

Beste de savoir

Tectonique Moléculaire

21 décembre 2018

Table des matières

1.	Introduction	1
2.	Introduction generale	2
2.1.	Définition	2
2.2.	L'idée développée autour des tectons	2
2.3.	Formons un tecton	4
3.	Stratégie de synthèses	6
3.1.	Précurseur chloré	6
3.2.	Couplage	7
3.3.	Isomères	8
3.4.	Perdons le chlore	8
3.5.	Complexation	9
4.	Résultat et discussion	9
4.1.	Analyse et purification	9
4.2.	Conclusion	9
5.	Partie Expérimentale	9
6.	Conclusion	10

1. Introduction

A travers l'intégralité de ce billet, différents travaux de recherche seront retracés. Cela s'effectuera autour des tectons, des édifices moléculaires qui allient différents types de liaisons :

- Liaisons de coordination
- Liaisons hydrogènes

Dans l'étude présentée ici, les tectons réalisés sont intelligemment inspirés de la chimie du vivant et des nucléobases canoniques.

i

Note :

Ce billet n'est pas forcément fait pour les néophytes, mais certaines parties seront plus pédagogiques que d'autres.

2. Introduction generale

2.1. Définition

Parce qu'il faut bien partir de quelque part, histoire de ne pas vous perdre. Cette introduction est là pour introduire certains concepts et c'est normalement la partie la plus digeste pour le lecteur. Alors reprenons la définition que l'on peut dégager des écrits du professeur Hosseini¹ :

Un cristal est un édifice moléculaire tridimensionnel où les constituants sont proches les uns des autres. En considérant ce dernier comme un édifice supramoléculaire, avec des interactions entre chaque molécules il est possible d'imaginer des réseaux à l'architecture basé sur des motifs reconnaissables. Cette stratégie introduit la notion de tectonique moléculaire.

Ré-adapté des propos de M. W. Hosseini, Acc. Chem. Res., 2005, 38, 313-323

En clair, l'idée est de faire des molécules qui vont s'auto-agencer et former ainsi un réseau dont les caractéristiques macroscopiques dépendrait des propriétés microscopiques. Alors, si la méthode de conception est générique l'extrapolation permettrait d'obtenir un tas de caractéristiques pour un matériaux via plusieurs type de ligand.

2.2. L'idée développée autour des tectons

2.2.1. Il nous faut un complexe

Le mieux pour comprendre ce genre de concept, c'est de le voir. La définition ça pique les yeux à qui ça ne parle pas. Alors je vais utiliser à travers l'introduction des schémas dans le but de vous faire comprendre les interactions. Vous avez entendu le mot "complexe" plus haut, ce n'est pas, comme on pourrait le croire vue son nom : si difficile à comprendre.

La preuve en est :

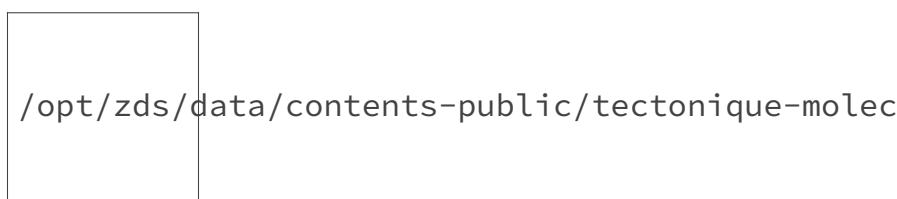


FIGURE 2. – Agencement d'un ligand autour d'un métal.

Faisons simple aussi pour la notion de "ligand" : c'est n'importe quel type de molécule capable de se lier à un métal.²

Montrons les choses tel qu'elles sont, un complexe c'est donc souvent une molécule organique³ lié à un métal. Ici la molécule organique est une pyridine, et le métal est noté M .

1. Molecular Tectonics : From Simple Tectons to Complex Molecular Networks, M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 313-323

2. Bien sûre cela manque de précision, il faudrait préciser qu'il existe des ligands en biochimie qui n'ont pas le même type d'interaction avec les substrats que les ligands dont je parle avec les métaux.

3. Bah oui, "souvent". Car le monoxyde de carbone ou le cyanure ne sont pas des molécules organiques.

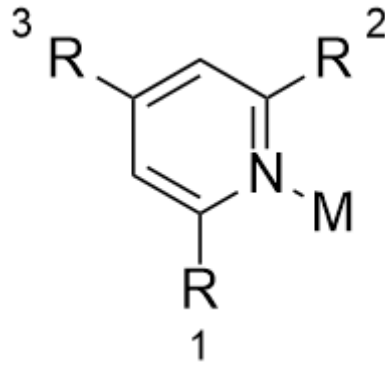


FIGURE 2. – Complexe à base de pyridine

2.2.2. Nucléobases

Les nucléobases (ou bases azotées), vous les connaissez sûrement, ce sont les 4 unités de notation de l'information dans l'ADN. C'est notre 0 et 1 de l'information biologique, vous les reconnaitrais à leurs noms : Adénine, Guanine, Cytosine, Thymine.

Les expériences menées s'articulent autour de la guanine et hypothétiquement à son complémentaire **Guanine - Cytosine**. Ces paires de nucléobases sont essentielles à la conception de tecton, l'intérêt de prendre des nucléobase réside dans leur capacités à faire ces agencement. Les assemblages par paires ressemblent à ceci :

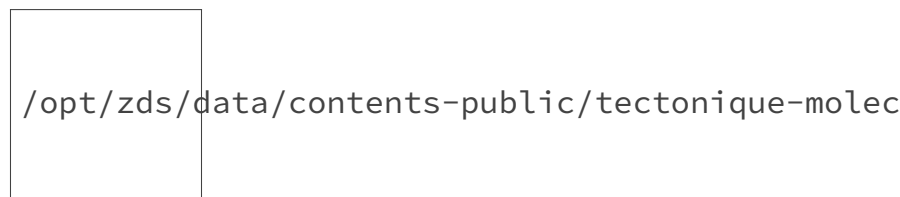
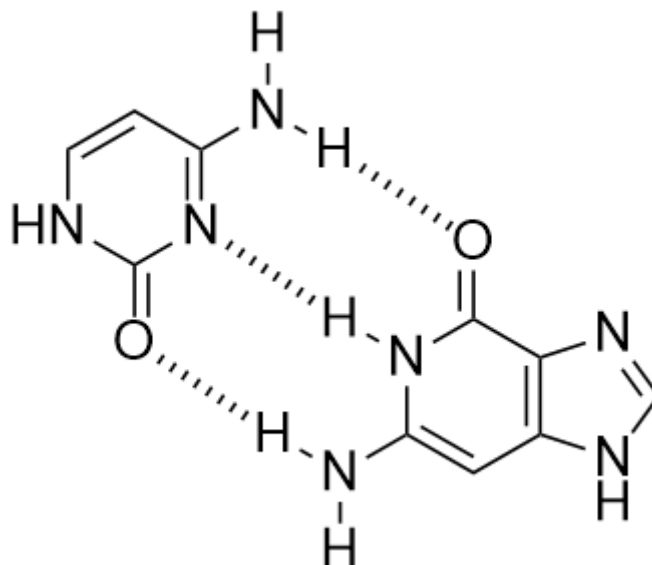


FIGURE 2. – Deux nucléobases qui se lient par interactions intermoléculaire faibles.

Dans notre cas, les nucléobases **Guanine - Cytosine** s'organisent ainsi :



2. Introduction generale

FIGURE 2. – Liaisons hydrogène visibles entre la cytosine (gauche) et la guanine (droite).

2.3. Formons un tecton

Pour former un tecton, il faut allier les deux types de combinaisons que l'on vient de voir. Il faut fabriquer des ligands spéciaux, qui vont être capable de créer des :

- Liaisons hydrogènes (ici nucléobases)
- Liaisons de coordination (ici avec un métal)



FIGURE 2. – Exemple de ligand spécial.

Ce nouveau type de ligand assurera une bonne cohésion de l'édifice. Et permettra d'accueillir un atome métallique et le ligand complémentaire (qui contiendrait la nucléobase antagoniste).

Il suffisait donc de créer des molécules comportant une nucléobase et une portion qui serve de ligand. J'ai personnellement synthétisé les molécules suivantes, qui se bases sur la guanine :

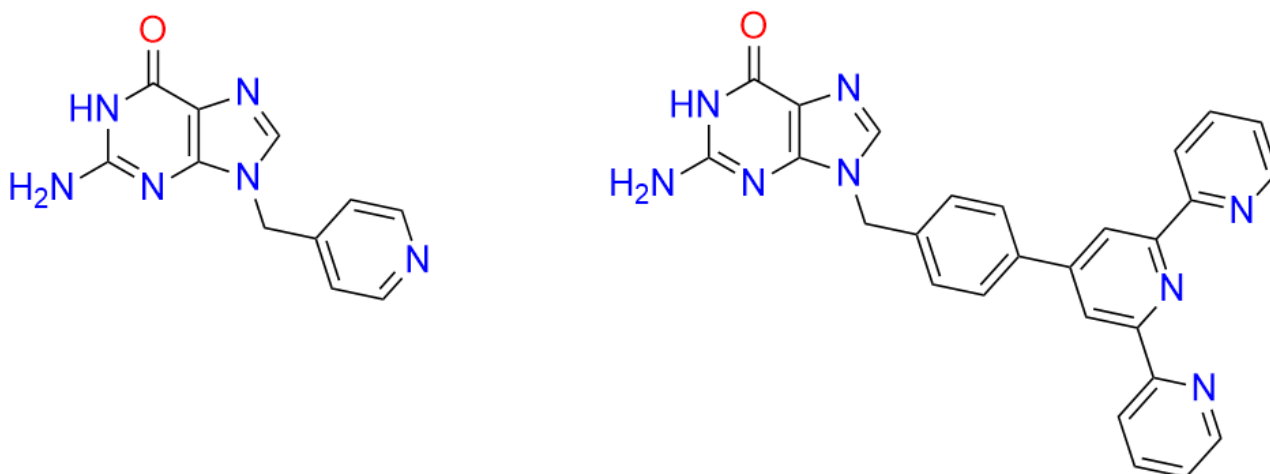


FIGURE 2. – A gauche une pyridine, à droite une terpyridine.

Si l'on souhaite former un premier fragment de tecton, il nous faut un motif que l'on puisse associer et repeter. C'est ce type de motif qu'il nous faut (que l'on obtient par complexation) :

2. Introduction generale

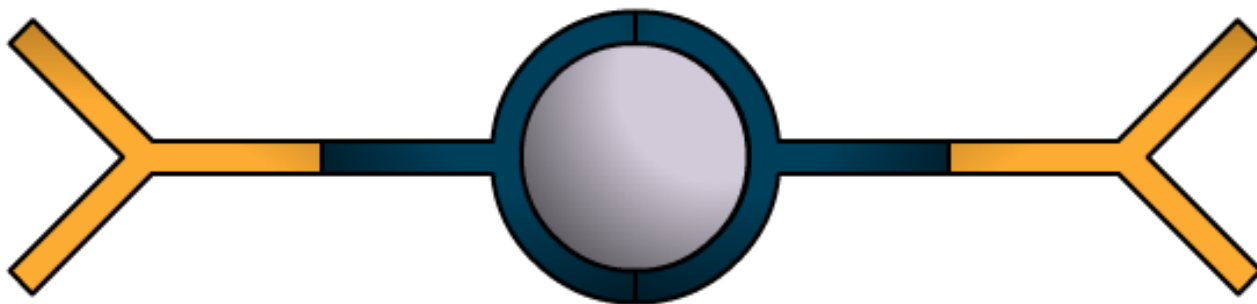


FIGURE 2. – Tecton avec un atome de métal au centre

Imaginons que le métal soit de l'argent, et nous aurions cette molécule ci, qui a aussi été synthétisée :

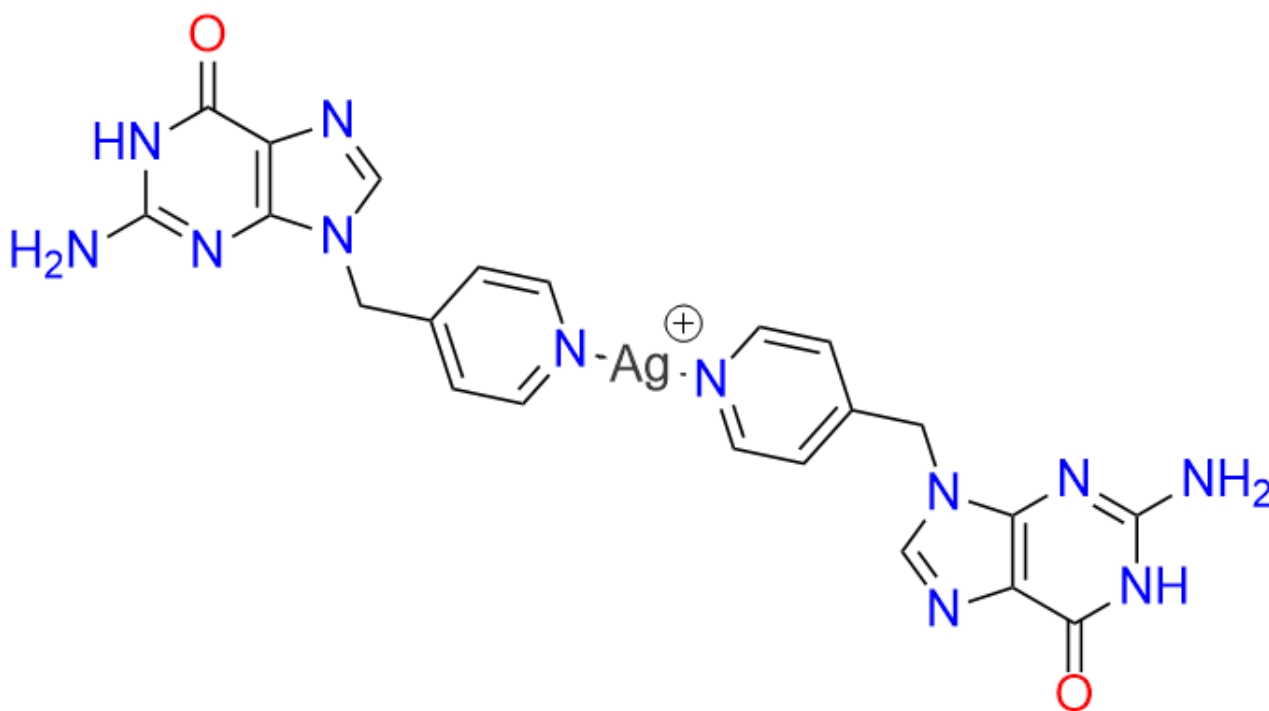


FIGURE 2. – Complexe d'argent en vue de former des tectons.

La perfection ce serait d'avoir la même chose avec de la cytosine pour pouvoir les assembler. Malheureusement mes collègues qui travail sur la cytosine galèrent bien plus... Mais l'idée c'était :

3. Stratégie de synthèses

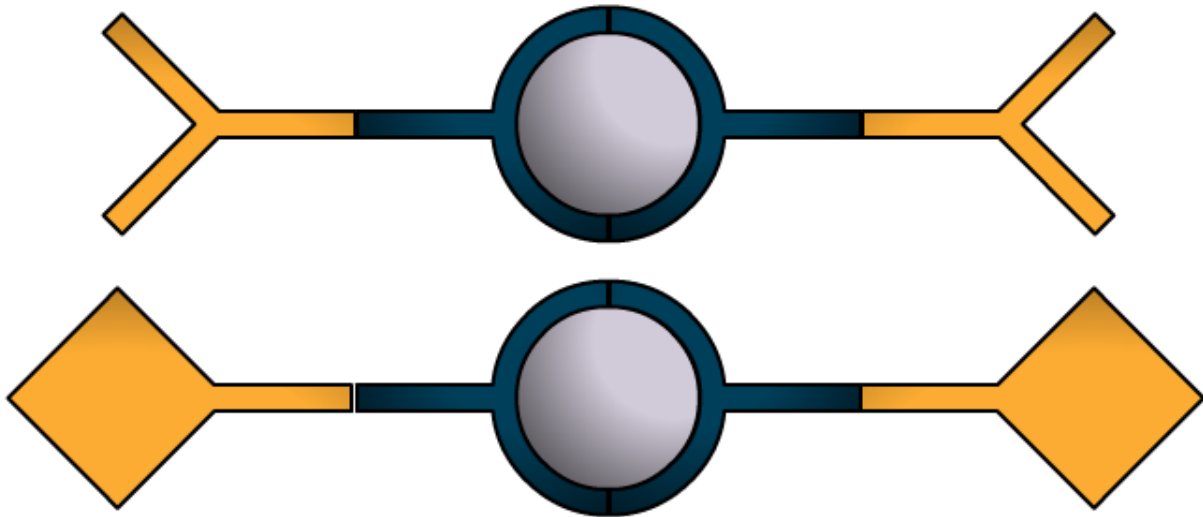


FIGURE 2. – Collection de deux complexes complémentaire

Une fois les deux complexes rencontrés, on imagine former cette structure aisément, à l'instar d'une frise, un motif répété :

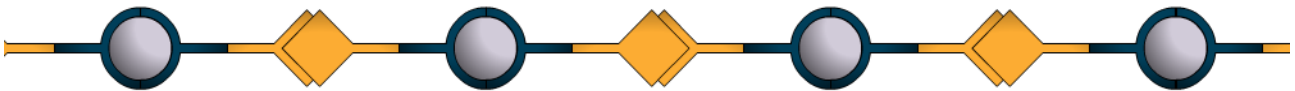


FIGURE 2. – Notre premier tecton !

3. Stratégie de synthèses

3.1. Précurseur chloré

Souvent lorsque l'on manipule les molécules du vivant, on est obligés de s'embêter pour solubiliser les molécules. Comme les sucres, les acides aminés, les nucléobases sont des composés très peu soluble. Et heureusement .

Les êtres vivants ce sont formé parce qu'ils étaient tangible et à peu près compact. Ces molécules essentielles au vivant (protéine, ADN etc.) devaient être présent sous forme d'agrégat et rien d'autre pour être exploitable.

Donc il a fallu travailler avec un substitue de la guanine voyez vous-même :

3. Stratégie de synthèses

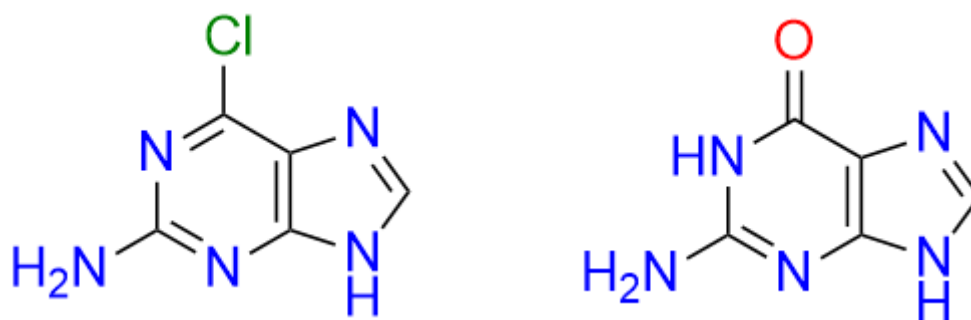


FIGURE 3. – Chloropurine VS Guanine

La molécule avec laquelle nous avons travaillé était une chloro-purine (à gauche ici). Normalement, le chlore devait permettre une meilleure solubilité dans les solvants organiques. Pour ainsi nous permettre de faire nos réactions dans des solvants différents de l'eau.

Bien que le chlore ait sûrement joué un rôle sur la solubilité du composé. C'était une vraie galère... Toutes les solutions préparées étaient en réalité des suspensions² inhomogènes⁴.

nous avons donc suivi ce chemin de synthèse :

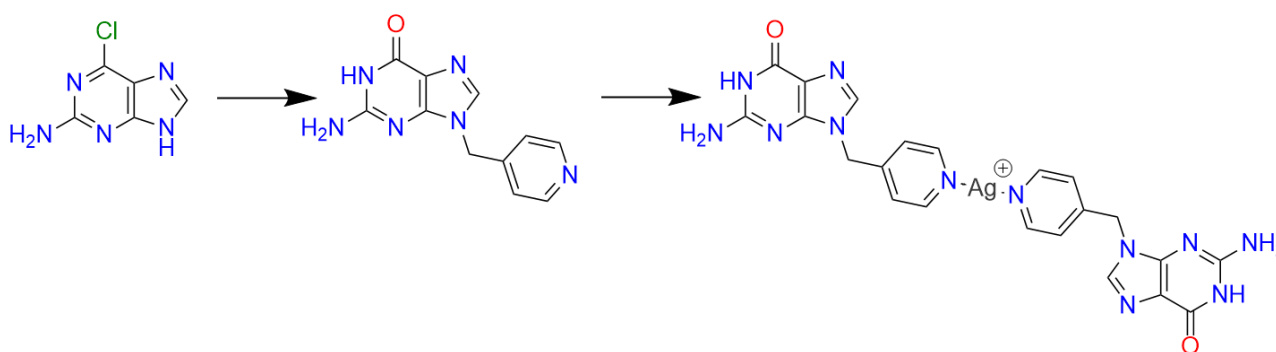


FIGURE 3. – Chloropurine - Ligand adapté - complexe

3.2. Couplage

La première idée est de faire une réaction de substitution assez simplifiée :

2. Une solution contenant des solides qui stagne à tout les niveaux de la solution.
4. Oui bon ok, c'est redondant.

3. Stratégie de synthèses

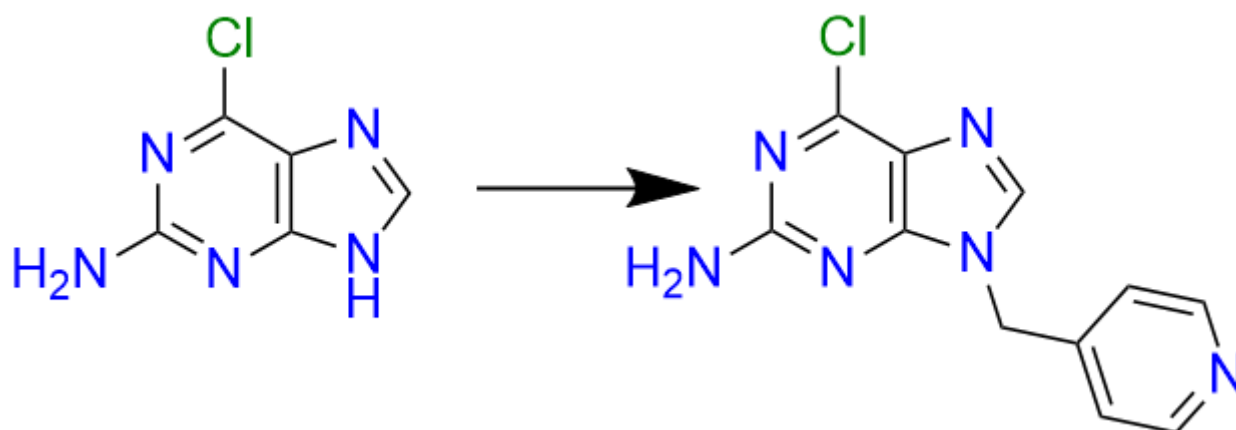


FIGURE 3. – Couplage d'un methyl-pyridine sur la base azotée

3.3. Isomères

Bien sur il a été difficile (voire impossible) de ne pas faire cette molécule là (N^7 vs N^9) :

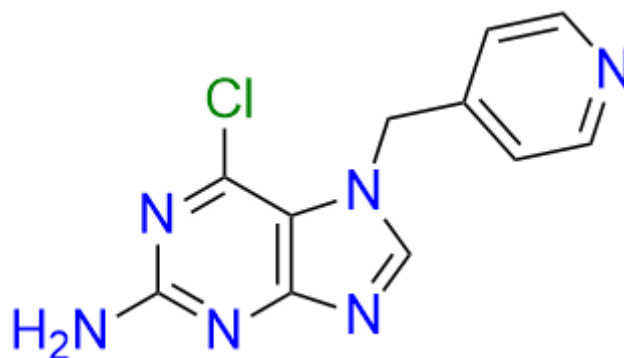


FIGURE 3. – isomère

3.4. Perdons le chlore

Comme ça on pourrait croire à une réaction très compliqué... Mais pour ceux qui comprennent l'équilibre céto-énolique ça peut être plus rapide .

4. Résultat et discussion

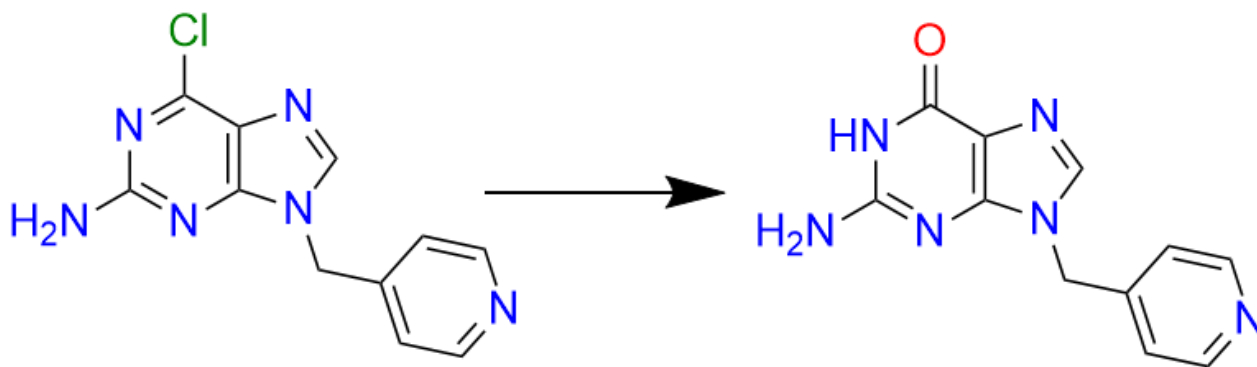


FIGURE 3. – Hydrolyse? Oxydation? S_NAr?

3.5. Complexation

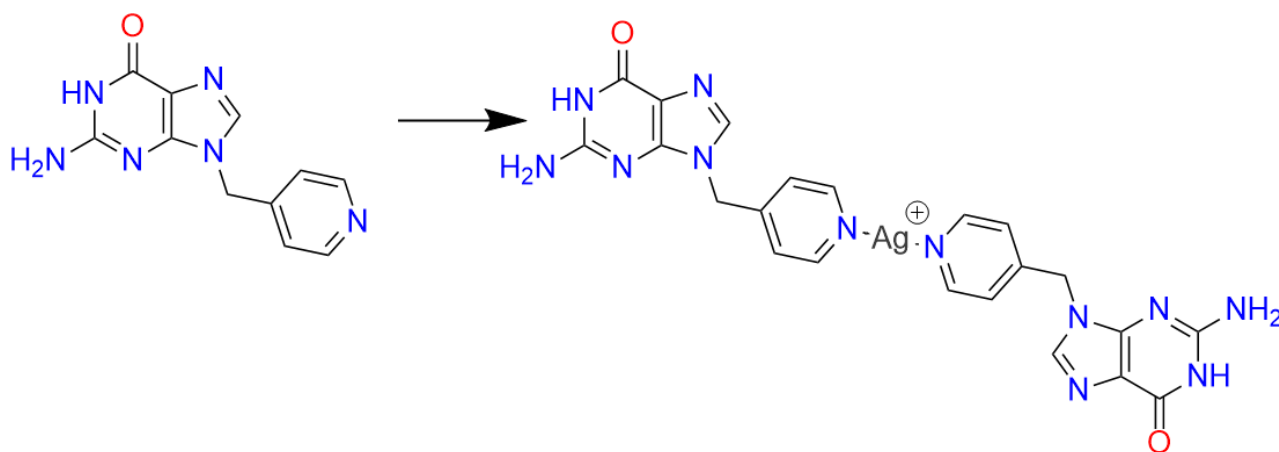


FIGURE 3. – Réaction de complexation avec l'argent (I)

4. Résultat et discussion

4.1. Analyse et purification

4.2. Conclusion

5. Partie Expérimentale

6. Conclusion

Conclusions : La tectonique c'est pas si démodé.

i

Note :

Le contenu de ce billet est le résultat d'expérience qui n'ont pas encore été publiés. N'étant tenu à aucune obligation de confidentialité ou discrétion. Je décide de poster l'intégralité de mon travail ici, à titre exceptionnel. Le billet sera re-édité régulièrement pour y apporter des détails si besoin.