

Photopolymérisation in cristallo de cyclopropanes donneurs-accepteurs : quand tout se met en place !

Michel GIORGI (Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, FSCM, Marseille)
Kévin MASSON (Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, ISM2, Marseille)
Sara CHENTOUF (Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, FSCM, Marseille)
Laurent COMMEIRAS (Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, ISM2, Marseille)
Paola NAVA (Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, ISM2, Marseille)
Gaëlle CHOURAQUI (Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, ISM2, Marseille)

Abstract

La réactivité dans les cristaux est un outil puissant de caractérisation lorsque les phénomènes chimiques peuvent être initiés in situ. Il devient alors possible d'accéder, sur le même échantillon, aux étapes initiales et finales du processus, et parfois même aux intermédiaires réactionnels. D'autre part, des réactions spécifiques qui sont inaccessibles par la synthèse conventionnelle en solution peuvent être réalisées à l'état solide, où même orientées vers la formation de produits différents de ceux obtenus en solution. Pour les phases organiques/inorganiques denses, la réactivité la plus fréquemment observée est la polymérisation topochimique, facilitée par l'empilement des précurseurs et l'orientation appropriée des sites de réaction.

Dans cette étude, nous présentons l'analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal (DRXm) d'une série de Cyclopropanes Donneurs-Accepteurs (CDAs) et leur transformation de cristal à cristal, révélant une réactivité différente de celle obtenue en solution. Pour l'un des composés étudiés, nous avons également caractérisé par DRXm une photopolymérisation sélective inattendue et très rare d'un seul des deux conformères co-cristallisés. La comparaison des structures cristallines de différents dérivés de la famille des CDAs, étayée par des calculs de dynamique moléculaire, nous a permis de montrer que plusieurs conditions doivent être réunies pour permettre ces réactions :

- le positionnement nécessaire, mais pas suffisant, des précurseurs de la réaction
- des associations moléculaires spécifiques qui influencent la formation d'un édifice cristallin propice
- la plasticité du cristal

Enfin, l'analyse des structures cristallines à différentes étapes du processus de polymérisation pour l'un de nos CDAs nous a permis d'observer pour la première fois la dynamique de l'effet push-pull dans la réaction d'ouverture des cyclopropanes.