

Comparaison du Comportement d'un [2]Rotaxane et d'un Dimère de [2]Rotaxane en Oscillation Continue



Camille Romuald, Caroline Clavel, Karine Fournel-Marotte et Frédéric Coutrot

Supramolecular Machines and ARchitectures Team Institut des Biomolécules Max Mousseron, (IBMM) UMR 5247 CNRS-Universités Montpellier 2 et 1 Bâtiment de Recherche Max Mousseron, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier cedex 5, France

frederic.coutrot@univ-montp2.fr - http://www.glycorotaxane.fr



Introduction

Nous proposons la comparaison de deux machines moléculaires à trois stations, de type [2]rotaxane 3/4, qui peuvent adopter soit un état stable, soit un état oscillant. Ces deux structures monomérique et dimérique analogues comportent trois sites d'interactions (stations moléculaires ammonium, triazolium et pyridinium amide) d'affinités différentes pour le macrocycle de type dibenzo-24couronne-8 (DB24C8). A l'état protoné, le macrocycle est stabilisé autour de la station ammonium quelle que soit l'espèce entrelacée. En revanche, après déprotonation ou déprotonation-carbamoylation respectivement du rotaxane, un nouvel état, dans lequel le macrocycle oscille de manière continue entre les motifs triazolium et pyridinium amide, est obtenu à température ambiante. Une étude RMN à température ambiante et à basse température de ces deux machines moléculaires inédites nous a permis d'étudier en détail l'état oscillant observé et notamment de déterminer les constantes cinétiques et thermodynamiques de l'équilibre entre les isomères de translation.



Localisation du macrocycle par RMN¹H dans l'acétonitrile à température ambiante



1) HCI 2) NH_4PF_6 , H_2O / CH_2Cl_2

Localisation des macrocycles par RMN¹H dans l'acétonitrile à température ambiante



Figure 4. Spectres RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN, 298 K): a) du monomère 3u; b) du dimère de rotaxane 3; c) du dimère de rotaxane 4; d) du monomère 4u.

Etude RMN¹H de l'état d'oscillation continue observé dans le muscle moléculaire 4

4a/4b : 32/68).

Etude RMN¹H de l'état d'oscillation continue observé dans le rotaxane 2



Données thermodynamiques

La proportion des 2 isomères de translation 2a et 2b, en échange rapide par rapport au temps de mesure de la RMN, a été calculée à différentes températures dans le dichlorométhane, et permet d'atteindre les données thermodynamiques du système grâce à l'équation de van't Hoff (figure 2). L'isomère 2a possédant le macrocycle autour de la station pyridinium amide est favorisé à basse température.



Figure 2. RMN ¹H basse température - Proportions des isomères de translation 2a/2b - Données thermodynamiques.

Données cinétiques



Données thermodynamiques

Comme pour les [2]rotaxanes précédemment étudiés, la proportion des 2 isomères de translation a été calculée à différentes températures dans le dichlorométhane (figure 5). De manière similaire, l'abaissement de la température favorise l'isomère 4a dans lequel le macrocycle est localisé autour de la station pyridinium amide. Il est intéressant de noter ici que la valeur de l'enthalpie libre (ΔG) de l'équilibre de translation est deux fois supérieure pour les dimères de rotaxanes que pour les rotaxanes monomères.



Figure 5. RMN ¹H basse température - Proportions des isomères de translation **4a**/**4b** - Données thermodynamiques.

Effets de solvant à température ambiante

Contrairement aux [2]rotaxanes monomères dans lesquels la nature du solvant n'influe pas sur l'équilibre de translation à l'état d'oscillation continue, les rotaxanes dimères sont, quant à eux, extrêmement sensibles au pouvoir dissociant du solvant. Une étude RMN du rotaxane 4 à température ambiante dans différents solvants a été réalisée. Il apparaît que plus le pouvoir dissociant du solvant est marqué, plus l'isomère **4b** dans lequel le macrocycle est autour de la station triazolium est favorisé. (figure 6)



L'équilibre entre les 2 isomères de translation étant plus rapide que le temps de mesure de la RMN, l'élargissement des signaux des hydrogènes en interaction avec le macrocycle (figure 3) a été utilisé pour calculer les constantes cinétiques k, ce qui nous a permis ensuite d'obtenir les enthalpies d'activation.



Conclusion et perspectives



Figure 6. Proportion des deux isomères de translation 4a et 4b du dimère de rotaxane 4 en fonction du solvant.

Ceci s'explique par la nature doublement entrelacée de la structure du dimère. Dans l'isomère 4a, où les macrocycles sont autour des stations pyridiniums amides, le dimère de rotaxane est dans un état contracté dans lequel les motifs triazoliums sont proches l'un de l'autre. Dans cet état coconformationnel, on peut supposer que la répulsion des charges positives devient un facteur prépondérant dans les solvants fortement dissociant alors que cet effet de répulsion est amoindri dans les solvants peu dissociant, favorisant alors la localisation des macrocycle autour des stations pyridiniums amides de meilleures affinités.

Le passage d'un état stable (macrocycle exclusivement localisé autour de l'ammonium) à un état d'oscillation continue (macrocycle se déplaçant entre les stations pyridinium amide et triazolium) peut être contrôlé par stimulus chimique. A l'état coconformationnel oscillant, les constantes thermodynamiques et cinétiques (Figure 7) indiquent que pour le pyridinium amide que pour le triazolium. Cette oscillation du macrocycle peut être contrôlée de manière très précise par variation de la température dans tous les cas et également par variation du solvant dans le cas unique des dimères.

[1] Eric Busseron, Camille Romuald, Frédéric Coutrot, Chem. Eur. J. 2010, 16, 10062-10073; [2] Camille Romuald, Eric Busseron, Frédéric Coutrot, J. Org. Chem. 2010, 75, 6516-6531.