

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 février 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/011865 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C07D 487/22, B01D 53/86 // (C07D 487/22,
257:00, 209:00, 209:00, 209:00, 209:00)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/02591

(22) Date de dépôt international : 19 juillet 2002 (19.07.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/10317 1 août 2001 (01.08.2001) FR

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; Georges Claude, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 7 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **JEROME, François** [FR/FR]; 8, boulevard Rembrandt, F-21000 Dijon (FR). **DUBOIS, Géraud** [FR/FR]; Bâtiment 3A

- Résidence Chevreul, Avenue des Grandes Bergeries, F-21000 Dijon (FR). **BRANDES, Stéphane** [FR/FR]; 22, rue Bégnigne Frémyot, F-21100 Dijon (FR). **CANARD, Gabriel** [FR/FR]; 11, rue Lammonoye, F-21000 Dijon (FR). **BARBE, Jean-Michel** [FR/FR]; 29, rue d'Avau, F-21490 Bretigny (FR). **GUILARD, Roger** [FR/FR]; 48, rue du Cottage, F-21121 Dijon (FR). **ROUX-FOUILLET, Bruno** [FR/FR]; 10, place du Théâtre, F-21000 Dijon (FR). **LEDON, Henry** [FR/FR]; 1 bis, rue de l'Assemblée-Nationale, F-78000 Versailles (FR).

(74) **Mandataires** : **CONAN, Philippe** etc.; L'Air Liquide SA, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) **États désignés (national)** : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title**: NOVEL MATERIALS FOR SELECTIVE TRAPPING OF CARBON MONOXIDE

(54) **Titre** : NOUVEAUX MATERIAUX POUR LE PIEGEAGE SELECTIF DU MONOXYDE DE CARBONE

(57) **Abstract**: The invention concerns compounds of formula (I), wherein: R₁, R₂, R₃ and R₄ represent a hydrogen atom, an alkyl radical comprising 1 to 4 carbon atoms, a phenyl radical optionally substituted by one or several groups selected among vinyl, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy radicals, alkyl or alkyloxy radicals comprising 1 to 4 carbon atoms optionally substituted by one or several bromo, chloro, fluoro or iodo groups; R₅, R₆, R₇ and R₈ represent a hydrogen atom or an alkyl radical comprising 1 to 4 carbon atoms; R_a, R_b, and R_c represent a hydrogen atom, a phenyl radical optionally substituted by one or several groups selected among the vinyl, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy radicals, alkyl or alkyloxy radicals comprising 1 to 4 carbon atoms, optionally substituted by one or several bromo, chloro, fluoro or iodo groups. The invention also concerns a silica modified by a compound of formula (I); a sole-gel material derived from a compound of formula (I); a mesoporous silica modified by a compound of formula (I). The invention further concerns the use of said materials for selective trapping of carbon monoxide.

(57) **Abrégé** : compose de formule (I), dans laquelle : R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les radicaux, vinyloxy, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles ou alkyloxy comportant de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo ; R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; R_a, R_b et R_c représentent, un atome d'hydrogène, un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les radicaux, vinyloxy, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles ou alkyloxy comportant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo ; silice modifiée par un composé de formule (I) ; matériau sol-gel dérivé d'un composé de formule (I) ; Silice mésoporeuse modifiée par un composé de formule (I) ; Utilisation des-dits matériaux pour piéger sélectivement le monoxyde de carbone.



WO 03/011865 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les désignations

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

Nouveaux matériaux pour le piégeage sélectif du monoxyde de carbone

L'invention a pour objet de nouveaux composés capables de complexer le monoxyde de carbone et leur utilisation dans les détecteurs dudit gaz.

5 Les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃, Ga₂O₃ sont très largement utilisés comme supports actifs de détecteurs de monoxyde de carbone. La caractéristique essentielle de ces composés est leur sensibilité importante pour le monoxyde de carbone mais leur température d'utilisation est élevée (= 350°C).

10 D'autres oxydes métalliques, ceux ayant une structure pérovskite (ABO₃ où A et B sont des métaux différents) ont été essayés pour détecter le monoxyde de carbone. Ces composés ont une bonne sensibilité pour ce gaz avec des températures d'utilisation moins élevées, de l'ordre de 150-200°C.

L'hémoglobine, la myoglobine et leurs modèles sont capables de coordonner l'oxygène et le monoxyde de carbone en solution à température ambiante. Cette coordination intervient au niveau de l'atome de fer(II) de l'hémoprotéine. Pour ce type de composé, la sélectivité pour l'un ou l'autre des gaz est donnée par M qui est le rapport des pressions partielles à demi - saturation des deux gaz¹.

$$20 \quad M = P_{1/2}O_2/P_{1/2}CO$$

Une valeur importante de M traduit une plus grande affinité pour le monoxyde de carbone que pour l'oxygène.

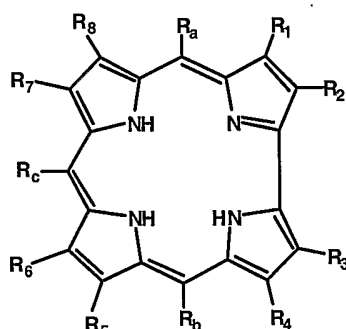
La myoglobine, pour laquelle M est compris entre 20 et 40 et l'hémoglobine, pour laquelle M est environ égal à 150, ont une forte affinité pour l'oxygène à température ambiante.

25 En revanche, le composé dénommé (To-PivPP)Fe(1,2Me₂Im) et représenté par la Figure 1, pour lequel la valeur de M en solution et à température ambiante est de l'ordre de 4 000 avec une pression partielle de demi - saturation de monoxyde de carbone (P_{1/2}CO) environ égale à 9 x 10⁻³ Torr (1 Torr = 1 mm Hg = 10⁵ Pa. / 760), a plus d'affinité pour le monoxyde de carbone que pour l'oxygène à température ambiante. Cependant, la stabilité à long terme de ce genre de composés est limitée, notamment du fait de l'oxydation du fer(II) en fer(III) à l'air en

présence d'humidité, ce qui inhibe ensuite toute coordination ultérieure du monoxyde de carbone.

Au regard des données de la littérature, il existe un besoin de composés, capables de coordonner sélectivement et de façon réversible, le monoxyde de carbone à température ambiante et qui présentent une grande stabilité dans le temps. Parmi les macrocycles candidats possibles, les inventeurs se sont intéressés au corrole, représenté par la Figure 2. C'est un tétrapyrrole comme les porphyrines². A l'inverse des porphyrines, le corrole possède trois atomes de carbone pontant deux unités pyrroliques au lieu de quatre. Cette contraction de cycle confère des propriétés remarquables aux corroles. En effet, la cavité macrocyclique est de plus petite taille que celle des porphyrines et les trois fonctions amine lui permettent de stabiliser des métaux dans des degrés d'oxydation plus élevés.

C'est pourquoi l'invention a pour objet un composé de formule (I) :



dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux-mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo ;

R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_a, R_b et R_c, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux-mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo.

Par radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, on désigne un des radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 1-méthyl propyle, 2-méthyl propyle ou 1,1-diméthyl éthyle.

Par radical alkyloxy, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, on désigne un des radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, 1-méthyl propoxy, 2-méthyl propoxy ou 1,1-diméthyl éthoxy.

Par radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, cyano, carboxy, hydroxy, nitro, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux-mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo, on désigne par exemple, les radicaux 2,3,4,5,6-pentafluoro phényle, 2-fluoro phényle, 2-bromo phényle, 2-cyano phényle, 2-carboxy phényle, 2-chloro phényle, 2-iodo phényle, 2-nitro phényle, 2-méthoxy phényle, 2-hydroxy phényle, 2-amino phényle, 2-hydroxyméthyl phényle, 2-vinyl phényle, 2-méthoxyméthyl phényle, 3-fluoro phényle, 3-bromo phényle, 3-cyano phényle, 3-carboxy phényle, 3-chloro phényle, 3-iodo phényle, 3-nitro phényle, 3-méthoxy phényle, 3-hydroxy phényle, 3-amino phényle, 3-hydroxyméthyl phényle, 3-vinyl phényle, 3-méthoxyméthyl phényle, 4-fluoro phényle, 4-bromo phényle, 4-cyano phényle, 4-carboxy phényle,

4-chloro phényle, 4-iodo phényle, 4-nitro phényle, 4-méthoxy phényle, 4-hydroxy phényle, 2-tolyle, 3-tolyle ou 4-tolyle, 3,4-xylyle, 3,4-diméthoxy phényle, 3,4-dichloro phényle, 4-amino phényle, 4-hydroxyméthyl phényle, 4-vinyl phényle ou 4-méthoxyméthyl phényle.

5 Selon un premier aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle un seul des groupes R_a , R_b ou R_c représente un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, cyano, carboxy, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles
10 linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux-mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo.

15 Selon un deuxième aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle un seul des groupes R_a , R_b ou R_c , représente un radical choisi parmi les radicaux 4-bromo phényle, 4-chloro phényle, 4-iodo phényle, 4-nitro phényle, 4-cyano phényle, 4-carboxy phényle, 4-hydroxy phényle, 4-amino phényle, 4-hydroxyméthyl phényle ou 4-vinyl
20 phényle et les deux autres groupes parmi R_a , R_b ou R_c représentent chacun un atome d'hydrogène.

 Selon un troisième aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle R_a et R_b représentent chacun un atome d'hydrogène.

25 Selon un quatrième aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle soit R_a et R_c , soit R_b et R_c , représentent chacun un atome d'hydrogène.

 Selon un cinquième aspect particulier de la présente invention, les trois groupes R_a , R_b et R_c représentent chacun un atome d'hydrogène.

30 Selon un sixième aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes

identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, amino, cyano, carboxy, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux-mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo.

Selon un septième aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement un radical méthyle ou un radical éthyle.

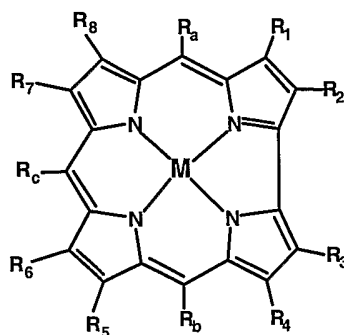
Selon un huitième aspect particulier, l'invention a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , sont identiques et représentent chacun un radical méthyle ou un radical éthyle.

Selon un neuvième aspect particulier, l'invention a pour objet, un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , sont identiques et représentent chacun un radical phényle.

L'invention a aussi pour objet un composé de formule (II) :

$G(Y)_a$,

dans lequel G représente un cation organométallique de formule (II') :



dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_a , R_b et R_c sont tels que définis précédemment, et M représente un cation métallique choisi parmi les ions du cobalt (Co), du rhodium (Rh), de l'iridium (Ir), du manganèse (Mn), du fer (Fe), du ruthénium (Ru) et de l'osmium (Os),

Y représente un anion organique ou inorganique et α représente un nombre entier ou décimal de façon à ce que le composé de formule (II), soit électriquement neutre.

Y est choisi parmi les anions usuellement utilisés dans la chimie des complexes organométalliques et plus particulièrement parmi les anions chlorure, bromure, iodure, acétate, trifluoroacétate, propionate, benzoate, trifluorométhylsulfonate, mésylate, benzènesulfonate, tosylate ou tétrafluoroborate.

Selon un dixième aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet un complexe organométallique dont la partie cationique est représentée par la formule (II') telle que définie ci-dessus dans laquelle M représente un cation métallique choisi parmi le Fe (III) et le Co (III).

L'invention a aussi pour objet, une silice modifiée par un composé de formule (I) ou de formule (II) telles que définies précédemment, dans lesquelles au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c représente un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué, caractérisée en ce que les bras espaceurs permettant l'ancrage des molécules de formules (I) ou des cations de formules (II') au gel de silice, sont d'une part liés auxdits composés par l'une des positions 2, 3 ou 4 d'un ou de plusieurs des radicaux phényle représentés par au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c et d'autre part liés à une ou plusieurs des fonctions silanol libres d'un gel de silice par une liaison covalente Si - O.

Selon un onzième aspect particulier de la présente invention, dans la silice modifiée telle que définie précédemment, le radical divalent reliant l'atome de silicium participant à une ou à plusieurs liaisons covalentes Si-O, et la position 2, 3 ou 4 dudit radical phényle, est choisi parmi les radicaux divalents suivants :

-CH=CH-, -NH-(CH₂)_n-, -O-(CH₂)_m- ou -NH(C=O)-CH₂-NH-(CH₂)_p-, dans lesquels n, m et p, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 4.

L'invention a aussi pour objet, un matériau sol - gel dérivé d'un composé de formule (I) ou d'un composé de formule (II) telles que définie précédemment, dans lesquelles les trois groupes R_a , R_b et R_c représentent un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué, caractérisé en ce que la position 2, 3 ou 4 desdits radicaux phényle est substituée par un radical monovalent possédant un groupe terminal :

$-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$

dans lequel R_{14} représente un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical isopropyle.

Selon un douzième aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet un matériau sol - gel tel que défini précédemment dans lesquels le radical monovalent possédant un groupe terminal $-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$ est choisi parmi les radicaux suivants :

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$ ou $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$,

dans lesquels n , m et p , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 4 et R_{14} représente un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical isopropyle.

L'invention aussi pour objet, une silice mésoporeuse modifiée par un composé de formule (I) ou de formule (II) telles que définies précédemment, dans lesquelles au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c représente un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué, caractérisée en ce que les bras espaceurs permettant l'ancrage des molécules de formules (I) ou des cations de formules (II') au gel de silice, sont d'une part liés auxdits composés par l'une des positions 2, 3 ou 4 d'un seul ou de plusieurs des radicaux phényle représentés par au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c , et d'autre part liés à une ou plusieurs des fonctions silanol libres de la silice mésoporeuse par une liaison covalente $\text{Si} - \text{O}$.

Selon un treizième aspect particulier de la présente invention, dans la silice mésoporeuse modifiée telle que définie précédemment, le radical divalent reliant l'atome de silicium participant à une ou à plusieurs liaisons covalentes $\text{Si}-\text{O}$, et la position 2, 3 ou 4 dudit radical phényle, est choisi parmi les radicaux divalents suivants :

$-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ ou $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-$,

dans lesquels n , m et p , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 4.

L'invention a aussi pour objet, un procédé de séparation du monoxyde de carbone, d'un mélange de gaz en contenant, caractérisé en ce que ledit mélange est mis en contact avec, soit un composé de formule (II), soit avec une silice modifiée par un composé de formule (II), soit avec un matériau sol - gel de composé

de formule (II), soit avec une silice mésoporeuse modifiée par un composé de formule (II), tels que définis précédemment, de façon à provoquer l'adsorption du monoxyde de carbone sur lesdits composés.

Un tel procédé peut être mis en œuvre pour détecter la présence de monoxyde de carbone dans une atmosphère donnée et plus particulièrement dans l'air humide.

Il peut être aussi mis en œuvre pour séparer le monoxyde de carbone de l'hydrogène dans les procédés de chimie industrielle conduisant à ce mélange

La partie expérimentale suivante illustre l'invention sans toutefois la limiter.

10

1. Synthèses du ligand

a) - Synthèse à partir d'un dipyrrométhane

La synthèse représentée à la Figure 3, est effectuée par condensation de deux équivalents de carboxypyrrole sur un dipyrrométhane approprié avec catalyse acide. On obtient aisément un intermédiaire de type biladiène "a - c", qui se cyclise sous l'action d'une base avant d'être soumis à une réaction d'oxydation pour former le corrole.^{3,4}

15

b) - Synthèse directe

Dans certaines conditions, il est possible de synthétiser directement en une seule étape le macrocycle corrole. Cette réaction⁵, représentée à la Figure 4, est réalisée sans solvant et peut-être assistée par un support solide de type alumine.

5 c) - Synthèse par condensation d'un dipyrrométhane et d'un dipyrrolysulfure

Cette méthode, représentée à la Figure 5, consiste à opposer à un dipyrrométhane, un dipyrrolysulfure dans le méthanol en milieu acide⁶. Le composé intermédiaire est un "méso" thiamacrocycle, dont la structure dépend de la nature des substituants en position β - pyrrolique. L'extrusion du soufre peut-être obtenue
10 par thermolyse dans le dichlorobenzène et en présence de triphénylphosphine. Cependant cette voie de synthèse ne permet pas actuellement d'obtenir des rendements élevés en corrole.

2. Métallation par le cobalt

15 a) - Métallation du corrole

La métallation du corrole, représentée à la Figure 6, est aisément effectuée par le diacétate de cobalt dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ à reflux.

b) - Synthèse directe du complexe par effet template

Une autre voie d'accès, représentée à la Figure 7, utilise l'effet template de
20 l'ion cobalt⁷⁻⁹ pour obtenir directement le complexe de cobalt. Toutefois cette méthodologie suppose l'accès à un complexe dont l'élément central est porteur d'un ligand axial phosphine qui peut partiellement inhiber la coordination ultérieure du monoxyde de carbone.

25 3.- Corroles de Co(III): propriétés d'adsorption des gaz

a) - Choix des complexes

Les trois complexes de cobalt choisis comme exemples pour étudier les propriétés du monoxyde de carbone et de l'oxygène, sont représentés à la Figure 8. L'affinité du Co(III) pour le monoxyde de carbone va dépendre de la densité
30 électronique présente sur le métal acide de Lewis. Plus l'ion métallique est pauvre en électrons (par la présence de substituants électro-attracteurs sur le corrole), plus son affinité vis-à-vis du monoxyde de carbone doit être grande. Par consé-

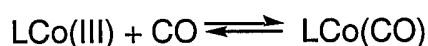
quent, on doit donc s'attendre à une plus grande affinité pour le CO du corrole III, par rapport aux corroles I et II (Figure 9). Cette échelle de réactivité pour les corroles I, II et III sera confirmée d'une part par la mesure de la pression de demi-saturation $P_{1/2}(\text{CO})$, et d'autre part par celle de la fréquence de vibration infrarouge de la liaison CO.

b) - Adsorption du monoxyde de carbone

Les mesures d'adsorption de CO par les différents complexes ont été réalisées à 21°C, sur un appareil ASAP 2010 Micromeritics™. Les données expérimentales obtenues ont été traitées par un ajustement non linéaire, suivant une loi de type Langmuir :

$$V = (V_m \cdot K \cdot P) / (1 + KP)$$

formule dans laquelle V_m est le volume maximum de gaz coordonné sur le Co(III), K est la constante de stabilité correspondant à l'équilibre :



et P est la pression partielle de gaz.

Dans tous les cas, deux isothermes de Langmuir sont nécessaires pour rendre compte du phénomène d'adsorption qui doit avoir pour origine, une accessibilité différente des sites cobalt à l'état solide, ainsi qu'il est représenté à la Figure 10. Sur cette figure, on remarque que, même si les sites cobalt sont identiques d'un point de vue chimique, ils ne le sont pas d'un point de vue "géographique", c'est à dire que les sites actifs n'ont pas tous la même accessibilité pour le monoxyde de carbone. En effet par la voie 2, le monoxyde de carbone doit d'abord diffuser dans le solide avant de pouvoir se chimisorber. Pour rendre compte de ce phénomène, il a donc été nécessaire de mettre en jeu deux $P_{1/2}(\text{CO})$, soit deux isothermes de Langmuir.

(i) - Corrole I

Le complexe I ne fixe pas le monoxyde de carbone à l'état solide. Ce résultat est particulièrement important puisqu'il démontre que l'adsorption du monoxyde de carbone n'est pas uniquement attribuable à une espèce Co(III). Cette observation est en accord avec les résultats de la littérature, pour lesquels aucune coordination du monoxyde de carbone n'a été mise en évidence avec un complexe de Co(III). Dans le cas présent le complexe I n'est pas suffisamment acide de Lewis pour permettre la création d'une liaison Co(III)-CO.

(ii) - Corrole II

L'isotherme d'adsorption du monoxyde de carbone par le complexe II est représenté à la Figure 11. Le volume total de monoxyde de carbone à une atmosphère est de $4,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, soit un rendement de 10% par rapport au nombre de sites potentiels de la molécule. Ce résultat est en accord avec une faible accessibilité des sites Co(III) à l'intérieur du composé solide. Une dispersion de corrole dans un film de type Langmuir-Blodgett, ou l'immobilisation du complexe sur un support solide de type silice ou polymère organique, par exemple, devrait rendre les sites plus accessibles. Cependant pour une application de type capteur, quelque soit le volume de CO adsorbé, la limite de détection du capteur sera déterminée par la pression partielle de CO à partir de laquelle intervient la chimisorption du gaz sur le corrole. Dès les faibles pressions de gaz, le corrole II fixe le CO. La détermination des constantes thermodynamiques a été effectuée par la méthode d'ajustement des moindres carrés non linéaires avec deux isothermes de Langmuir (Figure 12). Une très bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et l'isotherme calculée est obtenue à partir de deux isothermes de Langmuir. Il en résulte un $P_{1/2}(\text{CO})$ de 20,6 Torr pour la première isotherme de Langmuir, indiquant une bonne affinité du complexe II pour le CO. Cette isotherme traduit la chimisorption de CO sur des sites de Co(III) facilement accessibles, alors que la deuxième isotherme de Langmuir rend compte à la fois de la diffusion et de l'adsorption du gaz sur les sites difficilement accessibles. C'est pourquoi le $P_{1/2}(\text{CO})$ pour la seconde isotherme est dans ce cas très élevé : 1303 Torr. Nous ne tiendrons compte pour la suite que du $P_{1/2}(\text{CO})$ relatif à la première isotherme de Langmuir. Il est important de noter que l'adsorption de CO correspond bien à un phénomène de chimisorption au niveau de l'atome de cobalt. Pour cela nous avons étudié les propriétés d'adsorption du CO sur le corrole IV, représenté à la Figure 13, dont les sites potentiels de fixation du gaz sont bloqués par deux molécules d'imidazole. Le corrole IV ne fixe pas le monoxyde de carbone, même à des pressions de 850 Torr en CO. Le spectre infrarouge de ce composé ne présente pas de bandes de vibration caractéristiques du CO fixé sur un métal. Ces deux résultats confirment que le CO est bien lié au Co(III) dans le corrole II. En vue d'une application comme capteur de monoxyde de carbone, il est nécessaire que le processus de fixation du gaz soit réversible. Après un dégazage pendant 12h,

sous 10^{-3} Torr du composé II/CO, une deuxième isotherme a été enregistrée. Cette isotherme et celle correspondant à la première adsorption sont représentées sur la Figure 14. Cette figure met en évidence la réversibilité totale du système vis-à-vis de CO, puisque le volume de CO adsorbé après le deuxième cycle, est identique à celui mesuré après le premier cycle. Cette réversibilité totale est confirmée par l'analyse infrarouge en mode de réflexion diffuse du composé II/CO (Figure 15). L'analyse infrarouge confirme la bonne réversibilité du système. En effet, sur la Figure 15, on observe bien une désorption progressive du CO lorsque le complexe est remis à l'air (spectres 1 à 5). Cette désorption résulte de la diminution de la pression partielle en CO dans le système. Elle devient ensuite totale lorsque le corrole II est dégazé en 5 mn sous 3 Torr, puisqu'en infrarouge aucune bande n'apparaît à 2045 cm^{-1} (Spectre 6).

(iii) - Corrole III

La Figure 16 représente l'isotherme d'adsorption du monoxyde de carbone pour le corrole III, ainsi que l'ajustement obtenu avec deux isothermes de Langmuir. Comme pour les composés précédents, une très bonne adéquation est observée entre les valeurs expérimentales et l'ajustement obtenu à partir de deux isothermes de Langmuir. La première valeur de $P_{1/2}(\text{CO})$ est de 2,85 Torr ce qui indique une excellente affinité du complexe III pour le CO. Si l'on compare ce résultat avec celui obtenu pour le corrole II ($P_{1/2}(\text{CO}) = 20,6\text{ Torr}$), on constate une affinité accrue du corrole III pour le CO par rapport au corrole II. Ceci confirme l'hypothèse d'une plus grande affinité vis-à-vis du CO pour les complexes dont l'atome Co(III) est appauvri en électrons (voir Figure 9). L'affinité pour le monoxyde de carbone est donc modulable à souhait par ajout de substituants plus ou moins électro-attracteurs à la périphérie du macrocycle corrole. La réversibilité de l'adsorption de CO a également été testée sur quatre cycles d'adsorption - désorption pour le corrole III. Les isothermes correspondantes sont présentées sur la Figure 17. On observe une réversibilité partielle au fur et à mesure des cycles d'adsorption - désorption. Le volume total de CO adsorbé à 850 Torr est de 5,22-5,34 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour les deux premiers cycles, et baisse à 3,80-3,98 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour le troisième et quatrième cycle. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que tous les sites n'ont peut-être pas été libérés entre le deuxième et le troisième cycle étant donné l'affinité importante du corrole III pour le monoxyde de carbone. Il faut tou-

tefois remarquer que la valeur de $P_{1/2}(\text{CO})$ varie peu selon les cycles. Cette réversibilité partielle est confirmée par l'analyse infra - rouge en mode de réflexion diffuse du composé III / CO. Même après un dégazage pendant 5 mn sous 3 Torr, la bande à $2078,8 \text{ cm}^{-1}$ (relative à la vibration CO) n'a pas complètement disparu.

5 Ceci met bien en évidence la solidité de la liaison Co(III)-CO dans le cas du corrole III / CO.

4. Sélectivité CO/O₂ et CO/N₂

De nombreuses molécules sont connues pour leurs propriétés de fixation

10 du monoxyde de carbone, mais dans tous les cas elles fixent aussi l'oxygène. Cette absence de sélectivité (nécessaire pour l'utilisation en tant que capteur) rend impossible leur mise en œuvre pour un procédé de détection de CO dans une atmosphère ambiante. De plus, les complexes de cobalt ou de fer, connus pour leur capacité à coordonner O₂ ou CO, se révèlent être instables à l'air au

15 cours du temps en raison de la présence d'oxygène et d'humidité. Leur application en tant que capteur est donc impossible. Nous présentons sur la Figure 18, les isothermes d'adsorption de CO, O₂ et de N₂ pour le corrole II. Ils font apparaître les points suivants :

1- la quantité de N₂ ou O₂ fixée est très faible par rapport au volume de CO

20 adsorbé, surtout dans les faibles pressions.

2- les isothermes d'adsorption de l'azote et de l'oxygène sont identiques ; ceci indique que le phénomène mis en jeu correspond à de la physisorption.

D'un point de vue chimique la sélectivité CO / O₂ ou CO / N₂ du complexe est donc infinie. Cependant si l'on considère cette sélectivité comme étant le rapport entre les volumes adsorbés des différents gaz à une pression donnée, elle

25 est de l'ordre de 50 pour des pressions inférieures à 5 Torr (insert de la Figure 18). Cette sélectivité CO/O₂ ou CO/N₂ est nettement plus importante dans le cas du corrole III, puisque la quantité de CO adsorbée est plus importante dès les faibles pressions. La Figure 19 représente les isothermes d'adsorption de CO, O₂ et

30 de N₂ pour le corrole III, ainsi que les deux courbes de sélectivité. La sélectivité du composé est remarquable dans les faibles pressions, puisqu'elle est de l'ordre de 300 pour des pressions inférieures à 5 Torr, soit six fois celle du corrole II. Ceci

résulte simplement de la plus forte affinité du corrole III pour le CO. Le rapport des $P_{1/2}(\text{CO})$ pour les deux complexes révèle un facteur 7 en faveur du corrole III.

Une telle sélectivité à l'état solide CO/O_2 est sans précédent dans la littérature et met en avant l'intérêt de telles molécules dans le domaine des capteurs. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus pour une porphyrine de fer(II) de type "picket fence" connue depuis plus de 20 ans pour coordonner, en solution organique, O_2 et CO avec une sélectivité très importante vis-à-vis de CO.^{1,10}

5. Picket fence de Fe(II) : propriétés d'adsorption des gaz

Nous avons présenté sur la Figure 1, la structure de la "picket fence" porphyrine de fer (II) ((To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im)) avec une base de type imidazole coordonnée sur l'atome de fer. La coordination de CO ou O_2 s'effectue sur le site vacant du fer(II) dans la cavité porphyrinique¹¹. Ce complexe porphyrinique est en effet à ce jour l'un des meilleurs modèles synthétiques de la myoglobine et de l'hémoglobine, puisqu'il coordonne réversiblement l'oxygène^{1,10,12,13}. Cette coordination implique un transfert électronique du métal vers l'oxygène générant par là-même un anion superoxyde et l'oxydation formelle du fer(II) en fer(III). Ainsi, les centres métalliques capables de fixer une molécule d'oxygène doivent avoir un site de coordination vacant et un bas degré d'oxydation. La formation de l'espèce oxygénée est stabilisée d'une part par la présence d'une cavité distale (site de coordination opposé à la base) et d'autre part par l'existence de liaisons hydrogène au sein de la cavité entre les groupements amide des piquets pivaloyl et l'anion superoxyde. En modifiant ces deux paramètres, il est possible de faire varier considérablement la sélectivité de ces complexes vis-à-vis de l'oxygène et du monoxyde de carbone. Comme nous l'avons signalé, cette molécule est un des composés possédant la plus grande affinité en solution pour le CO. Elle fixe aussi en solution l'oxygène, mais de manière moins forte. Les valeurs des constantes thermodynamiques relatives à la fixation de CO et O_2 par ce complexe sont reportées dans le Tableau 1, ci-dessous.

Tableau 1 : constante de stabilité de (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im) pour O_2 et CO.

	$P_{1/2}\text{O}_2$ (Torr)	$P_{1/2}\text{CO}$ (Torr)	$M = P_{1/2}\text{O}_2/P_{1/2}\text{CO}$	Conditions
--	----------------------------	---------------------------	--	------------

(To-PivPP)Fe(1,2-Me ₂ Im)	38	8,9 10 ⁻³	4280	Toluène, 25°C
--------------------------------------	----	----------------------	------	---------------

Le rapport M, représentatif de la sélectivité CO / O₂, est un des plus élevés à ce jour. Cependant ces valeurs ont été obtenues en solution, et n'ont jamais été relevées à l'état solide pour le monoxyde de carbone, et une seule publication relate la coordination de l'oxygène.¹⁴ sur la "picket fence" de fer(II) à l'état solide. Il était donc important de réaliser une étude complète à l'état solide en effectuant des séries de mesures analogues à celles effectuées sur les corroles.

(i) - Adsorption de CO

La Figure 20 représente l'isotherme d'adsorption du monoxyde de carbone à l'état solide pour (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im), ainsi que l'ajustement obtenu avec deux isothermes de Langmuir. Une valeur de P_{1/2}(CO) de 0,63 Torr a été calculée pour la première isotherme de Langmuir, indiquant une excellente affinité de (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im) pour le CO. Comme dans le cas des complexes de corroles, la deuxième isotherme de Langmuir rend compte à la fois de la diffusion et de l'adsorption du gaz sur des sites moins accessibles. Le P_{1/2}(CO) est cependant relativement bas : 23 Torr. Ceci traduit une bonne affinité de ces sites "moins accessibles" pour le CO. Le volume total adsorbé à P = 850 Torr est de 9,29 cm³.g⁻¹, ce qui représente 50% des sites actifs. Nous avons également étudié la réversibilité de (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im) vis-à-vis de CO (voir Figure 21). Dans des conditions de dégazage relativement douces (50°C), la fixation de CO sur (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im) n'est pas totalement réversible (cycles 1-3, Figure 21). Ceci s'explique par une liaison très forte existant entre le fer et le CO. En revanche après dégazage à 120°C pendant 12h, le volume adsorbé total est légèrement supérieur à celui obtenu lors du premier cycle (isothermes 1 et 4). Il faut aussi noter que pour les quatre cycles, la valeur de P_{1/2}(CO) est comprise entre 0,3 et 0,6 Torr. La grande stabilité de la liaison Fe-CO est confirmée par l'analyse infrarouge en mode de réflexion diffuse de (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im)/CO (Figure 22). Pour des composés à liaison Fe-CO, la bande correspondant à la vibration de la liaison CO apparaît à basse fréquence, ce qui indique que la liaison Fe-CO est forte, en raison d'une rétrodonation π très marquée du métal vers le ligand.

(ii) - Adsorption de O₂

La Figure 23 représente l'isotherme d'adsorption de l'oxygène à l'état solide pour (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im) ainsi que l'ajustement obtenu avec deux isothermes de Langmuir. Une valeur $P_{1/2}(O_2)$ de 34,2 Torr a été calculée pour la première isotherme de Langmuir, indiquant une bonne affinité du composé pour O₂.
5 Cette affinité est nettement moins importante que pour le CO ($P_{1/2}(CO) = 0,63$ Torr ; Figure 23). On retrouve bien ici un comportement en accord avec celui observé en solution. Le volume total adsorbé à $P = 850$ Torr est de $9,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (résultat identique à celui obtenu pour le CO), ce qui représente 50% des sites actifs. De même nous avons étudié la réversibilité de (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im) vis-à-vis
10 de O₂ (voir Figure 24). A l'inverse de ce qui a été observé pour le monoxyde de carbone, la réversibilité semble meilleure pour l'oxygène, puisque le volume total adsorbé diminue peu entre chaque cycle. Ceci s'explique par une liaison moins forte entre O₂ et le fer, des conditions douces de dégazage sont alors suffisantes pour désorber O₂. Une réversibilité totale devrait être obtenue par chauffage sous
15 vide.

6. Comparaison entre les corroles (Co(III)) et la picket fence (Fe(II))

Nous présentons dans le Tableau 2 les valeurs obtenues pour les corroles de cobalt (III) et pour (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im).

20 **Tableau 2** : comparaison entre les corroles de cobalt et (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im).

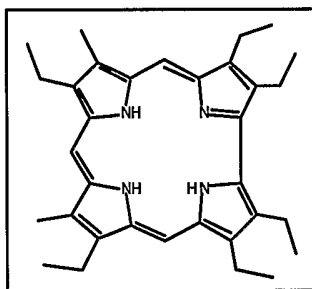
Composés	$P_{1/2O_2}$ (Torr)	$P_{1/2CO}$ (Torr)	$M = (P_{1/2O_2}/P_{1/2CO})$	Réversibilité
(To-PivPP)Fe(1,2-Me ₂ Im).	34,17	0,63	54	A
Corrole II	391,35	20,6	19	B
Corrole III	263,78	2,85	93	C

(A : partielle à 20°C, totale à 120°C; B: totale à 20°C; C : partielle à 20°C)

Il est important de rappeler que l'oxygène adsorbé par les corroles correspond à un phénomène de physisorption. A l'inverse, pour (To-PivPP)Fe(1,2-Me₂Im), il intervient une liaison chimique entre le fer et O₂. La sélectivité "chimique" est donc infinie pour les corroles II et III. Cependant même en tenant compte de O₂ physisorbé, le corrole III présente une sélectivité nettement supérieure à celle obtenue pour la porphyrine. De plus il est manipulable à l'air et ne se dégrade pas en présence d'humidité. Ces résultats sans précédent, mettent en évidence les potentialités d'une telle molécule dans différents domaines d'application, et en particulier dans celui des capteurs de monoxyde de carbone.

7. Partie expérimentale

(i) - Synthèse du corrole I



15

A une suspension de 2,38 g (7,5 mmoles) de 5,5'-dicarboxy-3,3'-diéthyl-4,4'-diméthyl dipyrrolylméthane et de 2,26g (15 mmoles) de 3,4-diéthyl-2-formylpyrrole [ou 2,15 g (7,5 mmoles) de 3,3'-diéthyl-5,5'-diformyl-4,4'-diméthyl dipyrrolylméthane et 2,51 g (15 mmoles) de 2-carboxy-3,4-diéthylpyrrole] dans 120 ml d'éthanol à reflux, on ajoute 15 ml d'acide bromhydrique à 33 % dans l'acide acétique. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux pendant 10 minutes. Après refroidissement de la solution, le biladiène-a,c (intermédiaire réactionnel) précipite lors de l'addition de 150 ml d'ether diéthylique. Le biladiène-a,c est filtré,

20

rincé à l'éther et séché. On obtient une poudre violette avec un rendement de 70 %. Le biladiène-a,c est ensuite dissous dans 500 ml de méthanol saturé en NaHCO_3 et la solution est agitée 10 minutes. 730 mg de p-chloranil sont ensuite additionnés et, après 10 minutes d'agitation supplémentaire, on ajoute 7 ml d'hydrate d'hydrazine à 50 % dans l'eau. Après 10 minutes d'agitation, le corrole précipite sous forme d'une poudre rose - violette. Le corrole est alors filtré et lavé abondamment à l'eau. Le corrole est ensuite recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, filtré et séché.

Le corrole I est obtenu avec un rendement de 65 %.

10 RMN du proton (CDCl_3) (δ en ppm) : -2,93 (s, 3H, NH); 1,84 (t, 6H, CH_3); 1,87 (t, 6H, CH_3); 1,89 (t, 6H, CH_3); 3,38 (s, 6H, CH_3); 3,90 (q, 4H, CH_2); 3,95 (q, 4H, CH_2); 4,06 (q, 4H, CH_2); 9,51 (s, 1H, H-10); 9,53 (s, 2H, H-5,15).

Spectrométrie infrarouge (KBr ; ν en cm^{-1}) : 3350 (NH); 2961 (CH); 2928 (CH); 2867 (CH).

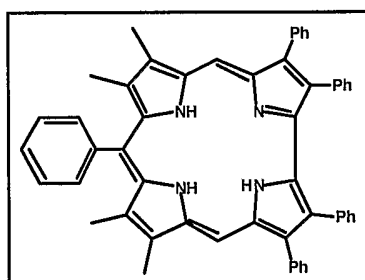
15 Spectrométrie de masse (EI) : $m/z = 494$ (M^{++}) (100)

Analyse centésimale pour $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_4$: calculée : C 80,1%; H 8,6%; N 11,3%

trouvée : C 79,7%; H 8,6%; N 11,4%

Spectrophotométrie UV-Visible (CH_2Cl_2) : λ_{max} , nm ($\epsilon \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) : 395 (126,5); 407 (101,2); 549 (18,9); 593 (23,6).

20 (ii) - Synthèse du corrole II



Après dissolution de 4,72 g (12,8 mmoles) de 5,5'-dicarboxy-3,3',4,4'-tetraméthylpyrroltoluène dans 200 ml d'acide trifluoroacétique, la solution rouge est agitée à température ambiante pendant 5 minutes. Une solution de 7g (25,6 mmoles) de 3,4-diphényl-2-formylpyrrole dans 200 ml de méthanol est alors additionnée goutte-à-goutte. L'agitation est maintenue durant 15 minutes et 70 ml d'acide bromhydrique à 33 % dans l'acide acétique sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité 15 minutes puis les solvants sont évaporés. On obtient un

actionnel est agité 15 minutes puis les solvants sont évaporés. On obtient un solide ayant des reflets verts (biladiène-a,c). Le biladiène-a,c est alors dissous dans 1l de méthanol saturé en NaHCO_3 et agité pendant 15 minutes. 4,3 g de p-chloranil sont alors ajoutés et le milieu réactionnel est de nouveau agité 15 minutes. Enfin, 43 ml d'hydrate d'hydrazine à 50 % dans l'eau sont additionnés et, après 15 minutes d'agitation supplémentaire, les solvants sont évaporés. Le solide obtenu est repris dans le dichlorométhane et lavé à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée. Le solide obtenu est passé sur colonne chromatographique d'alumine (éluant : 100 % CH_2Cl_2). La fraction violette qui élue en front de solvant est collectée et évaporée. Le corrole est ensuite recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, filtré et séché.

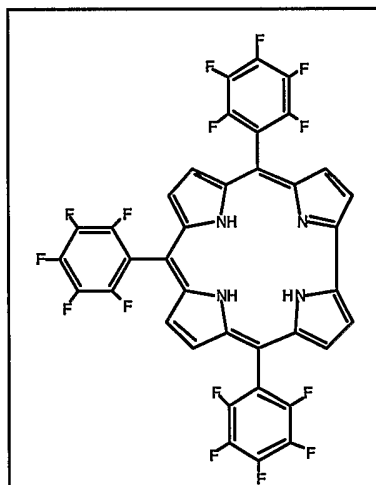
Le corrole II est obtenu avec un rendement de 10 %.

RMN du proton (CDCl_3) (δ en ppm) : 2,22 (s, 6H, CH_3); 3,17 (s, 6H, CH_3); 6,57-7,95 (m, 25H, Ar-H); 9,40 (s, 2H, H-5,15).

Spectrométrie de masse (LSIMS) : $m/z = 734$ (M^{+}) (100).

Spectrophotométrie UV-Visible (CH_2Cl_2) : λ_{max} , nm ($\epsilon \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) : 418 (85,3); 566 (14,3); 604 (12,1).

(iii) - Synthèse du corrole III



La synthèse décrite ici a été développée par l'équipe du Professeur Gross en 1999⁵. Cette synthèse permet d'obtenir, en une seule étape, un corrole à partir de deux produits commerciaux à moindre coût. La synthèse est assistée par un

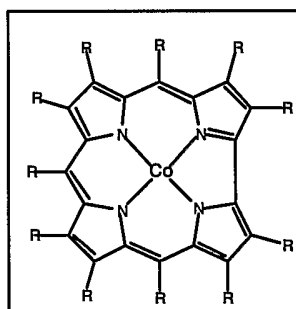
support solide de type alumine et est réalisée sans solvant. A 200 mg d'alumine préalablement broyée et déshydratée sont ajoutés 2,94 g (15 mmoles) de pentafluorobenzaldéhyde et 0,967 ml (15 mmoles) de pyrrole. Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 4 heures. Le solide obtenu est alors dissous dans le dichlorométhane et 200 mg de DDQ sont additionnés. La solution violette est évaporée et le solide obtenu est passé sur colonne chromatographique d'alumine (éluant : 100 % CH₂Cl₂). La fraction violette qui migre en front de solvant est collectée puis évaporée. Le corrole est ensuite recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH, filtré et séché.

Le corrole III est obtenu avec un rendement de 15 %.

RMN du proton (CDCl₃) (δ en ppm) : 7-9 (4dd, 8H, H_{pyr}).

Spectrométrie de masse (LSIMS) : m/z = 796 (M⁺) (100).

(iv) - Métallation des corroles I, II et III



Le corrole est dissous dans le chloroforme et est porté à reflux. On ajout à cette solution, 1,2 équivalents de Co(O₂CCH₃)₂ dissous dans le minimum de méthanol. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 minutes à reflux puis les solvants sont évaporés. Le solide est ensuite repris dans le dichlorométhane et lavé à l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le corrole de cobalt obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH, filtré et séché.

Les corroles de cobalt sont obtenus avec des rendements supérieurs à 90 %. Les principales caractéristiques analytiques des complexes obtenus sont résumées dans le tableau suivant :

(Corrole)Co	UV-Visible $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	MALDI-TOF
(Corrole I)Co	381 (7,7); 502 (0,9)	m/z = 550

(Corrole II)Co	399 (4,7); 531 (1,2)	m/z = 788
(Corrole III)Co	394 (2,8); 501 (1,0)	m/z = 852

(v) - Accès à des matériaux hybrides organiques - inorganiques

a) Greffage sur silice

Le greffage sur silice est réalisé par ancrage du macrocycle corrole, métallé
 5 ou non, par l'intermédiaire d'un bras fonctionnalisé, sur les fonctions silanol libres
 du gel de silice selon le processus réactionnel suivant :

- La première étape consiste en l'addition du bras fonctionnalisé sur un seul
 des groupes aryle R_a , R_b ou R_c du corrole (Schéma 1). Ce bras peut être fonction-
 nalisé par les groupements vinyle, amino ou par un atome d'halogène. La lon-
 10 gueur de ce bras peut varier de zéro atome de carbone (le groupe fonctionnel est
 alors directement fixé sur le motif trialkoxysilane) à quatre atomes maximum. Le
 reste aryle sur lequel vient se fixer le bras espaceur est fonctionnalisé en position
 R_9 , R_{10} , R_{12} ou R_{13} par le groupement adéquat selon le Schéma 1.

- La seconde étape correspond au greffage du macrocycle fonctionnalisé
 15 sur le gel de silice par réaction du motif trialkoxysilyle sur une, deux ou trois fonc-
 tions silanol accessibles de la silice (Schéma 2).

b) Formation directe du matériau par la technique Sol - Gel

Les matériaux sol - gels sont synthétisés en procédant de la manière sui-
 vante :

20 Voie 1 : Polycondensation de corroles ou métallocorroles mono, di et tri-
 substitués en position *meso* (R_a , R_b et R_c) par des espaceurs à terminaison trial-
 koxysilyle (Schéma 3).

La fonctionnalisation préalable des groupes aryle R_a , R_b et R_c procèdera selon le
 même protocole que celui décrit précédemment pour le greffage sur le gel de si-
 25 lice (Schéma 1). La polycondensation sera réalisée par réaction du corrole ou mé-
 tallocorrole trisubstitué préalablement mentionné avec la quantité stoechiométri-
 que d'eau, en présence d'un catalyseur (fluorure, acide ou base) dans tout solvant
 organique permettant la solubilisation du milieu réactionnel.

Voie 2 : Co-polycondensation de corroles ou métallocorroles mono di et tri-
 30 substitués en position *meso* (R_a , R_b et R_c) par des bras à terminaisons trialkoxysi-
 lyile avec un tétraalkoxysilane (formation d'un cogel) (Schéma 3).

La fonctionnalisation du corrole ou métallocorrole est rigoureusement identique à celle décrite précédemment. La co-polycondensation sera réalisée par réaction du corrole ou métallocorrole trisubstitué préalablement mentionné avec le tétraalkoxysilane et la quantité stœchiométrique d'eau, en présence d'un catalyseur (fluorure, acide ou base) dans tout solvant organique permettant la solubilisation du milieu réactionnel.

c) Greffage direct sur un matériau de type MTS

Cette famille de matériaux, découverte par Beck en 1992, est nommée MTS (Mesoporous Templated Silica) et deux représentants de cette famille, nommés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) ou MSU, correspondent à nos besoins. L'organisation du matériau HMS ou MSU s'opère par polycondensation d'un précurseur hydrolysable en présence d'un agent surfactant neutre tel qu'une amine primaire (HMS) de C₈ à C₁₈ ou un oxyde de polyéthylène (MSU). L'agent structurant est facilement éliminé par extraction à l'éthanol. L'élimination du surfactant libère ainsi des canaux hexagonaux dont le diamètre moyen est régulier et présente une accessibilité remarquable à diverses molécules. L'ancrage du motif corrole à l'intérieur des pores du matériau peut être effectué par réaction du macrocycle mono ou difonctionnalisé par un enchaînement comportant un groupe trialkoxysilane terminal avec les groupes silanol libres du matériau (Schéma 4).

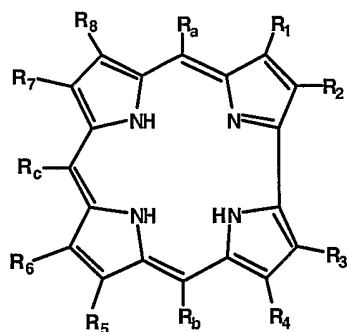
La fonctionnalisation préalable des groupes aryle R_a et/ou R_b et/ou R_c est réalisée selon le même protocole que celui mentionné précédemment (Schéma 1).

Références

- (1) J. P. Collman, L. FU, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 455-463.
- (2) R. Paolesse, *Heteroporphyrins, Expanded Porphyrins and Related Macrocycles*, in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2, Smith, K. M.; Kadish, K. M.; Guillard, R., Academic Press, New-York 2000, p. 201-233.
- (3) A. W. Johnson, I. T. Kay, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, , 89-90.
- (4) A. W. Johnson, I. T. Kay, *Proc. Roy. Soc. A*, **1965**, 288, 334-341.
- (5) Z. Gross, N. Galili, L. Simkhovich, I. Saltsman, M. Botoshansky, D. Bläser, R. Boese, I. Goldberg, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 599-602.
- (6) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1972**, , 1124-1135.
- (7) R. Paolesse, S. Licoccia, M. Fanciullo, E. Morgante, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 203, 107-114.
- (8) R. Paolesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella, T. Boschi, *Inorg Chem*, **1994**, 33, 1171-1176.
- (9) S. Licoccia, E. Tassoni, R. Paolesse, T. Boschi, *Inorg Chim Acta*, **1995**, 235, 15-20.
- (10) J. P. Collman, J. I. Brauman, B. L. Iverson, J. L. Sessler, R. M. Morris, Q. H. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3052-3064.
- (11) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1427-1439.
- (12) J. P. Collman, J. I. Brauman, T. R. Halbert, K. S. Suslick, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1976**, 73, 3333-3337.
- (13) J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5145-5155.
- (14) J. P. Collman, J. I. Brauman, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7185-7186.

Revendications

1. Composé de formule (I) :



5 dans laquelle :

R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes, identiques ou différents, choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, amino, cyano, carboxy, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo ;

R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et

soit R_a, R_b et R_c, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, cyano, carboxy, amino, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy ou hydroxyméthyle, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux mêmes soit non

substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo,

soit les trois groupes R_a , R_b et R_c représentent chacun un atome d'hydrogène, étant entendu que dans ce cas au moins un des radicaux R_1 , R_2 , R_3 ,
5 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 ou R_8 ne représente pas un atome d'hydrogène.

2. Composé de formule (I) telle que définie à la revendication 1, dans laquelle un seul des groupes R_a , R_b ou R_c représente un radical choisi les radicaux 4-bromo phényle, 4-chloro phényle, 4-iodo phényle, 4-nitro phényle, 4-cyano phényle, 4-carboxy phényle, 4-hydroxy phényle, 4-amino phényle, 4-hydroxyméthyl
10 phényle ou 4-vinyl phényle et les deux autres groupes parmi R_a , R_b ou R_c représentent chacun un atome d'hydrogène.

3. Composé de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle R_a et R_b représentent chacun un atome d'hydrogène.

4. Composé de formule (I), telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle soit R_a et R_c , soit R_b et R_c , représentent chacun un
15 atome d'hydrogène.

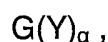
5. Composé de formule (I), telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un radical phényle non substitué ou un
20 radical phényle substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux, vinyle, hydroxy, nitro, amino, cyano, carboxy, bromo, chloro, fluoro, iodo, benzyloxy, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux alkyloxy linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, les-
25 dits radicaux alkyles et alkyloxy étant eux mêmes soit non substitués, soit substitués par un ou plusieurs groupes, bromo, chloro, fluoro ou iodo.

6. Composé de formule (I), telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un radical alkyle linéaire ou ramifié,
30 comportant de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement un radical méthyle ou un radical éthyle.

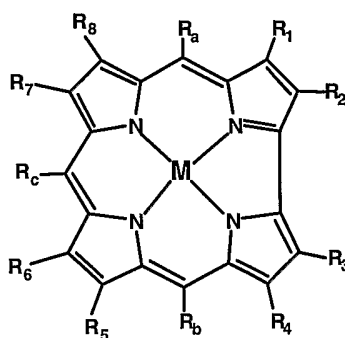
7. Composé de formule (I), telle que définie à la revendication 6, dans laquelle R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , sont identiques et représentent chacun un radical méthyle ou un radical éthyle.

8. Composé de formule (I), telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , sont identiques et représentent chacun un radical phényle.

9. Composé de formule (II) :



dans lequel G représente un cation organométallique de formule (II') :



caractérisé en ce qu'il est obtenu formellement à partir d'un composé selon l'une des revendications 1 à 8 en substituant M aux hydrogènes des groupes pyrrole dans la formule (I) où M représente un cation métallique choisi parmi les ions du cobalt (Co), du rhodium (Rh), de l'iridium (Ir), du manganèse (Mn), du fer (Fe), du ruthénium (Ru) et de l'osmium (Os) ; Y représente un anion organique ou inorganique et α représente un nombre entier ou décimal de façon à ce que le composé de formule (II), soit électriquement neutre.

10. Composé de formule (II), tel que défini à la revendication 9, dans laquelle M représente un cation métallique choisi parmi le Fe (III) et le Co (III).

11. Silice modifiée par un composé de formule (I) telle que définie à l'une quelconques des revendications 1 à 8 ou par un composé de formule (II) telle que définie à l'une quelconques des revendications 9 ou 10, dans lesquelles au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c représente un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par introduction de bras espaceurs permettant l'ancrage des molécules de formules (I) ou des ca-

tions de formules (II') au gel de silice, qui sont des radicaux divalents, d'une part liés auxdits composés par l'une des positions 2, 3 ou 4 d'un ou de plusieurs des radicaux phényle représentés par au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c , et d'autre part liés à une ou plusieurs des fonctions silanol libres d'un gel de silice par une liaison covalente Si - O.

12. Silice modifiée telle que définie à la revendication 11, pour laquelle le radical divalent reliant l'atome de silicium participant à une ou à plusieurs liaisons covalentes Si-O, et la position 2, 3 ou 4 dudit radical phényle, est choisi parmi les radicaux divalents suivants :

10 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ ou $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-$,
dans lesquels n , m et p , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 4.

13. Matériau dérivé d'un composé de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou d'un composé de formule (II) telles que
15 définie à l'une quelconque des revendications 9 ou 10, dans lesquelles trois groupes R_a , R_b et R_c représentent un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué, caractérisé en ce qu'il est obtenu en substituant la position 2, 3 ou 4 desdits radicaux phényle par un radical monovalent possédant un groupe terminal :

20 $-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$
dans lequel R_{14} représente un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical isopropyle.

14. Matériau tel que défini à la revendication 13, dans lequel le radical monovalent possédant un groupe terminal $-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$, est choisi parmi les radicaux
25 suivants :

30 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$ ou
 $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{OR}_{14})_3$,
dans lesquels n , m et p , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 4 et R_{14} représente un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical isopropyle.

15. Silice mésoporeuse modifiée par un composé de formule (I) telle que définie à l'une quelconques des revendications 1 à 8 ou par un composé de formule (II) telle que définie à l'une quelconques des revendications 9 ou 10, dans

lesquelles au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c représente un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par introduction de bras espaceurs permettant l'ancrage des molécules de formules (I) ou des cations de formules (II') à la silice mésoporeuse, qui sont des radicaux divalents, d'une part liés auxdits composés par l'une des positions 2, 3 ou 4 d'un seul ou de plusieurs des radicaux phényle représentés par au moins un des groupes R_a , R_b ou R_c , et d'autre part liés à une ou plusieurs des fonctions silanol libres de la silice mésoporeuse par une liaison covalente Si - O.

16. Silice mésoporeuse modifiée telle que définie à la revendication 15 dans laquelle le radical divalent reliant l'atome de silicium participant à une ou à plusieurs liaisons covalentes Si-O, et la position 2, 3 ou 4 dudit radical phényle, est choisi parmi les radicaux divalents suivants :

-CH=CH-, -NH-(CH₂)_n-, -O-(CH₂)_m- ou -NH(C=O)-CH₂-NH-(CH₂)_p-,

dans lesquels n, m et p, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 4.

17. Procédé de séparation du monoxyde de carbone, d'un mélange de gaz en contenant caractérisé en ce que ledit mélange est mis en contact avec, soit un composé de formule (II) soit avec une silice modifiée par un composé de formule (II) soit avec un matériau sol - gel de composé de formule (II) soit avec une silice mésoporeuse modifiée par un composé de formule (II) tels que définis à l'une quelconque des revendications 9 à 16.

18. Procédé tel que défini à la revendication 17 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour détecter la présence de monoxyde de carbone dans une atmosphère donnée et plus particulièrement dans l'air humide.

19. Procédé tel que défini à la revendication 18 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour séparer le monoxyde de carbone de l'hydrogène dans les procédés de chimie industrielle conduisant à ce mélange.

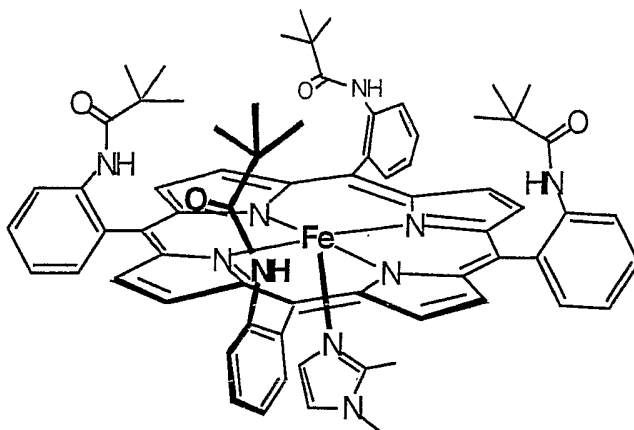


Figure 1

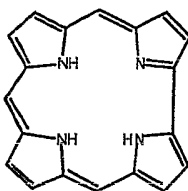


Figure 2

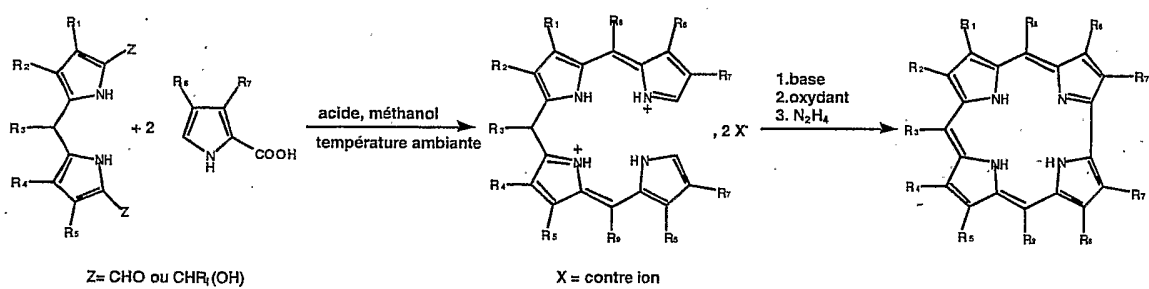


Figure 3

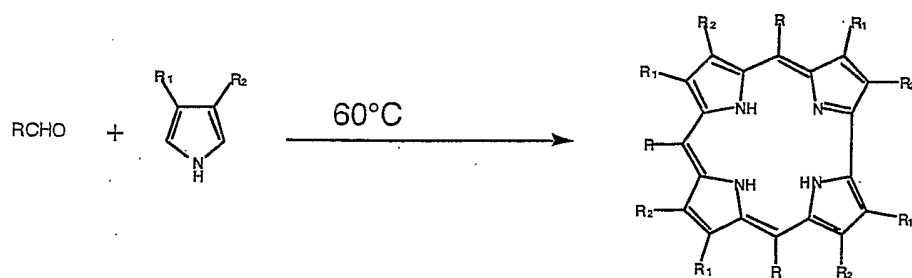


Figure 4

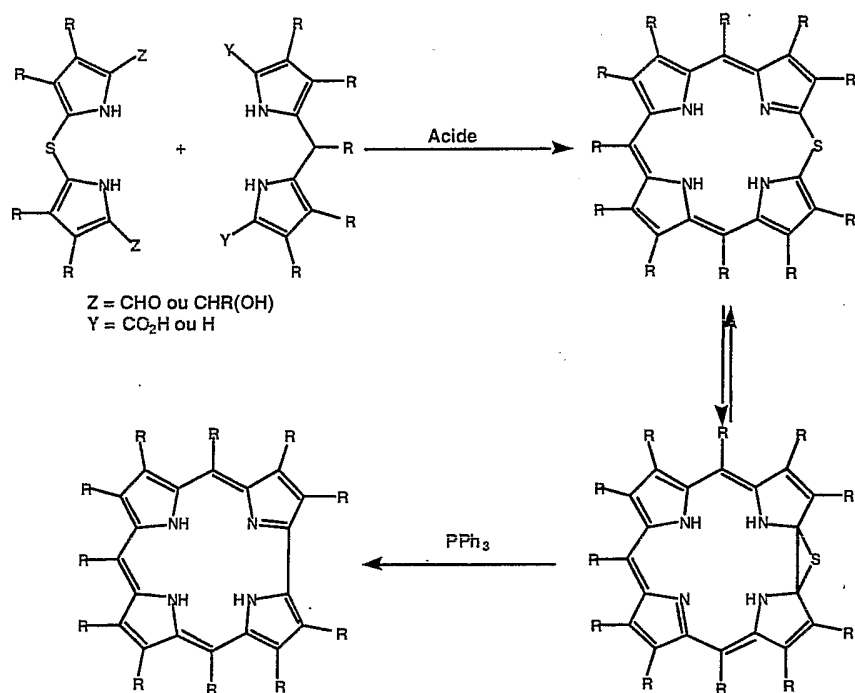


Figure 5

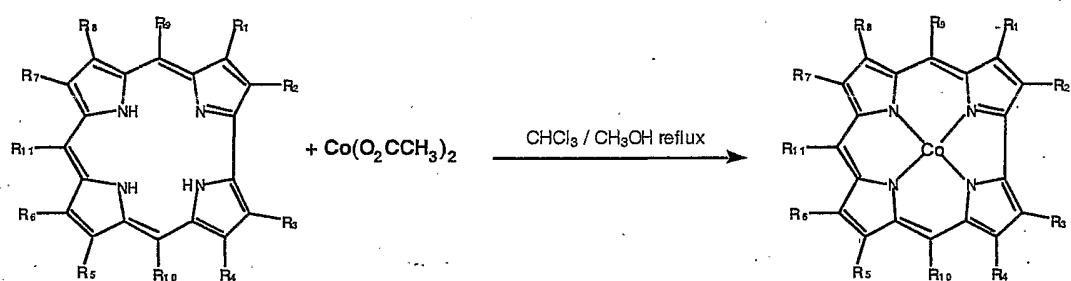


Figure 6

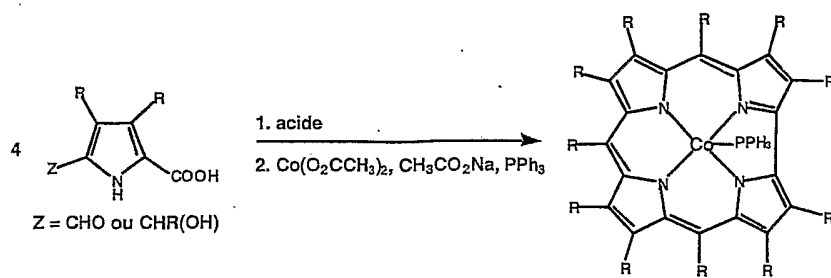


Figure 7

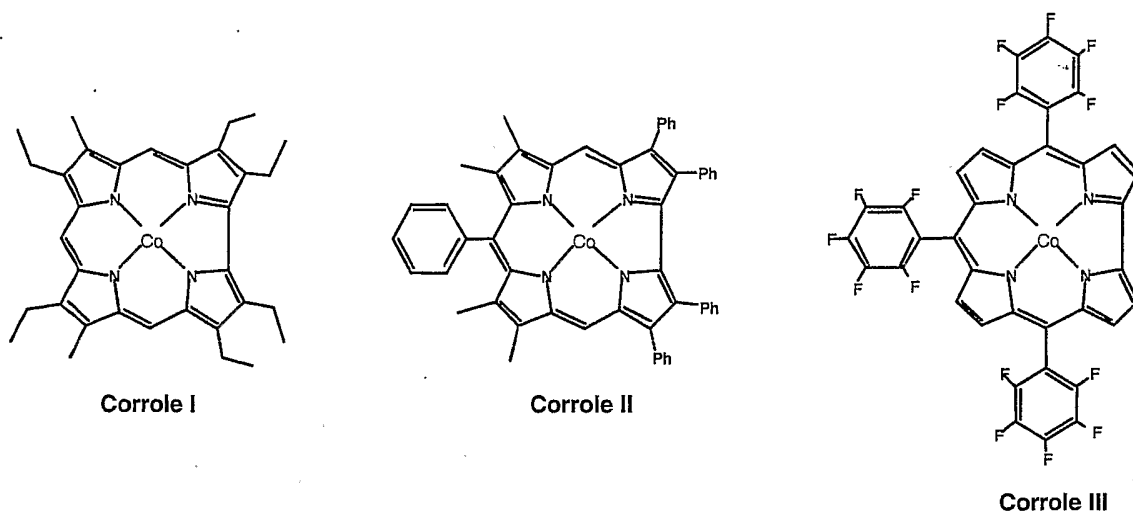


Figure 8

Densité électronique
sur le Co^{3+}

Corrole I > Corrole II > Corrole III

Affinité attendue
pour le CO

Corrole III > Corrole II > Corrole I

Figure 9

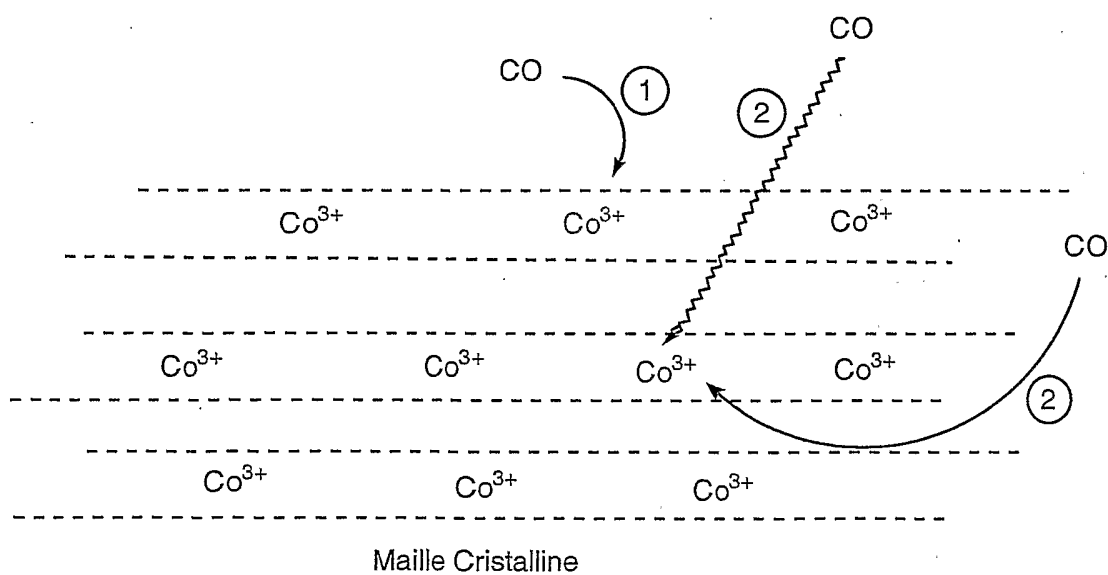


Figure 10

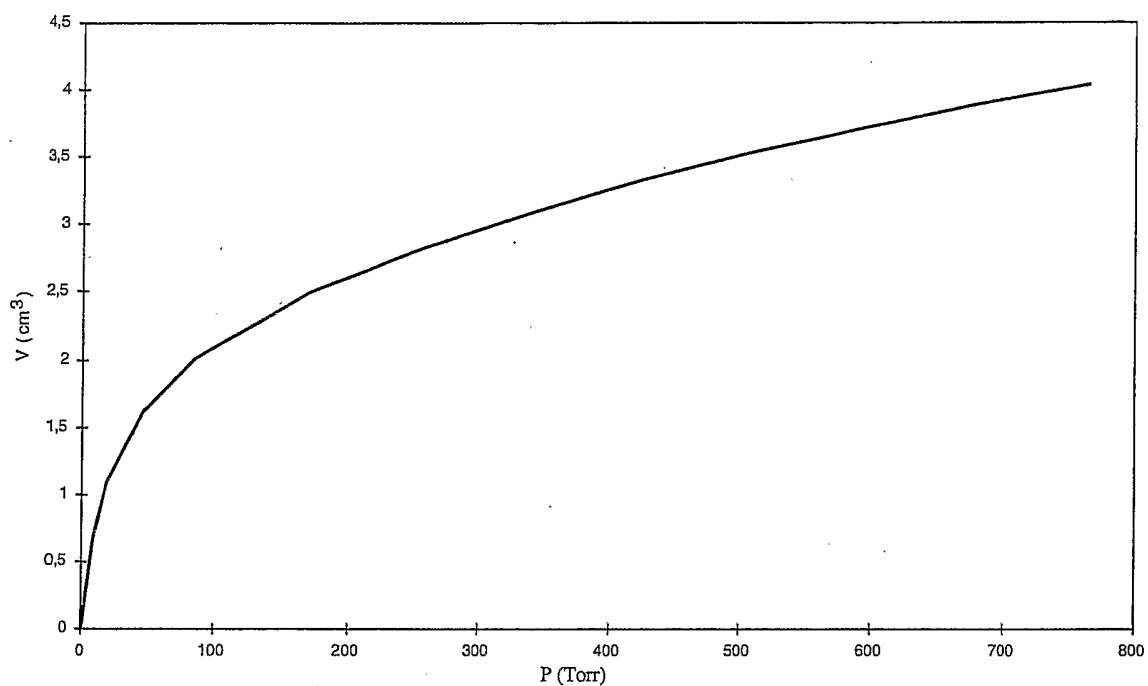


Figure 11

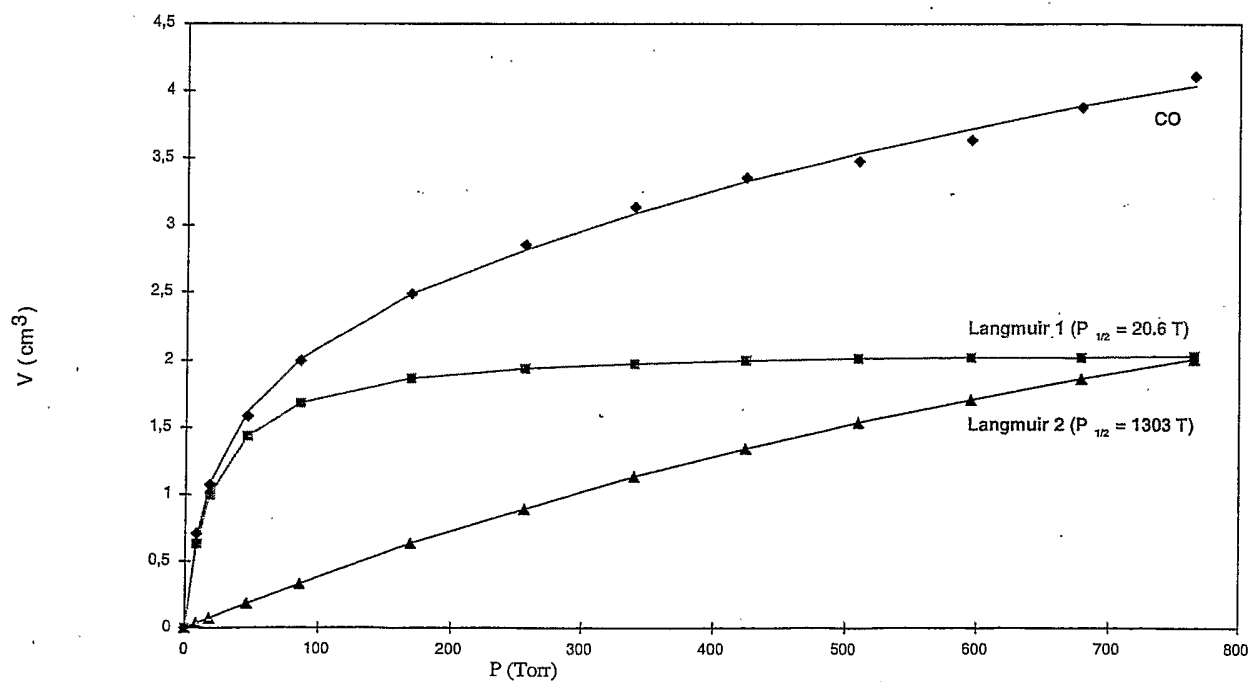
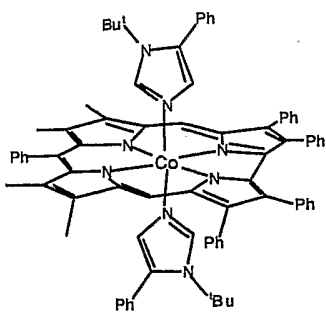
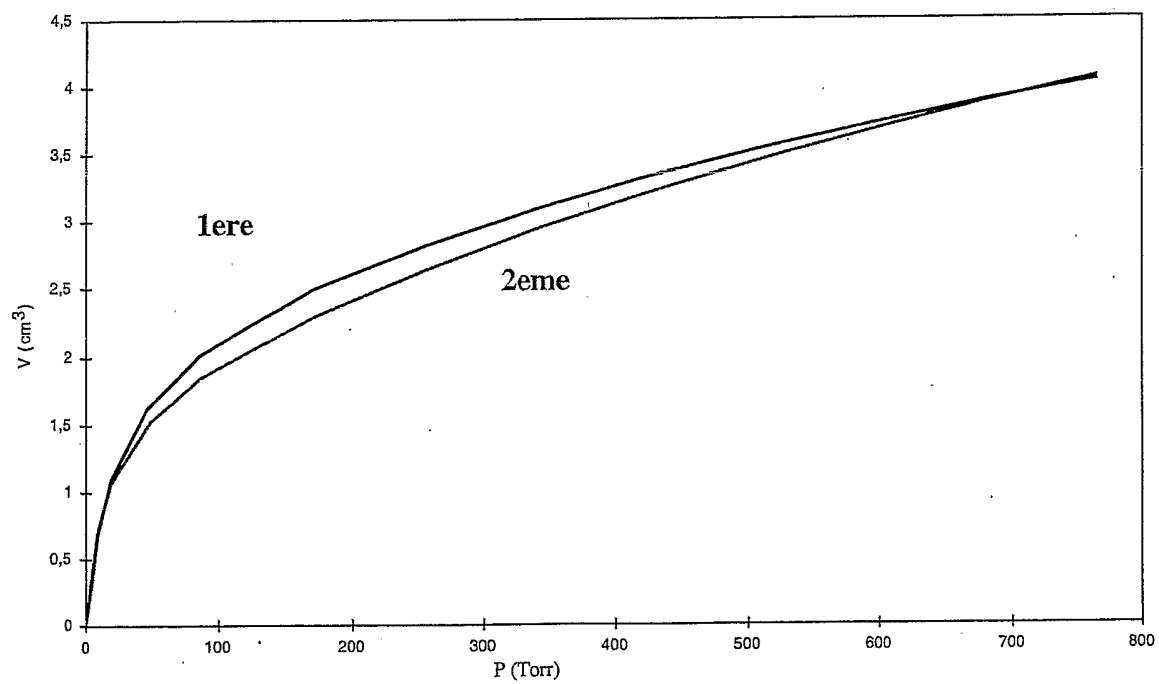


Figure 12

**Corrole IV****Figure 13****Figure 14**

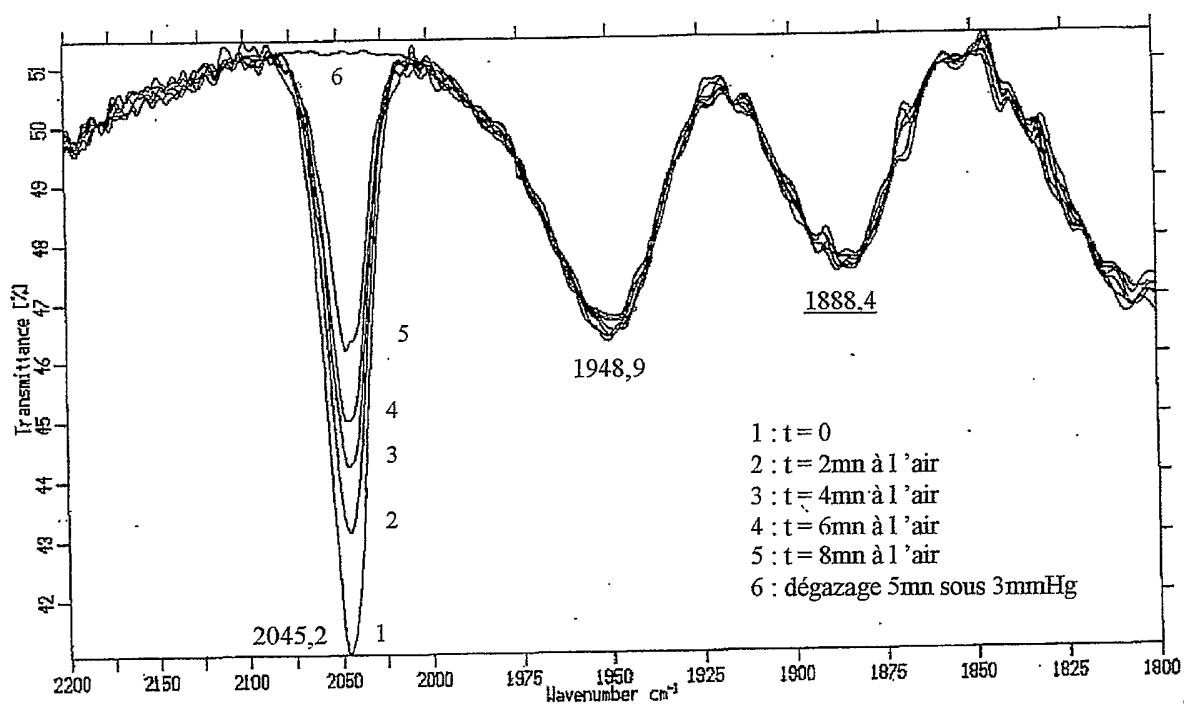


Figure 15

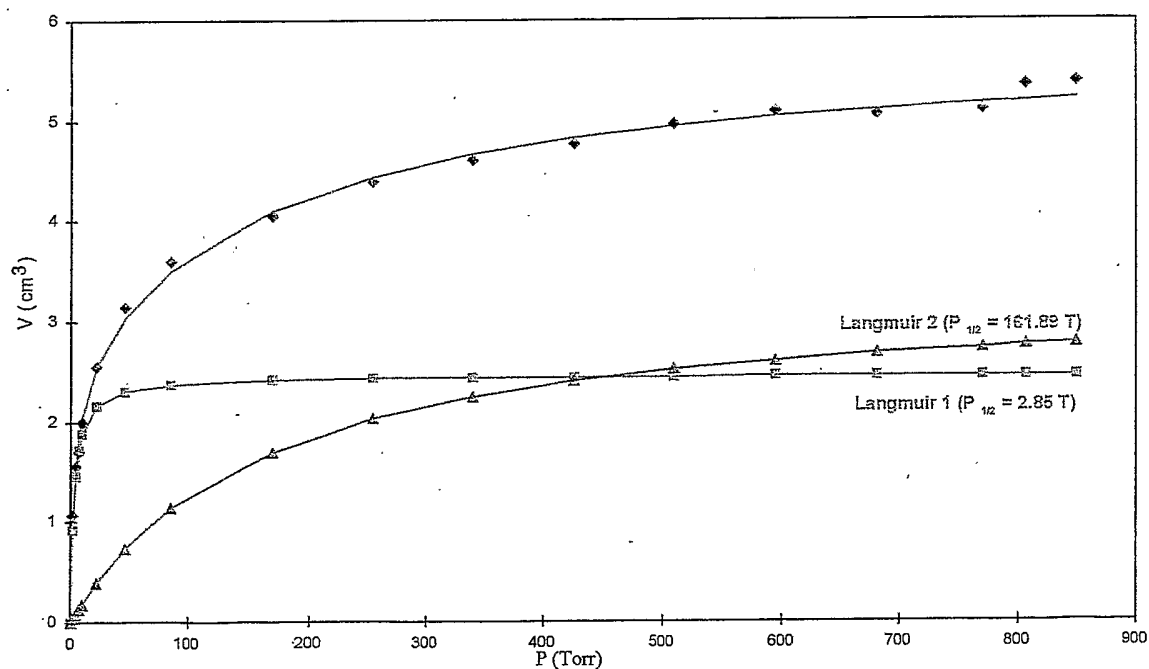


Figure 16

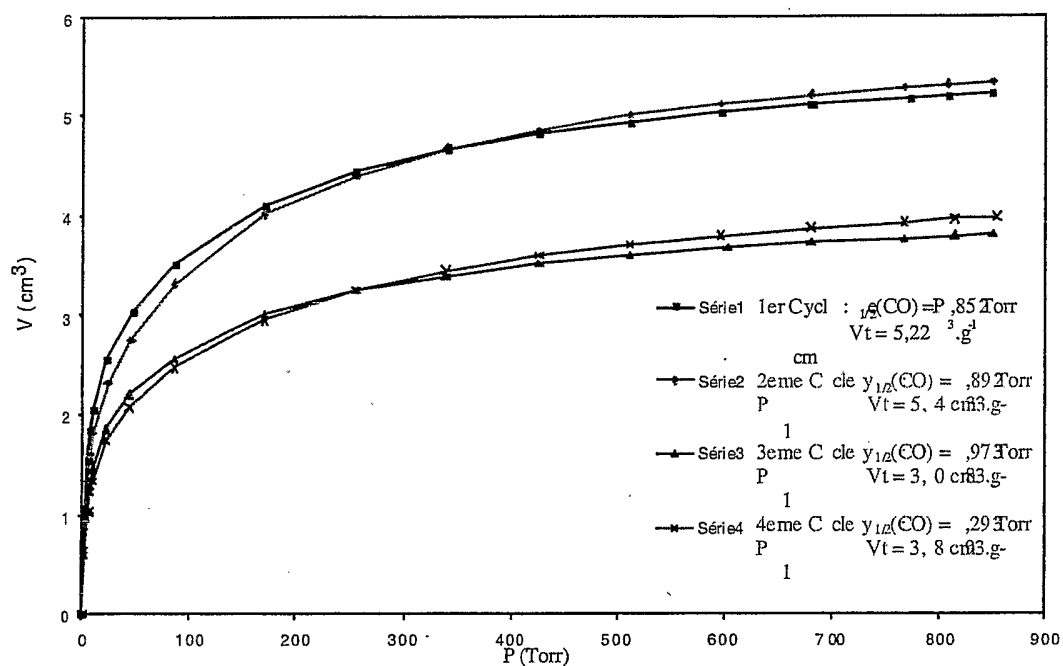


Figure 17

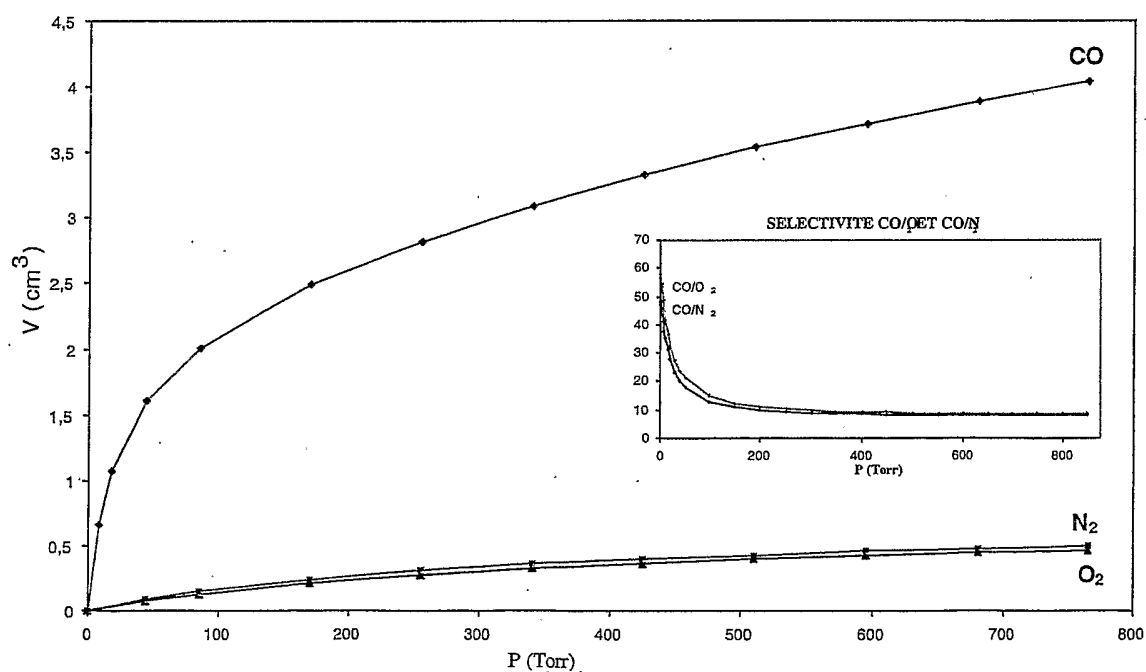


Figure 18

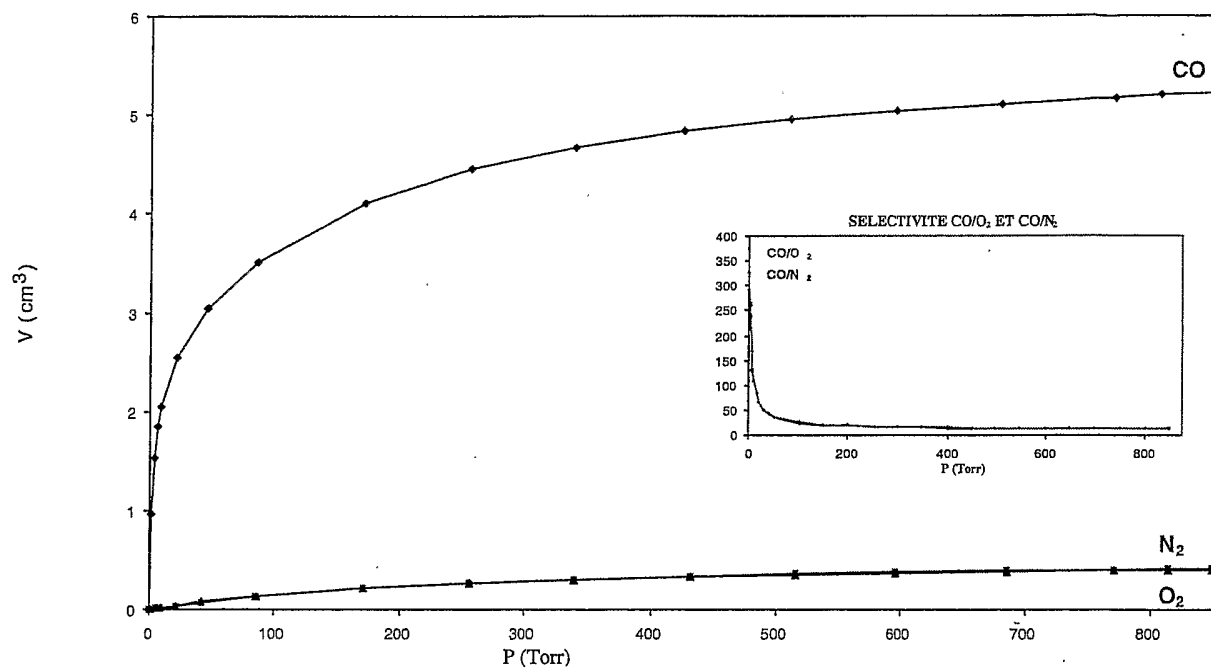


Figure 19

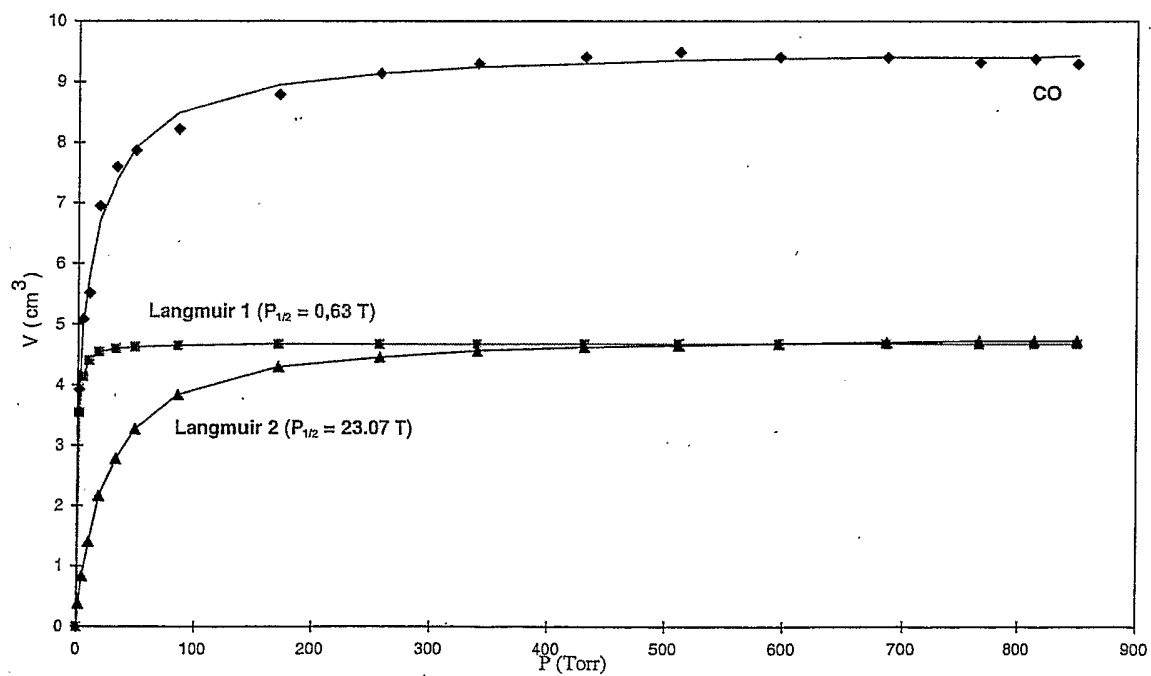


Figure 20

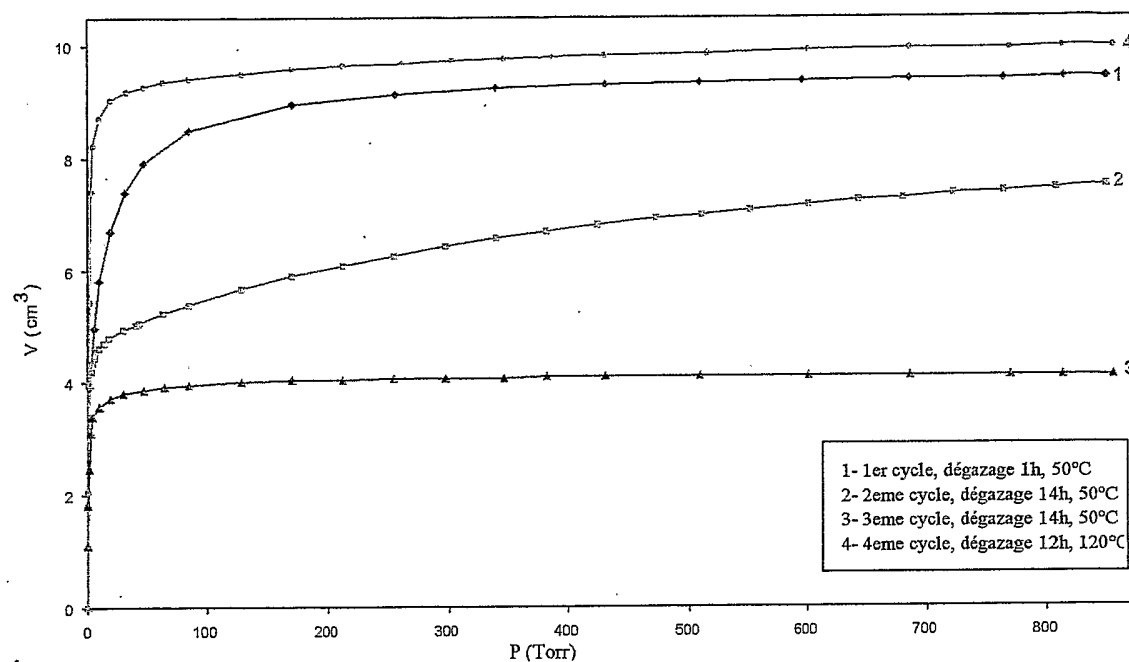


Figure 21

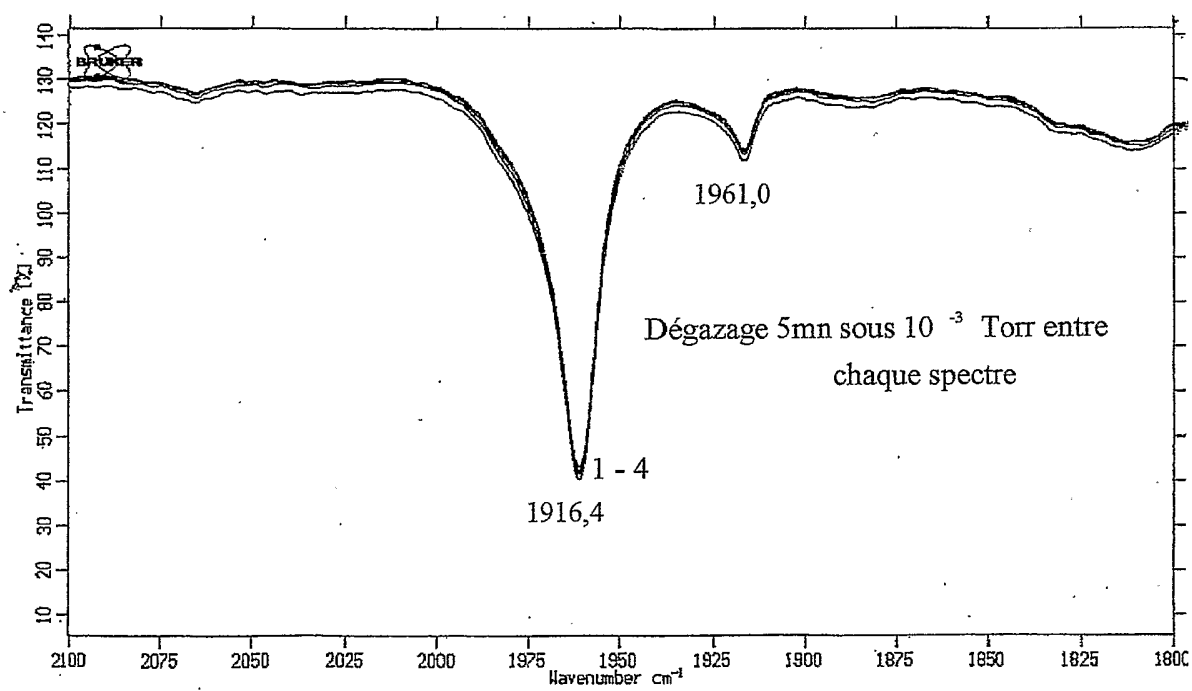


Figure 22

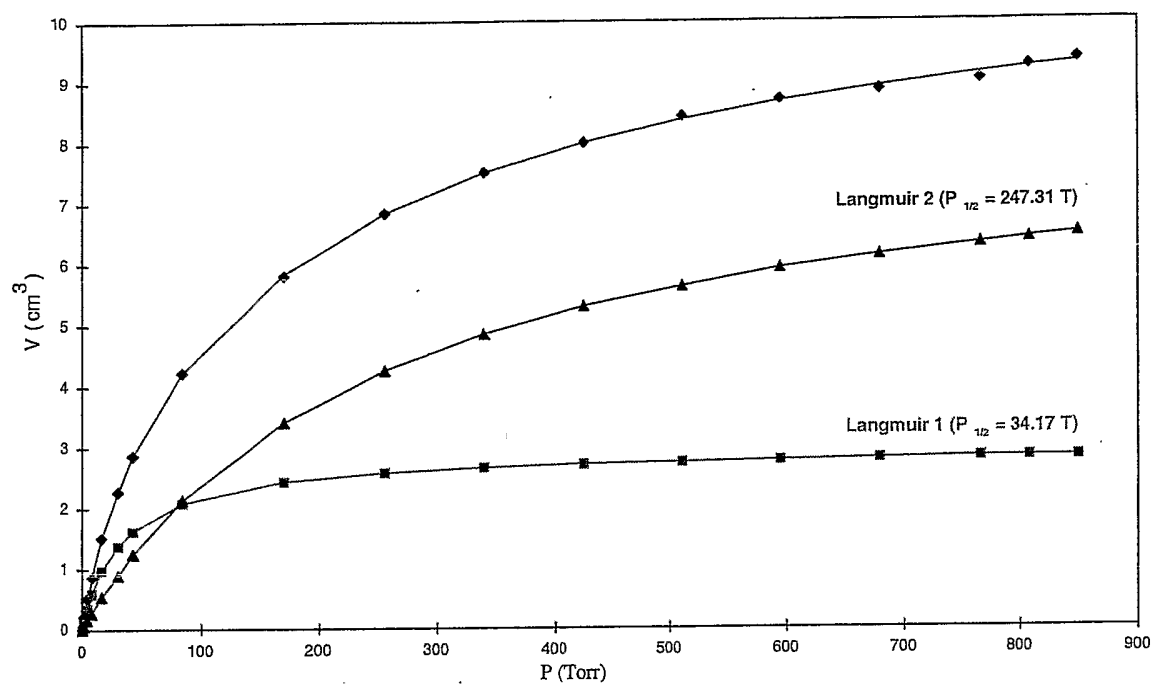


Figure 23

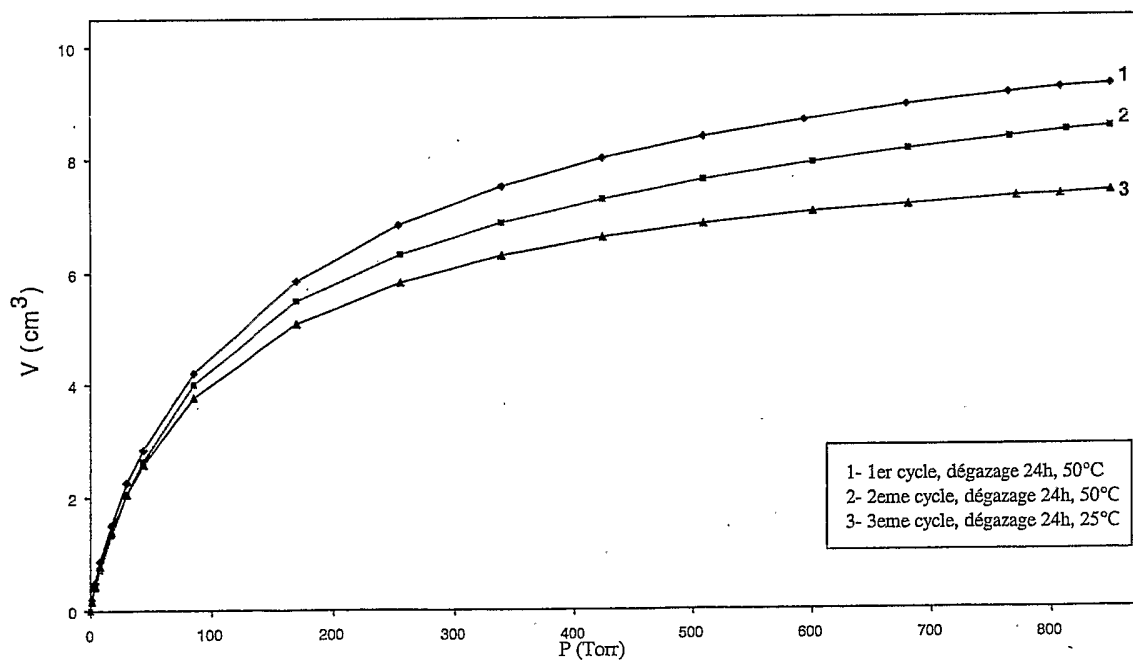
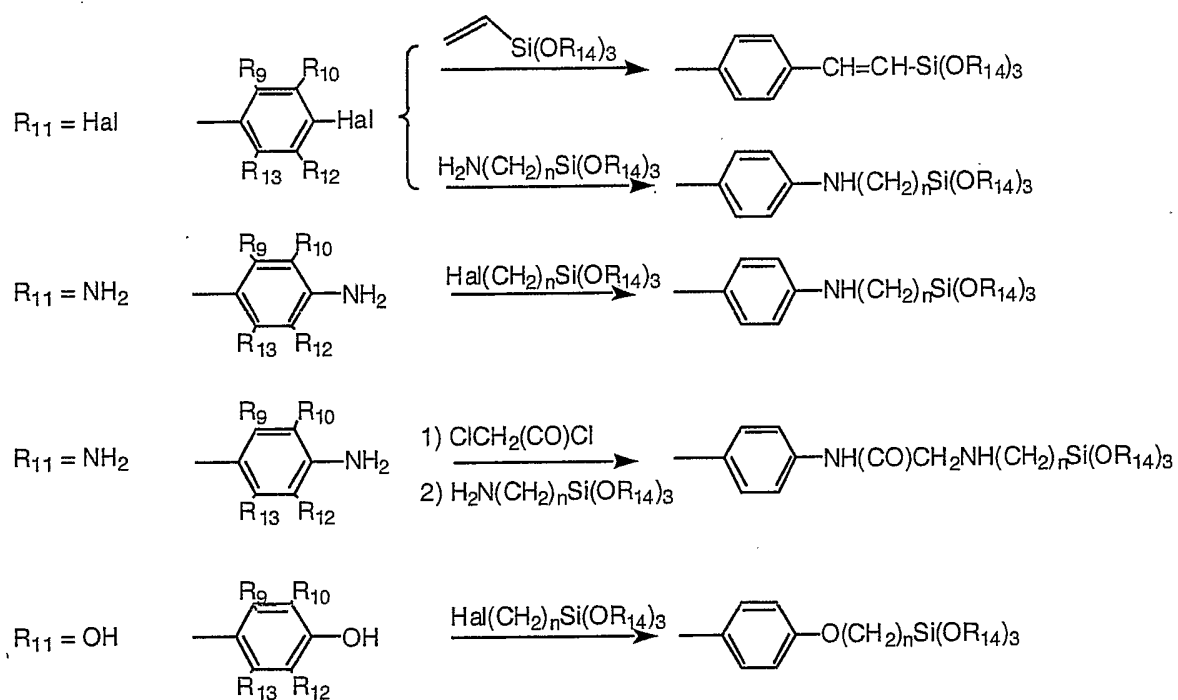


Figure 24



$R_{14} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$
 $n=0-4$

Schéma 1

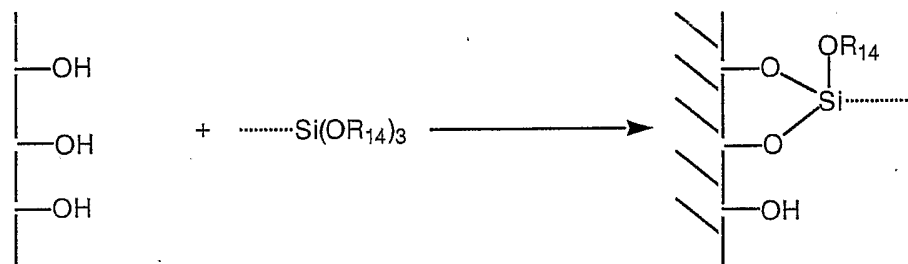
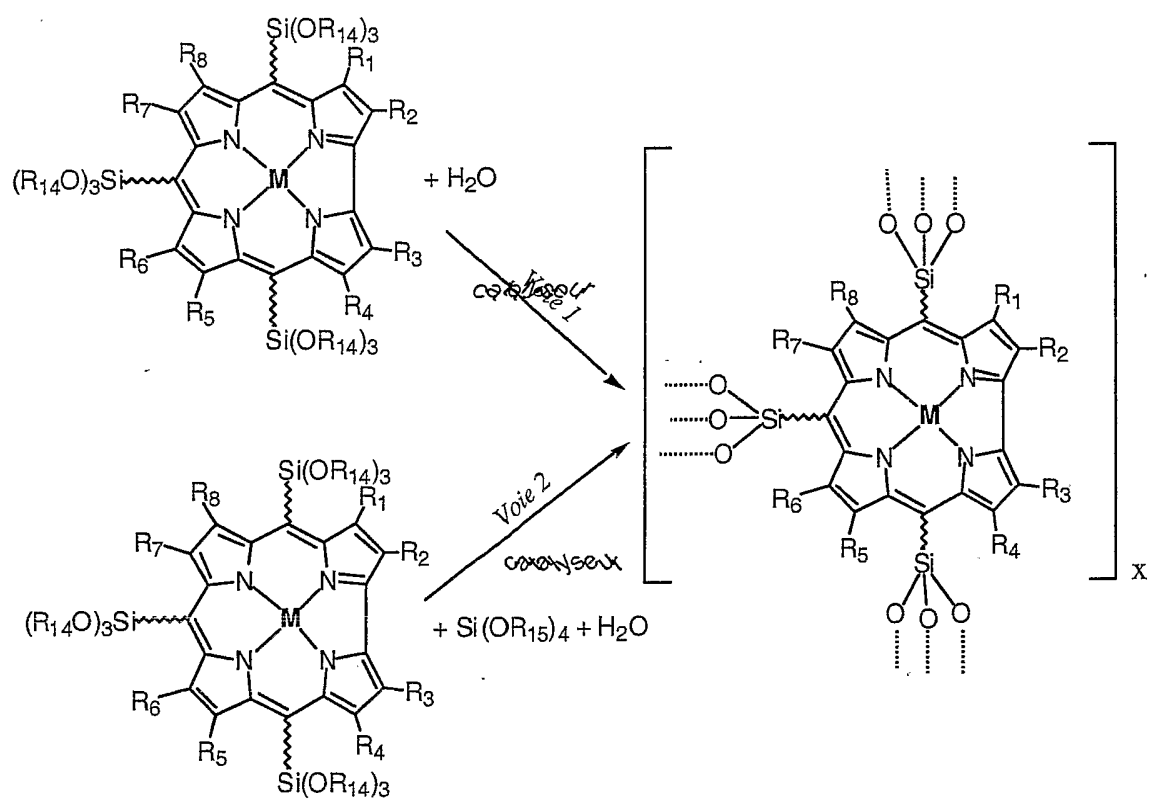


Schéma 2



M = H₂, métal

R₁₄ = -CH₃, -C₂H₅

R₁₅ = -CH₃, -C₂H₅

Schéma 3

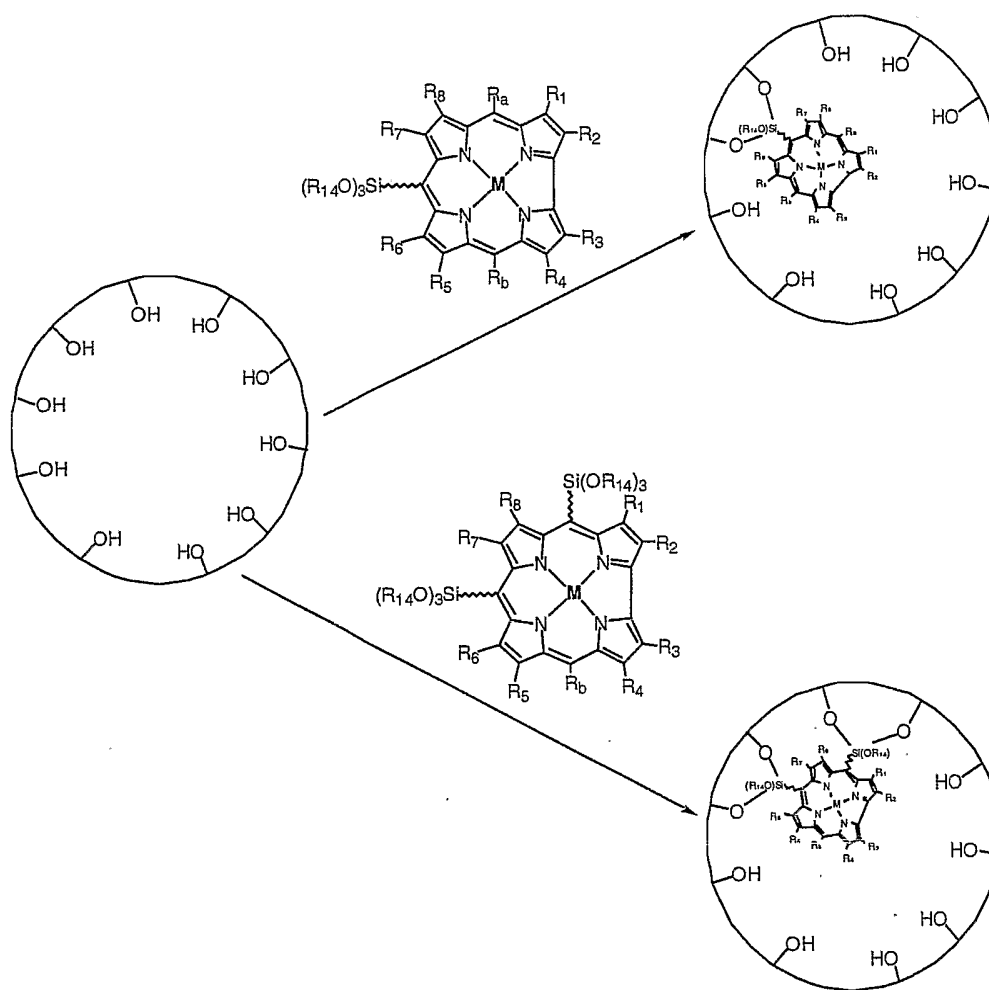


Schéma 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ☐ National Application No
PCT/FR 02/02591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/22 B01D53/86 //(C07D487/22,257:00,209:00,209:00,
209:00,209:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D B01D C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRYKO, DANIEL T. ET AL: "A Simple and Versatile One-Pot Synthesis of meso-Substituted trans-A2B-Corroles" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (2001), 66(12), 4267-4275, XP002197037 * corroles 3, 20-23, 25, 26, 29-32, 41, 42, 45-47 *	1
X	GOLUBKOV, GALINA ET AL: "High-valent manganese corroles and the first perhalogenated metallocorrole catalyst" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (2001), 40(11), 2132-2134, XP001053950 * composés 1-3 *	9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2002

Date of mailing of the international search report

02/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alfaro Faus, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/FR 02/02591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SIMKHOVICH, LILIYA ET AL: "Synthesis and characterization of germanium, tin, phosphorus, iron, and rhodium complexes of tris(pentafluorophenyl)corrole, and the utilization of the iron and rhodium corroles as cyclopropanation catalysts" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL (2001), 7(5), 1041-1055, XP002197039 * composés 4 et 5b *	1,9
X	PAOLESSE, ROBERTO ET AL: "Synthesis and Functionalization of meso-Aryl-Substituted Corroles" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (2001), 66(2), 550-556, XP002197040 * page 555, colonne 1 et colonne 2, composés 1-5 et 7 *	1
X	BRIÑAS ET AL.: "Triarylcorroles by oxidative coupling of triaryltetrapyrroles" SYNLETT., no. 3, 2000, pages 442-444, XP002197514 THIEME VERLAG, STUTTGART., DE ISSN: 0936-5214 * compose 5a-5e *	1
X	N.S. GENOKHOVA ET AL.: "Change in the coordination number of the cobalt atom in octadehydrocorrin complexes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 49, no. 7(2), 1980, pages 1626-29, XP002197515 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US * composés Ia,Ib,Id *	9
X	GRYKO, DANIEL T.: "A simple, rational synthesis of meso-substituted A2B-corroles" CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE) (2000), (22), 2243-2244, XP002197042 * composés 3,10-13 *	1
X	WO 00 18771 A (TECHNION RES & DEV) 6 April 2000 (2000-04-06) * schéma 1, 1-3; examples 1, 7.3, 7.4 *	1,9
A	US 4 970 188 A (STEINBACH FRIEDRICH ET AL) 13 November 1990 (1990-11-13) abstract	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02591

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0018771	A	06-04-2000	AU 5881499 A CA 2345700 A1 EP 1117666 A2 WO 0018771 A2	17-04-2000 06-04-2000 25-07-2001 06-04-2000
US 4970188	A	13-11-1990	DE 3522637 C1 AT 41106 T DD 247389 A5 DE 3662234 D1 DK 85787 A WO 8700077 A1 EP 0228398 A1 JP 63500575 T SU 1657048 A3	02-10-1986 15-03-1989 08-07-1987 13-04-1989 19-02-1987 15-01-1987 15-07-1987 03-03-1988 15-06-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der » Internationale No
PCT/FR 02/02591

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07D487/22 B01D53/86 //(C07D487/22,257:00,209:00,209:00,
209:00,209:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07D B01D C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GRYKO, DANIEL T. ET AL: "A Simple and Versatile One-Pot Synthesis of meso-Substituted trans-A2B-Corroles" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (2001), 66(12), 4267-4275, XP002197037 * corroles 3, 20-23, 25, 26, 29-32, 41, 42, 45-47 *	1
X	GOLUBKOV, GALINA ET AL: "High-valent manganese corroles and the first perhalogenated metallocorrole catalyst" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (2001), 40(11), 2132-2134, XP001053950 * composés 1-3 *	9



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 décembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/01/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Alfaro Faus, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dt Internationale No

PCT/FR 02/02591

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SIMKHOVICH, LILIYA ET AL: "Synthesis and characterization of germanium, tin, phosphorus, iron, and rhodium complexes of tris(pentafluorophenyl)corrole, and the utilization of the iron and rhodium corroles as cyclopropanation catalysts" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL (2001), 7(5), 1041-1055, XP002197039 * composés 4 et 5b *	1,9
X	PAOLESSE, ROBERTO ET AL: "Synthesis and Functionalization of meso-Aryl-Substituted Corroles" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (2001), 66(2), 550-556, XP002197040 * page 555, colonne 1 et colonne 2, composés 1-5 et 7 *	1
X	BRÍÑAS ET AL.: "Triarylcorroles by oxidative coupling of triaryltetrapyrroles" SYNLETT., no. 3, 2000, pages 442-444, XP002197514 THIEME VERLAG, STUTTGART., DE ISSN: 0936-5214 * composés 5a-5e *	1
X	N.S. GENOKHOVA ET AL.: "Change in the coordination number of the cobalt atom in octadehydrocorrins complexes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 49, no. 7(2), 1980, pages 1626-29, XP002197515 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US * composés Ia,Ib,Id *	9
X	GRYKO, DANIEL T.: "A simple, rational synthesis of meso-substituted A2B-corroles" CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE) (2000), (22), 2243-2244, XP002197042 * composés 3,10-13 *	1
X	WO 00 18771 A (TECHNION RES & DEV) 6 avril 2000 (2000-04-06) * schéma 1, 1-3; exemples 1, 7.3, 7.4 *	1,9
A	US 4 970 188 A (STEINBACH FRIEDRICH ET AL) 13 novembre 1990 (1990-11-13) abrégé	17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Internationale No
PCT/FR 02/02591

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0018771 A	06-04-2000	AU 5881499 A	17-04-2000
		CA 2345700 A1	06-04-2000
		EP 1117666 A2	25-07-2001
		WO 0018771 A2	06-04-2000
US 4970188 A	13-11-1990	DE 3522637 C1	02-10-1986
		AT 41106 T	15-03-1989
		DD 247389 A5	08-07-1987
		DE 3662234 D1	13-04-1989
		DK 85787 A	19-02-1987
		WO 8700077 A1	15-01-1987
		EP 0228398 A1	15-07-1987
		JP 63500575 T	03-03-1988
		SU 1657048 A3	15-06-1991