant à la structure cristalline générale du réseau et à la grandeur des canaux accessibles aux substrats.

Suivant tel quel le protocole expérimental de la synthèse de son homologue substitué en *para*, nous avons synthétisé la porphyrine de fer (III) μ -oxo dimérique dont les triazines se retrouvent en positions *mé*ta par formation du complexe de fer sur la tétrakis(3-cyanophényl)porphyrine (**23**) suivie de la condensation des fonctions cyano avec le dicyandiamide en milieu basique. Après quelques lavages à l'acide chlorhydrique et à la triéthylamine, nous obtenons le produit désiré (**114**, Schéma 3.80). Malheureusement,

Schéma 3.80



toutes les tentatives de cristallisation sur cette molécule se sont avérées infructueuses jusqu'à maintenant.

Voyant que nous ne pouvons obtenir aussi aisément des cristaux de cette molécule, nous n'avons pas continué plus loin la synthèse d'autres porphyrines de fer dimériques.

Quelques objectifs auraient été les porphyrines avec un espaceur biphényle, avec deux unités triazine en positions 3 et 5 des groupements phényles et avec un hétéroatome (oxygène ou azote) entre le cycle porphyrine et les groupements aryles.

3.11 Résumé

À l'aide d'une porphyrine de fer, nous avons démontré que nous pouvons catalyser une réaction chimique simple ne nécessitant pas des conditions expérimentales complexes (le Tableau 3.4 résume les réactions d'oxydation d'alcènes effectuées et montre les taux de conversion en fonction du catalyseur μ -oxo dimère de fer porphyrinique ajouté). De par la grandeur des canaux présents traversants le réseau tectonique, il y a une certaine sélectivité quant à la taille et à la géométrie des substrats pouvant réagir. De plus, nous avons apporté plusieurs preuves démontrant que la réaction se produit à l'intérieur d'un réseau organique tridimensionnel poreux suite à un échange entre le solvant de cristallisation et les divers réactifs impliqués. Certaines espèces inhibitrices exercent un plus grand effet dans la réaction utilisant un catalyseur soluble dans le mélange réactionnel que dans celle employant un catalyseur insoluble (le Tableau 3.5 résume ces expériences). Les expériences réalisées l'ont été surtout d'un point de vue qualitatif mais ceux-ci sont convergents vers une conclusion similaire: la stratégie de la tectonique moléculaire peut être utilisée dans le but de construire des réseaux possédants une activité catalytique.

La plus grande partie de nos recherches l'ont été sur des porphyrines parce que c'est avec elles que nous avons réalisé les objectifs fixés au début de ces travaux. Toutefois, il existe une multitude de familles de composés qui peuvent être d'un grand intérêt pour le type de chimie que nous effectuons. Ceux-ci doivent avoir des antécédents dans la littérature d'une utilisation comme catalyseur dans une réaction chimique très peu complexe et ils doivent se synthétiser en quelques étapes seulement avec des unités adhésives dans un nombre suffisant pour garantir l'obtention d'un réseau poreux.

Tableau 3.4: Taux de conversion dans la réaction d'oxydation d'alcènes en fonction du catalyseur porphyrinique utilisé.









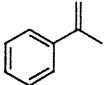
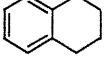
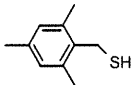
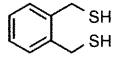
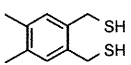
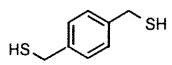
Alcène	Conversion sans catalyseur	Conversion avec TPPFeCl (45)	Conversion avec (T ₄ -DATPPFe) ₂ O (poudre) (68)	Conversion avec (T ₄ -DATPPFe) ₂ O (cristaux) (68)
 69	0%	13 ± 2.0%	0%	4 ± 0.6%
 77	3 ± 0.5%	18 ± 3.0%	3.5 ± 0.50%	5 ± 0.8%
 80	1 ± 0.2%	9.0 ± 1.4%	1.9 ± 0.30 %	3 ± 0.5%
 83	1.5 ± 0.20%	15 ± 2.0%	5 ± 0.8%	7 ± 1%
 91	0.6 ± 0.1%	9.0 ± 1.4%	0.6 ± 0.1%	0.6 ± 0.1%
 94	6 ± 0.9%	14 ± 2.0%	6 ± 0.9%	6.5 ± 1.0%
 98	1 ± 0.2%	7 ± 1%	1 ± 0.2%	1 ± 0.2%
 103	0.5 ± 0.1%	6 ± 0.9%	0.5 ± 0.1%	0.5 ± 0.1%
 106	0%	3 ± 0.5%	0%	0%
 107	0%	14 ± 2.0%	4 ± 0.6%	4 ± 0.6%

Tableau 3.5: Taux de conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène en fonction de l'inhibiteur ajouté.

Inhibiteur	Conversion avec (TPPFe)₂O (67) (sans inhibiteur = 13 ± 2.0%)	Conversion avec (T₄-DATPPFe)₂O (cristaux) (68) (sans inhibiteur = 4 ± 0.6%)
<i>tert</i> -BuSH	2 ± 0.3%	0.4 ± 0.1%
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ SH	2 ± 0.3%	1 ± 0.2%
	3 ± 0.5%	1 ± 0.2%
	0.5 ± 0.1%	3 ± 0.5%
	0.5 ± 0.1%	3 ± 0.5%
	2 ± 0.3%	1 ± 0.2%
HS-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH	2 ± 0.3%	4 ± 0.6%

Chapitre 4

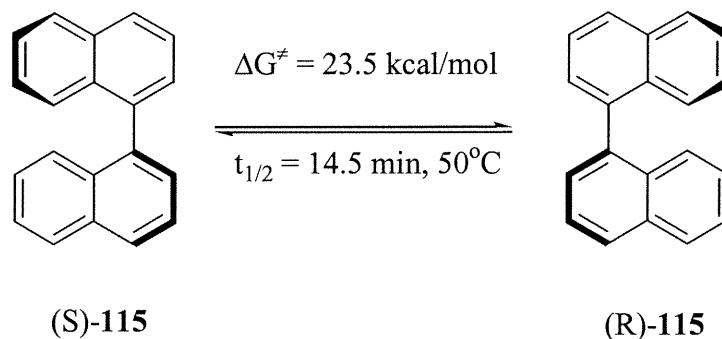
Les binaphtalènes

4.1 Introduction

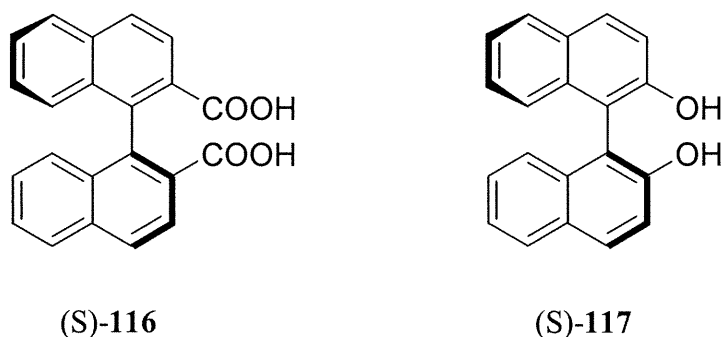
Le principal objectif fixé dès le début de ces travaux est l'obtention d'un réseau poreux organique possédant une activité catalytique. Nous avons vu que les composés de type porphyrinique sont d'excellents candidats à cette fin et les analyses faites sur le dimère de fer le prouvent. En démontrant le potentiel de la tectonique moléculaire comme stratégie pour la création de nouveaux catalyseurs, nos études de ce composé sont, à notre avis, une contribution très fondamentale à l'étude de l'état solide. Il est évident que la tectonique moléculaire offre de nombreuses possibilités pour construire des réseaux poreux à partir de tectons possédant une activité catalytique connue. Dans ce chapitre, nous examinerons une de ces nouvelles possibilités. Malgré l'importance de notre étude des réseaux porphyriniques, l'utilisation des porphyrines pose certains problèmes: les faibles rendements lors de la formation du macrocycle, la très faible solubilité des tectons porphyriniques de haute masse moléculaire et la grande instabilité des cristaux suite à la perte ou à l'échange de solvant. Il serait donc intéressant de trouver des substituts qui seraient plus facilement accessibles et moins onéreux à synthétiser tout en pouvant être utilisés comme catalyseur dans plusieurs réactions chimiques. Une famille de composés qui semblent posséder toutes les caractéristiques recherchées sont les binaphtalènes.

Les chimistes ont développé un immense intérêt envers ces composés à cause principalement de leurs propriétés structurales. En effet, la molécule la plus simple (le 1,1'-binaphtalène (**115**)) peut se retrouver sous deux formes énantiomériques. Le temps de demi-vie de racémisation est de 14.5 minutes à 50°C pour une énergie d'activation de 23.5 kcal/mol (Schéma 4.1)⁷⁰. S'il y a des substituants aux positions 2 et 2', l'énergie d'activation augmente considérablement, rendant les deux énantiomères stables à hautes températures. Le pouvoir rotatoire de l'acide (S)-1,1'-binaphtyl-2,2'-dicarboxylique (**116**) reste inchangé en chauffant le produit dans la NMF à 175°C pendant 8 heures⁷¹. De même, le (S)-1,1'-binaphtol (**117**) est configurationnellement stable après 24 heures à 100°C dans

Schéma 4.1



un mélange dioxane / eau mais racémise à 72% à 100°C pendant 24 heures dans une



solution de HCl 1.2N et racémise à 69% à 118°C pendant 23 heures dans une solution 0.67M d'hydroxyde de potassium dans le butanol⁷².

Les dérivés des 1,1'-binaphtalènes peuvent exister sous deux conformations: cisoïde ou transoïde. Dans le conformère cisoïde, l'angle dièdre entre les plans moyens des deux bicycles naphthalènes est inférieur à 90° alors que dans la forme transoïde, cet angle est supérieur à 90° (Figure 4.1)⁷³. Quand les substituants L sont de petits groupements (tels que OH, CH₂OH, NH₂, CH₃ ou OCH₃), la conformation cisoïde est favorisée tandis que pour des substituants plus volumineux (CH₂Br ou CHBr₂), nous retrouvons une conformation transoïde majoritairement.

4.2 Résolution du binaphtol racémique

Le 1,1'-bi-2-naphtol (117) est le substrat de prédilection comme produit de départ afin d'obtenir des dérivés des binaphtalènes chiraux. Les fonctions hydroxyles peuvent facilement être converties en d'autres fonctionnalités mais il est très facile également de

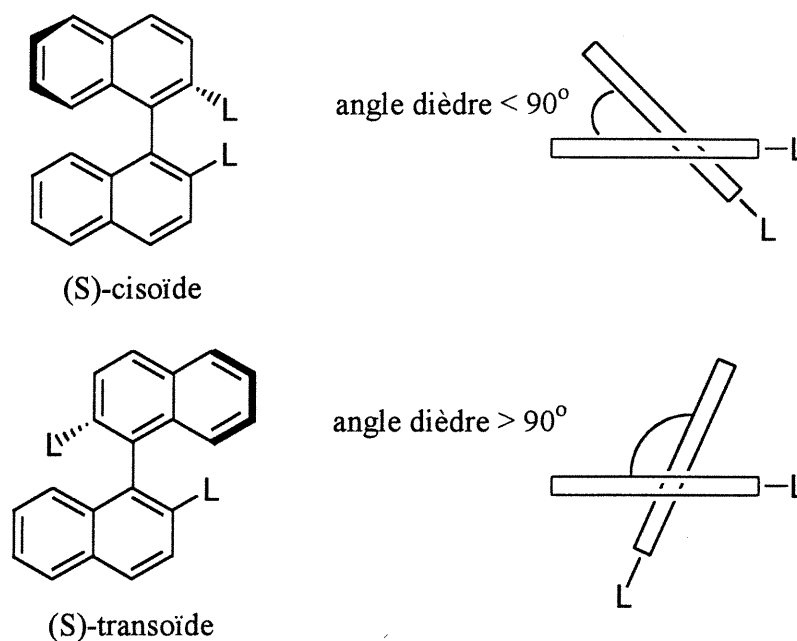
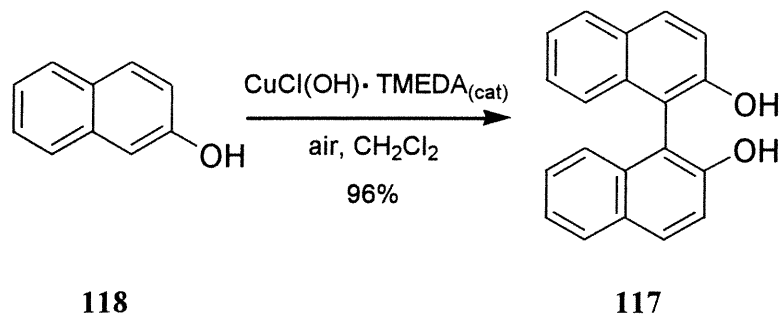


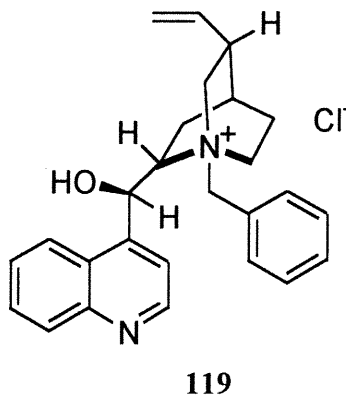
Figure 4.1: Les deux conformations possibles des 1,1'-binaphtalènes

substituer sélectivement les positions 3,3', 4,4' et 6,6'. Le produit racémique peut être produit sur grande échelle par couplage oxydatif du 2-naphtol (**118**) à l'air en présence d'une source de cuivre comme catalyseur (Schéma 4.2)⁷⁴.

Schéma 4.2



La méthode la plus efficace connue à ce jour pour obtenir les dérivés optiquement purs du binaphtol est en cristallisant le produit avec le chlorure de la (8S,9R)-(-)-N-benzylcinchonidinium (**119**). Cette procédure, développée par le groupe de Toda⁷⁵ et

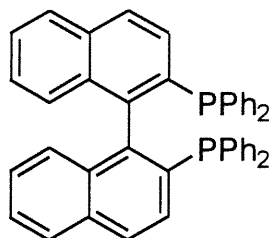


améliorée par le groupe de Pu⁷⁶, est la plus simple et la plus efficace en laboratoire. Elle permet de recueillir les deux énantiomères rapidement et avec de bons rendements tout en récupérant presque quantitativement l'agent de résolution.

4.3 Utilisation des binaphtalènes dans des réactions chimiques

Grâce à leur configuration chirale hautement stable, les dérivés des 1,1'-binaphtalènes substitués en positions 2,2' ont été largement utilisés pour contrôler des réactions asymétriques et d'autres procédés. Dans le cas des binaphtols, nous en retrouvons comme phases stationnaires chirales dans les colonnes HPLC⁷⁷, comme agents complexants dans des réactions asymétriques de type "ene"⁷⁸ et de type "Claisen"⁷⁹ et dans l'alkylation asymétrique d'aldéhydes aromatiques⁸⁰, pour n'en nommer que quelques applications.

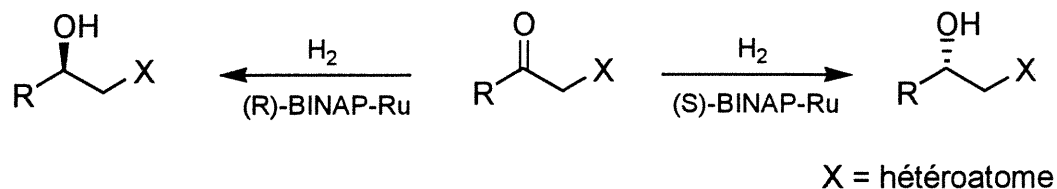
L'hydrogénation asymétrique à l'aide de métaux de transition est principalement effectuée en présence d'un ligand chiral, en outre la 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène (BINAP) (120)⁸¹. Les complexes métalliques de ce ligand sont parmi ceux les



120

plus utilisés dans le milieu académique tout comme en industrie. Il y a de nombreux avantages à l'employer: 1) c'est une arylophosphine, qui exerce d'importantes interactions stériques et procure une plus grande stabilité comparativement à des phosphines aliphatiques et 2) le BINAP est conformationnellement flexible, ce qui lui permet de complexer plusieurs métaux. Les complexes de ruthénium peuvent catalyser les hydrogénations asymétriques d'oléfines ou de cétones avec des excès énantiomériques au-dessus de 90%. Dépendant de la chiralité du ligand, un des deux produits sera obtenu sélectivement selon certaines tendances observées (Schéma 4.3)⁸².

Schéma 4.3



4.4 Utilisation des binaphtalènes en chimie supramoléculaire

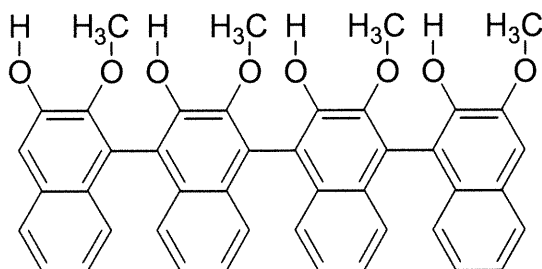
Le très gros avantage que possèdent les binaphtalènes par rapport aux autres squelettes de base utilisés en chimie supramoléculaire est l'aspect chiral associé à ce type de molécule. En principe, nous pouvons aisément construire un assemblage chiral simplement en greffant des unités de reconnaissance sur un binaphtalène énantiomériquement pur. Les complexes d'inclusion formés pourront permettre une différenciation chirale de mélanges racémiques.

Le groupe de Weber a cristallisé le diacide-2,2' racémique **116** afin d'obtenir un réseau poreux soutenu par ponts hydrogène qui aurait certaines des propriétés mentionnées précédemment⁸³. Des cristaux peuvent être obtenus facilement dans près de trente solvants de cristallisation différents et la stœchiométrie observée pour ces complexes d'inclusion dépend beaucoup de la taille des molécules invitées. Mais peu importe le solvant employé, les clathrates sont stables à l'air ambiant. Lorsque mis sous pression réduite, la majorité des complexes d'inclusion démontrent une grande fixation envers leurs invités. En les chauffant, il y a décomposition à des températures correspondantes à la température d'ébullition des solvants. Concernant la sélectivité du solvant d'inclusion, il y a une préférence au point de vue de la forme des invités mais également de part leurs propriétés chimiques. Il y a prédilection pour les substrats pouvant former plusieurs ponts hydrogène avec le diacide et la présence de groupements phényles est bénéfique par la formation d'interactions π avec les binaphtalènes.

Les ponts hydrogène présents dans les diverses structures dérivées du diacide impliquent toujours le solvant; il n'y a ni dimérisation ni polymérisation totale du composé **116**. Les chaînes de ponts hydrogène contiennent toujours au moins deux molécules du binaphtalène de chiralité opposée et les fonctions polaires du solvant. Il y a des canaux

apolaires dans le réseau qui sont délimités par les groupements binaphtyles. Les canaux ont des dimensions variant entre 2.7Å et 6.5Å. Aussi, le pourcentage du volume cristallin occupé par le solvant varie entre 20% et 35% en fonction du solvant d'inclusion.

Vers la création d'un assemblage qui conserverait son intégrité après perte des molécules invitées, le groupe de Fuji a synthétisé le composé **121** qui comporte certaines



121

caractéristiques intéressantes⁸⁴. Le produit a été cristallisé dans l'acétate d'éthyle et le réseau qui en résulte est maintenu par ponts hydrogène formés par reconnaissance des fonctions alcool entre elles et avec le solvant de cristallisation. De petits canaux contenant les molécules de solvant traversent le réseau.

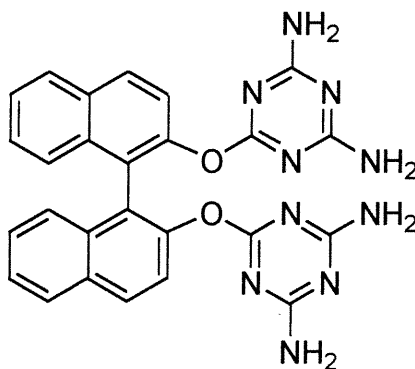
Selon des études d'analyse par différentiation thermique (ADT) et par thermogravimétrie (ATG), les molécules invitées commencent à sortir du système à 100°C et la plupart sont relâchées entre 173°C et 195°C. La perte totale de masse est de 10% ce qui correspond à la stœchiométrie observée. L'intégrité cristalline du composé est conservée jusqu'à une température de 260°C. Le produit n'ayant plus de molécules invitées peut réabsorber de l'acétate d'éthyle et autres solvants polaires, excluant l'eau. Ces caractéristiques correspondent à celles des zéolites.

Bien que ces deux groupes de recherche aient présenté des résultats très intéressants, il y a plusieurs carences à combler, notamment au point de vue de l'utilisation de ce type de substrat supramoléculaire (par exemple, en catalyse). Également, peu d'efforts ont été faits dans le but d'augmenter la porosité et la grandeur des canaux du réseau cristallin en apportant des modifications au cycle binaphtalène. Nous allons donc tenter de construire des réseaux poreux organiques tridimensionnels comportant des dérivés des binaphtalènes comme squelette de base. Vu nos succès avec les unités diaminotriazine, nous grefferons

ces motifs de reconnaissance sur les positions les plus accessibles, soit en positions 2,3 ou 6. De cette façon, ces nouvelles molécules pourront s'associer pour former des structures retenues par ponts hydrogène. Avec les binaphtalènes, nous aurons la possibilité de créer des réseaux chiraux qui permettront leur emploi comme catalyseurs dans des réactions chimiques énantiosélectives et qui ne réagiront qu'avec les substrats possédant une taille et une géométrie leur permettant d'entrer dans le réseau.

4.5 Synthèse et analyse du 2,2'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)oxy-1,1'-binaphtalène

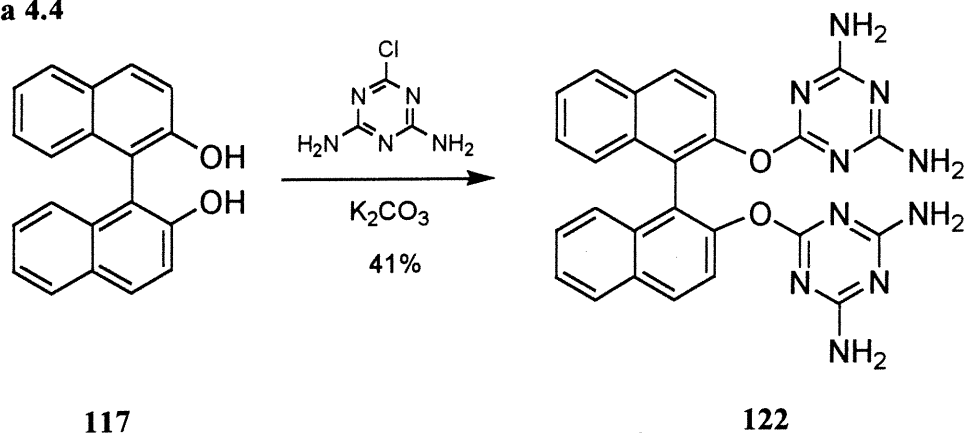
Afin de déterminer si l'unité binaphtalène nous offre un élément structural qui correspond bien à nos besoins et dans le but de comparer notre stratégie avec les résultats obtenus par les autres groupes de recherche, nous avons décidé de synthétiser un dérivé binaphtalène simple comportant des unités diaminotriazine. Notre choix s'est porté sur l'ajout de deux unités de reconnaissance sur le 1,1'-bi-2-naphtol en les liant sur les fonctions hydroxyles, pour créer le tecton **122**. Nous pourrions ainsi effectuer une



122

comparaison avec les structures du diacide **116** et vérifier si dans un cristal, nous avons la présence des deux énantiomères comme observé auparavant pour le diacide **116**. Le composé cible est obtenu en une seule étape par la réaction entre le binaphtol racémique **117** et le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine suivant un protocole similaire à celui présenté au Schéma 2.7 (Schéma 4.4). Le produit a été cristallisé par diffusion de benzène dans une solution de DMSO.

Schéma 4.4



Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.2, nous avons un système tectonique simple possédant une grande porosité. Selon l'axe a , nous visualisons des canaux transperçant le réseau d'une section de $3.5\text{\AA} \times 2.5\text{\AA}$. Environ 63% du volume total du cristal est occupé par le solvant localisé principalement dans ces canaux ce qui est nettement supérieur aux observations faites sur le diacide 116. Sur la Figure 4.3, nous voyons le type de reconnaissance impliqué dans la formation du réseau. La molécule verte forme un total de quatre ponts hydrogène seulement venant de la reconnaissance des unités diaminotriazine. Aussi, nous pouvons remarquer que l'autoassemblage se fait par alternance entre une molécule ayant une configuration (S) et une autre de configuration (R), ce qui est identique à l'observation faite par le groupe de Weber pour le diacide 116. Il est difficile de déterminer la raison de cette alternance. La présence d'une quantité stœchiométrique des deux énantiomères semble être la principale cause de la formation du racémate au dépend d'un réseau chiral. L'angle dièdre entre les deux cycles naphthalène est de 85.7° . Il y a donc une préférence pour une conformation cisoïde même si les substituants en positions 2 et 2' sont volumineux, ce qui favorise généralement une conformation transoïde. Plus d'informations techniques sur cette structure se retrouvent en annexes.

La structure obtenue est composée de nombreuses chaînes de binaphtols unidirectionnelles qui n'ont aucune interaction intermoléculaire spécifique entre elles (mise à part des interactions van der Waals). Les hydrogènes libres de diaminotriazines qui auraient été en mesure de rigidifier davantage le système sont liés à des molécules de DMSO ordonnées. Il n'y a également aucun empilement ou d'interaction de type π entre les binaphtyles: la distance les séparant est trop grande et leur orientation n'est pas adéquate.

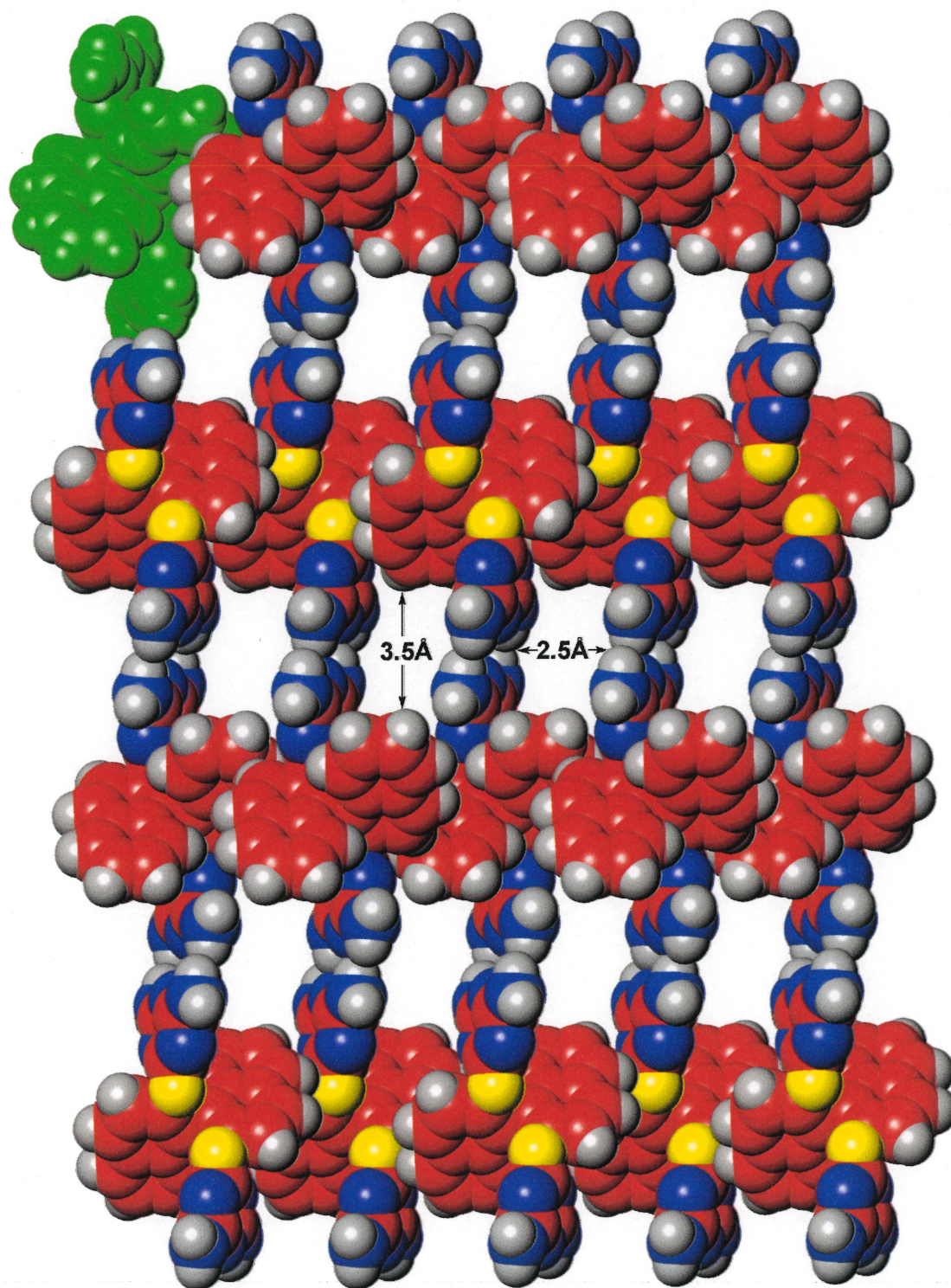


Figure 4.2: Représentation générale selon l'axe a montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule **122**.

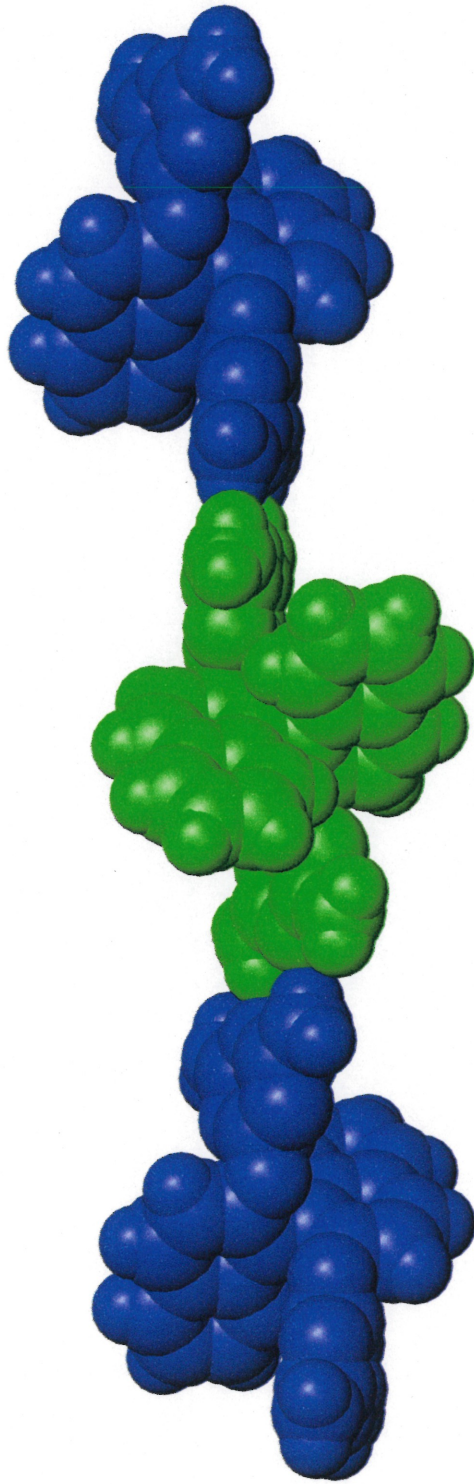


Figure 4.3: Interactions intermoléculaires du tecton 122 à l'état cristallin.

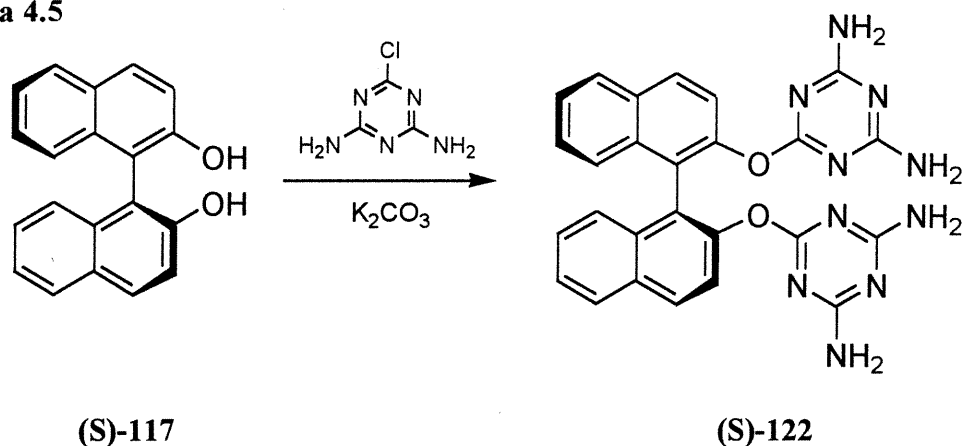
En ayant pris conscience de la publication traitant de l'analyse cristallographique de la molécule **116**, nous nous attendions à obtenir un résultat similaire mais nous espérions que les fonctions amines libres des unités diaminotriazine ne participant pas à la reconnaissance face-à-face formeraient des liens intermoléculaires avec ses voisins immédiats. Néanmoins, les binaphtalènes possédant un nombre plus élevé d'unités adhésives devraient créer un réseau de ponts hydrogène tridimensionnel et non pas surtout unidimensionnel.

4.6 Synthèse d'un binaphtol chiral simple

L'étape suivante dans ce projet consiste en la synthèse de la forme énantiomériquement pure du binaphtol **122** afin de comparer l'agencement cristallin résultant de l'utilisation d'un seul énantiomère à celui résultant du mélange racémique. De plus, les canaux formés pourraient, en théorie, différencier sélectivement certains substrats disponibles sous deux formes énantiomériques impliquant d'énormes possibilités en séparation.

Compte tenu que la réaction entre le binaphtol **117** racémique et la diaminochlorotriazine fonctionne bien (Schéma 4.4), nous avons pensé employer la même stratégie dans le cas du dérivé énantiomériquement pur (Schéma 4.5). Bien qu'il y ait

Schéma 4.5



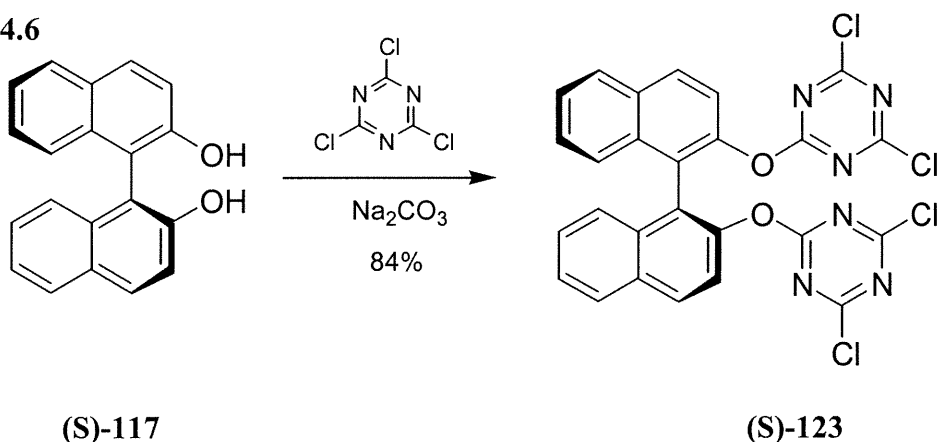
racémisation de cette molécule en milieu très basique ou très acide, nous souhaitons que les conditions développées étaient assez douces pour éviter la perte du pouvoir rotatoire. Nous n'avons pas été en mesure de prendre le α_D (le pouvoir rotatoire) du produit final, qui

n'est pas suffisamment soluble dans les solvants organiques généralement employés pour cette analyse. Cependant, il a été possible d'obtenir des cristaux d'une grandeur adéquate pour une analyse cristallographique par diffusion de benzène dans une solution de DMSO (conditions identiques que dans le cas du composé racémique). La maille élémentaire déterminée pour ces cristaux est identique à celle que nous avons observée pour le dérivé racémique. Le groupe spatial n'est pas représentatif d'un cristal possédant une chiralité, ce qui indique que les conditions réactionnelles sont suffisamment basiques pour engendrer la racémisation du binaphtol.

Pour atteindre notre objectif, nous allons devoir modifier notre protocole de façon à éviter la formation de produit (R) en commençant par le dérivé (S). Devant obligatoirement déprotoner les deux groupes hydroxyles pour y greffer les unités de reconnaissance, nous aurons à effectuer cette réaction à une température plus basse que la température d'ébullition de la DMF. L'introduction d'un substituant volumineux en positions 2,2' du binaphtol augmente considérablement l'énergie nécessaire pour passer d'un énantiomère à l'autre.

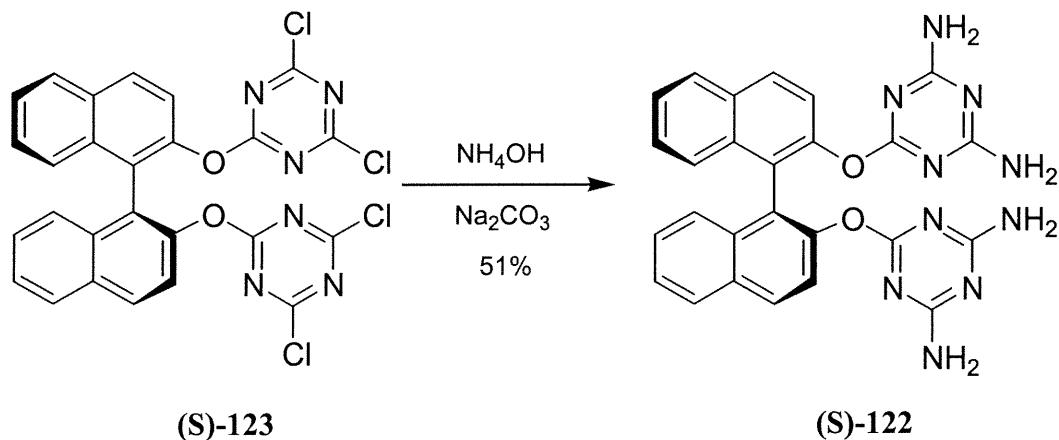
Alors, à partir du binaphtol énantiomériquement pur de départ, nous y avons inséré une dichlorotriazine par la réaction avec la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine en présence de carbonate de sodium dans l'acétone au reflux (Schéma 4.6). Dans ces conditions

Schéma 4.6



expérimentales, l'obtention d'un produit non-racémique est attendue. À partir du composé **123**, la substitution des halogénures est effectuée à l'aide d'un très grand excès d'hydroxyde d'ammonium (Schéma 4.7). La réaction ne fonctionne pas tellement bien (elle n'est pas très reproductible), mais nous avons obtenu le produit en quantité suffisante

Schéma 4.7



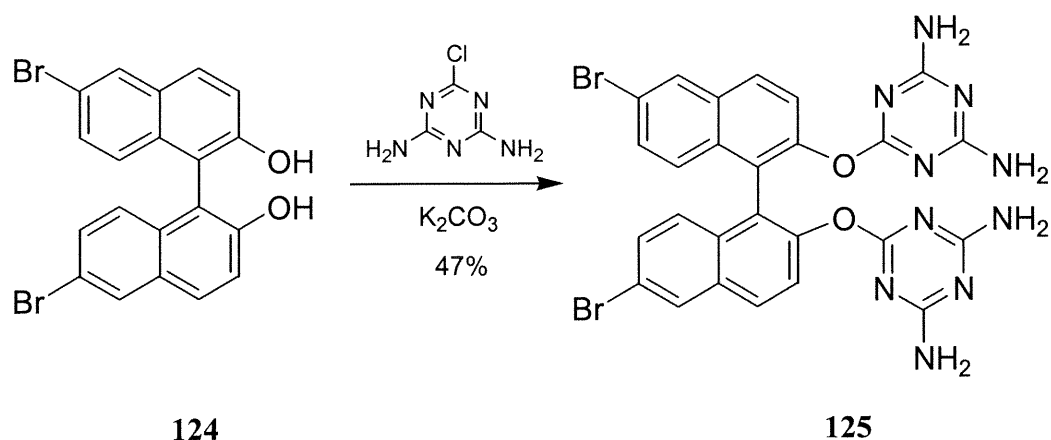
pour des tentatives de cristallisation. Malheureusement, toutes ces tentatives se sont avérées infructueuses jusqu'à maintenant. Ne pouvant pas obtenir de cristaux dans un mélange DMSO / benzène, nous suggérons que nous sommes bel et bien en possession d'un seul énantiomère.

4.7 Synthèse du 2,2'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)oxy-6,6'-dibromo-1,1'-binaphtalène

Afin d'étudier les différences existantes entre un réseau tectonique racémique et son homologue énantiomériquement pur, nous avons apporté certaines modifications sur le cycle binaphtalène. Une variation très simple du tecton **122** consiste à rajouter un substituant sur les naphthalènes. Une modification mineure peut parfois changer de façon drastique l'autoreconnaissance des unités adhésives. Pour simplifier la tâche, nous avons simplement ajouté un atome de brome en positions 6 et 6' en espérant que la présence de cet halogène volumineux aurait une influence quelconque sur la structure cristalline.

A partir du dibromobinaphtol **124**, une réaction avec la diaminochlorotriazine suivant le protocole employé dans la synthèse du tecton **122** sous sa forme racémique résulte en le produit (**125**) possédant deux diaminotriazines greffées sur les groupes hydroxyles des binaphtalènes (Schéma 4.8). Nous n'avons pas été capables à ce jour de cristalliser cette molécule que ce soit dans le mélange DMSO / benzène utilisé pour le composé **122** que dans une gamme très variée de solvants différents. Nous n'avons pas procédé à la synthèse du composé énantiomériquement pur voyant que la réaction

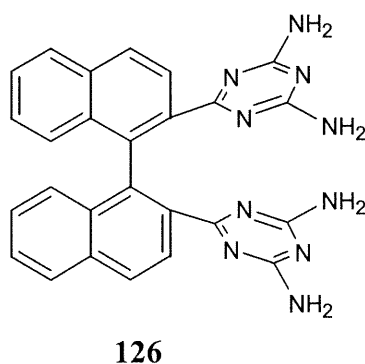
Schéma 4.8



d'insertion d'une diaminotriazine sur un binaphtol ne fonctionne pas tellement bien. Il faut probablement apporter des modifications plus importantes que seulement ajouter un groupement ici et là sur le noyau aromatique. Nous devons faire en sorte de greffer les unités de reconnaissance autrement que par formation d'un éther.

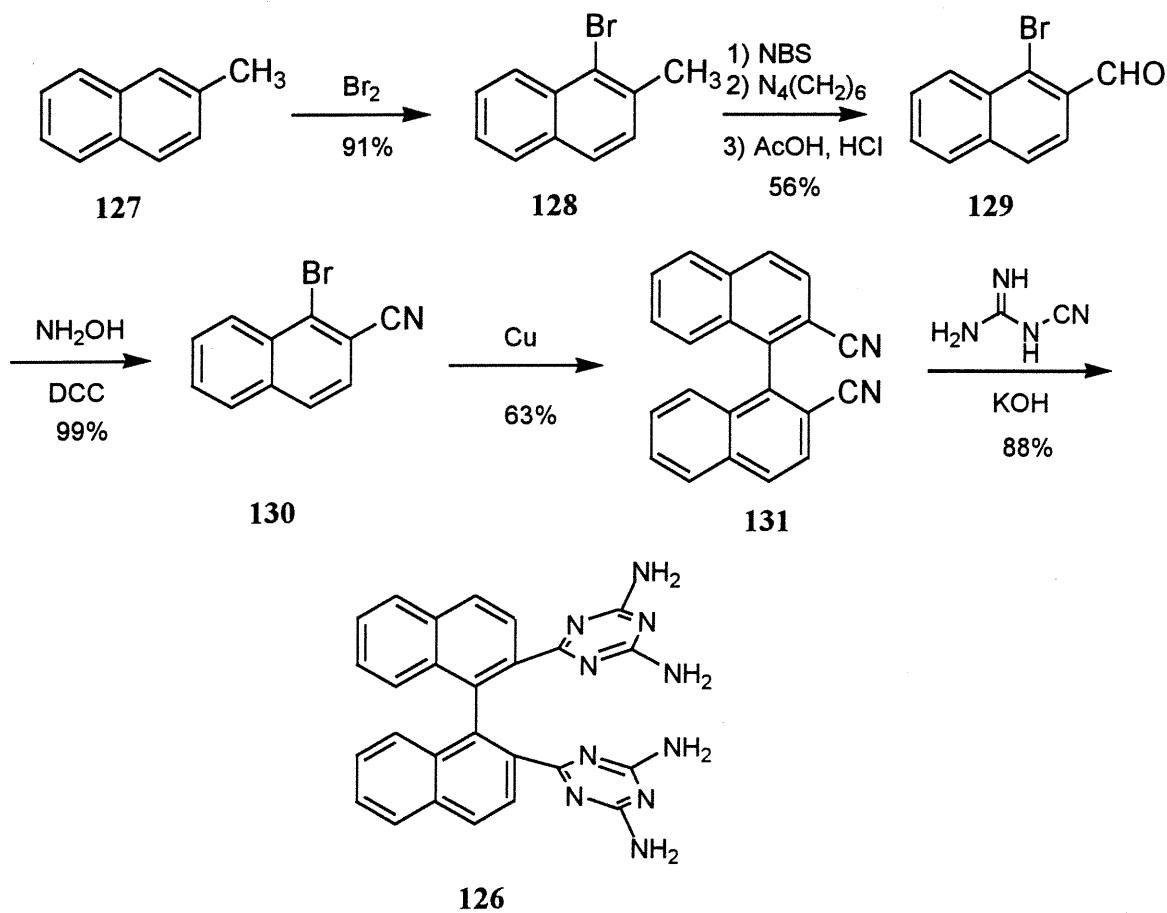
4.8 Synthèse d'un binaphtalène avec des diaminotriazines en 2 et 2'

Nous venons de voir que nous sommes parvenus à obtenir un réseau d'une certaine porosité en greffant des unités de reconnaissance sur les groupes hydroxyles d'un 1,1'-bi-2-naphtol. L'espaceur oxygène entre le squelette rigide et l'unité adhésive donne une flexibilité au système et résulte en la formation d'un réseau unidimensionnel après l'autoassemblage des tectons. Pour augmenter la grandeur des canaux ou des cavités, il serait souhaitable de défavoriser l'empilement observé pour ce type de molécule. Une des idées retenues est de supprimer l'hétéroatome reliant la triazine au cycle naphthalène résultant en la création du 2,2'-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)-1,1'-binaphtalène (**126**).



Pour la synthèse de ce dérivé, nous allons faire en sorte d'obtenir le composé avec deux groupements cyano en positions 2 et 2' pour effectuer par la suite une condensation avec le dicyandiamide. Le chemin employé est représenté au Schéma 4.9. À partir du 2-

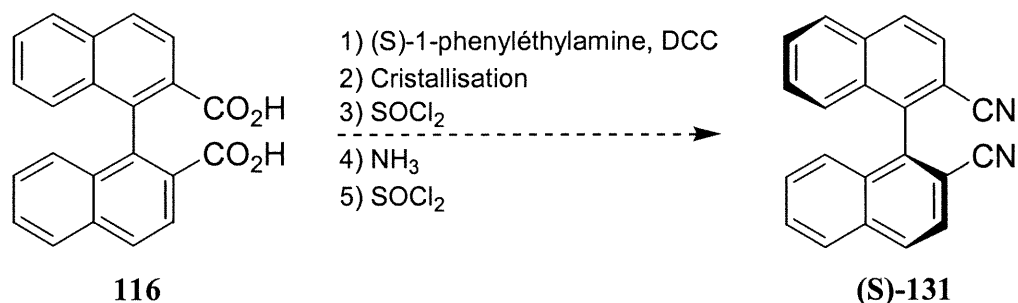
Schéma 4.9



méthyl-naphtalène (127), une bromation sélective en position 1 avec du brome donne le bromonaphtalène 128. Une bromation benzylique par action de la N-bromosuccinimide selon le protocole de Martin⁸⁵, suivie de la transformation du groupe bromométhyle en aldéhyde avec l'hexamine en suivant la procédure de Hall et Turner^{71,86}, nous donne l'aldéhyde 129. Ce composé est converti en nitrile à l'aide du chlorure d'hydroxylammonium et du DCC comme effectué par Vowinkel⁸⁷. Un couplage est fait en présence de cuivre activé dans la DMF au reflux (procédure de Mattay⁸⁸). Il ne reste plus qu'à condenser les groupements cyano avec le dicyandiamide dans les conditions usuelles pour résulter en l'obtention du produit désiré 126. Ce composé a été cristallisé par diffusion d'eau dans une solution de DMSO. L'analyse cristallographique n'est malheureusement pas complète au moment de la rédaction de cette thèse.

Concernant la synthèse du dérivé énantiomériquement pur, nous n'avons pas visé cet objectif dans l'immédiat n'ayant pas une certitude de l'effet produit par la soustraction de l'oxygène entre la triazine et le binaphtalène sur la structure cristalline. Aussi, nous ne pouvons pas utiliser le même cheminement synthétique pour obtenir un des deux énantiomères, le couplage au cuivre n'étant pas énantiosélectif. La meilleure méthode pour l'obtenir consiste possiblement en la résolution du diacide **116** et de transformations de groupements fonctionnels (quatre étapes supplémentaires) pour arriver au (S)-1,1'-binaphtalène-2,2'-dicarbonitrile (**131**) ou son énantiomère (Schéma 4.10)^{88,89}.

Schéma 4.10



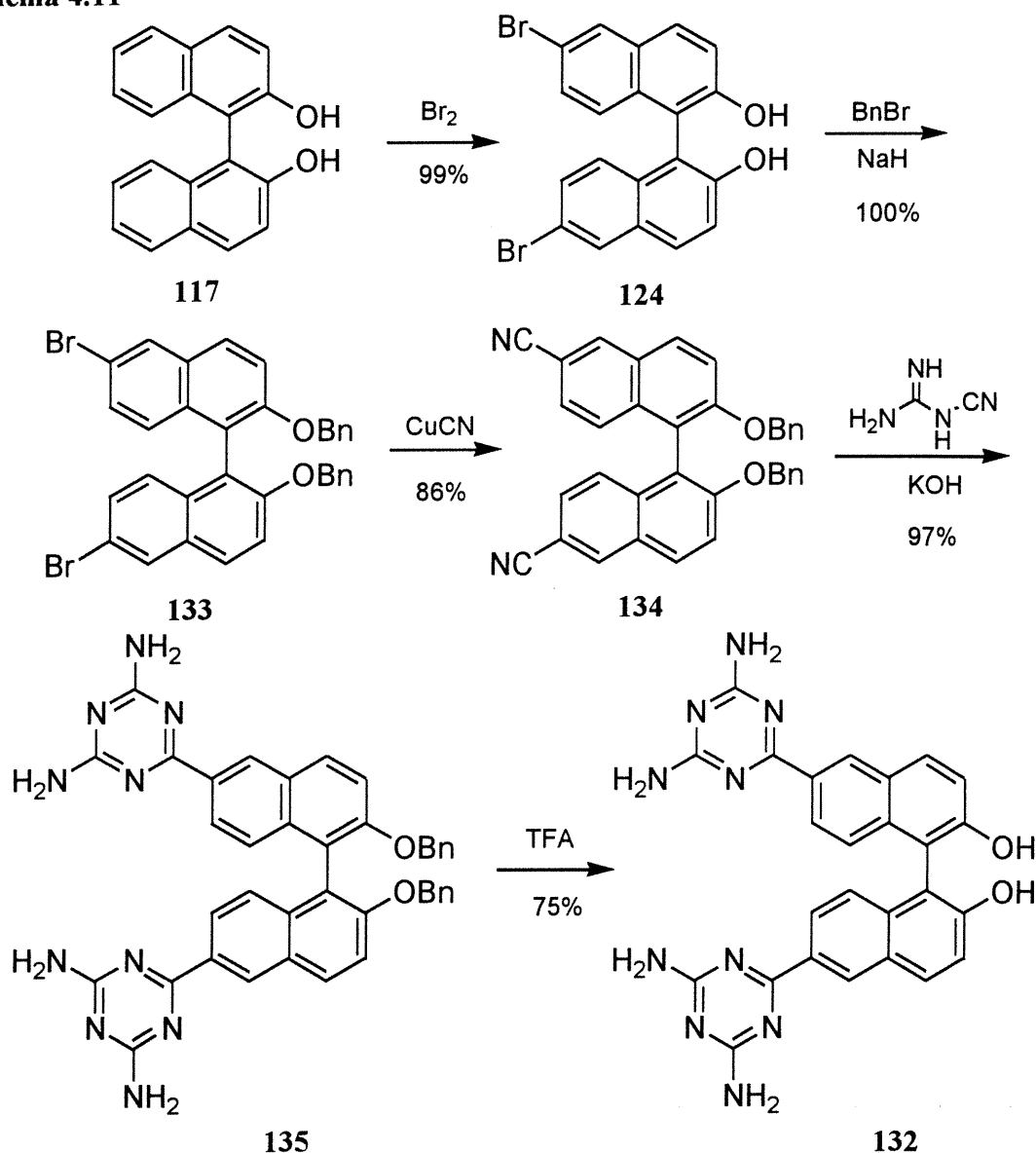
4.9 Synthèse et caractérisation de binaphtols avec unités adhésives en positions 6 et 6'

Le bien fondé d'ajouter les unités de reconnaissance directement sur les fonctions hydroxyles du binaphtalène est la simplicité synthétique de par l'accessibilité commerciale des composés de départ (racémiques et énantiomériquement purs). Toutefois, outre des propriétés potentielles de séparation énantiosélective, il est difficile de trouver des utilités variées pour ces substrats. Afin de pouvoir modifier le squelette de façon à l'adapter à nos besoins, il serait préférable de greffer les unités adhésives à différents endroits sur le binaphtalène dans le but de laisser les groupes hydroxyles libres. De la sorte, nous serons en mesure de fonctionnaliser ces groupements pour créer des espèces possédant un pouvoir catalytique.

Notre premier objectif en ce sens a été la synthèse du binaphtol ayant deux unités diaminotriazine en positions 6 et 6' (**132**). Nous commencerons par étudier le produit racémique et si les résultats sont satisfaisants, nous pourrons ensuite utiliser la même

procédure avec un seul des énantiomères. Donc, à partir du bi-2-naphtol **117**, une bromation sélective en positions 6 et 6'⁹⁰ suivie de la protection des fonctions hydroxyles par benzylation donne l'intermédiaire **133**⁹¹. Pour atteindre la molécule finale, il ne suffit plus que de substituer les bromes par des groupes cyano selon une variation des procédures rencontrées dans les chapitres précédents, condenser les groupes cyano avec le dicyandiamide en présence d'une quantité catalytique d'hydroxyde de potassium et de déprotéger les éthers benzyliques dans l'acide trifluoroacétique résultant en l'obtention de la molécule désirée **132** (Schéma 4.11). Lors de l'étape de condensation entre le

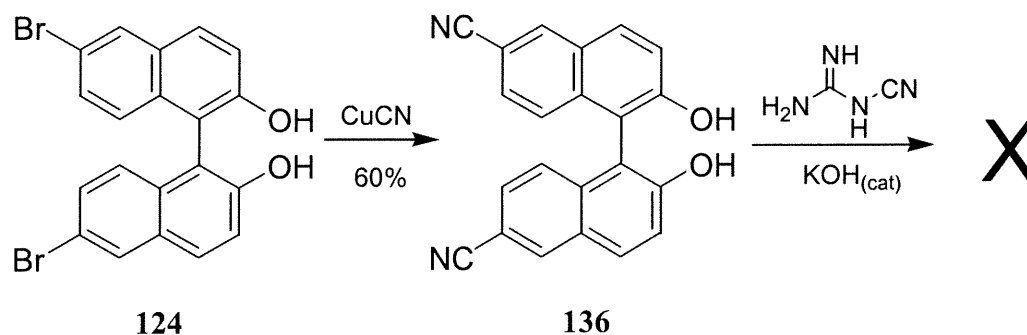
Schéma 4.11



dicyandiamide et les fonctions nitriles, nous avons été dans l'obligation de protéger les alcools parce que la réaction ne fonctionne absolument pas lorsque ces derniers sont

libres (Schéma 4.12) probablement à cause des formes de résonance produites lors de la

Schéma 4.12



déprotonation des alcools (par l'hydroxyde de potassium) qui diminuent le caractère électrophile des groupements cyano et empêchent la réaction de se produire.

Nous avons réussi à cristalliser le binaphtol **132** par diffusion de benzène dans une solution de DMSO, mais les cristaux n'étaient pas d'une dimension suffisante pour une analyse cristallographique. Toutefois, une cristallisation a pu être effectuée sur l'intermédiaire immédiat avant ce composé où les groupements hydroxyles sont protégés par benzylation (**135**) suite à la diffusion de *tert*-butanol dans une solution de DMSO. Si la structure s'avère intéressante, nous pourrions tenter d'enlever les groupes protecteurs à l'état cristallin par traitement avec un acide tout en conservant l'architecture cristalline et ainsi contourner le problème de cristallisation du composé **132**.

La structure cristalline du tecton **135** a été déterminée et la Figure 4.4 montre son aspect général. Nous remarquons un enchevêtrement complexe des molécules pour former un réseau organique poreux. Selon l'axe *a*, il y a des canaux d'une grandeur moyenne de 7Å x 2Å traversant le système. Également, selon l'axe *b* (Figure 4.5), nous observons des canaux de section de 6Å x 3Å rendant ce réseau très permissif à une grande variété de substrats. Environ 58% du volume total du cristal est occupé par le solvant ce qui est comparable à ce que nous avons obtenu pour le tecton **122** mais toujours supérieur au diacide **116** cristallisé par le groupe de Weber. Tout comme pour le binaphtol **122**, la géométrie des binaphtalènes rend l'analyse des structures cristallines très compliquée. Il est même difficile de discerner dans cet ensemble une molécule individuelle de l'agencement tridimensionnel.

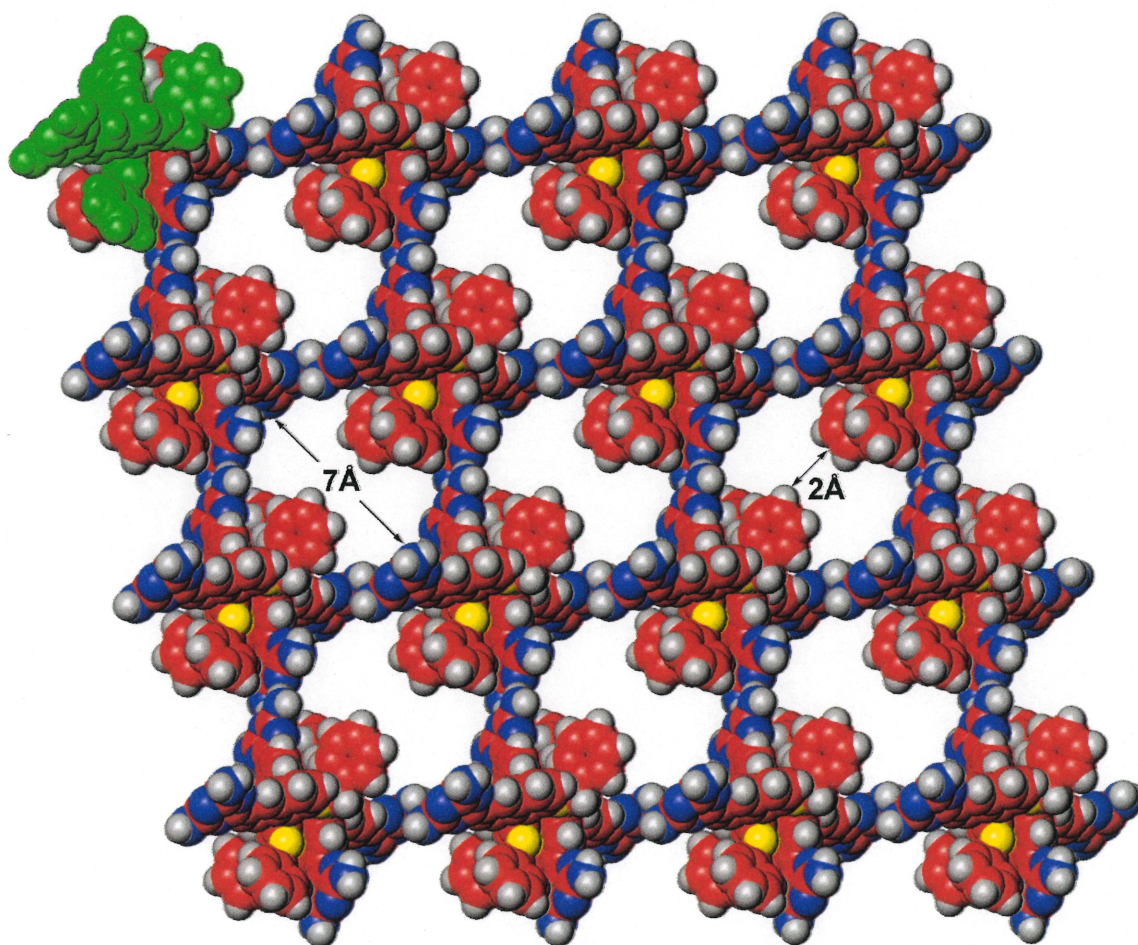


Figure 4.4: Représentation générale selon l'axe a montrant les canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 135

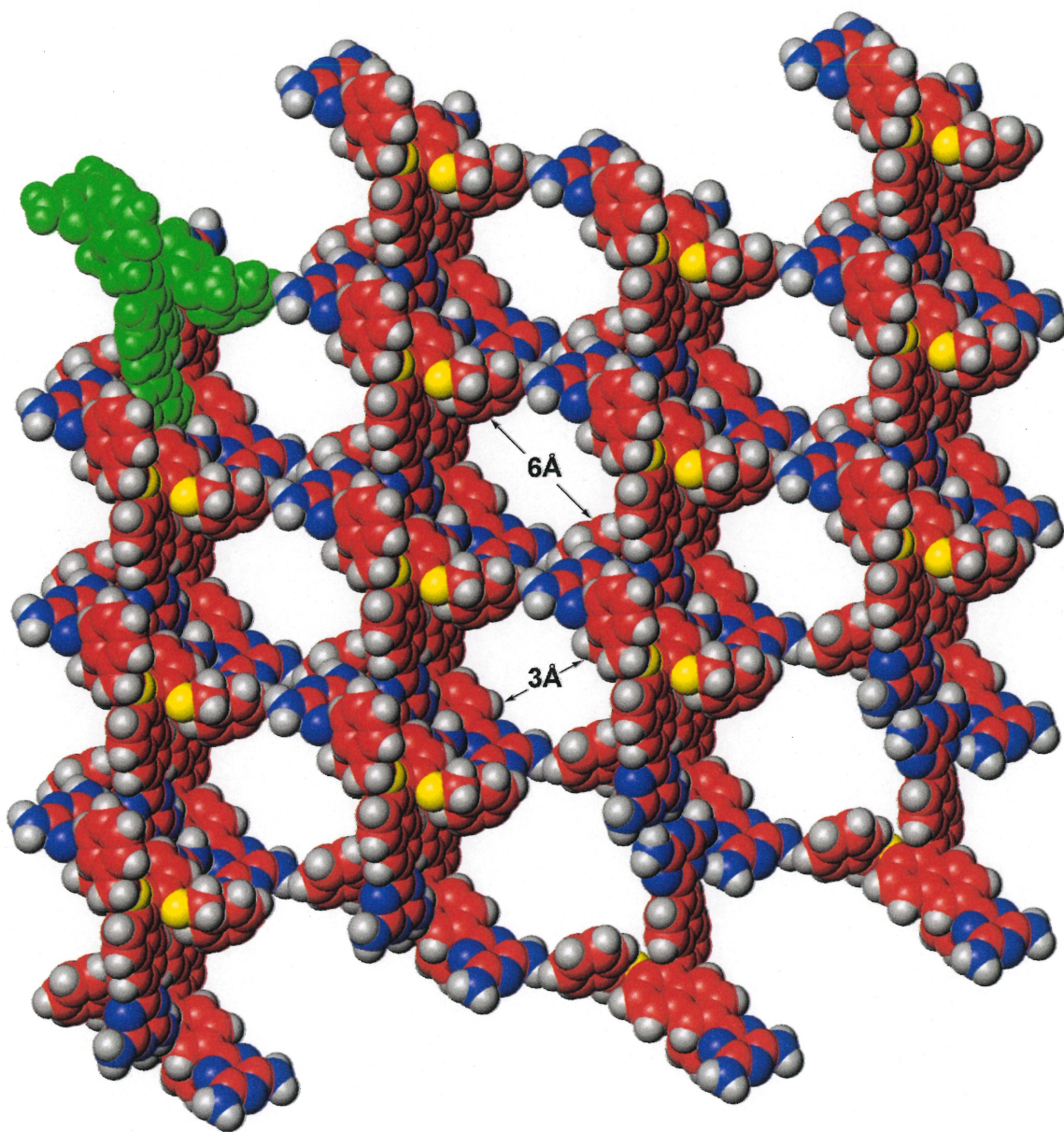


Figure 4.5: Représentation selon l'axe b montrant les canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 135.

En ce qui a attiré aux interactions intermoléculaires, ce n'est pas quelque chose que nous aurions été en mesure de prévoir d'avance (Figure 4.6). La molécule verte forme deux ponts hydrogène par interaction face-à-face des unités diaminotriazine (Figure 1.12) avec la bleue qui est de configuration inverse. Également, la verte interagit avec les molécules rouges par une reconnaissance côté-côté (Figure 1.12) formant un total de quatre ponts hydrogène. L'angle dièdre entre la verte et la rouge est loin d'être idéal, mais la distance N-H-N est suffisamment petite (3Å) pour que nous puissions considérer cette liaison comme un pont hydrogène. Ces dernières sont de la même configuration que le tecton central. L'angle dièdre entre les plans moyens des deux bicyclics naphthalène est de 76.3° donnant une conformation cisoïde à la molécule. Plus d'informations techniques sur cette structure se retrouvent en annexes.

Le binaphtalène **135** forme un réseau cristallin d'une haute porosité par autoreconnaissance des unités tectoniques et retenu par de nombreux ponts hydrogène. Le déplacement des groupements triazine des hydroxyles en positions 2,2' vers les positions 6,6' directement sur le cycle binaphtalène engendre la création d'une structure totalement différente comparativement à ce que nous avons obtenu avec le binaphtalène **122**. Nous avons un agencement tridimensionnel et non unidimensionnel et plus de ponts hydrogène supportent le réseau (6 interactions intertectoniques au lieu de 4) tout en conservant une grande porosité (58% pour le tecton **135** et 63% pour le tecton **122**).

Pour ce qui est de l'obtention de ces binaphtols sous leur forme énantiomériquement pure, nous avons utilisé la même voie synthétique que pour les molécules racémiques (Schéma 4.13). À partir de l'énantiomère (S)-**117**, bromation sélective en positions 6 et 6', protection des groupements hydroxyles par benzylation, substitution des halogénures par des groupements cyano, condensation des groupements CN avec le dicyandiamide et déprotection à l'aide de l'acide trifluoroacétique donne le composé énantiomériquement pur (S)-**132**. Malgré de très nombreux efforts, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des monocristaux soit pour la molécule (S)-**132** ou pour son dérivé benzylé (S)-**135** mais plusieurs tentatives sont toujours en cours. Comme observé dans le cas du composé (S)-**122**, la cristallisation ne se fait pas aussi aisément que sous sa forme racémique. Il y a peut-être une certaine difficulté pour ces molécules à bien s'empiler.

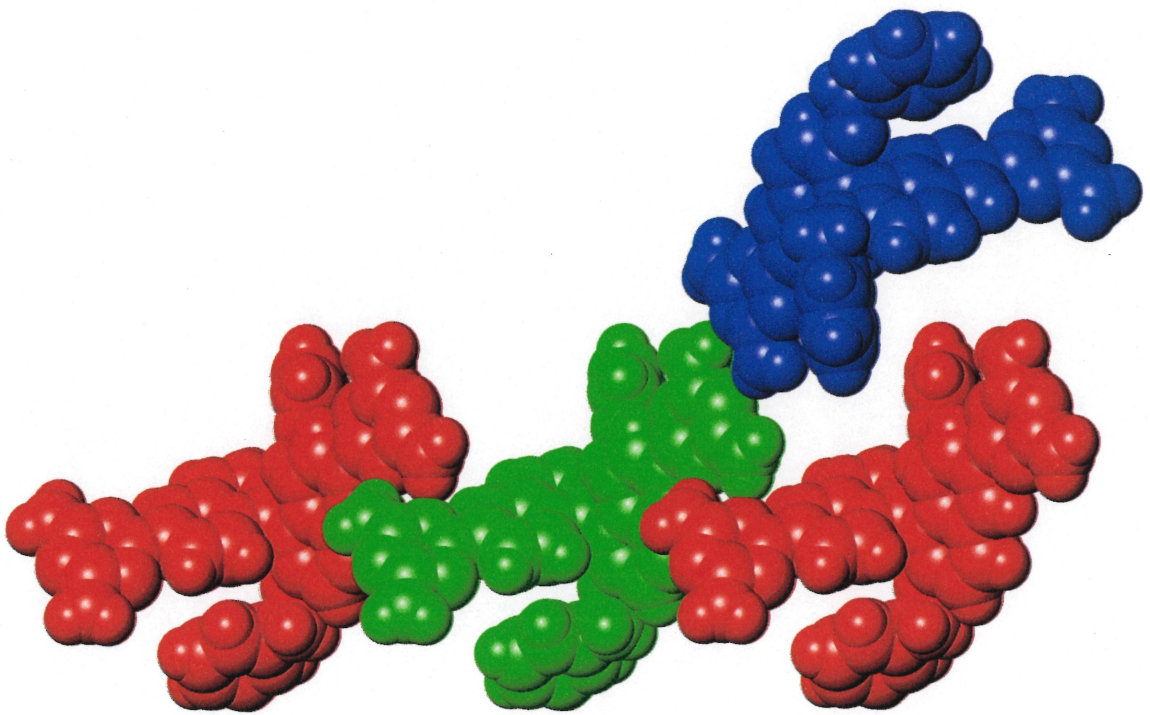
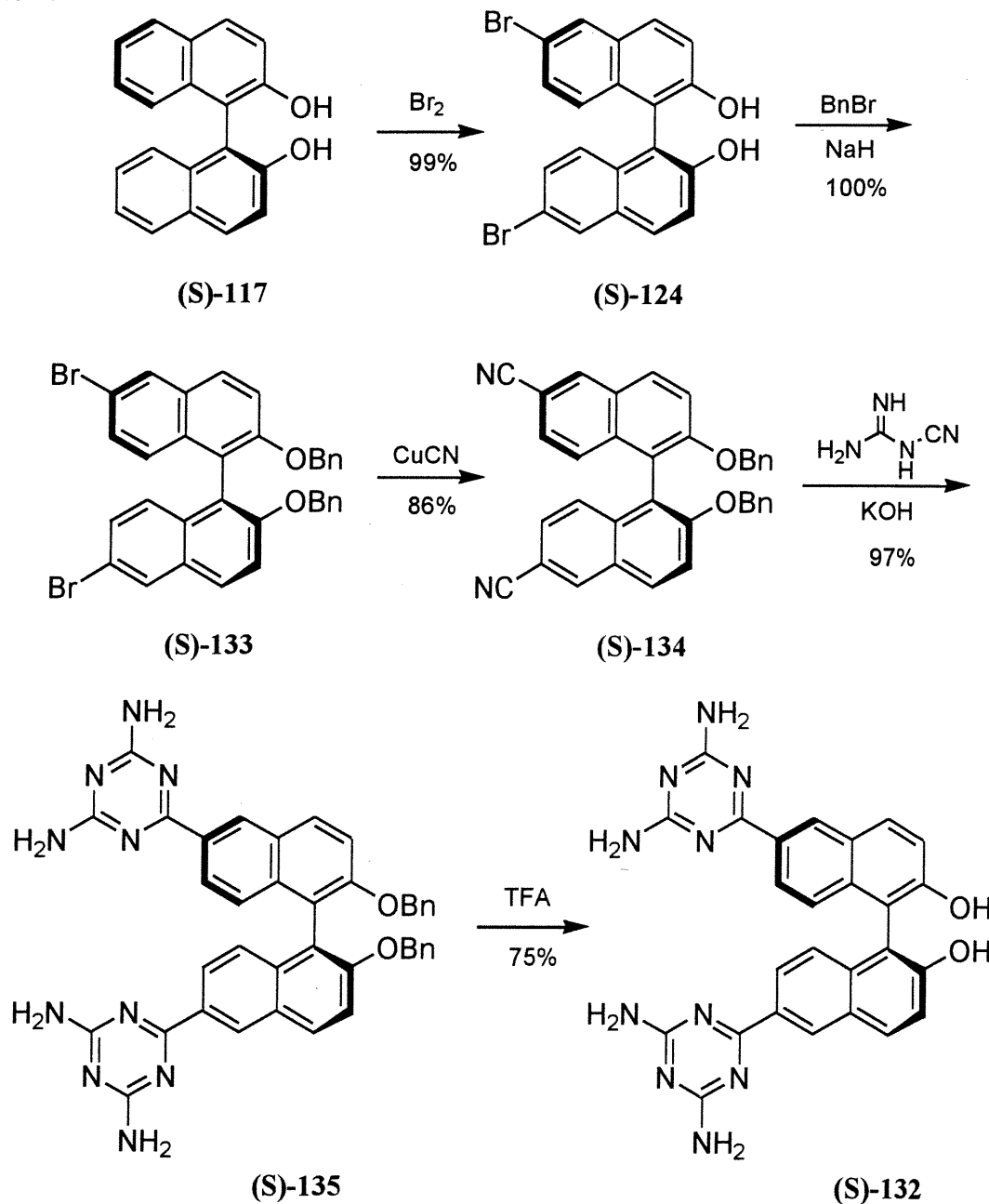


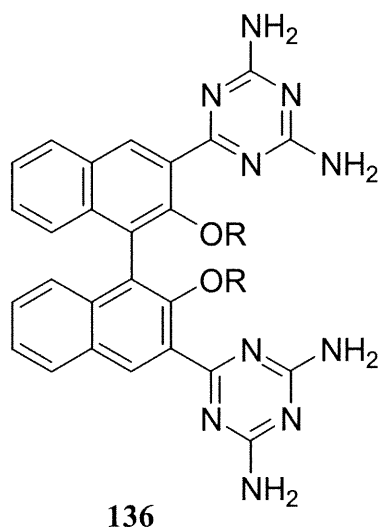
Figure 4.6: Interactions intermoléculaires du tecton 135 à l'état cristallin.

Schéma 4.13



4.10 Synthèse d'un binaphtol avec des triazines en positions 3 et 3'

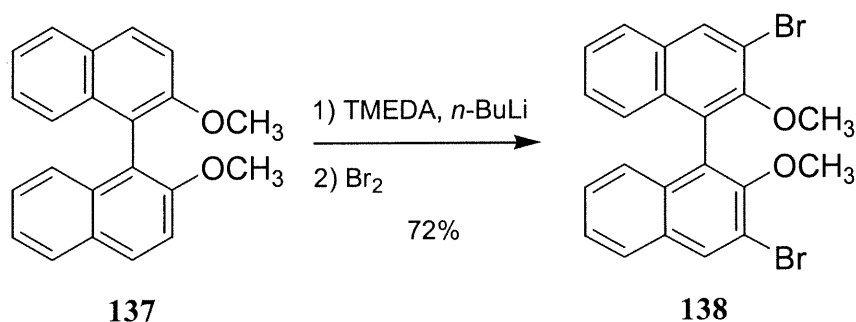
Toujours dans notre quête afin de trouver des dérivés tectoniques qui, lors de la cristallisation, s'autoassembleraient pour créer des réseaux organiques tridimensionnels d'une grande porosité à base d'un squelette binaphtalène, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une molécule qui posséderait des unités diaminotriazine en positions 3 et 3' sur un binaphtol (**136**). L'encombrement occasionné par le rapprochement des unités de



reconnaissance pourrait empêcher l'empilement compact des molécules dans la structure cristalline. Également, la proximité de ces groupements avec les groupements hydroxyles les forcerait à se mettre perpendiculaire au plan des cycles naphthalène auquel ils sont attachés.

Suite aux synthèses présentées précédemment, en particulier celle où les triazines sont en positions 6 et 6', l'intermédiaire logique pour entreprendre ce nouvel objectif serait le binaphthol ayant des bromes en positions 3 et 3' permettant ensuite d'utiliser des voies déjà connues. Ce composé a des précédents dans la littérature. En effet, Cram et collaborateurs ont obtenu un dérivé par déprotonation sélective en position α d'un binaphthol protégé par des groupes méthyles suivie de l'addition de brome (Schéma 4.14)⁹².

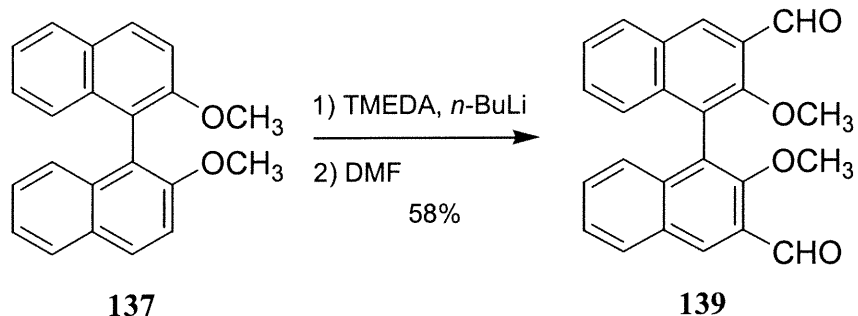
Schéma 4.14



Bien que cette réaction nous permette d'obtenir l'intermédiaire désiré, nous avons certains doutes quant à son utilité dans notre cheminement synthétique. Si nous avons la possibilité d'insérer un halogénure en positions 3 et 3' par une déprotonation sélective, nous pourrions peut-être remplacer le brome par un groupement pouvant être facilement transformé en nitrile.

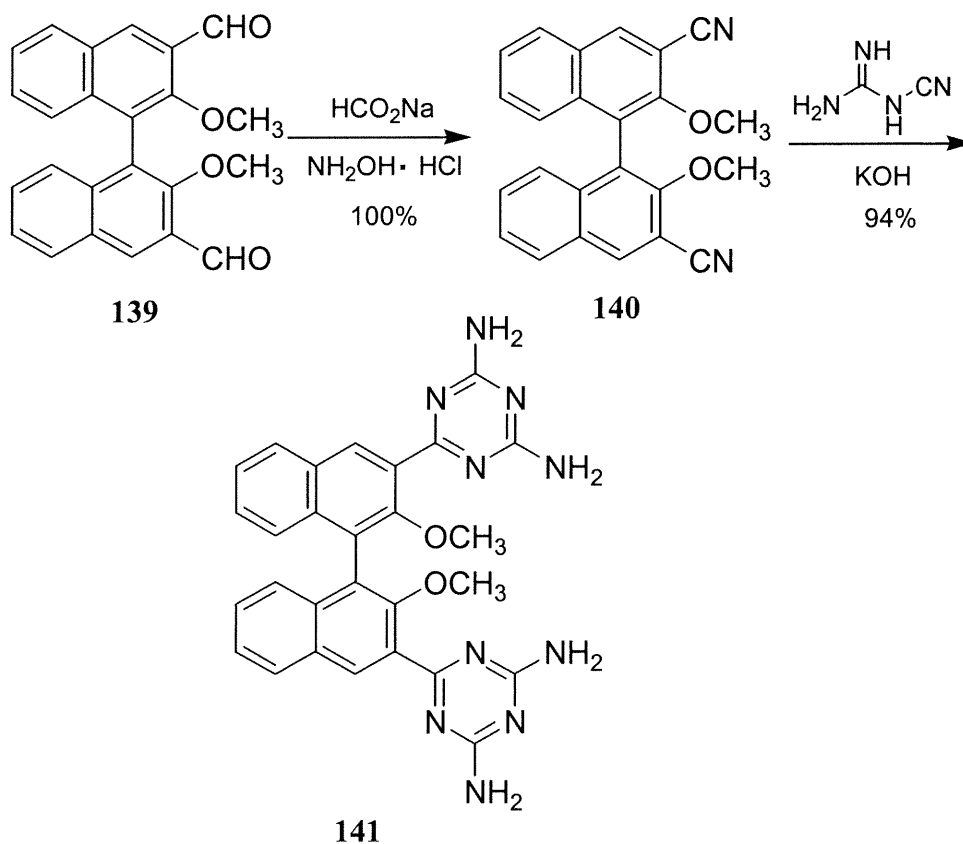
Nous avons tenté d'échanger l'atome de brome par un groupement aldéhyde. En employant des conditions similaires à celles résumés au Schéma 4.14, le dialdéhyde a été obtenu par addition de DMF au produit doublement déprotoné (Schéma 4.15). Par la suite,

Schéma 4.15



les fonctions aldéhyde ont été convertis aux fonctions cyano en utilisant la procédure de Nakatani et Saito avec le formate de sodium et l'hydrochlorure de l'hydroxylamine⁹³. Pour terminer, condensation du dinitrile avec le dicyandiamide en présence d'hydroxyde de potassium nous a donné la molécule cible **141** (Schéma 4.16). Malheureusement, toutes nos tentatives à cristalliser ce composé sont toujours sans succès mais ne sont pas abandonnées pour autant. Une version chirale de cette synthèse n'a pas été étudiée pour l'instant.

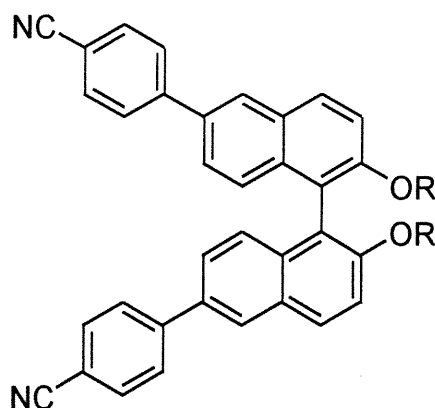
Schéma 4.16



4.11 Ajout d'un espaceur entre la triazine et le binaphtalène

Les groupements induisant l'autoreconnaissance étant directement reliés au cycle binaphtalène, il leur est difficile, pour les raisons suivantes, de s'adapter de façon à former un réseau d'une grande porosité. L'approche de molécules adjacentes en direction des atomes d'azote ne participant pas à la formation de ponts hydrogène est défavorisée par encombrement stérique. Cette caractéristique ne permet pas d'induire des reconnaissances multiples et nous obtenons alors des réseaux uni ou bidimensionnels. C'est encore plus vrai dans l'exemple précédent où les cycles des triazines doivent se placer perpendiculairement à ceux du binaphtalène afin de diminuer les interactions stériques avec le groupe méthoxy. S'il n'y a que très peu de degrés de liberté autour des sites adhésifs, il n'est donc pas surprenant de remarquer un certain problème quant à la cristallisation de ces composés. Il serait intéressant de vérifier ces propos en rajoutant un espaceur quelconque entre les unités diaminotriazine et les cycles naphthalène.

Après avoir minutieusement regardé les diverses possibilités disponibles, nous avons opté pour l'ajout d'un groupement phényle à cause principalement de la simplicité synthétique. Une multitude de méthodes existent pour effectuer l'insertion d'un groupement aromatique sur un dérivé naphthalène, mais celle qui est la plus utilisée est le couplage de type Suzuki⁹⁴. Notre objectif sera un dérivé 6,6'-bis(4-cyanophényl)-2,2'-dialkoxy-1,1'-binaphtalène (**142**) pour ensuite changer les groupes cyano en triazines. Pour

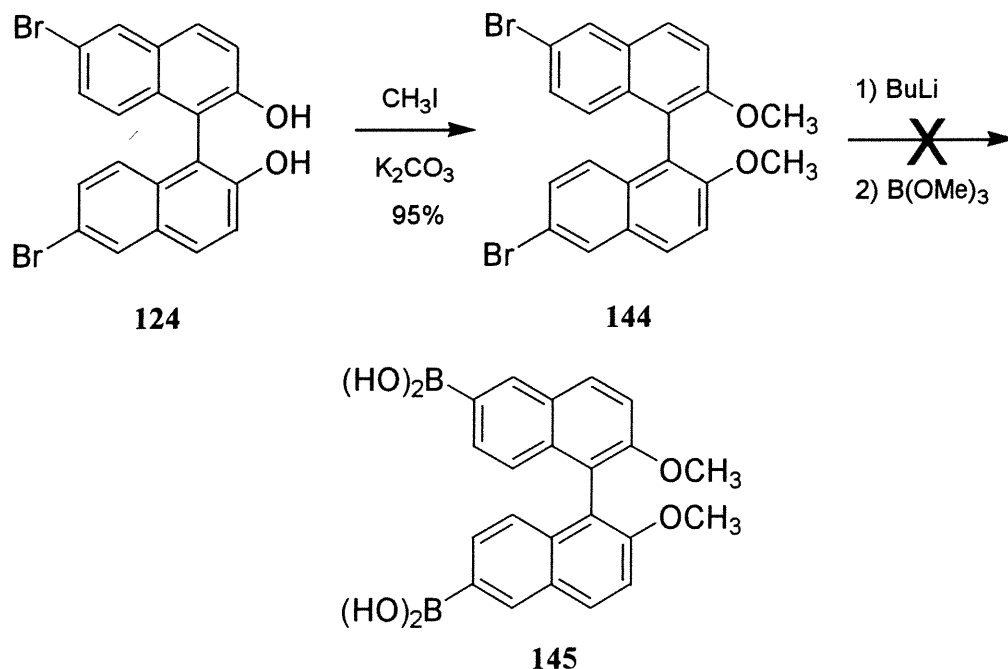


142

atteindre ce but, nous avons décidé de former l'acide boronique sur le binaphtalène et non le contraire. Alors, à partir du binaphtol avec deux bromes en positions 6 et 6' (**124**), nous avons envisagé une protection des groupes hydroxyles avec des méthyles selon la

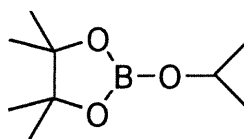
procédure de Groves⁹⁵ et la transformation des halogénures en acides boroniques par échange métallique (Schéma 4.17). Malheureusement, la réaction avec le triméthylborate

Schéma 4.17



ne fonctionne pas très bien. Le produit final est extrêmement difficile à purifier et la substitution de l'électrophile par le triisopropylborate n'a que très peu d'effet. Ces borates étant sensibles à l'hydrolyse et se dégradant rapidement du moment que la bouteille est entamée, il n'est donc pas surprenant que la formation de l'acide boronique désiré soit difficile.

Il existe une alternative pour l'obtention d'un acide boronique pour un couplage de type Suzuki. Un des substitués qui est de plus en plus employé pour cette chimie est le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (**146**)⁹⁶. Non seulement ce composé est

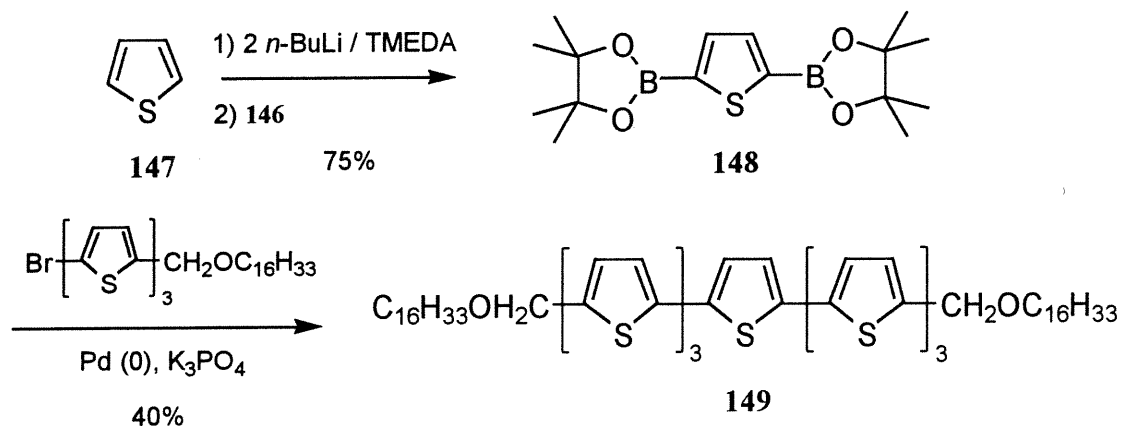


146

beaucoup moins sensible à l'hydrolyse que ses analogues non-cycliques, mais il est également possible d'effectuer un couplage au palladium avec l'ester correspondant sans avoir à le convertir en acide. En effet, le groupe de Cava a réussi à coupler un diboronate et

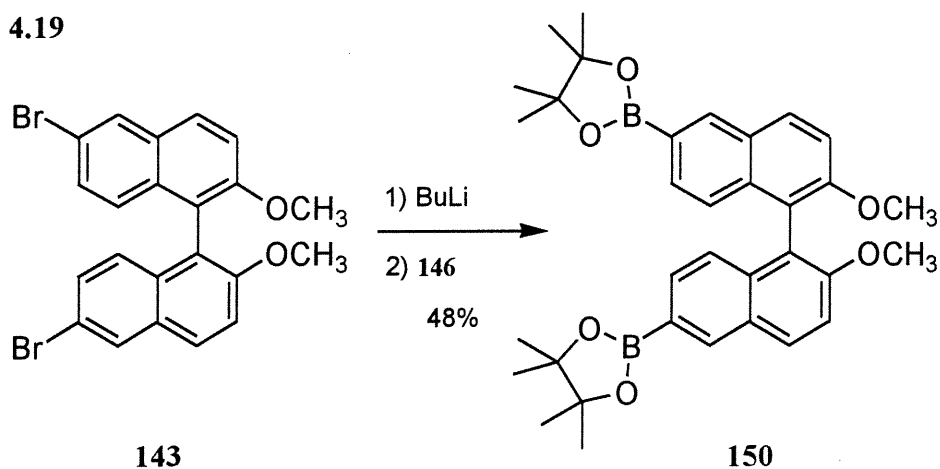
un bromure de terthiophène à l'aide de palladium (0) avec un rendement de 40% (Schéma 4.18)⁹⁷.

Schéma 4.18



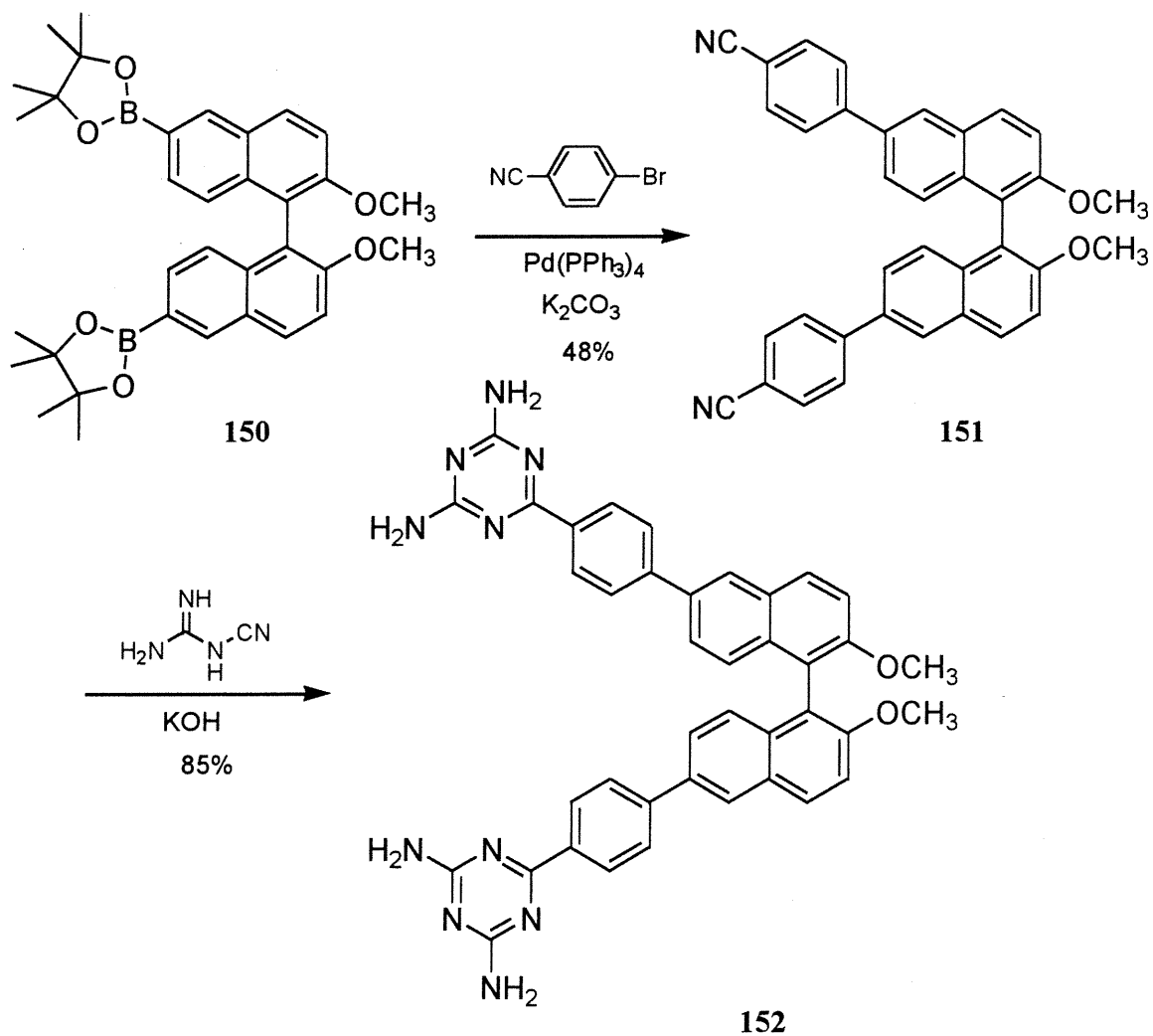
Ayant ces précédents en mains, nous avons tenté de synthétiser le diborone en positions 6 et 6' sur le binaphtol 143 protégé par des groupes méthyles (Schéma 4.19). La

Schéma 4.19



réaction fonctionne beaucoup mieux cette fois et la synthèse peut donc se poursuivre en couplant cet intermédiaire avec le 4-bromobenzonitrile en présence d'une quantité catalytique de palladium (0) et de carbonate de potassium de façon à posséder le produit comportant un espaceur entre le groupement cyano et le binaphtalène. Il ne reste plus qu'à condenser la fonction nitrile avec le dicyandiamide pour obtenir le composé désiré (Schéma 4.20). Il n'a toutefois pas été possible d'obtenir des cristaux d'une qualité adéquate à une analyse complète par rayons-X, mais plusieurs essais sont toujours en cours.

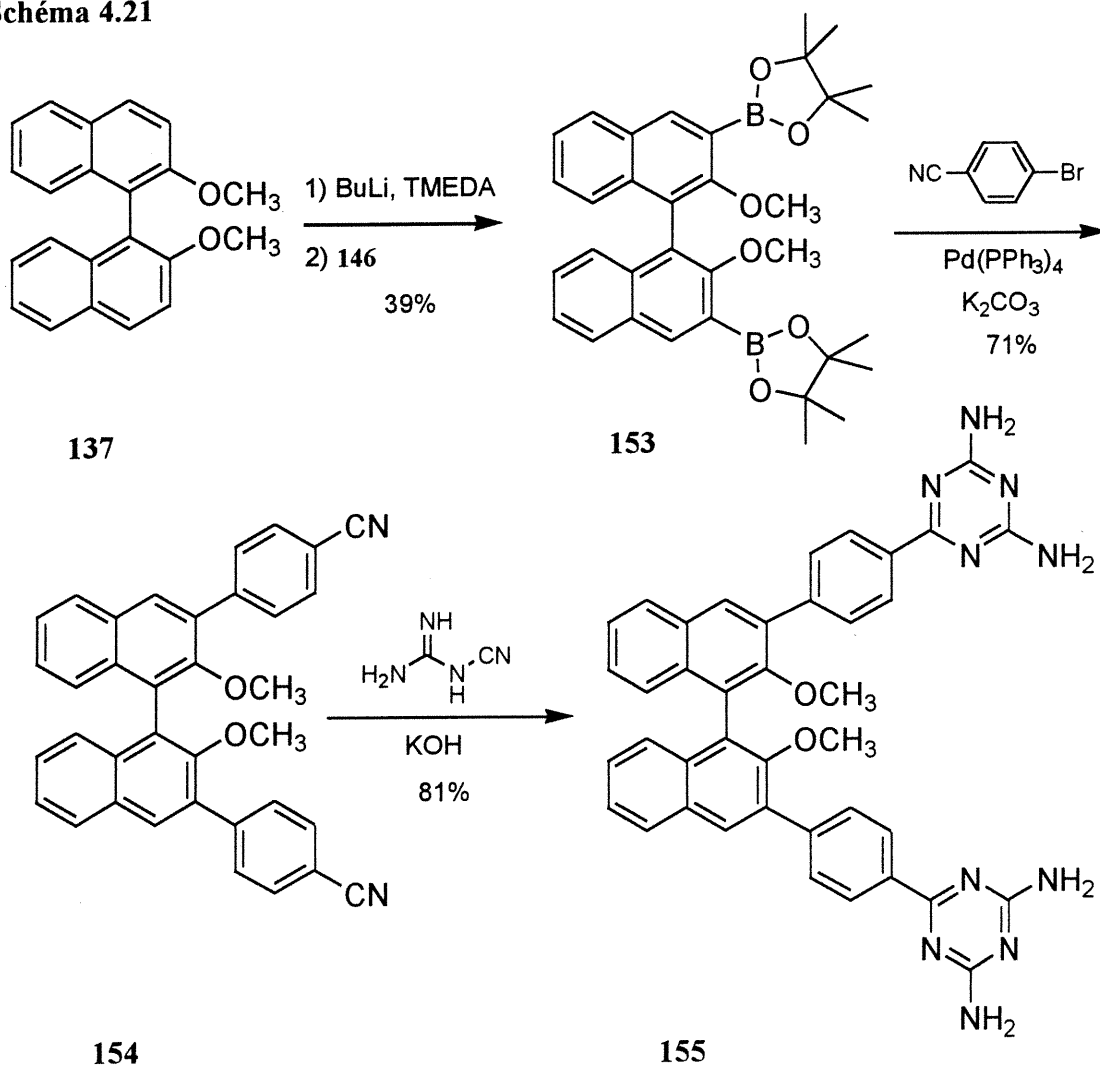
Schéma 4.20



4.12 Ajout de l'espaceur aryle en positions 3 et 3' du binaphtol

S'il est vrai que la présence d'un substituant en positions 3 et 3' des binaphtols joue un rôle important sur l'empilement de ces molécules à cause de problèmes stériques (phénomène que nous n'avons pas été en mesure d'observer pour le tecton **141**), il serait normal de synthétiser l'analogue de la molécule **152** où les espaceurs se trouveraient en α des groupements OCH_3 . Il ne suffit que de combiner les résultats présentés au Schéma 4.15 et au Schéma 4.20, soit transformation en diboronate, couplage au palladium avec le 4-bromobenzonitrile et condensation avec le dicyandiamide (Schéma 4.21). De cette manière, nous avons réussi la synthèse du tecton **155**; malheureusement, nous n'avons pas réussi à le cristalliser à ce jour.

Schéma 4.21

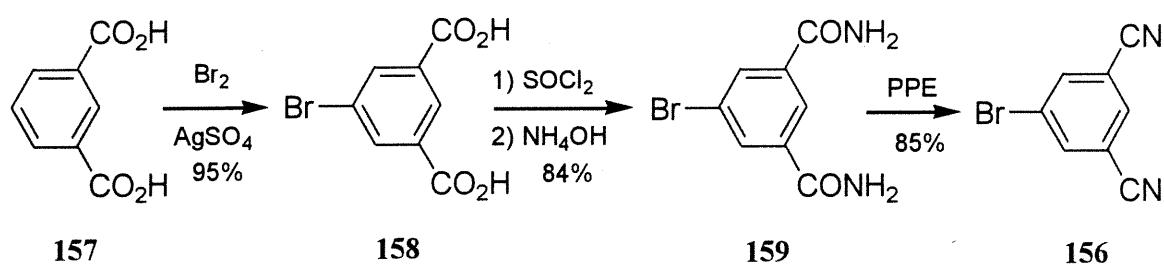


4.13 Synthèse d'un binaphtalène avec quatre diaminotriazines en 6 et 6'

Le grand avantage d'exploiter les porphyrines en chimie supramoléculaire est la capacité à ajouter de multiples unités de reconnaissance permettant l'élaboration d'un réseau cristallin tridimensionnel. La présence des quatre groupements aryles en positions méso facilite l'insertion de multiples unités adhésives. Nous ne retrouvons pas cette capacité dans la famille des binaphtalènes qui, si nous sommes en présence de seulement deux sites adhésifs, forment des réseaux majoritairement à deux dimensions. Un dérivé possédant plusieurs groupements cyano à divers endroits sur les cycles naphthalène n'existe pas et l'ajout de multiples groupes cyanophényles serait une tâche ardue. Il faut donc trouver une voie alternative qui n'implique pas une synthèse en plusieurs étapes.

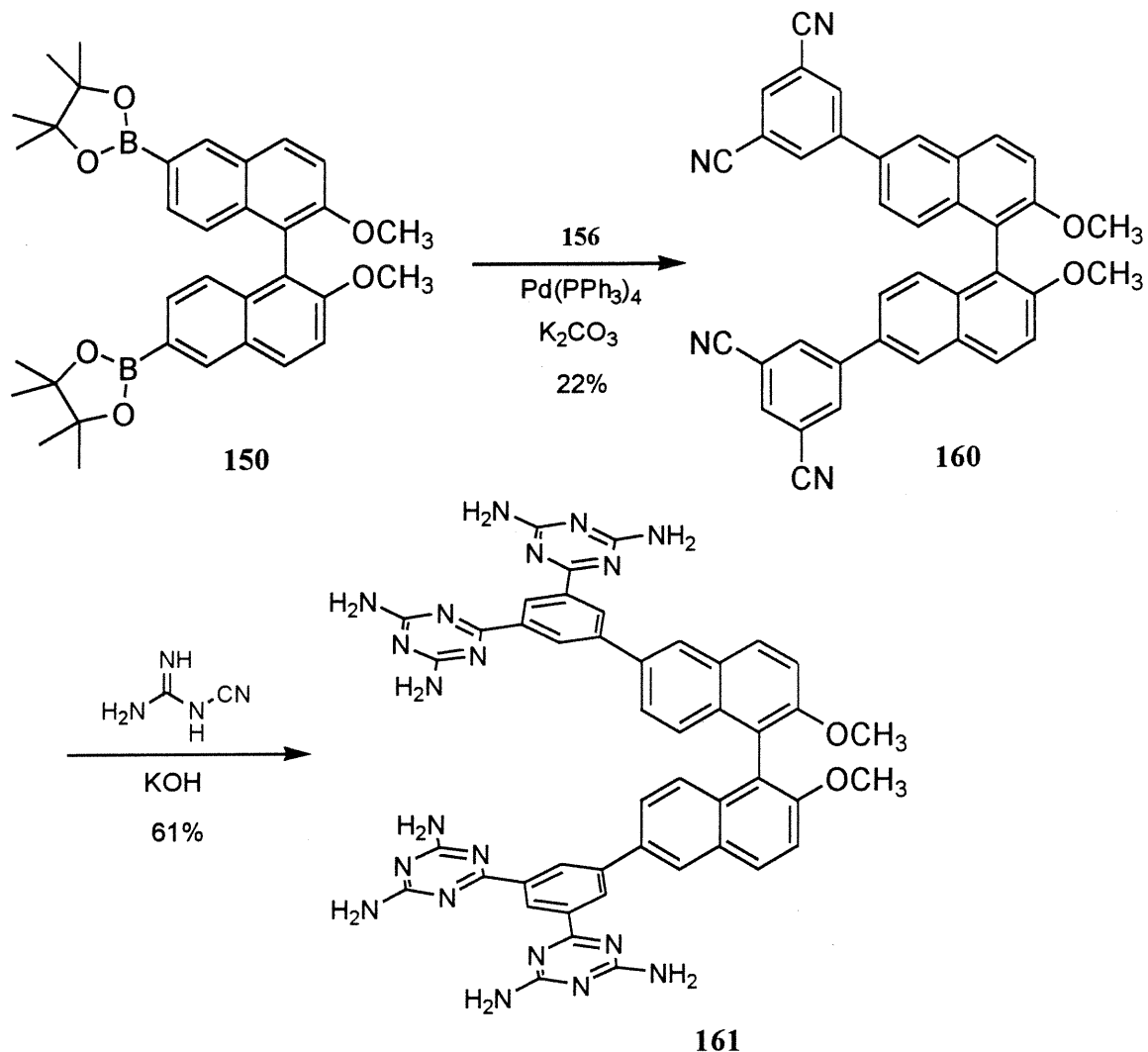
Dans le Schéma 4.20, nous avons opté de coupler le boronate **150** avec le 4-bromobenzonitrile. Une possibilité intéressante serait d'effectuer ce même couplage avec la 5-bromo-1,3-dicyanobenzène (**156**). Cette molécule a été synthétisée en quatre étapes à partir de l'acide isophtalique (**157**). La bromation en position 5 avec du brome a été effectuée en présence de sulfate d'argent selon le protocole de Crandall⁹⁸. La transformation du diacide en diamide en passant par le dichlorure d'acyle, suivie d'une déshydratation avec l'ester d'un polyphosphate (PPE) par la méthode développée par Haseltine⁹⁹, a donné le composé attendu (Schéma 4.22).

Schéma 4.22



Le nitrile en notre possession, il ne suffit plus que de le greffer sur le cycle binaphtalène en suivant la procédure utilisée dans le cas du 4-bromobenzonitrile. À partir du boronate **150**, la réaction avec le 5-bromo-1,3-dicyanobenzène (**156**) en présence d'une quantité catalytique de palladium (0) et de carbonate de potassium a donné le tétranitrile **160**. Le produit obtenu est ensuite condensé avec un très large excès de dicyandiamide et de deux équivalents d'hydroxyde de potassium, résultant en la formation d'un binaphtol protégé avec quatre groupements diaminotriazine (**161**, Schéma 4.23). La cristallisation de cette molécule n'a pas été fructueuse jusqu'à présent. L'obtention de la structure de ce composé est essentielle afin de déterminer si l'ajout de substituants triazine en positions 3 et 5 d'un groupement aryle augmente la multiplicité du nombre de ponts hydrogène sans être au détriment d'une diminution de l'espace libre dans le réseau. À cause de sa simplicité synthétique, c'est un objectif beaucoup plus réalisable que l'analogue porphyrinique **38**, qui a lui aussi des substituants triazine en positions 3 et 5 d'un groupement aryle. Il est également à noter que le dérivé énantiomériquement pur pourrait être facilement accessible suivant le même cheminement.

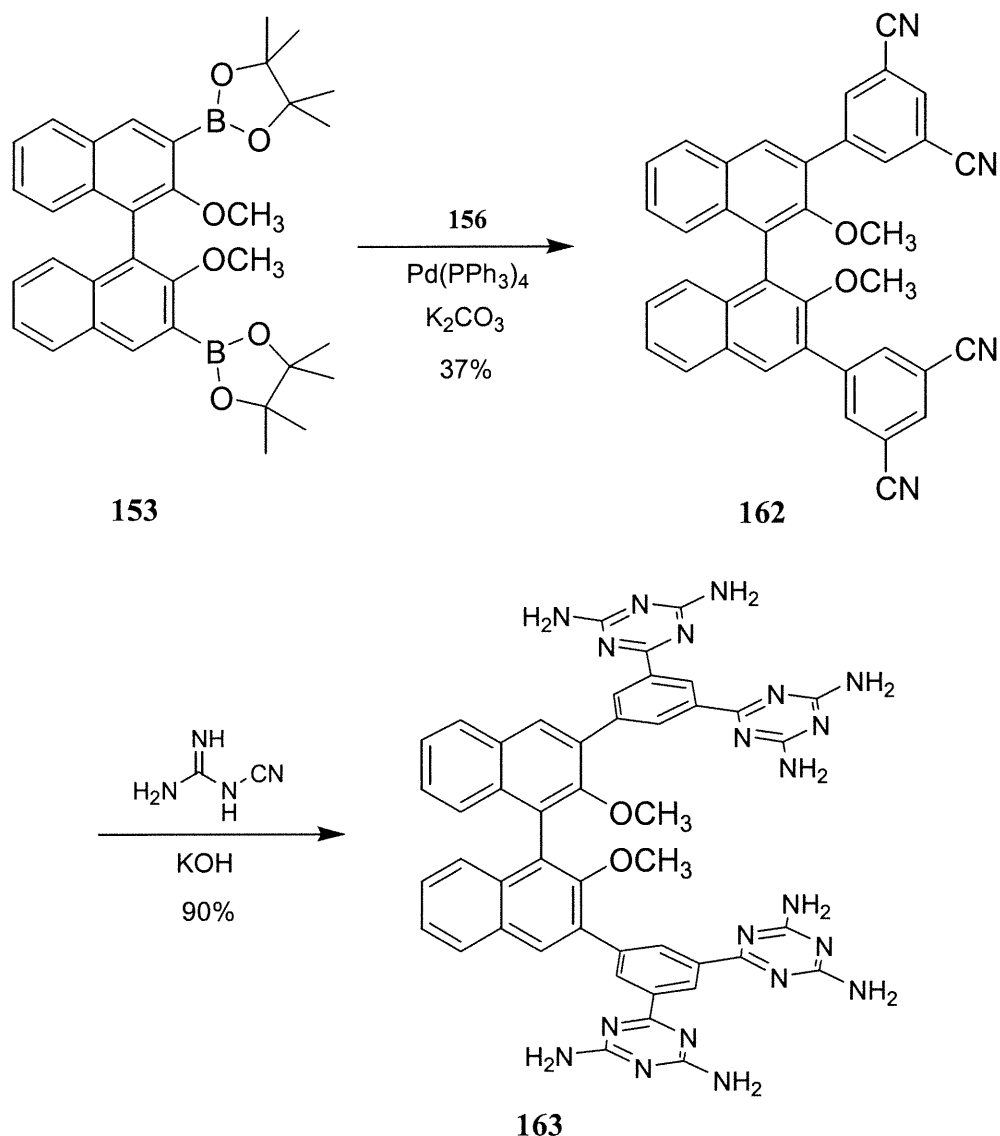
Schéma 4.23



4.14 Synthèse d'un binaphtalène avec quatre diaminotriazines en 3 et 3'

Ayant en possession un dérivé de l'acide binaphtalenediboronique en positions 3 et 3', nous avons tenté d'y coupler le 5-bromo-1,3-dicyanobenzène (**156**) afin d'obtenir l'homologue de la molécule **161**. À partir de l'intermédiaire **153**, le couplage de type Suzuki avec le bromure **156** a résulté du greffage du groupement dicyanophényle aux deux positions du composé binaphtalène. Les fonctions CN sont ensuite condensées avec un large excès de dicyandiamide pour donner le produit attendu (**163**, Schéma 4.24). La cristallisation n'a pas fonctionné dans ce cas, mais compte tenu de l'importance de cette étude sur l'influence de la multiplicité des groupements adhésifs sur le réseau tectonique, de nouvelles avenues sont présentement à l'étude pour solutionner ce problème.

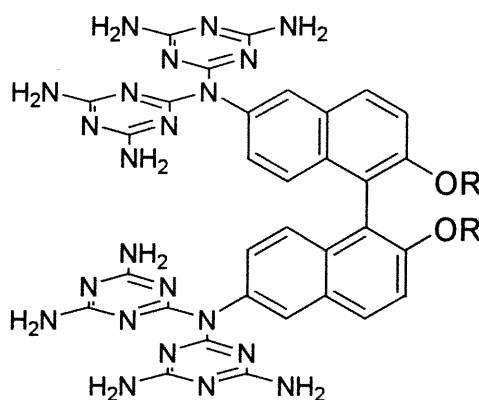
Schéma 4.24



4.15 Vers d'autres binaphtalènes contenant plus que deux triazines

Comme mentionné, les binaphtalènes semblent avoir tendance à s'orienter de façon à former des réseaux uni ou bidimensionnels lors de la cristallisation de composés ayant deux unités de reconnaissance placées symétriquement sur la molécule. Les binaphtalènes **161** et **163** sont de bons candidats afin de contrer cet effet et ainsi créer une structure plus ouverte, retenue par un plus grand nombre de ponts hydrogène. Lors de l'étude de cette problématique, les binaphtalènes **161** et **163** n'étaient pas nos premiers choix dans le but d'atteindre cet objectif. Nous avons plutôt pensé ajouter quatre groupements diamino-triazine sur la 6,6'-diamino-2,2'-dialkoxy-1,1'-binaphtalène pour générer la

structure **164**. La substitution des amines a déjà été exploitée dans le cas de la porphyrine



164

36 (où nous avons fait réagir la tétrakis(4-aminophényl)porphyrine avec le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine) et en utilisant des conditions appropriées, une double substitution est envisageable. Une des étapes importantes de cette synthèse est l'obtention du 6,6'-diaminobinaphtol correspondant ou un dérivé protégé.

Les étapes que nous avons choisies pour atteindre la molécule visée consistaient de passer par la nitration sélective en positions 6 et 6' d'un binaphtol protégé, suivie d'une réduction de la fonction nitro en amine (par hydrogénation ou par la méthode au chlorure d'étain). En effectuant une simple recherche bibliographique, nous avons découvert que le groupe de Meijer a publié un article traitant de cette réaction¹⁰⁰. Dans celui-ci, nous avons observé que la nitration des binaphtols ne fonctionnait qu'à 44% avec un système où les diols sont liés ensemble par un groupement éthylène et la sélectivité entre la substitution en positions 6 vs 3 est loin d'être excellente (Schéma 4.25). Lorsqu'il y a des groupes méthoxy en positions 2 et 2', la réaction ne fonctionne pas du tout.

Nous avons alors décidé de mettre ce projet de côté préférant diriger nos efforts à la synthèse de molécules plus attrayantes. Toutefois, si nous désirions poursuivre cet objectif, nous pourrions peut-être obtenir la molécule **164** en passant par une amination du 6,6'-dibromo-2,2'-binaphtol protégé (**143**) catalysée par le palladium. Le groupe de Buchwald a démontré qu'il est possible de transformer un halogénure d'aryle en aniline par la réaction avec la benzophénone imine (**167**) catalysée par du palladium suivie d'une hydrolyse (Schéma 4.26)¹⁰¹.

Schéma 4.25

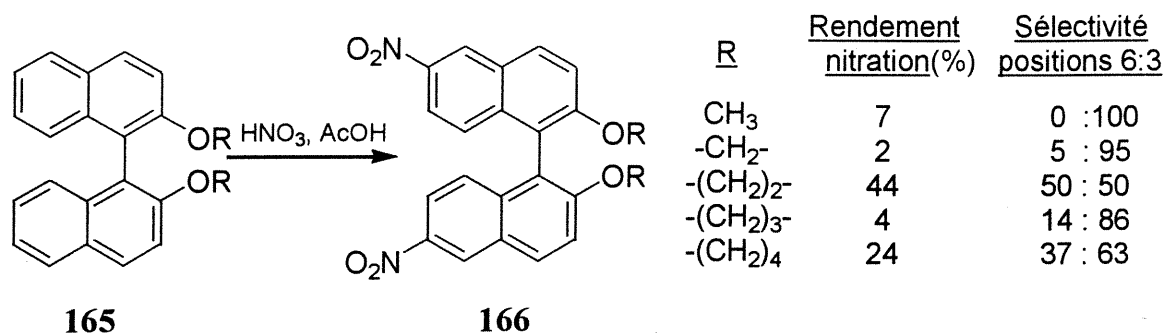
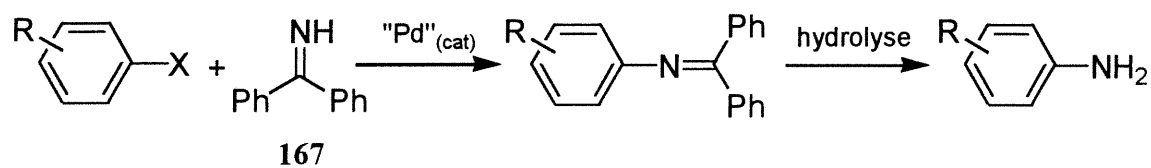
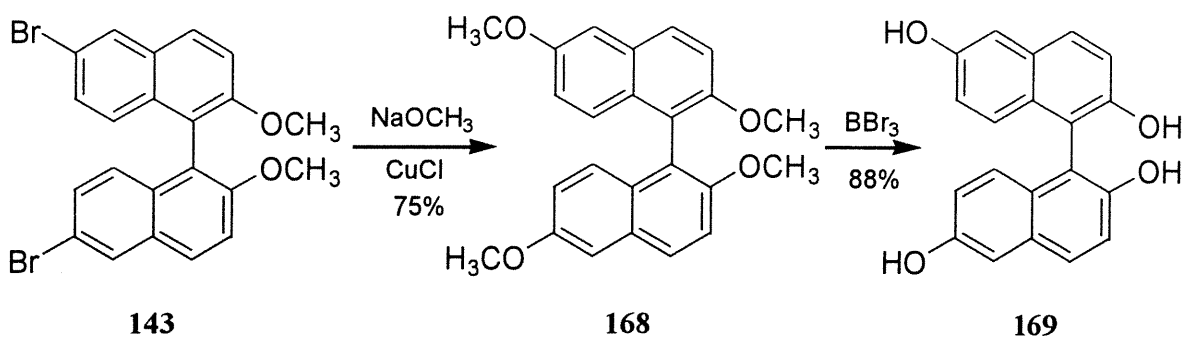


Schéma 4.26



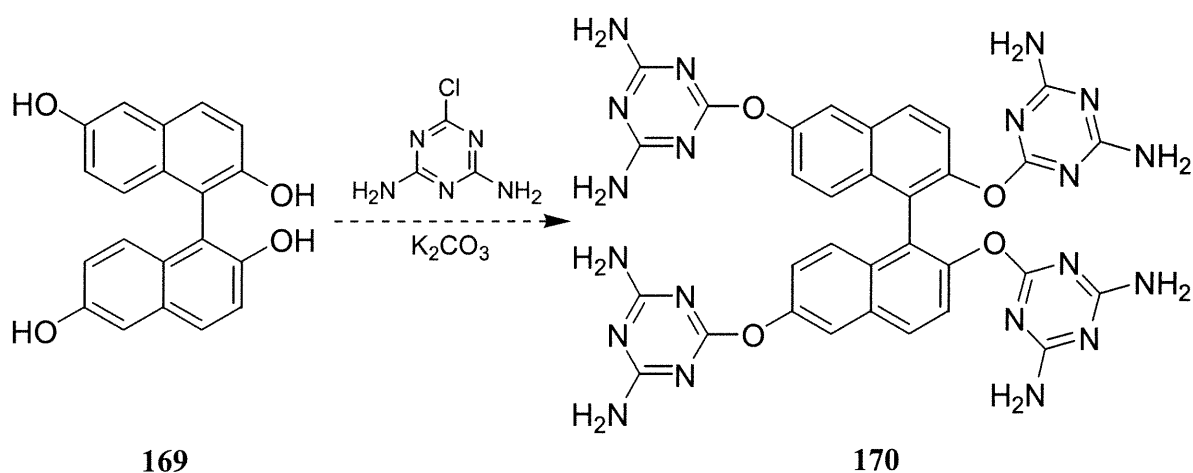
Afin d'obtenir une plus grande quantité de diaminotriazines sur le cycle binaphtalène, nous pourrions ajouter quatre groupements adhésifs greffés à des positions différentes sur le système rigide. Pour tester cette alternative, la synthèse du 6,6'-dihydroxybinaphtol **169** a été entreprise. À partir du dibromobinaphtol protégé **143**, la substitution des halogénures par des groupes méthoxy s'est faite à l'aide du méthoxyde de sodium et du chlorure de cuivre (I) en adaptant la procédure de Katsuki⁹¹. Cette procédure a donné le tétraméthoxybinaphtalène **168**, dont les groupements OCH₃ ont été transformés en groupements OH en présence de tribromure de bore¹⁰² (Schéma 4.27). Pour la prochaine

Schéma 4.27



étape, bien que nous ayons réussi à effectuer la réaction entre le binaphtol sans substituants **117** et le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine, notre crainte était que le produit résultant de la réaction soit très insoluble ou que celle-ci ne puissent se faire jusqu'à insertion complète des quatre groupements. Malgré cela, nous avons tenté la réaction (Schéma 4.28) et le

Schéma 4.28



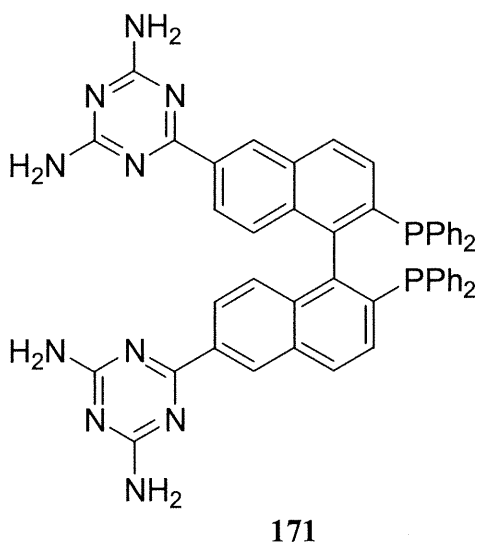
produit obtenu n'est pas soluble dans les solvants usuels ce qui complique grandement sa purification et sa caractérisation.

4.16 Synthèse et caractérisation d'un dérivé racémique du BINAP

Dans la famille des binaphtalènes, nous avons été en mesure de construire des molécules ayant des géométries particulières en ajoutant des groupements pouvant s'auto-reconnaître afin de créer des réseaux organiques poreux. Nos principales tentatives à cette fin impliquaient la substitution multiple de binaphtols ou de leurs dérivés protégés sous forme racémique ou énantiomériquement pure. Bien que ces composés aient un grand intérêt au point de vue de la compréhension des facteurs influençant la formation de structures tectoniques poreuses, il est plutôt difficile d'envisager leur utilisation comme catalyseur dans des réactions chimiques. La seule possibilité raisonnable serait d'enlever les groupes protecteurs sur les groupements OH pour ensuite complexer un métal tel que l'aluminium, le titane ou le zirconium. Un problème posé par la complexation est que ces alkoxydes métalliques sont instables à l'humidité et les réactions les utilisant se font dans des solvants autres que ceux que nous pouvons utiliser pour cristalliser nos tectons. Pour ces raisons, nous avons plutôt décidé de passer directement à la synthèse de dérivés du BINAP, un des ligands les plus utilisés en catalyse.

Comme il a été fait mention dans le Chapitre 4.3, les complexes métalliques du BINAP sont largement employés dans l'hydrogénation régio- et énantiosélective d'alcènes

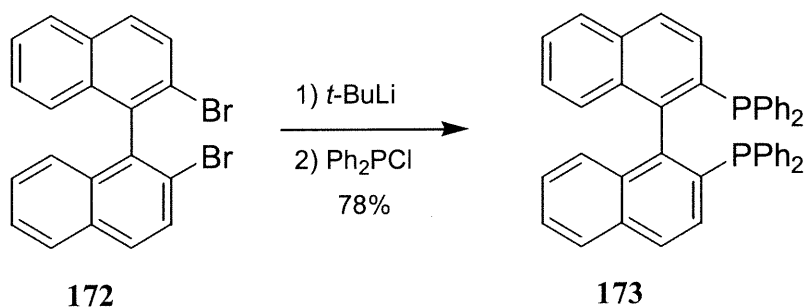
et de composés carbonylés. Nous chercherons donc à construire un tecton en greffant des unités diaminotriazine sur ce squelette. L'objectif le plus facilement réalisable est la synthèse du composé avec les unités de reconnaissance en positions 6 et 6' (171). Même



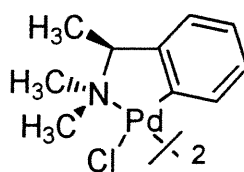
s'il n'y a que deux triazines sur le binaphtalène et que les chances sont pour que nous obtenions une structure cristalline associée par des ponts hydrogène en une ou deux dimensions seulement, l'emploi d'un BINAP en chimie supramoléculaire est sans précédents à notre connaissance.

La méthode initiale pour synthétiser les BINAP, développée par Noyori, consiste en la métallation du dérivé dihalogéné en 2 et 2' par le *t*-butyllithium suivie de l'ajout du chlorure de la diphenylphosphine (Schéma 4.29)¹⁰³. Si nous désirons avoir le composé

Schéma 4.29



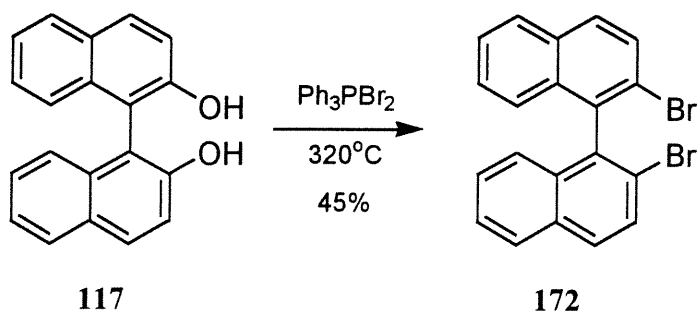
sous sa forme énantiomériquement pure, il faut effectuer une cristallisation fractionnelle en présence d'une source de palladium chiral (174). L'inconvénient de passer par cette voie de synthèse n'est pas la nécessité de séparer les deux énantiomères, ce qui engendre inévitablement une certaine perte de produit, mais c'est principalement l'obtention du 2,2'-



174

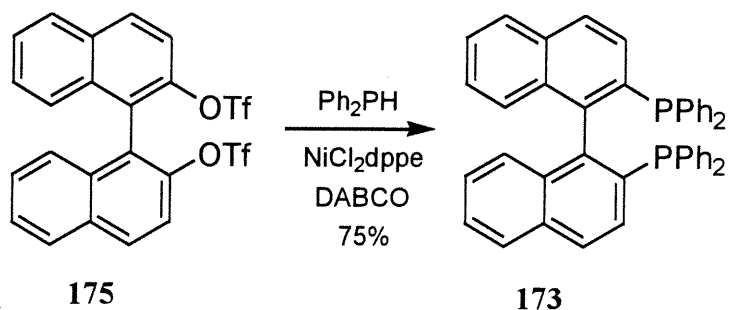
dibromo-1,1'-binaphtalène. Le produit s'obtient en une seule étape par la conversion du binaphtol 117 en présence du dibromure de la triphénylphosphine (Schéma 4.30)¹⁰². Une

Schéma 4.30



approche alternative a été publiée par un groupe aux laboratoires Merck. Ils ont découvert que le BINAP est accessible en une seule étape à partir du couplage entre le triflate du binaphtol et la diphenylphosphine en présence de DABCO et d'une quantité catalytique de nickel (Schéma 4.31)¹⁰⁴. Le bienfait de cette réaction est qu'elle permet de synthétiser le

Schéma 4.31

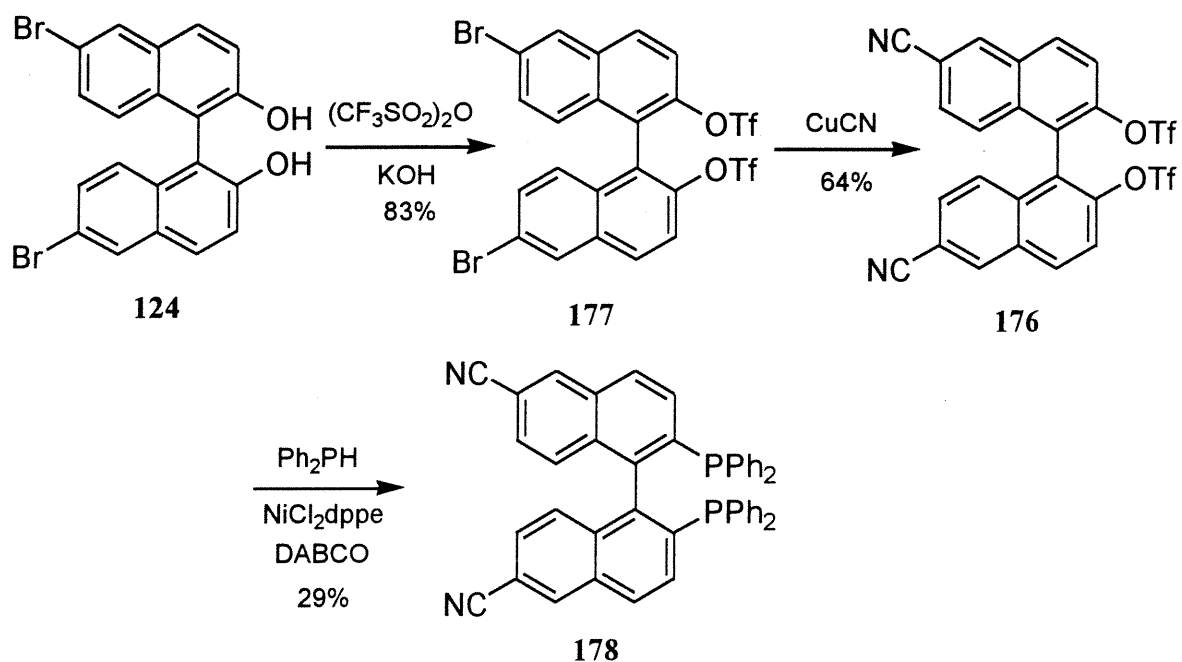


composé énantiomériquement pur sans utiliser des conditions extrêmes (elle se fait à 100°C) comme dans le cas précédent.

Compte tenu de la présence dans notre cas de groupements cyano en positions 6 et 6', il a été convenu que la seule voie de synthèse possible était de passer par la méthode de Merck parce que ces substituants CN réagissent à l'ajout de *tert*-butyllithium pour former le produit d'addition. De plus, le composé dibromo en positions 2 et 2' n'a pas été trouvé dans la littérature et risque d'être difficile à obtenir. Donc, nous avons tenté le couplage au

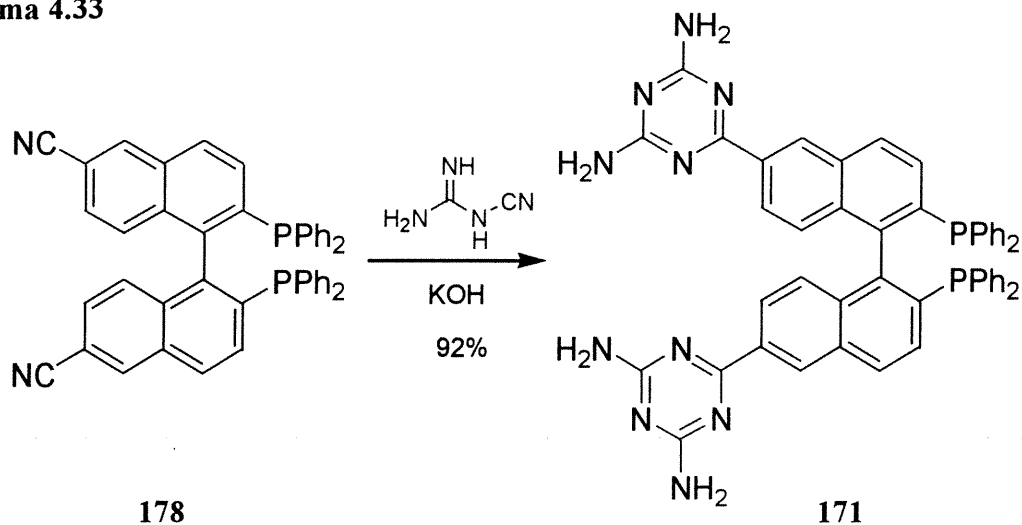
nickel sur le ditriflate du 6,6'-dicyanobinaphtol **176**, qui provient de la réaction du dibromobinaphtol **124** avec l'anhydride triflique et de la cyanation du produit résultant suivant le protocole de Mattay¹⁰⁵ (Schéma 4.32). Le binaphtalène **178** a été récemment

Schéma 4.32



synthétisé par le groupe de Lemaire qui a utilisé une voie identique (l'article ne donne toutefois pas le protocole expérimental complet)¹⁰⁶. Ensuite, il ne reste qu'à condenser les groupements CN avec le dicyandiamide dans les conditions usuelles pour obtenir le BINAP avec deux triazines en positions 6 et 6' (Schéma 4.33). Cette molécule a été cristallisée par

Schéma 4.33



diffusion de benzène dans une solution de DMSO et une analyse cristallographique par diffraction des rayons-X a été effectuée.

Sur la Figure 4.7, nous pouvons voir une représentation générale de la structure cristalline du tecton **171** (les atomes de phosphore sont d'une coloration jaune). Le réseau est complexe et difficile à analyser en détail. En se basant sur une seule molécule du dérivé du BINAP (en vert), nous devinons qu'il y a des interactions de type π entre les groupements diphénylphosphine à cause de l'empilement plutôt compact observé dans cette région. Les triazines se retrouvent toutes près des canaux indiquant qu'il n'y a pas d'interactions par ponts hydrogène reliant les paliers tel que présenté sur cette figure. D'immenses canaux de section de $8\text{\AA} \times 12.5\text{\AA}$ dans leurs distances maximales traversent les réseaux, ce qui rend cette structure intéressante pour une éventuelle utilisation en catalyse. Les molécules invitées (qui ne sont pas représentées étant désordonnées) occupent près de 46% du volume total du cristal ce qui est nettement supérieur à ce qui est observé pour le BINAP **173** qui forme, sous sa forme cristalline, une structure très compact (seulement 1% du volume est occupé par le solvant). Cependant, l'atome de phosphore ne semble pas accessible par les canaux. Sachant qu'une réaction à l'aide de cette molécule nécessiterait la complexation d'un métal (ruthénium ou rhodium) sur le phosphore, il est à souhaiter que la structure soit perturbée par l'ajout de ce métal lors de la cristallisation.

Concernant les interactions entre un tecton et ses voisins, elles sont aussi imprévisibles que les prédécesseurs de cette famille. Sur la Figure 4.8, nous voyons qu'il y a trois voisins qui interagissent par ponts hydrogène avec chacun des tectons. La verte forme une interaction face-à-face avec la molécule bleue et a une configuration inverse à celle-ci. Les deux rouges, de configuration inverse également, produisent quatre ponts hydrogène avec la verte par une reconnaissance côté-côté des unités diaminotriazine. Nous avons exactement les mêmes motifs dans la structure du tecton **135** mais avec un agencement différent. Pourtant, il n'y a que les groupements en positions 2 et 2' qui diffèrent. À titre d'information, l'angle dièdre entre les deux cycles naphthalène est de 87.8° , produisant une molécule avec une conformation légèrement cisoïde

L'étape suivante dans ce projet consisterait à complexer un métal au dérivé du BINAP, soit à son état amorphe ou dans les cristaux. Malheureusement, la publication de

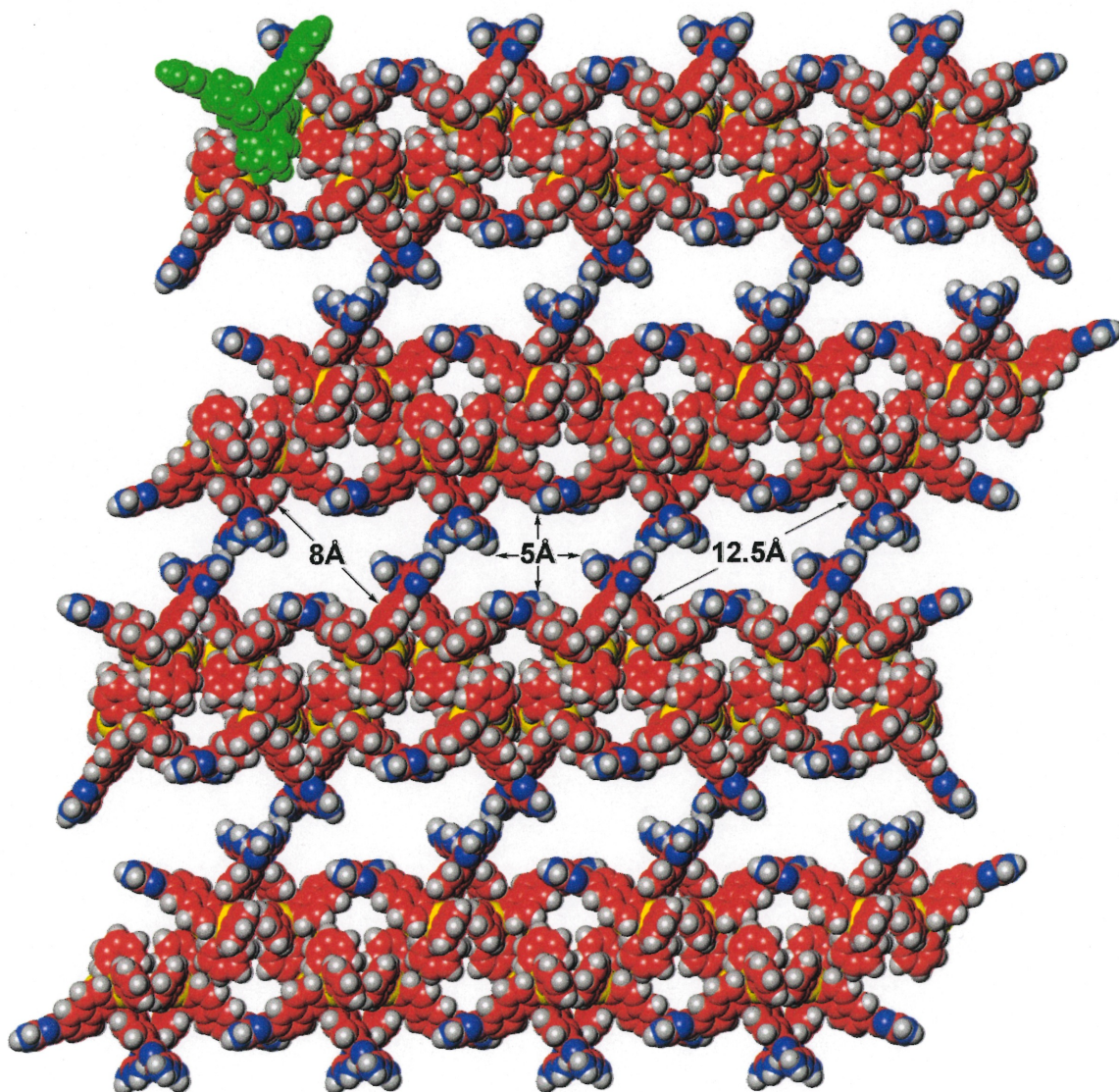


Figure 4.7: Représentation générale selon l'axe *a* montrant les plus larges canaux vidés du solvant du réseau généré par la cristallisation de la molécule 171.

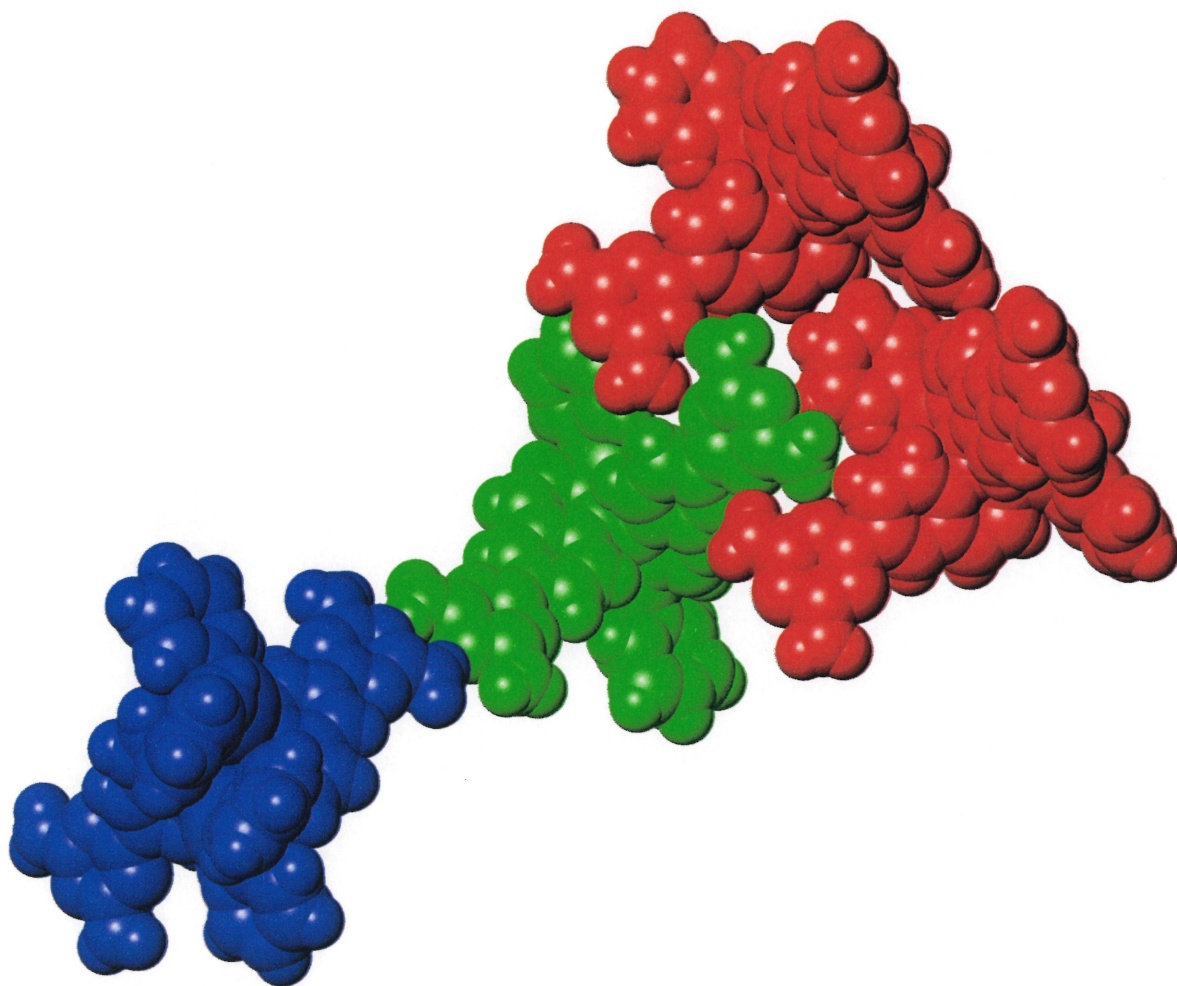


Figure 4.8: Interactions intermoléculaires du tecton 171 à l'état cristallin.

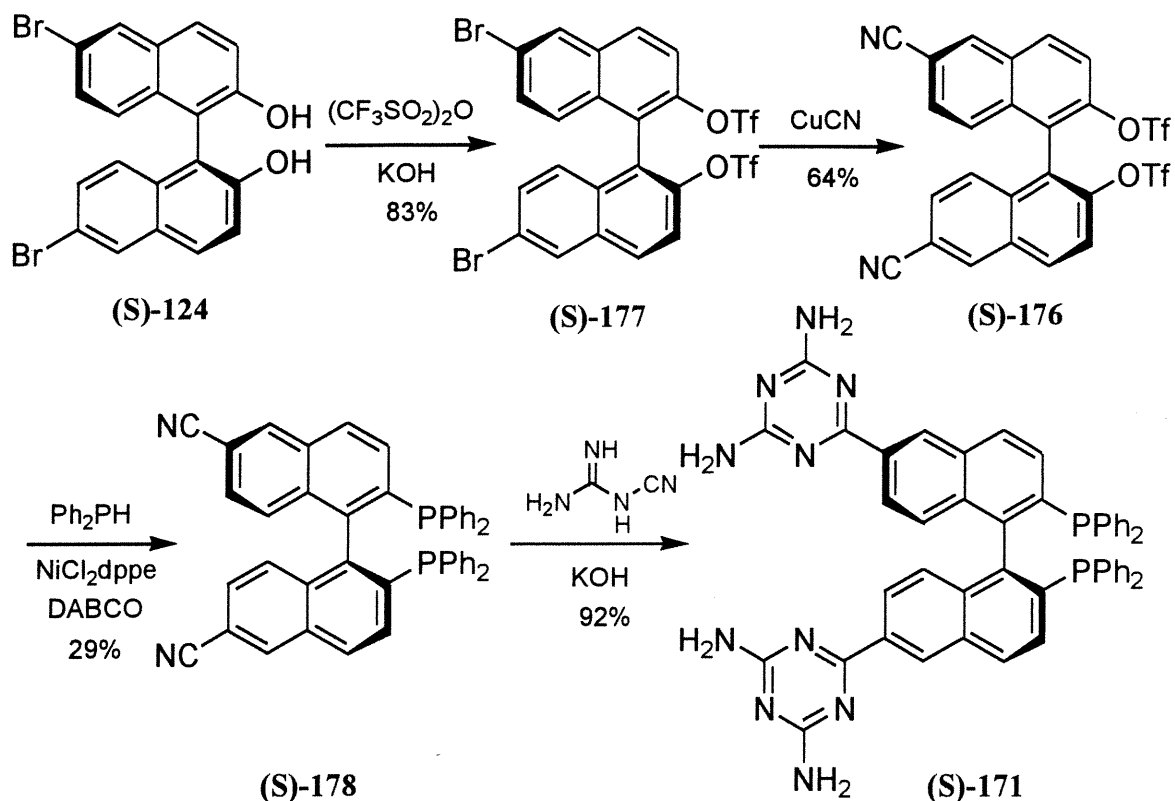
Noyori⁸¹ (et les références citées) indique qu'il y a certaines étapes de purification nécessaires à l'obtention des complexes et les rendements ne sont pas quantitatifs. Avec des molécules telles que le BINAP **171** qui sont très peu solubles dans les solvants usuels, il faut développer une procédure nous évitant des purifications fastidieuses et compatible avec les propriétés de nos substrats. Nous avons préféré mettre notre énergie sur des projets plus réalisables à court terme et laisser à des collègues le soin de trouver les conditions nécessaires à l'atteinte de cet objectif.

4.17 Synthèse et caractérisation d'un dérivé chiral du BINAP

Possédant une synthèse efficace d'un dérivé tectonique d'un BINAP racémique, il est nécessaire d'effectuer un cheminement synthétique identique dans le but d'obtenir le produit sous sa forme énantiomériquement pure. Non seulement nous pourrions comparer les structures cristallines des deux analogues et regarder leurs différences mais aussi, lorsque qu'un métal y sera ajouté, nous aurons la possibilité de tenter des réactions dans l'espoir d'obtenir des produits ayant un excès énantiomérique. Outre une sélectivité envers la taille et la géométrie des substrats, ce catalyseur ne pourrait réagir qu'avec certains types de composés dépendant de leur configuration.

Pour la synthèse d'un seul énantiomère, nous suivrons les mêmes étapes que pour le racémate, à savoir: transformation du dibromobinaphthol (**S**)-**124** en bistriflate, substitution des bromes par des groupes cyano, couplage catalytique au nickel afin d'introduire les groupements PPh₂ et, pour terminer, condensation des groupements CN avec le dicyandiamide (Schéma 4.34). Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure de cristalliser ce composé jusqu'à présent. Tout comme pour le BINAP racémique, des essais dans le but de complexer cette bisphosphine avec le ruthénium ou avec le rhodium n'ont pas été entrepris.

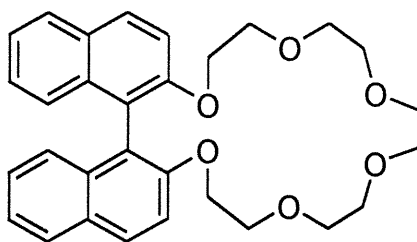
Schéma 4.34



4.18 Ajout d'un éther couronne sur les binaphtalènes

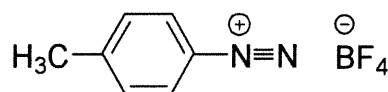
L'objectif de cette thèse est de construire des réseaux poreux organiques qui possèderaient une activité catalytique en utilisant des squelettes de base qui sont reconnus pour engendrer cet effet. Nous avons fait des découvertes très intéressantes dans la famille des porphyrines et il semble que les BINAP sont de très bons candidats vers la réalisation de nos objectifs. Bien que les diverses molécules synthétisées soient pensées en fonction d'une utilisation en catalyse, il faut rester ouvert à une certaine déviation de nos efforts si un projet secondaire mérite notre attention.

Dans notre recherche bibliographique sur les binaphtalènes, nous avons remarqué que cette famille de composés n'a pas exclusivement un intérêt en catalyse. Le groupe de Cram a publié une série d'articles à partir de la fin des années 70 portant de leur utilisation comme support pour la complexation d'invités^{72,90,107,108}. Pour ce faire, ils ont synthétisé des dérivés des binaphtols et ils ont cyclisé les alcools de façon à former des éthers couronnes tel que représenté par la molécule 179. Ils ont remarqué que la grandeur de la



179

couronne a une influence énorme sur la capacité de complexation de ces molécules envers certains invités. En effet, le composé **179** a une grande affinité à complexer le tétrafluoroborate du *p*-toluènediazonium (**180**), par interaction entre l'azote chargé



180

positivement et les oxygènes du cycle, alors que le composé ayant cinq oxygènes ne complexe pas du tout le substrat et celui avec neuf oxygènes a une très faible réactivité. Ces observations démontrent l'importance de la circonférence de la couronne sur la sélectivité de complexation des invités.

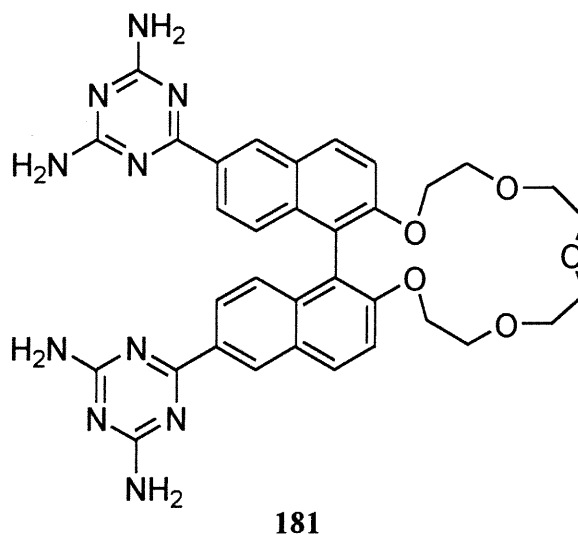
Les binaphtalènes peuvent aisément être synthétisés sous une de leurs deux formes énantiomériques. Le groupe de Cram a obtenu un seul énantiomère de la molécule **179** et a observé que cette éther couronne a l'aptitude de complexer sélectivement certains acides aminés¹⁰⁸. Dépendant du binaphtalène utilisé, il y a une prédilection pour la complexation d'une des deux formes (L ou D) de l'acide aminé choisi. Dans le cas présent, la reconnaissance s'effectue entre la portion amine (protonée) de l'acide aminé et les atomes d'oxygène de l'éther.

Pour poursuivre nos études sur l'utilisation des binaphtalènes à la construction supramoléculaire de matériaux hautement poreux, nous avons tenté de synthétiser des tectons à base de binaphtalènes ayant des éthers couronne greffés sur les fonctions alcools. De la sorte, nous obtiendrons des structures bi ou tridimensionnelles qui pourront complexer sélectivement certains cations à l'intérieur des couronnes dépendant de leur taille et de leur géométrie. Il serait intéressant de voir si les éthers couronne se superposent de façon à former des canaux à cation possédant des propriétés similaires à ce que nous

retrouvons au niveau des cellules pour contrôler le transport ionique transmembranaire. Par analogie avec les travaux de Cram, nous pourrions utiliser ces composés comme support afin de séparer les deux énantiomères d'acides aminés qui seront assez petits pour s'infiltrer dans le réseau cristallin.

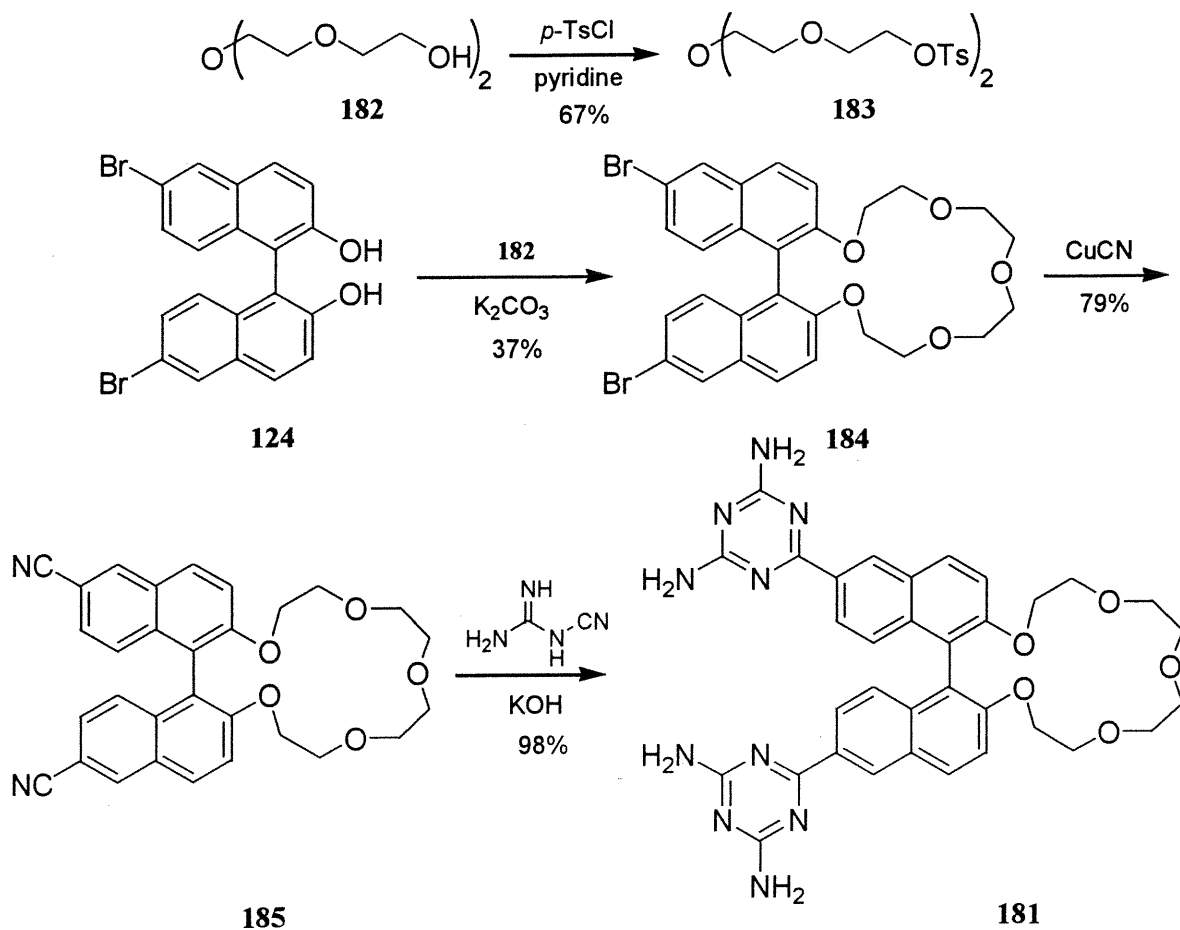
4.19 Synthèse d'un tecton avec un éther couronne à cinq oxygènes

Parce qu'il s'agit d'un projet secondaire à celui traitant de la catalyse, nous avons vérifié en premier lieu de la compatibilité des diverses étapes pour la construction de binaphtalènes avec des éthers couronne. Pour ce faire, nos tests initiaux ont été effectués avec des produits disponibles dans nos laboratoires. Basé sur nos résultats antérieurs, la molécule ciblée au départ a été celle comportant un éther couronne à cinq atomes d'oxygène sur un binaphtol où sera greffé deux unités diaminotriazine en positions 6 et 6' (**181**). Bien entendu, la synthèse s'effectuera avec le produit de départ racémique.



Nous avons utilisé le chemin synthétique suivant. Le tétraéthylène glycol a été transformé en ditosylate **183**, selon le protocole de Dale¹⁰⁹. La réaction entre le dibromobinaphtol **124** déprotoné avec le ditosylate a donné l'éther couronne **184**. Ensuite, la substitution des bromes par des groupements CN avec le cyanure de cuivre et la condensation de ces groupements CN avec le dicyandiamide nous a procuré le composé souhaité (Schéma 4.35). Bien que l'étape de cyclisation soit quelque peu problématique (le rendement est plutôt faible), ce modèle démontre que nous serions en mesure de synthétiser assez facilement toute une gamme d'éthers couronne pour ensuite effectuer des études

Schéma 4.35

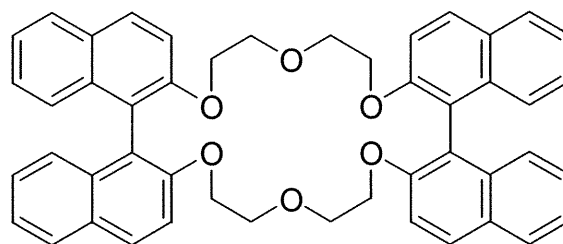


comparatives sur la force de complexation envers divers cations en fonction de la taille de l'éther. Malheureusement, la cristallisation de l'éther couronne **181** n'a pas permis d'obtenir des cristaux pouvant être soumis à une analyse cristallographique par diffraction des rayons-X.

Comme pour presque tous les binaphthols obtenus à ce jour, la possibilité de former un réseau bidimensionnel, plutôt que tridimensionnel, est grande compte tenu de la présence de seulement deux unités de reconnaissance. Les structures formées sont intéressantes mais elles le seraient d'avantage en ajoutant une troisième dimension, ce qui permettrait d'augmenter la rigidité du système tout en augmentant la taille et le nombre des canaux dans tous les axes.

4.20 Tentative de synthèse d'un éther couronne avec deux groupements binaphtalène

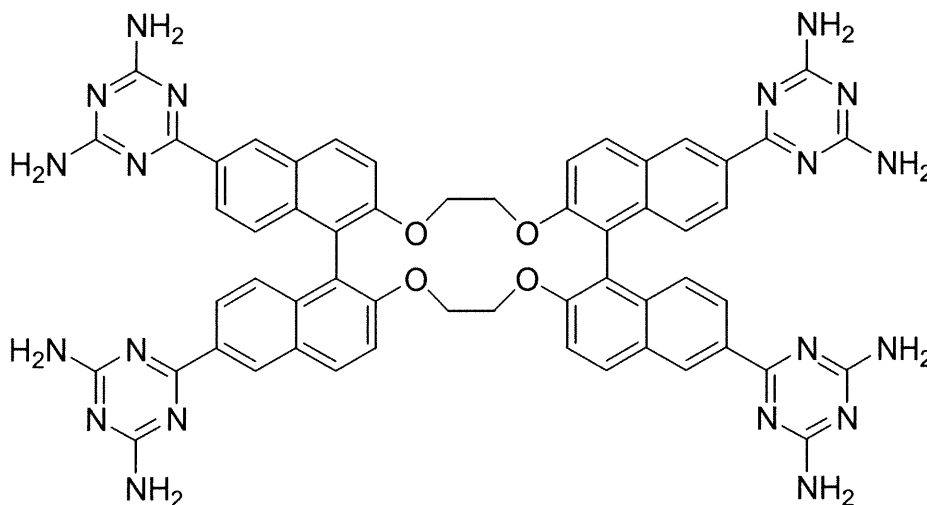
Sans grande surprise, le groupe de Cram a eu l'idée d'augmenter la complexité de ses éthers couronne en ajoutant un second groupement binaphtalène de façon à obtenir des molécules du type **186**¹¹⁰. Leur synthèse est identique à celle des dérivés plus simples, sauf



186

que les conditions réactionnelles sont légèrement modifiées. Aussi, ces molécules sont construites à partir de produits de départ énantiomériquement pur. En effet, si nous commençons avec un composé racémique, nous obtiendrons trois produits finaux, soit des molécules dérivées des binaphtalènes R-R, R-S et S-S, qui seront difficiles à séparer.

Nous basant sur les exemples précédents, nous avons choisi comme premier objectif la synthèse d'un éther couronne comportant deux groupements binaphtalène, où les binaphtols sont liés par des groupements éthylène et chacun des binaphtols possède deux unités diaminotriazine en positions 6 et 6' (**187**). Avec quatre motifs de reconnaissance aux

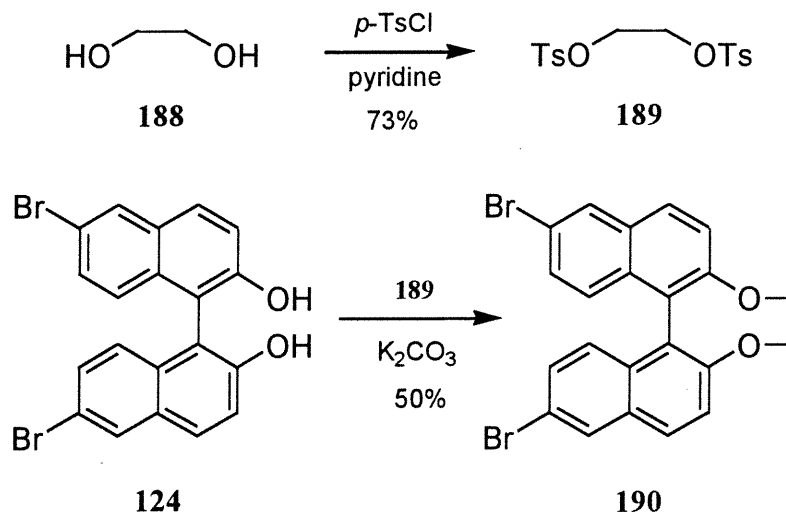


187

extrémités, la molécule devrait cristalliser pour former un réseau tridimensionnel d'une grande porosité. Même si le cycle oxygéné est relativement petit pour effectuer des complexations, nous désirions avant tout vérifier la faisabilité de ce projet pour ensuite varier la longueur de l'espaceur et regarder l'effet engendré sur la structure cristalline et sur la capacité à complexer divers cations.

Avant d'utiliser des produits chiraux plutôt coûteux, nous avons employé des dérivés racémiques afin de rechercher les meilleures conditions expérimentales. Pour la synthèse de l'éther couronne **187**, notre idée était de faire réagir deux équivalents du dibromobinaphthol (**124**) avec deux équivalents du ditosylate de l'éthylène glycol (**189**) (obtenu suivant la procédure de Dale¹⁰⁹). Malgré de très nombreuses tentatives et en apportant de multiples modifications au protocole (changement de concentration, de base et de température), le seul produit isolable en quantité appréciable que nous recueillons est le composé **190** (Schéma 4.36). Il est possible que la trop faible distance entre les deux

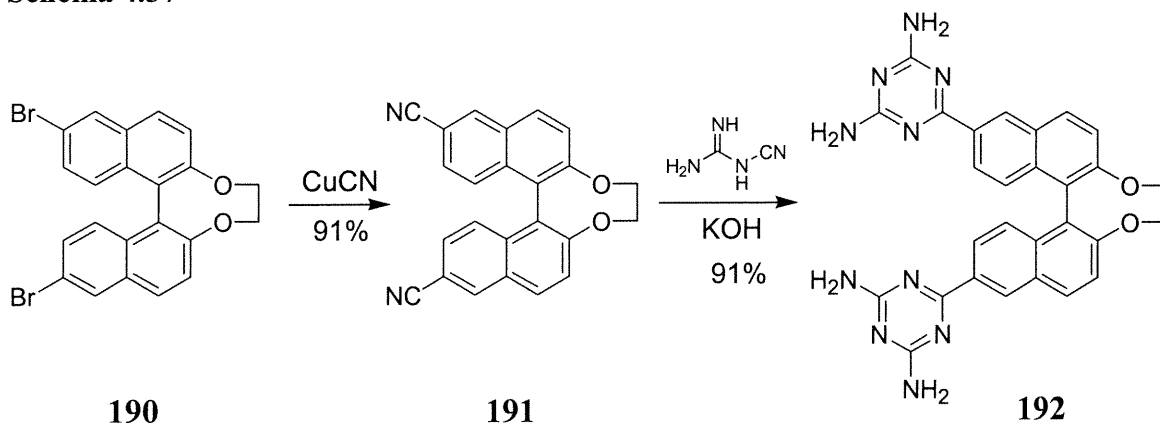
Schéma 4.36



binaphthalènes du modèle **181** défavorise la formation de l'éther désiré.

Ayant le composé **190** en notre possession, nous avons décidé de nous rendre jusqu'au produit avec les triazines pour comparer le composé résultant avec celui où les alcools sont protégés par des groupes benzyles (**135**) dont la structure cristallographique a été résolue. Donc à partir du composé **190**, la substitution des halogénures par des groupements CN et la condensation avec le dicyandiamide a donné le produit souhaité (**192**, Schéma 4.37). Le tecton **192** a été cristallisé par diffusion de vapeurs d'eau dans une

Schéma 4.37

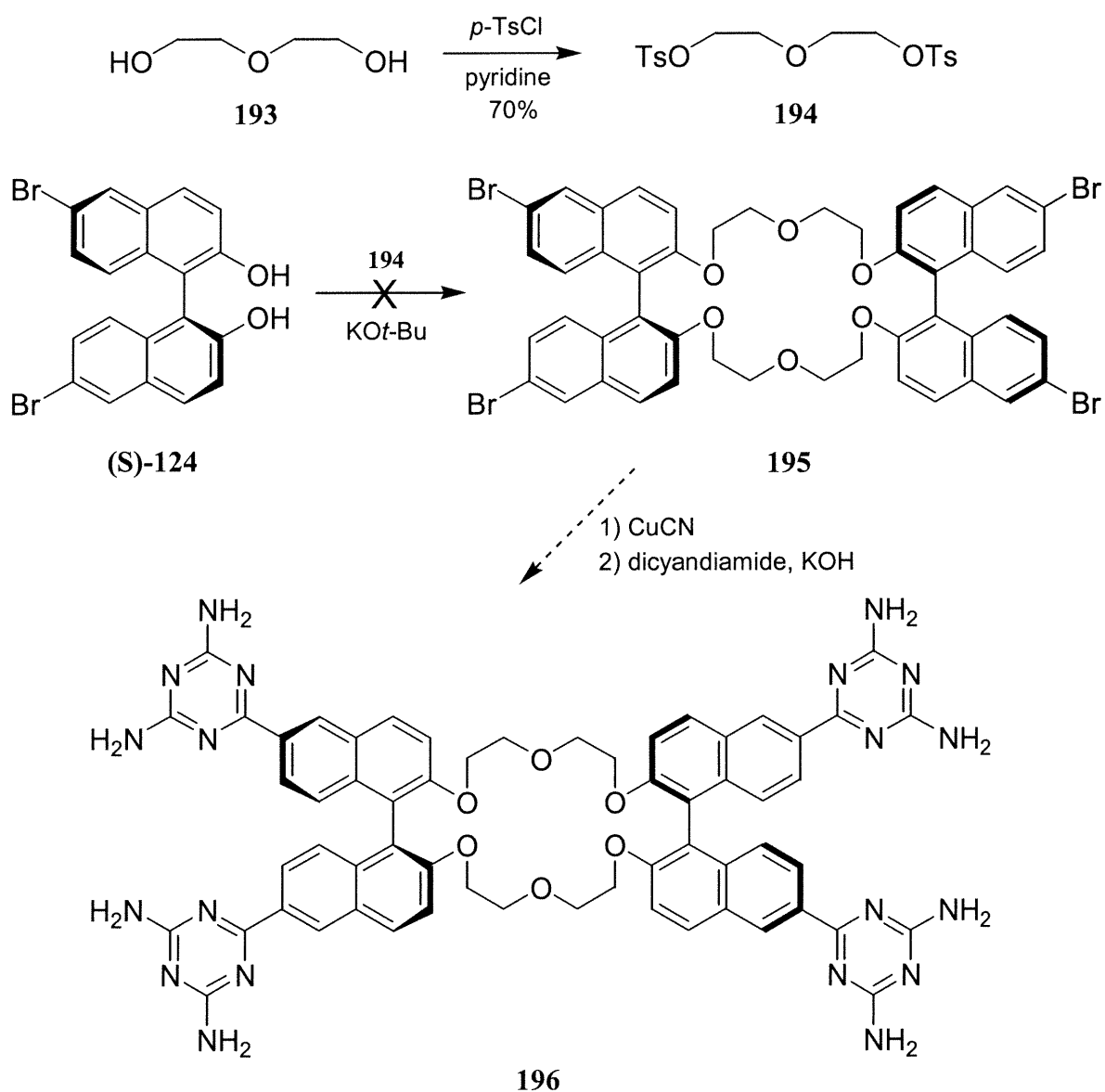


solution de DMSO et une analyse cristallographique par diffraction des rayons-X est présentement en cours.

4.21 Augmentation de l'espaceur entre les deux binaphtols

Voyant qu'un groupement éthylène n'est pas suffisant pour engendrer la formation d'un éther couronne produit par la connexion de deux groupements binaphtol, nous avons envisagé la synthèse d'un dérivé similaire à celui préparé par Cram (**186**). Ne voulant pas perdre de temps avec l'analyse de spectres RMN provenant de la réaction avec des précurseurs racémiques, nous pensions employer directement un seul énantiomère. Le chemin synthétique que nous proposons est le suivant: commençant avec le dibromobinaphtol (**S**)-**124**, la cyclisation avec le ditosylate du triéthylène glycol (toujours préparé selon l'article de Dale¹⁰⁹) est suivie d'une substitution des bromes par des groupements CN et condensation de ces derniers avec le dicyandiamide pour résulter en l'obtention d'un éther couronne avec quatre unités de reconnaissance (Schéma 4.38). Malheureusement, la réaction entre le binaphtol et le ditosylate donne un produit dont le spectre RMN ¹H et le spectre de masse ne sont pas très clairs. Aussi, ceux-ci manquent de constance et varient beaucoup dépendant de la température, de la concentration et de la quantité de produit utilisé pour effectuer la réaction. Des tests de contrôle faits sur le dérivé racémique donnent les mêmes résultats, ne nous aidant pas à déterminer le ou les produits en présence.

Schéma 4.38



4.22 Résumé

Avec les porphyrines, nous avons démontré qu'il nous est possible de construire des réseaux poreux organiques avec une certaine activité catalytique. Bien que ce même objectif n'ait pas été atteint avec un membre de la famille des binaphthalènes, l'immense diversité des travaux entrepris sur ce sujet nous laisse entrevoir de multiples réalisations dans un avenir très proche. Non seulement ces composés permettent une synthèse simple et directe d'une grande quantité de substrats pouvant s'autoreconnaître afin de former des réseaux cristallins poreux, mais il est facile de les fonctionnaliser de façon à ajouter des groupements choisis tels que PPh_2 ou un éther couronne¹¹⁹. Dans ces deux cas, par

seulement quelques réactions, nous parvenons à créer des réseaux qui pourraient avoir un grand intérêt soit en catalyse ou en la séparation sélective de substrats.

Sans avoir été jusqu'au bout du projet, nous avons résolu plusieurs structures cristallines, nous donnant un petit aperçu de la pertinence de construire des tectons à base d'un squelette de type binaphtalène. Il ne fait aucun doute que compte tenu de ces résultats, ces travaux seront poursuivis dans l'espoir de développer des composés à utilités multiples.

Chapitre 5

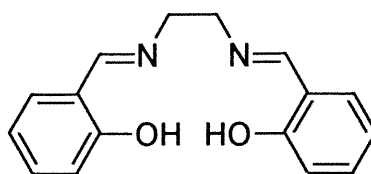
Les salens et leurs dérivés

5.1 Introduction

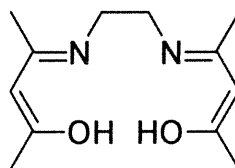
La facilité avec laquelle un catalyseur solide peut être séparé d'un mélange réactionnel est un des multiples avantages offerts par l'utilisation de catalyseurs hétérogènes. Les catalyseurs homogènes chiraux sont souvent très onéreux à employer, rendant leur conversion en analogues hétérogènes hautement souhaitable. Les complexes chiraux sont la plus importante classe de catalyseurs homogènes appliquée à la synthèse énantiosélective. Des exemples typiques sont les complexes de BINAP, mentionnés dans le chapitre précédent, qui catalysent les réactions d'hydrogénation résultant en l'obtention de produits avec d'excellents excès énantiomériques. La construction d'un tecton à partir de ce squelette a été réalisée par greffage d'unités adhésives engendrant une molécule qui, lors de la cristallisation, s'assemble par autoreconnaissance pour former un réseau organique tridimensionnel poreux.

Toujours dans l'optique d'une utilité en catalyse, nous avons poursuivi notre exploration en recherchant un motif de base qui, tout comme les porphyrines et les binaphtalènes, puisse contribuer à la réalisation de nos objectifs. Cette famille de composés devra pouvoir permettre aisément l'insertion de sites adhésifs (deux ou plus), posséder une certaine symétrie pour faciliter sa synthèse et avoir de nombreuses références faisant mention de leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions chimiques simples. L'obtention d'un tecton chiral sous forme énantiomériquement pure ne demandant pas trop d'étapes de synthèse serait également un atout.

Parmi les ligands synthétiques qui sont présentement largement employés dans le contexte de la catalyse asymétrique, nous comptons les bases de Schiff tétradentates dont la N,N'-bis(salicylaldéhydo)éthylènediamine ou SALEN (représentée par la molécule 197) en est un des exemples les plus élémentaires. Le premier complexe métallique d'un salen vient des travaux de Combes qui a préparé en 1889 le complexe de cuivre du substrat 198



197

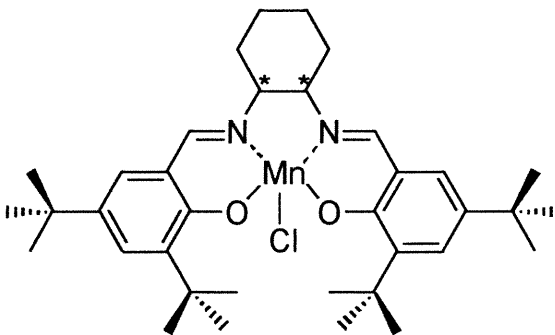


198

alors qu'il étudiait l'effet de diamines sur les dicétones¹¹¹. Ces composés diffèrent beaucoup des porphyrines et des binaphtalènes au niveau structural. Les ligands de type salen possèdent deux atomes de carbone sp^3 aux positions α des atomes d'azote qui peuvent être remplacés par des atomes de carbones stéréogéniques alors que les cycles porphyriniques et naphthalènes ne contiennent en périphérie que des atomes de carbone hybridés sp^2 . Aussi, des substituants chiraux peuvent facilement être ajoutés sur les cycles aromatiques, en particulier sur le carbone adjacent aux groupements hydroxyles phénoliques. Ces centres stéréogéniques résident à proximité du métal rendant ces ligands d'intéressants points de départ à la construction de catalyseurs chiraux ayant un énorme potentiel en synthèse asymétrique¹¹².

5.2 Utilisation des salens comme catalyseurs homogènes énantiosélectifs

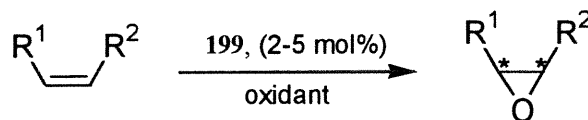
Au début des années 90, le groupe de Jacobsen a fait le design de complexes de manganèse (III) dérivés des salens. Leurs catalyseurs (en particulier le composé 199) sont



199

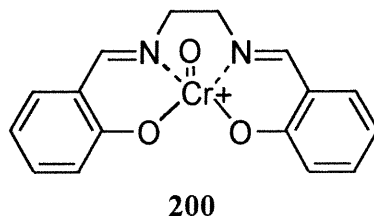
les plus efficaces disponibles pour l'époxydation énantiosélective d'oléfines non-fonctionnalisées¹¹³. Les époxydations énantiosélectives d'oléfines simples avec le catalyseur **199** donne des rendements chimiques de l'ordre de 97% avec une induction asymétrique de 98% en excès énantiomérique dépendant du substrat utilisé (Schéma 5.1).

Schéma 5.1



Les catalyseurs dérivés des salens offrent de nombreux avantages par rapport aux porphyrines pour l'oxydation d'oléfines. La synthèse de ces composés est beaucoup plus simple et les propriétés stériques peuvent être modifiées minutieusement en choisissant la diamine et le précurseur salicylaldéhyde appropriés.

Le mécanisme de cette réaction reste encore un sujet de débat parmi les experts en la matière bien que d'excellents modèles existent pour l'expliquer¹¹⁴. Il est généralement accepté que le complexe initial **199** soit oxydé en une forme oxo-Mn(V)salen. Ce complexe n'a pas été isolé spécifiquement mais une structure cristallographique d'un dérivé oxochromium(V) (**200**) a été obtenue par diffraction des rayons-X, apportant une preuve



tangible de l'hypothèse de la présence de cet intermédiaire dans le processus d'oxydation¹¹⁵. Il est à noter que le complexe actif du manganèse a une forte tendance à former un dimère du type μ -oxo-Mn(IV) qui est inactif et court-circuite la continuation du cycle catalytique. Jacobsen a également fait mention que la nature électronique des substituants sur les cycles aromatiques influence grandement l'énantiosélectivité de la réaction¹¹⁶. Les complexes avec des substituants électrodonneurs produisent une induction asymétrique plus élevée que les complexes avec des groupes électroattracteurs.

Outre pour l'époxydation d'oléfines, les complexes métalliques dérivés des salens sont utilisés comme catalyseurs dans une vaste gamme de réactions. Parmi les exemples se trouvent l'oxydation des sulfides (Mn, Ti), l'hydroxylation (Mn, Co), l'aziridination (Mn), la résolution cinétique d'allènes racémiques (Mn), la cyclopropanation (Co), l'ouverture d'époxydes cycliques (Co, Cr), les réactions hétéro-Diels-Alder (Cr) et l'addition de cyanure d'hydrogène sur des imines (Al)¹¹⁷.

5.3 Catalyseurs hétérogènes à base de salens

En regardant le squelette d'un salen, il est difficile de concevoir quelles modifications pourraient être apportées afin de l'utiliser en chimie supramoléculaire. Il ne faut donc pas être surpris de ne rencontrer aucune référence faisant mention de travaux de la sorte. Toutefois, plusieurs chercheurs ont tenté de modifier les salens dans le but de les employer comme catalyseurs hétérogènes dans certaines réactions d'oxydation.

Une façon simple qui donne des résultats encourageants est l'incorporation d'un de ces complexes dans une membrane élastomérique de type polydiméthylsiloxane (PDMS)¹¹⁸. Par cette méthode, le groupe de Jacobs a obtenu une membrane qui incorpore le complexe **199** et qui est active comme catalyseur pour l'époxydation d'oléfines. Elle est régénérée complètement par quelques lavages tout en gardant toujours le même potentiel catalytique. Le complexe est retenu seulement par des interactions stériques sans former de liens covalents. Les résultats quant à l'activité, les rendements chimiques et les excès énantiomériques sont comparables à ce qui est obtenu avec le catalyseur homogène.

Indépendamment, les groupes de Bein et Corma ont trouvé une voie très originale pour atteindre l'hétérogénéité d'un catalyseur de type salen^{119,120}. Ils ont préparé un complexe de manganèse chiral, analogue au catalyseur de Jacobsen, à l'intérieur des larges pores d'une zéolite inorganique. La technique consiste à condenser une diamine chirale et un salicylaldéhyde autour d'ions de manganèse (II) présents dans les pores du zéolite (synthèse du type "ship in a bottle"). Cette dernière doit posséder des canaux assez larges pour laisser passer tous les réactifs mais suffisamment étroits pour empêcher le produit résultant de sortir après sa formation dans les cages présentes aux intersections des canaux.

Une représentation schématique est présentée à la Figure 5.1. L'époxydation d'oléfines

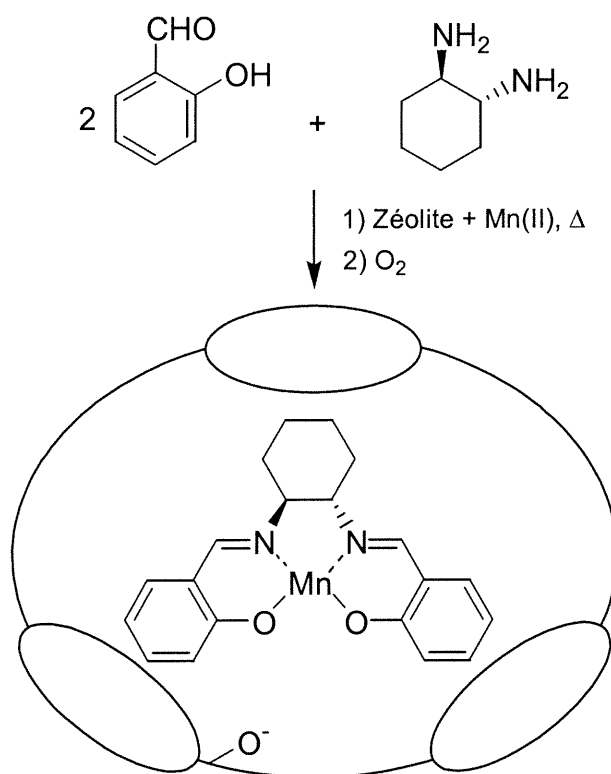


Figure 5.1: Technique d'insertion d'un salen dans les pores d'une zéolite

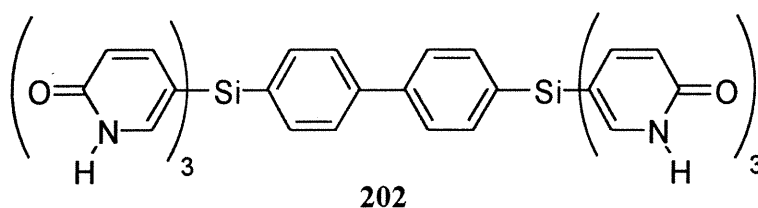
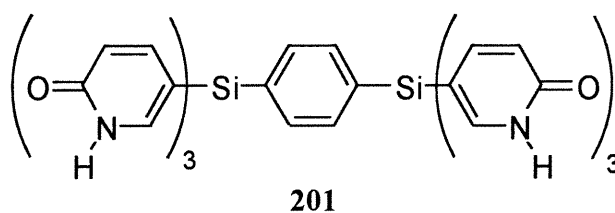
utilisant ce catalyseur hétérogène montre une grande chemosélectivité dans le sens où l'époxyde est le produit majoritaire de la réaction d'oxydation. Les excès énantiomériques sont légèrement moindres que lors de l'emploi du catalyseur sous sa forme libre. Cette différence pourrait provenir de deux facteurs: l'occurrence d'une époxydation se produisant dans la phase liquide (solvant) qui ne serait pas catalysée et / ou de la présence d'une quantité appréciable de manganèse non-complexé agissant comme site catalytique. L'expérience fonctionne bien mais les vitesses de réaction obtenues avec le catalyseur hétérogène, comparées à son homologue homogène, sont inférieures. Cette observation était attendue par les contraintes imposées pour la diffusion des substrats et des produits à travers le solide¹¹⁹.

Basé sur ces dernières découvertes, nous avons entrepris la construction de réseaux poreux organiques formés par la reconnaissance d'unités tectoniques qui sont synthétisées à partir d'un squelette dérivé d'un salen et qui posséderaient une activité catalytique. Notre expérience sur les porphyrines et les binaphtalènes nous aidera à déterminer l'emplacement des unités adhésives sur la molécule de départ. Le défi est d'autant plus grand par l'absence

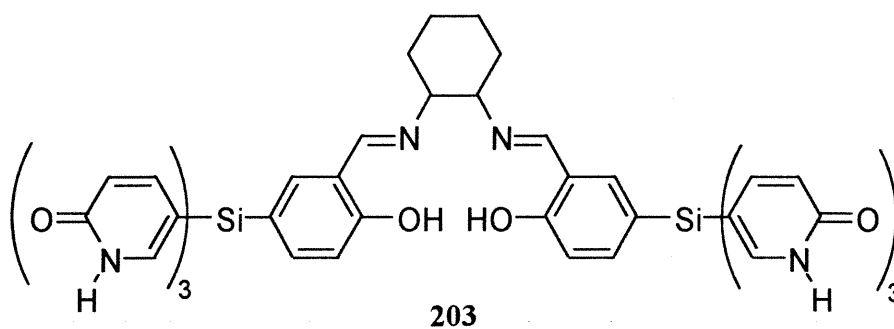
de précédents dans la littérature traitant d'applications pour ces molécules en chimie supramoléculaire.

5.4 Autoreconnaissance de salens incorporant des unités 2-pyridone

L'idée originale que nous avons pour débiter ce projet était de synthétiser une hexapyridinone à partir d'un salen en se basant sur les travaux que le Dr Louis Vaillancourt a effectués lors de ses études graduées dans le laboratoire du prof. Wuest¹²¹. Lors de son stage, il a obtenu une structure cristalline pour les composés **201** et **202**, qui ressemblent un



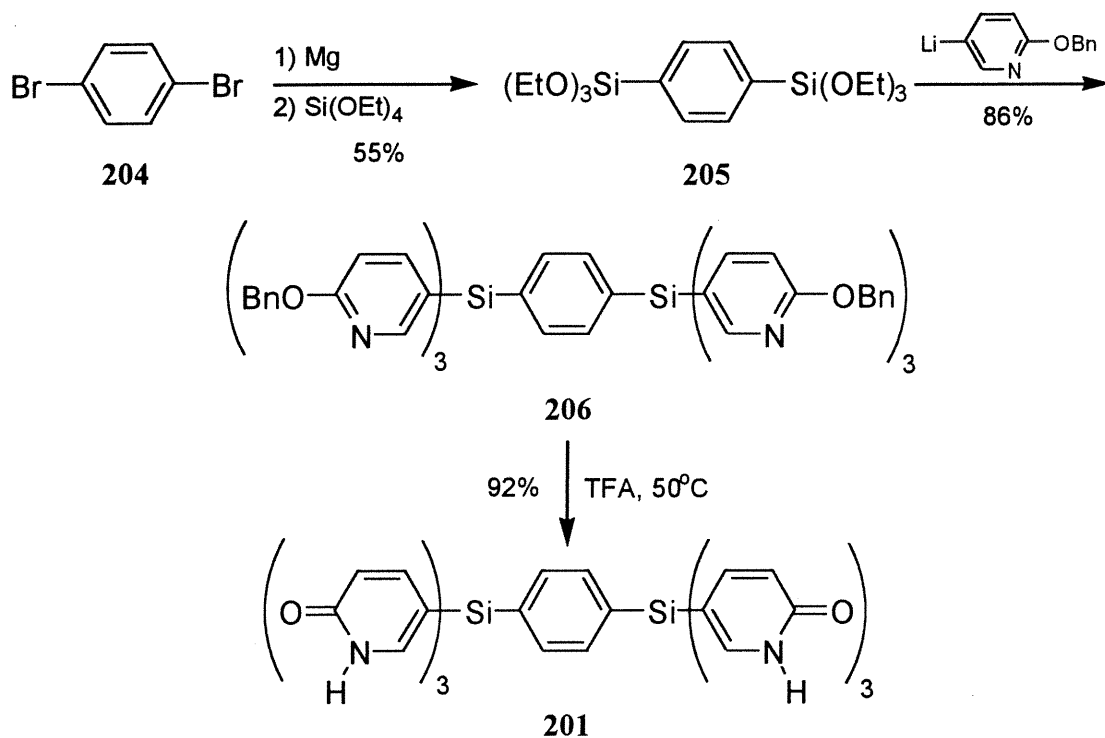
peu à ce que nous visons comme objectif. Ces deux tectons forment des réseaux d'une haute porosité par la reconnaissance dimérique des unités 2-pyridinone. En suivant ce modèle, il nous faudrait greffer les groupements silyles sur les noyaux aromatiques, préférentiellement sur les carbones en position *para* des fonctions hydroxyles phénoliques pour respecter le modèle, résultant en la molécule **203**.



Malheureusement, nous dûmes rapidement abandonner cette synthèse. Le cheminement synthétique employé pour obtenir la molécule **201** est le suivant (l'approche à

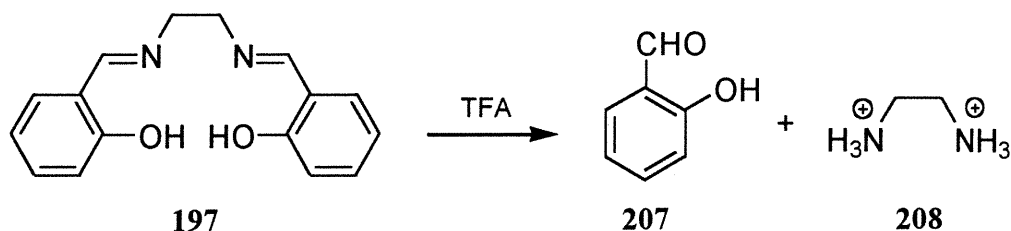
la synthèse du composé **202** est analogue): échange métallique du dibromobenzène (**204**) avec le n-butyllithium suivi de l'ajout du chlorotriéthoxysilane. Les groupes pyridine sont incorporés et les fonctions benzyloxy déprotégées par l'acide trifluoroacétique (Schéma 5.2). La dernière étape a lieu en milieu très acide qui est incompatible avec le type de

Schéma 5.2



substrat que nous envisageons d'utiliser. En effet, la réaction entre un salen simple tel que le composé **197** et l'acide trifluoroacétique conduit à l'hydrolyse des fonctions imine même en prenant bien soin d'éviter toute présence d'eau dans le mélange réactionnel (Schéma 5.3). L'acide étant très hygroscopique, il est difficile de complètement le sécher. L'autre

Schéma 5.3

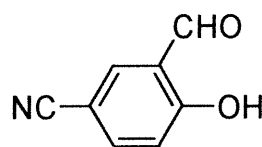
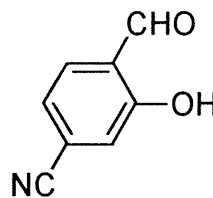


méthode qui fonctionne bien pour déprotéger les groupements benzyloxy est par hydrogénation¹²², mais les fonctions imine ont de fortes probabilités d'être réduites en amines correspondantes dans ces conditions.

L'obtention du composé **203** n'est pas réalisable dans ces conditions expérimentales, compte tenu de l'immense sensibilité des salens. Nous avons alors décidé de trouver une méthode pour greffer des diaminotriazines à la place des hexapyridones dans l'espoir que les conditions expérimentales soient plus douces pour leur formation, ce qui éviterait l'hydrolyse du squelette salen.

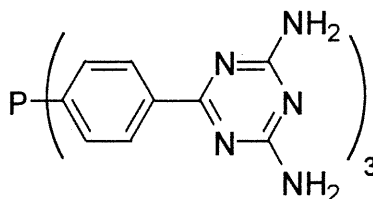
5.5 Les sels phosphonium en tectonique moléculaire

L'étude sur les binaphtalènes a démontré que lorsqu'un substrat n'a que deux groupements adhésifs greffés, la structure cristalline obtenue a une tendance d'être bidimensionnelle et les interactions soutenant le réseau proviennent d'un empilement plutôt compact des molécules. Pour éviter ces phénomènes avec les dérivés des salens, il serait préférable d'insérer le plus grand nombre de triazines possible. Même si les salicylaldehydes incluant une fonction cyano en position *mé*ta (**209**) ou *para* (**210**) de

**209****210**

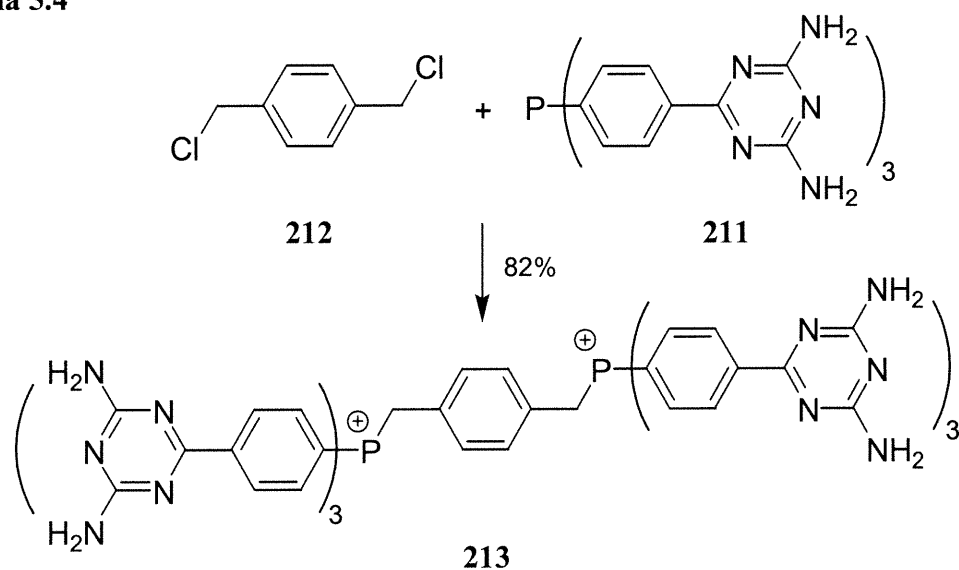
l'aldéhyde existent¹²³, ces molécules sont difficiles à synthétiser et les produits de condensation résultants ne sont pas suffisamment intéressants à cause du faible nombre de triazines qui s'y retrouverait. Il fallait trouver une méthode pour insérer quatre ou six triazines sur notre squelette.

Une proposition en ce sens a été retenue à partir des travaux effectués par Gerson Gonzalez Gonzalez dans le groupe du prof. Wuest¹²⁴. Il a été en mesure de synthétiser une molécule comportant trois groupements diaminotriazine sur une triarylphosphine (**211**). En

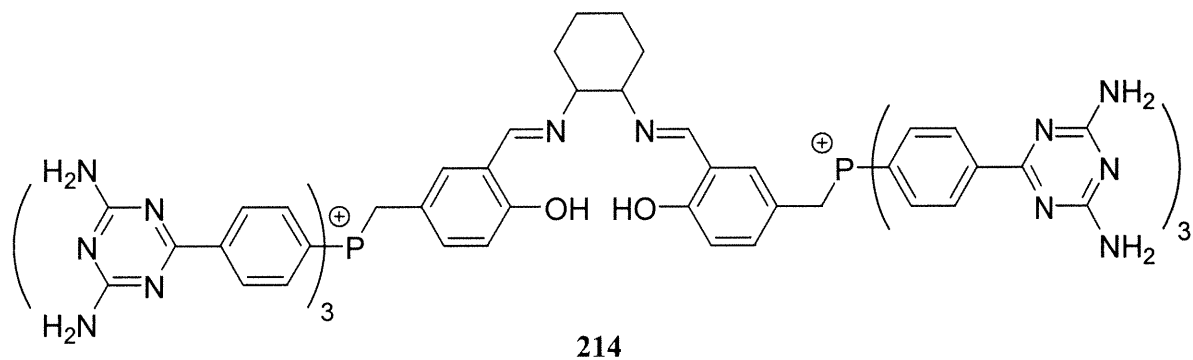
**211**

général, les phosphines réagissent aisément avec les chlorures et bromures de méthylène, donc la phosphine **211** est un excellent précurseur pour synthétiser une vaste gamme de sels phosphonium avec un potentiel en tectonique moléculaire. Par exemple, la condensation du composé **211** avec le chlorure de méthylène **212** donne le sel phosphonium **213** (Schéma 5.4)¹²⁴. La structure cristalline a été résolue et elle montre la formation d'un réseau chargé

Schéma 5.4



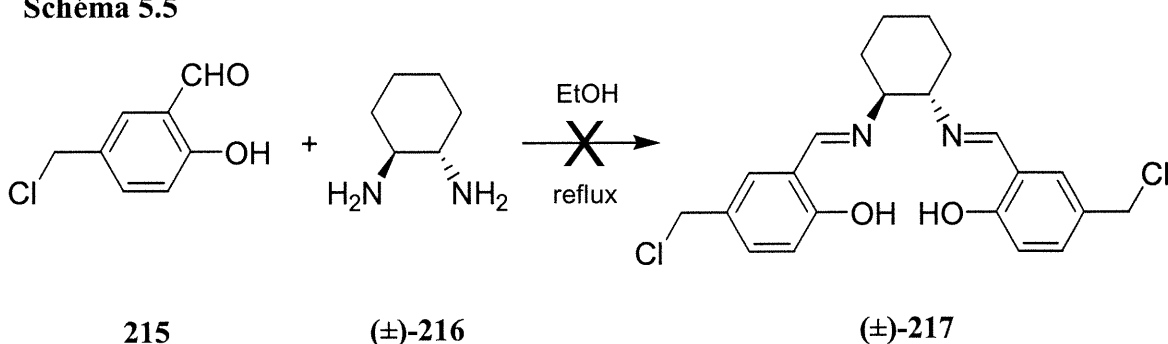
très poreux maintenu par ponts hydrogène¹²⁴. En modifiant cette synthèse pour l'adapter à notre objectif, la molécule cible serait celle avec des groupements méthylphosphonium en position *para* des fonctions hydroxy sur le salen (**214**). Il reste maintenant à déterminer le chemin à prendre pour arriver à ce composé.



5.6 Vers la synthèse d'un intermédiaire pouvant réagir avec une phosphine et une diamine

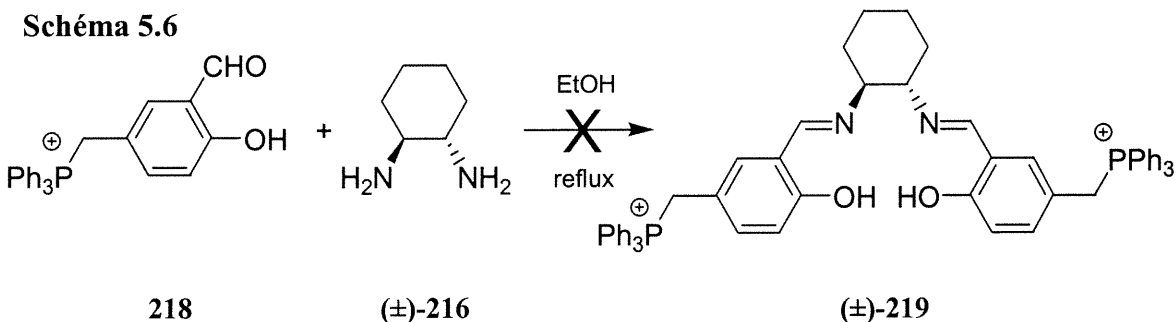
Se basant sur le Schéma 5.4, il faudrait un chlorure de méthylène à la place des groupements silyles de la molécule **203** permettant la substitution par la suite des phosphines. Le 5-chlorométhylsalicyaldéhyde (**215**) étant connue¹²⁵, nous avons tenté la condensation avec le (±)-*trans*-diaminocyclohexane (**216**), mais le produit désiré n'a pas été obtenu (Schéma 5.5). Il semblerait que les amines préfèrent réagir avec le carbone

Schéma 5.5



portant l'halogénure plutôt qu'avec les fonctions aldéhyde. Pour contrer ce problème, nous avons pensé insérer d'abord la phosphine et ensuite effectuer la condensation. Comme réaction test, le sel phosphonium (**218**) dérivé de la réaction entre la triphénylphosphine et le salicyaldéhyde **215** a été employé¹²⁵. Malheureusement, la condensation entre la diamine et l'aldéhyde n'a pas lieu (Schéma 5.6). Le spectre RMN ¹H a été très difficile à

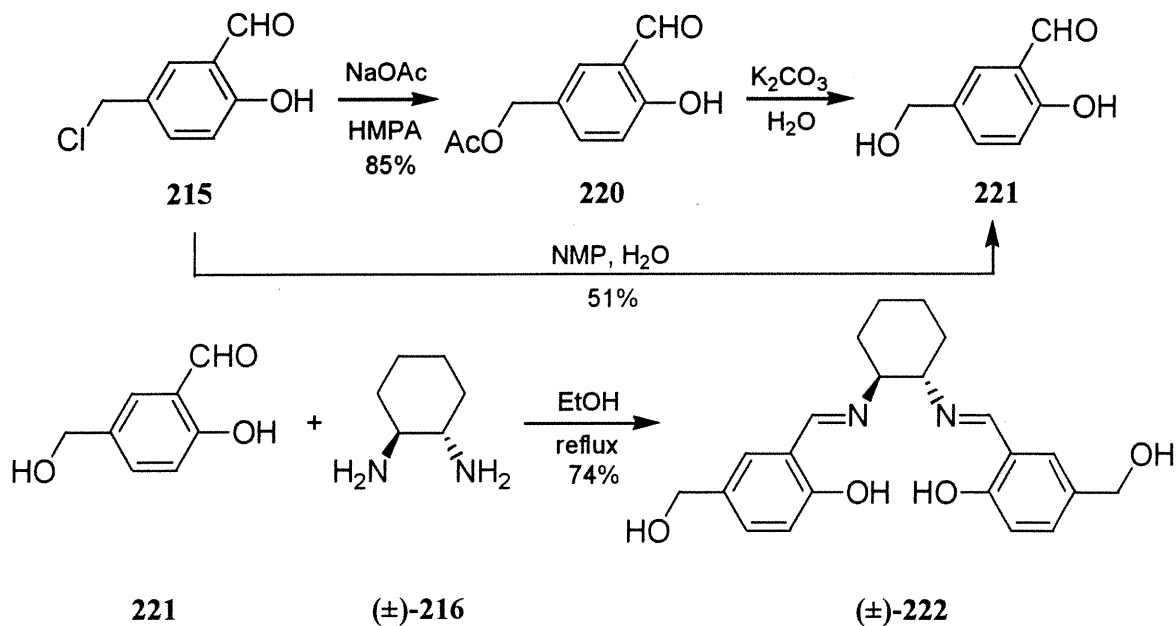
Schéma 5.6



analyser mais tout porte à croire qu'il y aurait déplacement des phosphines par les amines. Il est donc nécessaire d'avoir une fonctionnalité sur le groupement méthylène qui ne réagisse pas avec les amines mais qui pourrait être aisément substitué par une phosphine après formation du salen. Une des fonctions idéales répondant à ces critères est un alcool.

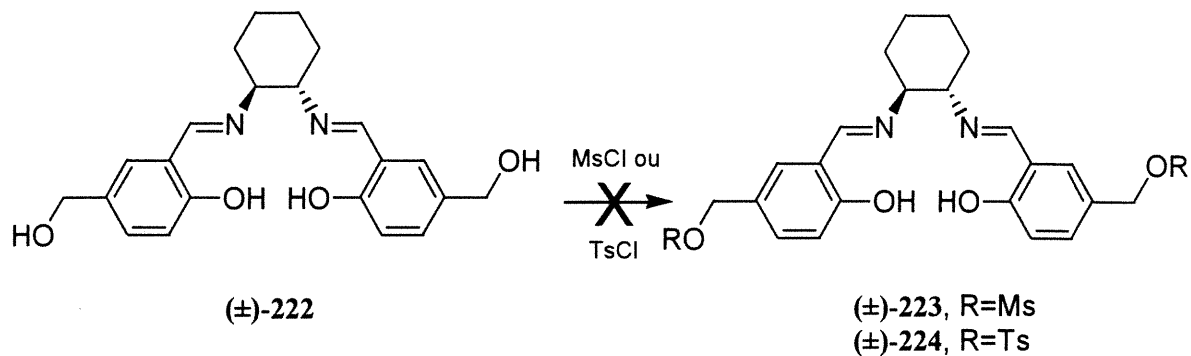
Les fonctions hydroxyles sont totalement neutres en présence d'amine et ils peuvent facilement être transformés en groupement mésylate ou tosylate, les rendant ainsi de très bons groupes partant. À partir du composé **215**, nous avons transformé le chlorure en alcool en passant par l'acétate¹²⁶ suivi d'une hydrolyse¹²⁷ (ou directement par l'action d'une source d'oxygène nucléophile¹²⁸) et nous avons condensé le salicylaldéhyde **221** avec le *trans*-diaminocyclohexane (Schéma 5.7). Avec le composé **222** en main, nous avons tenté

Schéma 5.7



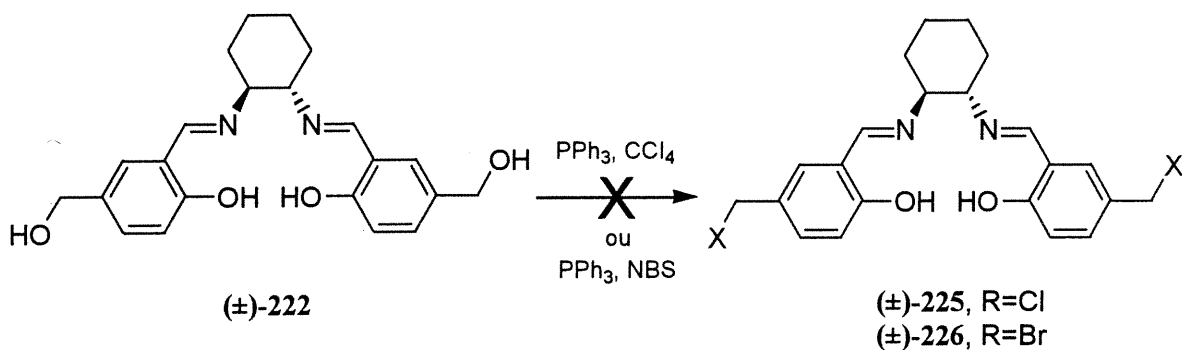
de nombreuses réactions afin de transformer les alcools primaires en halogénures mais sans succès. La simple protection des alcools pour former le mésylate¹²⁹ ou le tosylate¹³⁰ ne fonctionne pas (Schéma 5.8) et la transformation directe des alcools en halogénures par

Schéma 5.8



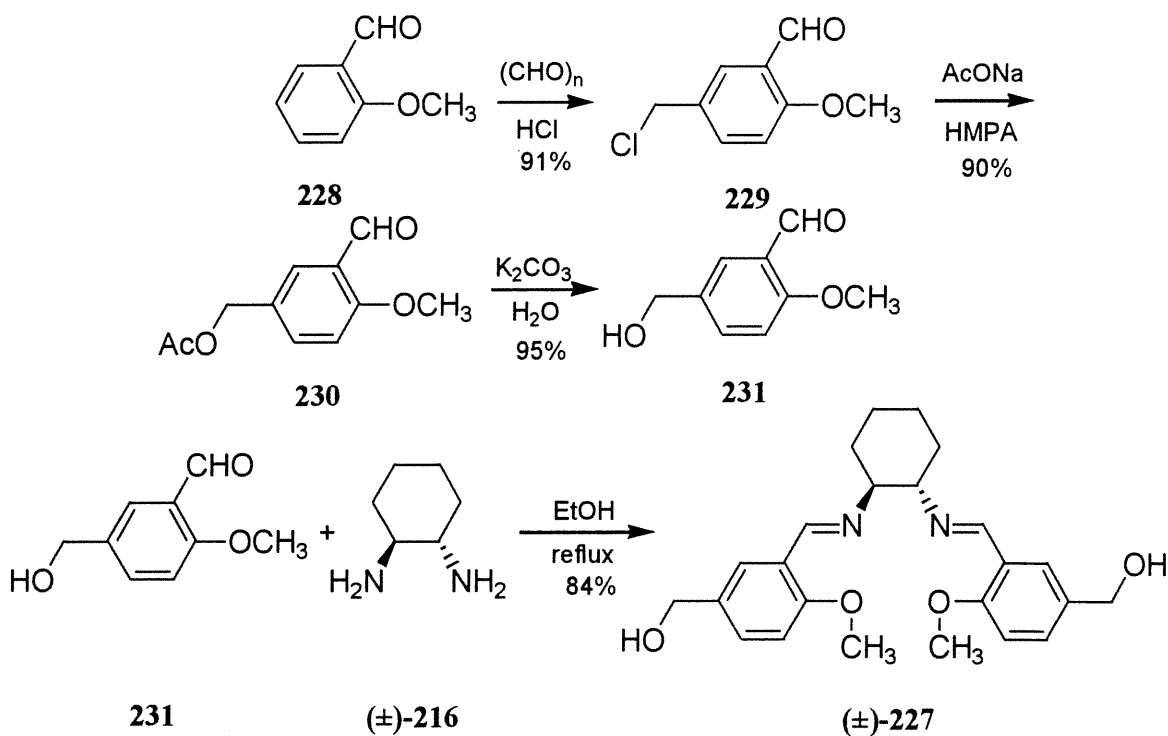
l'action de la triphénylphosphine^{131,132} ne donne pas les résultats escomptés (Schéma 5.9). Dans tous les cas, les spectres RMN ¹H ne pouvaient pas nous dire quels produits étaient formés lors de ces réactions et la purification du mélange s'est avérée impossible.

Schéma 5.9

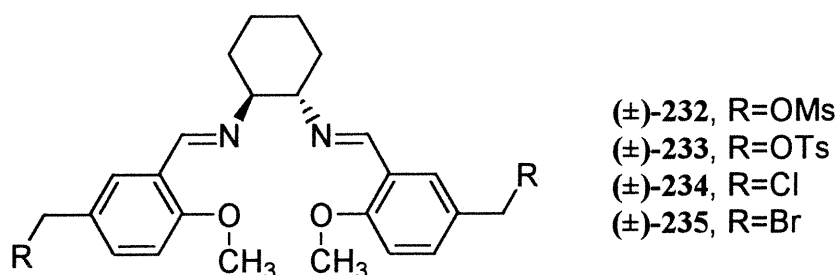


Pensant que les groupements hydroxyles phénoliques pouvaient être la cause du problème, nous avons repris les réactions des Schémas 5.8 et 5.9 avec le dérivé **227** du composé **222** où ces fonctions sont protégées par des méthyles. Le composé **227** est obtenu selon la procédure présentée au Schéma 5.10. Malheureusement, ce changement n'a pas été

Schéma 5.10

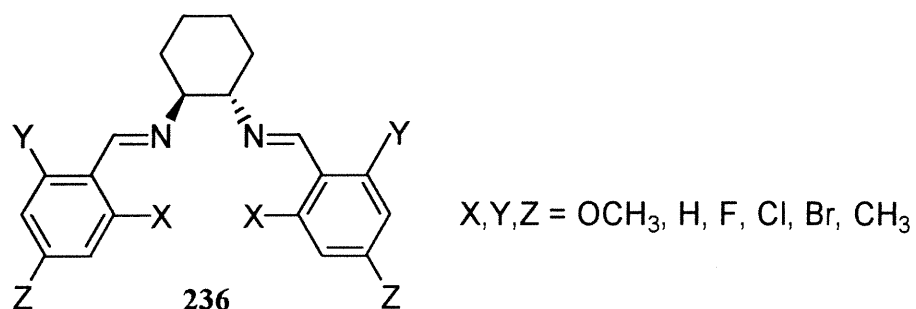


fructueux et les dérivés **232** à **235** n'ont pu être synthétisés par les méthodes normales. La sensibilité des sels est vraiment surprenante. La seule présence d'eau dans le chloroforme hydrolyse les fonctions imine, ce qui complique considérablement leur synthèse et leur purification. Nous avons alors décidé de changer nos plans en visant des objectifs plus simples et n'impliquant pas de molécules avec trop de fonctionnalités.



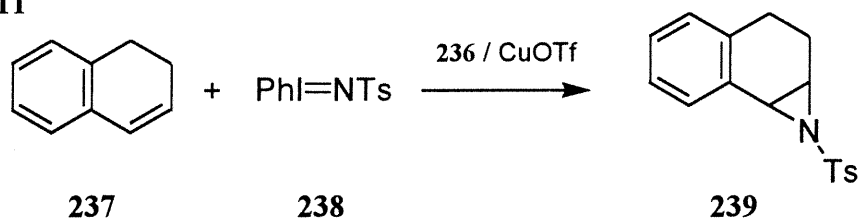
5.7 Aziridination catalysée par des complexes de diimine

Une publication du groupe de Jacobsen fait mention de l'aziridination asymétrique d'alcènes à l'aide de catalyseurs à base de complexes chiraux de diimine¹³³. Dans cet article, il est démontré que les complexes du cuivre(I) avec des ligands tels que représentés par le composé **236** catalysent la formation d'aziridines avec de bons rendements chimiques



et avec parfois d'excellents excès énantiomériques (Schéma 5.11). Ce type de catalyseur est

Schéma 5.11



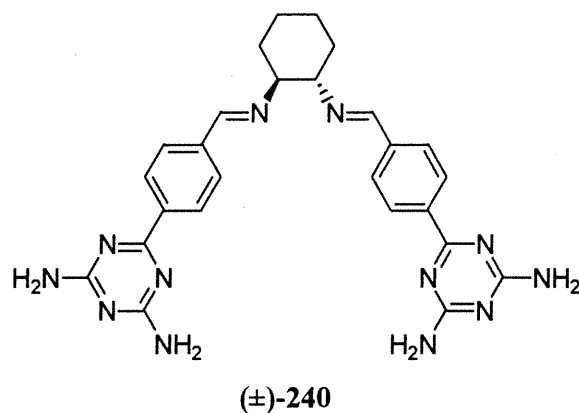
moins rigide que les sels et pourtant démontre qu'il y a une communication stéréochimique efficace dans le processus réactionnel. Les ligands **236** sont faciles à obtenir et la grande variété de substituants pouvant être ajoutés aux positions X, Y et Z les rendent attrayants pour des études méthodologiques.

Les fonctions hydroxyles phénoliques n'étant plus nécessaires à la construction d'une diimine possédant une activité catalytique, nous avons emprunté cette nouvelle voie

en choisissant des molécules simples pour débiter afin d'évaluer le potentiel de l'aziridination employant un catalyseur hétérogène formé à partir de la stratégie de la tectonique moléculaire.

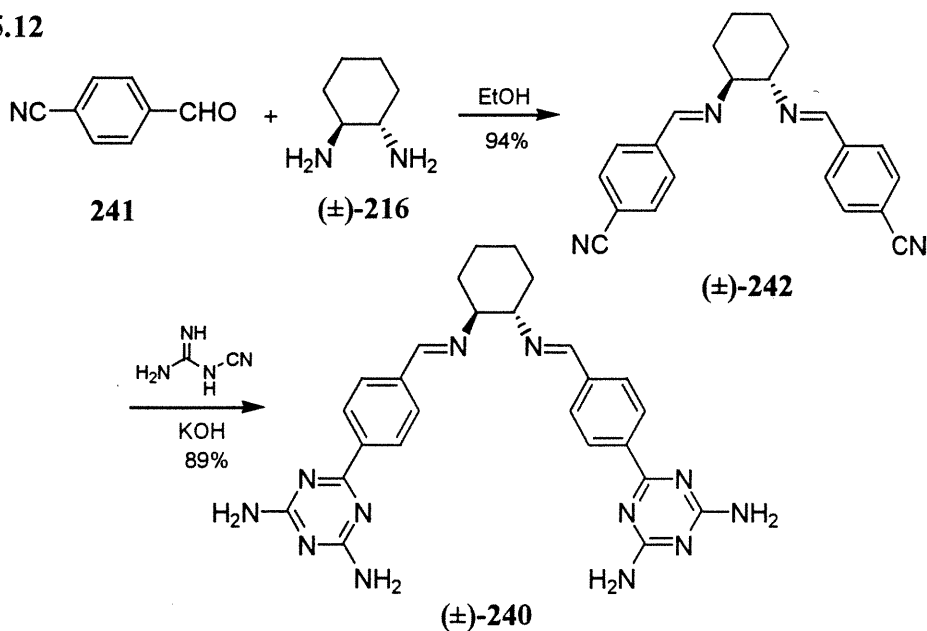
5.8 Synthèse d'une diimine possédant une diaminotriazine à la position *para* des cycles aromatiques

L'objectif le plus élémentaire que nous puissions penser serait la molécule **240**



ayant une unité diaminotriazine en position *para* des cycles aromatiques. Bien que nous n'en retrouvons que deux et que les probabilités d'obtenir un réseau simple soient grandes, nous voulions commencer par synthétiser ce composé pour vérifier si l'insertion du cuivre allait être possible. Cette molécule s'obtient en deux étapes: 1) condensation entre le 4-formylbenzonnitrile (**241**) et le *trans*-diaminocyclohexane et 2) réaction entre les fonctions cyano et le dicyandiamide (Schéma 5.12). Le produit a été cristallisé par diffusion

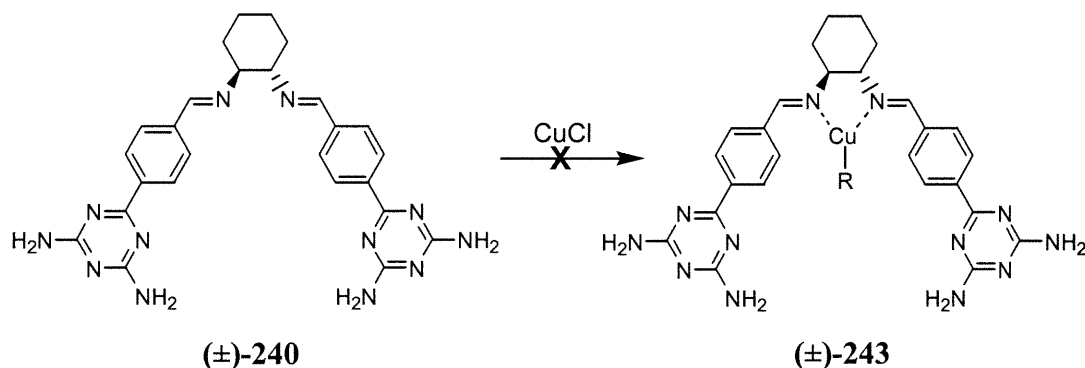
Schéma 5.12



d'acétonitrile dans une solution de DMSO. Une analyse cristallographique a été tentée mais compte tenu de la grande sensibilité et de la faible diffraction des cristaux, celle-ci n'a pas donné les résultats escomptés mais d'autres tentatives sont en cours.

L'insertion du cuivre a été tentée sur la molécule **240** pour une utilisation en catalyse. Le produit amorphe a été mélangé à du chlorure de cuivre(I) suivant la procédure de Jacobsen¹³³ (Schéma 5.13). Cette réaction est très capricieuse. La molécule de départ

Schéma 5.13



n'est pas très soluble et il faut absolument mettre un seul équivalent de cuivre pour éviter la complexation de l'excès avec les triazines. Mais même avec un seul équivalent, le spectre de masse du produit brut indique la présence de divers complexes avec 1,2 ou 3 atomes de cuivre et il est difficile de déterminer par cette caractérisation et les spectres RMN où ils se trouvent. Nous avons essayé de cristalliser le produit mais les cristaux résultants, obtenus par diffusion d'acétonitrile dans une solution de DMSO, sont ceux de la base libre. Le cuivre n'étant pas très fortement retenu dans le complexe, l'ajout d'un solvant polaire peut facilement engendrer la désinsertion du métal. Nous avons aussi essayé d'insérer le métal à partir de l'échantillon cristallin du composé **240** mais sans succès.

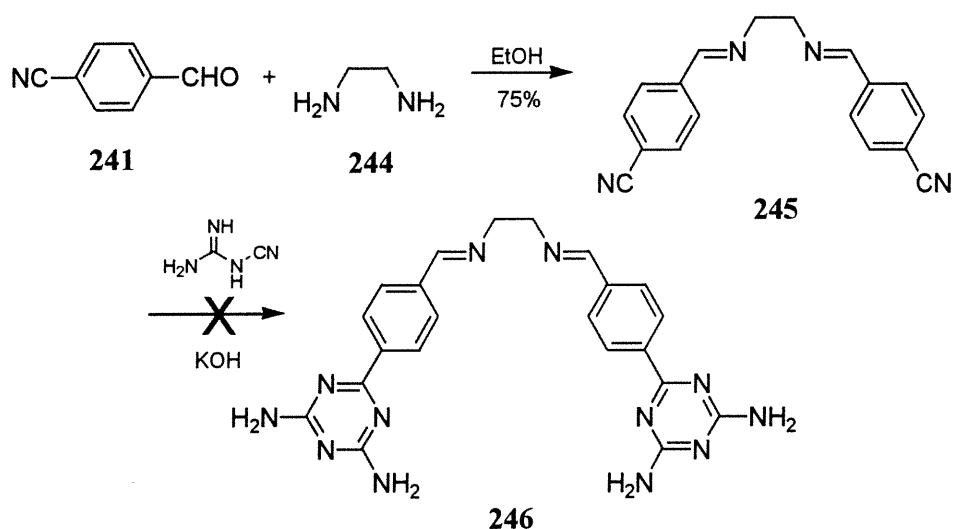
Le problème rencontré est à solutionner rapidement. Il est nécessaire de développer une façon pour insérer un métal dans un réseau poreux qui n'est pas retenu par des liens covalents. Il en va de la poursuite de ces travaux et de plusieurs autres incluant le projet sur les BINAP qui implique le même type d'interaction. Cet objectif est un sujet important pour la recherche future en catalyse hétérogène effectuée par des réseaux tectoniques. Pour préparer l'éventualité de la découverte d'une procédure adéquate de complexation, nous avons préparé quelques diimines qui serviront à une étude méthodique sur l'influence des

substituants et de leur position sur la réaction d'aziridination et sur la structure cristalline du réseau tectonique.

5.9 Synthèse de diverses diimines

Le premier changement envisagé concerne la diamine de départ. Au lieu de prendre le diaminocyclohexane, nous l'avons substituée par l'éthylènediamine (**244**) qui devrait avoir une influence notable sur le réseau par une diminution de l'encombrement stérique créé à cet endroit. En copiant le protocole établi, nous avons condensé l'éthylènediamine avec le 4-formylbenzonitrile (**241**) et fait réagir le produit avec le dicyandiamide (Schéma 5.14). Curieusement, cette dernière étape ne fonctionne pas tellement bien. Une variation

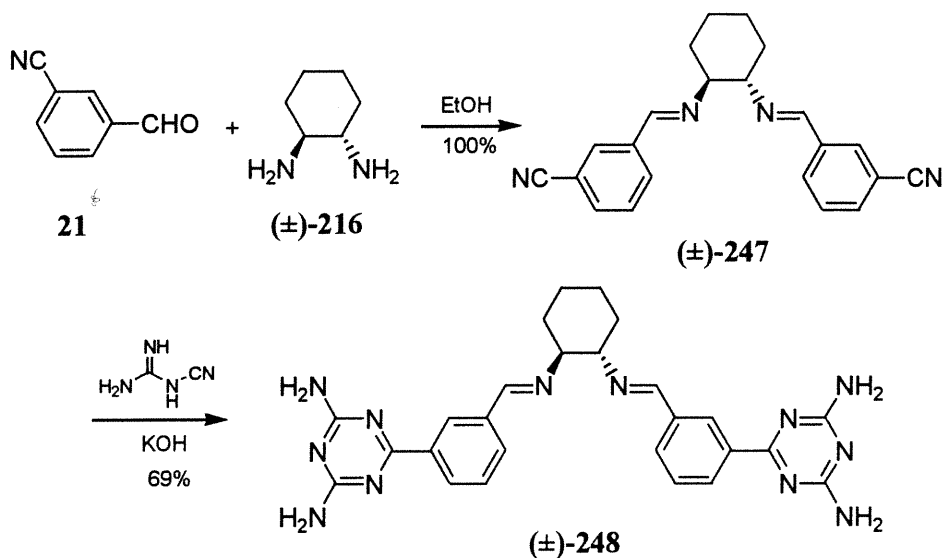
Schéma 5.14



des quantités de dicyandiamide et de KOH ne permet pas l'obtention du composé **246** sans une grande proportion d'impuretés pouvant s'expliquer par la très faible solubilité de la molécule **245** comparativement au substrat **242**.

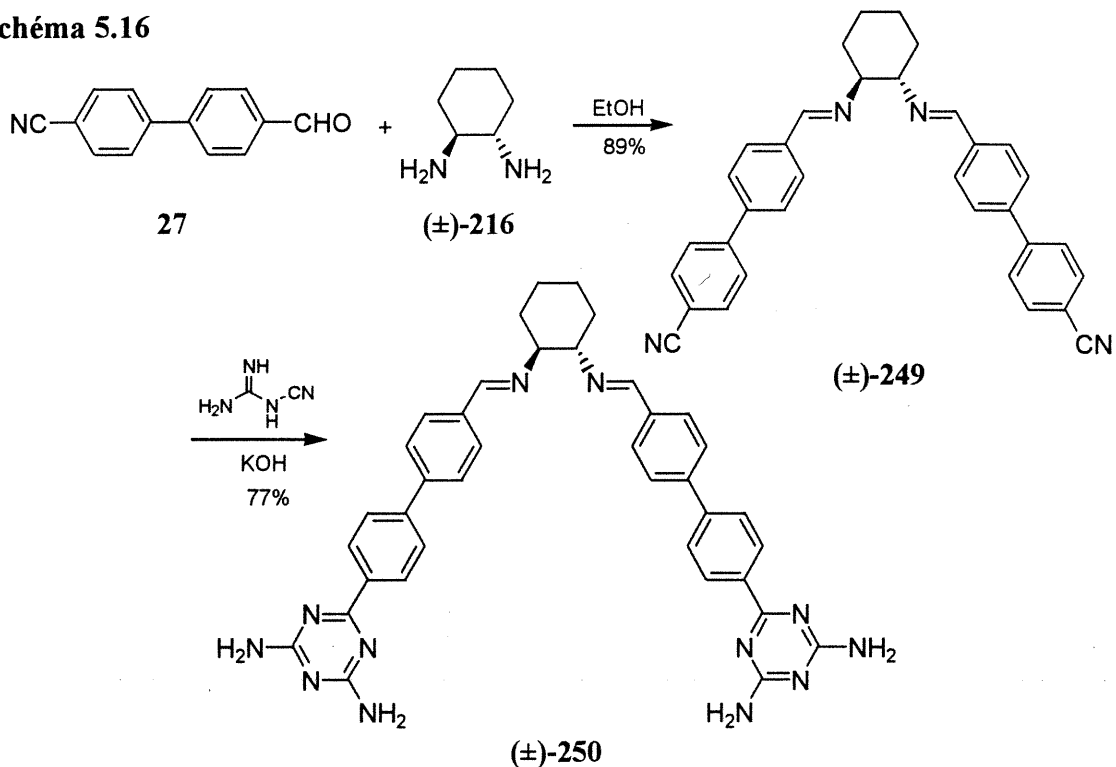
Au lieu de changer la diamine, nous avons changé le benzaldéhyde pour obtenir les groupements diaminotriazine en position *mé*ta des cycles aromatiques. La synthèse est analogue aux autres: condensation du 3-formylbenzonitrile (**21**) avec le *trans*-diaminocyclohexane et réaction du produit résultant avec le dicyandiamide en présence d'une quantité catalytique d'hydroxyde de potassium (Schéma 5.15). La réaction finale fonctionne bien mais aucun cristal n'a été obtenu pour cette molécule.

Schéma 5.15



L'ajout d'un cycle aromatique supplémentaire entre les triazines et les groupements phényles sur la molécule **240** permettrait peut-être d'augmenter la porosité du réseau cristallin. À partir du 4-cyano-4'-formylbiphényle (**27**), condensation avec le *trans*-diaminocyclohexane, suivie de la réaction des fonctions cyano avec le dicyandiamide a donné la molécule cible **250** (Schéma 5.16).

Schéma 5.16



Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des cristaux dans ce cas.

5.10 Résumé

Contrairement à nos études sur les porphyrines et les binaphtalènes, notre étude sur les dérivés des salens et les diimines n'a pas été très productive. Le principal problème vient de la grande instabilité de ce type de molécule à l'hydrolyse en milieu légèrement acide et la difficulté d'éviter ces milieux au cours des synthèses par les voies normales. Pour ces raisons, le squelette salen se prête moins bien à une utilisation comme tecton de base pour l'élaboration d'un réseau poreux organique. Il est difficile d'y greffer efficacement plusieurs unités de reconnaissance en peu d'étapes et ce en utilisant des conditions expérimentales compatibles avec la sensibilité des substrats. Nous pouvons donc comprendre qu'il n'y ait pas de références faisant mention d'une application de salens ou de diimines en chimie supramoléculaire.

Néanmoins, nous avons obtenu certaines informations concernant la complexation de métaux par des liaisons non-covalentes qui auront une incidence directe sur l'avenir des projets basés sur la tectonique moléculaire appliqués à la catalyse de réactions chimiques utilisant des métaux.

Chapitre 6

Conclusion

6.1 Rappel

Nous nous étions fixé au début de ces travaux l'objectif de construire un réseau poreux organique possédant une activité catalytique à partir de la stratégie de la tectonique moléculaire. La tâche était de taille: aucunes références dans la littérature démontrent la faisabilité d'une telle approche. En partie, notre optimisme se basait sur les résultats obtenus pour le tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]méthane (**8**), qui démontraient la solidité d'un réseau formé retenu par des ponts hydrogène et l'échange possible des molécules de solvant contenues dans l'agrégat par d'autres substrats invités. Cependant, personne dans notre groupe de recherche n'avait entrepris des études sur la réactivité d'un réseau tectonique en tant que catalyseur hétérogène.

Il y avait de nombreux obstacles à surmonter pour atteindre cet objectif. Nous devons trouver une famille de composés qui possède un squelette permettant l'ajout d'unités adhésives en peu d'étapes. Également, il était impératif que cette famille soit bien reconnue pour son utilité comme catalyseur dans des réactions chimiques simples n'impliquant pas l'apport de nombreux réactifs et pouvant être effectuées dans des conditions douces (sans chauffage). Les tectons étant généralement très peu solubles dans les solvants usuels, la réaction catalytique serait de type hétérogène. Nous devons donc comparer une réaction homogène avec une réaction hétérogène; nous ne devons pas nous attendre à créer un système plus performant que la molécule modèle mais plutôt de vérifier les biens fondés de l'utilisation de la tectonique moléculaire à la création de catalyseurs sélectifs.

6.2 Retour sur les porphyrines

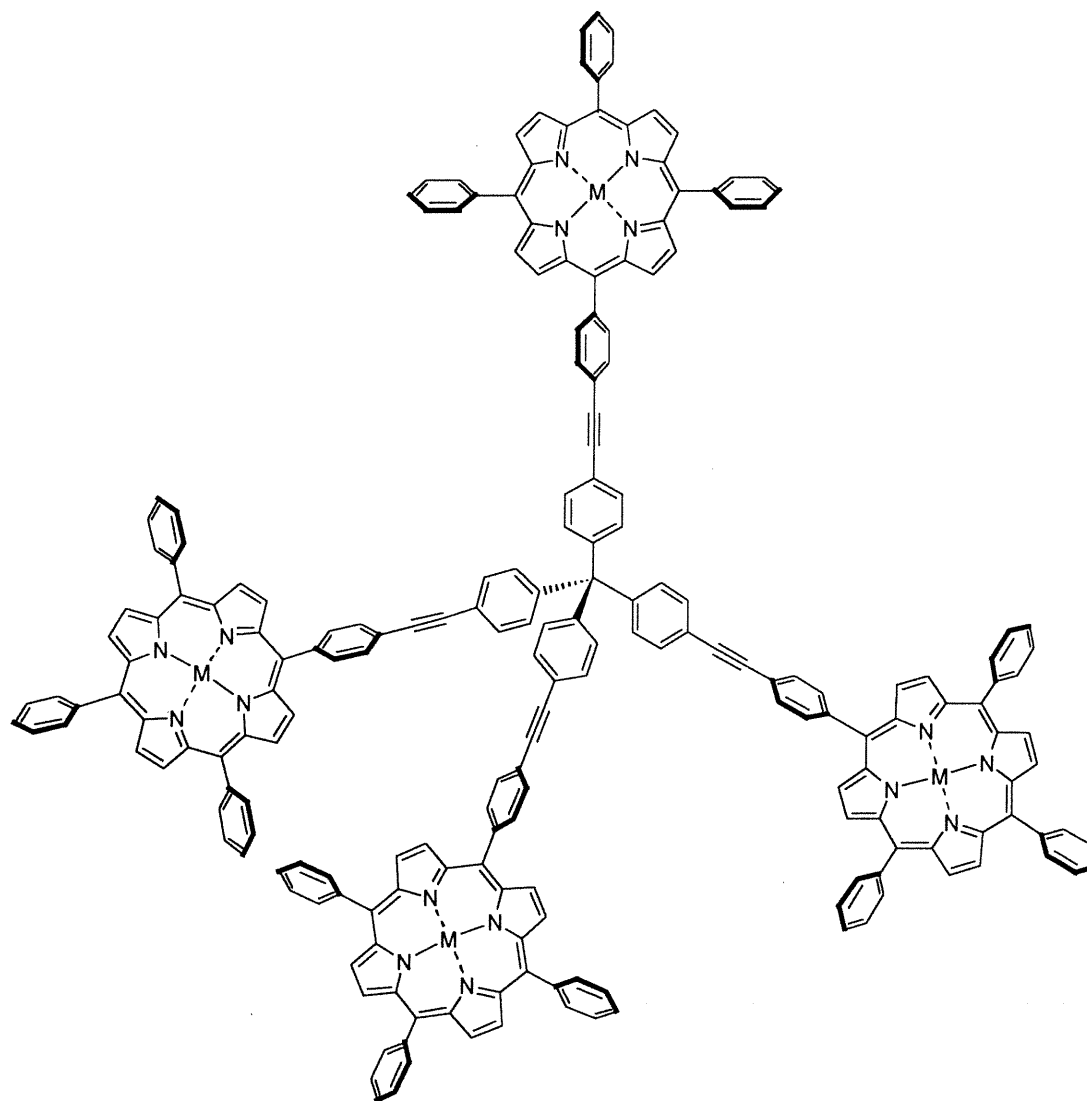
Le premier squelette étudié a été celui comportant une porphyrine comme unité centrale. Non seulement elles sont employées comme catalyseurs homogènes dans une multitude de réactions chimiques, mais plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à ajouter des substituants à des endroits stratégiques sur ce type de composé en vue d'une utilisation en chimie supramoléculaire. Nous avons l'opportunité de comparer notre stratégie avec celle de nos compétiteurs afin de voir si les groupes de reconnaissance dont nous privilégions l'utilité produiraient des résultats supérieurs lors de l'analyse structurale des cristaux obtenus.

En peu d'étapes, à partir de produits disponibles commercialement, il est possible de synthétiser des tectons porphyriniques qui, lors de leur cristallisation, forment des réseaux hautement poreux soutenus par des liens non-covalents. En apportant de petites modifications quant à la substitution des unités adhésives sur le squelette ou en changeant les conditions de cristallisation, nous obtenons des structures cristallines d'architecture variable. Heureusement, les complexes métalliques des porphyrines tectoniques possèdent tous les éléments requis (porosité, présence et grandeur des canaux, accessibilité au métal) en vue d'une utilisation en catalyse hétérogène.

L'emploi des unités 2,4-diamino-1,3,5-triazine en tectonique moléculaire se compare avantageusement à ce que l'on retrouve dans la littérature dans ce domaine. Beaucoup utilisent les acides carboxyliques comme sites de reconnaissance, mais ces dérivés sont plus solubles que ceux portant des diaminotriazines, un désavantage important si l'objectif est de créer un catalyseur efficace dans une réaction hétérogène. L'ajout de triazines permet d'obtenir des réseaux d'une porosité semblable aux analogues avec les acides carboxyliques, mais la plus grande insolubilité des porphyrines possédant des groupements triazine a pu permettre leur utilisation dans un plus grand éventail de réactions.

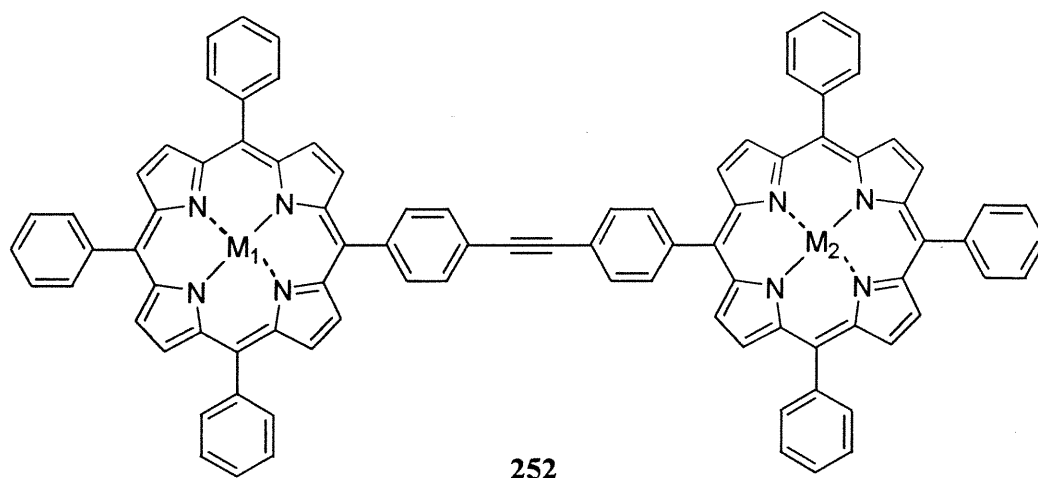
6.3 Objectifs futurs de synthèse de porphyrines

Un problème mineur rencontré dans les diverses structures de porphyrines est la grande tendance de ces molécules à s'empiler. Cette caractéristique fait en sorte que dans certains cas, le cœur de la porphyrine n'est pas accessible à partir des canaux. Un objectif intéressant serait de synthétiser un dérivé de cette famille qui favoriserait une architecture tridimensionnelle en diminuant considérablement cette aptitude qu'ont les porphyrines à former un empilement compact. Un exemple de la sorte est illustré par les tripodaphyrines, définies comme étant des assemblages tétraédriques ou pyramidaux où un macrocyle porphyrinique situé au-dessus de la molécule est supporté par trois extensions constituées de groupements rigides¹³⁴. La molécule **251** fait partie de cette famille. Par une succession



de couplages, la synthèse s'effectue dans un rendement global adéquat¹³⁴. Notre intérêt serait d'ajouter des groupements adhésifs sur les cycles phényles greffés aux porphyrines. De la sorte, nous obtiendrions un tecton avec douze unités de reconnaissance qui devrait s'autoassembler pour former un réseau tridimensionnel. La principale interrogation concerne la solubilité du produit final. Si cet aspect ne pose pas obstacle, nous pourrions ensuite varier l'unité tétraédrique centrale en augmentant la distance avec les porphyrines et voir quelle serait l'influence de ce changement sur la grandeur des canaux résultant de la cristallisation de ces molécules. Nous sommes optimistes que ce genre de tecton générera des réseaux encore plus poreux et robustes que ceux formés par la cristallisation d'une molécule possédant qu'un cycle porphyrinique.

Une expérience qui n'a pas été réalisée à ce jour est la co-cristallisation de deux porphyrines. Le choix des candidats est assez vaste. Nous pourrions tenter de cristalliser des porphyrines ayant des unités de reconnaissance à des endroits différents sur les groupements phényles (exemple: *para* et *mé*ta) dans un rapport 1 pour 1 ou de mélanger deux porphyrines identiques mais dont une est complexée et l'autre ne l'est pas. Il est difficile de prédire l'arrangement final engendré par un assemblage de deux tectons ayant un squelette commun mais certaines caractéristiques différentes. Si la cristallisation s'avère impossible, nous pourrions synthétiser une molécule avec deux métaux comme celle présentée ici-bas (252)¹³⁵. En greffant des unités adhésives sur les groupements phényles,



nous pourrions tenter de cristalliser un tecton unique tout en obtenant un résultat similaire à celui produit par une co-cristallisation. Dépendant de ce qui est observé, une multitude de modifications peuvent être apportées afin de varier la structure générale du réseau.

6.4 Retour sur l'utilisation des porphyrines comme catalyseurs

L'objectif principal de cette thèse était de construire un réseau poreux organique ayant une activité catalytique à l'aide de la stratégie de la tectonique moléculaire. Un tel catalyseur devrait être en mesure d'interagir seulement avec les molécules possédant une taille et une géométrie lui permettant d'entrer dans le réseau cristallin. Tous les autres substrats potentiels resteraient inchangés en contact avec ce type de catalyseur. Ceci constituerait un énorme avantage comparativement à une réaction effectuée avec un catalyseur soluble dans le mélange réactionnel, qui ne montre que peu de sélectivité autre que chimique.

Nous avons montré qu'il est bel et bien possible d'effectuer ce genre de catalyse hétérogène lorsque le cyclohexène est oxydé en présence d'un μ -oxo dimère de fer dérivé d'une porphyrine. La réaction ne fonctionne pas lorsque le catalyseur se retrouve sous sa forme poudreuse, démontrant que le substrat doit pénétrer à l'intérieur du réseau pour réagir. Contrairement au catalyseur modèle homogène, il y a une sélectivité quant aux molécules pouvant s'oxyder dans les conditions employées. Seules celles qui ont une taille inférieure au cyclohexène réagissent alors que les autres demeurent inertes. Aussi, pour une raison encore mystérieuse, certains inhibiteurs de la réaction d'oxydation ont un effet beaucoup plus prononcé sur le catalyseur homogène que sur celui hétérogène. Nous croyons que ces observations d'une catalyse hétérogène sélective se produisant à l'intérieur d'un réseau poreux moléculaire constitue une percée important en chimie supramoléculaire et nous sommes optimistes que nos travaux accéléreront le développement d'analogues trouvant applications dans une multitude de domaine.

La réaction a dû être choisie minutieusement en fonction des propriétés du solide cristallin. Des expériences antérieures au choix de la réaction d'oxydation du cyclohexène ont démontré que le mélange réactionnel ne devait pas détruire l'édifice cristallin suite au remplacement des molécules originales incluses lors de la cristallisation. Plusieurs des molécules invitées forment des interactions avec les fonctions libres qui ne sont pas utilisées dans le processus d'assemblage et ne peuvent être enlevées sans destruction des

cristaux. Il est donc important de tenir compte de cet aspect et d'adapter les conditions expérimentales en conséquence.

6.5 D'autres méthodes pour obtenir une meilleure catalyse hétérogène

Les μ -oxo dimères de fer des porphyrines ne sont peut-être pas les meilleurs candidats pour générer des catalyseurs hétérogènes d'une utilité pratique. D'ailleurs, les études sur lesquelles nous nous sommes basées constituent les seuls exemples, à notre connaissance, faisant mention d'une utilité de ces μ -oxo dimères en catalyse. Le chlorure de fer correspondant est plus étudié et doit être sans nulle doute un objectif primordial à atteindre. Même si celui-ci est transformé facilement à sa forme μ -oxo dimérique, il doit être possible de contrer cette tendance. Nous pourrions: 1) tenter d'éviter l'utilisation d'une base dans le lavage du produit après l'introduction des unités diaminotriazine et cristalliser la forme protonnée des diaminotriazines, 2) faire diffuser dans les cristaux du μ -oxo dimère un agent pouvant former le chlorure de fer *in situ* sans détruire le réseau ou 3) coordiner des ligands sur le chlorure de fer de la porphyrine et les enlever après la cristallisation pour libérer le métal. Ces expériences comportent de nombreux risques et plusieurs problèmes apparents. Rien de tel n'a été expérimenté sur des composés simples ayant certains éléments structuraux similaires. Mais compte tenu des espoirs engendrés par les résultats sur la catalyse hétérogène présentés dans cette thèse, il est nécessaire de tenter le développement de catalyseurs similaires dérivés des complexes de fer porphyriniques afin de trouver des systèmes applicables industriellement.

Si les chlorures de fer (ou d'autres monomères de fer porphyriniques) s'avèrent trop intransigeants, il faudrait se tourner vers l'utilisation de métaux alternatifs. Il y a plusieurs exemples de réactions qui utilisent une quantité catalytique d'une porphyrine de cobalt, manganèse, rhodium et ruthénium. Il y a certainement une d'entre elles qui ne serait pas aussi sensible que la porphyrine de fer à une dimérisation et qui offrirait les mêmes avantages au point de vue du choix de réactions que nous pouvons l'utiliser. Potentiellement, tous ces candidats seraient synthétisés à partir d'un intermédiaire commun, donc il ne serait pas difficile d'explorer cette voie dans l'espoir de créer un catalyseur hétérogène plus efficace que celui déjà étudié.

6.6 Retour sur les binaphtalènes

Outre les porphyrines, les binaphtalènes sont un bon choix comme squelette de base à la synthèse de tectons. De nombreuses réactions les utilisent comme catalyseurs et les rendements sont généralement excellents pour une grande gamme de substrats. L'avantage de cette famille de molécule est la chiralité intrinsèque qui les caractérise. Cette propriété nous ouvre la voie à la construction de réseaux trouvant applications dans des réactions énantiosélectives. Avec la sélectivité quant à la taille et à la géométrie des substrats pouvant être utilisés, ces catalyseurs offriraient des possibilités en catalyse que les analogues homogènes ne peuvent espérer.

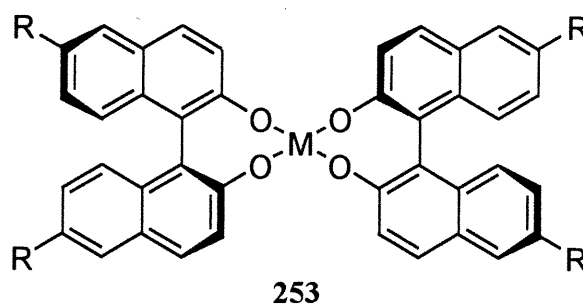
Tout comme avec les porphyrines, certains binaphtalènes ont déjà été étudiés en chimie supramoléculaire. Nous étions donc en mesure de pouvoir comparer directement nos résultats avec ceux déjà publiés. Encore une fois, l'utilisation d'unités diaminotriazine permet d'obtenir des réseaux troués de canaux et d'une porosité supérieure à ceux générés par des molécules employant des acides carboxyliques comme groupements autoreconnaissants. La cristallisation d'un mélange racémique d'un binaphtol a permis de montrer la préférence de ce dernier à la formation d'un racémate où les deux énantiomères s'alternent lors du processus de reconnaissance. De plus, il est aisé de greffer les unités diaminotriazine à divers endroits sur le cycle binaphtalène, procurant ainsi une flexibilité au modelage des tectons.

Notre intérêt étant la catalyse, nous avons synthétisé un dérivé du BINAP et la structure cristalline a été élucidée avec succès. Bien que le réseau ne contienne pas une grande quantité d'interactions intermoléculaires par ponts hydrogène, de nombreux canaux sillonnent les cristaux, qui jouissent d'une grande porosité. La complexation des fonctions diphenylphosphine avec des métaux permettrait d'obtenir un catalyseur hétérogène doté de caractéristiques dont nous avons seulement commencé à explorer avec le μ -oxo dimère de fer du dérivé porphyrinique.

6.7 Objectifs impliquants des binaphtalènes

Bien entendu, la complexation du BINAP comportant des unités diaminotriazine constitue le premier défi à réaliser pour poursuivre ce projet. Mais mise à part un dessein catalytique, l'étude cristallographique de dérivés énantiomériquement purs de binaphtalènes devrait être poursuivie. Nous avons vu qu'il y a une préférence dans la reconnaissance moléculaire pour la formation de cristaux racémiques contenant les deux énantiomères, donc il est primordial d'analyser un homologue énantiomériquement pur afin de pouvoir comparer les structures résultantes. Nous croyons que la présence d'un seul énantiomère favorisera la formation d'un réseau plus ouvert et plus poreux mais il est possible que nous verrons l'apparition d'interpénétration. Dans ces systèmes, nous espérons inclure sélectivement des molécules chirales. Une étude plus consciencieuse permettrait peut-être d'expliquer la difficulté rencontrée pour cristalliser les binaphtalènes énantiomériquement purs comparativement aux échantillons racémiques.

Il est très facile de greffer deux unités triazine sur un binaphtalène, mais il en est tout autrement si nous désirons augmenter ce nombre. Les tectons avec seulement deux unités de reconnaissance favorisent un assemblage bidimensionnel résultant généralement en une diminution de la grandeur des canaux et en une formation de réseaux moins fortement associés et moins robustes. Afin d'obtenir un réseau tridimensionnel, une voie à envisager serait celle impliquant une dimérisation de binaphtalènes procurant une molécule finale comportant quatre triazines. En passant par un éther couronne, cet objectif pourrait se réaliser, mais une alternative consisterait à complexer deux binaphtols sur un métal pour donner une molécule du type **253**¹³⁶. Le choix du métal devra être fait judicieusement.



Celui-ci devra réagir préférentiellement avec les alcools si les groupements R contiennent

des diaminotriazines ou ne devra pas réagir avec les réactifs impliqués dans la condensation des fonctions cyano avec le dicyandiamide si le métal est inséré avant cette étape.

6.8 Retour sur les salens et leurs dérivés

Les salens constituent la troisième classe de produits étudiée dans cette thèse. Comme les porphyrines et les binaphtalènes, les salens sont employés comme catalyseurs dans quelques réactions chimiques importantes, principalement pour l'oxydation d'alcènes non-activés. Comme les binaphtalènes, des dérivés énantiomériquement purs peuvent être synthétisés en quelques étapes, permettant ainsi une catalyse énantiosélective. Il s'agit d'un squelette qui n'est pas encore prisé par les groupes de recherche travaillant dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Le seul élément d'intérêt est qu'un dérivé a été synthétisé dans une zéolite en vue d'une utilisation en catalyse hétérogène^{119,120}, ce qui correspond à nos objectifs pour ce projet.

Rapidement, nous avons compris pourquoi peu d'études dans ce sens ont été effectuées avec ces composés. Les salens sont d'une grande sensibilité à l'hydrolyse en milieu acide, limitant grandement le choix de réactions à notre disponibilité. Contrairement à nos expériences antérieures, la synthèse d'un tecton salen demande plus d'étapes, sans que nous soyons assurés que le produit se cristallise. En particulier, la sensibilité des imines a posé un problème important. Malgré de très nombreuses tentatives pour contourner cet obstacle, nous étions forcés à revoir nos objectifs en visant des salens plus simples mais compatibles avec les fonctions présentes sur le squelette. En révisant nos plans, nous avons finalement réussi à synthétiser et cristalliser un tecton similaire à un salen utilisé comme catalyseur homogène dans une réaction d'aziridination.

6.9 Résumé

Notre but ultime est de créer des tectons qui génèrent des réseaux poreux organiques possédant une activité catalytique hétérogène. L'idée initiale était de choisir, comme squelette de base pour la construction des unités tectoniques, une molécule (ou famille) qui est reconnue pour son utilisation en catalyse. Nous venons tout juste de découvrir tout le

potentiel de ce domaine de chimie. Ceci ne constitue que la pointe de l'iceberg et il ne fait aucun doute qu'avec les bases établies par nos plus récents résultats, il y aura un intérêt croissant envers ces matériaux analogues aux zéolites dans les milieux académiques et industriels.

Chapitre 7

Partie expérimentale

7.1 Instrumentation

Les températures de fusion ont été mesurées avec un appareil Thomas-Hoover et ne sont pas corrigées. Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés avec un appareil FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One soit à l'aide de pastilles de bromure de potassium (KBr) pour les solides ou de pastilles de chlorure de sodium (NaCl) pour les liquides.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été effectués sur un appareil Bruker AMX-400 (à la fréquence de 400 MHz pour les ^1H et à 100.6 MHz pour les ^{13}C) dans des tubes de 5 mm. Les déplacements chimiques (δ) ont été mesurés en partie par millions (ppm) par rapport à une référence interne qui était soit le chloroforme (CDCl_3 , δ ^1H =7.27 ppm et δ ^{13}C =76.9 ppm), le diméthylsulfoxyde (DMSO-d_6 , δ ^1H =2.49 ppm et δ ^{13}C =39.5 ppm) ou l'acide trifluoroacétique (TFA-d_1 , δ ^1H =11.5 ppm et δ ^{13}C =164.2 ppm). Pour décrire les spectres, les symboles suivants sont utilisés: s=singulet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet et dd=doublet dédoublé. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Les spectres de masse (SM) à basse et à haute résolution ont été déterminés par le Centre Régional de Spectroscopie de Masse du Département de Chimie de l'Université de Montréal avec un spectromètre de masse Kratos MS-50 TATC de géométrie EBE ou avec un spectromètre de masse VG Autospec Q de géométrie EBEqq par impact électronique (IE) ou par bombardement rapide d'atomes (FAB) dans une matrice de thioglycérol (THIO) ou dans une matrice d'alcool 3-nitrobenzylique (NBA). Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal à l'aide d'un appareil Fisons Instruments EA 1108 CHN.

Les études de diffraction des rayons-X ont été effectuées soit sur un appareil Enraf-Nonius CAD-4 (radiation du cuivre) à l'Université de Montréal, un diffractomètre CCD Siemens SMART 1000 (radiation du molybdène) de l'Université du Minnesota, un

diffractomètre CCD Siemens SMART/P4 1000 (radiation du molybdène) de l'Université de McMaster ou un diffractomètre CCD Siemens SMART 1000 (radiation du molybdène) du Conseil National de Recherche à Ottawa. Les spectres de poudre ont été effectués sur un appareil SIEMENS D5000 (radiation du cobalt) à l'Université du Québec à Montréal.

Les spectres ultraviolet (UV) ont été enregistrés avec une spectrophotomètre Varian Cary SE UV-Vis-Nir.

La détermination des produits provenant des expériences de catalyse a été faite par chromatographie gazeuse à l'aide d'un appareil Hewlett-Packard 5890 muni d'une colonne capillaire J&W Scientific Inc. DB-5 (5% phényle, 95% méthylpolysiloxane) d'une longueur de 30 m, d'un diamètre de 0.25 mm et d'une porosité de 0.25 micron et les chromatogrammes ont été enregistrés sur un intégrateur Hewlett-Packard 3392A.

7.2 Purifications par chromatographie

Les purifications chromatographiques ont été réalisées selon la procédure de Still¹³⁷ en utilisant du gel de silice E. Merck 60 (230-400 mesh), de l'oxyde d'aluminium Brockmann I d'une activité basique (grade standard, 150 mesh) ou de la Florisil (100-200 mesh) comme phase stationnaire. Pour de petites quantités (<50 mg), la purification s'est faite avec des plaques préparatives Whatman de 20 cm x 20 cm enduites d'une couche de 1 mm de gel de silice F₂₅₄.

Les chromatographies sur couches minces ont été faites sur des plaques d'aluminium DC-Alufolien Kieselgel 60 enduite d'une couche de 0.2 mm de gel de silice F₂₅₄ de la compagnie E. Merck ou enduite d'une couche de 0.2 mm d'oxyde d'aluminium F₂₅₄ neutre de type E. La révélation des chromatographies sur couches minces a été faite avec une lampe ultraviolette.

Les solvants utilisés pour la chromatographie ont été préalablement distillés.

7.3 Réactions nécessitant des conditions anhydres

Les réactions nécessitant des conditions anhydres ont été effectuées sous atmosphère d'azote prépurifié séché sur une colonne de CaSO₄. La verrerie utilisée a été séchée à 150°C pendant une nuit ou par séchage avec une flamme et ensuite refroidie sous un courant d'azote. Le tétrahydrofurane (THF) et l'éther (Et₂O) ont été séchés sur du sodium métallique en utilisant la benzophénone comme indicateur. Le dichlorométhane (CH₂Cl₂) a été séché sur de l'hydruure de calcium ou sur du pentoxyde de phosphore. Tous les autres solvants ont été séchés en suivant les procédures décrites dans le livre *Purification of Laboratory Chemicals*¹³⁸. Le dégazage des solvants s'est fait en faisant buller fortement de l'azote pendant 1 heure avec agitation ou, dans le cas de l'eau, en la faisant bouillir pendant 1 heure sans agitation.

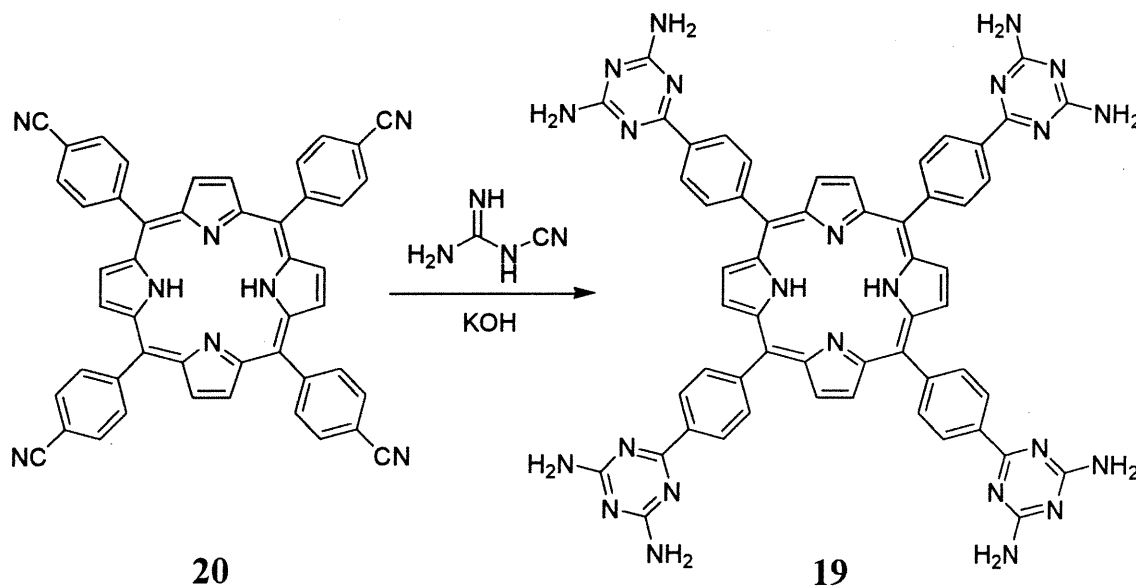
7.4 Divers

Les évaporations de solvant ont été faites avec un évaporateur rotatif Büchi.

Le n-butyllithium fût titré avec du menthol en utilisant le fluorène comme indicateur dans le THF.

Tous les produits dont le protocole opératoire n'apparaît pas dans les pages suivantes ont été synthétisés suivant les procédures publiées (voir dans les chapitres faisant mention de ces molécules) ou en les achetant (et purifié au besoin).

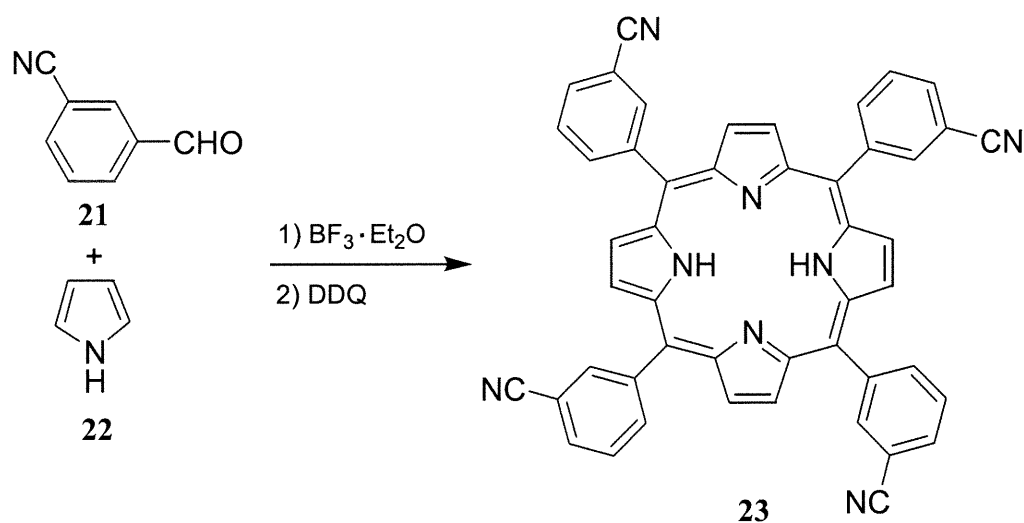
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-phényl]-21H,23H-porphyrine (19)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute la 5,10,15,20-tétrakis(4-cyanophényl)-21H,23H-porphyrine³⁰ (**20**, 830 mg, 1.15 mmoles), le dicyandiamide (1.00 g, 11.9 mmoles), l'hydroxyde de potassium (74.6 mg, 1.33 mmoles) au 2-méthoxyéthanol (20 mL). Le mélange est chauffé au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion d'acétate d'éthyle dans une solution d'acide formique résultant en l'obtention d'un solide mauve (1.18 g, 97%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3316, 3186, 1608, 1537, 1436, 1396, 983, 965, 903, 797, 721 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.91 (s, 8H), 8.68 (d, J=7.8Hz, 8H), 8.32 (d, J=7.8Hz, 8H), 6.91 (s, 16H), -2.89 (s, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.3, 168.7, 144.8, 137.9, 135.4, 132.8, 127.4, 120.9
SM (FAB/THIO):	1051, 986, 429

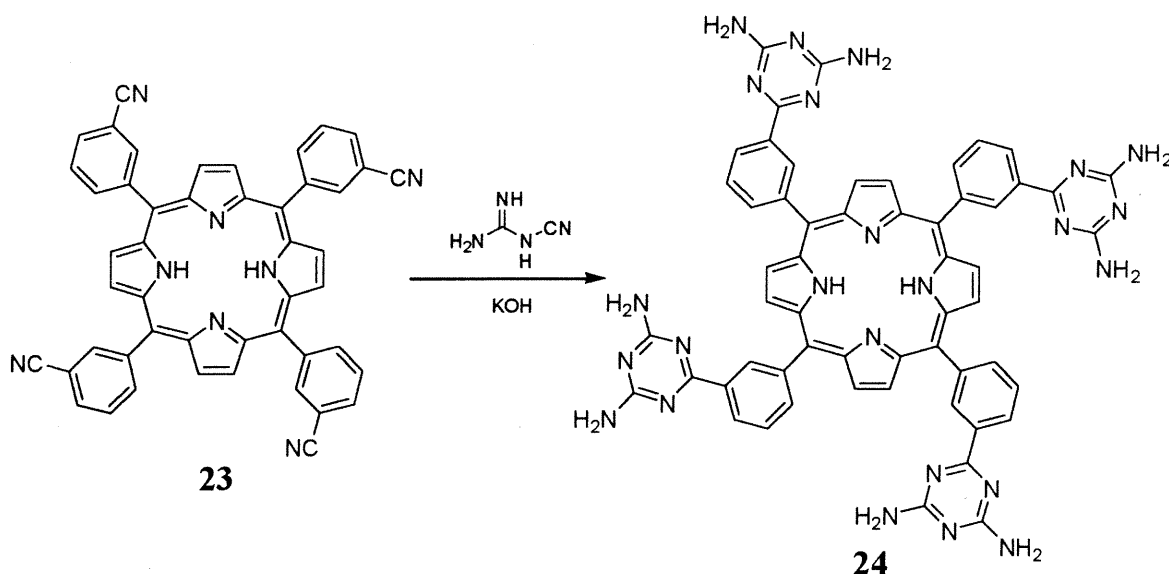
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis(3-cyanophényl)-21H,23H-porphyrine (23)



Dans un ballon de 1 L, on ajoute le 3-formylbenzonitrile³⁶ (**21**, 1.50 g, 11.5 mmoles) et 600 mL de dichlorométhane. On ajoute le pyrrole (**22**, 800 μL , 11.5 mmoles) et purge le ballon à l'azote pendant 15 minutes. On agite pendant 1 heure sous azote après ajout du $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (480 μL , 3.90 mmoles). On ajoute du DDQ (2.12 g, 8.63 mmoles) et chauffe la solution à 45°C pendant 1 heure. Suite à une neutralisation avec de la triéthylamine (600 μL , 4.30 mmoles), le solvant réactionnel est évaporé. Le produit est chromatographié sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane et un mélange de 9:1 de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle. Le produit est lavé au méthanol, résultant en l'obtention d'un solide mauve (700 mg, 34%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3312, 2228, 1575, 1471, 1349, 1229, 974, 804 cm^{-1}
RMN ^1H (CDCl_3):	δ 8.83 (s, 8H), 8.51 (m, 8H), 8.16 (d, 4H, $J=7.8\text{Hz}$), 7.96 (m, 4H), -2.86 (s, 2H)
RMN ^{13}C (CDCl_3):	δ 142.8, 138.1, 137.0, 136.9, 131.8, 131.7, 127.8, 118.6, 118.0, 111.4
SM (FAB/NBA):	715, 460
Masse exacte:	$\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_8$ calculée: 714.22803 trouvée: 714.22570
Analyse élémentaire:	calculée: %C=80.65, %H=3.66, %N=15.67 trouvée: %C=80.26, %H=3.66, %N=15.63

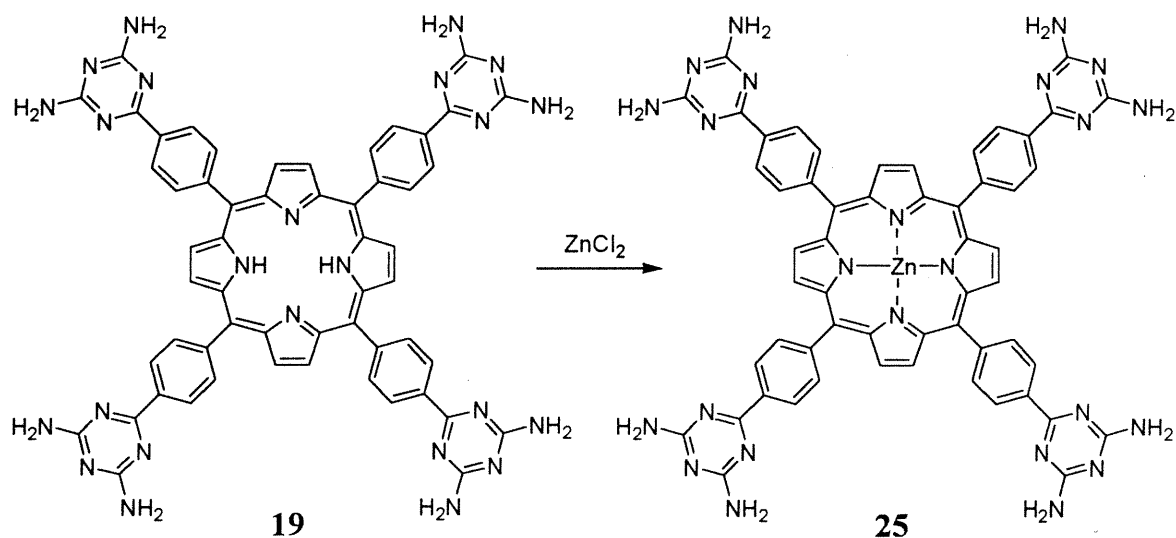
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-phényl]-21H,23H-porphyrine (24)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute la 5,10,15,20-tétrakis(3-cyanophényl)-21H,23H-porphyrine (**23**, 0.25 g, 0.35 mmole), le dicyandiamide (0.30 mg, 3.6 mmoles), l'hydroxyde de potassium (41 mg, 0.73 mmole) au 2-méthoxyéthanol (5 mL). Le mélange est chauffé au reflux pendant 12 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion d'isopropanol dans une solution de DMSO résultant en l'obtention d'un solide mauve (0.38 g, 100%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3319, 3186, 1608, 1536, 1416, 1384, 976, 798 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 9.15 (m, 4H), 8.93 (s, 8H), 8.76 (d, J=7.9Hz, 4H), 8.43 (d, J=6.2Hz, 4H), 7.97 (dd, J=7.9Hz et J=6.2Hz, 4H), 6.83 (s, 16H), -2.81 (s, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.1, 168.5, 168.4, 142.0, 137.6, 136.8, 134.5, 132.8, 128.4, 128.2, 121.0
SM (FAB/NBA):	1051, 620, 460, 391

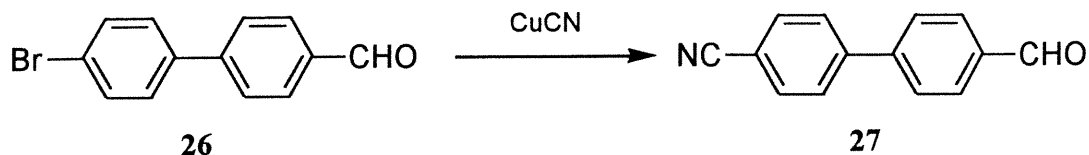
Préparation du complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (25)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute la porphyrine **19** (49 mg, 50 μ moles), le chlorure de zinc (0.14 g, 1.0 mmole) et du DMF (3 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On verse la solution dans de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillant et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion de THF dans une solution de DMF ou NMF résultant en l'obtention d'un solide mauve (53 mg, 100%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3340, 3187, 1607, 1539. 1434, 1396, 995, 904, 810 cm^{-1}
RMN ^1H (DMSO- d_6):	δ 8.89 (s, 8H), 8.69 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 8H), 8.31 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 8H), 6.93 (s, 16H)
RMN ^{13}C (DMSO- d_6):	δ 171.4, 168.7, 150.2, 146.4, 137.3, 135.3, 132.9, 127.0, 121.2
SM (FAB/NBA):	1113, 1029, 908

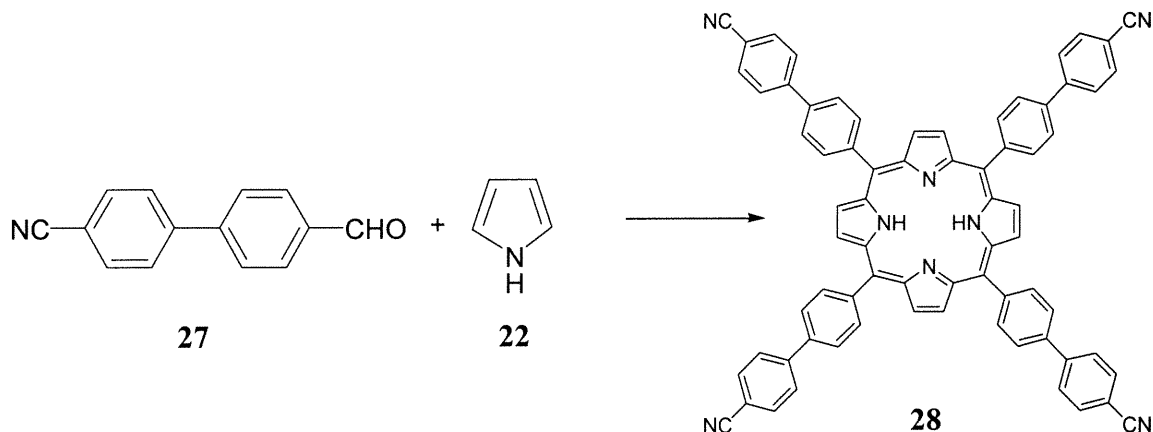
Préparation du 4-cyano-4'-formyl-1,1'-biphényle (27)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute le 4'-bromo-4-formyl-1,1'-biphényle³⁹ (**26**, 4.41 g, 16.8 mmoles) et le cyanure de cuivre (2.20 g, 24.6 mmoles) à la DMF sèche (30 mL). On chauffe au reflux sous azote pendant 6 heures. On verse le tout dans une solution contenant du chlorure de fer (III) (20 g), de l'eau (200 mL) et de l'acide chlorhydrique concentré (20 mL). On chauffe à 70°C pendant 25 minutes. On extrait le produit avec du toluène (3 x 300 mL) et lave la phase organique avec de l'acide chlorhydrique 1M (500 mL), de l'eau (500 mL) et de l'hydroxyde de sodium 1M (500 mL). On sèche la solution sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (3.13 g, 90%).

Température de fusion:	148°C
IR (KBr):	2844, 2225, 1701, 1605, 1392, 1217, 1172, 1005, 809 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.1 (s, 1H), 8.01 (m, 2H), 7.77 (m, 6H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 191.6, 144.8, 144.1, 136.0, 132.7, 130.4, 128.0, 127.9, 118.5, 112.0
SM (FAB/NBA):	208
Masse exacte:	C ₁₄ H ₉ NO calculée: 208.07623 trouvée: 208.07660
Analyse élémentaire:	calculée: %C=81.13, %H=4.38, %N=6.76 trouvée: %C=80.97, %H=4.50, %N=6.75

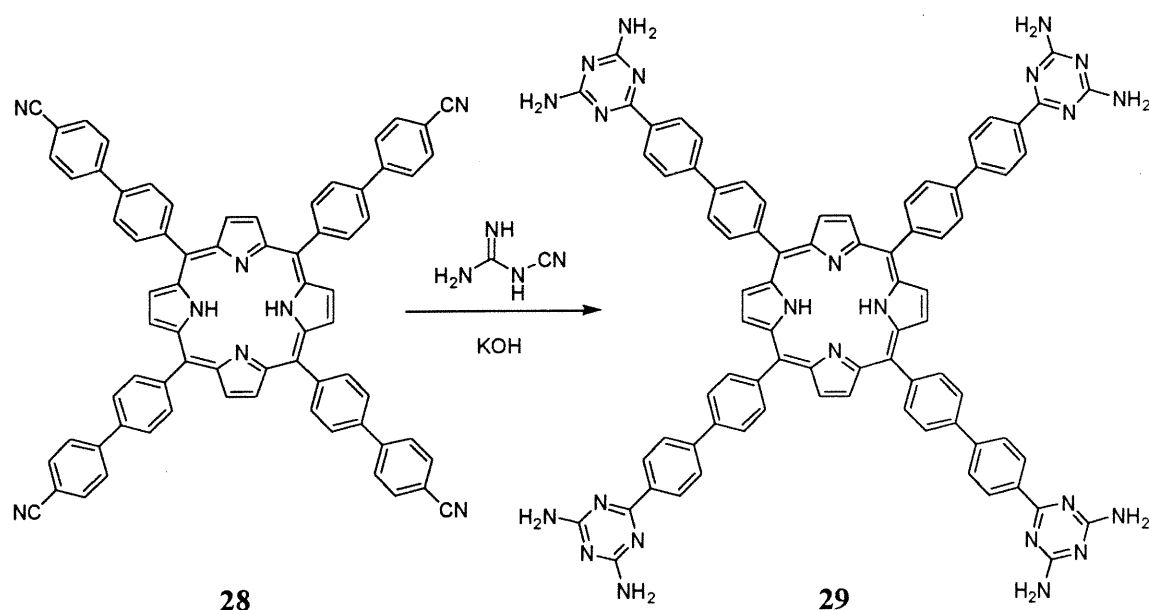
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(4-cyanophényl)phényl]-21H,23H-porphyrine (28)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute du nitrobenzène (18 mL) et de l'acide acétique (26 mL) et on chauffe à 120°C. On ajoute le benzaldéhyde **27** (0.36 g, 1.7 mmoles) et le pyrrole (**22**, 0.12 mL, 1.7 mmoles) et chauffe à cette température pendant 1 heure. On filtre à température ambiante et lave le filtrat au méthanol résultant en l'obtention d'un solide mauve (0.11 g, 26%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3402, 2225, 1605, 1491, 1393, 1004, 966, 832, 803 cm ⁻¹
RMN ¹ H (TFA-d ₁):	δ 8.96 (s, 8H), 8.83 (d, J=8.1Hz, 8H), 8.43 (d, J=8.1Hz, 8H), 8.19 (d, J=8.1Hz, 8H), 8.03 (d, J=8.1Hz, 8H)
RMN ¹³ C (TFA-d ₁):	δ 147.8, 143.9, 140.8, 135.0, 131.3, 130.1, 129.4, 125.4, 120.5, 117.7, 114.9, 112.1
SM (FAB/NBA):	1020, 921, 460
Analyse élémentaire:	C ₇₂ H ₄₂ N ₈ calculée: %C=84.84, %H=4.16, %N=11.00 trouvée: %C=84.36, %H=3.96, %N=10.82

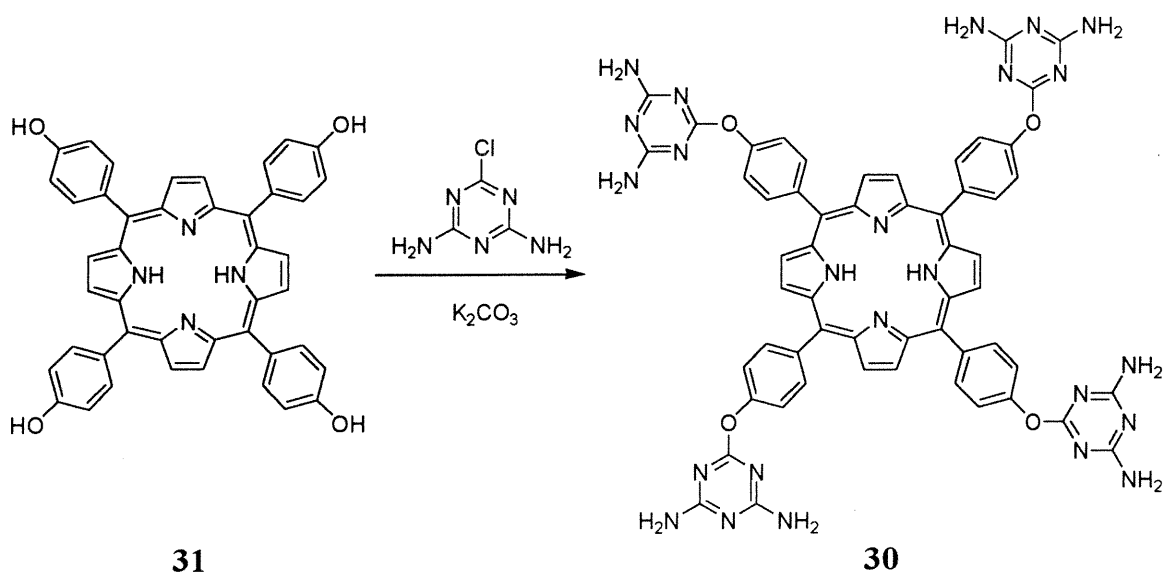
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl)phényl]-21H,23H-porphyrine (29)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute la porphyrine **28** (0.62 g, 0.61 mmole), le dicyandiamide (440 mg, 5.29 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (100 mg, 1.85 mmoles) au 2-méthoxyéthanol (6 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide mauve (0.76 g, 92%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3328, 3187, 1604, 1542, 1398, 1004, 966, 903, 796 cm ⁻¹
RMN ¹ H (TFA-d ₁):	δ 9.01 (s, 8H), 8.88 (d, J=6.3Hz, 8H), 8.52 (d, J=6.3Hz, 8H), 8.45 (d, J=7.1Hz, 8H), 8.35 (d, J=7.1Hz, 8H)
RMN ¹³ C (TFA-d ₁):	δ 166.4, 161.3, 150.3, 147.8, 143.6, 140.1, 131.4, 130.7, 129.5, 120.6, 117.7, 114.9, 112.1
SM (FAB/NBA):	1356, 766, 613

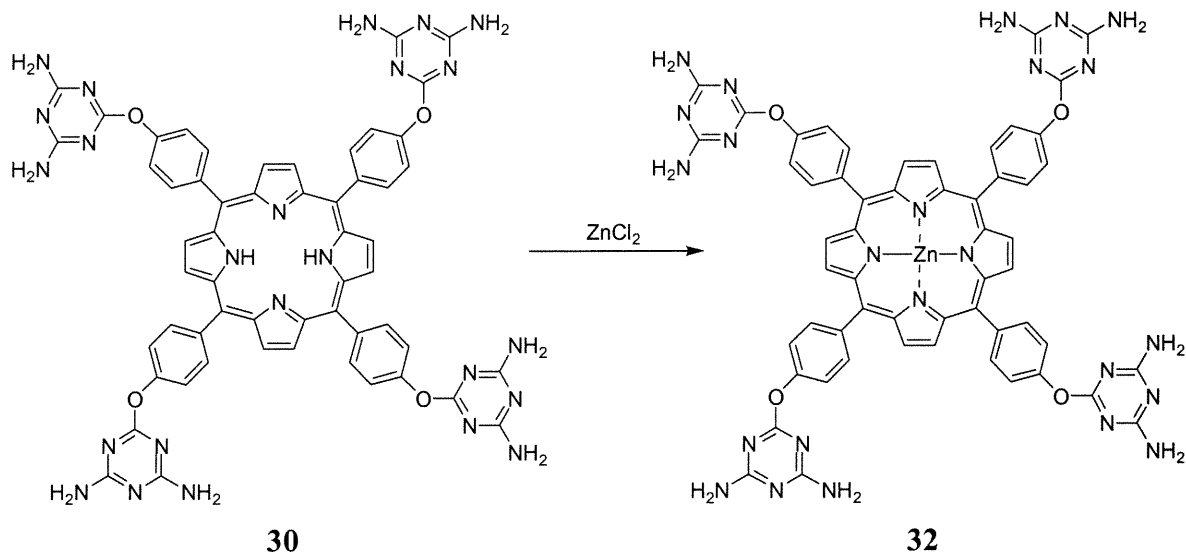
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)phényl]-21H,23H-porphyrine (30)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute la porphyrine **31**⁴² (0.25 g, 0.36 mmole), le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine⁴⁴ (0.30 mg, 2.1 mmoles) et le carbonate de potassium (0.78 g, 7.3 mmoles) à la DMF (50 mL). On chauffe à 130°C pendant 12 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide mauve (0.29 g, 73%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3320, 3202, 1613, 1545, 1454, 1374, 1216, 1169, 1018, 967, 811 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.97 (s, 8H), 8.24 (d, J=8.1Hz, 8H), 7.61 (d, J=8.1Hz, 8H), 6.92 (s, 16H), -2.87 (s, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 172.1, 169.7, 153.6, 138.5, 136.3, 136.2, 132.8, 121.5, 120.6
SM (FAB/NBA):	1115, 766, 613, 498, 460, 391

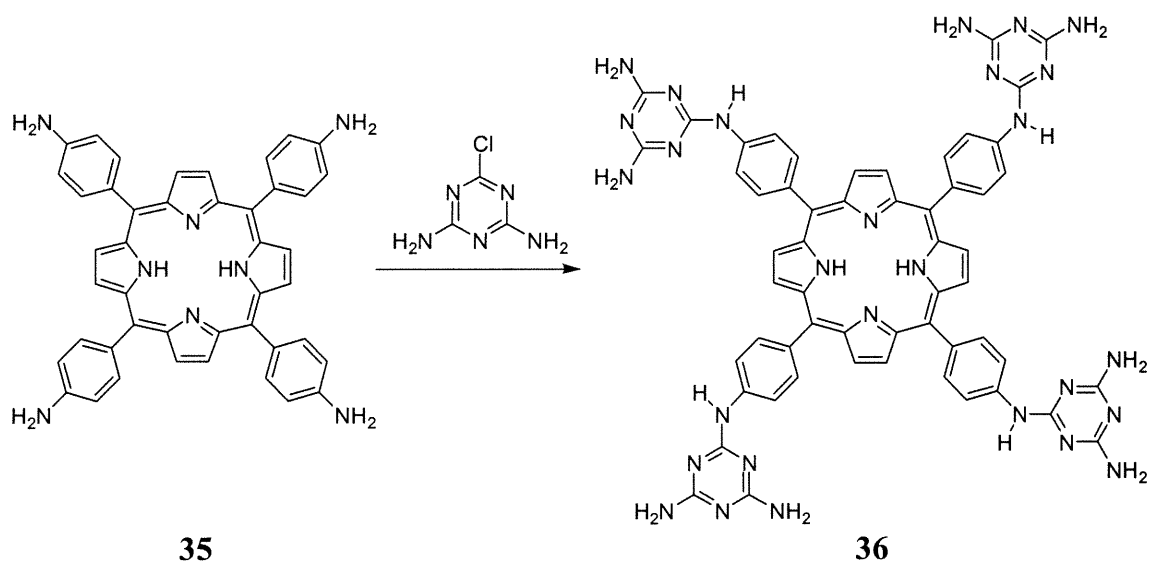
Préparation du complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)phényl]-21H,23H-porphyrine (32)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute la porphyrine **30** (0.10 g, 90 μ moles) et le chlorure de zinc (0.26 g, 2.0 mmoles) à la DMF (10 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On verse la solution dans de l'eau, à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide mauve (0.10 g, 100%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3332, 3203, 1580, 1546, 1501, 1375, 1215, 1168, 996, 811 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.91 (s, 8H), 8.19 (d, J=8.2Hz, 8H), 7.57 (d, J=8.2Hz, 8H), 6.91 (s, 16H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 172.1, 169.7, 153.1, 150.4, 140.0, 136.2, 136.1, 132.8, 121.0
SM (FAB/NBA):	1178, 1115, 766, 613

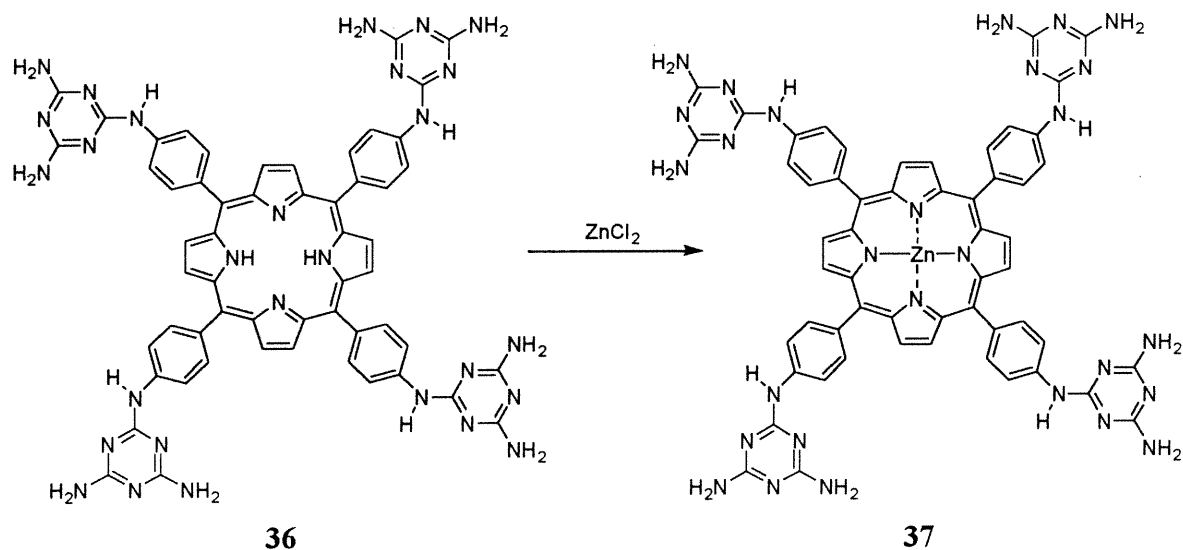
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]-21H,23H-porphyrine (36)



Dans un tube de 10 mL, on ajoute la porphyrine **35**⁴⁶ (47 mg, 70 μ moles), le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine⁴⁴ (60 mg, 0.41 mmole) à l'eau (2 mL) et à l'acétone (2 mL). On scelle le tube et on chauffe le tout à 150°C pendant 12 heures. On ajoute à température ambiante une solution 1M d'hydroxyde de sodium, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide mauve (67 mg, 87%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3321, 3176, 1602, 1551, 1446, 1406, 1234, 1182, 966, 812 cm^{-1}
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 9.51 (s, 4H), 8.96 (s, 8H), 8.31 (d, J=7.3Hz, 8H), 8.12 (d, J=7.3Hz, 8H), 6.66 (s, 16H), -2.76 (s, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 167.4, 165.8, 161.1, 141.6, 135.5, 135.2, 132.3, 121.1, 119.0
SM (FAB/NBA):	1111, 919, 766, 613

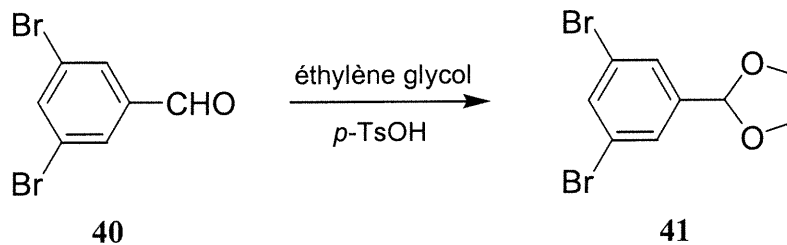
Préparation du complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]-21H,23H-porphyrine (37)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute la porphyrine **36** (0.17 g, 0.15 mmole) et le chlorure de zinc (0.26 g, 2.0 mmoles) à la DMF (16 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On verse la solution dans de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide maron (0.18 g, 100%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3340, 3192, 1599, 1525, 1451, 1406, 1234, 996, 811 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 9.31 (s, 4H), 8.86 (s, 8H), 8.24 (d, J=5.6Hz, 8H), 8.03 (d, J=5.6Hz, 8H), 6.44 (s, 16H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 168.3, 166.1, 150.6, 141.2, 136.5, 135.3, 132.6, 121.4, 118.5
SM (FAB/NBA):	1176, 613, 460

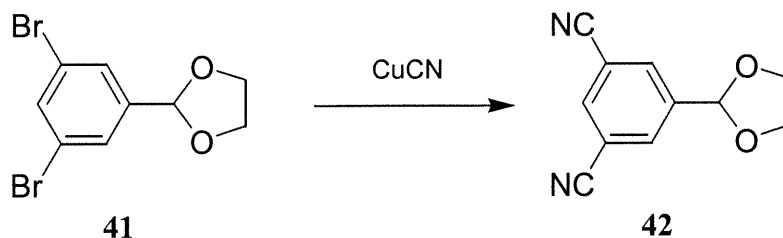
Préparation du 2-(3,5-dibromophényl)-1,3-dioxolane (41)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute le 3,5-dibromobenzaldéhyde⁴⁸ (40, 6.84 g, 25.9 mmoles) et l'acide *p*-toluènesulfonique (300 mg, 1.58 mmoles) à l'éthylène glycol (40 mL, 0.70 mole). On distille l'éthylène glycol à 130°C. On ajoute du dichlorométhane (300 mL) à l'huile restante et lave la phase organique avec une solution de chlorure de sodium saturée (300 mL). Après un séchage sur du sulfate de magnésium et évaporation du solvant, le produit est distillé sous pression réduite résultant en l'obtention d'une huile incolore (7.58 g, 95%).

Température d'ébullition:	169°C (pression = 1 atm)
IR (NaCl):	3075, 2954, 2886, 1591, 1559, 1430, 1375, 1212, 1108, 985, 856, 743 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 7.65 (s, 1H), 7.55 (s, 2H), 5.75 (s, 1H), 4.07 (m, 4H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 141.9, 134.5, 128.3, 122.8, 101.7, 65.2
SM (IE):	307, 263, 234, 227
Masse exacte (-1):	C ₉ H ₇ Br ₂ O ₂ calculée: 304.88129 trouvée: 304.88190
Analyse élémentaire:	calculée: %C=35.33, %H=1.97 trouvée: %C=35.35, %H=2.40

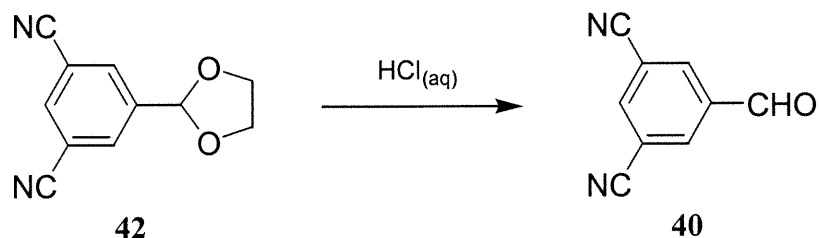
Préparation du 2-(3,5-dicyanophényl)-1,3-dioxolane (42)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute le 2-(3,5-dibromophényl)-1,3-dioxolane (**41**, 3.57 g, 11.6 mmoles) et le cyanure de cuivre (2.60 g, 29.1 mmoles) à la DMF sèche (26 mL). On chauffe au reflux sous azote pendant 12 heures. On verse la solution dans une ampoule à extraction contenant de l'eau (225 mL) et de l'éthylènediamine (25 mL). On agite fortement jusqu'à l'obtention d'une solution bleue foncée. On extrait avec du benzène (3 x 150 mL) et lave les phases organiques combinées avec une solution de cyanure de sodium 10% aqueuse (300 mL) et de l'eau (300 mL). On sèche sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. La cristallisation du produit est faite dans un mélange THF / hexane résultant en de fines aiguilles blanches (2.02 g, 87%).

Température de fusion:	107°C
IR (KBr):	3066, 2969, 2891, 2238, 1456, 1386, 1169, 1105, 972, 942, 898, 710, 685, 609 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 7.98 (s, 2H), 7.92 (s, 1H), 5.83 (s, 1H), 4.08 (m, 4H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 141.8, 135.5, 134.0, 116.4, 114.0, 100.9, 65.5
SM (FAB/NBA):	199, 166
Masse exacte (-1):	C ₁₁ H ₇ N ₂ O ₂ calculée: 199.05075 trouvée: 199.05050
Analyse élémentaire:	calculée: %C=65.98, %H=4.03, %N=14.00 trouvée: %C=65.88, %H=3.85, %N=13.88

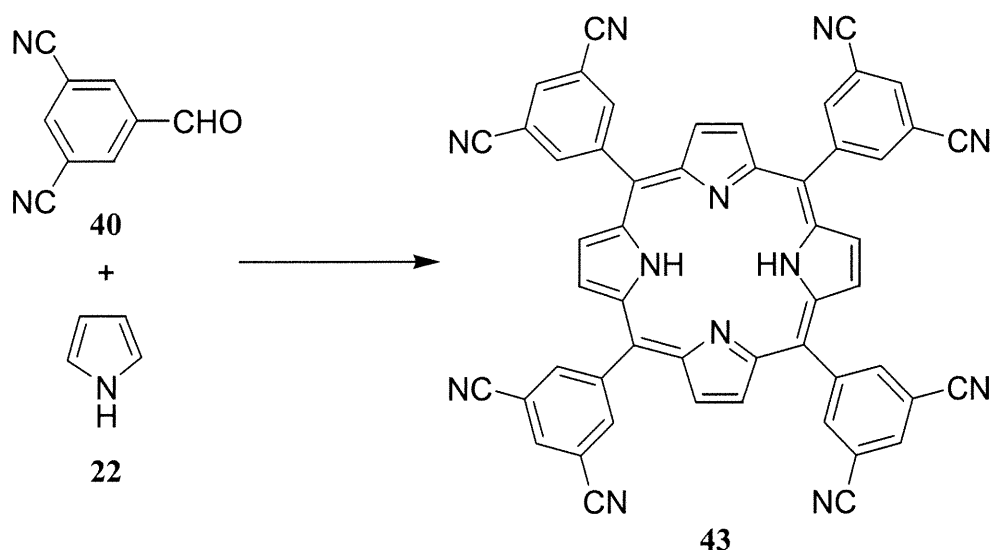
Préparation du 5-formyl-1,3-benzodinitrile (40)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute le dioxolane **42** (1.85 g, 9.25 mmoles) au THF (20 mL) et à l'acide chlorhydrique concentré (5 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On évapore le THF, filtre le précipité et le lave avec de l'eau résultant en l'obtention d'un solide blanc (1.24 g, 86%).

Température de fusion:	185°C
IR (KBr):	3074, 2245, 1709, 1591, 1389, 1279, 1145, 903, 711, 674 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.08 (s, 1H), 8.39 (s, 2H), 8.20 (s, 1H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 187.6, 139.6, 137.4, 136.1, 115.5, 115.3
SM (IE):	155, 127, 100, 75
Masse exacte (-):	C ₉ H ₃ N ₂ O calculée: 155.02454 trouvée: 155.02481
Analyse élémentaire:	calculée: %C=69.68, %H=1.94, %N=18.05 trouvée: %C=69.17, %H=2.43, %N=17.53

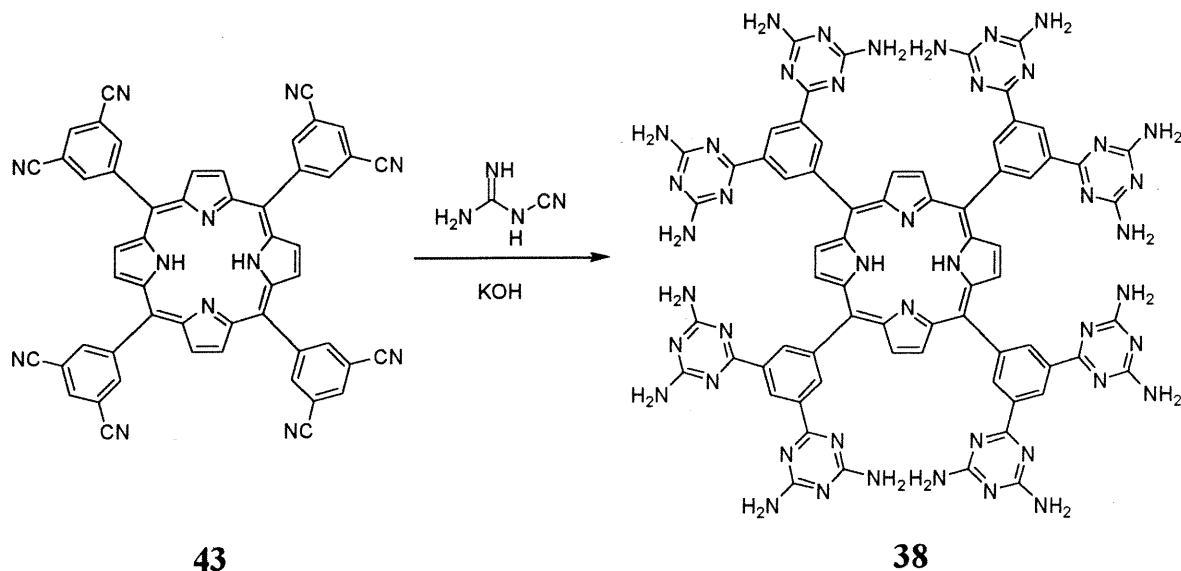
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis(3,5-dicyanophényl)-21H,23H-porphyrine (43)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute le 5-formyl-1,3-benzodinitrile (**40**, 260 mg, 1.64 mmoles), du nitrobenzène (9 mL) et de l'acide acétique (13 mL). On chauffe la solution à 120°C, ajoute le pyrrole (**22**, 120 µL, 1.66 mmoles) à cette température et chauffe la solution pendant 1 heure. On ajoute du méthanol à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec du méthanol. La cristallisation du produit est faite dans un mélange DMSO / méthanol résultant en l'obtention d'un solide mauve (95.3 mg, 29%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3357, 3068, 2237, 1682, 1587, 1427, 1345, 1210, 981, 916, 797, 683 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 9.09 (s, 12H), 9.04 (s, 8H), -3.08 (s, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 161.6, 144.0, 141.7, 137.3, 134.1, 118.5, 117.7, 113,2
SM (FAB/NBA):	815, 788, 613

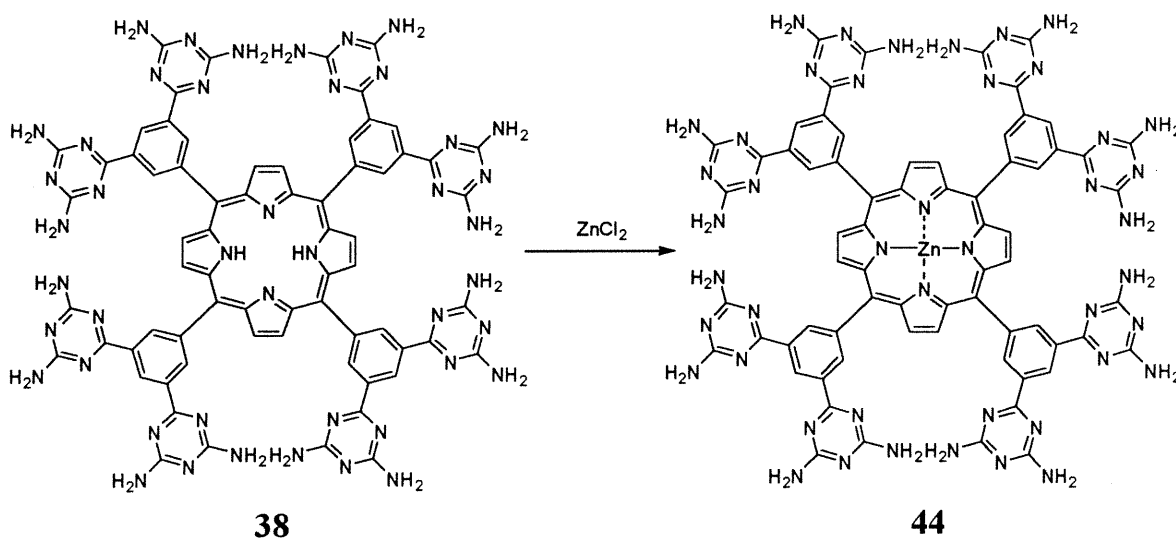
Préparation de la 5,10,15,20-tétrakis[3,5-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl) phényl]-21H,23H-porphyrine (38)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute la porphyrine **43** (0.14 g, 0.17 mmole), le dicyandiamide (0.77 g, 9.2 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (0.11 g, 2.0 mmoles) au 2-méthoxyéthanol (8 mL). On chauffe le mélange au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion de benzène dans une solution de DMSO résultant en l'obtention d'un solide noir (0.24 g, 97%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3337, 3199, 1688, 1607, 1543, 1451, 1365, 814 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 9.59 (s, 4H), 9.25 (s, 8H), 8.96 (s, 8H), 6.89 (s, 32H), -2.75 (s, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.1, 168.4, 141.8, 137.2, 137.1, 136.7, 132.9, 127.9, 120.8

Préparation du complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[3,5-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (44)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute la porphyrine **38** (57 mg, 40 μ moles) et le chlorure de zinc (0.13 g, 1.0 mmole) à la DMF (5 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On verse la solution dans de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion de benzène dans une solution de DMSO résultant en l'obtention d'un solide marron (60 mg, 99%).

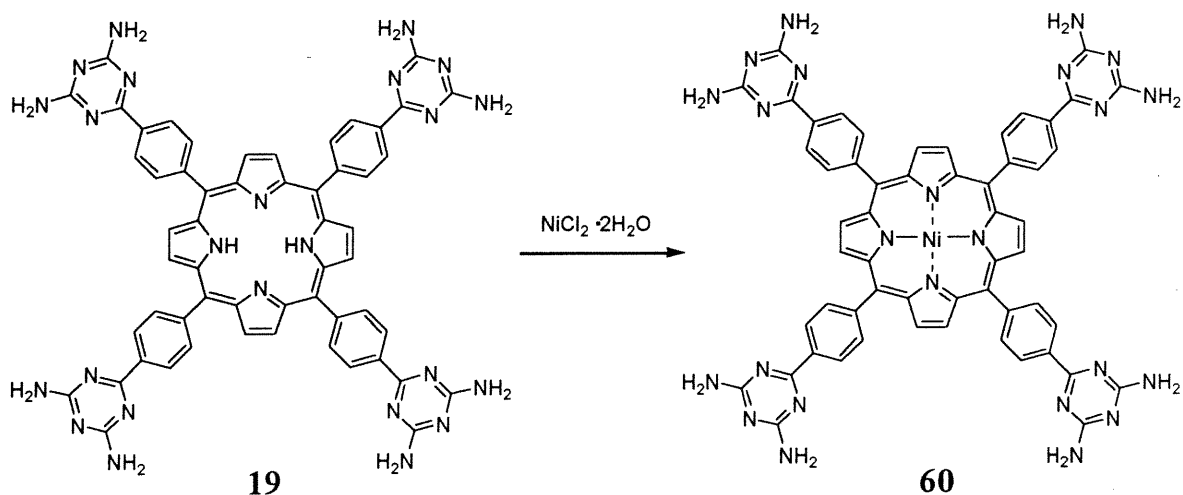
Température de fusion: $>250^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): 3342, 3212, 1688, 1605, 1546, 1452, 1365, 815 cm^{-1}

RMN ^1H (DMSO- d_6): δ 9.54 (s, 4H), 9.24 (s, 8H), 8.86 (s, 8H), 6.79 (s, 32H)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ 171.4, 168.6, 168.5, 150.5, 143.2, 136.7, 133.1, 127.3, 121.0

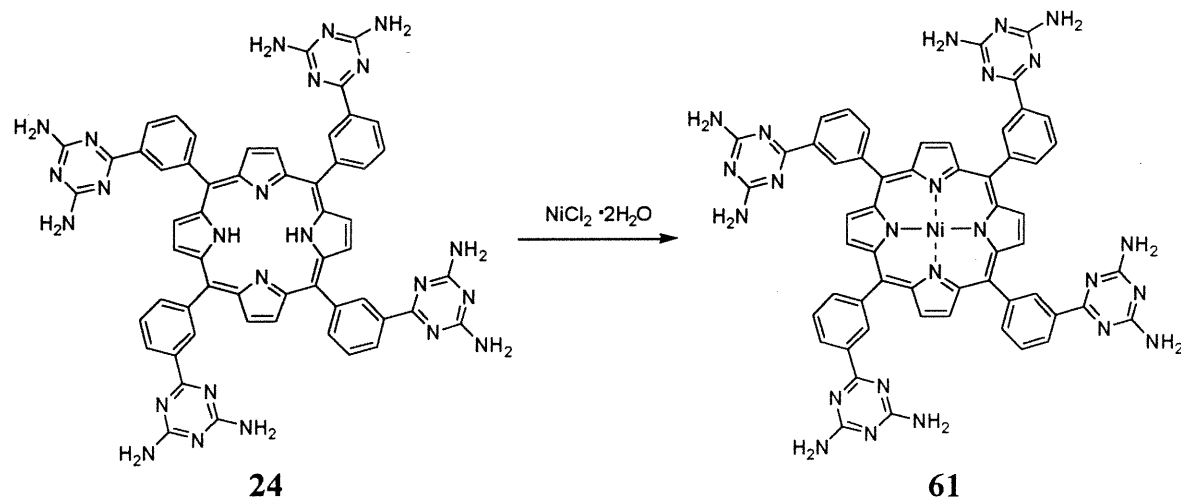
Préparation du complexe de nickel de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (60)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute la porphyrine **19** (0.11 g, 0.10 mmole) et le chlorure de nickel (240 mg, 1.00 mmole) à la DMF (20 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On verse la solution dans de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion d'éthanol dans une solution de DMF résultant en l'obtention d'un solide rougeâtre (0.12 g, 100%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3340, 3187, 1605, 1541, 1435, 1396, 1003, 903, 811 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.82 (s, 8H), 8.62 (d, J=7.0Hz, 8H), 8.13 (d, J=7.0Hz, 8H), 6.88 (s, 16H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.1, 168.6, 143.6, 143.2, 137.9, 134.5, 133.8, 127.5, 119.9
SM (FAB/NBA):	1107, 766, 460, 391

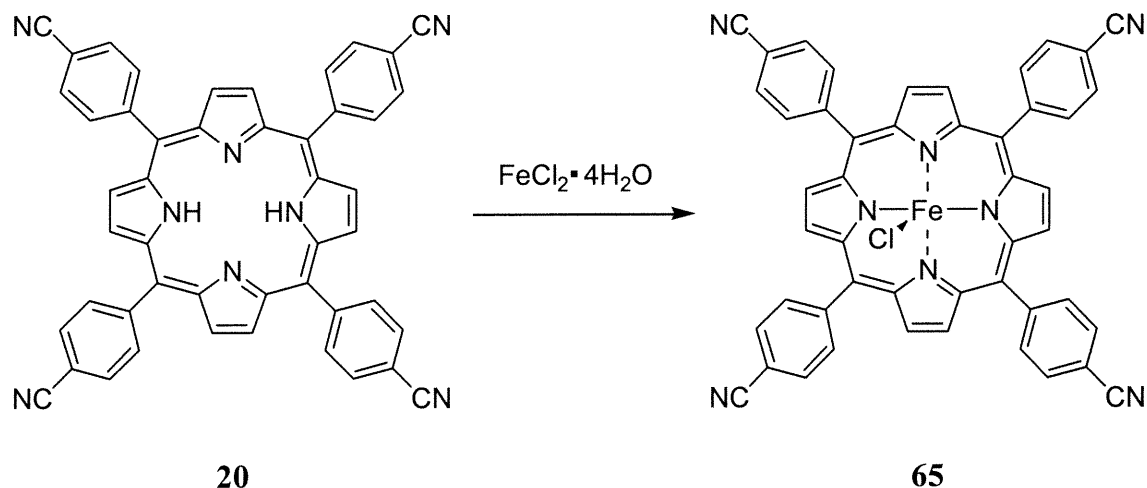
Préparation du complexe de nickel de la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (61)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute la porphyrine **24** (0.25 g, 0.10 mmole) et le chlorure de nickel (560 mg, 2.40 mmoles) à la DMF (25 mL). On chauffe au reflux pendant deux heures. On verse la solution dans de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion de méthanol dans une solution de DMF résultant en l'obtention d'un solide marron (0.26 g, 100%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3326, 3187, 1607, 1538, 1417, 1385, 1007, 827, 799, 711 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.94 (m, 4H), 8.80 (s, 8H), 8.66 (d, J=7.9Hz, 4H), 8.22 (d, J=6.2Hz, 4H), 7.87 (dd, J=7.9Hz et J=6.2Hz, 4H), 6.76 (s, 16H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.9, 168.5, 168.4, 143.7, 140.9, 136.9, 136.7, 133.9, 133.8, 128.3, 120.1
SM (FAB/NBA):	1107, 1024, 613, 566, 460, 391

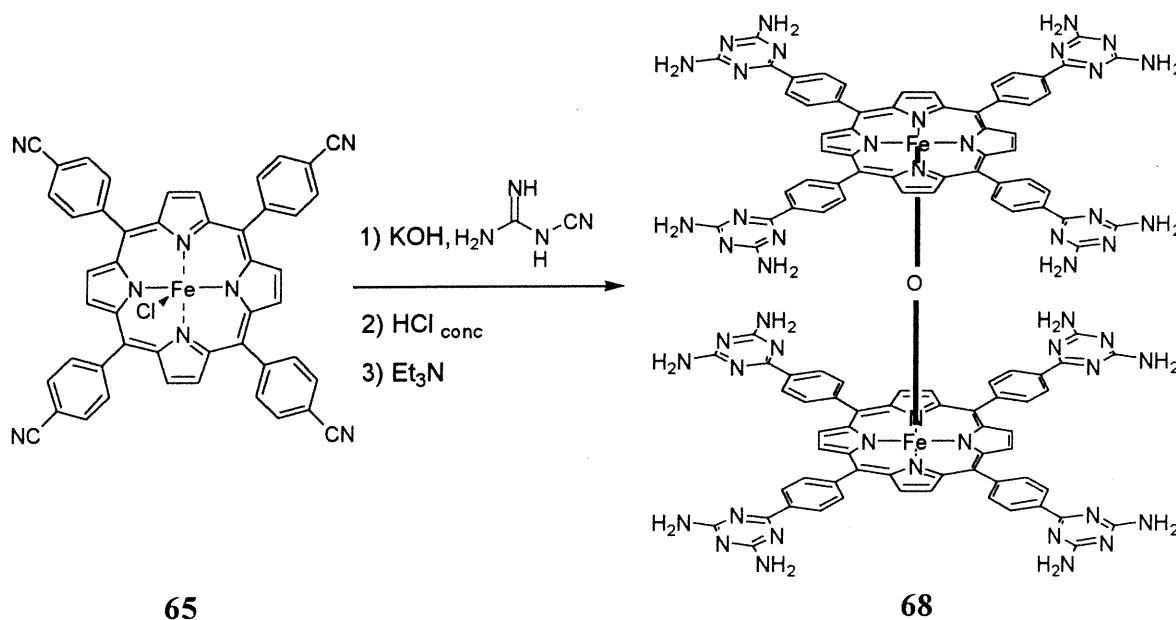
Préparation du chlorure de fer de la 5,10,15,20-tétrakis(4-cyanophényl)-21H,23H-porphyrine (65)



Dans un ballon de 500 mL, on ajoute la porphyrine **20**³⁰ (0.30 g, 0.42 mmole) et le chlorure de fer (II) (3.01 g, 15.2 mmoles) à la DMF (200 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On ajoute de l'acide chlorhydrique 1M, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol. On le dissout dans du dichlorométhane, filtre la solution et l'évapore résultant en l'obtention d'un solide mauve (0.32 g, 95%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3403, 2228, 1605, 1493, 1398, 1334, 1203, 998, 856, 810, 718, 544 cm ⁻¹
SM (FAB/NBA):	802, 767, 613, 460, 391

Préparation du dimère μ -oxo de fer de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (68)



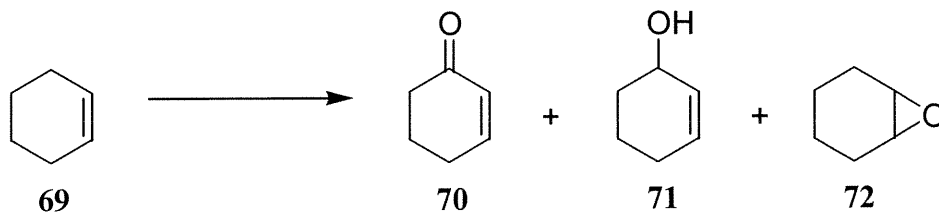
Dans un ballon de 5 mL, on ajoute la porphine **65** (0.16 g, 0.14 mmole), le dicyandiamide (0.13 g, 1.6 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (30 mg, 0.53 mmole) au 2-méthoxyéthanol (2 mL). Le mélange est chauffé au reflux pendant 12 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante, de l'acide chlorhydrique concentré, de l'eau, de la triéthylamine et de l'éther. La cristallisation du produit est faite par diffusion de benzène dans une solution de DMSO résultant en l'obtention d'un solide marron (0.17 g, 94%).

Température de fusion: >250°C

IR (KBr): 3321, 3200, 1608, 1537, 1438, 1396, 1202, 1070, 998, 903, 885, 811, 721 cm^{-1}

SM (FAB/NBA): 2223, 1103, 1037, 666, 644

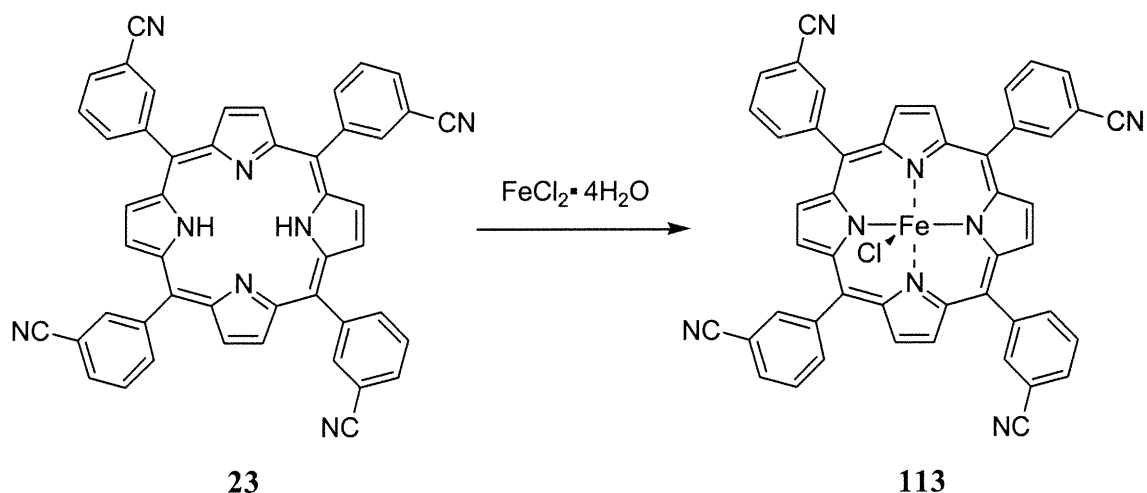
Procédures expérimentales typiques pour les expériences de catalyse avec les porphyrines de fer



Dans un ballon de 5 mL muni d'un réfrigérant ouvert à l'air, on ajoute le cyclohexène (**69**, 1.0 mL, 10 mmoles), le catalyseur (3.6 μ moles de **45** ou **68**) et du benzène (1.0 mL). Pour ce qui est des expériences impliquant des cristaux de **68**, ceux-ci sont lavés une fois avec du benzène afin d'enlever le DMSO tout en prenant garde pour ne pas les détruire. On agite le mélange réactionnel pendant 24 heures à une température de 30°C. Un aliquot est ensuite analysé par chromatographie gazeuse afin de déterminer le pourcentage de conversion du réactif de départ en produits réactionnels. Celui-ci est calculé en effectuant le rapport entre la superficie des pics correspondant aux produits de la réaction sur la superficie totale des espèces utilisées excluant le benzène.

Dans le cas des expériences utilisant un thiol (ou dithiol), environs 1.6 mmoles de cet additif ont été ajouté au mélange tout en suivant le même protocole expérimental. Il en est de même pour ce qui est des tests faits avec deux différents alcènes. Environs 10 mmoles de chacun ont été ajouté en plus du benzène et du catalyseur.

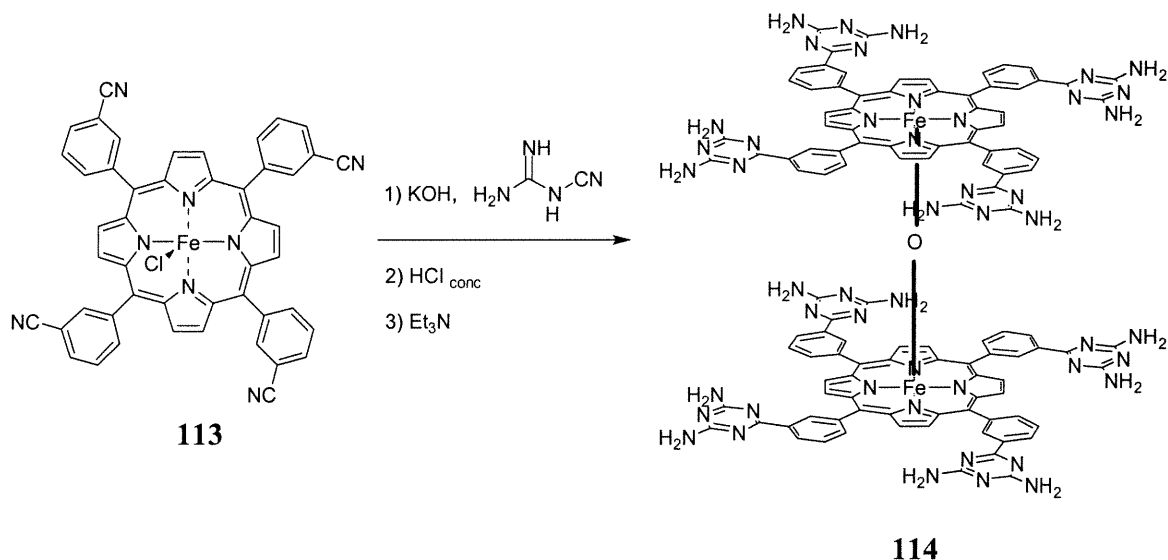
Préparation du chlorure de fer de la 5,10,15,20-tétrakis(3-cyanophényl)-21H,23H-porphyrine (113)



Dans un ballon de 500 mL, on ajoute la porphyrine **23** (0.30 g, 0.42 mmole) et le chlorure de fer (II) (2.99 g, 15.1 mmoles) à la DMF (200 mL). On chauffe au reflux pendant 2 heures. On ajoute de l'acide chlorhydrique 1M, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol. On le dissout dans du dichlorométhane, filtre la solution et l'évapore résultant en l'obtention d'un solide mauve (0.31 g, 91%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3421, 2227, 1611, 1490, 1378, 1321, 1200, 997, 852, 810, 718, 543 cm ⁻¹
SM (FAB/NBA):	803, 768, 613, 460, 391

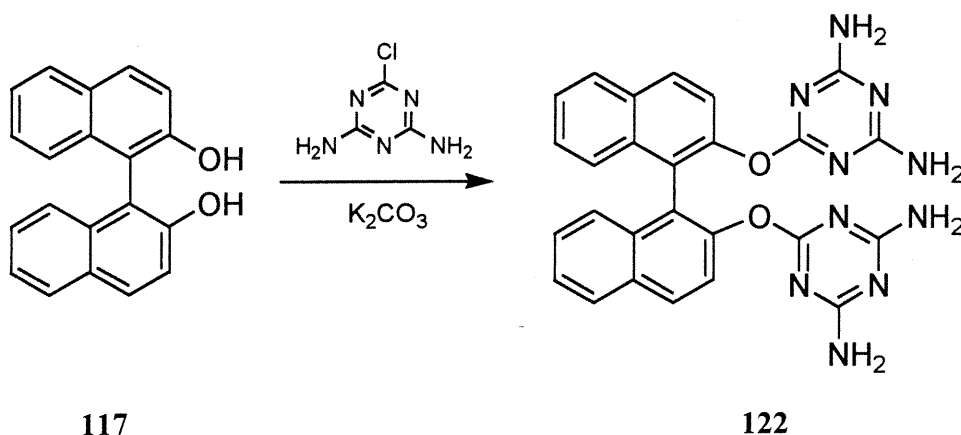
Préparation du μ -oxo dimère de fer de la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (114)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute la porphyrine **113** (0.28 g, 0.34 mmole), le dicyandiamide (300 mg, 3.62 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (92.6 mg, 1.65 mmoles) au 2-méthoxyéthanol (10 mL). Le mélange est chauffé au reflux pendant 12 heures. On ajoute de l'eau à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante, de l'acide chlorhydrique concentré, de l'eau, de la triéthylamine et de l'éther résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide marron (0.34 g, 93%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3316, 3132, 1619, 1534, 1491, 1384, 1354, 1296, 1003, 979, 940, 872, 790, 712, 653, 609 cm^{-1}
SM (FAB/NBA):	2223, 1103, 1038, 626

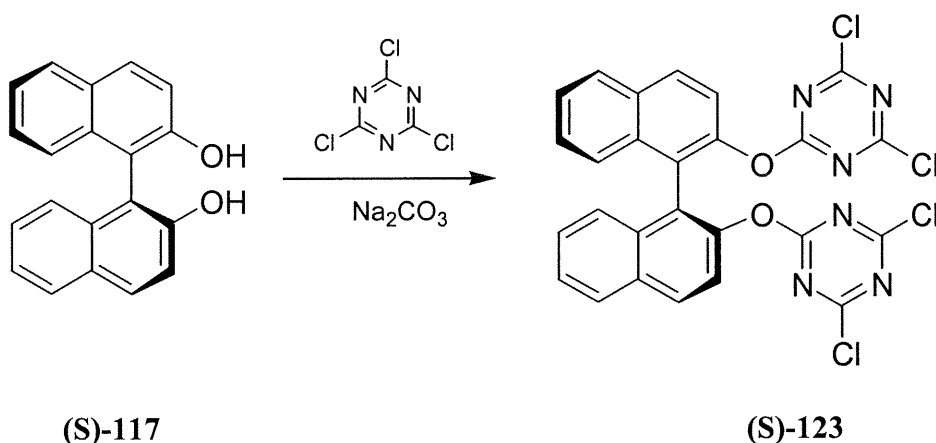
Préparation du 2,2'-bis(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy-1,1'-binaphthalène (122)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute le binaphtol **117** (500 mg, 1.75 mmoles), le carbonate de potassium (1.87 g, 17.6 mmoles) et le 4,6-diamino-6-chloro-1,3,5-triazine⁴⁴ (520 mg, 3.57 mmoles) à la DMF (50 mL). On chauffe le mélange à 130°C pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau, du dichlorométhane et de l'éther. La cristallisation du produit est faite par diffusion de benzène dans une solution de DMSO résultant en l'obtention d'un solide blanc (360 mg, 41%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3469, 3323, 3198, 1619, 1580, 1551, 1460, 1367, 1330, 1222, 812, 761 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.01 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.93 (d, J=6.9Hz, 2H), 7.47 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.40 (dd, J=6.9Hz et 8.3Hz, 2H), 7.28 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.22 (d, J=6.9Hz, 2H), 6.56 (s, 8H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.5, 169.1, 149.3, 134.0, 131.7, 129.9, 128.6, 127.5, 126.8, 126.1, 124.1, 124.0
SM (FAB/NBA):	505, 391
Masse exacte:	C ₂₆ H ₂₁ N ₁₀ O ₂ calculée: 505.18491 trouvée: 505.18680

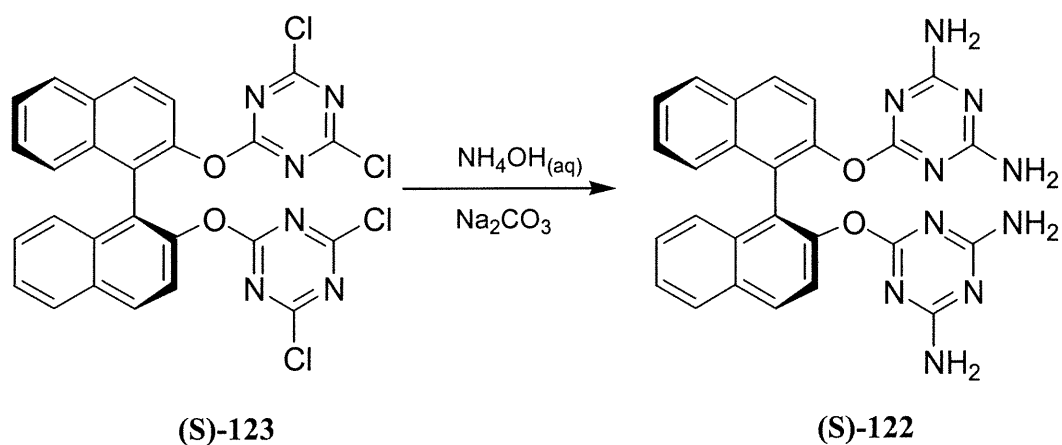
Préparation du 2,2'-bis(2,4-dichloro-1,3,5-triazin-6-yl)oxy-1,1'-binaphthalène ((S)-123)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute la binaphtol (S)-117 (0.10 g, 0.35 mmole), le carbonate de sodium (0.25 g, 2.3 mmoles) et le 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (0.20 g, 1.1 mmoles) à l'acétone (10 mL). On chauffe le mélange au reflux pendant 12 heures. On évapore le solvant, ajoute de l'eau et du dichlorométhane et on extrait la phase aqueuse avec une portion supplémentaire de dichlorométhane. On sèche les phases organiques sur du sulfate de magnésium et évapore du solvant. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.17 g, 84%).

Température de fusion:	182°C
IR (KBr):	3057, 1515, 1404, 1299, 1201, 1075, 1034, 1016, 919, 858, 802, 758 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.06 (d, J=9Hz, 2H), 7.96 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.37 (d, J=9Hz, 2H), 7.32 (d, J=6.9Hz, 2H), 7.25 (d, J=8.1Hz, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 172.7, 170.7, 147.0, 133.0, 131.9, 130.9, 128.2, 127.2, 126.6, 126.4, 122.4, 120.4
SM (FAB/NBA):	583, 289, 268
Masse exacte (+1):	C ₂₆ H ₁₃ N ₆ O ₂ Cl ₄ calculée: 580.98541 trouvée: 580.98710
α _D (CHCl ₃):	0.486 (c = 0.008)

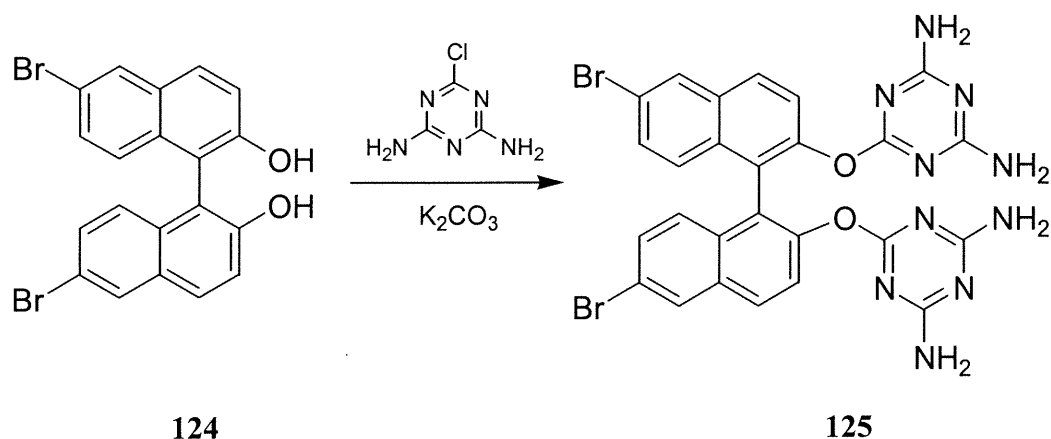
Préparation du 2,2'-bis(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy-1,1'-binaphtalène ((S)-122)



Dans un tube scellé de 20 mL, on ajoute le binaphtalène **(S)-123** (160 mg, 270 μ moles), le carbonate de sodium (130 mg, 1.17 mmoles) et l'hydroxyde d'ammonium aqueux concentré (4 mL) au THF (4 mL). On chauffe le mélange à 70°C pendant 20 heures. On ajoute de l'eau à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du dichlorométhane résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide blanc (70.0 mg, 51%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3469, 3323, 3198, 1619, 1580, 1551, 1460, 1367, 1330, 1222, 812, 761 cm^{-1}
RMN ^1H (DMSO- d_6):	δ 8.01 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.93 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 7.47 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.4 (dd, $J=6.9\text{Hz}$ et 8.3Hz , 2H), 7.28 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.22 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 6.56 (s, 8H)
RMN ^{13}C (DMSO- d_6):	δ 171.5, 169.1, 149.3, 134.0, 131.7, 129.9, 128.6, 127.5, 126.8, 126.1, 124.1, 124.0
SM (FAB/NBA):	505, 391
Masse exacte (+1):	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_{10}\text{O}_2$ calculée: 505.18491 trouvée: 505.18680

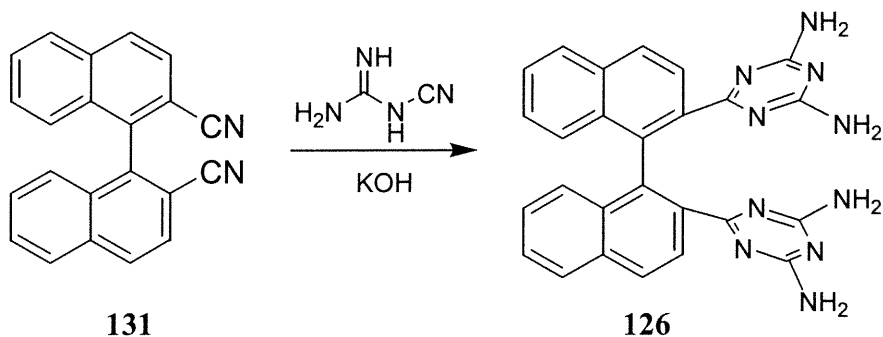
Préparation du 2,2'-bis(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy-6,6'-dibromo-1,1'-binaphtalène (125)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute le binaphtol **124**⁹⁰ (0.20 g, 0.45 mmole), le carbonate de potassium (0.47 g, 4.4 mmoles) et le 4,6-diamino-2-chloro-1,3,5-triazine⁴⁴ (0.13 g, 0.90 mmole) à la DMF (20 mL). On chauffe le mélange à 130°C pendant 16 heures. On ajoute de l'eau à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau, du dichlorométhane et de l'éther résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide verdâtre (0.14 g, 47%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3338, 3204, 1583, 1539, 1455, 1372, 1220, 1068, 1017, 923, 876, 812 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.23 (s, 2H), 8.02 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.52 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.18 (d, J=9.0Hz, 2H), 6.57 (s, 8H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.4, 169.0, 149.9, 133.0, 132.5, 130.5, 129.9, 129.8, 129.6, 125.3, 124.0, 119.5
SM (FAB/NBA):	663, 554, 460

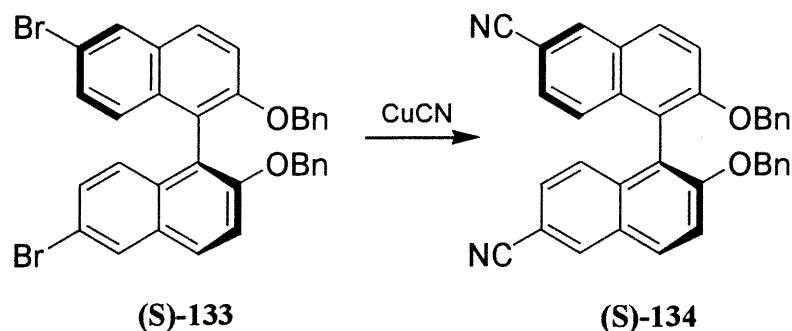
Préparation du 2,2'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-1,1'-binaphtalène
(126)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **131**⁸⁸ (55 mg, 0.18 mmole), le dicyandiamide (0.12 g, 1.4 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (22 mg, 0.40 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1.5 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide beige (75 mg, 88%). La cristallisation du produit se fait par diffusion d'eau dans une solution de DMSO.

Température de fusion:	241°C
IR (KBr):	3493, 3403, 3313, 3166, 1621, 1543, 1436, 1406, 820, 810, 751 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.06 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.96 (m, 4H), 7.42 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.16 (dd, J=7.8Hz et 7.2Hz, 2H), 6.89 (d, J=8.5Hz, 2H), 6.42 (s, 4H), 5.62 (s, 4H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 174.3, 167.6, 138.2, 136.2, 134.6, 134.1, 128.6, 128.4, 127.5, 127.1, 127.0, 126.8
SM (FAB/NBA):	473, 389, 362
Masse exacte (+1):	C ₂₆ H ₂₁ N ₁₀ calculée: 473.19507 trouvée: 473.19720

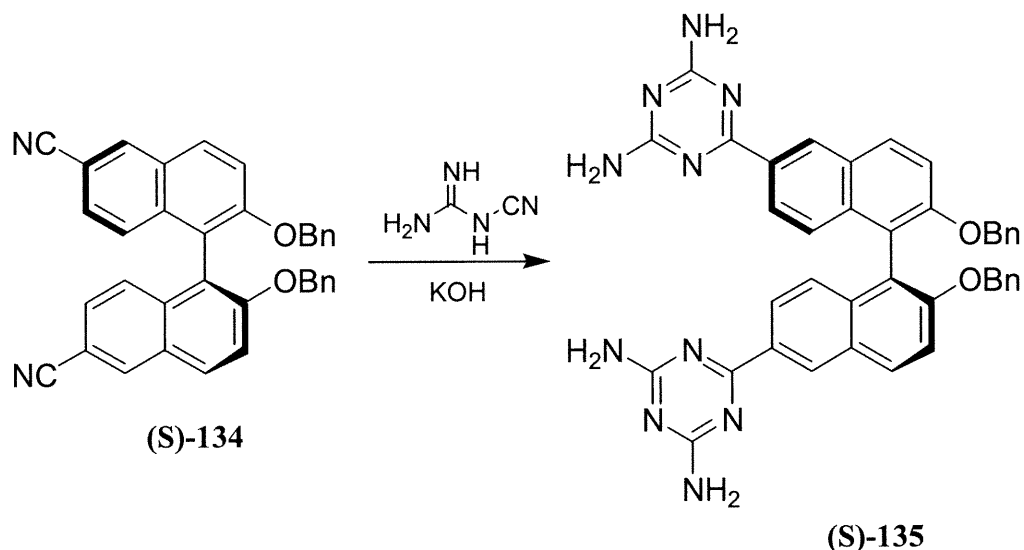
Préparation du 2,2'-bis(benzyloxy)-6,6'-dicyano-1'1'-binaphtalène ((S)-134)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **(S)-133**⁹¹ (0.21 g, 0.33 mmole) et le cyanure de cuivre (0.17 g, 1.2 mmoles) à la DMF sèche (2.5 mL). On chauffe au reflux sous azote pendant 12 heures. On verse la solution dans une ampoule à extraction contenant de l'eau (10 mL) et de l'éthylènediamine (2.5 mL). On agite fortement jusqu'à l'obtention d'une solution bleue foncée. On extrait la solution avec du benzène (3 x 25 mL) et lave les phases organiques combinées avec une solution de cyanure de sodium 10% aqueuse (75 mL) et de l'eau (75 mL). On sèche sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.15 g, 86%).

Température de fusion:	197°C (racémique = 199°C)
IR (KBr):	3067, 3034, 2939, 2883, 2221, 1619, 1586, 1492, 1460, 1341, 1268, 1242, 1156, 1020, 884, 826, 746, 700, 624 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.26 (s, 2H), 8.01 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.55 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.36 (d, J=7.2Hz, 2H), 7.19 (m, 8H), 6.98 (m, 4H), 5.14 (s, 4H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 156.3, 136.7, 135.3, 134.4, 130.5, 128.3, 127.8, 127.7, 126.9, 126.4, 126.1, 119.4, 119.2, 116.4, 106.9, 70.5
SM (FAB/NBA):	517, 460
Masse exacte:	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ calculée: 516.18378 trouvée: 516.18260
Analyse élémentaire:	calculée: %C=83.69, %H=4.69, %N=5.43 trouvée: %C=83.20, %H=4.68, %N=5.45
α _D (CHCl ₃):	-0.242 (c = 0.009)

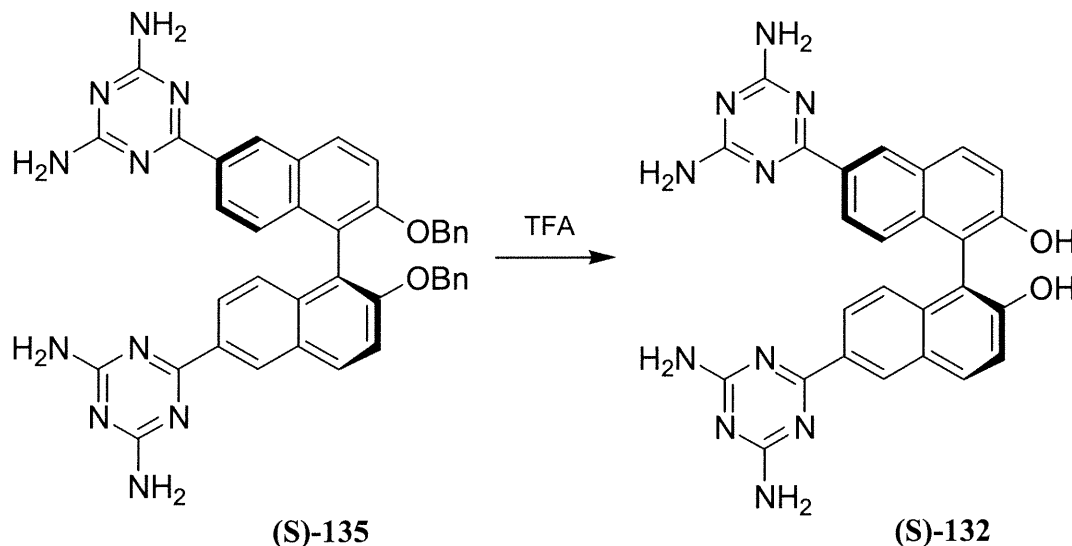
Préparation du 2,2'-bis(benzyloxy)-6,6'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-1,1'-binaphtalène ((S)-135)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **(S)-134** (0.31 g, 0.59 mmole), le dicyandiamide (0.28 mg, 4.5 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (40 mg, 0.71 mmole) au 2-méthoxyéthanol (3 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide verdâtre (0.39 g, 97%). La cristallisation du produit racémique, synthétisé indépendamment par une voie analogue, est faite par diffusion de *tert*-butanol dans une solution de DMSO.

Température de fusion:	>250°C (racémique = >250°C)
IR (KBr):	3401, 3322, 3187, 1623, 1531, 1428, 1393, 1245, 1051, 1022, 891, 816, 738, 694, 622 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.91 (s, 2H), 8.14 (m, 4H), 7.65 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.12 (m, 8H), 7.02 (m, 6H), 6.80 (s, 8H), 5.19 (s, 4H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.2, 168.4, 155.9, 138.2, 136.0, 133.4, 131.8, 129.5, 129.2, 129.0, 128.4, 127.6, 126.2, 125.4, 120.0, 116.7, 70.7
SM (FAB/NBA):	685. 593, 487
Masse exacte (+1):	C ₄₀ H ₃₃ N ₁₀ O ₂ calculée: 685.27881 trouvée: 685.27770

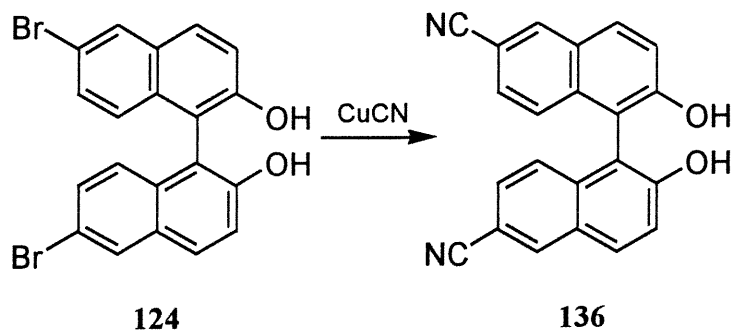
Préparation du 6,6'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphtalène ((S)-132)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute le binaphtalène **(S)-135** (0.20 g, 0.29 mmole) à l'acide trifluoroacétique (10 mL). On chauffe à 45°C pendant 12 heures. On fait précipiter par ajout d'éther et on dissout le précipitant dans de l'hydroxyde de sodium 1M. On précipite le produit par ajout d'acide acétique, filtre le précipité et le lave avec de l'eau et du méthanol résultant, après sechage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide verdâtre (0.11 g, 75%).

Température de fusion:	>250°C (racémique =>250°C)
IR (KBr):	3368, 3198, 1620, 1541, 1473, 1435, 1342, 1216, 1148, 909, 817 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.74 (s, 2H), 7.91 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.86 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.30 (d, J=8.8Hz, 2H), 6.97 (d, J=8.8Hz, 2H), 6.68 (s, 8H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 175.1, 171.2, 168.4, 137.0, 130.9, 130.6, 129.4, 127.6, 125.5, 124.9, 122.3, 117.5
SM (FAB/NBA):	505, 413, 329
Masse exacte (+1):	C ₂₆ H ₂₁ N ₁₀ O ₂ calculée: 505.18491 trouvée: 505.18310

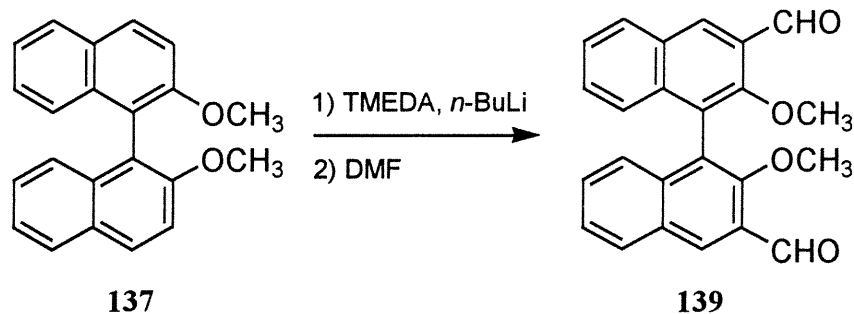
Préparation du 6,6'-dicyano-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphtalène (136)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute le binaphtol **124**⁹⁰ (5.00 g, 11.3 mmoles) et le cyanure de cuivre (8.00 g, 89.3 mmoles) à la DMF sèche (50 mL). On chauffe au reflux sous azote pendant 20 heures. On verse le tout dans une solution contenant du chlorure de fer (III) (20 g), de l'eau (200 mL) et de l'acide chlorhydrique concentré (20 mL). On chauffe à 70°C pendant 25 minutes. On extrait avec du dichlorométhane (3 x 300 mL) et lave par la suite la phase organique avec de l'acide chlorhydrique 1M (500 mL), de l'eau (500 mL) et de l'hydroxyde de sodium 1M (500 mL). On sèche la solution sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, un mélange 1:1 d'acétate d'éthyle et d'hexane résultant en l'obtention d'un solide jaune (2.27 g, 60%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3402, 3291, 2223, 1618, 1476, 1342, 1275, 1256, 1161, 971, 948, 818, 809, 687, 674, 555 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 10.1 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.06 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.49 (m, 4H), 7.03 (d, J=8.7Hz, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 157.2, 136.7, 135.5, 131.3, 128.1, 127.8, 126.3, 121.3, 120.7, 115.9, 105.6
SM (FAB/NBA):	337, 273, 219
Masse exacte:	C ₂₂ H ₁₃ N ₂ O ₂ calculée: 337.09772 trouvée: 337.09840

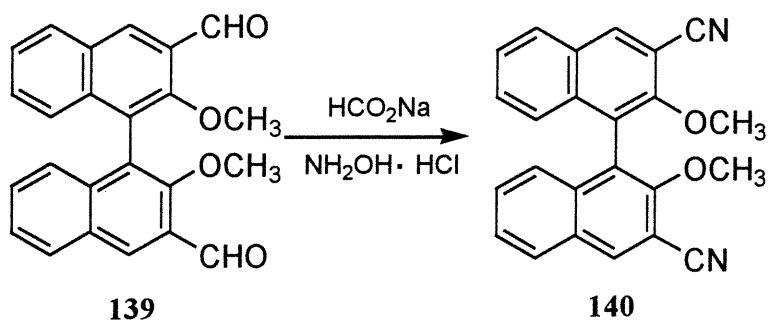
Préparation du 3,3'-diformyl-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (139)



Dans un ballon de 500 mL, on ajoute le binaphtalène **137**⁹² (1.00 g, 3.19 mmoles), de l'éther sec (250 mL) et la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (2.50 mL, 16.6 mmoles). On refroidit à 0°C et on ajoute le n-butyllithium 2.5M dans l'hexane (5.50 mL, 13.8 mmoles). On agite 2 heures à 0°C et 16 heures à température ambiante. On ajoute à 0°C la DMF (10 mL) et agite pendant 2 heures à 0°C. On ajoute du HCl 1M et extrait la phase aqueuse avec de l'éther (400 mL). On lave la phase organique combinée avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide verdâtre (690 mg, 58%).

Température de fusion:	193°C
IR (KBr):	2938, 2854, 1680, 1617, 1586, 1500, 1441, 1385, 1349, 1242, 1097, 1004, 908, 796, 751, 664, 536, 512 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.57 (s, 2H), 8.63 (s, 2H), 8.08 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.50 (dd, J=7.1Hz et 8.2Hz, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.19 (d, J=8.2Hz, 2H), 3.51 (s, 6H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 190.3, 156.7, 137.0, 132.2, 130.5, 129.9, 129.6, 128.5, 126.1, 125.5, 124.9, 63.2
SM (FAB/NBA):	371, 239
Masse exacte:	C ₂₄ H ₁₉ O ₄ calculée: 371.12833 trouvée: 371.13000
Analyse élémentaire:	calculée: %C=77.82, %H=4.90 trouvée: %C=77.57, %H=5.00

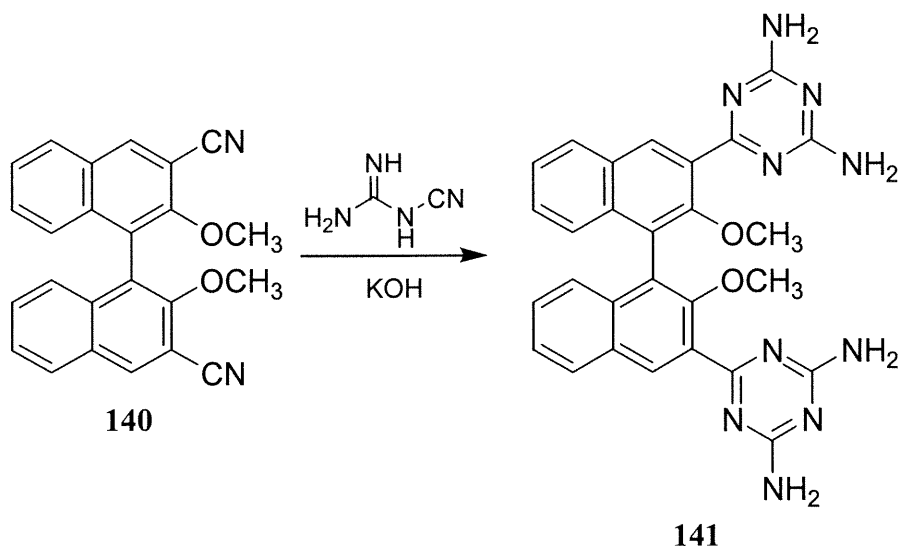
Préparation du 3,3'-dicyano-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (140)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute le binaphtalène **139** (690 mg, 1.86 mmoles) et le formate de sodium (500 mg, 7.42 mmoles) à l'acide formique (5 mL). On ajoute au mélange l'hydroxylamine (430 mg, 6.15 mmoles) et on chauffe au reflux pendant 5 heures. On ajoute de l'eau et extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (60 mL). On lave la phase organique avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore résultant en l'obtention d'un solide verdâtre (680 mg, 100%).

Température de fusion:	211°C
IR (KBr):	3060, 2943, 2228, 1620, 1589, 1494, 1461, 1410, 1354, 1248, 1092, 1001, 899, 753, 571 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.41 (s, 2H), 7.97 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.43 (m, 2H), 7.12 (d, J=8.4Hz, 2H), 3.69 (s, 6H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 154.9, 137.1, 135.5, 129.9, 129.4, 128.8, 126.6, 125.4, 124.5, 116.6, 106.7, 62.1
SM (FAB/NBA):	364
Masse exacte:	C ₂₄ H ₁₇ N ₂ O ₂ calculée: 365.12900 trouvée: 365.12970
Analyse élémentaire:	calculée: %C=79.11, %H=4.43, %N=7.69 trouvée: %C=78.71, %H=4.45, %N=7.74

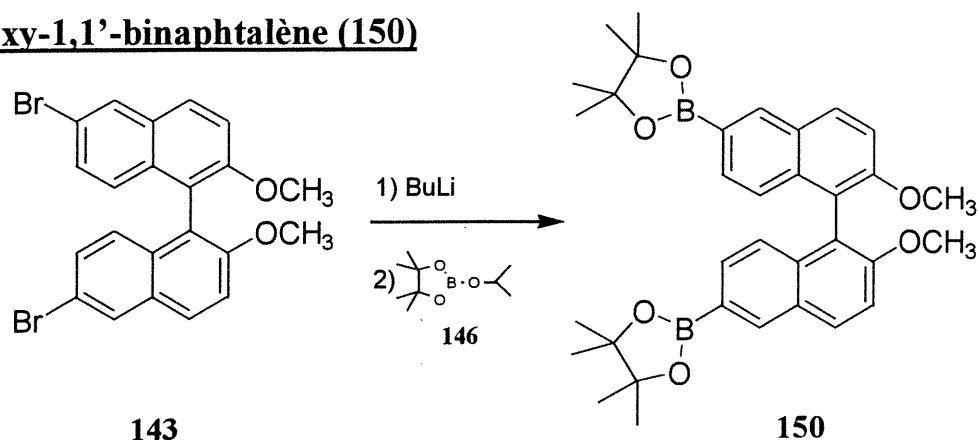
Préparation du 3,3'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (141)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **140** (0.20 g, 0.55 mmole), le dicyandiamide (0.28 mg, 3.3 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (21 mg, 0.37 mmole) au 2-méthoxyéthanol (2.5 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide verdâtre (0.28 g, 94%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3474, 3355, 3103, 1619, 1539, 1455, 1384, 1245, 1148, 1110, 1011, 898, 830, 750, 568 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.24 (s, 2H), 8.06 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.45 (t, J=7.4Hz, 2H), 7.33 (t, J=7.4Hz, 2H), 6.99 (d, J=8.1Hz, 2H), 6.85 (s, 8H), 3.36 (s, 6H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 173.8, 168.1, 154.7, 134.7, 134.2, 131.6, 130.5, 129.6, 128.1, 126.0, 125.9, 125.8, 62.1
SM (FAB/NBA):	533
Masse exacte (+1):	C ₂₈ H ₂₅ N ₁₀ O ₂ calculée: 533.21619 trouvée: 533.21870
Analyse élémentaire:	calculée: %C=63.13, %H=4.54, %N=26.31 trouvée: %C=62.72, %H=4.63, %N=25.92

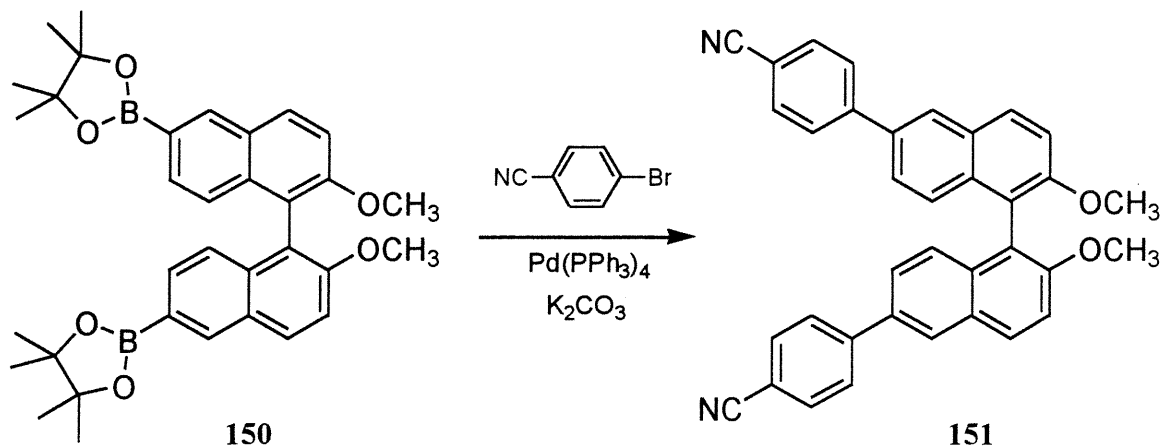
Préparation du 6,6'-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (150)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute le binaphtalène **143**⁹⁵ (0.20 g, 0.42 mmole) au THF sec (25 mL). On ajoute à -78°C le n-butyllithium 2.5M dans l'hexane (0.35 mL, 0.88 mmole). On agite pendant 10 minutes à -78°C et on ajoute le borolane **146**⁹⁶ (0.26 mL, 1.3 mmoles) et agite pendant 12 heures en laissant réchauffer à la température ambiante. On verse le mélange dans une solution aqueuse froide 5% en chlorure d'ammonium (100 mL). On extrait avec de l'acétate d'éthyle (100 mL), lave la phase organique avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.11 g, 48%).

Température de fusion:	213°C
IR (KBr):	2977, 1622, 1481, 1374, 1343, 1312, 1253, 1144, 1086, 966, 846, 700 cm^{-1}
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.42 (s, 2H), 8.04 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.57 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.45 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.5Hz, 2H), 3.76 (s, 6H), 1.38 (s, 24H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 153.3, 134.0, 133.1, 128.3, 127.8, 126.0, 121.8, 120.9, 116.6, 111.3, 81.2, 54.1, 22.3
SM (FAB/NBA):	566
Masse exacte:	C ₃₄ H ₄₁ B ₂ O ₆ calculée: 567.30890 trouvée: 567.31020
Analyse élémentaire:	calculée: %C=72.05, %H=7.12 trouvée: %C=72.06, %H=7.14

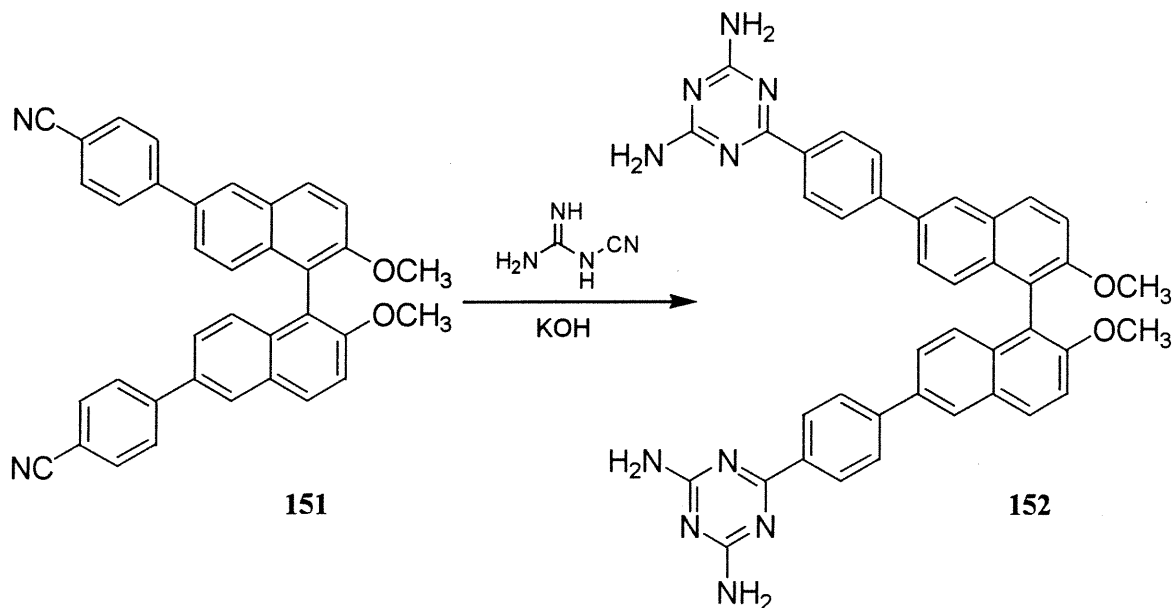
Préparation du 6,6'-bis(4-cyanophényl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphthalène (151)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute le binaphtalène **150** (0.16 g, 0.28 mmole) et le 4-bromobenzonitrile (0.16 g, 0.89 mmole) au THF dégazé (5 mL). On ajoute à ce mélange le carbonate de potassium (0.80 g, 5.8 mmoles) dissout dans de l'eau dégazée (10 mL) et le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (43 mg, 40 μmoles) dissout dans du THF dégazé (3 mL). On chauffe le tout au reflux pendant 48 heures. On verse le mélange dans une ampoule à extraction et on ajoute du dichlorométhane (50 mL). On lave la phase organique avec du HCl 1M et de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide blanc (69 mg, 48%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	2938, 2838, 2224, 1595, 1495, 1342, 1274, 1255, 1100, 1052, 916, 818, 533 cm^{-1}
RMN ^1H (DMSO- d_6):	δ 8.40 (s, 2H), 8.21 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 7.95 (m, 8H), 7.68 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 7.64 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 3.75 (s, 6H)
RMN ^{13}C (DMSO- d_6):	δ 156.4, 145.5, 134.2, 133.9, 131.4, 129.8, 129.2, 128.5, 127.8, 126.4, 126.3, 120.0, 119.0, 115.8, 110.7, 57.2
SM (FAB/NBA):	516, 460, 391
Masse exacte:	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ calculée: 516.18378 trouvée: 516.18640

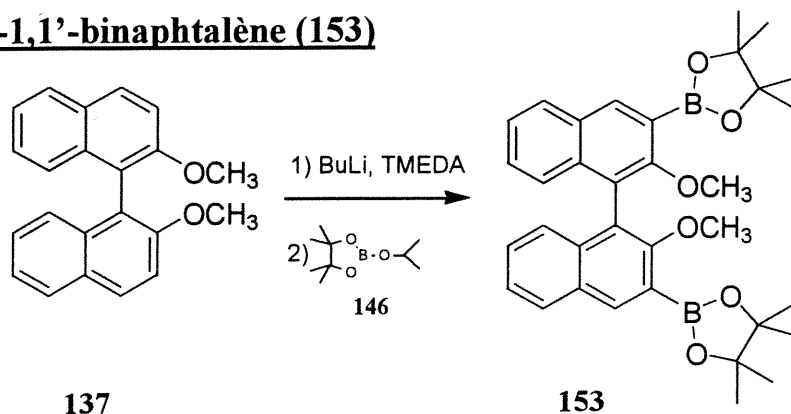
Préparation du 6,6'-bis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (152)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **151** (37 mg, 70 μ moles), le dicyandiamide (53 mg, 0.63 mmole) et l'hydroxyde de potassium (9.9 mg, 0.18 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide blanc (41 mg, 85%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3324, 3192, 1604, 1537, 1437, 1397, 1243, 1050, 903, 813 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.37 (s, 2H), 8.35 (d, J=8.5Hz, 4H), 8.21 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.87 (d, J=8.5Hz, 4H), 7.67 (m, 4H), 7.06 (d, J=9.0Hz, 2H), 6.77 (s, 8H), 3.77 (s, 6H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.9, 168.5, 168.4, 156.1, 143.5, 137.0, 135.3, 133.9, 131.1, 130.0, 129.4, 127.4, 126.9, 126.5, 119.2, 115.8, 57.3
SM (FAB/NBA):	685, 391
Masse exacte:	C ₄₀ H ₃₃ N ₁₀ O ₂ calculée: 685.27881 trouvée: 685.28130

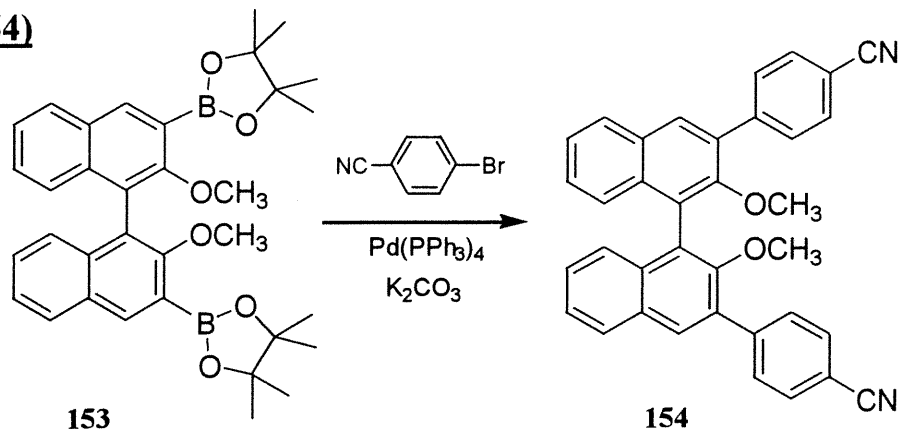
Préparation du 3,3'-bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (153)



Dans un ballon de 250 mL, on ajoute le binaphtalène **137**⁹² (0.50 mg, 1.6 mmoles) à de l'éther sec (150 mL). On ajoute le TMEDA (1.3 mL, 8.6 mmoles) à température ambiante et le n-butyllithium 2.5M dans l'hexane (2.5 mL, 6.3 mmoles) à 0°C. On agite pendant 2 heures et au reflux pendant 12 heures. On ajoute à 0°C le dioxaborolane **146**⁹⁶ (1.3 mL, 6.4 mmoles) et agite pendant 16 heures en laissant réchauffer à la température ambiante. On verse le mélange dans une solution aqueuse froide 5% en chlorure d'ammonium (100 mL). On extrait avec de l'acétate d'éthyle (250 mL), lave la phase organique avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, un mélange 9.8:0.2 de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.35 g, 39%).

Température de fusion:	195°C
IR (KBr):	3437, 2978, 2934, 1621, 1588, 1449, 1352, 1314, 1232, 1145, 1060, 1008, 866, 753, 669 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.43 (s, 2H), 7.91 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.35 (dd, J=7.0Hz et 7.7 Hz, 2H), 7.23 (dd, J=8.0Hz et 7.0Hz, 2H); 7.13 (d, J=7.7Hz, 2H), 3.47 (s, 6H), 1.42 (s, 24H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 157.3, 136.0, 133.5, 127.6, 125.9, 124.6, 123.3, 122.2, 121.8, 120.2, 81.2, 59.4, 22.3
SM (FAB/NBA):	566, 452
Masse exacte:	C ₃₄ H ₄₁ B ₂ O ₆ calculée: 567.30890 trouvée: 567.31020
Analyse élémentaire:	calculée: %C=72.05, %H=7.12 trouvée: %C=71.66, %H=7.06

Préparation du 3,3'-bis(4-cyanophényl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphthalène (154)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute le binaphthalène **153** (0.30 g, 0.53 mmole) et le 4-bromobenzonitrile (0.32 g, 1.8 mmoles) au THF dégazé (10 mL). On ajoute à ce mélange le carbonate de potassium (1.5 g, 11 mmoles) dissout dans de l'eau dégazée (20 mL) et le Pd(PPh₃)₄ (92 mg, 80 µmoles) dissout dans du THF dégazé (6 mL). On chauffe le tout au reflux pendant 48 heures. On verse dans une ampoule à extraction et on ajoute du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique avec du HCl 1M et de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.19 g, 71%).

Température de fusion: >250°C

IR (KBr): 3059, 2933, 2225, 1602, 1504, 1458, 1392, 1353, 1250, 1214, 1139, 1042, 1018, 845, 757 cm⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃): δ 8.01 (s, 2H), 7.96 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.91 (d, J=8.1Hz, 4H), 7.78 (d, J=8.7Hz, 4H), 7.47 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.23 (d, J=8.7Hz, 2H), 3.16 (s, 6H),

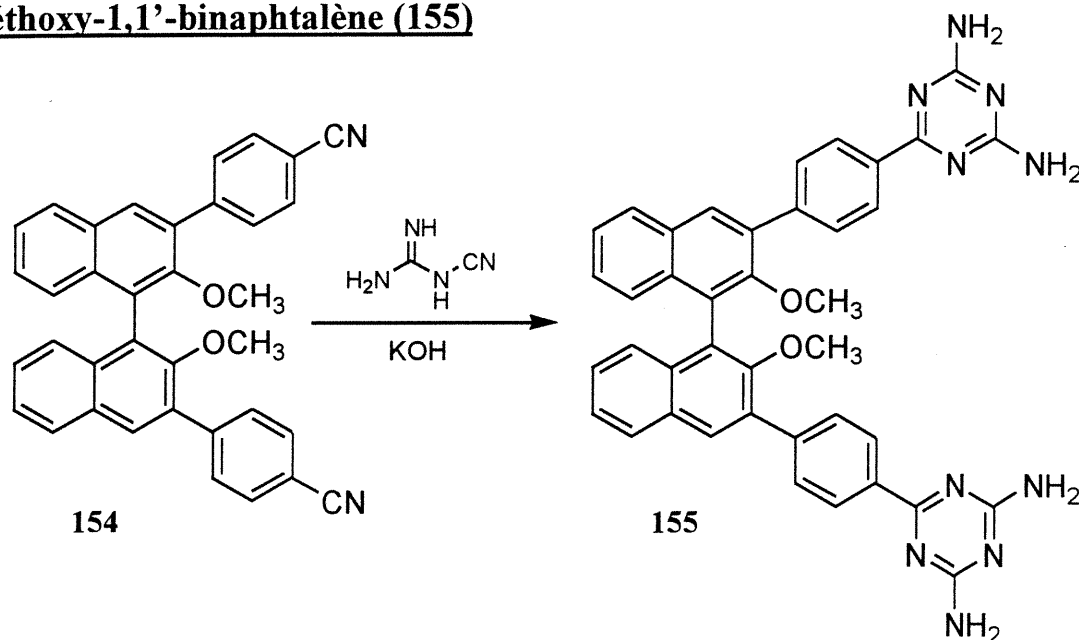
RMN ¹³C (CDCl₃): δ 153.5, 143.4, 134.0, 133.0, 132.1, 130.9, 130.6, 129.9, 129.3, 127.1, 125.9, 125.6, 125.5, 118.9, 111.0, 60.8

SM (FAB/NBA): 516, 460, 391

Masse exacte: C₃₆H₂₄N₂O₂ calculée: 516.18378
trouvée: 516.18480

Analyse élémentaire: calculée: %C=83.69, %H=4.69, %N=5.43
trouvée: %C=83.24, %H=4.68, %N=5.41

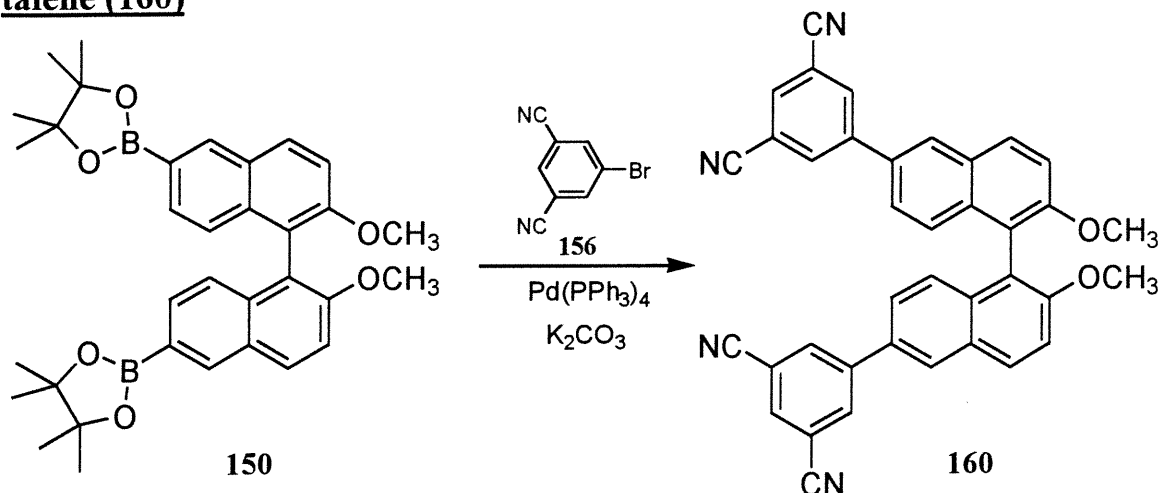
Préparation du 3,3'-bis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (155)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **154** (73 mg, 0.14 mmole), le dicyandiamide (98 mg, 1.2 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (18 mg, 0.33 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1.2 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide blanc (78 mg, 81%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3470, 3338, 3200, 1610, 1542, 1436, 1395, 1248, 1039, 1016, 903, 818, 751 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.38 (d, J=8.1Hz, 4H), 8.20 (s, 2H), 8.09 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.85 (d, J=8.1Hz, 4H), 7.48 (t, J=7.3Hz, 2H), 7.35 (t, J=7.3Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.1Hz, 2H), 6.8 (s, 8H), 3.11 (s, 6H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.0, 168.5, 168.4, 154.4, 141.8, 137.2, 134.8, 134.1, 141.6, 131.5, 129.8, 129.4, 128.9, 127.8, 126.4, 126.1, 61.2
SM (FAB/NBA):	685, 391
Masse exacte:	C ₄₀ H ₃₃ N ₁₀ O ₂ calculée: 685.27881 trouvée: 685.27630

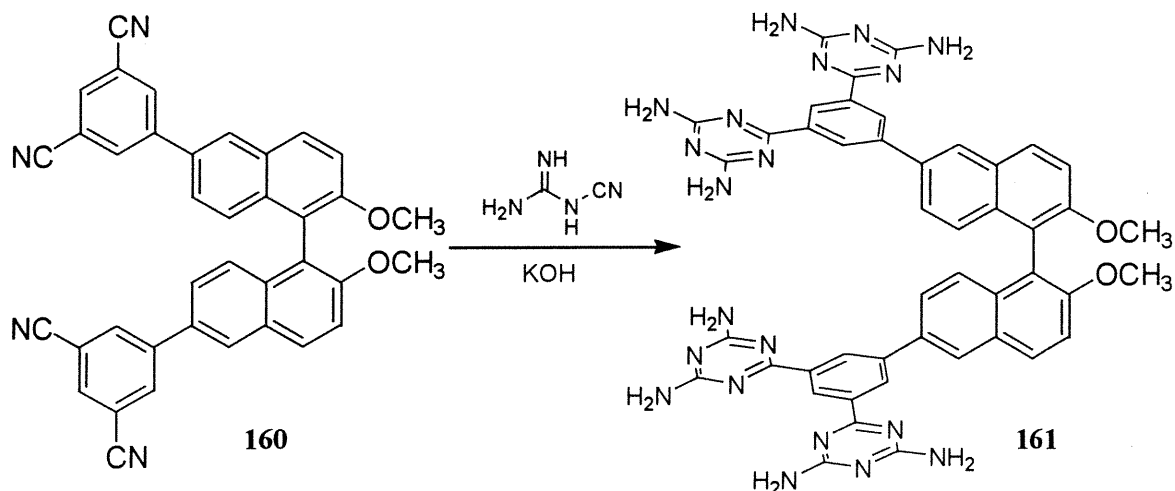
Préparation du 6,6'-bis(3,5-dicyanophényl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphthalène (160)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute le binaphtalène **150** (0.60 g, 1.1 mmoles) et le 5-bromo-1,3-dicyanobenzène⁹⁹ (**156**, 0.62 g, 3.0 mmoles) au THF dégazé (20 mL). On ajoute à ce mélange le carbonate de potassium (3.0 g, 22 mmoles) dissout dans de l'eau dégazée (40 mL) et le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.20 g, 0.17 mmole) dissout dans du THF dégazé (12 mL). On chauffe le tout au reflux pendant 48 heures. On verse la solution dans une ampoule à extraction et on ajoute du dichlorométhane (200 mL). On lave la phase organique avec du HCl 1M et de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, un mélange 9.8:0.2 de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.13 g, 22%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	2940, 2839, 2236, 1622, 1585, 1480, 1257, 1059, 878, 814, 672 cm^{-1}
RMN ^1H (CDCl_3):	δ 8.13 (m, 8H), 7.88 (s, 2H), 7.58 (d, $J=9.1\text{Hz}$, 2H), 7.39 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.25 (d, $J=9.1\text{Hz}$, 2H), 3.84 (s, 6H)
RMN ^{13}C (CDCl_3):	δ 153.6, 141.5, 131.8, 131.5, 130.5, 128.9, 127.9, 126.5, 124.5, 124.1, 122.1, 116.2, 114.2, 112.4, 112.1, 54.1
SM (FAB/NBA):	566, 391, 339
Masse exacte:	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ calculée: 566.17426 trouvée: 566.17590

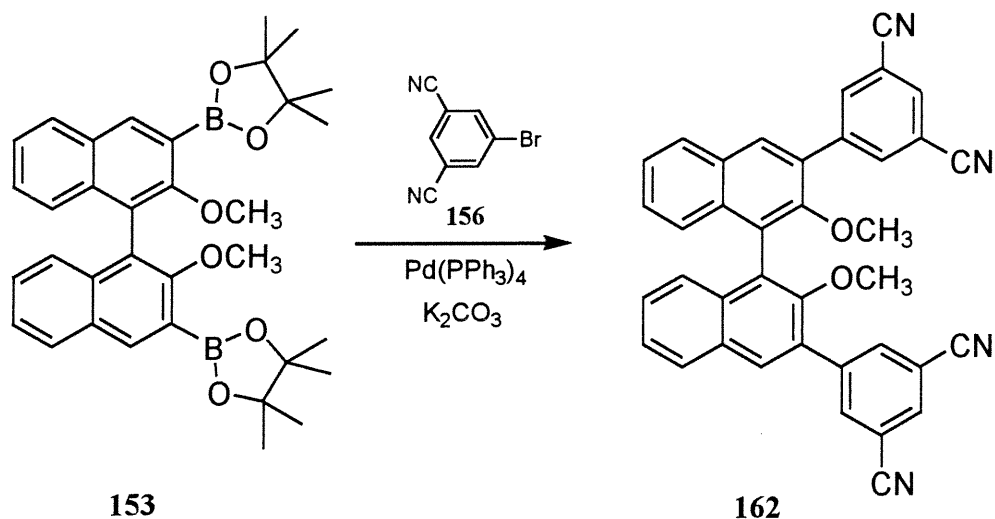
Préparation du 6,6'-bis[3,5-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (161)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **160** (50 mg, 90 μ moles), le dicyandiamide (0.31 g, 1.6 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (41 mg, 0.73 mmole) au 2-méthoxyéthanol (2.5 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide blanc (49 mg, 61%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3337, 3204, 1611, 1538, 1453, 1364, 1252, 818, 617 cm^{-1}
RMN ^1H (DMSO- d_6):	δ 9.09 (s, 2H), 8.71 (s, 4H), 8.35 (m, 4H), 7.70 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.61 (d, J=7.9Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.3Hz, 2H), 6.85 (s, 16H), 3.84 (s, 6H)
RMN ^{13}C (DMSO- d_6):	δ 171.2, 168.5, 156.1, 141.3, 139.2, 136.0, 133.8, 131.0, 129.9, 127.2, 126.9, 126.8, 126.7, 126.5, 119.2, 115.9, 57.3
SM (FAB/NBA):	904, 766, 613, 596, 460

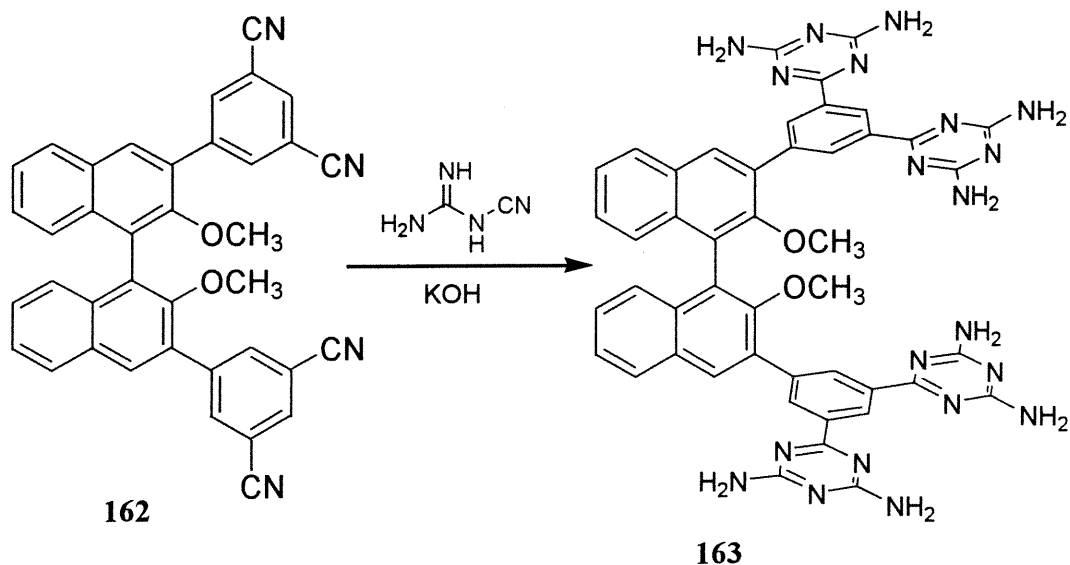
Préparation du 3,3'-bis(3,5-dicyanophényl)-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphthalène (162)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute le binaphtalène **153** (0.31 g, 0.54 mmole) et le 5-bromo-1,3-dicyanobenzène⁹⁹ (**156**, 0.34 g, 1.6 mmoles) au THF dégazé (10 mL). On ajoute à ce mélange le carbonate de potassium (2.0 g, 11 mmoles) dissout dans de l'eau dégazée (20 mL) et le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (92 mg, 80 μmoles) dissout dans du THF dégazé (6 mL). On chauffe le tout au reflux pendant 48 heures. On verse la solution dans une ampoule à extraction et on ajoute du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique avec du HCl 1M et de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, du dichlorométhane résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.11 g, 37%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3066, 2939, 2236, 1597, 1495, 1459, 1398, 1398, 1355, 1233, 1150, 1059, 1002, 887, 754, 732, 688, 620 cm^{-1}
RMN ^1H (CDCl_3):	δ 8.34 (s, 4H), 8.01 (m, 6H), 7.53 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.39 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.21 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 3.17 (s, 6H)
RMN ^{13}C (CDCl_3):	δ 152.9, 141.4, 136.6, 134.3, 133.7, 131.2, 130.6, 130.4, 128.5, 127.9, 126.1, 125.8, 125.5, 116.6, 114.2, 60.9
SM (FAB/NBA):	566, 460, 391, 228
Masse exacte:	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ calculée: 566.17426 trouvée: 566.17650

Préparation du 6,6'-bis[3,5-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-2,2'-diméthoxy-1,1'-binaphtalène (163)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **162** (44 mg, 80 μ moles), le dicyandiamide (0.12 g, 1.5 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (35 mg, 0.63 mmole) au 2-méthoxyéthanol (3 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide blanc (64 mg, 90%).

Température de fusion: >250°C

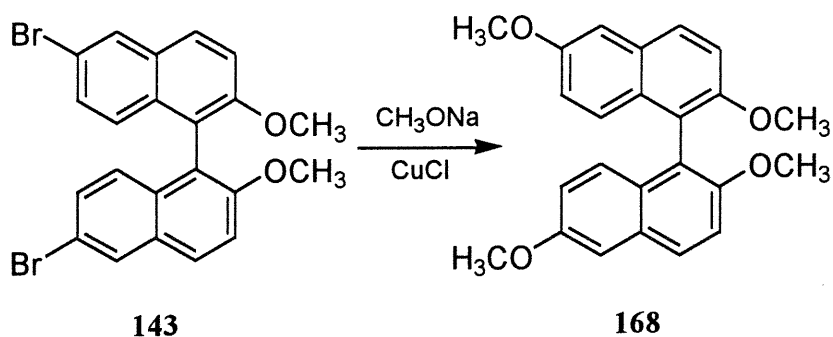
IR (KBr): 3331, 3204, 1635, 1537, 1447, 1361, 1249, 1222, 999, 889, 820, 755, 617 cm^{-1}

RMN ^1H (DMSO- d_6): δ 9.17 (s, 2H), 8.74 (s, 4H), 8.21 (s, 2H), 8.13 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.39 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.11 (d, J=8.2Hz, 2H), 6.85 (s, 16H), 3.09 (s, 6H)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ 171.2, 168.5, 168.4, 154.4, 139.1, 138.7, 135.2, 134.2, 132.1, 131.6, 131.4, 129.4, 127.9, 127.5, 126.4, 126.2, 61.3

SM (FAB/NBA): 904

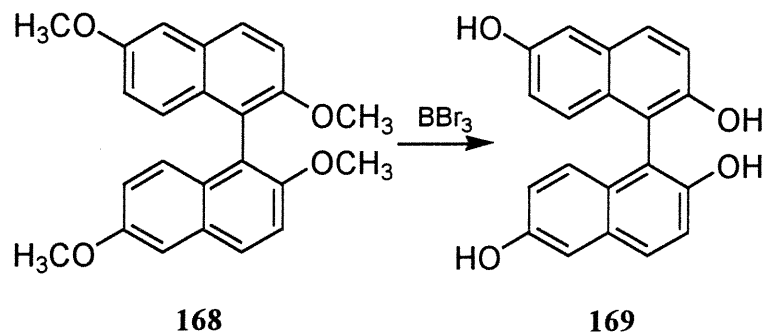
Préparation du 2,2',6,6'-tétraméthoxy-1,1'-binaphtalène (168)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute le binaphtalène **143**⁹⁵ (0.40 g, 0.85 mmole) et le chlorure de cuivre (I) (60 mg, 0.55 mmole) à la DMF sèche (10 mL). On ajoute du méthoxyde de sodium 25% dans du méthanol (10 mL) au mélange et on chauffe au reflux pendant 24 heures. On ajoute de l'eau et extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (2 x 60 mL). On sèche la phase organique sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est lavé avec du méthanol résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.24 g, 75%).

Température de fusion:	212°C
IR (KBr):	2932, 2835, 1627, 1591, 1504, 1462, 1377, 1345, 1253, 1167, 1126, 1094, 1069, 1033, 931, 852, 676, 589 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 7.87 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.44 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.2 (s, 2H), 7.06 (d, J=9.2Hz, 2H), 6.95 (d, J=9.2Hz, 2H), 3.91 (s, 6H), 3.76 (s, 6H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 153.5, 151.0, 127.6, 126.9, 125.4, 124.4, 117.6, 116.6, 112.5, 103.3, 54.6, 52.7
SM (FAB/NBA):	374, 219
Masse exacte:	C ₂₄ H ₂₂ O ₄ calculée: 374.15179 trouvée: 374.15040
Analyse élémentaire:	calculée: %C=76.97, %H=5.93 trouvée: %C=77.04, %H=6.09

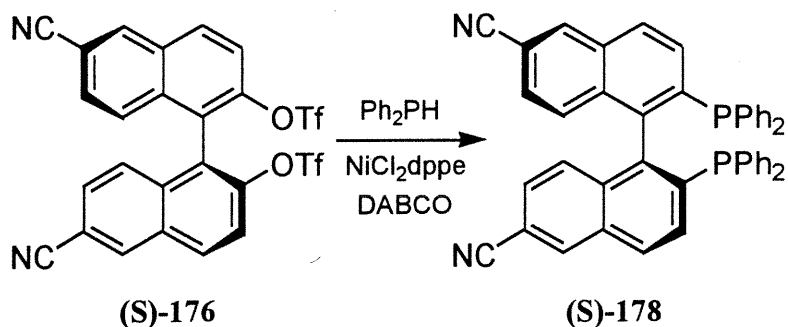
Préparation du 2,2',6,6'-tétrahydroxy-1,1'-binaphtalène (169)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute le binaphtalène **168** (0.18 g, 0.48 mmole) au dichlorométhane sec (10 mL). On ajoute cette solution à -78°C dans un ballon de 50 mL contenant le tribromure de bore 1M dans le dichlorométhane (5 mL, 5 mmoles) et du dichlorométhane sec (20 mL). On agite pendant 6 heures à cette température et 68 heures à température ambiante. On ajoute à 0°C du méthanol et de la triéthylamine. On évapore le solvant et ajoute de l'acétate d'éthyle (40 mL). On lave la phase organique avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore résultant en l'obtention d'un solide brunâtre (0.13 g, 88%).

Température de fusion:	$>250^{\circ}\text{C}$
IR (KBr):	3506, 3438, 3319, 1609, 1517, 1346, 1213, 1157, 1127, 1073, 954, 860, 801 cm^{-1}
RMN ^1H (DMSO- d_6):	δ 9.24 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 7.57 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.16 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.75 (m, 4H)
RMN ^{13}C (DMSO- d_6):	δ 153.6, 151.5, 130.4, 129.6, 127.6, 127.1, 119.8, 119.3, 116.9, 110.1
SM (IE):	318, 305, 283, 157
Masse exacte:	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ calculée: 318.089209 trouvée: 318.089110

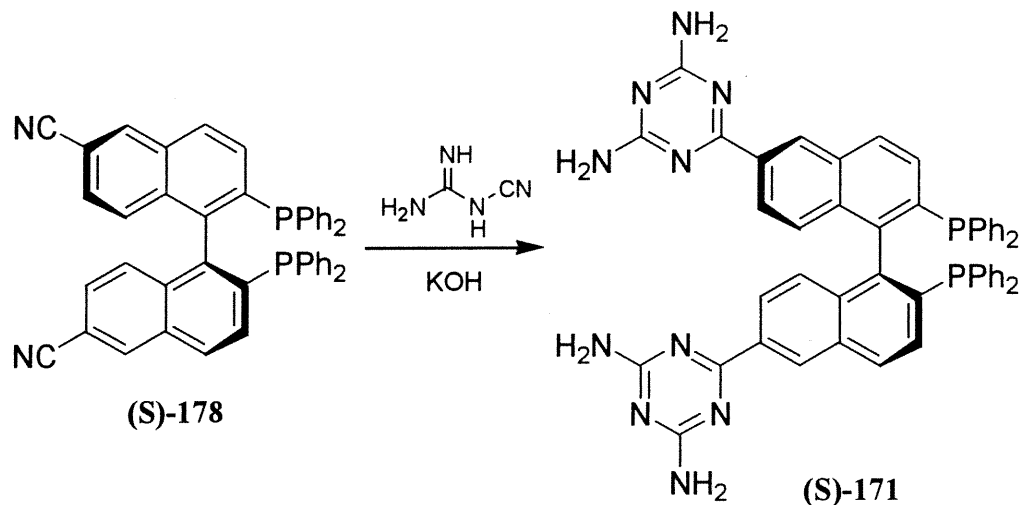
Préparation du 2,2'-bis(diphénylphosphino)-6,6'-dicyano-1,1'-binaphthalène (S-178)



Dans un ballon de 20 mL, on ajoute le chlorure de nickel complexé avec du dppe (55 mg, 0.10 mmole) à la DMF sèche et dégazée (2 mL). On ajoute la diphenylphosphine (100 μL , 0.58 mmole) et on chauffe à 100°C pendant 1 heure. On ajoute le binaphtalène (S)-176¹⁰⁵ (0.50 g, 0.83 mmole) et le DABCO (0.45 g, 4.0 mmoles) en solution dans de la DMF sèche et dégazée (3 mL). On chauffe à 100°C pendant 72 heures en ajoutant 100 μL de diphenylphosphine après 1, 3 et 7 heures. On refroidit à 0°C, filtre le précipité et le lave avec du DMF froid et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.16 g, 29%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3051, 2224, 1615, 1479, 1435, 1314, 1092, 1025, 890, 814, 747, 736, 692, 502, 470 cm^{-1}
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.2 (s, 2H), 7.95 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.56 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.29 (m, 12H), 7.19 (m, 4H), 6.95 (m, 4H), 6.89 (d, J=7.6Hz, 2H), 6.58 (d, J=8.5Hz, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 140.2, 138.5, 134.0, 132.5, 131.5, 130.4, 129.5, 126.7, 126.2, 126.0, 125.8, 125.0, 123.7, 116.4, 107.1
SM (FAB/NBA):	673, 613, 487, 460, 391
α_D (CHCl ₃):	-0.388 (c = 0.006)

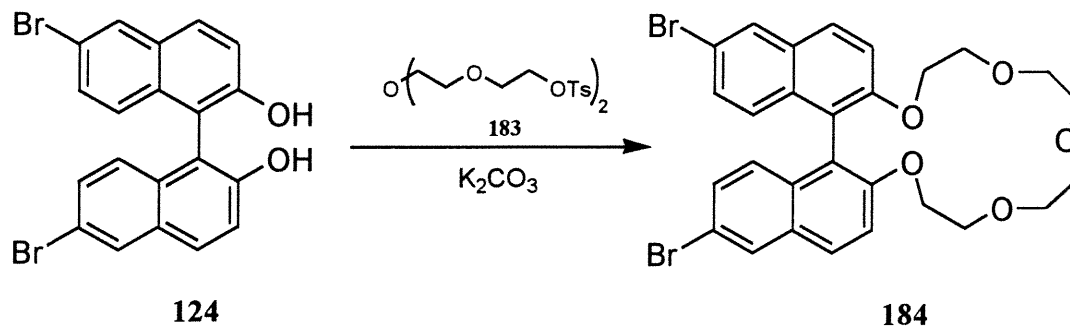
Préparation du 6,6'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène (S-171)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **(S)-178** (67 mg, 0.10 mmole), le dicyandiamide (86 mg, 1.0 mmole) et l'hydroxyde de potassium (23 mg, 0.40 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1.5 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (77 mg, 92%). La cristallisation du produit racémique, synthétisé indépendamment par une voie analogue, est faite par diffusion de benzène dans une solution de DMSO.

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3325, 3197, 1599, 1543, 1486, 1430, 1391, 913, 818, 743, 697, 492 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.87 (s, 2H), 8.14 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.8 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.28 (m, 15H), 7.02 (m, 9H), 6.79 (s, 8H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.7, 168.4, 145.3, 138.2, 137.3, 136.4, 135.1, 134.4, 133.6, 131.8, 130.5, 129.8, 129.5, 129.0, 127.4, 125.8
SM (FAB/NBA):	841, 808, 766, 655, 613, 590, 571

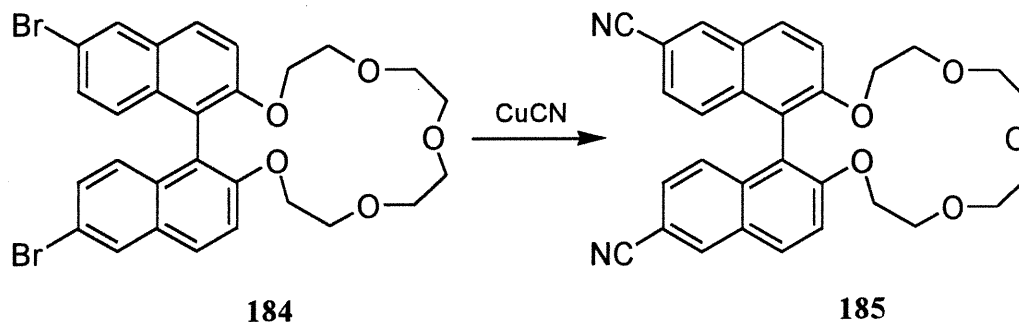
Préparation du 2,3:4,5-bis[1,2-bis(6-bromonaphto)]-1,6,9,12,15-pentaoxacycloheptadéca-2,4-diène (184)



Dans un ballon de 250 mL, on ajoute le binaphtalène **124**⁹⁰ (1.00 g, 2.25 mmoles) et le carbonate de potassium (1.86 g, 13.5 mmoles) à l'acétone (150 mL). On ajoute le ditosylate **183**¹⁰⁹ (2.79 g, 5.55 mmoles) et on chauffe au reflux pendant 16 heures. On évapore le solvant et ajoute du dichlorométhane (125 mL). On lave la phase organique avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique avec, comme éluant, un mélange 9:1 de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle résultant en l'obtention d'un solide blanc (510 mg, 37%).

Température de fusion:	198°C
IR (KBr):	2942, 2892, 1583, 1494, 1447, 1330, 1274, 1258, 1222, 1140, 1103, 1071, 935, 868, 817, 798, 674 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.01 (s, 2H), 7.84 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.49 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.26 (d, J=9.0Hz, 2H), 6.95 (d, J=9.0Hz, 2H), 4.27 (m, 2H), 4.01 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 3.51 (m, 8H), 3.45 (m, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 154.6, 132.5, 130.2, 129.8, 129.6, 128.4, 127.0, 119.6, 117.3, 116.4, 71.1, 71.0, 69.9, 69.0
SM (FAB/NBA):	602, 549, 239
Analyse élémentaire:	calculée: %C=56.00, %H=4.37 trouvée: %C=55.63, %H=4.30

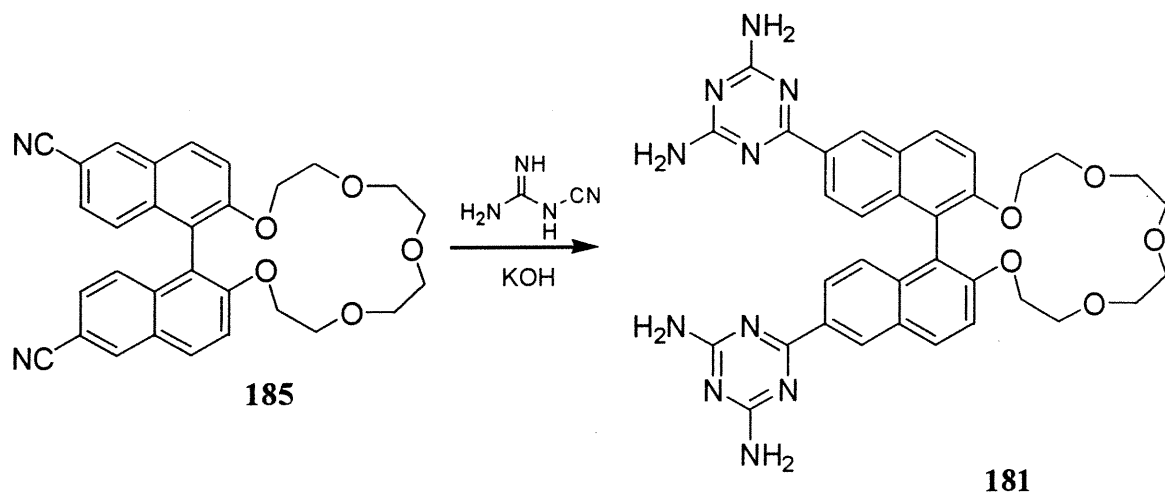
Préparation du 2,3:4,5-bis[1,2-bis(6-cyanonaphto)]-1,6,9,12,15-pentaoxacycloheptadéca-2,4-diène (185)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute le binaphtalène **184** (0.45 g, 0.74 mmole) et le cyanure de cuivre (0.22 g, 2.2 mmoles) à la DMF sèche (8 mL) et on chauffe au reflux pendant 12 heures. On verse la solution dans une ampoule à extraction contenant de l'eau (35 mL) et de l'éthylènediamine (15 mL). On agite fortement la solution jusqu'à l'obtention d'une solution bleue foncée. On l'extrait avec du benzène (3 x 60 mL) et lave les phases organiques combinées avec une solution de cyanure de sodium 10% aqueuse (150 mL) et de l'eau (150 mL). On sèche sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, de l'acétate d'éthyle résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.29 g, 79%).

Température de fusion:	244°C
IR (KBr):	2945, 2861, 2221, 1618, 1590, 1473, 1338, 1280, 1259, 1140, 1093, 1070, 912, 823, 804, 691 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.25 (s, 2H), 8.01 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.61 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.32 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.8Hz, 2H), 4.36 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 3.69 (m, 2H), 3.51 (m, 8H), 3.45 (m, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 156.9, 135.3, 134.4, 130.4, 127.8, 126.9, 126.0, 119.5, 118.7, 116.4, 106.7, 71.1, 71.0, 69.8, 68.9
SM (FAB/NBA):	494, 363
Masse exacte:	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ O ₅ calculée: 495.19199 trouvée: 495.19040
Analyse élémentaire:	calculée: %C=72.85, %H=5.30, %N=5.67 trouvée: %C=72.66, %H=5.44, %N=5.72

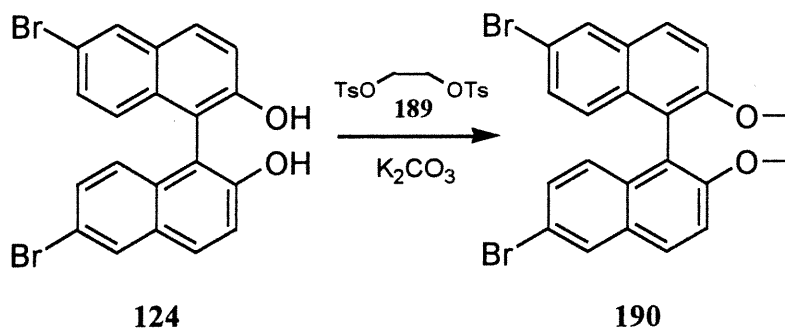
**Préparation du 2,3:4,5-bis[1,2-bis[6-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)naph-
to)]-1,6,9,12,15-pentaoxacycloheptadéca-2,4-diène (181)**



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute le binaphthalène **185** (0.19 g, 0.39 mmole), le dicyandiamide (0.27 g, 3.2 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (20 mg, 0.36 mmole) au 2-méthoxyéthanol (4 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol résultant en l'obtention d'un solide verdâtre (0.25 g, 98%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3330, 3201, 2869, 1621, 1542, 1473, 1432, 1396, 1344, 1244, 1130, 1093, 985, 917, 819, 603 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.87 (s, 2H), 8.15 (d, J=9.2Hz, 2H), 8.04 (d, J=9.1Hz, 2H), 7.66 (d, J=9.2Hz, 2H), 6.98 (d, J=9.1Hz, 2H), 6.77 (s, 8H), 4.34 (m, 2H), 3.99 (m, 2H), 3.59 (m, 2H), 3.4 (m, 10H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.3, 167.5, 155.3, 135.1, 132.2, 130.7, 128.5, 128.2, 125.1, 124.3, 118.7, 115.8, 70.3, 70.0, 69.1, 68.2
SM (FAB/NBA):	663
Masse exacte:	C ₃₄ H ₃₅ N ₁₀ O ₅ calculée: 663.27917 trouvée: 663.27700

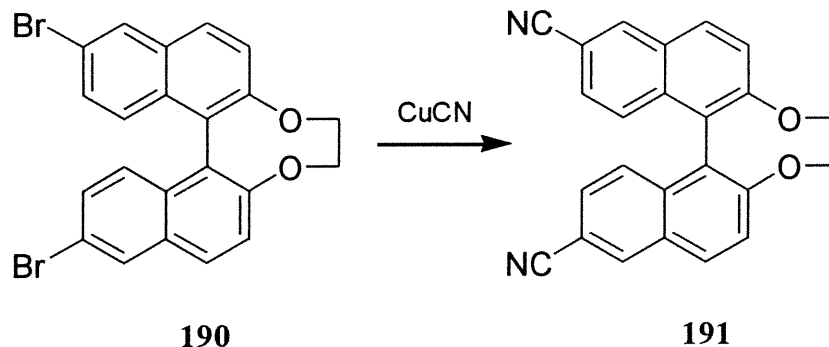
Préparation du 2,3:4,5-bis[1,2-bis(6-bromonaphto)]-1,6-bisoxacycloocta-2,4-diène (190)



Dans un ballon de 250 mL, on ajoute le binaphtalène **124**⁹⁰ (0.87 g, 2.0 mmoles) et le carbonate de potassium (2.2 g, 16 mmoles) à l'acétone (100 mL). On ajoute le ditosylate **189**¹⁰⁹ (2.1 g, 5.6 mmoles) et on chauffe au reflux pendant 16 heures. On évapore le solvant et on ajoute du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique avec de l'eau, la sèche sur du sulfate de magnésium et l'évapore. Le produit est purifié par colonne chromatographique avec, comme éluant, un mélange 6:4 de dichlorométhane et d'hexane résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.46 g, 50%).

Température de fusion:	193°C
IR (KBr):	2924, 1584, 1491, 1325, 1224, 1072, 1050, 937, 928, 887, 873, 806, 673, 580 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.07 (s, 2H), 7.89 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.46 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.31 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.07 (d, J=9.0Hz, 2H), 4.42 (d, J=9.0Hz, 2H), 4.16 (d, J=9.0Hz, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 156.8, 132.1, 131.3, 130.1, 130.0, 129.7, 128.6, 124.0, 123.7, 118.9, 72.9
SM (FAB/NBA):	470, 391
Analyse élémentaire:	calculée: %C=56.20, %H=3.00 trouvée: %C=56.07, %H=2.84

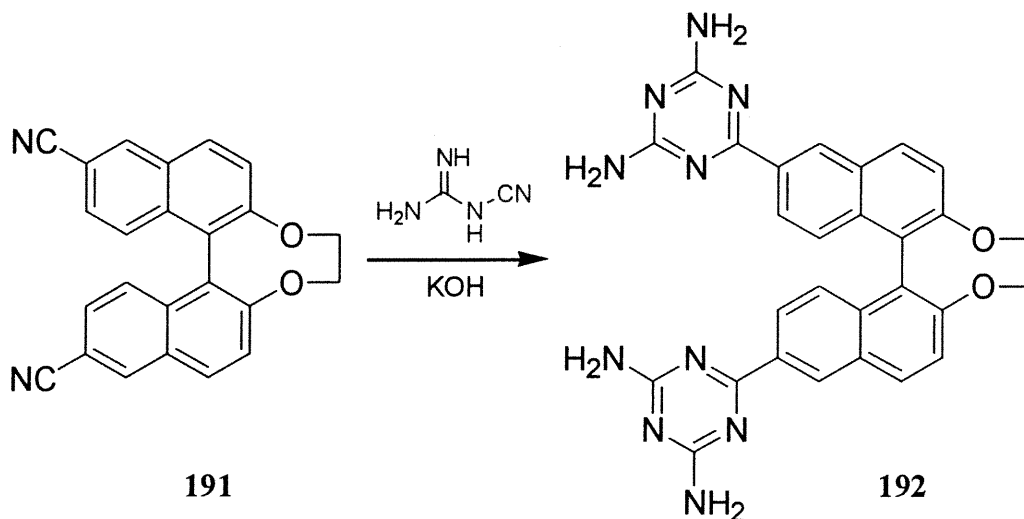
Préparation du 2,3:4,5-bis[1,2-bis(6-cyanonaphto)]-1,6-bisoxacycloocta-2,4-diène (191)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute le binaphtalène **190** (0.41 g, 0.88 mmole) et le cyanure de cuivre (0.20 g, 2.2 mmoles) à la DMF sèche (8 mL) et on chauffe au reflux pendant 12 heures. On verse la solution dans une ampoule à extraction contenant de l'eau (50 mL) et de l'éthylènediamine (15 mL). On agite fortement la solution jusqu'à l'obtention d'une solution bleue foncée. On l'extrait avec du benzène (3 x 100 mL) et lave les phases organiques combinées avec une solution de cyanure de sodium 10% aqueuse (200 mL) et de l'eau (200 mL). On sèche sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur silice avec, comme éluant, un mélange 9.8:0.2 de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.29 g, 91%).

Température de fusion:	244°C
IR (KBr):	2934, 2227, 1618, 1590, 1472, 1334, 1278, 1226, 1202, 1080, 1045, 945, 897, 868, 816, 686, 576, 491 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.31 (s, 2H), 8.07 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.57 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.37 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.19 (d, J=8.9Hz, 2H), 4.49 (d, J=9.0Hz, 2H), 4.2 (d, J=9.0Hz, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 159.1, 134.4, 134.3, 131.8, 129.9, 127.6, 127.1, 124.6, 123.7, 119.0, 108.6, 72.8
SM (FAB/NBA):	363
Masse exacte:	C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ calculée: 362.10553 trouvée: 362.10640

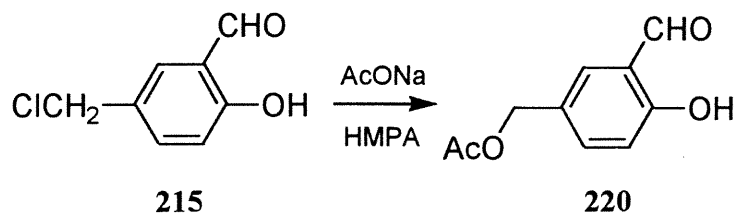
**Préparation du 2,3:4,5-bis[1,2-bis[6-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)naph-
to]]-1,6-bisoxacycloocta-2,4-diène (192)**



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le binaphtalène **191** (57 mg, 0.16 mmole), le dicyandiamide (78 mg, 0.93 mmole) et l'hydroxyde de potassium (9.6 mg, 0.17 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1 mL). On chauffe au reflux pendant 16 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante et du méthanol. La cristallisation du produit est faite par diffusion d'eau dans une solution de DMSO résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (77 mg, 91%).

Température de fusion:	>250°C
IR (KBr):	3338, 3199, 1619, 1542, 1473, 1434, 1397, 1326, 1224, 1199, 1081, 1048, 937, 911, 820 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.93 (s, 2H), 8.25 (d, J=8.7Hz, 2H), 8.11 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.58 (d, J=8.6Hz, 2H), 7.18 (d, J=8.6Hz, 2H), 6.81 (s, 8H), 4.45 (d, J=8.6Hz, 2H), 4.10 (d, J=8.6Hz, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 171.1, 168.5, 158.7, 134.7, 134.6, 133.2, 131.0, 129.5, 126.9, 126.3, 124.5, 124.4, 73.8
SM (FAB/NBA):	531, 487, 447, 391
Masse exacte:	C ₂₈ H ₂₃ N ₁₀ O ₂ calculée: 531.20056 trouvée: 531.20220

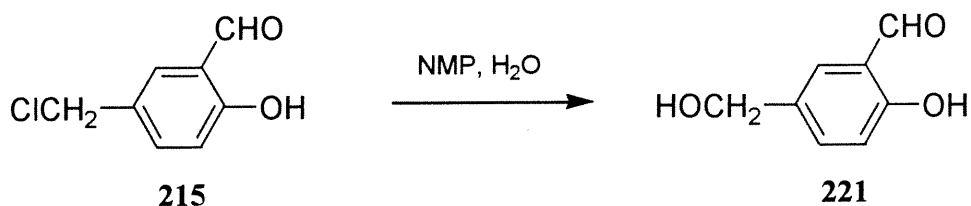
Préparation du 5-(acétoxyméthyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (220)



Dans un ballon de 100 mL, on ajoute l'acétate de sodium (2.81 g, 34.3 mmoles) au HMPA (37 mL). On ajoute à 0°C le 5-chlorométhyl-2-hydroxybenzaldehyde¹²⁵ (**215**, 5.00 g, 29.3 mmoles) dissout dans du HMPA (13 mL). On agite par la suite pendant 24 heures à température ambiante. On dilue la solution hétérogène dans de l'eau (300 mL) et du dichlorométhane (300 mL). On extrait la phase aqueuse avec une seconde portion de dichlorométhane (300 mL). Les phases organiques sont combinées et lavées avec de l'eau (500 mL) et une solution aqueuse saturée en thiosulfate de sodium (500 mL). Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant, le produit est distillé sous pression réduite résultant en l'obtention d'un solide blanc (4.84 g, 85%).

Température de fusion:	58°C
IR (KBr):	3226, 2868, 1720, 1661, 1585, 1484, 1447, 1388, 1366, 1250, 1201, 1156, 1036, 963, 894, 838, 722, 680 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 11.03 (s, 1H), 9.89 (s, 1H), 7.58 (d, J=2.2Hz, 1H), 7.53 (dd, J=8.5Hz et 2.2Hz, 1H), 6.98 (d, J=8.5Hz, 1H), 5.06 (s, 2H), 2.08 (s, 3H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 196.3, 170.7, 161.4, 137.3, 133.8, 127.6, 120.2, 117.9, 65.1, 20.9
SM (FAB/NBA):	194
Masse exacte:	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ calculée: 194.05791 trouvée: 194.05860
Analyse élémentaire:	calculée: %C=61.84, %H=5.19 trouvée: %C=61.47, %H=5.25

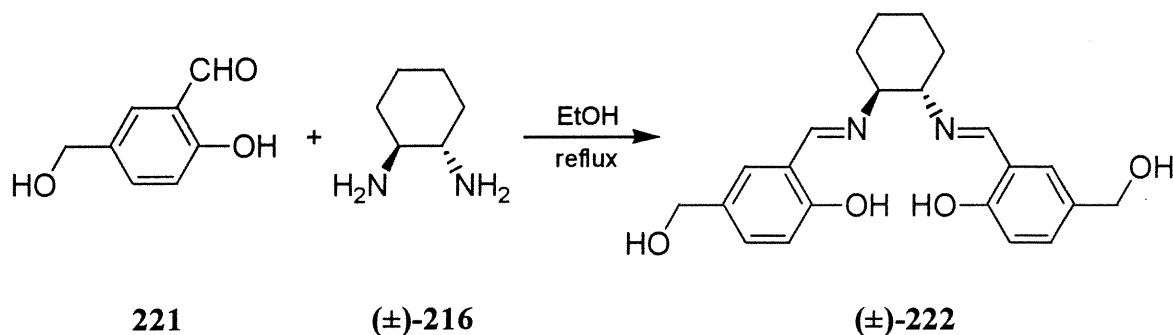
Préparation du 2-hydroxy-5-(hydroxyméthyl)benzaldéhyde (221)



Dans un ballon de 500 mL, on ajoute le 5-(chlorométhyl)-2-hydroxybenzaldéhyde¹²⁵ (**215**, 4.00 g, 23.5 mmoles) au N-méthylpyrrolidinone (40 mL) et à l'eau (160 mL). On chauffe à 120°C pendant 48 heures. On extrait la solution avec de l'éther (3 x 200 mL), sèche les phases étherées sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. L'excès de NMP est enlevé en diluant le produit dans une solution aqueuse de carbonate de potassium suivi d'un lavage avec du dichlorométhane. Après acidification avec du HCl 1M et extraction avec du dichlorométhane (4 x 150 mL), la phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium et évaporée. La cristallisation du produit est faite dans un mélange de dichlorométhane et d'hexane résultant en l'obtention d'un solide blanc (1.82 g, 51%).

Température de fusion:	98°C
IR (KBr):	3229, 2874, 1662, 1582, 1485, 1457, 1379, 1362, 1279, 1254, 1191, 1149, 1023, 904, 841, 770, 726, 681 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.98 (s, 1H), 9.86 (s, 1H), 7.52 (m, 2H), 6.97 (d, J=8.4 Hz, 1H), 4.66 (s, 2H), 2.15 (s, 1H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 196.5, 161.0, 136.0, 132.4, 132.0, 120.3, 117.8, 64.1
SM (FAB/NBA):	153
Masse exacte:	C ₈ H ₉ O ₃ calculée: 153.05518 trouvée: 153.05460
Analyse élémentaire:	calculée: %C=63.14, %H=5.30 trouvée: %C=63.11, %H=5.57

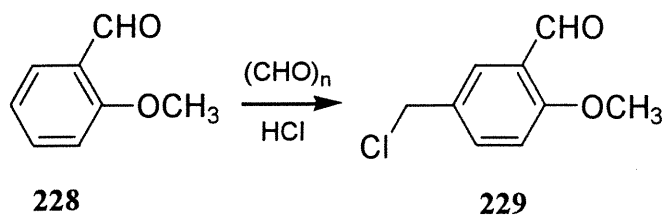
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis[2-hydroxy-5-(hydroxyméthyl)benzylidène]-1,2-diaminocyclohexane (222)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute le 2-hydroxy-5-(hydroxyméthyl)benzaldéhyde (**221**, 0.20 g, 1.4 mmole) à l'éthanol (4 mL). On chauffe la solution au reflux et on ajoute le (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane ((±)-**216**, 82 µL, 0.70 mmole). Après 2 heures, de l'eau est ajoutée et le produit est filtré et lavé avec de l'eau résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.19 g, 74%).

Température de fusion:	73°C
IR (KBr):	3380, 2931, 2858, 1633, 1590, 1494, 1279, 1158, 1012, 828 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.11 (s, 2H), 7.13 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.78 (d, J=8.4Hz, 2H), 4.38 (s, 4H), 3.26 (s, 2H), 1.91 (m, 6H), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 4H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 164.7, 160.4, 131.5, 131.0, 130.2, 118.0, 116.8, 72.3, 64.2, 32.7, 24.0
SM (FAB/NBA):	383, 365, 231
Masse exacte:	C ₂₂ H ₂₇ N ₂ calculée: 383.19708 trouvée: 383.19630

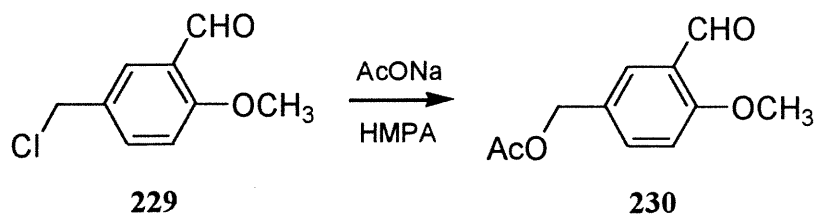
Préparation du 5-chlorométhyl-2-méthoxybenzaldehyde (229)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré (30 mL), le 2-méthoxybenzaldehyde (**228**, 5.0 mL, 41 mmoles) et le paraformaldéhyde (2.8 g, 31 mmoles). On agite pendant 24 heures. On filtre le précipité et le lave avec de l'eau et une solution aqueuse de bicarbonate de sodium 0.5% résultant en l'obtention d'un solide blanc (7.0 g, 91%).

Température de fusion:	78°C
IR (KBr):	3033, 2872, 1682, 1609, 1582, 1497, 1465, 1443, 1424, 1401, 1264, 1166, 1115, 1016, 827, 683, 647, 471 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.42 (s, 1H), 7.81 (d, J=1.6Hz, 1H), 7.58 (dd, J=8.6 Hz et 1.6Hz, 1H), 6.98 (d, J=8.6Hz, 1H), 4.55 (s, 2H), 3.92 (s, 3H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 189.1, 161.6, 136.1, 129.8, 128.5, 124.5, 112.1, 55.8, 45.3
SM (FAB/NBA):	185, 154, 137
Masse exacte:	C ₉ H ₁₀ ClO ₂ calculée: 185.03693 trouvée: 185.03650
Analyse élémentaire:	calculée: %C=58.69, %H=4.93 trouvée: %C=59.10, %H=5.16

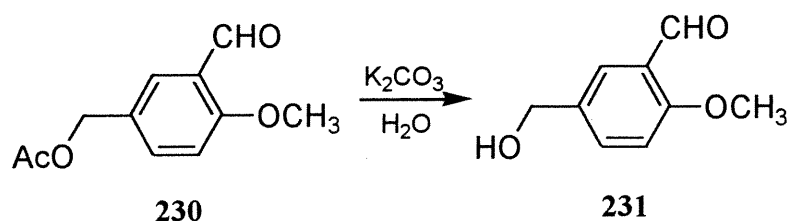
Préparation du 5-(acétoxyméthyl)-2-méthoxybenzaldéhyde (230)



Dans un ballon de 25 mL, on ajoute l'acétate de sodium (620 mg, 7.54 mmoles) au HMPA (7.8 mL). On ajoute lentement à 0°C le 5-chlorométhyl-2-méthoxybenzaldehyde (**229**, 1.30 g, 6.93 mmoles) dissout dans du HMPA (4 mL). On agite par la suite pendant 24 heures à température ambiante. On dilue la solution hétérogène dans de l'eau (125 mL) et de l'éther (125 mL). On extrait la phase aqueuse avec une seconde portion d'éther (125 mL). Les phases étherées sont combinées et lavées avec de l'eau (250 mL) et une solution aqueuse saturée en thiosulfate de sodium (250 mL). On sèche la phase organique sur du sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit est distillé sous pression réduite résultant en l'obtention d'une huile incolore (1.32 g, 90%).

Température d'ébullition:	187°C (pression = 1 atm)
IR (NaCl):	3011, 2950, 2848, 1739, 1684, 1613, 1585, 1499, 1464, 1429, 1396, 1379, 1257, 1181, 1162, 1116, 1025, 820, 647, 463 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.45 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.56 (d, J=8.6Hz, 1H), 6.99 (d, J=8.6 Hz, 1H), 5.05 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.08 (s, 3H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 189.1, 170.5, 161.5, 135.9, 128.2, 124.4, 111.8, 111.9, 65.1, 55.6, 20.7
SM (FAB/NBA):	209, 149
Masse exacte:	C ₁₁ H ₁₁ O ₄ calculée: 207.06573 trouvée: 207.06610

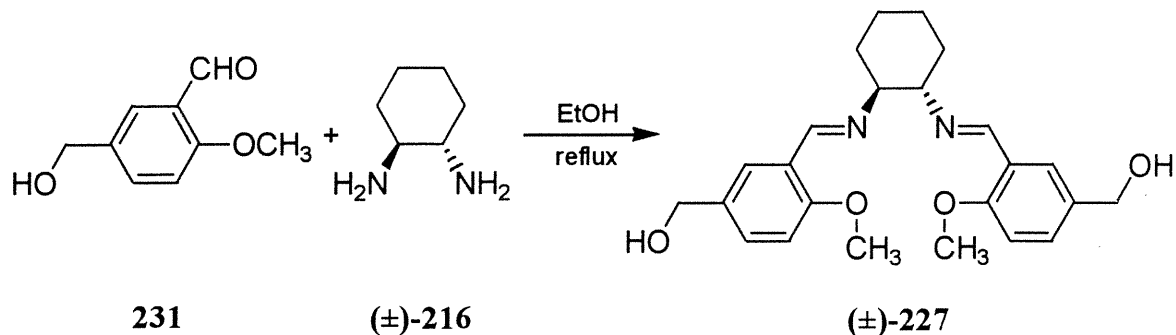
Préparation du 5-(hydroxyméthyl)-2-méthoxybenzaldéhyde (231)



Dans un ballon de 500 mL, on ajoute le 5-(acétoxyméthyl)-2-méthoxybenzaldéhyde (**230**, 4.69 g, 22.2 mmoles) et le carbonate de potassium (6.31 g, 45.7 mmoles) au méthanol (110 mL) et à l'eau (60 mL). On agite pendant une heure et on ajoute de l'acétate d'éthyle (200 mL) et de l'eau (100 mL). On extrait la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle (100 mL), sèche les phases organiques combinées avec du sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit est distillé sous pression réduite résultant en l'obtention d'un solide blanc (3.49 g, 95%).

Température de fusion:	48°C
IR (KBr):	3242, 2871, 1687, 1612, 1498, 1461, 1404, 1289, 1258, 1154, 1112, 1021, 806, 649 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 10.36 (s, 1H), 7.71 (d, J=2.2Hz, 1H), 7.54 (dd, J=8.5 Hz et 2.2 Hz, 1H), 6.93 (d, J=8.5Hz, 1H), 4.57 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.97 (s, 1H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 189.9, 161.2, 134.9, 133.3, 127.0, 124.2, 111.7, 63.9, 55.6
SM (FAB/NBA):	167, 149, 137
Masse exacte:	C ₉ H ₁₁ O ₃ calculée: 167.07082 trouvée: 167.07030
Analyse élémentaire:	calculée: %C=65.04, %H=6.07 trouvée: %C=64.94, %H=6.43

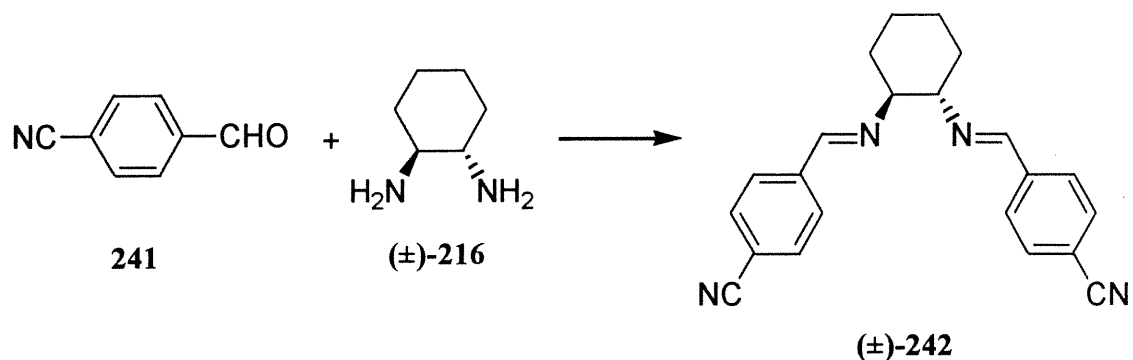
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis[2-méthoxy-5-(hydroxyméthyl)benzylidène]-1,2-diaminocyclohexane (227)



Dans un ballon de 50 mL, on ajoute le 5-(hydroxyméthyl)-2-méthoxybenzaldéhyde (**231**, 1.0 g, 6.0 mmoles) à l'éthanol anhydre (20 mL). Après que la solution soit au reflux, on ajoute le (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane ((±)-**216**, 0.36 mL, 3.0 mmoles). On chauffe à cette température pendant une heure. On ajoute de l'eau et filtre le précipité résultant en l'obtention d'un solide blanc (1.0 g, 84%).

Température de fusion:	186°C
IR (KBr):	3244, 2933, 2858, 1633, 1611, 1498, 1256, 1184, 1121, 1059, 1023, 831, 812 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.49 (s, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.27 (d, J=8.5Hz, 2H), 6.93 (d, J=8.5Hz, 2H), 5.12 (t, J=5.2Hz, 2H), 4.39 (s, 4H), 3.70 (s, 6H), 3.35 (m, 2H), 1.74 (m, 6H), 1.44 (m, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 158.3, 156.5, 135.4, 131.1, 125.8, 124.6, 112.4, 74.8, 63.4, 56.6, 33.9, 25.1
SM (FAB/NBA):	411, 393, 263, 247
Masse exacte:	C ₂₄ H ₃₁ N ₂ O ₄ calculée: 411.22839 trouvée: 411.22970
Analyse élémentaire:	calculée: %C=65.04, %H=6.07, %N=6.83 trouvée: %C=64.94, %H=6.40, %N=6.78

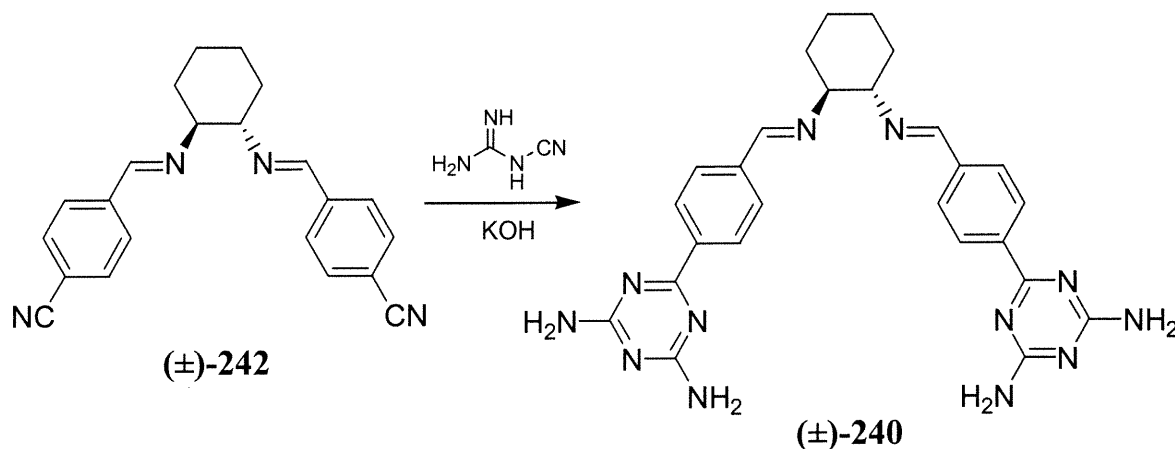
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis(4-cyanobenzylidène)-1,2-diamino-cyclohexane (242)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le 4-formylbenzonitrile (**241**, 0.10 g, 0.78 mmole) à l'éthanol (2.5 mL). On chauffe au reflux, ajoute le (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane ((±)-**216**, 46 µL, 0.40 mmole) et chauffe le tout pendant 2 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.12 g, 94%).

Température de fusion:	165°C
IR (KBr):	2922, 2856, 2227, 1644, 1378, 1287, 1084, 939, 845, 831, 553 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.2 (s, 2H), 7.69 (d, J=8Hz, 4H), 7.61 (d, J=8Hz, 4H), 3.46 (m, 2H), 1.86 (m, 6H), 1.5 (m, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 158.9, 139.8, 132.2, 128.1, 118.3, 113.5, 73.8, 32.5, 24.1
SM (FAB/NBA):	341, 228, 212
Masse exacte:	C ₂₂ H ₂₁ N ₄ calculée: 341.17664 trouvée: 341.17540

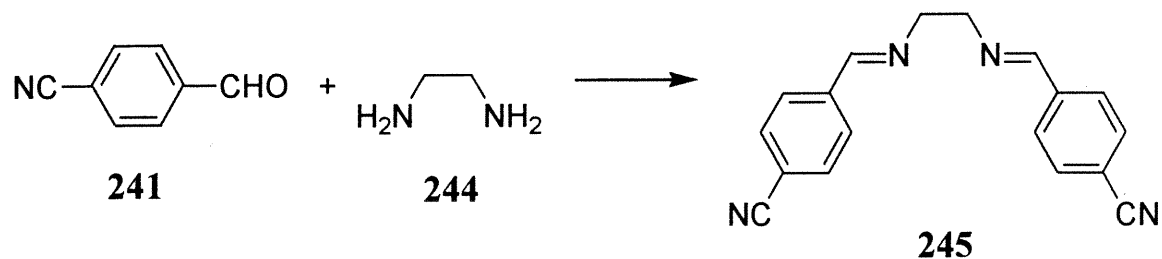
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-benzylidène]-1,2-diaminocyclohexane (240)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le composé (±)-**242** (0.11 g, 0.32 mmole), le dicyandiamide (0.14 g, 1.7 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (8.8 mg, 0.16 mmole) au 2-méthoxyéthanol (2.8 mL). On chauffe au reflux pendant 12 heures. On ajoute de l'eau à température ambiante, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante résultant, après séchage à 100°C sous pression réduite, en l'obtention d'un solide blanc (0.15 g, 89%). La cristallisation du produit est faite par diffusion d'acétonitrile dans une solution de DMSO.

Température de fusion:	245°C
IR (KBr):	3330, 3200, 2932, 2855, 1622, 1583, 1536, 1439, 1399, 816 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.25 (s, 2H), 8.20 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.68 (d, J=8.4Hz, 4H), 6.79 (s, 8H), 3.38 (m, 2H), 1.77 (m, 6H), 1.45 (m, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.6, 168.4, 161.0, 139.9, 139.3, 128.8, 128.5, 74.2, 33.7, 25.0
SM (FAB/NBA):	509, 215
Masse exacte (+1):	C ₂₆ H ₂₉ N ₁₂ calculée: 509.26382 trouvée: 509.26210

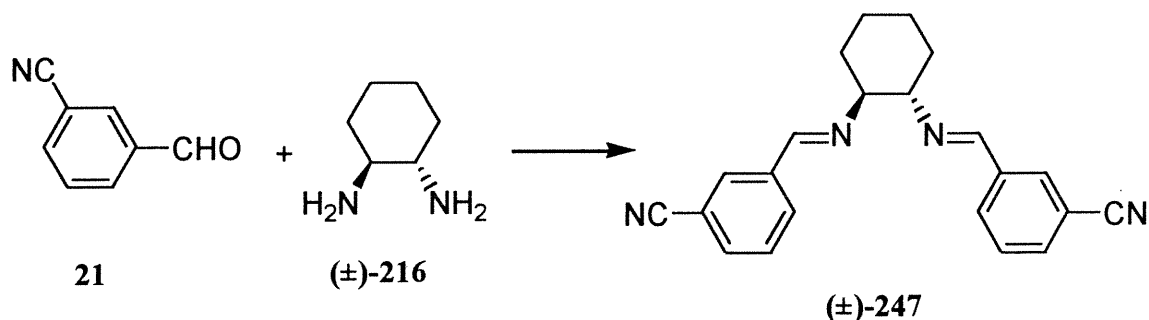
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis(4-cyanobenzylidène)-1,2-diamino-éthane (245)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute le 4-formylbenzonitrile (**241**, 0.30 g, 2.3 mmoles) à l'éthanol (7 mL). On chauffe au reflux, ajoute l'éthylènediamine (**244**, 77 μ L, 1.2 mmoles) et chauffe le tout pendant 2 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.25 g, 75%).

Température de fusion:	232°C
IR (KBr):	2912, 2852, 2225, 1642, 1412, 1378, 1281, 1222, 1021, 984, 836, 554 cm^{-1}
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.44 (s, 2H), 7.89 (m, 8H), 3.95 (s, 4H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 162.1, 140.9, 133.9, 133.8, 129.4, 113.8, 61.7
SM (IE):	286, 158
Masse exacte:	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ calculée: 286.121847 trouvée: 286.122389
Analyse élémentaire:	calculée: %C=75.49, %H=4.93, %N=19.58 trouvée: %C=75.08, %H=5.14, %N=19.41

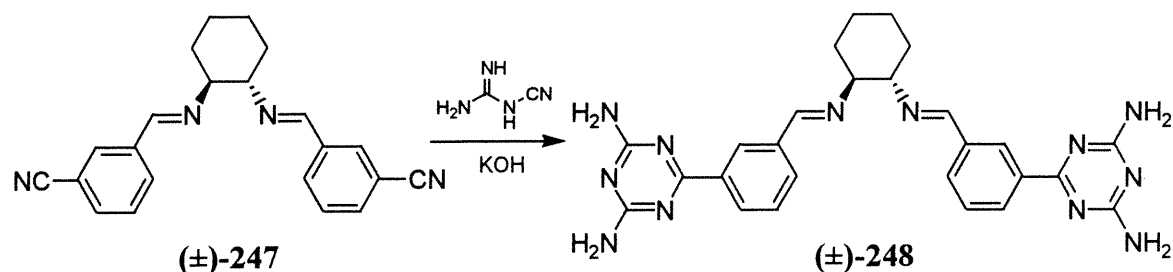
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis(3-cyanobenzylidène)-1,2-diamino-cyclohexane (247)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le 3-formylbenzonitrile (**21**, 73 mg, 0.56 mmole) à l'éthanol (2 mL). On chauffe au reflux, ajoute le (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane ((±)-**216**, 33 µL, 0.3 mmole) et chauffe le tout pendant 2 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (94 mg, 100%).

Température de fusion:	125°C
IR (KBr):	2930, 2859, 2229, 1641, 1578, 1470, 1138, 1071, 943, 859, 802, 687, 480 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.18 (s, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.77 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.60 (m, 2H), 7.42 (t, J=7.8Hz, 2H), 3.43 (m, 2H), 1.86 (m, 6H), 1.49 (m, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 155.8, 134.7, 130.9, 129.6, 128.6, 126.8, 115.8, 110.3, 71.2, 30.1, 21.7
SM (IE):	341, 212
Masse exacte:	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ calculée: 340.168797 trouvée: 340.169615
Analyse élémentaire:	calculée: %C=77.61, %H=5.93, %N=16.47 trouvée: %C=77.16, %H=6.13, %N=16.07

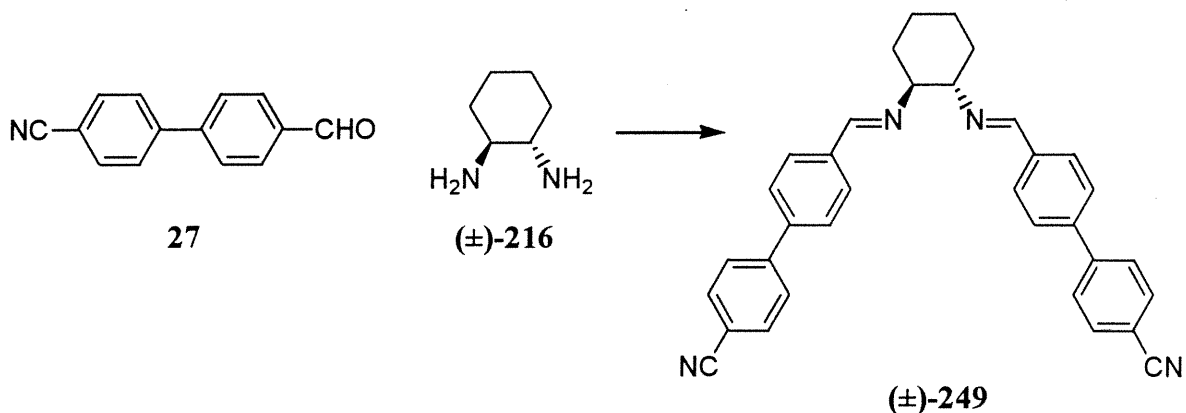
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-benzylidène]-1,2-diaminocyclohexane (248)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le composé (±)-247 (0.13 g, 0.38 mmole), le dicyandiamide (0.14 g, 1.7 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (12 mg, 0.21 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1.2 mL). On chauffe au reflux pendant 12 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante résultant en l'obtention d'un solide blanc (0.13 g, 69%).

Température de fusion:	204°C
IR (KBr):	3331, 3197, 2927, 2854, 1612, 1539, 1449, 1424, 1078, 984, 828, 803, 686 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.52 (s, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.2 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.67 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.40 (t, J=7.6Hz, 2H), 6.78 (s, 8H), 3.4 (m, 2H), 1.71 (m, 6H), 1.46 (m, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.8, 168.4, 161.1, 138.5, 137.1, 132.2, 130.7, 129.5, 127.1, 74.2, 33.8, 25.1
SM (FAB/NBA):	509, 307, 289, 215
Masse exacte:	C ₂₆ H ₂₉ N ₁₂ calculée: 509.26382 trouvée: 509.26580

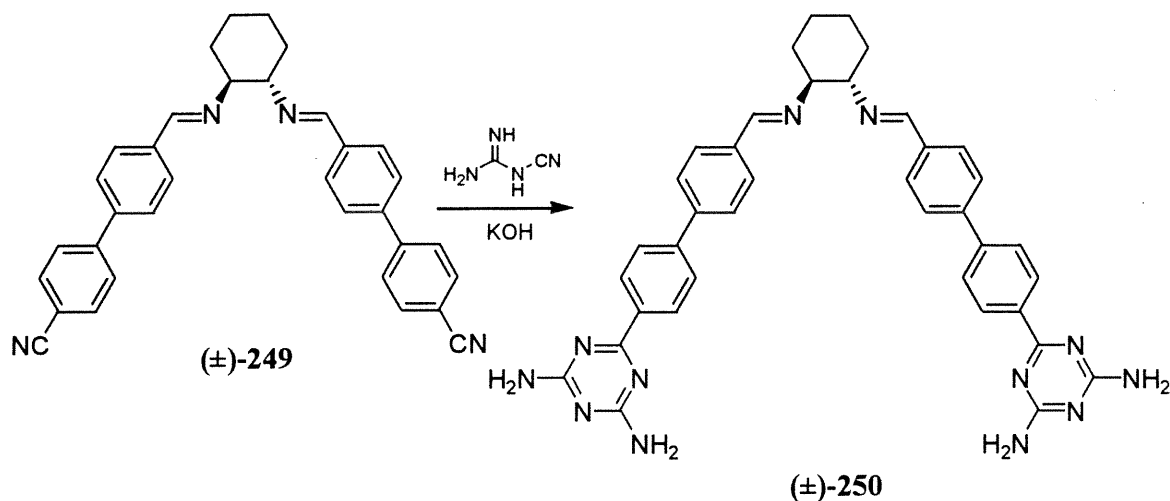
Préparation du (±)-trans-N,N'-bis[4-(4-cyanophényl)benzylidène]-1,2-diaminocyclohexane (249)



Dans un ballon de 10 mL, on ajoute le benzaldéhyde **27** (0.15 g, 0.73 mmole) à l'éthanol (4 mL). On chauffe au reflux, ajoute le (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane ((±)-**216**, 44 µL, 0.40 mmole) et chauffe le tout pendant 2 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau résultant en l'obtention d'un solide jaunâtre (0.16 g, 89%).

Température de fusion:	116°C
IR (KBr):	2925, 2855, 2227, 1637, 1606, 1495, 1448, 1396, 1181, 1005, 821 cm ⁻¹
RMN ¹ H (CDCl ₃):	δ 8.27 (s, 2H), 7.71 (m, 12H), 7.53 (d, J=7.7Hz, 4H), 3.47 (m, 2H), 1.87 (m, 6H), 1.52 (m, 2H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃):	δ 157.6, 142.2, 138.2, 134.0, 130.0, 126.1, 125.5, 124.7, 116.2, 108.7, 71.5, 30.4, 21.9
SM (FAB/NBA):	493, 307, 288, 207
Masse exacte:	C ₃₄ H ₂₉ N ₄ calculée: 493.23923 trouvée: 493.23790

Préparation du (±)-trans-N,N'-bis[4-[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-phényl]benzylidène]-1,2-diaminocyclohexane (250)



Dans un ballon de 5 mL, on ajoute le composé **(±)-249** (0.17 g, 0.34 mmole), le dicyandiamide (0.15 g, 1.8 mmoles) et l'hydroxyde de potassium (10 mg, 0.18 mmole) au 2-méthoxyéthanol (1.5 mL). On chauffe au reflux pendant 12 heures. On ajoute de l'eau, filtre le précipité et le lave avec de l'eau bouillante résultant en l'obtention d'un solide beige (0.17 g, 77%).

Température de fusion:	297°C
IR (KBr):	3330, 3200, 2927, 2855, 1607, 1541, 1439, 1399, 1005, 904, 814 cm ⁻¹
RMN ¹ H (DMSO-d ₆):	δ 8.32 (m, 6H), 7.72 (m, 12H), 6.79 (s, 8H), 3.36 (m, 2H), 1.79 (m, 6H), 1.46 (m, 2H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆):	δ 170.8, 168.5, 160.7, 142.7, 142.2, 137.5, 136.6, 131.0, 129.3, 127.9, 127.5, 74.3, 33.7, 25.0
SM (FAB/NBA):	662, 426, 388, 307, 289, 276
Masse exacte:	C ₃₈ H ₃₇ N ₁₂ calculée: 661.32642 trouvée: 661.32760

Bibliographie

- 1) Fisher, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
- 2) Lehn, J.-M. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871.
- 3) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- 4) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; VCH Publishers: Weinheim, 1995.
- 5) Dietrich, B.; Lehn, J.M.; Sauvage, J.P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 34, 2889.
- 6) Sauvage, J.P. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319.
- 7) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696.
- 8) Parker, S.P. *McGraw-Hill Dictionary of Chemical Terms*; McGraw-Hill: New York, 1985.
- 9) Aakeroy, C.B.; Seddon, R.S. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
- 10) Braga, D.; Grepioni, F.; Desiraju, G.R. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375.
- 11) Taylor, R.; Kennard, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5063.
- 12) Streitwieser, A.; Heathcock, C.H.; Kosower, E.M. *Introduction to Organic Chemistry*, 4th edition; MacMillan Publishing Company: New York, 1992.
- 13) Duchamp, D.J.; Marsh, R.E. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5.
- 14) Kolotuchin, S.V.; Fenlon, E.E.; Wilson, S.R.; Loweth, C.J.; Zimmerman, S.C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2654.
- 15) Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747.
- 16) Gavezzotti, A. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309.
- 17) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119.
- 18) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737.
- 19) *Encyclopaedia Universalis, corpus 18*, 2 ième édition; Editeur à Paris: France, 1988.
- 20) Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*; John Willey & Sons: New York, 1974.
- 21) Endo, K.; Koike, T.; Sawaki, T.; Hayashida, O.; Masuda, H.; Aoyama, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4117.
- 22) Battersby, A.R.; Fookes, C.J.R.; Matcham, G.W.J.; McDonald, E. *Nature* **1980**, 285, 17.
- 23) Yoneyama, M.; Fujii, A.; Maeda, S.; Murayama, T. *Chem. Lett.* **1991**, 929.
- 24) Collman, J.P.; Hutchinson, J.E.; Lopez, M.A.; Guillard, R.; Reed, R. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1991, 113, 2794.
- 25) Simanek, E.E.; Isaacs, L.; Li, X.; Wang, C.C.C.; Whitesides, G.M. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8994.
- 26) Traylor, T.G.; Hill, K.W.; Fann, W.-P.; Tsuchiya, S.; Dunlap, B.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1308.
- 27) Smith, K., Ed. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Elsevier: Amsterdam, 1975.
- 28) Rothmund, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.
- 29) Adler, A.D.; Longo, F.R.; Finarelli, J.D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- 30) Lindsey, J.S.; Schreiman, I.C.; Hau, H.C.; Kearney, P.C.; Marguerettaz, A.M. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
- 31) Byrn, M.P.; Curtius, C.J.; Hsiou, Y.; Khan, S.I.; Sawin, P.A.; Tendick, S.K.; Terzis, A.; Strousse, C.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9480.
- 32) Goldberg, I.; Krupitsky, H.; Stein, Z.; Hsiou, Y.; Strousse, C.E. *Supramol. Chem.* **1995**, 4, 203.
- 33) Bhyrappa, P.; Wilson, S.R.; Suslick, K.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8492.
- 34) Diskin-Posner, Y.; Goldberg, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1961.
- 35) Quirke, J.M.E. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3; Boulton, A.J. et McKillop, A. editeurs, Pergamon Press: Oxford, 1984.
- 36) Rabjohn, N. Ed. *Org. Synth. Coll.*, vol 4; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1963.
- 37) Friedman, L.; Shechter, H. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2522.
- 38) Datta-Gupta, N.; Jones, E.; Thomas, L.K.; Malakar, D. *J. Indian Chem. Soc.* **1981**, 58, 1171.
- 39) Adler, A.D.; Longo, F.R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443.
- 40) van Heerden, P.S.; Bezuidenhout, B.C.B.; Ferreira, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1141.
- 41) Johnstone, R.A.W.; Nunes, L.P.G.; Pereira, M.M.; Gonsalves, A.M.d'A.R.; Serra, A.C. *Heterocycles* **1996**, 43, 1423.
- 42) Mikami, S.; Sugiura, K.-I.; Sakata, Y. *Chem. Lett.* **1997**, 833.
- 43) Milgrom, L.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2535.
- 44) Thruston, J.T.; Dudley, J.R.; Kaiser, D.W.; Hechenbleikner, I.; Schaefer, F.C.; Holm-Hansen, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2981.
- 45) Schaefer, F.C.; Thurston, J.T.; Dudley, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2990.

- 46) Jin, R.-H.; Aida, T.; Inoue, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1261.
- 47) Bettelheim, A.; White, B.A.; Raybuck, S.A.; Murray, R.W. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009.
- 48) Drain, C.M.; Russell, K.C.; Lehn, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 337.
- 49) Chen, L.S.; Chen, G.J.; Tamborski, C. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 281.
- 50) Ellis, G.P.; Romney-Alexander, T.M. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 779.
- 51) Guengerich, F.P.; Macdonald, T.L. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 9.
- 52) Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032.
- 53) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411.
- 54) Wolf, J.R.; Hamaker, C.G.; Djukic, J.-P.; Kodadek, T.; Woo, L.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9194.
- 55) Yoon, H.; Burrows, C.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4087.
- 56) O'Connor, K.J.; Burrows, C.J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1344.
- 57) Kobayashi, H.; Higuchi, T.; Kaizu, Y.; Osada, H.; Aoki, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, *48*, 3137.
- 58) Fleischer, E.B.; Srivastava, T.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2403.
- 59) Hoffman, A.B.; Collins, D.M.; Day, V.W.; Fleischer, E.B.; Srivastava, T.S.; Hoard, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3620.
- 60) Paulson, D.R.; Ullman, R.; Sloane, R.B.; Closs, G.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 186.
- 61) Ledon, H.; Laffitte, P.; *C. R. Acad. Sc. Paris* **1979**, *288*, C-29.
- 62) Crossley, M.J.; Burn, P.L.; Chew, S.S.; Cuttance, F.B.; Newsom, I.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1564.
- 63) Baccouche, M.; Ernst, J.; Fuhrhop, J.-H.; Schlözer, R.; Arzoumanian, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 821.
- 64) Nagata, T.; Fujimori, K.; Yoshimura, T.; Furukawa, N.; Oae, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1989**, 1431.
- 65) Houk, J.; Whitesides, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825.
- 66) Traylor, T.G.; Hill, K.W.; Fann, W.-P.; Tsuchiya, S.; Dunlap, B.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1308.
- 67) Wollmann, R.G.; Hendrickson, D.N. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 723.
- 68) Traylor, T.G.; Fann, W.-P.; La Mar, G.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8009.
- 69) Weber, L.; Haufe, G.; Rehorek, D.; Hennig, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**,

502.

- 70) Cooke, A.S.; Harris, M.M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 2365.
- 71) Hall, D.M.; Turner, E.E. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1242.
- 72) Kyba, E.P.; Gokel, G.W.; de Jong, F.; Koga, K.; Sousa, L.R.; Siegel, M.G.; Kaplan, L.; Y. Sogah, G.D.; Cram, D.J. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4173.
- 73) Pu, L. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405.
- 74) Noji, M.; Nakajima, M.; Koga, K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7983.
- 75) Tanaka, K.; Okada, T.; Toda, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1147.
- 76) Hu, Q.-S.; Vitharana, D.; Pu, L. *Tetrahedron: Asym.* **1995**, *6*, 2123.
- 77) Yamashita, J.; Numakura, T.; Kita, H.; Suzuki, T.; Oi, S.; Miyano, S.; Hashimoto, H. *J. Chromatogr.* **1987**, *403*, 275.
- 78) Maruoka, K.; Hoshino, Y.; Shirasaka, T.; Yamamoto, H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3967.
- 79) Maruoka, K.; Banno, H.; Yamamoto, H. *Tetrahedron: Asym.* **1991**, *2*, 647.
- 80) Chan, A.S.C.; Zhang, F.-Y.; Yip, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4080.
- 81) Miyashita, A.; Takaya, H.; Souchi, T.; Noyori, R. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245.
- 82) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
- 83) Weber, E.; Csöreg, I.; Stensland, B.; Czugler, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3297.
- 84) Fuji, K.; Furuta, T.; Otsubo, T.; Tanaka, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3001.
- 85) Hebbelynck, M.F.; Martin, R.H. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1952**, *61*, 635.
- 86) Hall, D.M.; Turner, E.E. *J. Chem. Soc.* **1951**, 3072.
- 87) Vowinkel, E.; Bartel, J. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1221.
- 88) Vondenhof, M.; Mattay, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2457.
- 89) Ot, S.; Matsuzaka, Y.; Yamashita, J.; Miyano, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 956.
- 90) Sogah, G.D.Y.; Cram, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3035.
- 91) Hamada, T.; Fukuda, T.; Imanishi, H.; Katsuki, T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 515.
- 92) Lingenfelter, D.S.; Helgeson, R.C.; Cram, D.J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 393.
- 93) Nakatani, K.; Dohno, C.; Saito, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6901.
- 94) Miyaoura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 95) Groves, J.T.; Viski, P. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628.
- 96) Andersen, M.W.; Hildebrandt, B.; Koster, G.; Hoffman, W. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1777.
- 97) Parakka, J.P.; Jeevarajan, J.A.; Jeevarajan, A.S.; Kispert, L.D.; Cava, M.P. *Adv. Mater.*

1996, 8, 54.

- 98) Crandall, E.W.; Harris, L. *Org. Prep. Proced.* **1969**, *1*, 147.
- 99) Doyle, T.J.; Haseltine, J. *J. Heterocyclic. Chem.* **1994**, *31*, 1417.
- 100) van Es, J.J.G.S.; Biemans, H.A.M.; Meijer, E.W. *Tetrahedron: Asym.* **1997**, *8*, 1825.
- 101) Wolfe, J.P.; Ahman, J.; Sadighi, J.P.; Singer, R.A.; Buchwald, S.L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367.
- 102) McOmie, J.F.W.; Watts, M.L.; West, D.E. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289.
- 103) Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
- 104) Cai, D.; Payack, J.F.; Bender, D.R.; Hughes, D.L.; Verhoeven, T.R.; Reider, P.J. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7180.
- 105) Vondenhof, M.; Mattay, J. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 985.
- 106) ter Halle, R.; Colasson, B.; Schultz, E.; Spagnol, M.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 643.
- 107) Kyba, E.P.; Helgeson, R.C.; Madan, K.; Gokel, G.W.; Tarnowski, T.L.; Moore, S.S.; Cram, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564.
- 108) Peacock, S.S.; Walba, D.M.; Gaeta, F.C.A.; Helgesson, R.C.; Cram, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2043.
- 109) Dale, J.; Kristiansen, P.O. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1471.
- 110) Cram, D.J.; Helgeson, R.C.; Peacock, S.C.; Kaplan, L.J.; Domeier, L.A.; Moreau, P.; Koga, K.; Mayer, J.M.; Chao, Y.; Siegel, M.G.; Hoffman, D.L.; Sogah, G.D.Y. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1930.
- 111) Combes, A. *C. R. Acad. Fr.* **1889**, *108*, 1252.
- 112) Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189.
- 113) Zhang, W.; Loebach, J.L.; Wilson, S.R.; Jacobsen, E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- 114) Jacobsen, E.N.; Deng, L.; Furukawa, Y.; Martinez, L.E. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4323.
- 115) Samsel, E.G.; Srinivasan, K.; Kochi, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606.
- 116) Jacobsen, E.N.; Zhang, W.; Güler, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703.
- 117) Canali, L.; Sherrington, D.C. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85.
- 118) Vankelecom, I.F.J.; Tas, D.; Parton, R.F.; Van de Vyver, V.; Jacobs, P.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1347.
- 119) Ogunwumi, S.B.; Bein, T. *Chem. Commun.* **1997**, 901.

- 120) Sabater, M.J.; Corma, A.; Domenech, A.; Fornés, V.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **1997**, 1285.
- 121) Vaillancourt, L. *Conception de tectons incorporant de multiples pyrimidinones et pyridones pouvant former de nouvelles structures supramoléculaires*, Thèse de Doctorat; Université de Montréal: Montréal, 1997.
- 122) Greene, T.W.; Wuts, P.G.M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd edition; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- 123) Dann, O.; Char, H.; Griebmeier, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1836.
- 124) Gonzalez, G.G.; Simard, M.; Wuest, J.D. Résultats non publiés.
- 125) Wulff, G.; Akelah, A. *Makromol. Chem.* **1979**, 179, 2647.
- 126) Larock, R.C. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3721.
- 127) Plattner, J.J.; Gless, R.D.; Rapoport, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8613.
- 128) Hutchins, R.O.; Taffer, I.M. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1360.
- 129) Bergbreiter, D.E.; Osburn, P.L.; Liu, Y.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9531.
- 130) Wintersteiner, O.; Moore, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1502.
- 131) Bose, A.K.; Lal, B. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 40, 3940.
- 132) Jones, L.A.; Sumner, C.E.; Franzus, Jr., B.; Huang, T.T.-S.; Snyder, E.I. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2821.
- 133) Li, Z.; Conser, K.R.; Jacobsen, E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5326.
- 134) Mongin, O.; Gossauer, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 6835.
- 135) Wagner, R.W.; Johnson, T.E.; Lindsey, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11166.
- 136) Andrá, V.K.; Hoppe, H.-R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 413, 97.
- 137) Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
- 138) Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition; Pergamon Press: New York, 1988.

Annexes

1) Données cristallines pour la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (19, acide formique – acétate d'éthyle)

Crystal Data

Empirical formula	$C_{56}H_{42}N_{24}$
Crystal habit, colour	plate, green
Crystal size	0.25 x 0.11 x 0.04 mm
Crystal system	triclinic
Space group	P1
	$a = 14.2227 (10) \text{ \AA}$ $\alpha = 69.766 (2)^\circ$
	$b = 17.0725 (12) \text{ \AA}$ $\beta = 82.303 (2)^\circ$
	$c = 20.2771 (13) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.499 (1)^\circ$
Volume	$4574.4 (5) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	1051.14
Density (calculated)	0.763 Mg / m^3
Absorption coefficient	0.050 mm^{-1}
F (000)	1092

Data Collection

Place	University of Minnesota
Diffractometer	Siemens SMART Platform CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	$173 (2) \text{ K}$
θ range for data collection	$1.08 \text{ to } 25.11^\circ$
Index range	$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 20, 0 \leq l \leq 24$
Reflections collected	22975
Independent reflections	14351 ($R_{\text{int}} = 0.0418$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.0816$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9190
Data / restraints / parameters	14531 / 0 / 716
R indices ($I > 2\sigma(I) = 3534$)	$R1 = 0.0877, wR2 = 0.1988$
R indices (all data)	$R1 = 0.2010, wR2 = 0.2227$
Goodness-of-fit on F^2	0.725
Largest diff. Peak and hole	$0.241 \text{ and } -0.372 \text{ e\AA}^{-3}$

2) Données cristallines pour la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (24, DMSO - isopropanol)

Crystal Data

Empirical formula	C ₃₆ H ₄₆ N ₁₂ O ₄ S ₄
Crystal habit, colour	plate, salmon
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.05 mm
Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$
	$a = 11.613 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.734 (3)^\circ$
	$b = 12.186 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 73.523 (3)^\circ$
	$c = 18.258 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 80.088 (3)^\circ$
Volume	2417.8 (8) \AA^3
Z	2
Formula weight	839.09
Density (calculated)	1.153 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.243 mm ⁻¹
F (000)	884

Data Collection

Place	University of Minnesota
Diffractometer	Siemens SMART Platform CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	173 (2) K
θ range for data collection	1.17 to 25.09°
Index range	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 21$
Reflections collected	17096
Independent reflections	8301 ($R_{\text{int}} = 0.0436$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.34$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.000 and 0.410
Data / restraints / parameters	8296 / 101 / 512
R indices ($I > 2\sigma(I) = 3917$)	$R1 = 0.1643, wR2 = 0.4348$
R indices (all data)	$R1 = 0.2308, wR2 = 0.4915$
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Largest diff. Peak and hole	1.736 and -0.916 e\AA^{-3}

3) Données cristallines pour le complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (25, DMF - THF)

Crystal Data

Empirical formula	C ₆₈ H ₆₈ N ₂₈ O ₄ Zn
Crystal habit, colour	irregular block, purple
Crystal size	0.45 x 0.38 x 0.22 mm
Crystal system	monoclinic
Space group	C2 / m
	$a = 16.2925 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 37.1781 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 128.568 (1)^\circ$
	$c = 11.7622 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	5570.5 (2) \AA^3
Z	2
Formula weight	1406.87
Density (calculated)	0.839 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.264 mm ⁻¹
F (000)	1468

Data Collection

Place	University of Minnesota
Diffractometer	Siemens SMART Platform CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	148 (2) K
θ range for data collection	1.10 to 25.02°
Index range	$-19 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 44, 0 \leq l \leq 13$
Reflections collected	13504
Independent reflections	4846 ($R_{\text{int}} = 0.0642$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.142$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.562
Data / restraints / parameters	4845 / 168 / 232
R indices ($I > 2\sigma(I) = 2723$)	$R1 = 0.0818, wR2 = 0.2099$
R indices (all data)	$R1 = 0.1137, wR2 = 0.2273$
Goodness-of-fit on F^2	0.914
Largest diff. Peak and hole	1.359 and -0.475 e\AA^{-3}

4) Données cristallines pour le complexe de zinc de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (25, NMF - THF)

Crystal Data

Empirical formula	$C_{40}H_{50}N_{12}O_3Zn_{0.50}$
Crystal habit, colour	plate, purple
Crystal size	0.50 x 0.25 x 0.08 mm
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
	$a = 11.3429 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.101 (1)^\circ$
	$b = 13.2369 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 88.470 (1)^\circ$
	$c = 16.6284 (4) \text{ \AA}$ $\gamma = 79.479 (1)^\circ$
Volume	$2410.3 (1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	779.61
Density (calculated)	1.074 Mg / m^3
Absorption coefficient	0.311 mm^{-1}
F (000)	826

Data Collection

Place	University of Minnesota
Diffractometer	Siemens SMART Platform CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	$173 (2) \text{ K}$
θ range for data collection	$1.25 \text{ to } 25.09^\circ$
Index range	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 19$
Reflections collected	11531
Independent reflections	7346 ($R_{\text{int}} = 0.0504$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.1488$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.000 and 0.480
Data / restraints / parameters	7343 / 392 / 502
R indices ($I > 2\sigma(I) = 3975$)	$R1 = 0.0990, wR2 = 0.2374$
R indices (all data)	$R1 = 0.1476, wR2 = 0.2643$
Goodness-of-fit on F^2	0.950
Largest diff. Peak and hole	$1.152 \text{ and } -1.370 \text{ e\AA}^{-3}$

5) Données cristallines pour le complexe de nickel de la 5,10,15,20-tétrakis[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (61, DMF - méthanol)

Crystal Data

Empirical formula	$C_{78}H_{98}N_{30}NiO_{10}$
Crystal habit, colour	plate, red
Crystal size	0.50 x 0.48 x 0.03 mm
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/m$
	$a = 16.3695 (16) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 27.596 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 117.470 (3)^\circ$
	$c = 11.2350 (11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4503.0 (8) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	1674.574
Density (calculated)	1.2350 Mg / m^3
Absorption coefficient	0.286 mm^{-1}
F (000)	1768.0

Data Collection

Place	McMaster University
Diffractometer	Siemens SMART/P4 CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	293 (2) K
θ range for data collection	1.48 to 26.41°
Index range	$-15 \leq h \leq 20$, $-34 \leq k \leq 34$, $-14 \leq l \leq 5$
Reflections collected	15349
Independent reflections	4697 ($R_{\text{int}} = 0.1006$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.1066$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.00 and 0.80
Data / restraints / parameters	4697 / 864 / 523
R indices ($I > 2\sigma(I) = 2418$)	$R1 = 0.0834$, $wR2 = 0.1756$
R indices (all data)	$R1 = 0.1735$, $wR2 = 0.2154$
Goodness-of-fit on F^2	1.037
Largest diff. Peak and hole	0.393 and -0.240 e\AA^{-3}

6) Données cristallines pour le μ -oxo dimère de fer de la 5,10,15,20-tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]-21H,23H-porphyrine (68, DMSO – benzène)

Crystal Data

Empirical formula	$C_{122}H_{110}Fe_2N_{48}O_6S_5$
Crystal habit, colour	plate, red-brown
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.03 mm
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
	$a = 21.2028 (6) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.6260 (10)^\circ$
	$b = 22.1928 (6) \text{ \AA}$ $\beta = 93.1580 (10)^\circ$
	$c = 26.2242 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 95.4930 (10)^\circ$
Volume	$11194.3 (6) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	2616.58
Density (calculated)	0.776 Mg / m^3
Absorption coefficient	0.219 mm^{-1}
F (000)	2716

Data Collection

Place	University of Minnesota
Diffractometer	Siemens SMART Platform CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	$173 (2) \text{ K}$
θ range for data collection	$0.85 \text{ to } 25.12^\circ$
Index range	$-25 \leq h \leq 25, -26 \leq k \leq 24, 0 \leq l \leq 31$
Reflections collected	71255
Independent reflections	39186 ($R_{\text{int}} = 0.0462$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.1471$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.000 and 0.682
Data / restraints / parameters	39186 / 2303 / 743
R indices ($I > 2\sigma(I) = 13871$)	$R1 = 0.1377, wR2 = 0.2981$
R indices (all data)	$R1 = 0.2270, wR2 = 0.3450$
Goodness-of-fit on F^2	0.983
Largest diff. Peak and hole	1.260 and -0.825 e\AA^{-3}

7) **Données cristallines pour le 2,2'-bis(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy-1,1'-binaphthalène (122, DMSO – benzène)**

Crystal Data

Empirical formula	C ₄₆ H ₅₆ N ₁₀ O ₆ S ₄
Crystal habit, colour	plate, colourless
Crystal size	0.89 x 0.56 x 0.26 mm
Crystal system	monoclinic
Space group	C2 / c
	$a = 14.234 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.813 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 93.72 (3)^\circ$
	$c = 28.043 (13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	5104 (3) \AA^3
Z	4
Formula weight	973.248
Density (calculated)	1.2666 Mg / m ³
Absorption coefficient	2.164 mm ⁻¹
F (000)	2056.0

Data Collection

Place	Université de Montréal
Diffractometer	Nonius CAD-4
Wavelength	1.54056 \AA
Temperature	220 (2) K
θ range for data collection	3.16 to 69.93°
Index range	$-17 \leq h \leq 17, -15 \leq k \leq 15, -34 \leq l \leq 34$
Reflections collected	39869
Independent reflections	4843 ($R_{\text{int}} = 0.159$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = 0.1207$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.61 and 0.30
Data / restraints / parameters	4843 / 464 / 407
R indices ($I > 2\sigma(I) = 2413$)	$R1 = 0.0736, wR2 = 0.2022$
R indices (all data)	$R1 = 0.1227, wR2 = 0.2187$
Goodness-of-fit on F ²	0.936
Largest diff. Peak and hole	0.246 and -0.300 e\AA^{-3}

8) Données cristallines pour le 2,2'-bis(benzyloxy)-6,6'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-1,1'-binaphtalène (135, DMSO – *tert*-butanol)

Crystal Data

Empirical formula	C ₇₅ H ₅₀ N ₁₀ O ₂
Crystal habit, colour	plate, colourless
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm
Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$
	$a = 14.022 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.508 (5)^\circ$
	$b = 16.989 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 112.424 (5)^\circ$
	$c = 17.783 (5) \text{ \AA}$ $\gamma = 110.864 (5)^\circ$
Volume	3562.5 (16) \AA^3
Z	2
Formula weight	1123.250
Density (calculated)	1.0471 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹
F (000)	1172.0

Data Collection

Place	Conseil National de Recherche
Diffractometer	Siemens SMART CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	293 (2) K
θ range for data collection	1.61 to 20.00°
Index range	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	19474
Independent reflections	6651 ($R_{\text{int}} = 0.0962$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where P = $(F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, A = ?, and B = 0.0
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	-
Data / restraints / parameters	6651 / 433 / 458
R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.1352, wR2 = 0.3726
R indices (all data)	R1 = 0.2336, wR2 = 0.4019
Goodness-of-fit on F ²	0.955
Largest diff. Peak and hole	0.355 and -0.294 e\AA^{-3}

9) Données cristallines pour le 6,6'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène (171, DMSO – benzène)

Crystal Data

Empirical formula	$C_{50}H_{38}N_{10}P_2$
Crystal habit, colour	plate, colourless
Crystal size	1.40 x 0.20 x 0.02 mm
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
	$a = 21.0514 (5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.3913 (14) \text{ \AA}$ $\beta = 100.498 (6)^\circ$
	$c = 54.131 (4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$13883.9 (19) \text{ \AA}^3$
Z	8
Formula weight	840.844
Density (calculated)	0.8045 Mg / m^3
Absorption coefficient	0.093 mm^{-1}
F (000)	3504.0

Data Collection

Place	McMaster University
Diffractometer	Siemens SMART/P4 CCD
Wavelength	0.71073 \AA
Temperature	293 (2) K
θ range for data collection	$1.12 \text{ to } 23.49^\circ$
Index range	$-23 \leq h \leq 23, -13 \leq k \leq 13, -59 \leq l \leq 60$
Reflections collected	96385
Independent reflections	18852 ($R_{\text{int}} = 0.7562$)

Solution and Refinement

System used	SHELXTL-V5.0
Solution	Direct methods
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (AP)^2 + (BP)]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $A = ?$, and $B = 0.0$
Absorption correction	SADABS (Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6910
Data / restraints / parameters	18852 / 0 / 498
R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.3449, wR2 = 0.6244$
R indices (all data)	$R1 = 0.5611, wR2 = 0.6986$
Goodness-of-fit on F^2	1.541
Largest diff. Peak and hole	1.885 and -0.815 e\AA^{-3}