HAL
open science

Synthèse et étude de tourniquets moléculaires et conception de MOFs à base de Pt (II)

Nicolas Zigon

To cite this version:

Nicolas Zigon. Synthèse et étude de tourniquets moléculaires et conception de MOFs à base de Pt (II). Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAF036 . tel-01124233

HAL Id: tel-01124233

https://theses.hal.science/tel-01124233v1

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE

Nicolas ZIGON

soutenue le : **16 décembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

Synthèse et étude de tourniquets moléculaires et conception de MOFs à base de Pt(II)

THÈSE dirigée par :

M. HOSSEINI Mir Wais	Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme. FROMM Katharina M.	Professeur, université de Fribourg
M. HASENKNOPF Bernold	Professeur, université Pierre et Marie Curie

---

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. SAUVAGE Jean-Pierre	Professeur, université de Strasbourg

Aux illustres et inconnus contribuables

qui ont rendu ce travail de thèse possible

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les membres du jury qui me font l'honneur de juger mon travail de thèse : le Pr. Katharina Fromm, le Pr. Bernold Hasenknopf, et le Pr. Jean-Pierre Sauvage.

Je remercie bien sûr mes encadrants de thèse. Merci au Pr. Mir Wais Hosseini de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire ainsi que pour toutes les discussions scientifiquement enrichissantes que nous avons pu avoir. Merci au Dr. Ernest Graf, qui m'a formé à l'art de la paillasse et transmis quelques trucs et astuces lui seul a le secret. Maintenant retraité, je lui souhaite de couler des jours heureux dans sa bonne cité de Brumath, entre son jardin et sa famille.

Je remercie évidemment le Dr. Aurélie Guenet, qui a commencé ce travail durant les quelques mois de son post-doc et qui a su me conseiller, en particulier pour tout ce qui concerne la photophysique. Bon courage à elle et son mari pour l'heureux évènement qui les attend.

Merci à Nathalie Kyritsakas qui a pris le temps de résoudre les structures présentées au cours de cette thèse. En plus de ce notable talent, sa voix et sa bonne humeur resteront dans ma mémoire à jamais associées aux pauses-café.

Un grand merci s'impose aux services communs de la faculté, sans lesquels rien de ce qui se fait dans nos laboratoires ne serait possible. Merci au personnel du service de RMN, Lionel Allouche, Maurice Coppe, Jean-Daniel Sauer et Bruno Vincent pour leurs conseils et leur disponibilité. Merci à Martine Heinrich pour son aide dans les mesures photophysiques de rendement quantique et de temps de vie. Merci aux services de masse et d'analyse ainsi qu'au magasin de chimie.

Merci aux autres membres permanents du laboratoire : Sylvie, Aziz, Valérie (merci pour l'aide au niveau paperasse), Audrey (merci pour les petites astuces synthétiques), Jean-Marc et Véronique. Merci à Stéphane pour nos nombreuses discussions, dont certaines étaient – étonnamment – sérieuses.

Merci aux anciens et actuels thésards du labo avec qui j'ai pu partager nombre de fous rires : Fabien (*a.k.a.* Joe la Poisse), Patrick (pour qui un vent d'Irlande souffle sur ses pas), Nico D. (qui fait si bien l'hélicoptère) et Thibaut (compositeur de « Porphyrine twist », entre

autres) en particulier qui formaient l'équipe explosive de la Fouillotte. Sans oublier Mohammed (l'homme qui murmurait à l'oreille des tabounas), Antoine (Muscles et Cie.), Nico M. (Bescherelle Boy), Elena (salut, un haiduc, nu ma, nu ma iei), Chaojie (made in China), Jean-Baptiste (plus connu sous le nom de Badman) et Ivan (un amoureux du phosphore).

Merci aux autres personnes que j'ai eu la chance de côtoyer tout au long des années passées au laboratoire : Catherine, Cristina, Dimby, Marina, Jérôme, Elizabeth, Fabrice, Mei-Jin, Dmitry, Thomas, Léa, Sacha, Mohamedally, Hervé, Maxime, Lucas, Tim, Ricardo, Brandon, Fan, Yanan, Liwen, Katia, Serge, Sarah, Catalin, Cory, le Dr. Rigolus, Alex, Emile, Elliott, Eric et tous les autres qui ont contribués à la bonne humeur ambiante.

Comment ne pas remercier Katia et Tiffany, mes deux colocataires de charme et de choc, qui ont su se montrer indispensables à mon bien-être. Merci au passage à la Lolita, qui a su me faire rire depuis près de quatre ans. Merci aux amis de toujours qui m'ont permis de garder les pieds sur terre.

Enfin, merci à ma famille. En particulier mes parents et ma sœur, qui m'ont toujours soutenu financièrement et moralement au cours de mes études.

Table des matières

Remerciements
Table des matières
Abréviations

Introduction **1**

I. Introduction générale **3**
II. Moteurs en biologie **4**
A. Mouvement circulaire: l'ATP-synthase 4
B. Mouvement hélicoïdal : moteurs à base d'ADN 6
C. Mouvement de translation : la myosine 7
III. Molécules à topologie non-triviale **8**
A. Mouvement de rotation 9
1. Passage d'une station à une autre *9*
2. Contrôle du sens de rotation *9*
B. Mouvement de translation 11
C. Transformation d'un mouvement de rotation en mouvement de translation : un vilebrequin 13
IV. Moteurs rotatifs et engrenages **14**
A. Un cluster de bore B_{13}^{+} comme analogue d'un moteur Wankel 15
B. Moteur mu par un stimulus chimique 15
C. Engrenages 17
D. Un ciseau à pivot ferrocène mu par une liaison azo 18
V. Mouvements sur surface **18**
A. Moteur rotatif altitudinal lié à une surface de quartz 19
B. Moteur rotatif azimutal fonctionnant avec un flux d'électrons 21
VI. Gyroscopes **22**
VII. Tourniquets au sein du laboratoire **24**
A. Historique 24
B. Projet de thèse : tourniquets à charnière de Pt(II) ou à charnière organique 25
VIII. La RMN **27**
IX. Rappels sur quelques propriétés du Pt **28**

Chapitre I : Portails à base de Pt(II) et d'une anse éther 35

I. Introduction 37
A. Conception globale du système 37
B. Transcription de la conception en molécules 38
1. Anse/stator 38
2. Charnière 39
3. Sites de reconnaissance du rotor 39
4. Effecteurs 40
II. Synthèse 40
A. Deux voies envisagées 40
B. Première voie de synthèse 41
1. Synthèse 41
a) Bras – chaines glycol 41
b) Synthèse des alcynes 42
c) Formation des complexes de Pt(II) 43
d) Macrocyclisations 43
2. Structures à l'état cristallin par diffraction des RX 47
C. Seconde voie de synthèse 48
1. Synthèse de l'anse 49
2. Synthèse des macrocycles et introduction des alcynes 50
III. Ouverture/fermeture de 50 par le cation Ag^+ 51
A. Stœchiométrie du complexe formé 52
B. Un système dynamique – RMN 1-D 54
C. Un système dynamique – RMN 2-D 56
1. Produit 50 (sans Ag^+) 56
2. Produit 51 (avec Ag^+) 56
D. Ouverture/fermeture avec Ag^+/Br^- 58
IV. Quid de l'utilisation de H^+ en tant qu'effecteur ? 58
A. Stabilité par rapport à l'acide 59
B. Etudes à température variable 60
V. Composé bis-phénol 52 60
VI. Anse thioéther 62
VII. Conclusions 63

Chapitre II : Portails à base de Pt(II) et d'une anse amide 67

I. Introduction 69
II. Synthèse 70
A. Anse 70
B. Macrocyclisation et fonctionnalisation du rotor 71
C. Fermeture des tourniquets **56** et **58** par le Pd(II) 72
III. Etats ouvert et fermé du tourniquet bis-pyridine 73
A. RMN ^{1}H monodimensionnelle 73
B. RMN ^{1}H-^{1}H ROESY 74
C. Etude à l'état solide 75
D. Tentatives de réouverture 76
IV. Etats ouvert et fermé du tourniquet bis-benzonitrile 77
A. RMN ^{1}H monodimensionnelle 77
B. RMN ^{1}H-^{1}H ROESY 79
C. Etude à l'état solide 80
D. Passage de l'état ouvert **59**-Pd à l'état fermé **59** 81
1. Par additions successives de Pd(II) et de DMAP 81
2. Par additions successives d'acide et de base 82
V. Tourniquet bis-phénol 83
A. Etude en solution par RMN 1-D/2-D 83
B. Essai de blocage par déprotonation 85
VI. Conclusions 85

Chapitre III : Vers des tourniquets dissymétriques 89

I. Introduction 91
A. Conception globale du système visé 91
B. Complexes modèles 92
II. Etude sur les complexes modèles 93
A. Complexes symétriques 93
1. Synthèse 93
2. Structures cristallines 94
B. Voies de synthèses avortées 95
C. Méthode des alcynes mixtes 97

D. Par mono-méthylation du Pt(II) 98

III. Application des méthodes de désymétrisation aux tourniquets 100

A. Synthèse 100

1. Par la méthode des alcynes mixtes 100

2. Par la méthode de mono-méthylation du Pt(II) 101

B. Etude RMN 102

C. Passage d'une station à l'autre avec l'Ag(I) 104

IV. Conclusions 109

Chapitre IV : Tourniquets à charnière organique 111

I. Introduction 113

A. Genèse du projet 113

B. Conception globale du système 113

II. Synthèse 114

A. Charnière pyroméllitique 114

1. Anse soufrée 114

2. Anse amide 115

3. Structures cristallines 116

B. Charnière hydroquinone 118

1. Macrocyclisation 118

2. Fonctionnalisation des charnières 119

a) Par couplage de Sonogashira 119

b) Par couplage de Suzuki 121

3. Fermeture au Pd(II) 123

III. Etudes RMN 1- et 2-D 123

A. Composé bis-pyridine 123

1. RMN mono-dimensionnelle 123

2. RMN bi-dimensionnelle NOESY 124

B. Composé bis-benzonitrile 125

1. RMN mono-dimensionnelle 125

2. RMN bi-dimensionnelle NOESY 126

C. Composé pyridine-benzonitrile 127

1. RMN mono-dimensionnelle 127

2. RMN bi-dimensionnelle NOESY 128

IV. Etude spectroscopique UV-visible/luminescence 129
A. Spectres d'absorption 130
B. Excitation et émission 131
V. Conclusions 134

Chapitre V : Réseaux de coordination hétérométalliques 137

I. Introduction 139
II. Polymères de coordination 1-D 142
A. Avec $Cu(OAc)_2$: lanterne de Cu(II) et fil 1-D 142
B. Avec $Co(NO_3)_2$: échelle 1-D et interactions π-π 143
III. Réseaux à base de CdX_2 144
A. Avec $CdBr_2$: grille 2-D 144
B. Avec CdI_2 : zigzag 1-D 145
C. Avec $CdCl_2$: fil 1-D 146
IV. Réseaux à base de CoX_2 147
A. Avec $CoCl_2$: grille 2-D 147
B. Avec $CoBr_2$: fil 1-D zigzag 148
V. Autres réseaux 2-D 149
A. Avec $NiCl_2$: grille 2-D 149
B. Avec $Co(SCN)_2$: grille 2-D 150
C. Avec $Fe(SCN)_2$: grille 2-D 151
VI. Vers des réseaux hétérotrimétalliques 152
VII. Conclusions 154

Conclusion générale 157

Partie expérimentale 161
Liste des produits 215
Données cristallographiques 223
Publications et communications 251

Abréviations

AcOH	–	acide acétique
Ac_2O	–	anhydride acétique
ADN	–	acide désoxyribonucléique
ADP	–	adénosine diphosphate
ATP	–	adénosine triphosphate
CCDC	–	Cambridge crystallographic data centre
CCM	–	chromatographie sur couche mince
COD	–	cycloocta-1,5-diène
COSY	–	correlation spectroscopy
CPK	–	Corey-Pauling-Koltun
dba	–	dibenzylidène acétone
DFT	–	density functional theory
DHP	–	dihydropyrane
DMAP	–	diméthylaminopyridine
DMF	–	diméthylformamide
ESI	–	electrospray ionization
et al.	–	et alii (et les autres, et collaborateurs)
EtOH	–	éthanol
Et_2O	–	éther diéthylique
Et_4NBr	–	bromure de tétraéthylammonium
HD	–	haute dilution
$HNEt_2$	–	diéthylamine
$HN\textit{i}Pr_2$	–	diisopropylamine
HSQC	–	Heteronuclear Single Quantum Correlation
HMBC	–	Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy
i.e.	–	id est (c'est-à-dire)
$\textit{i}Pr_2O$	–	éther diisopropylique
KPPht	–	phtalimidure de potassium
$KPPh_2$	–	diphénylphosphinure de potassium
MeOH	–	méthanol
MOF	–	metal-organic framework
MsCl	–	chlorure de méthanesulfonyle
MsOH	–	acide méthanesulfonique
NB	–	nota bene
NBS	–	N-bromosuccinimide
*n*BuLi	–	n-butyllithium
NOESY	–	nuclear Overhauser effect spectroscopy
NEt_3	–	triéthylamine
pH	–	potentiel hydrogène
PLC	–	preparative layer chromatography
PPh_3	–	triphénylphosphine
ppm	–	partie par million
PPTS	–	para-toluènesulfonate de pyridinium
quant.	–	quantitatif
R_f	–	rapport frontal
RMN	–	résonance magnétique nucléaire
RX	–	rayons X

ROESY	–	rotating frame Overhauser effect spectroscopy
$SnMe_3Cl$	–	triméthylchlorostannane
$SnMe_4$	–	tétraméthylstannane
STM	–	scanning tunneling microscope
TA	–	température ambiante
TBAF	–	fluorure de tétrabutylammonium
TBDMS	–	tertbutyltriméthylsilyl ether
TLC	–	thin layer chromatography
TMS	–	triméthylsilyl ether
*t*BuOK	–	tertbutanolate de potassium
TEAI	–	iodure de tétraéthylammonium
TEAOH	–	hydroxyde de tétraéthylammonium
TFA	–	acide trifluoroacétique
THF	–	tétrahydrofurane
THP	–	tétrahydropyrane
TsCl	–	chlorure de para-toluènesulfonyle
TsO^-	–	para-toluènesulfonate
TsOH	–	acide para-toluènesulfonique
u.a.	–	unités arbitraires

Introduction

I. Introduction générale

De par sa position sur l'échelle de l'évolution, l'Homme est l'un des animaux qui a cherché et réussi le mieux à contrôler et modeler son environnement. Bien que l'usage d'outils ou la conscience de soi ne soient pas son apanage, sa capacité à trouver des solutions originales à des problèmes concrets et son organisation sociétale – impliquant la spécialisation des personnes qui la composent – l'ont poussé à développer des objets de plus en plus évolués au fil du temps.

Il a développé des outils de plus en plus complexes et ingénieux. Il a utilisé les forces mises à sa disposition par la nature dans son intérêt. L'eau et le vent lui ont par exemple permis de mouvoir des moulins, ou de se déplacer sur des bateaux. Des horloges ont été mises en mouvement par des systèmes de poids, contrepoids et ressorts.

Le développement du moteur à vapeur vers la fin du XVIème – début du XVIIème siècle fut une vraie révolution. Cette nouvelle énergie coupait la machine de la dépendance aux éléments naturels : plus besoin de cours d'eau ou de vent pour obtenir un travail. Elle fut suivie par d'autres types de moteurs, plus performants : moteurs à combustion, à réaction, moteurs fusées…

Suivant cette logique, il a repoussé de plus en plus les frontières pour aller vers l'infiniment petit. Dans son discours visionnaire désormais célèbre de 1959 « There's plenty of room at the bottom »,[1] Richard Feynman posait les bases de ce qui allait devenir les nanosciences, en offrant un prix de 1000 $ à la personne qui réussirait à faire tenir l'information contenue dans une page de livre sur une aire 25000 fois plus petite, et un autre prix de 1000 $ à la personne qui réussirait à construire un moteur électrique fonctionnel de 1/64 pouce cube (soit un peu moins de 0.26 cm^3). Il posait ainsi les bases de la nanotechnologie : contrôle du mouvement et contrôle de l'information dans un espace réduit. Le premier fut remporté en 1985 par Newman, qui grava une page d'un livre de Dickens sur une tête d'épingle, et le second par Mc Lellan qui construisit en 1960 un moteur de la taille d'une tête d'épingle (figure 1).

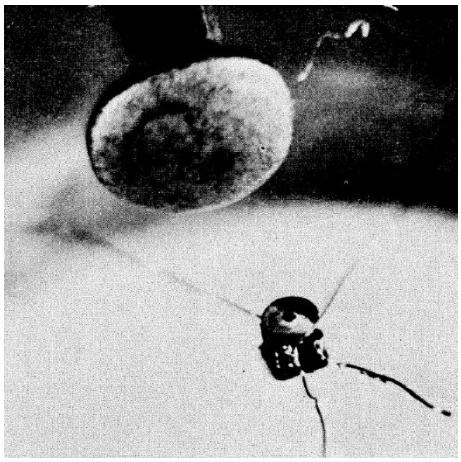


Figure 1 : Photographie du micromoteur (à côté d'une tête d'épingle) conçu par Mc Lellan qui a remporté le prix de 1000 $ offert par Feynman (image tirée d'un article de la revue *Engineering and Science* [2]).

Deux types d'approches pour la construction d'objets nanoscopiques co-existent : l'approche descendante (ou top-down) et l'approche montante (ou bottom-up). L'approche descendante consiste à partir de grosses briques qui vont être taillées en pièces de plus en plus fines et petites afin d'obtenir l'objet nanométrique désiré. Des micromoteurs de l'épaisseur d'un cheveu (environ 60 µm) ont par exemple été obtenus par photolithographie. L'approche montante va partir des constituants élémentaires de la matière et les assembler jusqu'à obtenir l'objet nanométrique désiré.[3]

En tant que chimiste, c'est bien entendu l'approche bottom-up qui va être privilégiée pour la construction d'objets nanométriques. En ce sens, la nature possède une avance considérable sur l'humain, après plusieurs milliards d'années d'évolution. De nombreuses protéines peuvent être vues comme des moteurs nanométriques. Ces molécules peuvent être une source d'inspiration importante pour le chimiste.

II. Moteurs en biologie

A. Mouvement circulaire: l'ATP-synthase [4]

L'adénosine triphosphate (ou ATP) est une molécule utilisée par les cellules comme source d'énergie. Lorsqu'elle se retrouve hydrolysée en adénosine diphosphate (ou ADP) par des protéines de type ATPase, cela fournit l'énergie nécessaire pour différentes actions au sein de la cellule, en particulier la création d'un potentiel ionique de H^+, Na^+, K^+ ou Ca^{2+} entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule.[5]

L'ATP est produite à partir d'ADP par une protéine transmembranaire nommée l'ATP-synthase. Son fonctionnement s'apparente à celui d'un moteur rotatif : un gradient de protons entre les 2 côtés de la membrane fournit l'énergie nécessaire à la rotation de la protéine, ce qui mène à la production d'ATP. Ce phénomène est réversible : la protéine peut consommer de l'ATP et tourner dans l'autre direction. Yoshida *et al.* et Futai *et al.* ont montré qu'il était possible d'observer directement cette rotation induite par la consommation d'ATP en fixant un filament d'actine fluorescent sur les sous-unités centrales γ ou c_{12} de l'ATP-synthase et en fixant la protéine sur une surface de verre. En présence d'ATP, les filaments d'actine tournaient globalement tous dans le même sens.[6] On peut noter ici que le mouvement circulaire produit est aussi fait à plus grande échelle (une centaine de protéines) pour le déplacement de certaines bactéries grâce à un flagelle rotatif.[7]

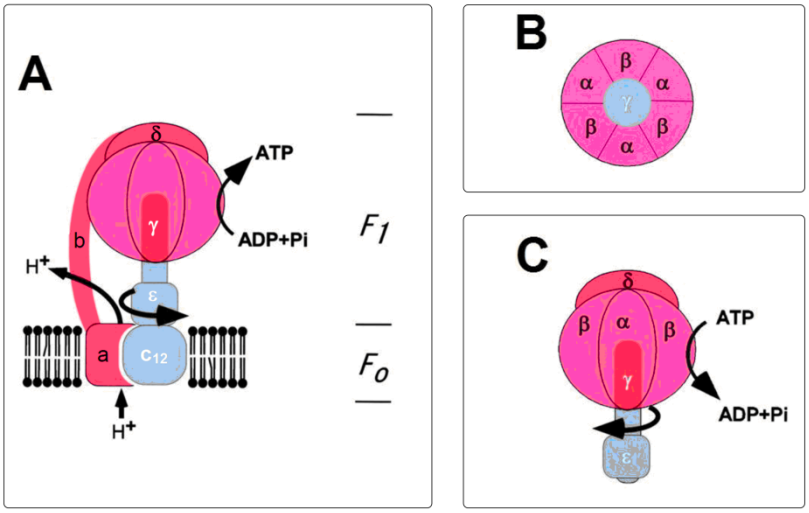


Figure 2 : Représentation schématique de l'ATP-synthase. (A) Vue de côté de l'ATP synthase dans la membrane en présence d'un gradient de protons. (B) Vue de dessus de l'hexamère $\alpha_3\beta_3$ avec l'axe γ en son centre. (C) Vue de côté de l'enzyme montrant la rotation en sens inverse en présence d'ATP (image adaptée de l'article de Yoshida et Noji [4a]).

L'ATP-synthase est composée de deux parties distinctes. L'ensemble composé par les sous-unités **a**, **b**, **δ** et l'hexamère $\boldsymbol{\alpha_3\beta_3}$ est statique par rapport à la membrane et est donc considéré comme le stator. Les sous-unités **γ**, **ε**, et le dodécamère $\mathbf{c_{12}}$ sont en rotation et sont donc considérées comme le rotor. La partie F_0 (sous-unités **a** et **c**) de la protéine est située dans la membrane et la partie F_1 est à l'extérieur. Les protons arrivent par la sous-unité **a** et vont ensuite se fixer sur l'une des sous-unités **c**. Après un tour complet, le proton ressort de l'autre côté de la membrane, toujours par la sous-unité **a**. Une rotation de 360° du dodécamère

$\mathbf{c_{12}}$ correspond au passage de 12 protons. L'axe dissymétrique γ étant lié à $\mathbf{c_{12}}$, il va tourner et induire des déformations dans l'hexamère $\alpha_3\beta_3$ du stator.

Dans le même temps, des molécules d'ADP et de phosphate se greffent sur l'une des 3 sous-unités β. Un premier changement conformationnel va former l'ATP et un second va permettre de le relâcher. En un tour complet, 3 molécules d'ATP sont ainsi formées.

B. Mouvement hélicoïdal : moteurs à base d'ADN [8]

Différentes sortes de protéines ont pour fonction de réparer, dupliquer et ranger les brins d'ADN. Elles peuvent être vues comme des moteurs se déplaçant autour des filaments de nucléotides. Un exemple particulièrement intéressant est celui fourni par les virus de type bactériophages (figure 3).

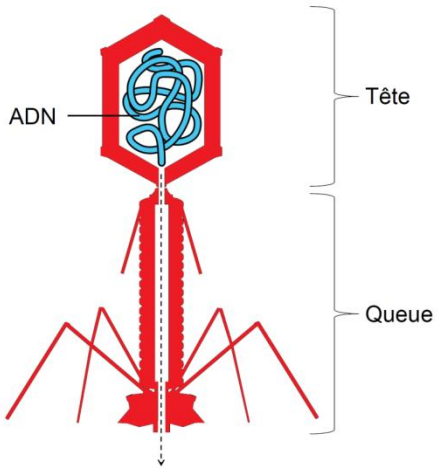


Figure 3 : Représentation simplifiée d'un virus de type bactériophage. La flèche représente le sens d'insertion de l'ADN dans la cellule.

Ces virus se fixent verticalement par leur queue à la surface d'une cellule et y injectent le matériel génétique contenu dans leur tête. Ceci peut être vu comme une seringue faisant environ 200 nm. L'énergie nécessaire à ce procédé est principalement apportée par des effets d'osmose : l'ADN est très fortement compressé dans un espace réduit (ses brins se repoussent du fait de leurs charges négatives) et a perdu une partie des molécules d'eau de sa sphère de solvatation.

Une fois le matériel génétique du virus répliqué à l'intérieur de la cellule infectée, les différents constituants s'assemblent. L'une des étapes clés est l'introduction du filament d'ADN dans la tête du bactériophage (la queue n'est pas encore reliée à la tête à ce moment de l'assemblage) : le brin d'ADN y est introduit à la vitesse de 1000 nucléotides/s (soit ≈ 0,34

µm/s). La force nécessaire pour réussir à loger ce brin d'ADN dans l'espace restreint de la capside (il y est condensé dans un état quasi cristallin, à une densité d'environ 500 mg/mL) nécessite un moteur fonctionnant à l'ATP qui est d'une puissance impressionnante: 8 fois la force de la kinésine, 20 fois celle de la myosine et un rapport puissance générée/volume valant deux fois celui d'un moteur de voiture. Le mode de fonctionnement de ce moteur consiste à entourer le brin d'ADN par 4 sous-unités qui accomplissent le même travail l'une après l'autre : pendant que 3 d'entre elles maintiennent le filament (à la manière d'une valve), la 4ème le tire d'environ 2,5 paires de bases nucléiques dans l'intérieur de la capsule. La répétition de ce mouvement conduit à l'introduction totale du filament dans la capside. Le mouvement global du brin d'ADN au cours de ce processus est similaire à celui d'une vis : une rotation accompagne sa translation. Une fois sa tâche accomplie, le moteur se détache, et la queue du bactériophage se fixe à sa place.

C. Mouvement de translation : la myosine [9]

La myosine est la protéine permettant la contraction des muscles. Son mouvement de translation le long d'un filament d'actine ressemble à ceux de la kinésine et de la dynéine sur les microtubules, bien que les mécanismes mis en jeu ne soient pas les mêmes.[10]

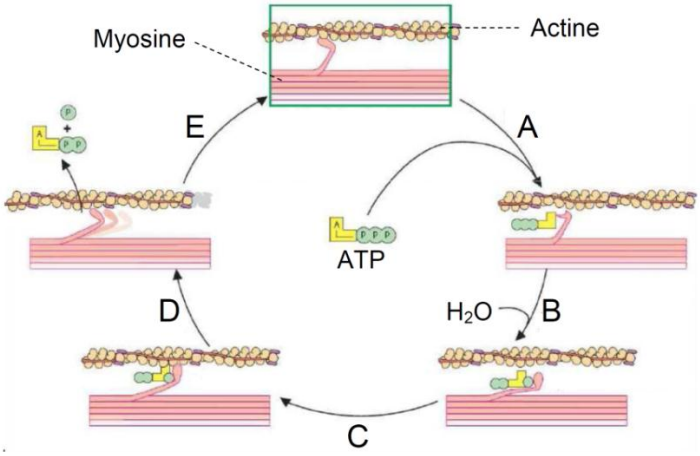


Figure 4 : Mécanisme de contraction d'un muscle. (A) Fixation de l'ATP. (B) Hydrolyse de l'ATP et décrochage du filament d'actine. (C) Déplacement de la tête et accrochage de la myosine sur un nouveau site d'interaction de l'actine libéré par un ion Ca^{2+}. (D) Départ d'ADP et de phosphate, mouvement de la tête de la myosine. (E) Retour à l'état initial (image adaptée du cours de master « *Biopolymères, ADN-ARN et protéines* » du Pr. N. Giuseppone).

La contraction d'un muscle est le résultat de l'accrochage et du décrochage de la myosine sur le filament d'actine. Partant d'un état initial (encadré en vert, figure 4) où la tête de la myosine est accrochée à l'actine, l'arrivée d'ATP sur la myosine (figure 4 – A) suivie

par son hydrolyse (figure 4 – B) fournit l'énergie pour détacher la myosine de l'actine. Une fois détachée, la tête de la myosine se redresse, puis se rattache au filament d'actine sur un nouveau site d'interaction (figure 4 – C). Il faut noter que ce nouveau site d'interaction est libéré par la présence d'ions Ca(II), qui servent de médiateurs pour la transmission de l'information des neurones aux muscles. En leur absence, ces sites sont bloqués et les filaments ne peuvent donc pas bouger. Enfin, la myosine libère l'ADP et le phosphate inorganique, ce qui entraine chez elle une réorganisation qui se traduit par un mouvement de sa tête (figure 4 – E). Tout ce cycle déplace un filament par rapport à l'autre d'environ 10 nm. C'est la mise en série de toutes ces protéines qui conduit à un mouvement macroscopique de grande amplitude.

Tous ces systèmes biologiques sont d'une grande complexité. Cependant, leurs principes de fonctionnement constituent une base solide et une bonne source d'inspiration pour le chimiste. Beaucoup ont en effet développés des systèmes simples imitant les mouvements de ces divers assemblages créés par la nature.

Par exemple, afin d'imiter le déplacement d'un flagelle de bactérie, de nombreux moteurs faisant en moyenne quelques microns ont été développés.[11] En général, leur mouvement se fait dans une solution contenant leur carburant. Par exemple, des particules en forme de bol à base de polymères sont chargées en leur cavité par des nanoparticules de Pt.[12] Immergées dans une solution aqueuse contenant de l'eau oxygénée H_2O_2, le métal génère de l'oxygène, qui en sortant par l'ouverture du bol provoque le mouvement de la particule.

III. Molécules à topologie non-triviale

Les molécules à topologie non-triviale forment une famille extrêmement vaste dont les principaux représentants sont les caténanes et les rotaxanes. Leur topologie est particulièrement adaptée à la conception de systèmes permettant un contrôle du mouvement. De nombreux stimuli ont été utilisés : pH, lumière, coordination d'un métal, liaisons H… Leur utilisation a explosé à compter du moment où une méthodologie de synthèse utilisant un effet de matrice a été développée.[13] Inspirés par la biologie, certains ont même développé des systèmes connectés mécaniquement à base d'ADN.[14]

A. Mouvement de rotation

1. Passage d'une station à une autre

De par leur structure, les caténanes sont utilisables pour l'obtention d'un mouvement de rotation. Sauvage et Stoddart *et al.* ont montré le passage d'une station à l'autre d'un caténane par ajouts successifs d'acide et de base (schéma 1).[15]

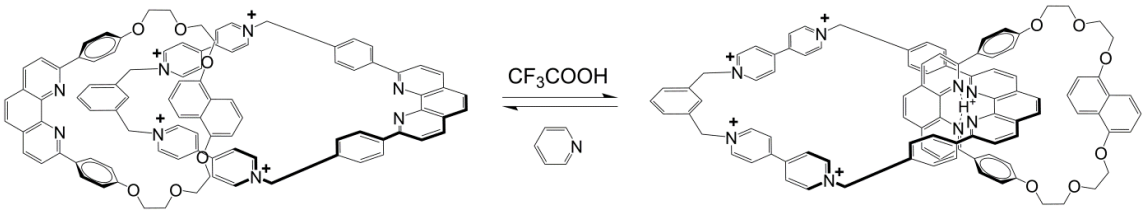


Schéma 1: [2]-caténane passant d'une station à l'autre par additions successives d'acide triflique et de pyridine.

Ce composé a été synthétisé par effet de matrice du Cu(I) entre les phénantrolines de chaque anneau. Un anneau comporte un site π-donneur (naphtalène) et l'autre deux sites π-accepteurs (viologènes). Après retrait du cation métallique par addition d'ions cyanure, une liaison non-covalente de type π-π stacking entre ces groupements maintient les deux cycles dans une première position (schéma 1-gauche). L'addition d'acide triflique (CF_3COOH) conduit à la protonation des phénantrolines : les anneaux tournent l'un par rapport à l'autre et les deux anneaux sont à présent maintenus par liaisons H (schéma 1-droite). L'ajout de pyridine déprotone les phénantrolines et permet le retour à l'état initial π-π stacké.

En lieu et place des groupes π-donneur et π-accepteur, l'introduction de deux terpyridines permet d'obtenir un système qui donne lieu à un mouvement rotatoire par le biais d'un processus redox. En effet, le Cu(I) adopte une géométrie tétraédrique stable entre deux phénantrolines et est ainsi situé entre les deux phénantrolines (à la place du H^+, schéma 1-droite), tandis que le Cu(II), adoptant une géométrie octaédrique, est placé entre deux terpyridines. Le passage d'un état d'oxydation à l'autre induit la rotation d'un cycle par rapport à l'autre, le Cu passant d'une géométrie tétraédrique à octaédrique et inversement.[16]

2. Contrôle du sens de rotation

Le mouvement de rotation des systèmes décrits au paragraphe précédent n'est cependant pas directionnel. Leigh *et al.* ont développé un [3]-caténane présentant un mouvement unidirectionnel autour de son anneau principal.[17] Le macrocycle principal

possède 4 stations (figure 5 – A, B, C, D) dont 2 possèdent des liaisons alcène pouvant être isomérisées Z/E.

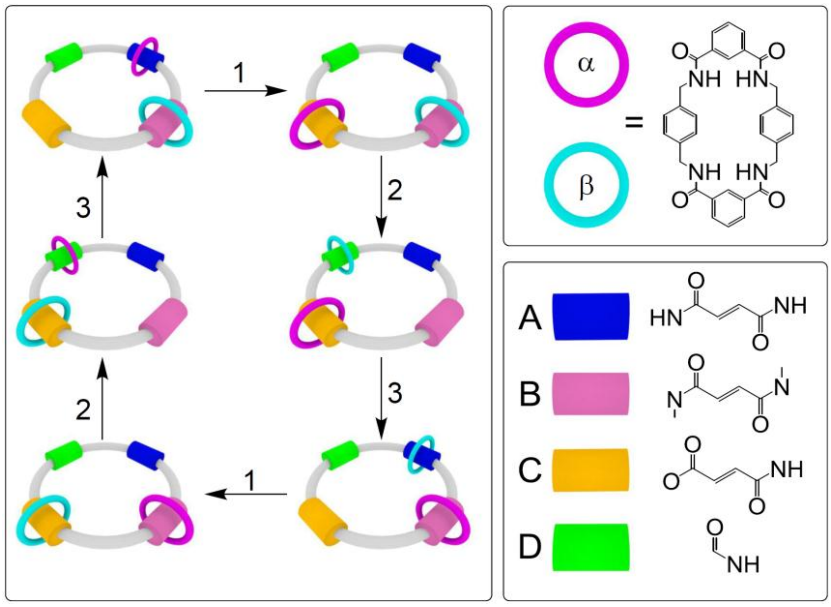


Figure 5 : Rotation unidirectionnelle dans un [3]-caténane possédant 4 stations sur l'anneau principal. 1) 350 nm, CH_2Cl_2 2) 254 nm, CH_2Cl_2 3) 100 °C, $C_2H_2Cl_4$ ou éthylènediamine (cat.), 50 °C ou Br_2 (cat.), 400-670 nm, -78 °C, CH_2Cl_2.

Par force d'interaction décroissante avec les deux macrocycles secondaires α et β, les stations peuvent être classées selon A>B>C>D. Les deux stations A et B ont une double liaison E à l'état initial. Lorsque l'une d'elles est isomérisée sous sa forme Z, sa force d'interaction avec les macrocycles secondaires diminue fortement.

Dans un premier temps, les macrocycles α et β sont situés respectivement sur les stations A et B. La station A est isomérisée E→Z : il n'est plus favorable pour α de rester à cette position. La station la plus favorable pour lui devient C, mais pour l'atteindre, un seul chemin est possible pour lui autour du macrocycle principal car β est sur la station B. Puis la station B est isomérisée E→Z : il n'est plus favorable pour β de rester à cette position. La seule station restante est la station D. Comme C est occupée par le macrocycle α, un seul chemin autour du macrocycle principal est possible pour que β atteigne D. Enfin, les deux stations A et B sont isomérisées en même temps Z→E, ce qui les rend à nouveau stations les plus favorables pour α et β: les chemins idéaux pour que les deux macrocycles retournent sur ces stations font que maintenant α est sur B et β est sur A. La répétition de ces 3 étapes une seconde fois permet le retour à la position initiale (α sur A et β sur B) après un tour complet dans une seule direction des deux macrocycles secondaires.

Ce mouvement est unidirectionnel d'un point de vue global, en considérant un temps et un nombre de molécules suffisamment élevé. Tout comme l'ATP-synthase, ce système commet des « erreurs » et retourne parfois en arrière. Certains anneaux vont parfois prendre des chemins non-idéaux pour atteindre le minimum thermodynamique.

B. Mouvement de translation

Ce mouvement a été reproduit par des molécules de type rotaxane. Dans un rotaxane comportant deux stations sur son axe, l'anneau passe de l'une à l'autre par un mouvement translationnel (figure 6). Cette bi-stabilité peut être vue comme un bit informatique, dans un état 0 ou 1 : on peut considérer que de l'information peut être stockée dans un assemblage de ces molécules. Ce concept a été testé par Heath et Stoddart, construisant une mémoire électronique où le rôle d'un bit est joué par une centaine de rotaxanes déposés sur une surface entre deux électrodes.[18] A partir d'un pseudo-rotaxane (un rotaxane sans groupements encombrants qui empêchent le désenfilage de l'axe de l'anneau), Balzani et Stoddart ont développé une porte logique.[19] Dans ce cas, les deux états sont l'état enfilé et l'état désenfilé du rotaxane.

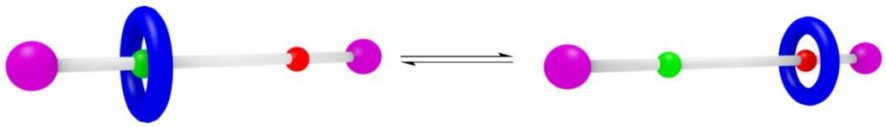


Figure 6 : [2]-rotaxane comportant deux stations (rouge et verte) sur son axe.

Le groupe de Coutrot a développé des [1]-rotaxanes et des daisy-chains (littéralement chaînes de pâquerettes) repliées sur elles-mêmes. Ces systèmes peuvent être vus comme des macrocycles à topologie non-triviale dont le diamètre peut être varié par l'action d'un stimuli extérieur, en particulier des processus acido-basiques.[20]

Sauvage *et al.* ont montré qu'un dimère de rotaxane pouvait se comporter comme un muscle à l'échelle d'une molécule : le passage d'une station à l'autre par un stimulus chimique contractait la molécule, la distance entre ses deux extrémités diminuant d'environ 27%, ce qui est de l'ordre de grandeur de la contraction d'une fibre musculaire.[21]

La mise en série de ces dimères de rotaxanes donne des daisy-chains. Cela permet ainsi de donner une dimension macroscopique à un phénomène nanométrique, tout comme dans un muscle. Le laboratoire de Giuseppone a conçu ce type de polymère dont la contraction et l'expansion sont causés par ajouts successifs d'acide triflique et de soude (figure 7).[22]

Le monomère est une daisy-chain possédant deux états : un état contracté (où la distance entre les deux extrémités est de 3.6 nm) et un état détendu (où la distance entre les deux extrémités est de 4.8 nm). Le passage entre ces deux états se fait par ajouts d'acide et de base. Afin d'obtenir un mouvement à plus grande échelle, il est nécessaire de pouvoir additionner ces translations nanométriques, tout comme dans les muscles. Les deux fonctions terpyridine situées à chaque extrémité permettent la formation de polymères de coordination. Avec le Zn(II), une dépolymérisation partielle se produit, du fait de la compétition entre la complexation du cation métallique et la protonation des fonctions terpyridine. Avec le Fe(II), connu pour former des liaisons très fortes avec les terpyridines, les polymères obtenus sont stables. Leur degré de polymérisation est d'environ 3000, ce qui donne une longueur totale du polymère de 9 µm dans sa forme contractée et 15 µm dans sa forme étendue. Ce polymère peut être vu comme une fibre musculaire synthétique. Le défi est à présent de les organiser entre eux de manière orientée pour imiter un muscle complet.

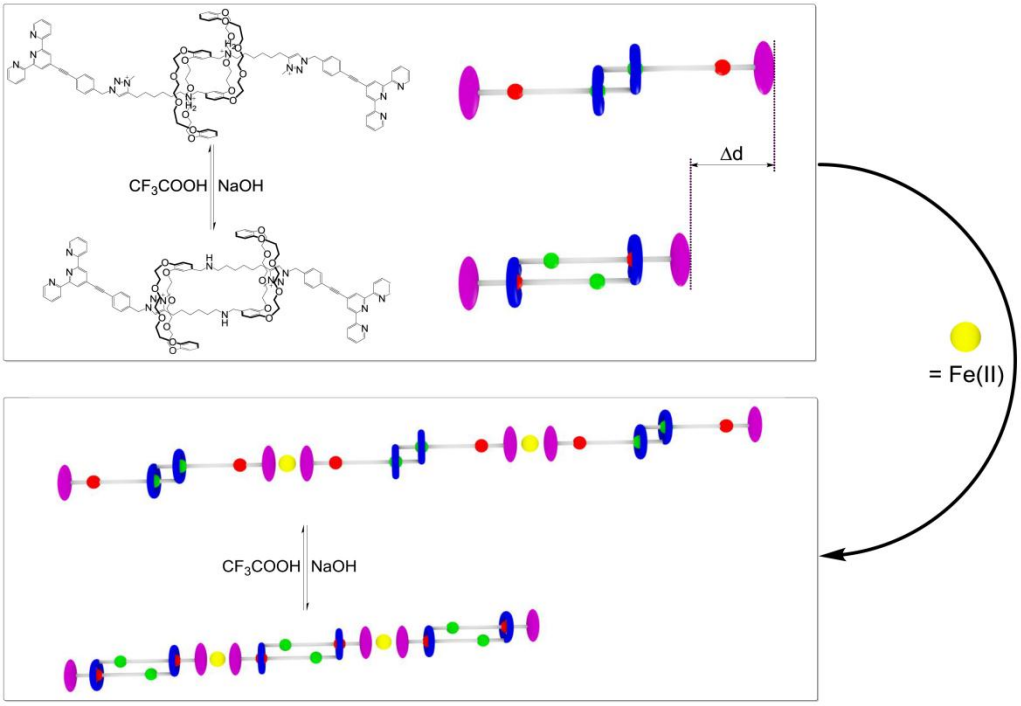


Figure 7 : Daisy-chain qui se contracte et se rétracte par ajouts d'acide et de base (Δd = 1.2 nm) et sa polymérisation avec le Fe(II) qui permet l'additivité de ces mouvements.

Avec un [3]-rotaxane à deux anneaux et 4 stations sur son axe fixé sur une surface d'or, Stoddart a aussi démontré la possibilité de plier cette surface.[23] En effet, le passage d'une station à l'autre par les anneaux du rotaxane les rapproche : comme ces anneaux sont liés à la surface, celle-ci se modifie en se pliant.

Stoddart *et al*. ont mis ce principe de mouvement de translation à profit pour concevoir un ascenseur moléculaire (figure 8).[24] Ce [2]-rotaxane est composé d'un tris-macrocycle (orange – figure 8) et d'un triaxe (gris – figure 8). Chaque axe possède deux stations : une amine secondaire (rouge – figure 8) et un viologène (vert – figure 8). Lorsque les amines des 3 axes sont protonées, le tris-macrocycle est en position haute ce qui rapproche les 2 plates-formes. Une fois les trois amines déprotonées, le tris-macrocycle coulisse le long des axes et atteint les stations viologène. Ces déprotonations se font successivement, ce qui fait que la translation de la plate-forme se fait sur un axe à la fois.

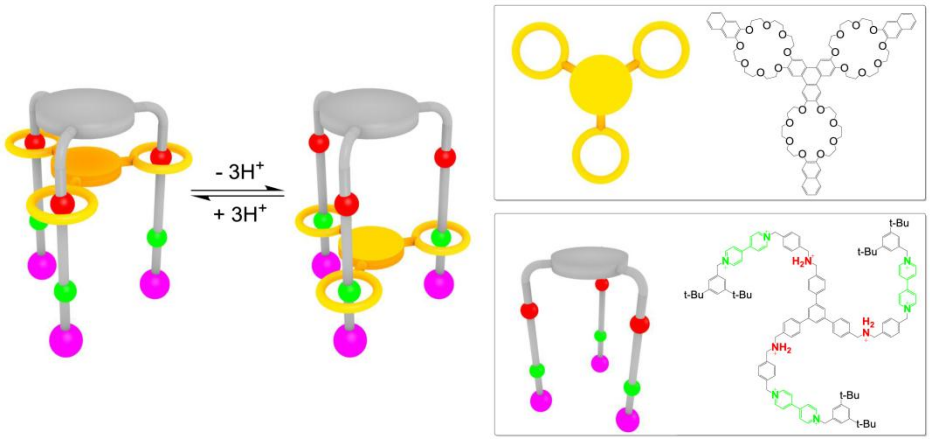


Figure 8 : Un ascenseur moléculaire contrôlé par ajouts successifs d'acide et de base.

Une valve moléculaire a été développée dans le groupe de Stoddart, basée sur un rotaxane à deux positions.[25] L'une des deux extrémités de l'axe est fixée sur une nanoparticule de silice comportant des pores. Le passage d'une position à l'autre de l'anneau est contrôlé par un processus redox. Selon la position de l'anneau sur le rotaxane, ces pores sont soit bouchés soit ouverts : la nanoparticule peut être chargée avec des molécules invitées, quand les cavités sont bouchées les molécules invitées sont piégées, et quand elles sont débouchées les molécules piégées sont relâchées. L'utilisation d'invités luminescents permet de suivre ce processus.

C. Transformation d'un mouvement de rotation en mouvement de translation : un vilebrequin [26]

Transformer un mouvement de rotation en mouvement de translation, et inversement, se fait dans les automobiles par ce que l'on appelle un vilebrequin. Un axe est relié en position excentrée sur une pièce circulaire en rotation.

Le groupe de Shionoya a développé un tel système à l'échelle d'une seule molécule, basé sur ses études précédentes portant sur des composés de type sandwich : les deux moitiés

de sandwich pouvaient tourner l'une par rapport à l'autre autour de trois cations Ag(I), sans contrôle sur la direction du mouvement du fait de la symétrie de la molécule (partie représentée en vert et rouge, figure 9).[27] Cette partie est analogue à un roulement à billes.

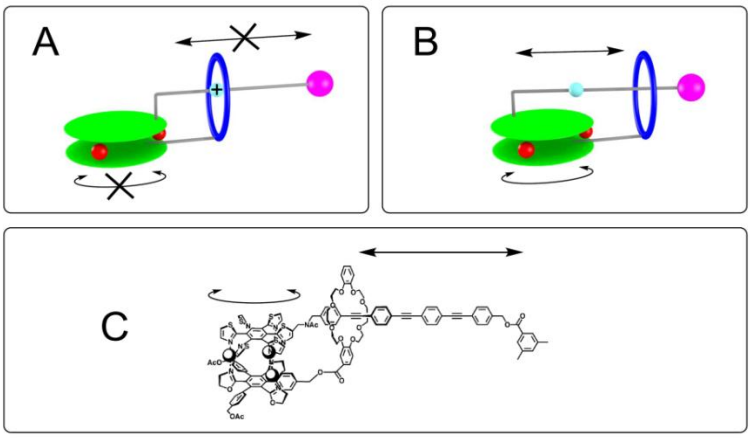


Figure 9 : Un vilebrequin moléculaire. (A) Mouvement bloqué par la protonation de l'amine. (B) Mouvement libéré et corrélé de l'axe par rapport à la partie rotative, l'amine est alors acétylée. (C) Structure de la molécule schématisée en B (image adaptée de l'article de Shionoya *et al.* [26]).

Un axe est attaché sur la partie haute de ce roulement et comporte une fonction amine qui permet le blocage du mouvement selon qu'elle soit ou non protonée. Il passe à travers un macrocycle de type éther couronne (figure 9 – bleu) relié à la partie basse du roulement. Lorsque l'amine de l'axe est protonée (figure 9 – A), le macrocycle est localisé autour de l'ammonium : le mouvement de rotation est alors bloqué dans le roulement. Inversement, lorsque l'amine n'est pas protonée mais acétylée (figure 9 – B), le macrocycle ne présente plus d'interactions favorables avec une partie particulière de l'axe. Dans ce cas, les mouvements de rotation et de translation se font de concert.

IV. Moteurs rotatifs et engrenages

Les molécules présentant des liaisons mécaniques ne sont cependant pas les seules à pouvoir induire un mouvement à l'échelle moléculaire. Nous présenterons dans cette partie quelques-uns des nombreux systèmes existant.

A. Un cluster de bore B_{13}^{+} comme analogue d'un moteur Wankel [28]

Les moteurs Wankel sont connus en automobile pour avoir équipé en particulier la firme Mazda. Dans ces moteurs, les pistons n'ont pas un mouvement de va-et-vient par rapport au stator, mais un mouvement de rotation.

Un cluster plan de bore B_{13}^{+} simulé par DFT est similaire dans son fonctionnement. Il se compose de deux anneaux de 3 et 10 atomes de bore imbriqués l'un dans l'autre. Les liaisons entre ces deux anneaux sont suffisamment faibles pour permettre la rotation de l'un par rapport à l'autre (figure 10). Sans champ électrique externe, une rotation complète consiste en 30 mouvements élémentaires identiques.

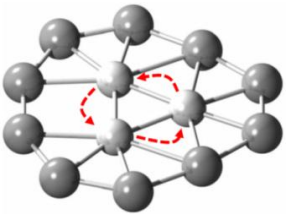


Figure 10 : Structure simulée de B_{13}^{+} (image adaptée de l'article de Alexandrova *et al.*[28]).

Du fait de la symétrie du système, cette rotation n'est intrinsèquement pas directionnelle. Cependant, par application d'un champ électromagnétique polarisé, la symétrie du système est brisée et la rotation qui en résulte devient unidirectionnelle.

B. Moteur mu par un stimulus chimique [29]

Le groupe de Kelly, après avoir développé un frein où la rotation d'un triptycène autour d'une liaison simple est bloquée par la coordination d'un cation métallique, s'est engagé dans le développement d'un moteur moléculaire à base de triptycène où le mouvement serait contrôlé par un stimulus chimique.

Les molécules utilisées sont composées de 2 parties : une unité triptycène dont l'un des cycles aromatiques est fonctionnalisé par une amine et un hélicène fonctionnalisé par un alcool. Une rotation autour de la liaison connectant ces deux unités est possible, ce qui fait que les composés **1** et **6** (figure 11) sont deux isomères de conformation – un troisième n'étant pas représenté ici – pouvant s'échanger à température ambiante mais stables à basse température. En faisant réagir **1** avec du phosgène en présence de triéthylamine, un isocyanate est formé sur le triptycène. Les mouvements browniens de la molécule permettent la rotation du triptycène et le rapprochement des fonctions alcool et isocyanate, qui conduit à la formation du carbamate **4**. La conformation de **4** est tendue comparée à celle de son isomère de conformation **5**, ce qui dirige le mouvement dans le sens de la formation de **5**. Enfin, l'hydrolyse du carbamate donne **6** : une rotation de 120° a eu lieu par rapport à la conformation observée dans **1**. En comparaison, la même séquence réactionnelle en partant du

produit **6** redonne le produit **6**, ce qui signifie que la rotation en sens inverse n'est pas possible.

La modification de cette molécule afin d'obtenir une rotation de 360° a consisté à introduire 3 groupements amine sur le triptycène et une DMAP sur l'hélicène (figure 11 – bas). La DMAP est connue pour catalyser l'acylation des alcools et a été choisie afin de diriger l'arrivée du phosgène uniquement sur l'amine qui lui est adjacente. Ces essais n'ont pas été couronnés de succès. En effet, le produit **7** n'a pu être synthétisé qu'en faibles quantités. De plus, même lorsque les 2 amines non-adjacentes à la DMAP étaient protégées, aucune rotation n'a été observée, ce qui peut résulter d'une trop forte gêne stérique autour de la liaison entre l'hélicène et le triptycène ou bien à des liaisons H qui placent l'alcool dans une position spatiale défavorable empêchant la réaction avec l'isocyanate.

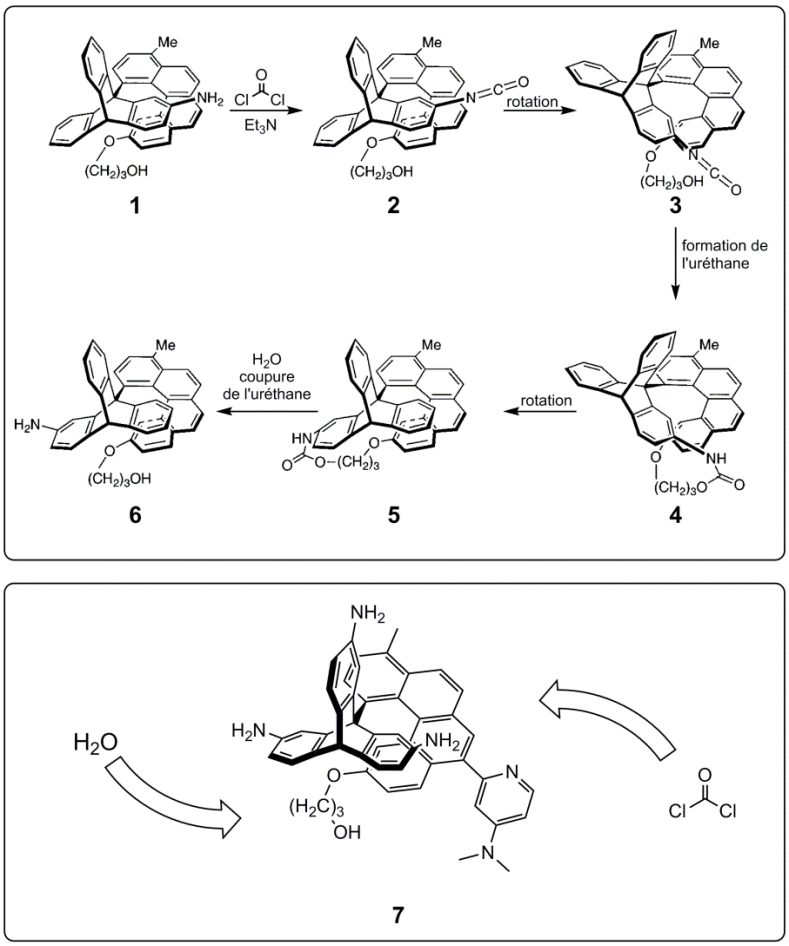


Figure 11 : Rotation de 120° obtenue par Kelly *et al.* (haut) et la molécule cible qui était supposée permettre une rotation contrôlée de 360° (bas) (image adaptée de l'article de Kelly *et al.* [29a]).

C. Engrenages [30]

Un engrenage est un moyen de transmettre un mouvement entre deux pièces en rotation, le mouvement étant transmis par des contraintes mécaniques imposées par les dents de chaque pièce imbriquées les unes dans les autres. En chimie, cela remonte à la découverte d'atropoisomères dans le 6,6'-dinitro-2,2'-diphenicacide (figure 12 - **1**), qui ont permis de comprendre que le blocage d'un mouvement dans une molécule pouvait engendrer la chiralité.[31]

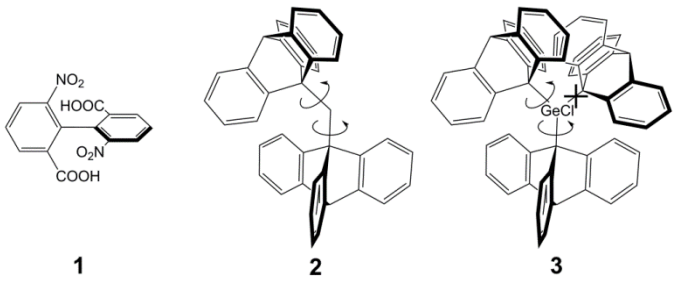


Figure 12 : Exemples de molécules présentant des propriétés similaires à celles d'engrenages.

Dans la molécule **2** (figure 12), les deux triptycènes sont imbriqués l'un dans l'autre, et la molécule dans son ensemble est donc un engrenage à deux roues possédant chacune trois dents. Si l'on considère que le carbone liant les deux triptycènes comme statique, la rotation de l'une des roues entraine l'autre. Ce phénomène a pu être étudié principalement par des études RMN à température variable, sur des dérivés de **2** où les aromatiques portent des substituants permettant de les différencier. En comparaison, le produit **3** possède une conformation complètement bloquée à cause de la présence d'un troisième engrenage. En effet, si on imagine que l'un des triptycènes tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, le second va tourner dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Le troisième, situé entre une roue tournant dans le sens des aiguilles d'une montre (qui lui impose donc de tourner dans le sens inverse) et une roue tournant dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (qui lui impose donc de tourner dans le sens des aiguilles d'une montre) ne peut pas bouger. Cependant, en comparaison d'un système macroscopique, il est possible ici de « sauter » une dent de l'engrenage : la rotation reste possible, mais la barrière d'activation pour la rotation est environ 4 fois plus grande dans **3** que dans **2**, ce qui montre bien que l'addition d'une troisième roue bloque le mouvement.

D. Un ciseau à pivot ferrocène mu par une liaison azo [32]

Le groupe de Aida a élaboré des systèmes s'apparentant à une paire de ciseaux moléculaire. Pour cette molécule, les lames sont des porphyrines métallées en leur centre par un cation Zn(II). Elles sont reliées à un ferrocène qui joue le rôle de pivot : les deux lames peuvent tourner l'une par rapport à l'autre. Enfin, le mouvement (rapprochement et éloignement des lames) est provoqué par le passage d'une liaison azo de sa forme *cis* à sa forme *trans* par photo-isomérisation.

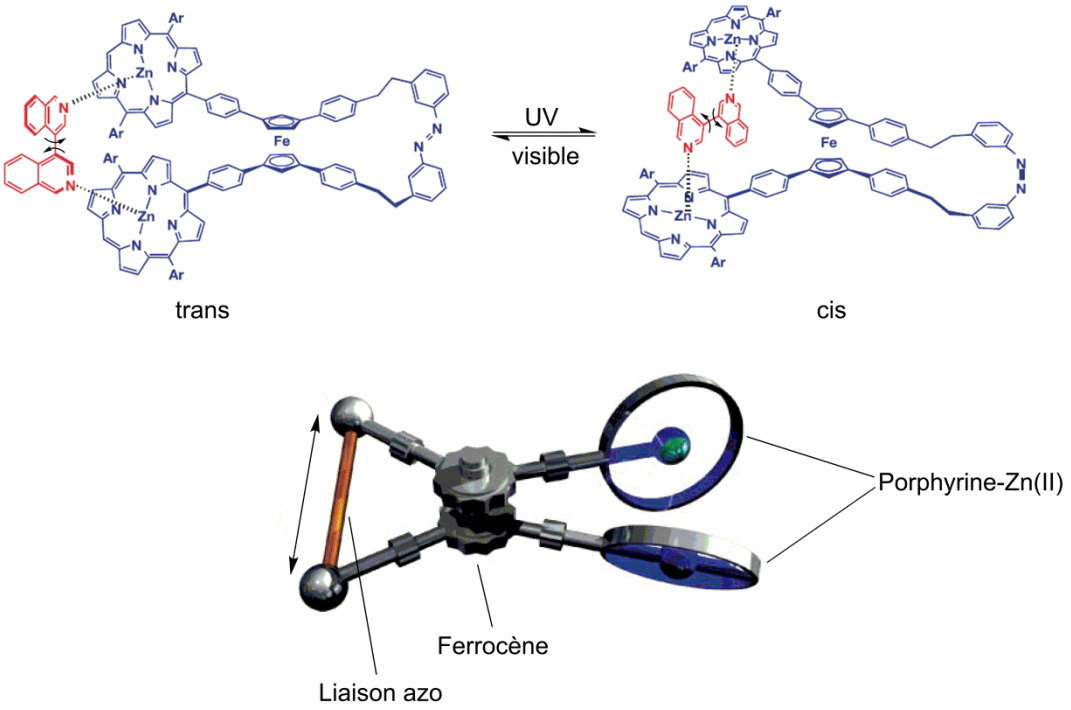


Figure 13 : Ciseau moléculaire fonctionnant avec l'énergie lumineuse ainsi que sa représentation schématique (image adaptée des articles de Aida *et al.* [32]).

Il est important de noter que ce ciseau est par essence chiral, du fait de la substitution du ferrocène. Après séparation des deux énantiomères sur colonne chirale, la coordination d'un invité non-chiral portant deux pyridines (figure 13 – en rouge) induit de la chiralité sur cet invité (à la manière de ce qui est observé dans les composés de type BINAP). Le passage de la forme *trans* à la forme *cis* de la liaison azo induit par la suite des changements notables dans la conformation de l'invité, qui pivote autour de la liaison carbone-carbone liant les deux parties aromatiques afin de suivre le mouvement qui lui est imposé par son hôte.

V. Mouvements sur surface

Le dépôt de molécules sur surfaces permet l'étude de leur comportement au niveau moléculaire par des techniques de microscopie telles que la STM.

De nombreux groupes ont travaillé dans ce domaine, ce qui a mené par exemple à la synthèse et à la fixation de nanoputiens (molécules organiques anthropomorphes à visée éducative),[33] au dépôt de véhicules (voitures, dragsters, brouettes, camions, trains…),[34] ou à l'observation d'engrenages.[35]

A. Moteur rotatif altitudinal lié à une surface de quartz [36]

Feringa *et al.* ont développé des moteurs qui permettent la rotation unidirectionnelle d'une partie d'une molécule par rapport à une autre par isomérisation d'une double liaison par l'action de la chaleur et de la lumière. Différentes structures ont cette propriété.[37] Le principe général est décrit dans la figure 14.

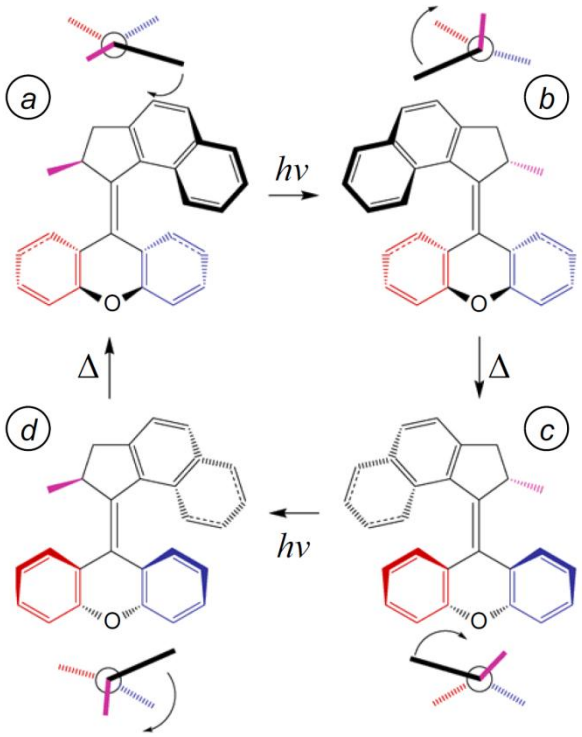


Figure 14 : Cycle de rotation d'un moteur unidirectionnel (image tirée de l'article de Feringa *et al.* [37c]).

La forme *cis* ⓐ est stable. L'absorption d'un photon isomérise la double liaison, pour donner l'isomère *trans* ⓑ instable, car il y a gène stérique entre le méthyl et les aromatiques proches. On peut néanmoins l'observer à basse température et en augmentant la viscosité du solvant. L'isomère ⓑ se réarrange sous la forme stable *cis* ⓒ. On peut noter que cet isomère est identique à ⓐ, mais a subi une rotation de 180°. La répétition des deux premières étapes - excitation puis réarrangement – permet le retour à l'état initial ⓐ, avec au final une rotation

de 360° autour de la double liaison. Le processus d'isomérisation photo-induite est rapide (≈ 20 ps) tandis que l'isomérisation thermique est plus lente (≈ 1 µs).

Ce même type de moteur a été fixé sur une surface de quartz fonctionnalisée par des azides par cycloaddition de Huisgen.[36, 37b] Les moteurs eux-mêmes portent des fonctions cyano hydrophiles, ou des chaines alcanes fluorées hydrophobes. Selon la position du moteur, ces groupements pointent alors vers la surface (configuration *cis*, figure 15 – A) ou dans la direction opposée (configuration *trans*, figure 15 – B). Cela modifie les propriétés de mouillage (forme de la goutte, angle de contact entre la goutte et la surface, accrochage lors d'un déplacement de la goutte…) d'un liquide sur cette surface selon la position des moteurs.

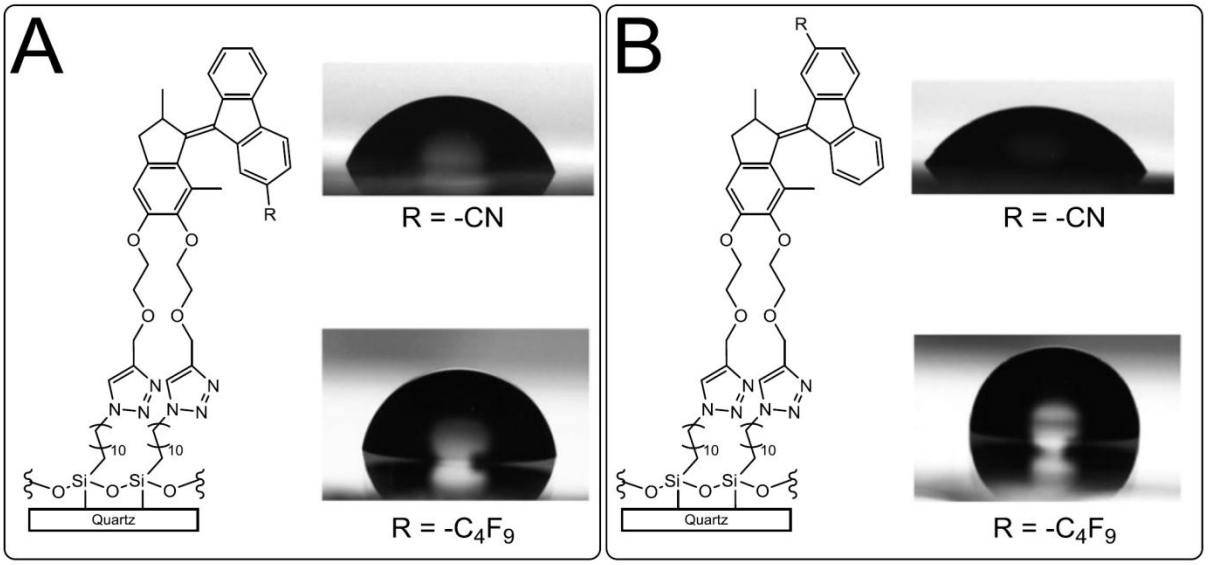


Figure 15 : Structure des moteurs déposés sur la surface de quartz dans leurs formes *cis* (A) et *trans* (B) et images de gouttes d'eau déposées sur les différentes surfaces (image adaptée de l'article de Feringa *et al.* [36]).

Dans le cas du moteur substitué par un groupement cyano, les angles de contact entre la surface et l'eau varient peu selon que le moteur soit en position *cis* (figure 15 – A, Θ = 67°) ou *trans* (figure 15 – B, Θ = 60°). Ces valeurs restent similaires à celles du moteur non-substitué, ce qui signifie que le groupement cyano n'a au final que peu d'influence sur les propriétés de la surface.

Le moteur substitué par des chaines perfluorées, l'angle de contact entre la goutte et la surface est de 80° pour le moteur *cis* et de 92° pour le moteur *trans*. Les chaines fluoroalcane, de par leur caractère hydrophobe, minimisent les interactions entre l'eau et la surface. Dans le cas où elles pointent vers la surface, elles sont masquées, ce qui explique la plus grande hydrophilie observée. Pour l'instant, les essais de passage entre forme *cis* et *trans* lorsque le

moteur est lié à la surface n'ont pas abouti. Cela est dû à une photoconversion moins efficace sur surface qu'en solution, du fait d'interactions intermoléculaires entre les moteurs dans la monocouche.

Ce type de molécules permettant une rotation unidirectionnelle autour d'une double liaison a aussi été envisagé pour la motorisation de nano-voitures sur surface.[34f, 38] Le principal problème rencontré ici est une désactivation de l'état excité de la molécule par transfert d'énergie vers la surface ou vers un autre groupement de la molécule (par exemple un fullerène, utilisé en guise de roue).

B. Moteur rotatif azimutal fonctionnant avec un flux d'électrons [39]

Le groupe de Launay et Rapenne a développé une famille de moteurs basés sur la rotation autour d'une liaison cyclopentadiènure-Ruthénium(II).[40] L'ion Ru(II) complète sa sphère de coordination par un ligand tripode de type trisindazolylborate (figure 16 – E). Les indazoles de ce ligand peuvent être fonctionnalisés pour permettre l'accrochage du complexe sur une surface. Sur le rotor sont situés des ferrocènes qui peuvent être oxydés puis réduits.

En effet, si cette molécule se retrouve placée entre deux électrodes, le ferrocène proche de l'anode sera oxydé (figure 16 – A), ce qui le charge positivement et le repousse loin de l'anode, du fait de la répulsion électrostatique entre deux charges de même signe (figure 16 – B). Cela rapproche la charge positive de la cathode, tandis qu'un autre groupement ferrocène se retrouve proche de l'anode. Un autre cycle peut alors être entamé (figure 16 – C). Il faut 5 cycles successifs pour une rotation complète du moteur.

Il est important qu'il ne puisse pas y avoir de transfert d'électrons intramoléculaire entre les différents ferrocènes, ce qui empêcherait la rotation et reviendrait à faire une jonction conductrice entre les deux électrodes (figure 16 – D). Pour ce faire, des groupes isolants de type *trans*-Pt(II) bis-alcyne ou bicyclo(2,2,2)octane ont été introduits entre les ferrocènes et le cyclopentadiènure.

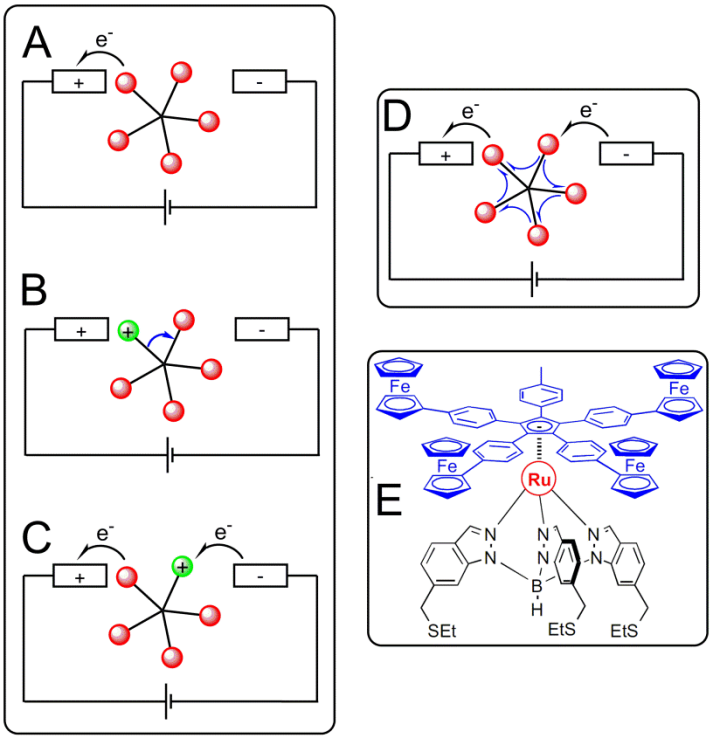


Figure 16 : Fonctionnement théorique d'un moteur altitudinal entre deux électrodes et structure d'un des moteurs développés (E) (image adaptée de l'article de Rapenne *et al.* [40b]).

L'un de ces moteurs (figure 16 – E) a été muni d'un bras tronqué, ne portant pas de ferrocène, afin de pouvoir suivre le mouvement grâce à la dissymétrie introduite dans la molécule puis déposé sur surface et le mouvement étudié par STM. A haute température, le moteur tourne très rapidement : il faut descendre à 4.6 K pour l'immobiliser. Lorsque le bras tronqué est excité par la pointe, la rotation se fait dans le sens des aiguilles d'une montre, alors que lorsque l'un des ferrocènes est excité, la rotation du moteur se fait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Ce comportement expérimental a été confirmé par des calculs DFT.

VI. Gyroscopes

Les gyroscopes ont été inventés par Jean Foucault en 1852 afin d'observer la rotation de la Terre. Depuis, ils sont utilisés en aviation, pour stabiliser des caméras ou encore pour gérer l'orientation de la station spatiale internationale. Ces objets se composent de deux parties : un rotor et un stator.

Au niveau moléculaire, des travaux ont été entrepris afin d'imiter un tel comportement : le but est ici d'obtenir des cristaux amphidynamiques, c'est-à-dire où l'une des parties de la molécule à l'état cristallin reste en mouvement de rotation rapide. Si cette

partie en rotation possède un moment dipolaire, on peut imaginer contrôler sa rotation par l'application d'un champ extérieur au cristal.

Un gyroscope moléculaire se compose d'un stator qui entoure un rotor. Un axe relie les deux parties et doit permettre la libre rotation du rotor dans le stator. Le stator doit jouer un rôle protecteur autour du rotor, pour empêcher toute interférence (solvant, autre molécule) qui nuirait à la libre-rotation du rotor.

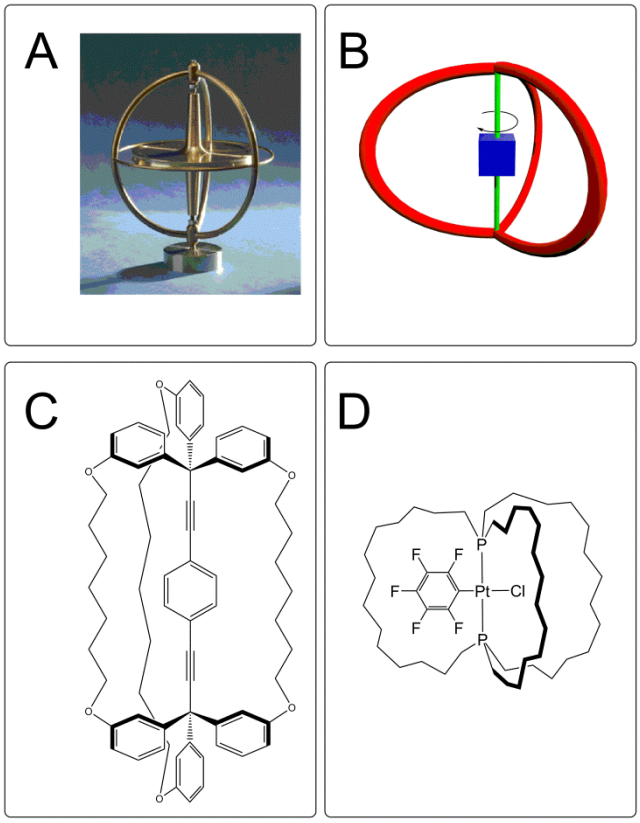


Figure 17 : Photo d'un gyroscope (A), représentation schématique d'un gyroscope (B) et gyroscopes moléculaires développés par Garcia-Garibay (C) et Gladysz (D).

Des gyroscopes à base de porphyrines pontées,[41] de complexes d'inclusion de cucurbiturils,[42] ou de macrocycles organiques rigides [43] ont été synthétisés. Mais ce sont les groupes de Michl, Gladysz et Garcia-Garibay qui se sont concentrés sur la synthèse et l'étude de gyroscopes moléculaires au cours de la dernière décennie. Michl a développé différents types de rotors qu'il inclut ensuite dans des pores, sur des surfaces ou dans des monocouches.[44] Gladysz travaille sur des gyroscopes à base de métaux de transition (Pt(II), Pd(II), Rh(I)) (basés sur des structures du type présenté figure 17 – D) [45] tandis que Garcia-Garibay travaille sur des composés entièrement organiques (basés sur des structures du type présenté figure 17 – C).[46]

VII. Tourniquets au sein du laboratoire

A. Historique

Au sein du laboratoire, nos travaux ont portés sur la synthèse et l'étude de tourniquets moléculaires. La définition de ce système le place entre un gyroscope pour sa structure et un caténane pour le contrôle du mouvement. En effet, tout comme un gyroscope, un tourniquet se compose d'un stator et d'un rotor, les deux parties étant reliées par un axe. Et comme un caténane, il peut posséder plusieurs stations sur son rotor, qui selon l'effecteur utilisé peuvent se fixer successivement sur un site de reconnaissance du stator.

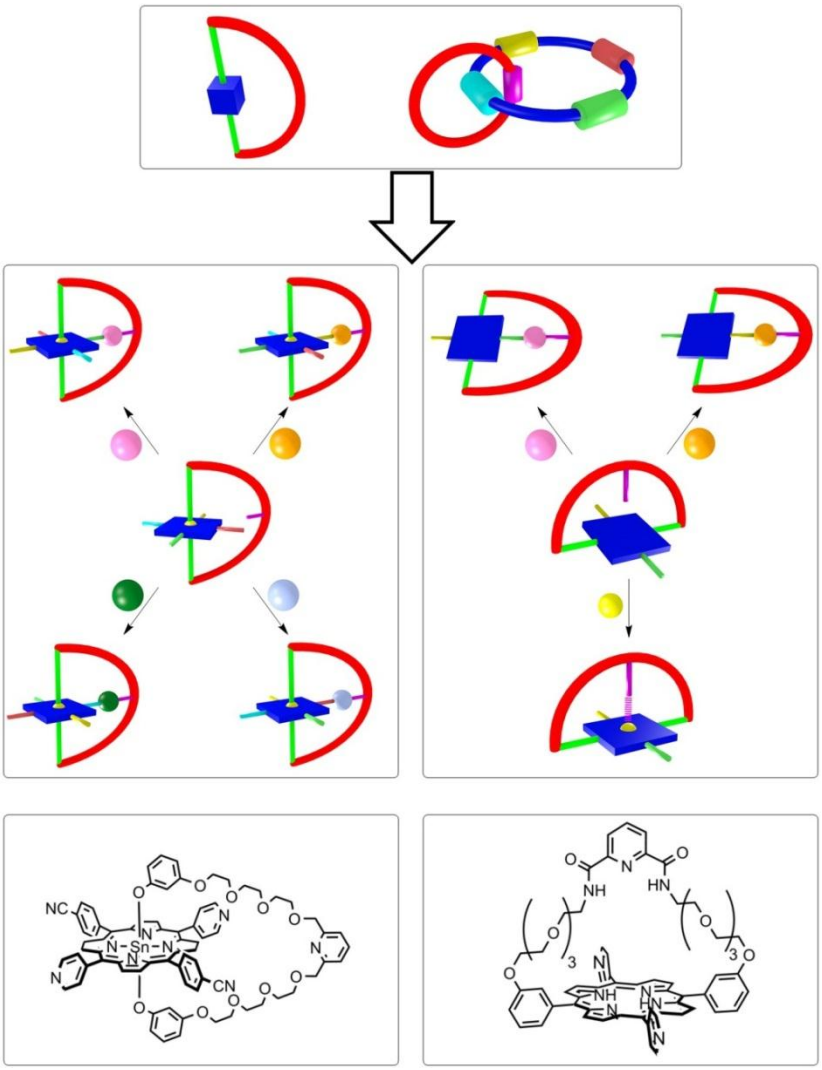


Figure 18 : Représentation schématique d'un gyroscope et d'un caténane possédant plusieurs stations (en haut). Représentation schématique du mode de fonctionnement des tourniquets à base de porphyrine d'étain (IV) (milieu – gauche) et structure d'un des tourniquets d'étain (IV) développé (bas – gauche). Représentation schématique du mode de fonctionnement des tourniquets à base de porphyrines pontées (milieu – droite) et structure d'un des tourniquets à base de porphyrines pontées (bas – droite).

La première stratégie suivie au laboratoire pour l'obtention de tourniquets moléculaires a été basée l'utilisation de porphyrines métallées en leur centre par un cation Sn(IV) (figure 18 – gauche).[47] L'utilisation de porphyrines est justifiée par la possibilité synthétique d'introduire 4 groupements différents en position *méso* et 8 groupements en position *β*-pyrollique, afin de disposer de plusieurs stations sur le rotor. La porphyrine est métallée par un cation Sn(IV) qui joue le rôle de charnière entre rotor et stator : il y a libre rotation de la porphyrine autour de la liaison O-Sn-O. Le stator est composé d'un site de reconnaissance (typiquement un dérivé de pyridine) portant deux chaines éthylène glycol.

La synthèse implique dans une dernière étape la condensation de la porphyrine métallée et du stator, ce qui la rend convergente et permet d'accéder à des quantités de produit final de l'ordre de la centaine de milligrammes. Cependant, la liaison O-Sn-O s'est avérée être fragile, en particulier en présence d'un acide même faible. Cette fragilité complique aussi la purification du produit, la seule méthode efficace étant la précipitation.

Dans le but d'obtenir une liaison rotor-stator plus stable, des porphyrines pontées ont ensuite été conçues (figure 18 – droite).[48] La liaison covalente entre rotor et stator devrait dans ce cas assurer la stabilité globale du système. Le système se compose d'une porphyrine possédant deux positions *méso* se faisant face pouvant être fonctionnalisées par des sites de reconnaissance, les deux positions *méso* restantes étant destinées à porter la connexion au stator. La rotation du rotor porphyrinique se fait autour de l'axe défini par les deux positions *méso* d'où part le stator. On peut noter qu'en plus des deux stations situées sur les positions *méso*, le cœur de la porphyrine peut aussi être métallé et jouer ainsi le rôle de troisième station.

Bien que ce type de structure semble plus stable que celle des porphyrines d'étain, la synthèse s'est montrée particulièrement ardue. La dernière étape, la formation du macrocycle porphyrinique, se fait avec des rendements de 1 à 2 %. Cela limitait dramatiquement les quantités de produit obtenues et par conséquent la possibilité de tester de nombreux effecteurs différents pour le passage d'une station à une autre.

B. Projet de thèse : tourniquets à charnière de Pt(II) ou à charnière organique

Le but de cette thèse est de synthétiser et d'étudier de nouveaux modèles de tourniquets moléculaires.

Dans un premier temps, le platine a été utilisé pour remplacer la porphyrine dans les systèmes décrits précédemment. L'introduction de Pt(II) devrait permettre de faciliter la synthèse et rester stable en présence d'acides. L'anse ou stator est un dérivé de pyridine portant deux chaines glycol, qui à leur extrémité sont fonctionnalisées par des phosphines. Ces phosphines sont liées au cation Pt(II), formant ainsi un métallamacrocycle, permettant la libre rotation autour de l'axe formé par les liaisons P-Pt-P. Le métal est fonctionnalisé par deux alcynes en position *trans*. Ces alcynes portent différents groupements (pyridine, phénol ou benzonitrile) permettant de tester toute une gamme d'effecteurs pour le passage d'une station à une autre ou l'ouverture-fermeture du système.

Par exemple, si les deux stations du tourniquet X et Y sont équivalentes (figure 19), le système créé s'apparentera à une porte moléculaire :

- en l'absence d'action extérieure, il est dans un état ouvert.
- un premier stimulus extérieur (métal ou acide) le ferme sur l'une des deux stations.
- un second stimulus rouvre alors la porte.

Si les deux stations sont différentes (figure 19 – gauche), on peut alors imaginer un système pouvant présenter deux états fermés différents (en bas) et un état complètement ouvert (en haut). Notons que, pour un tel système, il ne peut y avoir de contrôle sur le sens de la rotation pour aller d'une station à une autre.

Dans un second temps, des tourniquets à charnière organique ont été synthétisés. L'anse reste similaire à celle décrite précédemment. La charnière est quant à elle basée sur des dérivés d'anhydride pyroméllitique ou d'hydroquinone. L'intérêt de l'utilisation de ces sous-unités est double : la synthèse est encore simplifiée et les dérivés de type tris-aryle sont connus pour être luminescents.

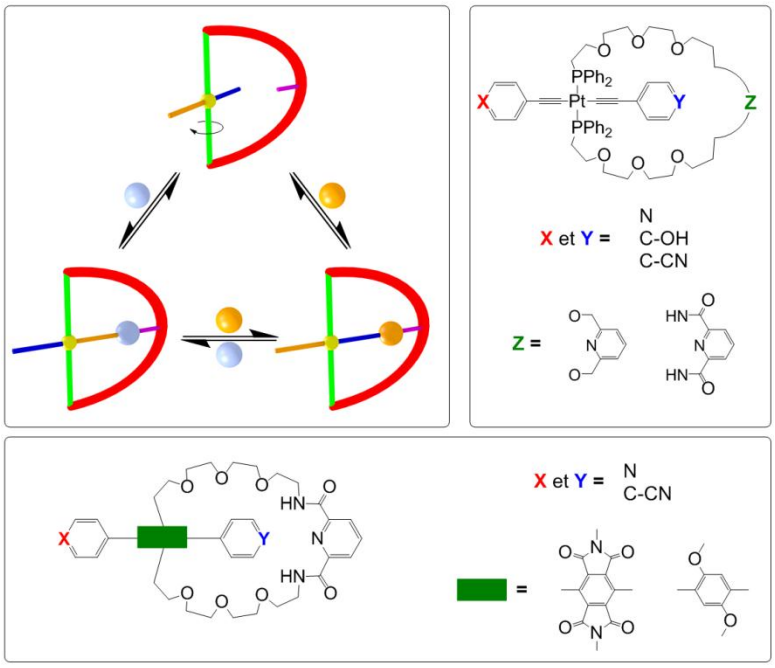


Figure 19 : Mode de fonctionnement d'un tourniquet au Pt(II) (gauche) et structure envisagée pour les tourniquets (droite).

Ce projet nécessitera donc de développer des voies de synthèse efficaces pour accéder à ces structures macrocycliques fonctionnalisées, puis d'étudier leur comportement en présence de différents effecteurs. Les études en solution ont été effectuées par RMN mono- et bi-dimensionnelle.

VIII. La RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire, ou RMN, est une technique d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur les environnements des différents noyaux des atomes qui composent une molécule.

Pour nos complexes cibles, les noyaux observables par cette méthode et suffisamment abondants pour pouvoir être étudiés sans enrichissement isotopique sont le ^{1}H (abondance : 99,99 %), le ^{13}C (abondance : 1.11 %), le ^{31}P (abondance : 100 %) et le ^{195}Pt (abondance : 33,8 %). Les trois premiers seront observés directement, le dernier fournit des indications sur la géométrie *cis* ou *trans* des complexes obtenus par la constante de couplage ^{31}P-^{195}Pt.

En RMN du ^{1}H mono-dimensionnelle, des informations précieuses sur l'état ouvert ou fermé du complexe peuvent être obtenues en regardant en particulier l'équivalence entre les deux stations du rotor. En effet, dans le cas d'une équivalence chimique entre les deux stations du rotor, un seul jeu de signaux doit être observé pour les deux sites, caractérisant ainsi un état ouvert du tourniquet. Si une seule des deux stations est connectée au stator, ces

deux sites ne sont plus équivalents et deux signaux différents doivent être observés, caractérisant ainsi un état fermé du système.

La RMN ^{1}H-^{1}H bi-dimensionnelle de type ROESY ou NOESY permet de détecter des corrélations spatiales entre atomes d'hydrogène situés typiquement à des distances inférieures à 5 Å et cela même s'ils ne sont pas connectés par des liaisons chimiques. Cela est particulièrement utile pour l'observation de couplages à travers l'espace lorsque le tourniquet est dans son état fermé : la station du rotor connectée au stator est spatialement proche des deux chaines glycol du stator, ce qui va permet l'observation de corrélations spatiales pour cette station et pas pour l'autre.

Cette technique a cependant quelques limitations :

- elle ne permet pas l'utilisation de noyaux paramagnétiques, qui élargissent bien trop les signaux pour en permettre l'utilisation pour la résolution structurale.
- il faut travailler à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M.
- les résultats obtenus dépendent de l'échelle de temps des processus étudiés, de la puissance du spectromètre, du solvant utilisé... Il est parfois nécessaire de descendre en température afin de ralentir un processus chimique pour pouvoir l'observer ou de devoir changer de spectromètre ou de solvant.

IX. Rappels sur quelques propriétés du Pt

Le platine est un métal précieux, utilisé dans les pots catalytiques des voitures, l'orfèvrerie, recouvrir des électrodes ou encore dans le cadre de la chimiothérapie. A son degré d'oxydation +II, il a une structure électronique $[Xe]d^{8}$. Dans cette configuration, entouré par 4 ligands lui apportant chacun 2 électrons, il a en tout 16 électrons autour de lui. L'éclatement du champ de ligand qui en résulte lui donne une géométrie plan carré. Dans les études que nous avons menées, deux sites de sa sphère de coordination sont occupés par des ligands de type phosphine (notées L), de bons σ-donneurs et π-accepteurs et neutres. Sa sphère de coordination est complétée par deux ligands anioniques (notés X et Y) qui sont dans notre cas des chlorures, des alcynes ou des méthyles.

Les configurations obtenues sont identifiables par RMN, en particulier celle du ^{31}P. En effet, du fait du couplage entre ^{195}Pt et ^{31}P, le signal obtenu est composé pour une phosphine coordinée à un Pt d'un singulet et d'un doublet (ce doublet correspond au couplage du ^{31}P avec l'isotope ^{195}Pt qui a une abondance d'environ 34 %). Le déplacement chimique, la

constante de couplage ainsi que le nombre de singulets sont autant d'indications qui vont nous permettre l'identification de la configuration obtenue.

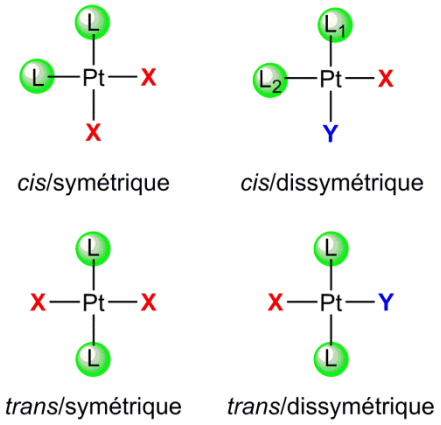


Figure 20 : Différentes géométries possibles pour un complexe de Pt(II) portant deux phosphines identiques (notées L) et deux substituants équivalents ou différents.

En partant du principe que les deux phosphines sont identiques, plusieurs configurations sont possibles (figure 20) :

- les deux phosphines en *cis* et deux ligands identiques. Dans ce cas, les deux phosphines sont équivalentes. La constante de couplage ^{195}Pt-^{31}P est d'environ 3600 Hz si X = Cl^-. Pour X = alcyne, elle est d'environ 2300 Hz. Ce type de complexe bis-alcyne est assez rare dans la littérature si la phosphine n'est pas chélatante. En effet, l'isomère *trans* est décrit comme thermodynamiquement plus stable : le produit *cis* n'est qu'un intermédiaire qui s'isomérise facilement sous sa forme *trans* au cours de la réaction.
- les deux phosphines en *cis* et deux ligands différents. Dans ce cas, les deux phosphines sont différentes. On observera alors en RMN ^{31}P deux singulets et deux doublets.
- les deux phosphines en *trans* et deux ligands identiques. Dans ce cas, les deux phosphines sont équivalentes. La constante de couplage ^{195}Pt-^{31}P est d'environ 2600 Hz si X = Cl^- ou si X = alcyne.
- les deux phosphines en *trans* et deux ligands différents. Dans ce cas, les deux phosphines sont équivalentes. La constante de couplage ^{195}Pt-^{31}P est d'environ 2600 Hz dans le cas de deux alcynes différents et 2500 Hz dans le cas où X = alcyne et Y = Cl^-.

Dans tous les cas, le déplacement chimique observé en ^{31}P sera compris pour la majorité de ce type de complexes entre -5 et +10 ppm. En RMN ^{13}C, les carbones liés au Pt ont des temps de relaxation longs, qui ne permettent pas toujours leur observation, même en augmentant le temps d'acquisition ou en faisant des expériences RMN bi-dimensionnelles ^{1}H-^{13}C de type HMBC.

Le passage d'un isomère *cis* à un isomère *trans* peut se faire de plusieurs façons : pseudorotation, déplacements consécutifs de ligands avec passage par un produit pentacoordiné (si un ligand externe est présent, typiquement un léger excès de phosphine ou d'un halogénure), mécanisme dissociatif avec passage par un produit tricoordiné, ou encore photoisomérisation. Dans notre cas, le fait que les produits finaux comportent deux alcynes rend l'isomère *trans* thermodynamiquement plus stable : il sera le produit obtenu dans tous les cas, même si le produit de départ est l'isomère *cis*-bis halogénure.

De nombreuses conditions sont décrites dans la littérature pour l'introduction d'alcynes sur un Pt(II). La géométrie du complexe ainsi que le nombre d'alcynes introduits dépendent des méthodes utilisées ainsi que du groupement porté par l'alcyne.

Bien que les complexes de Pt(II) portant deux alcynes soient remarquablement stables, il est possible d'échanger ces alcynes en présence d'un autre métal. Par exemple Hg(II), Cu(I) ou Sn(II) catalysent le passage d'un isomère *cis*-$[Pt(C{\equiv}CPh)_2(PMePh_2)_2]$ (stable à température ambiante dans les solvants usuels) à un isomère *trans*-$[Pt(C{\equiv}CPh)_2(PMePh_2)_2]$ avec passage par les intermédiaires *cis*-$[PtX(C{\equiv}CPh)(PMePh_2)_2]$ et *trans*-$[PtX(C{\equiv}CPh)(PMePh_2)_2]$ suivis par RMN du ^{31}P.[49]

[1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, **1960**, *23*, 22-36.

[2] The world's smallest motor, *Engineering and Science*, **December 1960**, 19

[3] a) K. E. Drexler, in *Science and the Future 1990*, Encyclopedia brittanica, **1990**, pp. 160-177; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, Germany, **1995**.

[4] a) H. Noji, M. Yoshida, *J. Biol. Chem.*, **2001**, *276*, 1665-1668; b) J. E. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2308-2319; c) P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2296-2307; d) M. J. Schnitzer, *Nature*, **2001**, *410*, 878-881; e) V. K. Rastogi, M. E. Girvin, *Nature*, **1999**, *402*, 263-268; f) T. Elston, H. Wang, G. Oster, *Nature*, **1998**, *391*, 510-513.

[5] a) M. Holmgren, J. Wagg, F. Bezanilla, R. F. Rakowski, P. De Weer, D. C. Gadsby, *Nature*, **2000**, *403*, 898-901; b) G. Scheiner-Bobis, *Eur. J. Biochem.*, **2002**, *269*, 2424-2433; c) J. P. Morth, B. P. Pedersen, M. J. Buch-Pedersen, J. P. Andersen, B. Vilsen, M. G. Palmgren, P. Nissen, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **2011**, *12*, 60-70; d) E. Carafoli, *J. Biol. Chem.*, **1992**, *267*, 2115-2118; e) M. E. Finbow, M. A. Harrison, *Biochem. J.*, **1997**, *324*, 697-712.

[6] a) H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinosita, *Nature*, **1997**, *386*, 299-302; b) Y. Sambongi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada, M. Futai, *Science*, **1999**, *286*, 1722-1724.

[7] H. C. Berg, R. A. Anderson, *Nature*, **1973**, *245*, 380-382.

[8] a) C. Doering, B. Ermentrout, G. Oster, *Biophys. J.*, **1995**, *69*, 2256-2267; b) P. Serwer, *J. Struct. Biol.*, **2003**, *141*, 179-188; c) S. R. Casjens, *Nature Rev. Microbiol.*, **2011**, *9*, 647-657; d) I. J. Molineux, D. Panja, *Nature Rev. Microbiol.*, **2013**, *11*, 194-204.

[9] a) J. Howard, *Nature*, **1997**, *389*, 561-567; b) R. D. Vale, R. A. Milligan, *Science*, **2000**, *288*, 88-95.

[10] a) K. M. Trybus, *Curr. Biol.*, **2013**, *23*, R623-R625; b) P. Höök, R. Vallee, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, **2012**, *19*, 467-469; c) G. M. Jeppesen, J. K. H. Hoerber, *Biochem. Soc. Trans.*, **2012**, *40*, 438–443.

[11] S. Sengupta, M. E. Ibele, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8434-8445.

[12] D. A. Wilson, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Nature Chemistry*, **2012**, *4*, 268-274.

[13] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 5095-5098; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3043-3045.

[14] a) C.-H. Lu, A. Cecconello, J. Elbaz, A. Credi, I. Willner, *Nano Letters*, **2013**, *13*, 2303-2308; b) D. Ackermann, S.-S. Jester, M. Famulok, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6771-6775; c) F. Lohmann, D. Ackermann, M. Famulok, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11884-11887.

[15] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3905-3913.

[16] D. J. Cárdenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11980-11981.

[17] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature*, **2003**, *424*, 174-179.

[18] J. E. Green, J. Wook Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. Shik Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature*, **2007**, *445*, 414-417.

[19] A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2679-2681.

[20] a) C. Romuald, A. Arda, C. Clavel, J. Jimenez-Barbero, F. Coutrot, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 1851-1857; b) C. Romuald, G. Cazals, C. Enjalbal, F. Coutrot, *Org. Lett.*, **2012**, *15*, 184-187; c) C. Clavel, C. Romuald, E. Brabet, F. Coutrot, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 2982-2989; d) C. Clavel, K. Fournel-Marotte, F. Coutrot, *Molecules*, **2013**, *18*, 11553-11575.

[21] a) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3284-3287; b) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 477-487; c) M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1456-1466; d) S. Durot, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10557-10570.

[22] G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 12504-12508.

[23] Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9745-9759.

[24] a) J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1489-1499; b) J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science*, **2004**, *303*, 1845-1849.

[25] T. D. Nguyen, H.-R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, 10029-10034.

[26] E. Okuno, S. Hiraoka, M. Shionoya, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4107-4116.

[27] a) S. Hiraoka, E. Okuno, T. Tanaka, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9089-9098; b) S. Hiraoka, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1214-1218; c) S. Hiraoka, K. Hirata, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3814-3818.

[28] J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta, A. N. Alexandrova, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8512-8515.

[29] a) T. R. Kelly, X. Cai, F. Damkaci, S. B. Panicker, B. Tu, S. M. Bushell, I. Cornella, M. J. Piggott, R. Salives, M. Cavero, Y. Zhao, S. Jasmin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *129*, 376-386; b) J. P. Sestelo, T. R. Kelly, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **2002**, *75*, 337; c) T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 514-522; d) T. R. Kelly, R. A. Silva, H. D. Silva, S. Jasmin, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6935-6949.

[30] a) J. M. Chance, J. H. Geiger, Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3540-3547; b) H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 175-182; c) C. A. Johnson, A. Guenzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6240-6242; d) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, *9*, 26-33; e) G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1281-1376.

[31] G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1922**, *121*, 614-620.

[32] a) K. Kinbara, T. Muraoka, T. Aida, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 1871-1876; b) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature*, **2006**, *440*, 512-515.

[33] a) S. H. Chanteau, J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 8750-8766; b) S. H. Chanteau, T. Ruths, J. M. Tour, *J. Chem. Educ.*, **2003**, *80*, 395.

[34] a) C. Joachim, G. Rapenne, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 11-14; b) G. Vives, J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 473-487; c) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4854-4864; d) Y. Shirai, J.-F. Morin, T. Sasaki, J. M. Guerrero, J. M. Tour, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 1043-1055; e) G. Vives, J. Kang, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5602-5605; f) P.-T. Chiang, J. Mielke, J. Godoy, J. M. Guerrero, L. B. Alemany, C. J. Villagómez, A. Saywell, L. Grill, J. M. Tour, *ACS Nano*, **2011**, *6*, 592-597.

[35] F. Chiaravalloti, L. Gross, K.-H. Rieder, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, F. Moresco, *Nat Mater*, **2007**, *6*, 30-33.

[36] G. London, K.-Y. Chen, G. T. Carroll, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 10690-10697.

[37] a) A. Cnossen, L. Hou, M. M. Pollard, P. V. Wesenhagen, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 17613-17619; b) G. London, G. T. Carroll, T. Fernandez Landaluce, M. M. Pollard, P. Rudolf, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, **2009**, 1712-1714; c) R. Augulis, M. Klok, B. L. Feringa, P. H. M. v. Loosdrecht, *Phys. Status Solidi C*, **2009**, *6*, 181-184; d) W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nature Nanotech.*, **2006**, *1*, 25-35; e) R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature*, **2005**, *437*, 1337-1340; f) M. K. ter Wiel, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15076-15086; g) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 504-513; h) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature*, **1999**, *401*, 152-155.

[38] T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature*, **2011**, *479*, 208-211.

[39] U. G. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, S. W. Hla, *Nature Nanotech.*, **2013**, *8*, 46-51.

[40] a) G. Vives, H.-P. J. de Rouville, A. Carella, J.-P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1551-1561; b) G. Vives, G. Rapenne, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 11462-11468; c) G. Vives, A. Carella, S. Sistach, J.-P. Launay, G. Rapenne, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1429-1438; d) A. Carella, G. Rapenne, J.-P. Launay, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 288-290; e) A. Carella, J. Jaud, G. Rapenne, J.-P. Launay, *Chem. Commun.*, **2003**, 2434-2435.

[41] B. Boitrel, A. Lecas, Z. Renko, E. Rose, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1820-1821.

[42] a) A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 285-287; b) C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1513-1515.

[43] a) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 402-413; b) T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10662-10671.

[44] a) E. B. Winston, P. J. Lowell, J. Vacek, J. Chocholousova, J. Michl, J. C. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 5188-5191; b) M. E. Mulcahy, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 20698-20704; c) D. L. Casher, L. Kobr, J. Michl, *Langmuir*, **2011**, *28*, 1625-1637; d) L. Kobr, K. Zhao, Y. Shen, A. Comotti, S. Bracco, R. K. Shoemaker, P. Sozzani, N. A. Clark, J. C. Price, C. T. Rogers, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 10122-10131; e) L. Kobr, K. Zhao, Y. Shen, K. Polívková, R. K. Shoemaker, N. A. Clark, J. C. Price, C. T. Rogers, J. Michl, *J. Org. Chem.*, **2012**, *78*, 1768-1777; f) L. Kobr, K. Zhao, Y. Shen, R. K. Shoemaker, C. T. Rogers, J. Michl, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 443-448; g) C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9366-9376.

[45] a) P. D. Zeits, G. P. Rachiero, F. Hampel, J. H. Reibenspies, J. A. Gladysz, *Organometallics*, **2012**, *31*, 2854-2877; b) K. Skopek, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 857-866; c) G. D. Hess, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5129-5131; d) K. Skopek, M. C. Hershberger, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1723-1733; e) A. J. Nawara, T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4962-4963; f) T. Shima, E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Dalton Trans.*, **2004**, 1012-1028; g) T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5537-5540; h) E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5567-5580.

[46] a) J. E. Nuñez, A. Natarajan, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3559-3561; b) B. Rodriguez-Molina, M. E. Ochoa, N. Farfán, R. Santillan, M. A. García-Garibay, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8554-8565; c) M. A. Garcia-Garibay, C. E. Godinez, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 3124-3128; d) P. Commins, J. E. Nuñez, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 8355-8363; e) B. Rodríguez-Molina, N. Farfán, M. Romero, J. M. Méndez-Stivalet, R. Santillan, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7280-7283; f) D. Czajkowska-Szczykowska, B. Rodríguez-Molina, N. E. Magaña-Vergara, R. Santillan, J. W.

Morzycki, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 9970-9978; g) E. Escalante-Sánchez, B. Rodríguez-Molina, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 7428-7434; h) R. Arcos-Ramos, B. Rodríguez-Molina, M. Romero, J. M. Méndez-Stivalet, M. E. Ochoa, P. I. Ramírez-Montes, R. Santillan, M. A. Garcia-Garibay, N. Farfán, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6887-6894; i) C. Lemouchi, C. Mézière, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 7880-7891; j) C. S. Vogelsberg, M. A. Garcia-Garibay, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1892-1910; k) M. Hughs, M. Jimenez, S. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 5293-5302.

[47] a) A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6443-6452; b) T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3517-3523; c) A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 1872-1883; d) T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3508-3510; e) A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2007**, 2935-2937; f) A. Guenet, *Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse : synthèse, étude et premiers pas vers le développement de machines moléculaires*, Université de Strasbourg **2007**.

[48] a) T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 112-118; b) T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 10419-10426; c) T. Lang, *Synthèse et caractérisation de machines moléculaires à base de porphyrines*, Université de Strasbourg **2010**.

[49] R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1987-1992.

Chapitre I : Portails à base de Pt(II) et d'une anse éther

I. Introduction

A. Conception globale du système

Un tourniquet est un dispositif moléculaire pouvant être le siège d'un mouvement rotatoire. Il est composé de plusieurs parties (figure 1) :

- une anse (en rouge) dotée d'un site d'interaction (en bleu). Comme il s'agit de mouvements intramoléculaires, de façon arbitraire, l'anse est considérée comme le stator dans la suite de cette étude.
- une charnière (en jaune) portant au moins un site d'interaction (en bleu). Cet élément du dispositif constitue le rotor.
- un axe de rotation (en vert) faisant le lien entre le stator et le rotor et permettant la libre rotation du rotor autour du stator.

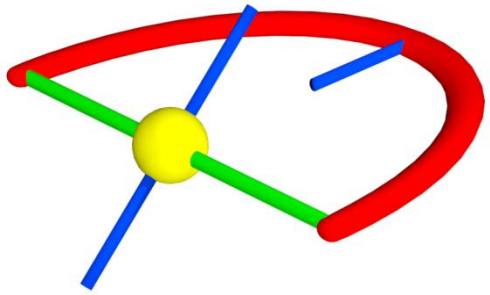


Figure 1 : Représentation schématique d'un tourniquet.

Un tel système peut être considéré comme un portail moléculaire défini par un état ouvert et un état fermé et la possibilité de commutation entre les deux états par un stimulus extérieur (figure 2). Dans l'état ouvert, dû à l'absence d'interactions fortes entre les sites de reconnaissance (en bleu) du rotor et du stator, le dispositif est le siège d'une libre rotation autour de l'axe vert. Sous l'action d'un effecteur extérieur (en bleu turquoise), cette rotation est bloquée. Cette fermeture résulte d'interactions simultanées entre l'effecteur et les sites de reconnaissance portés par le rotor et le stator. Si ces interactions sont suffisamment fortes, comme par exemple une liaison de coordination, le dispositif est bloqué dans son état fermé. Cependant, pour des interactions plus faibles, comme par exemple l'établissement de liaisons hydrogène, le système peut-être le siège d'un équilibre entre les deux états.

Enfin, le retrait de l'effecteur, en restaurant la libre rotation autour de l'axe du rotor, permet le retour à l'état ouvert du système. Ainsi, de par sa conception, ce type de tourniquet peut être considéré comme un portail, basculant entre ses états ouvert et fermé.

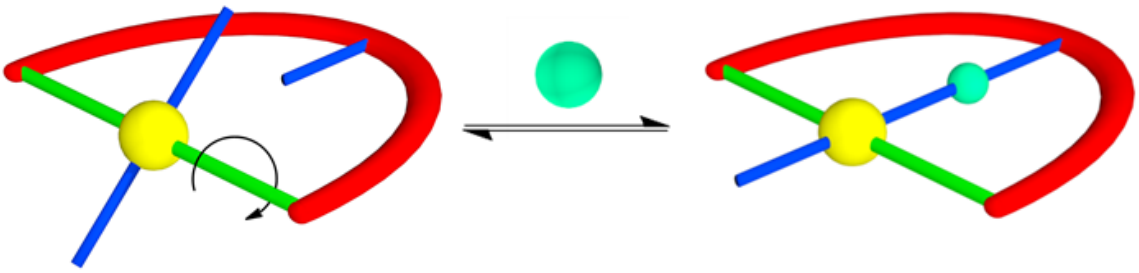


Figure 2 : Représentation schématique du passage entre les états ouvert (à gauche) et fermé (à droite) du tourniquet.

La technique choisie pour la caractérisation d'un tel dispositif dynamique et de son comportement en solution fut la RMN ^{1}H et ^{31}P, à une et deux dimensions. En effet, du fait de la rotation rapide du système, la RMN 1D devrait permettre l'observation de l'équivalence entre les deux sites de reconnaissance du rotor dans l'état ouvert. Par contre, dans l'état fermé, à cause de l'interaction de l'un des deux sites conduisant à la localisation d'un des sites à l'intérieur du métallamacrocycle et l'autre à l'extérieur, la différentiation des deux sites devrait être observée.

En RMN bidimensionnelle, en particulier par des expériences de type NOESY ou ROESY, qui permettent d'observer la proximité spatiale entre deux noyaux (typiquement, des noyaux se trouvant à des distances inférieures à 5 Å l'un de l'autre donnent naissance à des pics de corrélation spatiale), on peut s'attendre à observer des corrélations notables entre le site de reconnaissance du rotor bloqué sur l'effecteur dans l'état fermé et l'anse.

B. Transcription de la conception en molécules

L'étude des tourniquets nécessite un accès relativement aisé à des composants moléculaires stables dans les diverses conditions nécessaires pour l'ouverture et la fermeture de tourniquets. Pour ce faire, la mise au point de stratégies synthétiques fiables est primordiale.

1. Anse/stator

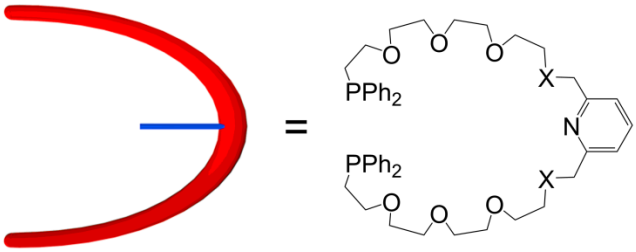


Figure 3 : Anse/stator transcrite en molécule (X = O ou S).

L'anse se compose d'un site de coordination, en l'espèce d'une pyridine, capable d'interagir avec un ion métallique ou un proton. En position 2 et 6 de la pyridine se situent deux chaines polyéthylène glycol apportant une certaine flexibilité au système et favorisant ainsi l'étape de macrocyclisation du fait des effets gauche et *trans* induits par les atomes d'oxygène, communs dans les éthers couronne.[1] Pour relier la chaine glycol à la pyridine, deux types d'hétéroatomes ont été envisagés : un atome d'oxygène ou un atome de soufre. Le soufre, plus « mou » que l'oxygène, devrait améliorer la coordination du tourniquet avec des métaux de transition, en particulier avec le mercure, le platine et le palladium au degré d'oxydation +II.[2]

A leur extrémité, les chaines glycol sont fonctionnalisées par des phosphines qui vont jouer le rôle de site de liaison avec la charnière. L'environnement de chacune des deux phosphines est complété par deux phényles.

2. Charnière

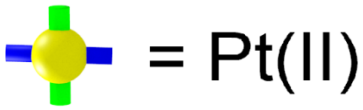


Figure 4 : Charnière transcrite en molécule.

En ce qui concerne la charnière, un atome de platine au degré d'oxydation +II a été choisi. Ses dérivés sont connus pour leur stabilité. Il présente une géométrie de type carré plan. Sa sphère de coordination sera composée des deux phosphines de l'anse (*vide supra*) et complétée par deux alcynes (*vide infra*) en configuration *trans*.

3. Sites de reconnaissance du rotor

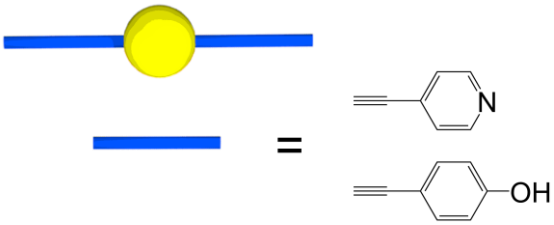


Figure 5 : Sites de reconnaissance du rotor transcrits en molécules.

Les sites de reconnaissance situés sur le rotor sont des alcynes coordinés sur le Pt(II) de la charnière par des liaisons organométalliques C-Pt. Ils portent des groupes pyridine ou phénol pouvant reconnaitre un cation métallique. Il est aussi imaginable de jouer sur leur

protonation ou déprotonation ($pKa_{pyridine}$ = 5.23; $pKa_{phénol}$ = 9.95 dans l'eau) afin de créer ou supprimer des liaisons hydrogène entre le rotor et la pyridine du stator.

4. Effecteurs

De par sa conception, ce système devrait être ouvert et fermé selon qu'un cation métallique ou qu'un proton soient présents ou absents. Pour ce qui est du métal, nous avons choisi le cation Ag(I) car ce dernier n'a pas d'exigence stéréochimique forte et forme des liaisons de coordination relativement faibles et réversibles. En effet, des travaux menés précédemment au laboratoire ont montré la propension du cation Ag^+ à fermer des tourniquets analogues à base de porphyrine d'étain.[3] De plus, il est connu que le cation Ag(I) forme avec des halogénures des complexes insolubles de type AgX (X = halogénure). Cette caractéristique devrait permettre une réouverture aisée du système. L'utilisation d'un proton ou d'une base en tant qu'effecteur est aussi envisageable. Dans ce cas, jouer sur la formation favorable ou non de liaison hydrogène avec les groupements de reconnaissance du rotor devrait permettre le passage d'un état ouvert à un état fermé.

II. Synthèse

A. Deux voies envisagées

Le type de composé visé est présenté sur la figure 6. Pour les obtenir, deux voies de synthèse ont été envisagées :

- les premiers essais ont porté sur la macrocyclisation au niveau des liaisons barrées en rouge, en utilisant une réaction de Williamson.
- dans un deuxième temps, les efforts se sont centrés sur la macrocyclisation au niveau des liaisons barrées en bleu, par une réaction de complexation entre l'anse diphosphine et un complexe de Pt(II).

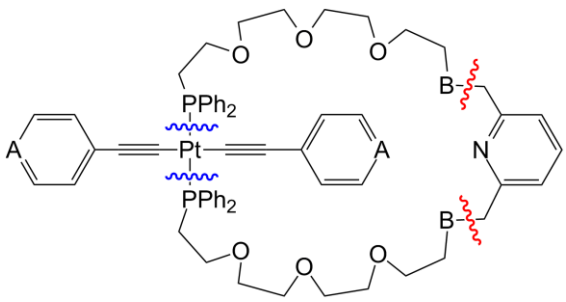


Figure 6 : Deux voies envisagées pour la macrocyclisation (lignes rouges : première voie de synthèse ; lignes bleues : seconde voie de synthèse).

La partie expérimentale a été organisée de façon à regrouper les produits synthétisés au cours de cette thèse selon leur structure (voir la liste des produits sur le fascicule joint au manuscrit). C'est pourquoi la numérotation des produits n'est pas reliée à leur ordre d'apparition au cours des chapitres.

B. Première voie de synthèse

Cette voie consiste à préparer un complexe de Pt(II) fonctionnalisé par deux alcynes et deux phosphines. Les phosphines portent des chaines tétraéthylèneglycol. Le diol est condensé sur un dérivé de type 2,6-diméthylpyridine portant deux atomes d'halogène pour obtenir le macrocycle désiré.

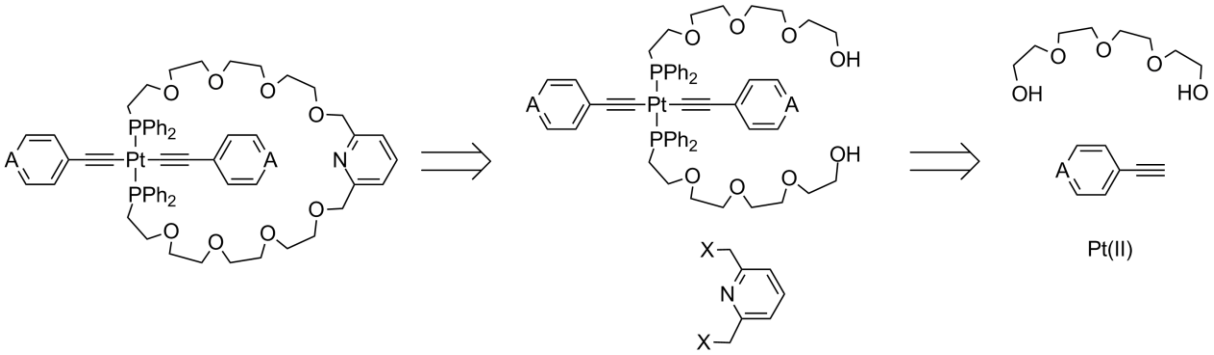


Schéma 1: Schéma rétrosynthétique de la première voie de synthèse.

1. Synthèse

a) Bras – chaines glycol

Le but est ici de synthétiser des chaines de type tétraéthylène glycol fonctionnalisées à l'une des deux extrémités par une phosphine et protégées à l'autre par un groupement TBDMS. Cette protection a été faite car elle permet d'améliorer le rendement lors de l'étape d'insertion de l'alcyne sur l'atome de Pt(II), par rapport à une chaine glycol non-protégée et terminée par un groupement hydroxyle.

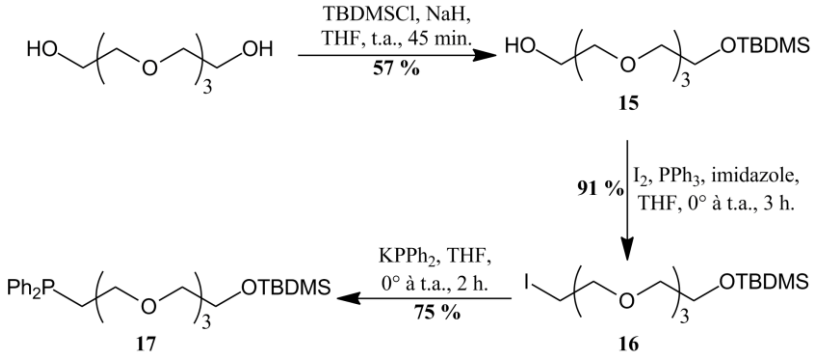


Schéma 2: Synthèse des bras.

En utilisant les conditions décrites par Condon *et al.*,[4] le tétraéthylèneglycol est tout d'abord mono-protégé avec un groupement TBDMS, en présence de NaH dans le THF à 0 °C avec un rendement de 57 %. L'alcool restant est ensuite activé dans les conditions de la réaction d'Appel, avec de l'iode en présence d'imidazole et de triphénylphosphine dans le THF, avec un rendement de 91 %.[5] Enfin, la substitution de l'iode par la phosphine se fait à 0 °C dans le THF en ajoutant le phosphinure $KPPh_2$ pour obtenir **17** avec un rendement de 75 %.

b) Synthèse des alcynes

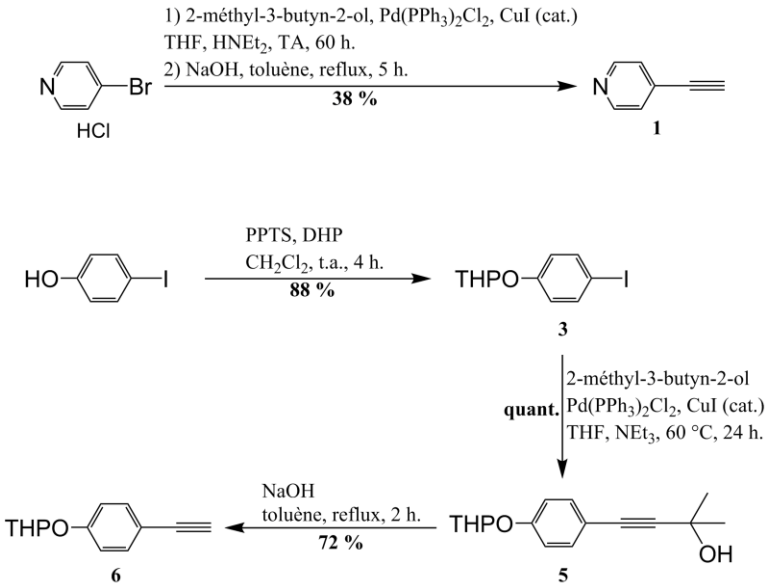


Schéma 3: Synthèse des alcynes.

L'éthynylpyridine **1** a été synthétisée suivant la procédure décrite par Lindsey *et al.*[6] Après couplage d'un alcyne protégé sur l'hydrochlorure de la *p*-bromopyridine suivi de la déprotection de l'alcyne par NaOH dans le toluène à reflux, **1** est purifié par sublimation, avec un rendement global de 38 %.

Le produit **6** est obtenu en 3 étapes en partant du *p*-iodophénol. Après protection de l'alcool par un groupe THP, un alcyne protégé est couplé sur l'iode dans les conditions de Sonogashira. Enfin, l'alcyne est déprotégé avec NaOH dans le toluène à reflux, pour donner le composé **6** avec un rendement de 63 % sur 3 étapes.

c) Formation des complexes de Pt(II)

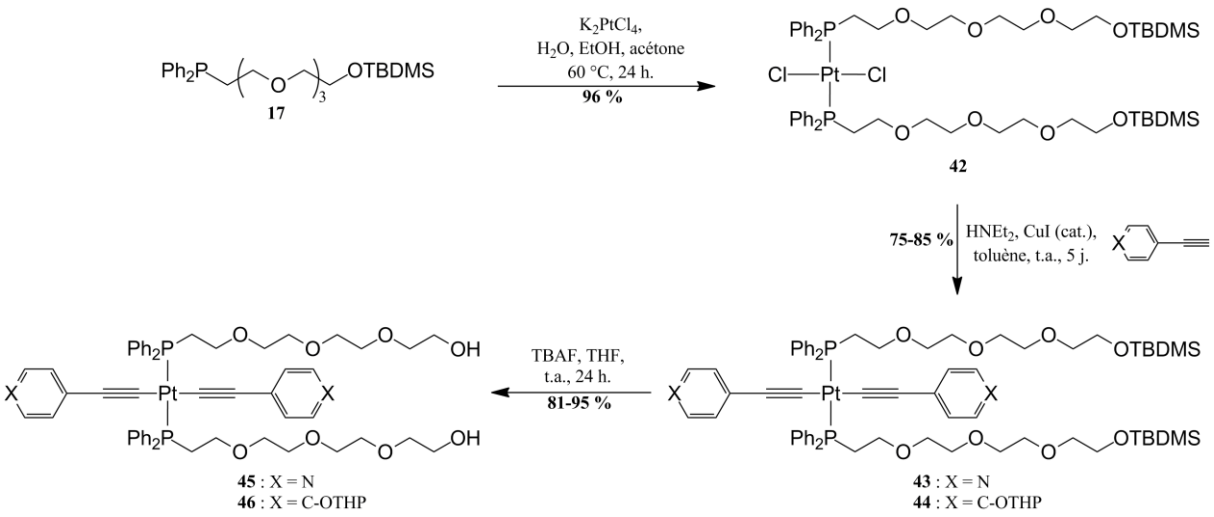


Schéma 4: Synthèse des complexes de Pt(II).

Le composé **42** est obtenu de manière quasi-quantitative en faisant réagir 2.1 équivalents du bras **17** sur K_2PtCl_4, dans un mélange H_2O/EtOH/acétone. Les deux atomes de chlore situés sur le Pt(II) ont été ensuite remplacés par des alcynes, avec des rendements de l'ordre de 80 %. On peut ici noter que la même réaction, faite sans groupe protecteur TBDMS sur les alcools, conduit également au composé **43**, mais avec un rendement de 40 %, ce qui justifie pleinement la protection des groupements hydroxyle. Enfin, une déprotection des alcools dans des conditions classiques, TBAF dans le THF, fournit les composés **45** et **46** avec des rendements de l'ordre de 80-90 %. En se basant sur le tétraéthylèneglycol, les deux produits **45** et **46** ont été obtenus avec des rendements globaux respectifs de 30 et 23 %.

d) Macrocyclisations

Dans un premier temps, nous avons essayé d'activer les alcools de **45** et **46** sous leur forme mésylée ou tosylée. Malheureusement, ces réactions donnent un rendement très faible (< 10 % d'après la RMN) et aucun produit suffisamment pur n'a pu être obtenu par cette stratégie.

Pour préparer les composés macrocycliques désirés, une autre alternative a été explorée. En faisant réagir le composé **46** avec NaH dans le THF afin de former le di-alcoolate, puis en ajoutant goutte-à-goutte une solution de 2,6-bischlorométhylpyridine **11** et de NaI en quantités catalytiques, le macrocycle **47** a pu être obtenu avec un rendement de 55 % (schéma 5 – A). Cependant, la réaction menée dans les mêmes conditions avec le composé **45** portant deux éthynylpyridines ne mène pas au macrocycle désiré : le produit majoritaire obtenu est un alcène résultant de l'élimination des chaines glycol (schéma 5 – B).

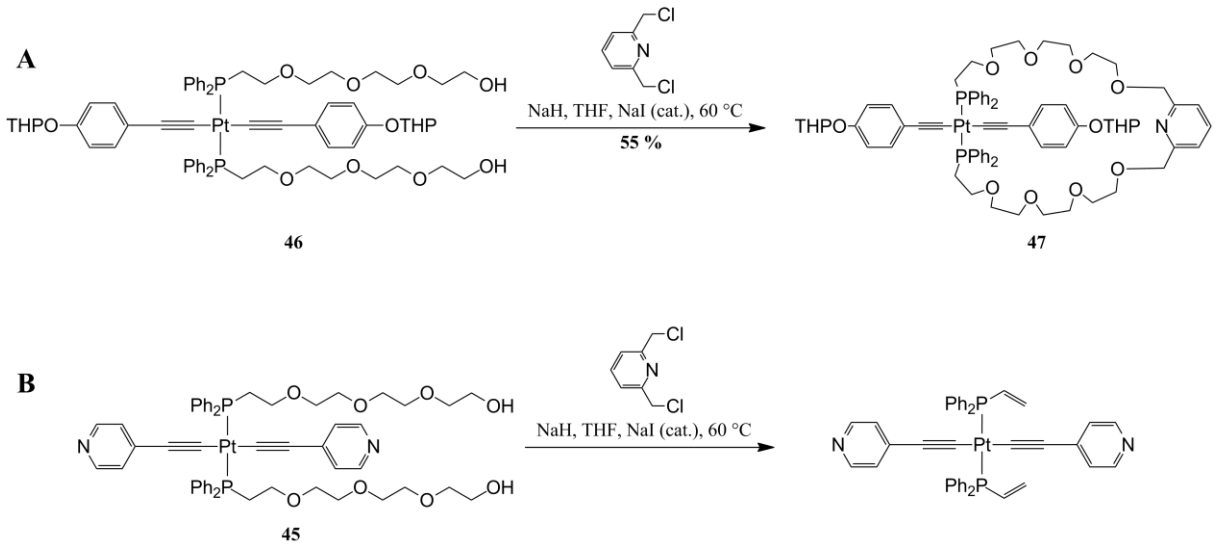


Schéma 5: Réactions de macrocyclisation sur 45 et 46.

Pour pallier ce problème rencontré avec le produit **45**, d'autres conditions ont été testées, malheureusement sans succès. Les paramètres modifiés ont été le solvant (THF, DMF), la température (0 °C, 25 °C, 60 °C), la base (NEt_3, pyridine, K_2CO_3, *t*BuOK), le catalyseur (NaI, TEAI) et les dérivés de la pyridine (2,6-bisiodométhylpyridine **14**, 2,6-dicarbonylchlorurepyridine **12**).

Une fois le produit **47** obtenu, la dernière étape consiste à déprotéger les groupements phénols. Différentes conditions classiques ont été tentées :

- TFA dans un mélange CH_2Cl_2/MeOH : dégradation du produit, les produits de dégradation n'ont pas été identifiés.[7]
- PPTS dans un mélange CH_2Cl_2/EtOH : le produit de départ **47** est récupéré.[8]
- AcOH dans un mélange THF/H_2O : dégradation du produit, les produits de dégradation n'ont pas été identifiés.[9]
- TsOH, H_2O dans un mélange THF/MeOH.[10]

La déprotection avec l'acide *para*-toluène sulfonique ne donne pas le produit désiré avec les deux phénols déprotégés. D'après les analyses effectuées, un des deux éthynylphénols situé sur le Pt(II) a été remplacé par la pyridine située sur l'anse. Le composé obtenu est chargé, le contre-ion étant un l'anion tosylate TsO^- (figure 7).

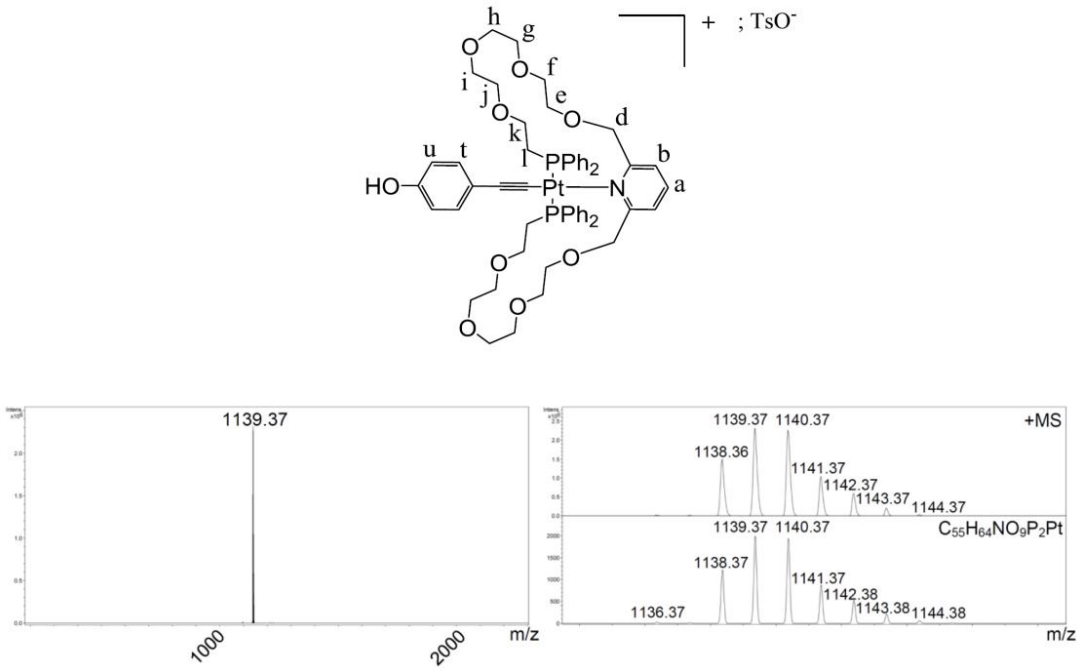


Figure 7 : Produit 48 et son spectre de masse ESI.

Le spectre de masse obtenu pour le composé **48** ne présente qu'un seul pic (figure 7 – bas), qui correspond au pic moléculaire (sans le TsO^-). La RMN du ^{31}P ne présente elle aussi qu'un seul pic à 13.1 ppm, avec une constante de couplage P-Pt de 2508 Hz, indiquant qu'il n'y a qu'un seul type de noyau phosphore et qu'il est coordiné au Pt(II). Cependant, la RMN du ^{1}H montre un spectre plus compliqué que ce à quoi l'on pourrait s'attendre si le produit désiré, portant deux éthynylphénols déprotégés, avait été obtenu (figure 8).

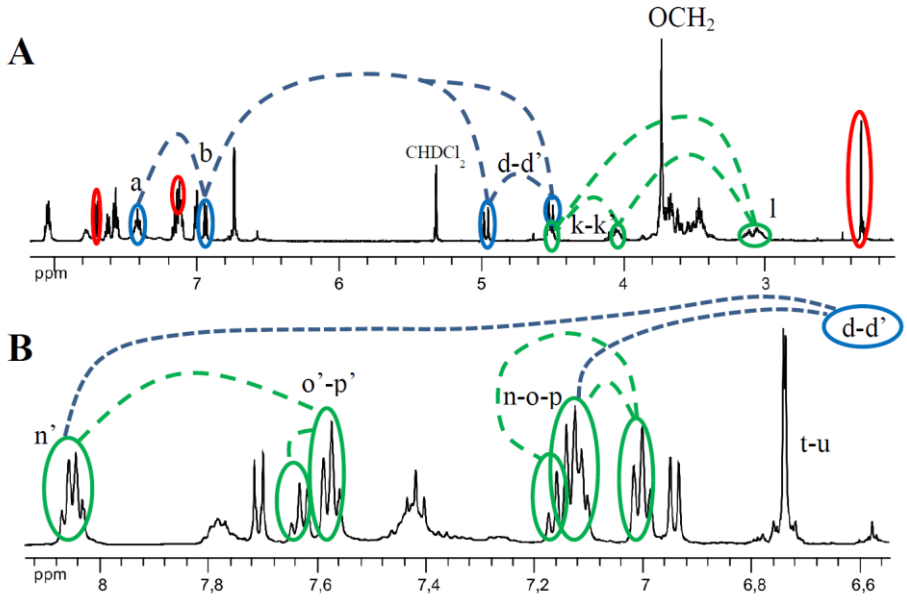


Figure 8 : Spectres RMN ^{1}H (500 MHz, CD_2Cl_2, 298 K). En pointillés, corrélations observées en COSY/ROESY.

Tout d'abord, la RMN ^{1}H montre la présence d'un équivalent de TsO^- dans le spectre (entouré en rouge, figure 8 – A). Un lavage avec une solution de saumure fait disparaitre ces pics, indiquant que le TsO^- a été remplacé par un Cl^-. En deuxième lieu, on note que les signaux des protons H*d-d'* sont dédoublés : il y a un doublet pour H*d* à 4.51 ppm et un doublet pour H*d'* à 4.97 ppm, avec une constante de couplage entre ces deux signaux ^{2}J = 14.5 Hz. Cela correspond à une constante de couplage typique pour des protons géminaux. De plus, on observe le même type de dédoublement pour tous les hydrogènes des groupes PPh_2. Etant donné que l'on n'observe qu'un seul signal en RMN ^{31}P, cela indique que les deux phényles d'un même phosphore sont différenciés et sans doute soumis à une certaine gêne stérique qui empêche les deux phényles de s'échanger. Enfin, la ROESY ^{1}H-^{1}H (figure 9) montre la présence de corrélations notables entre des hydrogènes supposés être spatialement très éloignés : les protons H*d-d'* de l'anse et H*n-n'* des noyaux phényles des phosphines. Cette proximité spatiale s'explique en considérant que la pyridine de l'anse est bien coordinée au Pt(II), rapprochant ainsi H*d-d'* de H*n-n'*.

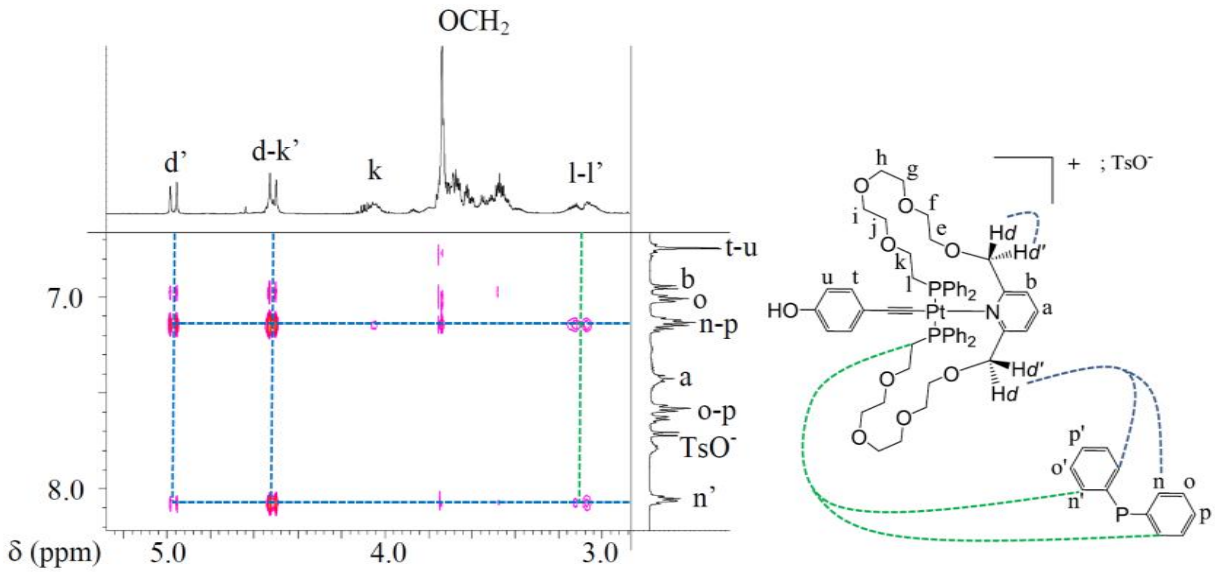


Figure 9 : Portion du spectre ROESY ^{1}H-^{1}H de 48 montrant la région des corrélations entre aromatiques et chaine glycol (500 MHz, CD_2Cl_2, 298 K).

2. Structures à l'état cristallin par diffraction des RX

Des monocristaux ont été obtenus pour les produits **43** et **45**, par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de **43** dans le $CHCl_3$, et par diffusion liquide-liquide de Et_2O dans une solution de $CHCl_3$ contenant **45**.

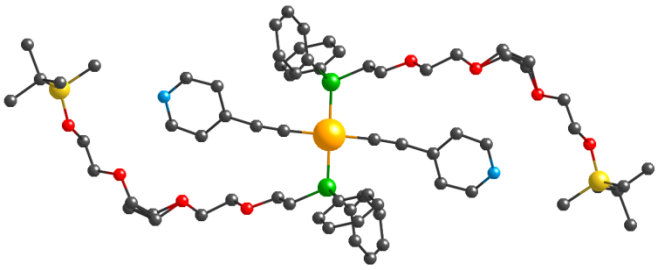


Figure 10 : Structure cristalline de 43. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

Le composé **43** cristallise dans le système monoclinique ($P2_1/n$) (figure 10). L'atome de Pt(II) présente une géométrie plan carré *trans*. Les distances autour de l'atome de Pt(II) sont de 1.993(5) Å pour la liaison Pt-C et 2.3103(14) Å pour la liaison Pt-P. Les angles P-Pt-C sont de 86.9 et 93.1° et les angles C-Pt-C et P-Pt-P sont de 180.0°. Les alcynes sont légèrement distordus, avec des angles Pt-C≡C et C≡C-C de respectivement 175.2(5) et 172.5(6)°. Pour des raisons d'encombrement stérique et dipolaire, les chaines glycols pointent dans des directions opposées.

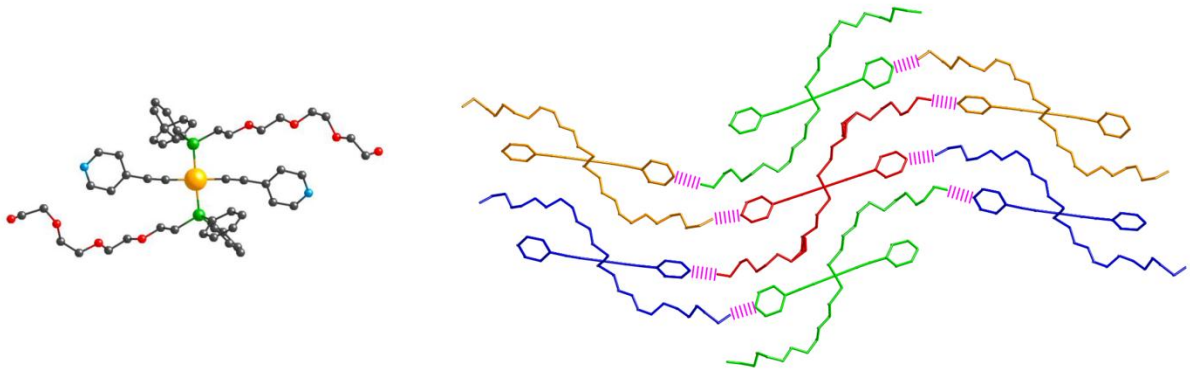


Figure 11 : Structure cristalline de 45 (à gauche) et compactage 2-D (à droite). Les hydrogènes ainsi que les phényles (pour la partie droite de la figure) ont été omis par souci de clarté. Les liaisons H sont représentées en rose hachuré.

Le composé **45** cristallise dans le système monoclinique ($P2_1/c$) (figure 11). L'atome de Pt(II) présente aussi une géométrie plan carré *trans* avec des angles P-Pt-C entre 88.0 et 91.2° et des distances Pt-P et Pt-C de respectivement 2.30 Å et 1.99-2.00 Å. L'angle P-Pt-P est de 177.37(4)° et l'angle C-Pt-C est de 179.46(17)°. Les angles autour de la triple liaison sont de 176.2(4)° pour Pt-C≡C et 177.37(4)° pour C≡C-C. De manière intéressante, la présence de deux alcools (donneurs de liaison H) et de deux pyridines (accepteurs de liaison H) mène à la formation d'un réseau bi-dimensionnel par liaisons hydrogène entre les molécules. La distance N-O entre les deux hétéroatomes est de 2.73-2.83 Å. Dans ce réseau, chaque molécule de **45** est de ce fait reliée à 4 autres molécules de **45** : deux fois en acceptant une liaison H, deux fois en donnant une liaison H.

C. Seconde voie de synthèse

La seconde voie de synthèse envisagée consiste à synthétiser dans un premier temps l'anse : une pyridine fonctionnalisée par deux chaines glycol portant à leur extrémité des groupements phosphines. Ensuite, la réaction de macrocyclisation se fait dans des conditions de haute dilution avec un complexe de Pt(II) portant un ligand labile (le cyclooctadiène) qui sera remplacé par deux phosphines. Enfin, la substitution des deux atomes de chlore portés par le Pt(II) par des alcynes est effectuée en présence d'une base et d'une quantité catalytique de Cu(I).

1. Synthèse de l'anse

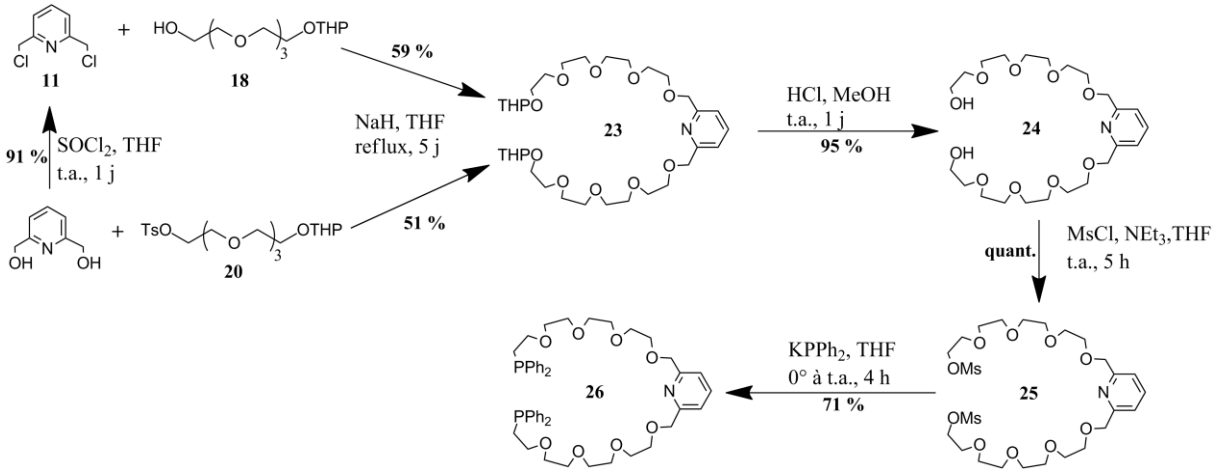


Schéma 6: Synthèse de l'anse éther.

La synthèse de l'anse se fait en 6 étapes. Le composé **20** est obtenu en 2 étapes, en partant du tétraéthylèneglycol : une monotosylation à froid en présence de NaOH donne le tétraéthylèneglycol monotosylé **19**,[11] puis l'alcool restant est protégé par un groupe THP en présence de PPTS avec un rendement de 86 % sur les 2 étapes.[12] La 2,6-bischlorométhylpyridine **11** est obtenue par chloration de la 2,6-bishydroxyméthylpyridine par $SOCl_2$ dans le THF.[13] Le tétraéthylèneglycol monoprotégé par un groupe THP **18** est obtenu par réaction du tétraéthylèneglycol avec le DHP en présence de PPTS, avec un rendement de 35 %.[14]

L'anse protégée **23** peut alors être obtenue de deux manières différentes :

- réaction de l'alcoolate (obtenu par l'action de NaH dans le THF) du tétraéthylèneglycol monoprotégé **18** avec la 2,6-bischlorométhylpyridine **11**, avec un rendement de 59 %.[15] Le rendement global à partir du tétraéthylène glycol est ici de 21 % pour les deux étapes.
- réaction de l'alcoolate de la 2,6-bishydroxyméthylpyridine (obtenu par l'action de NaH dans le THF) sur le tétraéthylèneglycol **20** protégé d'un côté par un groupe THP et activé de l'autre par un tosyle, avec un rendement de 51 %. Le rendement global à partir du tétraéthylène glycol est ici de 44 % pour les trois étapes.

La déprotection du diol se fait par un traitement acide (HCl 37 %) dans le MeOH, avec un rendement de 95 %. Puis le diol est activé quantitativement sous sa forme mésylée avec le chlorure de mésyle dans le THF.[15] Enfin, les mésyles sont substitués par des phosphines par action de phosphinure de potassium $KPPh_2$ à froid dans le THF, avec un rendement de 71 %.

2. Synthèse des macrocycles et introduction des alcynes

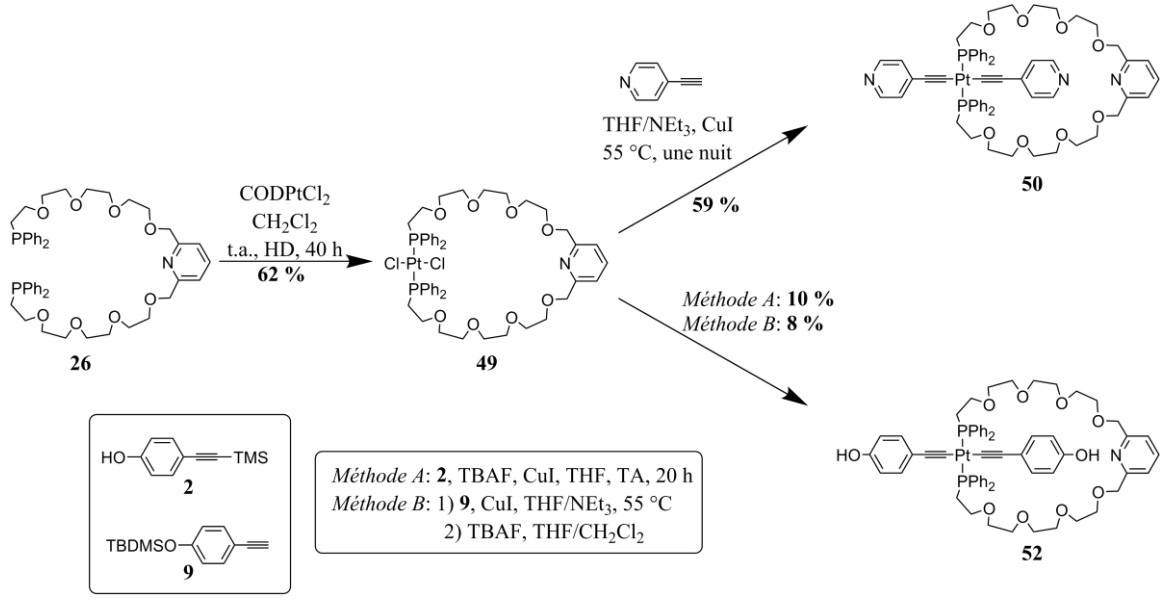


Schéma 7: Synthèse des macrocycles 50 et 52.

Le macrocycle **49** est obtenu en faisant réagir, dans des conditions de haute dilution, le podand diphosphine **26** et le complexe platine(II)-dichloro(1,5-cyclooctadiène) **33**. L'addition simultanée, à l'aide d'un pousse-seringues, des deux composés dissous séparément dans le CH_2Cl_2 dans un ballon sous agitation contenant une quantité importante de CH_2Cl_2 donne le composé **49** avec un rendement de 62 %.

Le composé **50** est obtenu dans des conditions classiques : les atomes de chlore du macrocycle **49** sont remplacés par l'éthynylpyridine **1** dans un mélange de THF et de NEt_3 porté à 55 °C en présence d'une quantité catalytique de CuI. Ici, il faut relever que ce type de réaction doit se faire dans des conditions parfaitement désoxygénées (répétitions de cycles de freeze-pump-thaw) pour éviter la formation de dérivés oxydés du phosphore, qui sont difficiles à séparer du produit **50**, du fait de R_f proches et de la tendance des produits à « s'accrocher » à la phase stationnaire lors des chromatographies sur colonne.

De manière intéressante, le produit **50** est soluble dans le CH_2Cl_2. Cependant, lors des dosages effectués avec des sels d'Ag(I) (*vide infra*), nous avons constaté qu'au-delà d'un équivalent d'Ag(I) ajouté, le complexe obtenu devenait insoluble dans CH_2Cl_2. Cependant, il est parfaitement soluble dans CH_3CN ou dans un mélange CH_2Cl_2/CH_3CN. C'est pourquoi, pour éliminer des impuretés restantes, même après plusieurs colonnes de chromatographie, il est possible de mettre ce composé en présence d'un excès d'Ag(I) et de le laver au CH_2Cl_2.

Ensuite, après l'avoir redissout dans l'acétonitrile, l'ajout de bromure précipite le sel AgBr, et après filtration et lavages, le produit **50** est obtenu.

Le composé **52** a pu être obtenu de deux manières différentes. En effet, l'éthynylphénol ne comportant de groupement protecteur ni sur l'alcyne ni sur l'alcool est instable. Par conséquent, nous avons protégé ce composé de deux manières différentes.

Le couplage de Sonogashira de l'éthynyltriméthylsilane sur le *p*-iodophénol donne quantitativement le composé **2**.[16] Le composé **9** est quant à lui obtenu en trois étapes. La protection de l'alcool du *p*-iodophénol par un groupe TBDMS en présence d'imidazole, suivie d'un couplage de Sonogashira d'éthynyltriméthylsilane donne le composé **8** avec un rendement de 94 % pour les deux étapes.[17] Une déprotection sélective du groupement TMS protégeant l'alcyne peut ensuite être effectuée avec $AgNO_3$ dans un mélange acétone/H_2O, avec un rendement de 42 %.[17c]

Ces deux produits peuvent ensuite conduire au composé **52** suivant deux protocoles légèrement différents :

- le composé **2**, comportant l'alcyne protégé par un TMS et le phénol libre, est déprotégé *in situ* par du TBAF, en présence de CuI et du composé **49**, pour donner directement le composé **52** avec un rendement de 10 %.
- le composé **9**, comportant le phénol protégé par un TBDMS et l'alcyne libre, est introduit à la place des atomes de chlore de **49** en présence de CuI dans un mélange de THF et de NEt_3 à 55 °C. L'intermédiaire obtenu comportant les deux alcynes – toujours protégés par des TBDMS - sur la charnière Pt(II) n'a pu être isolé à ce stade. Cependant, après réaction avec du TBAF afin de déprotéger les phénols, le composé **52** a pu être isolé avec un rendement de 8 % pour les 2 étapes.

En résumé, les rendements globaux de synthèse basés sur le tétraéthylène glycol sont de 11 % pour le composé **50** et de 1.5 (méthode B)-1.8 (méthode A) % pour le composé **52**.

III. Ouverture/fermeture de 50 par le cation Ag^+

Dans le cas du complexe **50** portant deux pyridines sur le rotor, nous avons tout d'abord étudié son comportement et en particulier sa fermeture en présence d'un cation métallique. Le cation Ag(I) a été choisi car il présente une coordination suffisamment forte entre des sites de type pyridine et une possible géométrie de coordination linéaire. De plus, il est diamagnétique, ce qui permet une étude par la RMN. Enfin, il est connu que le cation

Ag(I) mis en présence d'un halogénure X^- forme un sel AgX insoluble dans les solvants organiques. Ceci devrait faciliter la réouverture du portail.

A. Stœchiométrie du complexe formé

Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier la stœchiométrie de la complexation du cation Ag(I). Pour cela, le tourniquet **50** a été dissout dans CH_2Cl_2, et une solution d'$AgSbF_6$ (choisi car sa masse molaire importante facilite la pesée) dans CH_3CN est ajoutée. Cela a été fait pour 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 et 3.0 équivalents d'Ag(I). Après 1 heure à l'abri de la lumière, les solvants sont évaporés, et le résidu est repris dans CD_3CN pour acquérir les spectres RMN ^{1}H et ^{31}P.

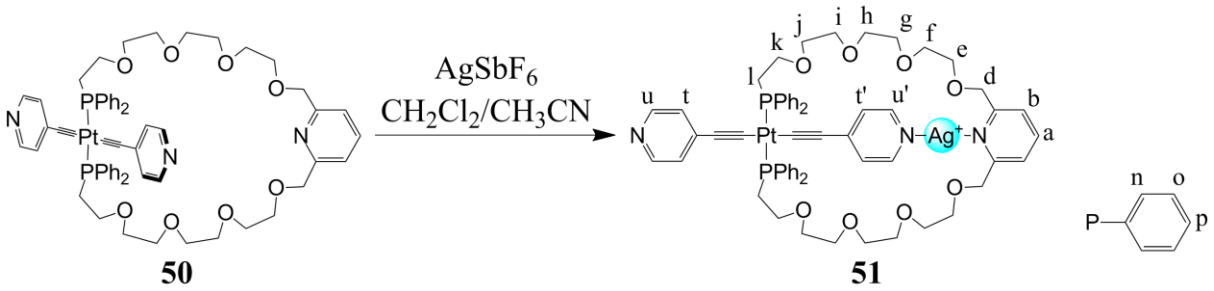


Schéma 8: Coordination du cation Ag^+ entre les sites pyridines du rotor et du stator.

On note que la coordination de Ag^+ induit des déplacements notables des signaux des atomes d'hydrogène et de phosphore au fur et à mesure que le nombre d'équivalents de cation métallique est augmenté (figure 12). En particulier, les atomes situés sur l'anse (H*a*, H*b*, et H*d*) et sur le rotor (H*t* et H*u*) subissent un déplacement notable vers les champs faibles pour un équivalent de Ag^+ ajouté ($\Delta\delta$ = 0.27, 0.15, 0.14, 0.29, et 0.12 pour H*a*, H*b*, H*d*, H*t* et H*u* respectivement). Ces déplacements impliquent qu'à la fois les pyridines de l'anse et du rotor sont impliquées dans la coordination de Ag^+. L'ajout d'équivalents supplémentaires d'Ag^+ n'a que peu d'effet. Un comportement similaire est observé en RMN ^{31}P (figure 12 – B): pour un équivalent d'Ag^+ ajouté, le signal est déplacé de 3.3 ppm vers les champs forts, puis pour 2 et 3 équivalents, il n'y a quasiment plus de variation.

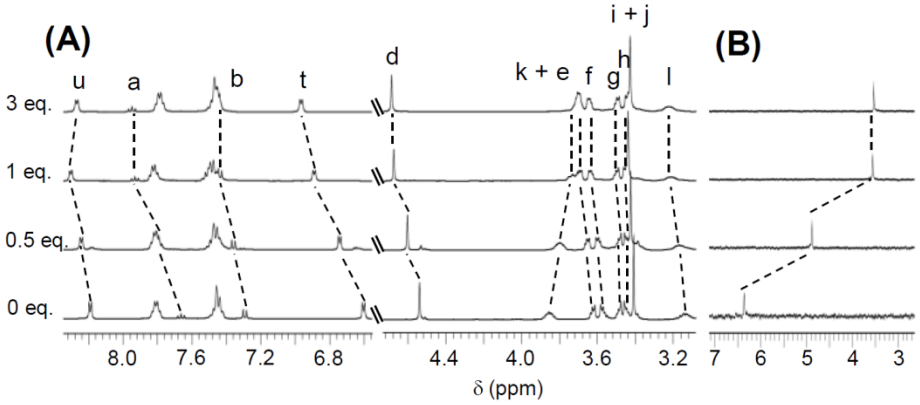


Figure 12 : Spectres RMN ^{1}H (A) et ^{31}P (B) (CD_3CN, 298 K, 400 MHz pour ^{1}H et 162 MHz pour ^{31}P) pour 0, 0.5, 1 et 3 éq. d'$AgSbF_6$ ajoutés.

En traçant l'évolution des différences de déplacement chimique en fonction du nombre d'équivalents de $AgSbF_6$ ajoutés (figure 13), on constate que la formation du complexe 1/1 (**50**/Ag^+) est préférentielle. Cependant, les signaux H*t* et H*u* subissent encore un léger déplacement lors de l'ajout de 2 et 3 équivalents d'Ag^+. Cela, combiné au fait évoqué plus haut (paragraphe II-C.2.) de la perte de solubilité dans CH_2Cl_2 lorsque l'on dépasse 1 équivalent d'Ag^+ ajouté laisse à penser que la pyridine située « à l'extérieur » du tourniquet peut, elle aussi, coordiner un Ag^+.

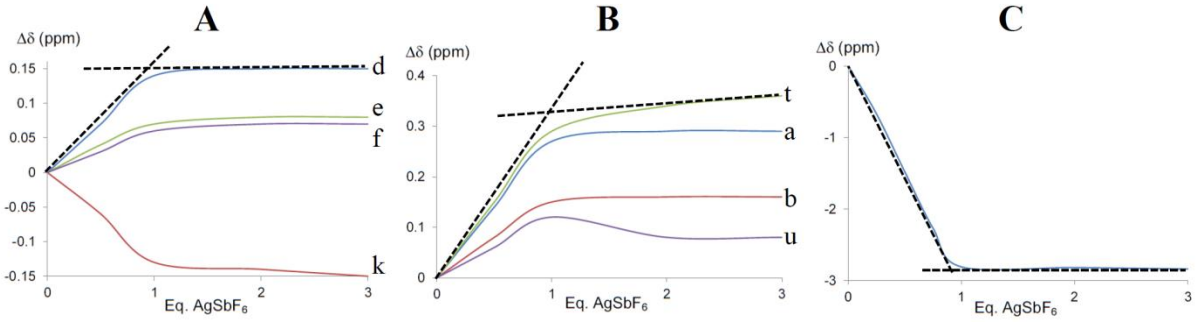


Figure 13 : Graphiques représentant les différences de déplacement chimique en fonction du nombre d'équivalents d'$AgSbF_6$ ajoutés (A: hydrogènes de la chaine glycol ; B : hydrogènes aromatiques ; C : phosphore).

Cependant, le spectre de masse ESI du composé **51** montre principalement le pic moléculaire à 1334.32 (figure 14 – haut). Des spectres de masses ont été acquis dans les mêmes conditions avec 2 et 3 équivalents d'argent(I), sans observer de différence fondamentale dans le spectre. Cela laisse penser que la formation du complexe portant deux Ag(I) (l'un à l'intérieur du tourniquet entre rotor et stator, l'autre à l'extérieur du tourniquet sur la pyridine libre du rotor) n'est pas favorisée comparée à celle de **51**.

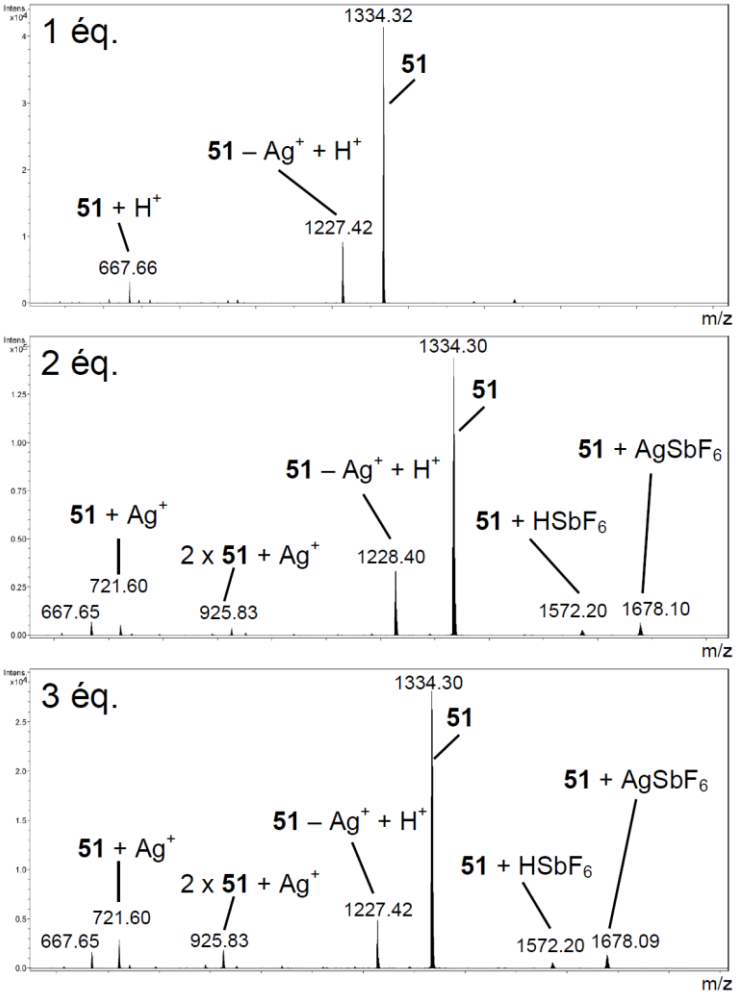
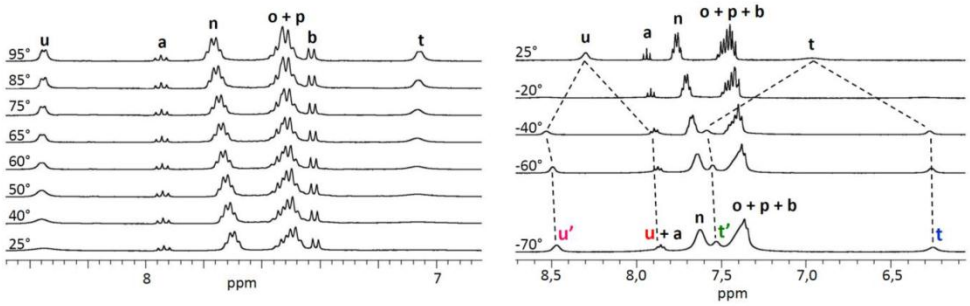


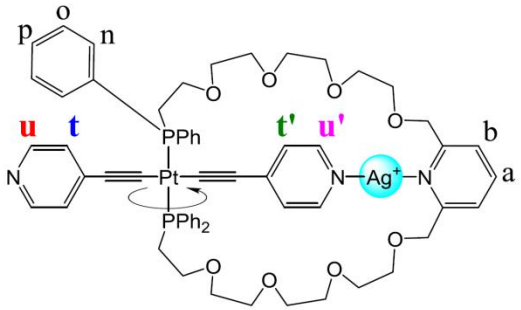
Figure 14 : ESI-MS de 50 en présence de 1, 2 et 3 équivalents d'$AgSbF_6$.

Grâce aux données obtenues lors du titrage par RMN ^{1}H et ^{31}P, il est possible de calculer la constante de formation K_s du complexe **51**, dans CD_3CN à 298 K. Les calculs ont été faits sur le logiciel ChemEqui.[18] La valeur de K_s trouvée est d'environ 18000, ce qui correspond à un ΔG de -24 kJ·mol^{-1}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le K_s de formation d'un complexe impliquant un Ag(I) et deux pyridines.[3, 19]

B. Un système dynamique – RMN 1-D

Du fait de la présence de deux groupements pyridine sur le rotor, on peut constater qu'à 298 K, la rotation – rapide à l'échelle de temps de la RMN – autour de l'axe P-Pt-P mène à l'oscillation entre deux états fermés équivalents. En effet, à 298 K les signaux des protons H*t* et H*t'* ainsi que ceux de H*u* et H*u'* sont dégénérés (figure 15).





51

Figure 15 : Spectres à différentes températures de 51 dans $C_2D_2Cl_4/CD_3CN$ 9/1 (gauche) et CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1 (droite) (400 MHz).

On constate que les signaux de H*t* et H*u* sont larges à 25 °C, ce qui indique un processus dynamique d'échange et la proximité de la température de coalescence. En effet, lorsque l'on augmente la température (figure 15 – gauche), on constate que les signaux s'affinent, indiquant la rotation rapide du système à haute température. En revanche, lorsque l'on diminue la température (figure 15 – droite), les signaux de H*t* et H*u* s'élargissent encore, jusqu'à disparaitre complètement lorsque la température de coalescence est atteinte (aux environs de -20 °C). Si l'on continue alors à diminuer la température, on observe deux groupes de signaux différenciés pour chacune des deux pyridines du rotor : celle coordinée à l'Ag^+ (H*t'* et H*u'*) et celle non coordinée à l'Ag^+ (H*t* et H*u*). Cette différentiation découle simplement de la diminution de la vitesse d'échange entre ces deux pyridines autour de l'axe P-Pt-P, ce qui rend les deux ensembles de signaux observables à basse température.

Sachant que la température de coalescence est d'environ 253 K, on peut calculer (en se basant sur les signaux des protons H*u*-*u'*) une vitesse d'échange k_{Tc} d'environ 540 Hz à la température de coalescence ainsi qu'une énergie d'activation associée à ce procédé E_a d'environ 48 kJ·mol^{-1} d'après les équations suivantes :

$$k_{Tc} = \pi \frac{\Delta\vartheta}{\sqrt{2}} \qquad E_a = -R \cdot T_c \cdot \ln\left(\frac{k_c \cdot h}{k_B \cdot T_c}\right)$$

Avec Δν la différence de déplacement chimique entre H*u* et H*u'* en Hz, R la constante des gaz parfaits, h la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann. On peut aussi préciser ici que nous avons tenté, sans succès à cause des protons H*a-n-o-p* qui empêchaient un calcul aisé, de faire une simulation de ligne de base sur logiciel, qui aurait pu permettre d'accéder à des données plus précises sur les vitesses d'échange à différentes températures ainsi qu'à des données thermodynamiques du système (enthalpie, entropie…). Si ce calcul s'avère vraiment nécessaire, une solution serait d'utiliser des éthynylpyridines deutérées, et d'étudier ce composé en RMN ^{2}H à température variable. Le calcul serait alors faisable.[20]

C. Un système dynamique – RMN 2-D

1. Produit 50 (sans Ag^+)

Le tourniquet bis-pyridine dans son état ouvert (sans Ag(I)) **50** a été soumis à une expérience de RMN bidimensionnelle ROESY ^{1}H-^{1}H (figure 16). Les principales corrélations spatiales observées entre les hydrogènes des aromatiques et ceux de la chaine glycol sont dues aux hydrogènes proches car connectés chimiquement comme H*n*/H*j-k-l* et H*b*/*d*. Des corrélations peu intenses sont aussi observées pour les hydrogènes du rotor H*t* et les hydrogènes H*i-j* de la chaine glycol. Du fait de la libre rotation du rotor autour de l'axe P-Pt-P, les pyridines du rotor passent forcément à proximité de la chaine glycol.

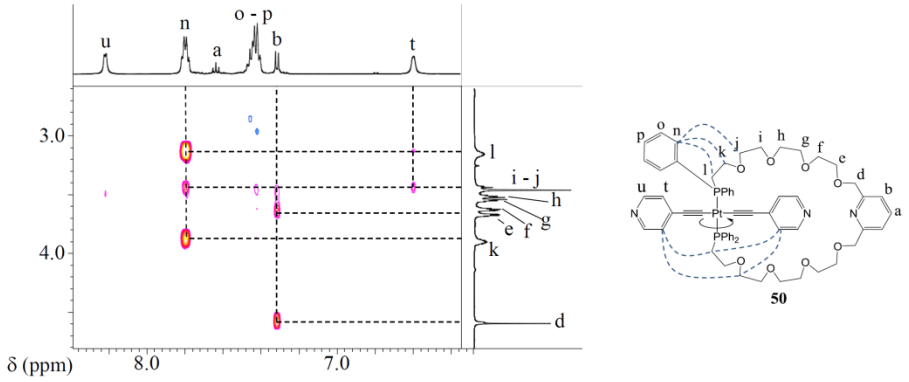


Figure 16 : Partie du spectre ROESY (CD_2Cl_2, 298 K, 600 MHz) du composé 50 montrant les corrélations entre aromatiques et chaine glycol.

2. Produit 51 (avec Ag^+)

Afin d'étudier plus avant le système fermé par la complexation du cation Ag^+ (composé **51**), des expériences de RMN bidimensionnelles de type ROESY ont été effectuées à 60 °C et à -60 °C. A haute température, où le système oscille rapidement entre les deux pyridines du rotor (figure 17 – B), les pics observés dans la zone du spectre qui donne les

corrélations entre aromatiques et chaine glycol correspondent à des corrélations entre des atomes d'hydrogènes proches car connectés chimiquement, tels que H*n* et H*k*-*l* ou H*b* et H*d*. Cependant, à basse température (figure 17 – A), on observe en sus de ces corrélations de nouvelles tâches pour les hydrogènes *t'* et *u'*, qui corrèlent avec les protons *i*, *j* et *g* du stator. Cela indique bien qu'à -60 °C, cette pyridine reste bloquée suffisamment longtemps, à l'échelle de temps de la RMN, sur l'Ag(I) pour conduire aux corrélations observées.

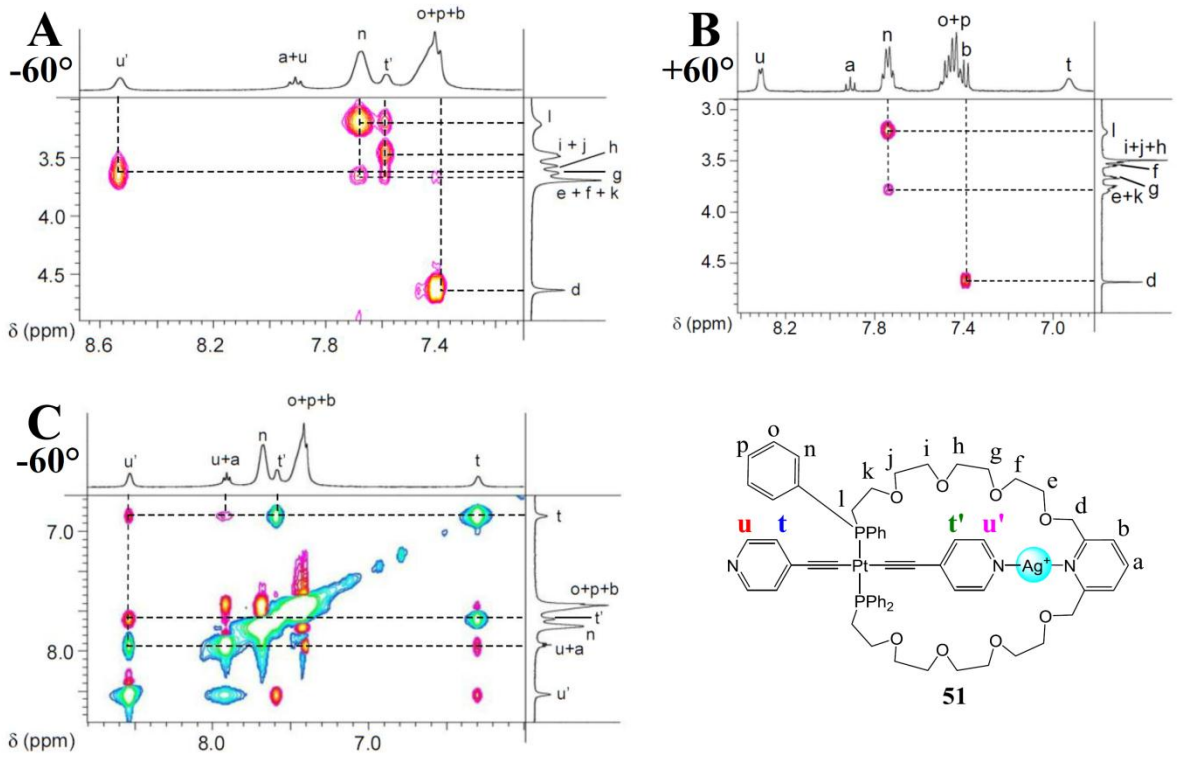


Figure 17 : Parties des spectres ROESY (400 MHz) pour 51 entre 6.0-8.8 ppm et 3.0-4.9 ppm (A, -60 °C, CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1), entre 6.8-8.4 ppm et 3.0-4.9 ppm (B, 60 °C, $C_2D_2Cl_4/CD_3CN$ 9/1) et entre 6.0-8.8 ppm et 6.6-8.9 ppm (C, -60 °C, CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1).

Si l'on regarde à présent la zone montrant les corrélations entre aromatiques à basse température (figure 17 – C), il est observé :

- des pics de corrélation entre hydrogènes connectés chimiquement : H*t*/H*u* ; H*t'*/H*u'* ; H*n*/H*o* et H*a*/H*b*.
- des pics d'échange chimique dus à l'échange lent entre les deux pyridines du rotor (en positif/bleu sur le spectre) : H*t*/H*t'* et H*u*/H*u'*.
- un pic entre H*t* et H*u'* : ce pic est dû à un transfert de magnétisation résultant de l'échange chimique entre les deux pyridines, qui agit ici à la manière d'un court-circuit.[21]

Cela montre que, même à basse température, le système n'est pas complètement bloqué, et continue d'osciller entre deux états fermés du système.

D. Ouverture/fermeture avec Ag^+/Br^-

Ce portail présente donc un état ouvert **50** (figure 18 – bas) et un état fermé oscillant **51 (**figure 18 – milieu). La réversibilité du processus et le passage d'un état à l'autre peut être réalisé par l'ajout d'halogénure, qui conduit à la précipitation irréversible du sel d'argent(I). Pour ce faire, Et_4NBr a été choisi pour sa bonne solubilité dans les solvants organiques utilisés. Une solution de Et_4NBr dans CH_3CN (1 éq.) est ajoutée à une solution du tourniquet dans son état fermé **51** dans CH_2Cl_2. Après filtration pour enlever le sel d'argent et évaporation du solvant, le spectre RMN obtenu montre bien le retour au composé **50** correspondant à l'état ouvert du tourniquet (figure 18 – haut).

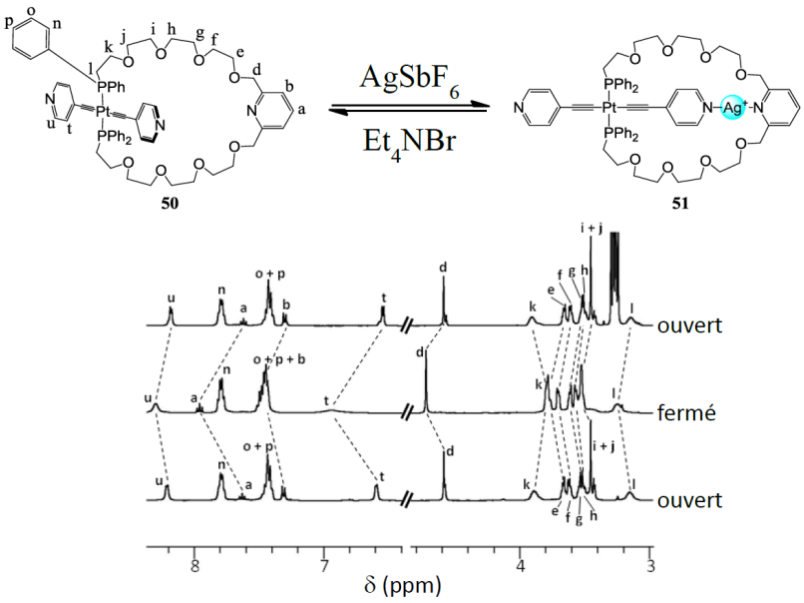


Figure 18 : Spectres RMN ^1H (CD_2Cl_2, 400 MHz, 298 K) de 50 (bas), 51 (milieu) et 51 après ajout d'un équivalent de Et_4NBr (haut).

IV. Quid de l'utilisation de H^+ en tant qu'effecteur ?

Le composé **50** présente des fonctions pyridines sur le rotor et le stator. Ce sont des bases, nous pouvons donc imaginer qu'un proton puisse être utilisé en tant qu'effecteur pour la fermeture du système. En effet, une liaison hydrogène peut s'établir entre une pyridine de l'anse et une pyridine du rotor, un proton faisant le lien entre les deux atomes d'azote.

A. Stabilité par rapport à l'acide

Il est indispensable au préalable de vérifier la stabilité du composé **50** en présence d'acide. Pour ce faire, différents équivalents de l'acide méthanesulfonique (MsOH) ont été ajoutés au composé **50** en solution dans CD_3CN, et les spectres RMN ^1H et ^{31}P enregistrés quelques minutes plus tard. On constate, comme attendu, un déplacement des signaux. Jusqu'à 11 équivalents d'acide ajouté, le produit reste stable jusqu'à l'acquisition. Cependant, en présence de 20 équivalents d'acide, le produit se dégrade.

Cependant, les déplacements observés lors du dosage en RMN ^1H et ^{31}P (figure 19) sont atypiques. Ce cas avait déjà était rencontré par Beer *et al.*[22] Dans un premier temps, les signaux se déplacent dans une direction, par exemple vers les champs forts pour le phosphore et vers les champs faibles pour H*t* et H*u*. Puis, dans un deuxième temps, les signaux se déplacent dans le sens opposé, vers les champs faibles pour le phosphore et vers les champs forts pour H*t* et H*u*. Dans une moindre mesure, les autres hydrogènes suivent la même évolution. Ce comportement a rendu impossible la détermination d'une constante de stabilité. Selon Beer *et al.*, cela suggère la présence d'équilibres complexes entre les différentes espèces. Dans notre cas, une hypothèse valable est un échange de protons entre les différentes pyridines.

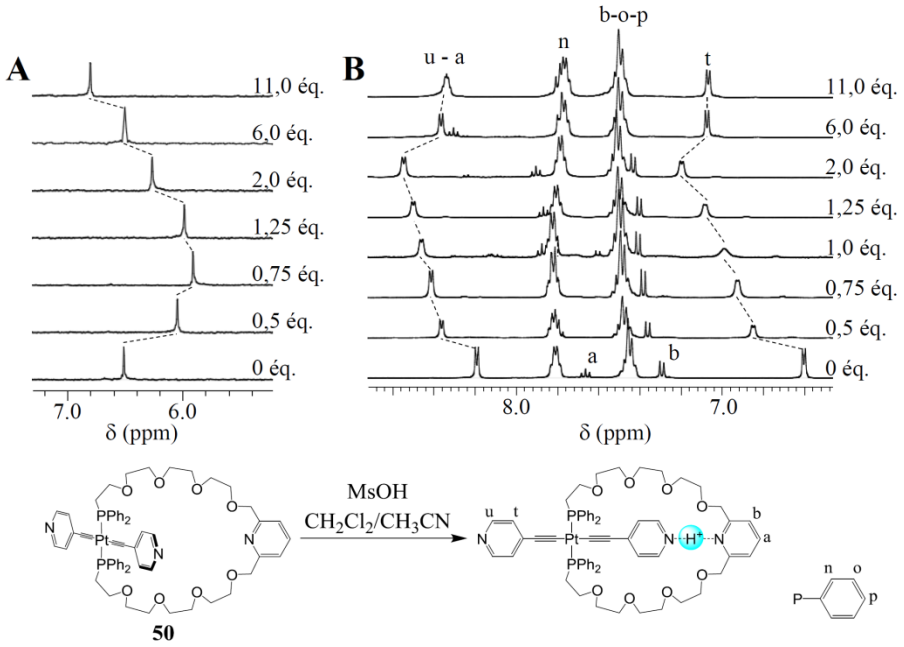


Figure 19: Spectres RMN ^{31}P (A) et ^1H (B) (CD_3CN, 298 K, 400 MHz pour ^1H et 162 MHz pour ^{31}P) pour différents équivalents de MsOH ajoutés.

B. Etudes à température variable

Sur les spectres RMN ^{1}H, on constate, comme dans le cas où le cation Ag^+ est utilisé comme effecteur, que les signaux des pyridines restent équivalents quel que soit le nombre d'équivalents de proton ajouté. Même si plusieurs espèces sont en équilibre, il est possible qu'une diminution de la température permette de favoriser l'une d'entre elles. Pour vérifier cela, un seul équivalent d'acide a été ajouté au système et les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés à différentes températures (figure 20).

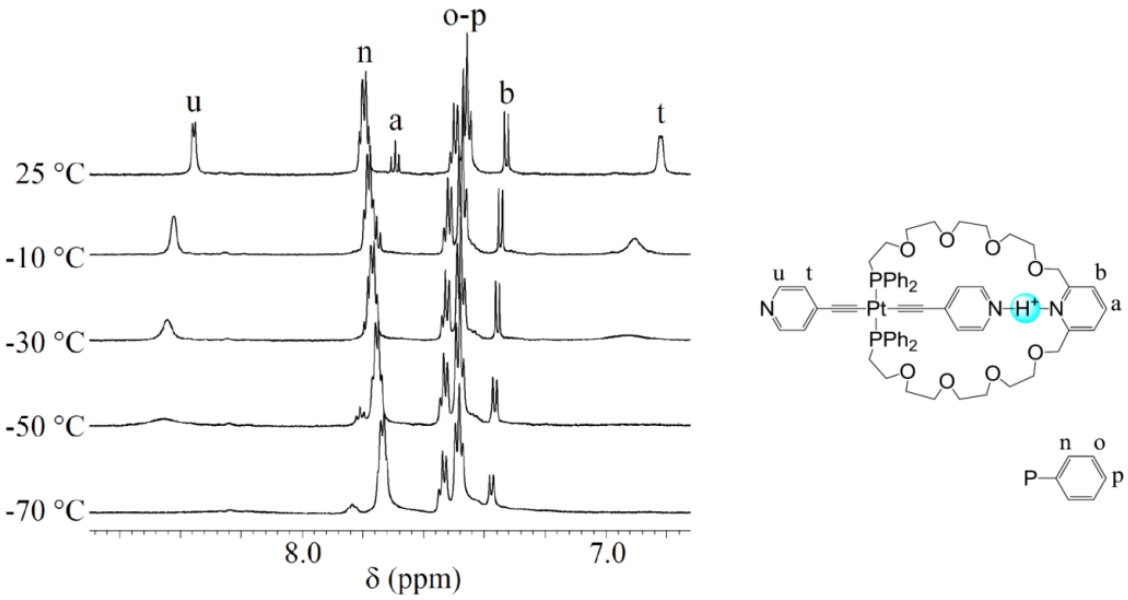


Figure 20 : Portion aromatique du spectre RMN ^{1}H de 50 en présence d'un équivalent de MsOH à différentes températures (600 MHz, CD_2Cl_2).

On constate un net élargissement des signaux des hydrogènes H*t* et H*u*, cependant la température de coalescence n'est atteinte qu'aux environs de -70 °C, ce qui est la limite d'utilisation du spectromètre. Nous n'avons donc pas pu observer le gel des échanges se produisant au sein du système en présence de protons.

V. Composé bis-phénol 52

Le composé **52** portant deux phénols sur le rotor peut établir une liaison H entre un des phénols du rotor et la pyridine de l'anse. Si cette liaison était suffisamment forte, elle devrait permettre le blocage de la rotation du système.

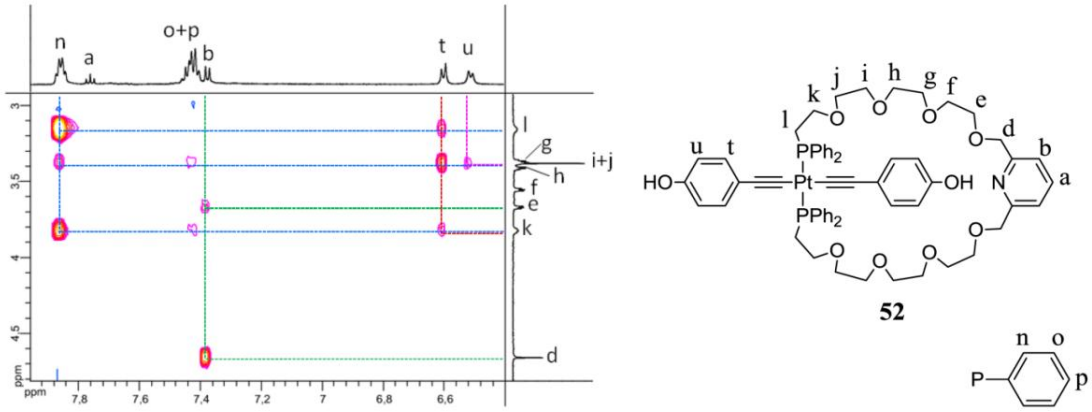


Figure 21 : RMN ROESY (298 K, CD_2Cl_2, 600 MHz) du composé 52.

Le spectre ROESY enregistré à température ambiante (figure 21) montre que les protons H*t* et H*u* corrèlent avec le bras. Cependant, à température ambiante, l'échange entre les deux phénols est encore trop rapide à l'échelle de temps de la RMN pour permettre une différenciation des deux stations du rotor, comme attesté par l'observation d'un seul jeu de signaux pour l'hydrogène H*t* et l'hydrogène H*u*. La descente en température n'a pas permis de ralentir suffisamment cet échange pour observer un blocage, malgré l'élargissement des signaux indiquant le ralentissement du mouvement giratoire. Pour ce composé, la même manipulation faite dans un mélange CCl_4/CD_2Cl_2 afin de diminuer la polarité du solvant et d'ainsi renforcer la liaison H, n'a pas été couronnée de succès : le produit précipite dans le tube en dessous de -20 °C, température à laquelle la coalescence n'est pas encore atteinte.

Si l'on représente le diagramme énergétique du passage d'un état fermé à un autre pour un tourniquet symétrique de type bis-phénol ou bis-pyridine en présence d'Ag^+, on peut, d'après les résultats expérimentaux, prédire que l'énergie d'activation (notée E_a) pour le passage d'une station à l'autre pour le tourniquet bis phénol est inférieure à celle pour le passage d'une station à l'autre pour le tourniquet bis-pyridine en présence d'Ag^+ (figure 22). Comme nous l'avons vu, la cinétique d'échange entre stations est directement reliée à cette énergie d'activation. Le fait de pouvoir observer deux stations différentiées dans un cas et pas dans l'autre est donc due à une différence dans les énergies d'activations des deux processus.

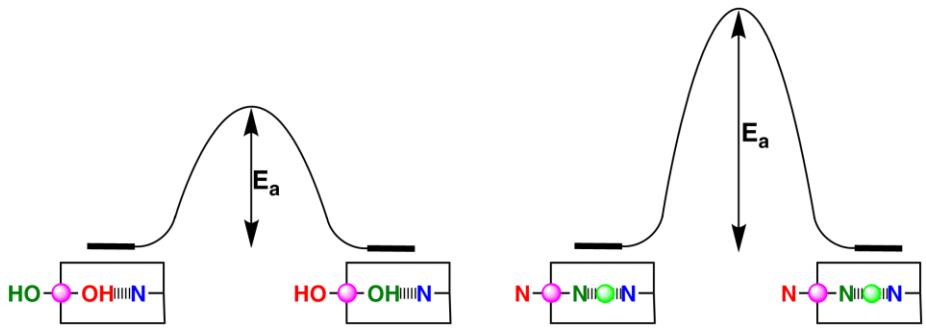


Figure 22 : Profils énergétiques supposés du passage d'un état fermé à un autre sur un tourniquet symétrique bis-phénol (droite) et bis-pyridine en présence d'Ag^+ (droite).

VI. Anse thioéther

Dans le but de jouer sur la capacité de coordination du site de reconnaissance de l'anse, le remplacement des fonctions éther en position 2 et 6 de la pyridine de l'anse par des fonctions thioéther a été tenté. Le but ici est de jouer sur la force de la coordination en utilisant des métaux « mous » montrant une bonne affinité pour un site tridentate. En ce qui concerne la synthèse, elle suit un chemin similaire à celui présenté § II-C.1. (schéma 9).

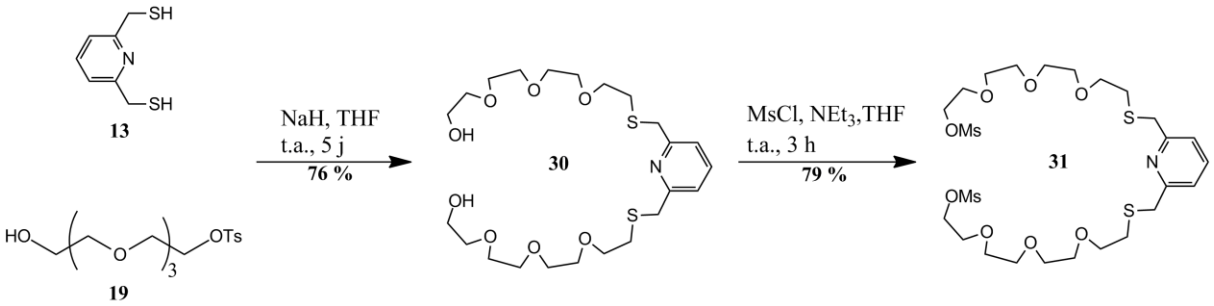


Schéma 9: Synthèse de l'anse thioéther.

Le composé **13** est obtenu à partir de la 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine qui, après réaction avec $SOCl_2$, conduit quantitativement au dérivé chloré de la 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine, puis ce composé est mis à réagir avec la thiourée pour – après traitement basique et distillation au Kugelröhr – donner le composé **13** avec un rendement de 38 %.[23] La condensation de la forme déprotonée de **13** sur **19** conduit au diol **30**, qui est ensuite activé sous sa forme mésylée avec un rendement de 60 % pour les 2 étapes. Malheureusement, l'étape suivante consistant à substituer les deux groupes partant de type mésylate par des phosphines n'a pas permis d'obtenir le produit désiré. Le produit isolé était principalement la forme oxydée de la phosphine (pic caractéristique à $\delta \approx 20$ ppm en RMN ^{31}P). Même après réduction de ce mélange P/P=O par $HSiCl_3$ dans le toluène en présence de

NEt_3, des traces d'oxyde de phosphine sont encore présentes après colonne de chromatographie (ratio P/P=O ≈ 9/1 d'après RMN ^{31}P). Comme une purification complète du produit semblait hasardeuse, ce mélange fut mis à réagir – dans les mêmes conditions que l'anse éther – avec $CODPtCl_2$ en conditions diluées, pensant que le mélange de produits obtenus après « protection » des phosphines par coordination au Pt(II) serait plus aisé à séparer. Ce ne fut pas le cas et cette voie fut abandonnée.

VII. Conclusions

Nous avons conçu et préparé dans ce chapitre deux tourniquets organométalliques au Pt(II) symétriques. Pour y parvenir, nous avons exploré différentes voies de synthèse. La seconde voie explorée nous a permis d'accéder à deux tourniquets, l'un portant deux pyridines, l'autre deux phénols.

Dans le cas du tourniquet portant deux pyridines, il a été montré que la libre rotation du système pouvait être ralentie par coordination d'un cation Ag^+, qui se lie simultanément aux pyridines du stator et du rotor. Le système ainsi obtenu oscille entre les deux stations du rotor à température ambiante, ce qui ne permet pas de les différencier. Cependant, en diminuant la température, on peut diminuer suffisamment la vitesse d'oscillation afin d'observer le tourniquet dans sa position « bloquée » à l'échelle de temps de la RMN.

Les premières études menées sur le composé portant deux pyridines ont montré que cette architecture était stable en présence d'acide. Le comportement est cependant différent de celui observé avec Ag^+ : la liaison H est moins forte que la liaison de coordination, et n'a pas permis l'observation d'un état fermé du portail.

Le composé portant deux phénols, quant à lui, a aussi montré qu'il était dynamique et oscillait entre deux positions. Cependant, même à basse température, la liaison H n'est pas suffisamment forte pour ralentir suffisamment la rotation du système pour l'observation de deux positions différentes à l'échelle de temps de la RMN.

En résumé, ces systèmes restent dynamiques, du fait de la relative faiblesse des liaisons entre rotor et stator. Il est possible de jouer sur la force de cette liaison en modifiant le site de coordination situé sur l'anse. Un ligand de type « pince » consistant en une pyridine bis-thioéther semblait être une bonne option, mais la synthèse n'a pu être menée à bien. Une autre possibilité est d'utiliser une pyridine portant deux amides en tant que site de coordination tridentate sur l'anse. Cette voie est explorée dans le second chapitre.

[1] a) J. Dale, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 1683-1694; b) A. C. Coxon, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 767-785.

[2] a) Y. Li, J.-A. Zhang, Y.-B. Wang, M. Pan, C.-Y. Su, *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, *34*, 4-7; b) B. Pitteri, M. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2259-2264; c) A. Tamayo, B. Pedras, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, J. L. Capelo, B. Covelo, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7818-7826; d) M. C. Aragoni, M. Arca, A. Bencini, A. J. Blake, C. Caltagirone, G. De Filippo, F. A. Devillanova, A. Garau, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, F. Isaia, V. Lippolis, M. Mameli, P. Mariani, B. Valtancoli, C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4548-4559; e) W. Lai, S. M. Berry, D. C. Bebout, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.*, **2005**, *45*, 571-581; f) G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi, V. Ferretti, P. Gilli, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 2755-2761; g) M. Sato, H. Asano, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *452*, 105-109; h) L. Canovese, G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, P. Uguagliati, F. Visentin, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *186*, 79-86.

[3] A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2007**, 2935-2937.

[4] P. G. McDougal, J. G. Rico, Y. I. Oh, B. D. Condon, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 3388-3390.

[5] S. Nickel, F. Kaschani, T. Colby, R. A. L. van der Hoorn, M. Kaiser, *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, *20*, 601-606.

[6] L. Yu, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7402-7419.

[7] R. J. Stevenson, W. A. Denny, M. Tercel, F. B. Pruijn, A. Ashoorzadeh, *J. Med. Chem.*, **2012**, *55*, 2780-2802.

[8] M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3772-3774.

[9] K. F. Bernady, M. B. Floyd, J. F. Poletto, M. J. Weiss, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 1438-1447.

[10] E. J. Corey, H. Niwa, J. Knolle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1942-1943.

[11] K. D. Park, R. Liu, H. Kohn, *Chem. Biol.*, **2009**, *16*, 763-772.

[12] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Mattersteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffilli, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, *1999*, 985-994.

[13] B. Rezzonico, M. Grigon-Dubois, *J. Chem. Res. (S)*, **1994**, 142-143.

[14] G. F. Kaufmann, M. M. Meijler, C. Sun, D.-W. Chen, D. P. Kujawa, J. M. Mee, T. Z. Hoffman, P. Wirsching, R. A. Lerner, K. D. Janda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2144-2148.

[15] T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 112-118.

[16] Y. Fan, Y.-M. Zhu, F.-R. Dai, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, *Dalton Trans.*, **2007**, 3885-3892.

[17] a) G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 359-362; b) T. Ogawa, K. Ohta, T. Iijima, T. Suzuki, S. Ohta, Y. Endo, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 1109-1117; c) S. K. Chitneni, C. M. Deroose, J. Balzarini, R. Gijsbers, S. Celen, Z. Debyser, L. Mortelmans, A. M. Verbruggen, G. M. Bormans, *J. Med. Chem.*, **2007**, *50*, 6627-6637.

[18] V. P. Solov'ev, V. E. Baulin, N. N. Strakhova, V. P. Kazachenko, V. K. Belsky, A. A. Varnek, T. A. Volkova, G. Wipff, *Perkin Trans. 2*, **1998**, 1489-1498.

[19] W. J. Peard, R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1593-1596.

[20] a) M. A. Garcia-Garibay, C. E. Godinez, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 3124-3128; b) B. Rodríguez-Molina, N. Farfán, M. Romero, J. M. Méndez-Stivalet, R. Santillan, M. A. Garcia-

Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7280-7283; c) R. Arcos-Ramos, B. Rodríguez-Molina, M. Romero, J. M. Méndez-Stivalet, M. E. Ochoa, P. I. Ramírez-Montes, R. Santillan, M. A. Garcia-Garibay, N. Farfán, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6887-6894.

[21] S. Macura, J. Fejzo, W. M. Westler, J. L. Markley, *Bull. Magn. Reson.*, **1994**, *16*, 73-93.

[22] P. D. Beer, M. G. B. Drew, K. Gradwell, *Perkin Trans. 2*, **2000**, *0*, 511-519.

[23] B. Nock, H.-J. Pietzsch, F. Tisato, T. Maina, P. Leibnitz, H. Spies, E. Chiotellis, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *304*, 26-32.

Chapitre II : Portails à base de Pt(II) et d'une anse amide

I. Introduction

Comme envisagé dans la conclusion du chapitre I, l'introduction d'un site tridentate en tant que site de coordination sur l'anse devrait permettre d'augmenter la force de l'interaction entre stator et rotor, et d'obtenir ainsi un système moins dynamique. Dans des travaux menés précédemment au laboratoire sur les porphyrines métallées avec Sn(IV), un site pyridine diamide avait déjà été utilisé.[1] Nous nous proposons ici de l'adapter au tourniquet organométallique au Pt(II).

Comme décrit dans le précédent chapitre, le système se compose d'une charnière Pt(II) portant deux alcynes en position *trans* et voyant sa sphère de coordination complétée par deux phosphines. Ces phosphines portent deux phényles, et servent de point d'attache pour l'anse. L'anse se compose de chaines tétraéthylèneglycol, et le site d'interaction de l'anse est ici un pôle tridentate de type bisamide pyridine (figure 1).

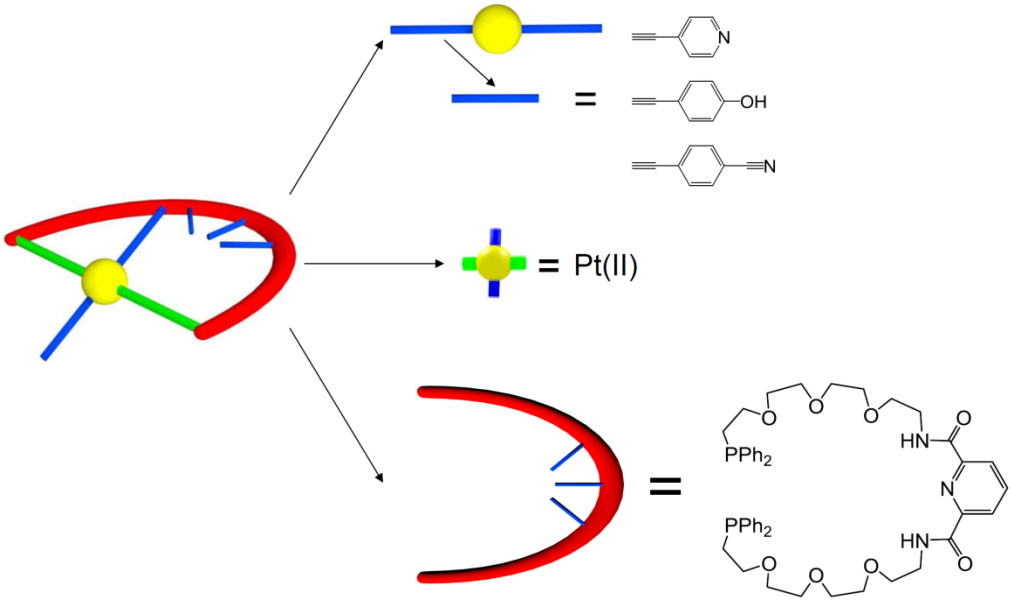


Figure 1 : Représentation du tourniquet portant une anse amide.

Dans cette configuration, l'effecteur choisi sera le Pd(II). Sa géométrie carré plan correspond bien à la sphère de coordination fournie par le tourniquet. En effet, le métal devrait être coordiné par le pole coordinant tridentate de l'anse, et verra sa sphère de coordination complétée par l'une des deux stations monodentates localisés sur le rotor, bloquant ainsi la rotation du tourniquet. De plus, l'anse étant de fait chargée -2 à cause de la déprotonation des amides, l'espèce obtenue sera neutre. Enfin, le Pd(II) est diamagnétique, ce qui permet de suivre le comportement des tourniquets par RMN.

Avec ce type de site d'interaction fixé sur l'anse, l'utilisation d'autres effecteurs est envisageable. En effet, il est possible pour ce type de composé bisamide de reconnaitre des groupements électronégatifs, tels que les groupes carboxylates ou alcoolates, par l'établissement de liaison H.[2] L'introduction d'un phénol sur le rotor devrait permettre de tester ce dernier point.

II. Synthèse

A. Anse

La synthèse de l'anse est réalisée en 7 étapes (schéma 1). Après avoir monotosylé le tétraéthylèneglycol en milieu basique, le groupe tosyle est substitué par un azoture,[3] qui est finalement réduit en amine **22** par la réaction de Staudinger,[4] avec un rendement de 72 % sur ces trois étapes. Le bis-chlorure d'acyle de la pyridine-2,6-dicarboxylate **12** est obtenu quantitativement à partir du diacide correspondant dans $SOCl_2$ à reflux en présence d'une quantité catalytique de DMF.[5]

La condensation de l'amine **22** sur le chlorure d'acide **12** en milieu basique conduit au diol **27** avec un rendement de 91 %. Ce diol est ensuite activé quantitativement sous sa forme mésylée **28**.[6] Enfin, la réaction de ce diol activé avec le phosphinure de potassium $KPPh_2$ permet d'obtenir **29** avec un rendement de 19 %. Ce rendement faible, comparé à celui obtenu avec l'anse éther (ρ = 75 %), peut s'expliquer de plusieurs façons :

- la dégradation du fait de l'humidité du $KPPh_2$ utilisé. En effet, $KPPh_2$ étant une base forte, elle est sensible à l'humidité. Pour parer à cela, il peut être envisagé de former le phosphinure $LiPPh_2$ *in situ* par action de *n*-BuLi sur une phosphine de type $HPPh_2$.
- une autre possibilité est elle aussi liée à la basicité du phosphinure. Il est en effet possible, voire probable, qu'il déprotone les amides situés sur l'anse, perdant ainsi tout pouvoir nucléophile. Des essais ont été faits en ce sens : passer de 2.1 à 4.5 équivalents de $KPPh_2$ pour disposer de suffisamment de réactifs même si la moitié joue le rôle de base en déprotonant l'amide mais aussi de réaliser la réaction à -78 °C pour tenter d'augmenter la sélectivité à l'encontre du mésyle, sans pour autant constater d'amélioration du rendement.

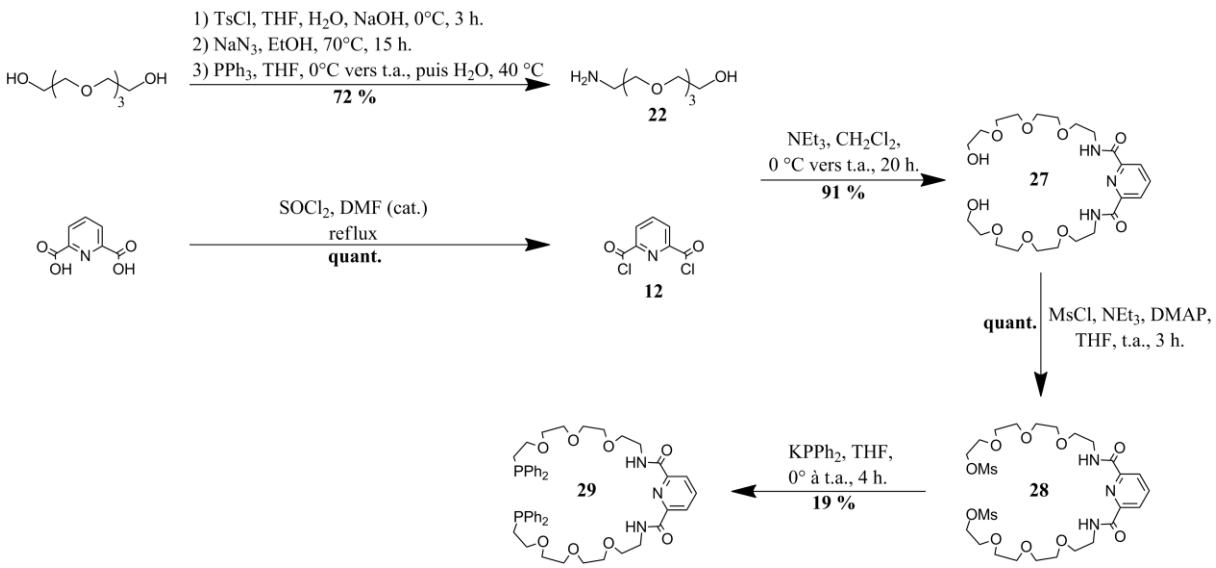


Schéma 1: Schéma de synthèse de l'anse amide.

B. Macrocyclisation et fonctionnalisation du rotor

L'anse amide-diphosphine **29** et le $CODPtCl_2$ ont été condensés dans CH_2Cl_2 dans des conditions de haute dilution pour donner le macrocycle **53** avec un rendement de 49 %. Les deux atomes de chlore portés par le Pt(II) sont alors substitués par les alcynes dans un mélange de THF et de NEt_3 porté à 55 °C durant une nuit en présence de CuI.

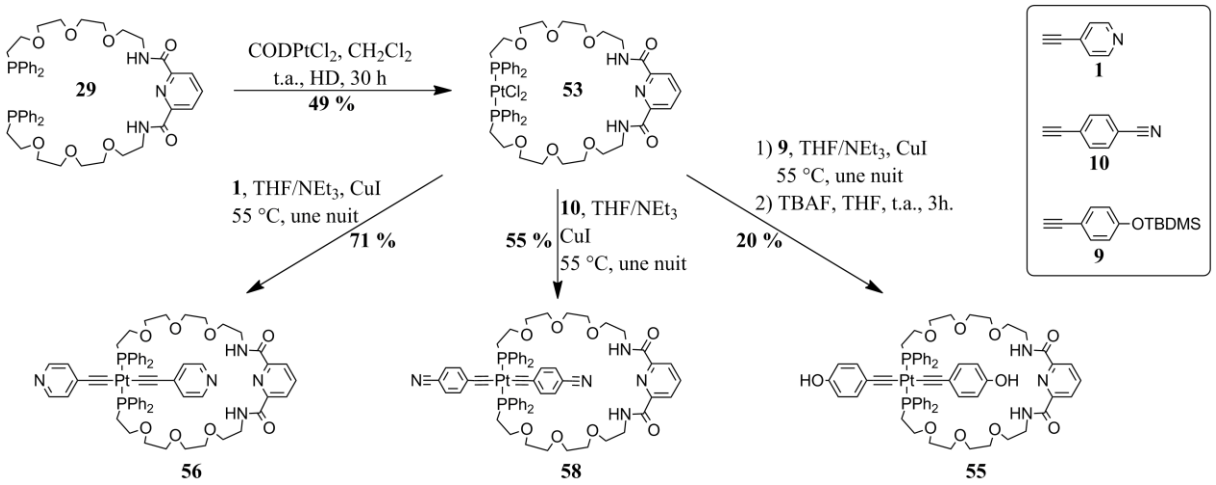


Schéma 2: Synthèse des différents macrocycles portant une anse amide.

L'introduction de l'éthynylpyridine **1** (dont la synthèse est décrite au chapitre précédent) se fait avec un rendement de 71 %. L'éthynylbenzonitrile **10** est obtenu en deux étapes avec un rendement de 81 % : dans un premier temps, le *p*-bromobenzonitrile est couplé avec l'éthynyltriméthylsilane dans les conditions de Sonogashira (THF, NEt_3, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, 60 °C), puis le silane est déprotégé par K_2CO_3 dans le MeOH.[7] L'éthynylbenzonitrile

10 est ensuite introduit sur le macrocycle **53** avec un rendement de 55 %. Le macrocycle portant deux phénols **55** est également obtenu en deux étapes. Tout d'abord, l'éthynylphénol **9** protégé au niveau de la fonction phénol par un TBDMS (dont la synthèse est décrite au chapitre précédent) est introduit sur le macrocycle **53** pour donner le produit protégé **54** avec un rendement de 30 %, qui est ensuite déprotégé par TBAF dans le THF avec un rendement de 68 %. Les rendements globaux pour les synthèses de **55**, **56** et **58** sont respectivement de 2.5, 8.8 et 6.8 % à partir du tétraéthylène glycol.

C. Fermeture des tourniquets 56 et 58 par le Pd(II)

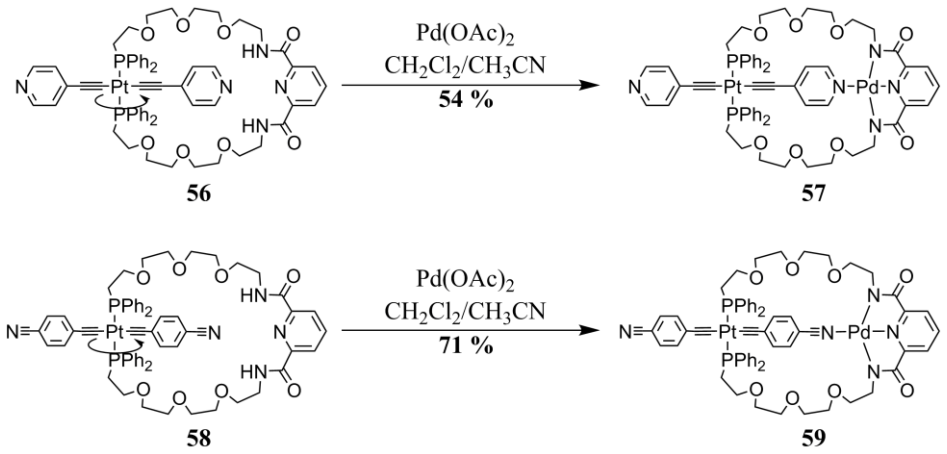


Schéma 3: Métallation des tourniquets par le Pd(II).

La métallation, à température ambiante, par action de l'acétate de palladium(II) dans un mélange CH_2Cl_2/CH_3CN des tourniquets **56** et **58** génère l'état fermé des tourniquets. De cette manière, les états bloqués des tourniquets **56** et **58**, respectivement **57** et **59**, sont obtenus avec des rendements respectifs de 54 et 71 %. Dans cet état, seul l'un des deux sites de coordination situé sur le rotor vient compléter la sphère de coordination du Pd(II).

III. Etats ouvert et fermé du tourniquet bis-pyridine

A. RMN ^{1}H monodimensionnelle

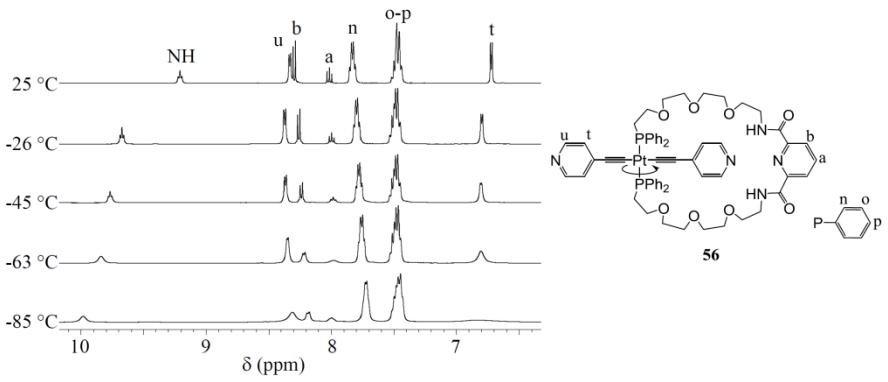


Figure 2 : Portion (région aromatique) du tourniquet ouvert 56 à différentes températures (CD_2Cl_2, 400 MHz).

La RMN ^{1}H monodimensionnelle du composé ouvert **56** (figure 2 – 25 °C) montre seulement deux doublets pour les hydrogènes H*t* et H*u* des deux pyridines du rotor. Cela implique une rotation libre et rapide autour de l'axe P-Pt-P à l'échelle de temps de la RMN, ou une oscillation rapide entre deux états fermés par liaison H entre une pyridine du rotor et les fonctions amide de l'anse (ce comportement avait été observé dans notre groupe pour un portail similaire à base de porphyrine,[1b] mais aussi par Leigh *et al.*[8]). Cette liaison H, bien qu'observée à l'état solide (*vide infra*), n'a pas été observée dans notre cas, même en abaissant la température à -85 °C. A cette température, même si un net élargissement des signaux des hydrogènes du rotor H*t* et H*u* est observé, le tourniquet n'est pas bloqué (figure 2). Comme dans le cas du tourniquet bis-phénol dans le chapitre I, on peut en conclure que l'énergie d'activation de l'échange entre les deux stations est trop faible.

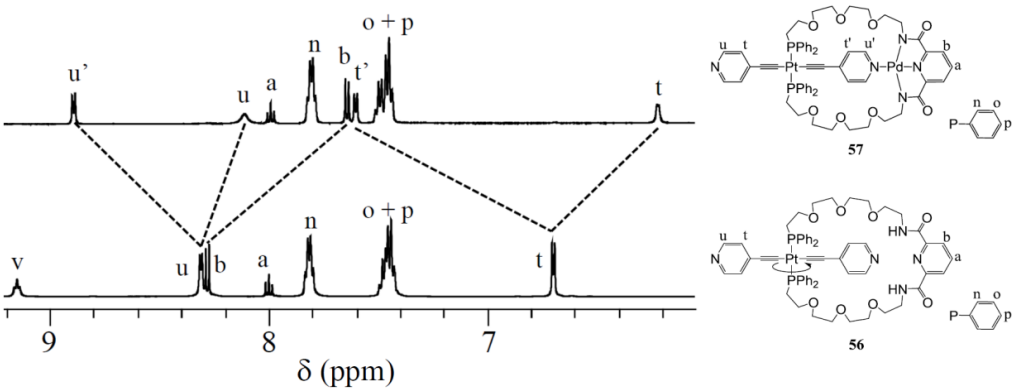


Figure 3 : Portions (région aromatique) des spectres RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) du tourniquet ouvert 56 (bas) et fermé 57 (haut).

La complexation du Pd(II) mène à l'état fermé du tourniquet **57**. En RMN ^{1}H (figure 3 – haut), on constate que le spectre a perdu en symétrie. En particulier, les deux doublets H*t* et H*u* de **56** sont séparés en deux différents groupes de signaux : H*t'* (7.60 ppm) et H*u'* (8.90 ppm) pour la pyridine coordinée au Pd(II) et H*t* (6.22 ppm) et H*u* (8.11 ppm) pour la pyridine non-coordinée au Pd(II) et pointant vers l'extérieur du macrocycle. On note aussi la disparition du pic correspondant au NH de l'amide, du fait de sa déprotonation. Enfin, les signaux H*b* et H*e* subissent eux aussi un déplacement notable de $\Delta\delta$ = -0.63 et -0.35 ppm respectivement.

B. RMN ^{1}H-^{1}H ROESY

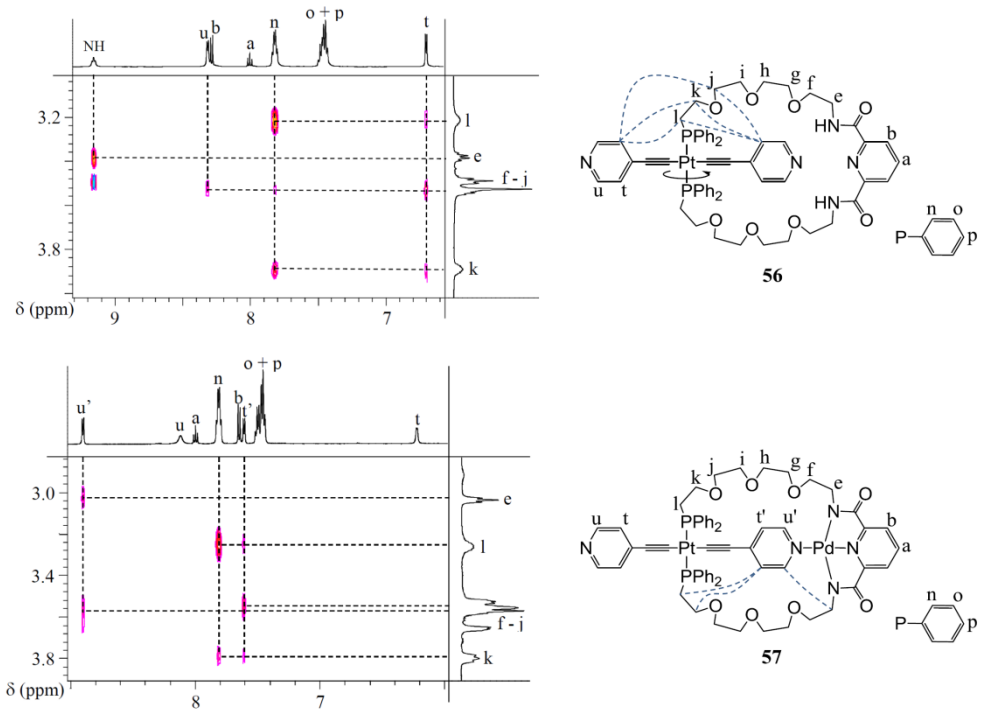


Figure 4 : Portions des spectres ROESY ^{1}H-^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) montrant la zone des corrélations entre les parties aromatiques et chaines glycol du tourniquet ouvert 56 (haut) et fermé 57 (bas) ainsi que les principales corrélations à travers l'espace.

La ROESY confirme les observations faite en RMN monodimensionnelle. En effet, dans le cas du tourniquet ouvert **56** (figure 4 – haut), on constate qu'en sus des corrélations entre hydrogènes connectés chimiquement (HNH/H*e*, H*n*/H*k*-*l*), des pics de corrélation sont observés entre les hydrogènes des pyridines du rotor et de la chaine glycol, du fait de la rotation qui implique le passage de la pyridine à proximité de ces chaines.

En ce qui concerne le tourniquet dans son état bloqué **57**, la ROESY (figure 4 – bas) montre, en plus des corrélations entre hydrogènes connectés chimiquement (H*n*/H*k*-*l*), des corrélations à travers l'espace entre les hydrogènes de la pyridine connectée au Pd(II) H*t'* et H*u'* et de la chaine glycol H*k*-*l* et H*e* respectivement (d'autres corrélations entre H*t'*/H*u'* et des OCH_2 non-attribués de la chaine glycol sont aussi observées). De plus, au contraire de ce qui était observé dans le premier chapitre dans le cas du tourniquet bis-pyridine lors de sa fermeture avec Ag^+, il n'y a pas d'échange entre les deux stations du rotor ici : aucun pic d'échange chimique n'est observé en ROESY pour les deux pyridines du rotor.

C. Etude à l'état solide

Des monocristaux de **56** et **57** ont pu être obtenus par diffusion lente à température ambiante de vapeurs de Et_2O dans une solution de $CHCl_3$ de **56** et de vapeurs de *i*-Pr_2O dans une solution de $CHCl_3$ de **57**.

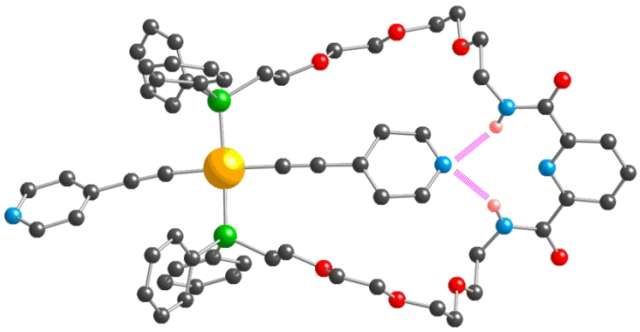


Figure 5 : Structure cristalline de 56. La liaison H bloquant le tourniquet à l'état solide est représentée en rose hachuré. Les hydrogènes (excepté ceux des NH) et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Le tourniquet **56** cristallise dans un système triclinique P-*1* avec une molécule de Et_2O (figure 5). Des résidus de densité électronique n'ont pu être attribués à des molécules de solvant précises et ont donc été supprimées en utilisant la fonction SQUEEZE. Le Pt(II) adopte une géométrie carré plan *trans* : il comporte deux carbones des alcynes et deux phosphores des phosphines dans sa sphère de coordination. L'angle P-Pt-C varie de 86.2 à 92.0° et les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont respectivement de 177.11(9) et 176.6(4)°. Les distances Pt-P sont de 2.298(2) et 2.295(2) Å et les distances Pt-C sont de 1.999(7) et 2.010(10) Å. Les alcynes sont légèrement distordus, avec des angles Pt-C≡C et C≡C-C respectivement de 175.9-177.6° et 179.2-176.3°. A l'état solide, on observe la liaison H entre rotor et stator que nous n'observions pas en solution : une des deux pyridines du rotor vient

accepter la liaison H donnée par les NH des groupements amide. Les distances NH-N observées sont d'environ 2.35 Å.

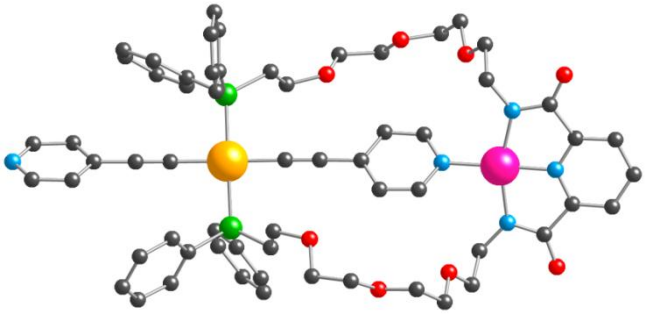


Figure 6 : Structure cristalline de 57. Les hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Le produit bloqué par le Pd(II) **57** cristallise dans un système triclinique P-*1*, et la maille contient, en plus du tourniquet, une molécule de *i*-Pr_2O et une molécule de $CHCl_3$ (figure 6). Le Pt(II) adopte globalement la même géométrie que celle observée pour **56** : carré plan et *trans*. Les angles P-Pt-C sont compris entre 88.4 et 92.0° et les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont respectivement de 172.22(4) et 177.92(16)°. Les distances autour de l'atome de Pt(II) sont d'environ 2.31 Å pour Pt-P et 1.99 Å pour Pt-C. Les éthynylpyridines montrent des angles Pt-C≡C et C≡C-C de respectivement 177.4-178.6° et 179.2-180.0°. Le Pd(II) adopte une géométrie plan carré distordue avec $\Theta(N_{amide}\text{-Pd-}N_{amide})$ = 160.8°, $\Theta(N_{amide}\text{-Pd-}N_{pyridine})$ = 80.4-80.5° et $\Theta(N_{amide}\text{-Pd-}N_{rotor})$ = 99.0-100.2°. Les distances autour de ce métal sont d'environ 2.05 Å pour Pd-N_{amide}, 1.93 Å pour Pd-$N_{pyridine}$ et 2.03 Å pour Pd-N_{rotor}. La distance entre les deux centres métalliques est de 9.46 Å.

D. Tentatives de réouverture

Afin de supprimer la liaison entre pyridine du rotor et Pd(II) ou d'extraire le Pd(II), la stratégie la plus directe serait de mettre le composé en présence de cyanure. Cependant, cela n'est pas envisageable ici, car l'anion CN^- pourrait tout aussi bien remplacer une phosphine dans la sphère de coordination du Pt(II).[9] Nous avons donc essayé de reprotoner les sites de coordination du Pd(II) en utilisant un acide fort : l'acide méthanesulfonique (MsOH). En effet, si les deux pyridines du rotor se retrouvent protonées, le doublet de l'azote ne serait plus disponible pour cause de conjugaison pour la coordination du Pd(II) et ce dernier serait libéré.

Dans CD_2Cl_2 ainsi que dans un mélange CD_2Cl_2/CD_3CN, différents équivalents de MsOH ont été ajoutés au tourniquet bis-pyridine fermé **57**. Dans les deux cas, on observe, comme on peut s'y attendre, la protonation de la pyridine libre externe pour un équivalent

d'acide ajouté. En effet, les hydrogènes les plus affectés sont H*t* (Δδ = 0.27 ppm), H*u* (Δδ = 0.12 ppm) et H*n* (Δδ = -0.07 ppm) ainsi que le phosphore (Δδ = 0.66 ppm). Les autres hydrogènes, qui ne sont pas situés près de la pyridine externe et protonée, sont peu affectés par cette première protonation (Δδ = 0.02, 0.01, 0.02 et 0.04 ppm pour H*t'*, H*u'*, H*a* et H*b* respectivement).

Au-delà d'un équivalent d'acide dans CD_2Cl_2, on observe rapidement la formation d'un précipité et l'apparition de plusieurs produits non identifiés en RMN ^{1}H. La même manipulation faite dans CD_2Cl_2/CD_3CN ne conduit pas à la formation de ce précipité. Cependant, encore une fois on observe la formation d'un mélange de produits (observé par RMN) que nous n'avons pas pu identifier. Cette observation a conduit à l'abandon de cette stratégie d'ouverture.

IV. Etats ouvert et fermé du tourniquet bis-benzonitrile

A. RMN ^{1}H monodimensionnelle

De la même manière qu'au paragraphe précédent, on observe pour le tourniquet ouvert **58** un spectre symétrique pour les hydrogènes des benzonitriles du rotor H*t* et H*u* (figure 7 – bas). Cela indique la libre rotation rapide, à l'échelle de temps de la RMN, autour de l'axe P-Pt-P. Après addition du Pd(II), la coordination du second centre métallique conduit au blocage de la rotation :

- les pics des hydrogènes des benzonitriles sont séparés en deux groupes de signaux pour les hydrogènes du benzonitrile connecté au Pd(II) H*t'* et H*u'* et ceux du benzonitrile non coordiné au Pd(II), pointant vers l'extérieur du macrocycle H*t* et H*u* à respectivement 7.75 (le signal H*t'* est caché par le massif de H*n*. Sa présence est confirmée par RMN 2D COSY-ROESY, *vide infra*), 7.89, 6.45 et 7.22 ppm.
- le pic du NH de l'amide disparait, indiquant la complexation du Pd(II) à cet endroit et la déprotonation de l'amide.
- les signaux de H*a* et H*b* sont déplacés (Δδ = 0.04 et -0.63 ppm), indiquant la complexation du Pd(II) sur la pyridine de l'anse.

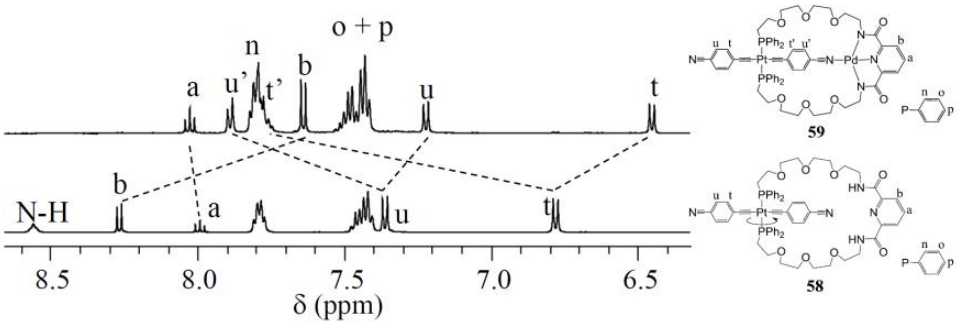


Figure 7 : Portions (région aromatique) des spectres RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 400 MHz) du tourniquet ouvert 58 (bas) et fermé 59 (haut).

La présence du site nitrile permet l'utilisation, en tant qu'effecteur, d'un ligand plus coordinant. La *p*-diméthylaminopyridine DMAP a été choisie, de par sa force de coordination nettement supérieure à celle d'un nitrile. L'introduction d'un équivalent de ce composé au tourniquet **59** permet le retour à un état ouvert. En effet (figure 8), la DMAP remplace le benzonitrile dans la sphère de coordination du Pd(II) : les deux benzonitriles deviennent à nouveau équivalents, le tourniquet est à nouveau ouvert.

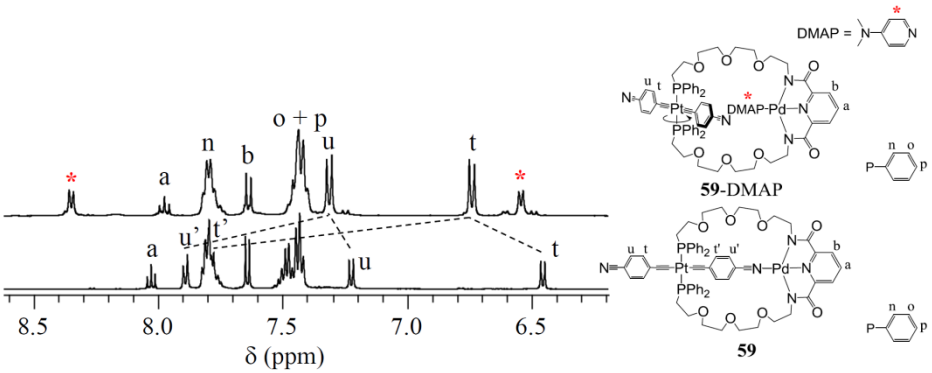


Figure 8 : Portions (région aromatique) des spectres RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 400 MHz) du tourniquet fermé 59 (bas) et ouvert 59-DMAP (haut).

En particulier, on observe que les signaux des hydrogènes des deux stations du rotor retournent à leurs positions initiales : les 4 signaux H*t*, H*u*, H*t'* et H*u'* observés pour **59** se transforment en deux doublets (correspondant aux H*t* et H*u*) pour le tourniquet **59**-DMAP. Cela signifie que les deux stations du rotor sont équivalentes, et que la libre rotation a été rétablie autour de l'axe P-Pt-P. On observe bien sûr les signaux de la DMAP. Les signaux de H*a* et H*b* ne subissent par contre quasiment pas de déplacement, indiquant que le Pd(II) est toujours coordiné à la station tridentate de l'anse.

B. RMN ^{1}H-^{1}H ROESY

Les états des tourniquets ouvert **59**-DMAP et fermé **59** ont été caractérisés par RMN 2D ROESY (figure 9). Ces études confirment le comportement observé en RMN 1D. En effet, dans l'état fermé du tourniquet **59** (figure 9 – haut), on constate qu'en plus des corrélations entre hydrogènes connectés chimiquement H*n*/H*PCH₂CH₂*, des corrélations à travers l'espace sont observées entre les hydrogènes du benzonitrile connecté au Pd(II) H*t'* et H*u'* et les hydrogènes de la chaine glycol. Les hydrogènes H*t* et H*u*, pointant vers l'extérieur du macrocycle, ne montrent quant à eux aucune corrélation avec la chaine glycol. De la même manière que dans le cas du tourniquet bis-pyridine bloqué **57**, aucun pic d'échange chimique entre les deux stations du rotor n'a été observé, indiquant que la liaison entre rotor et stator est suffisamment forte pour bloquer la rotation.

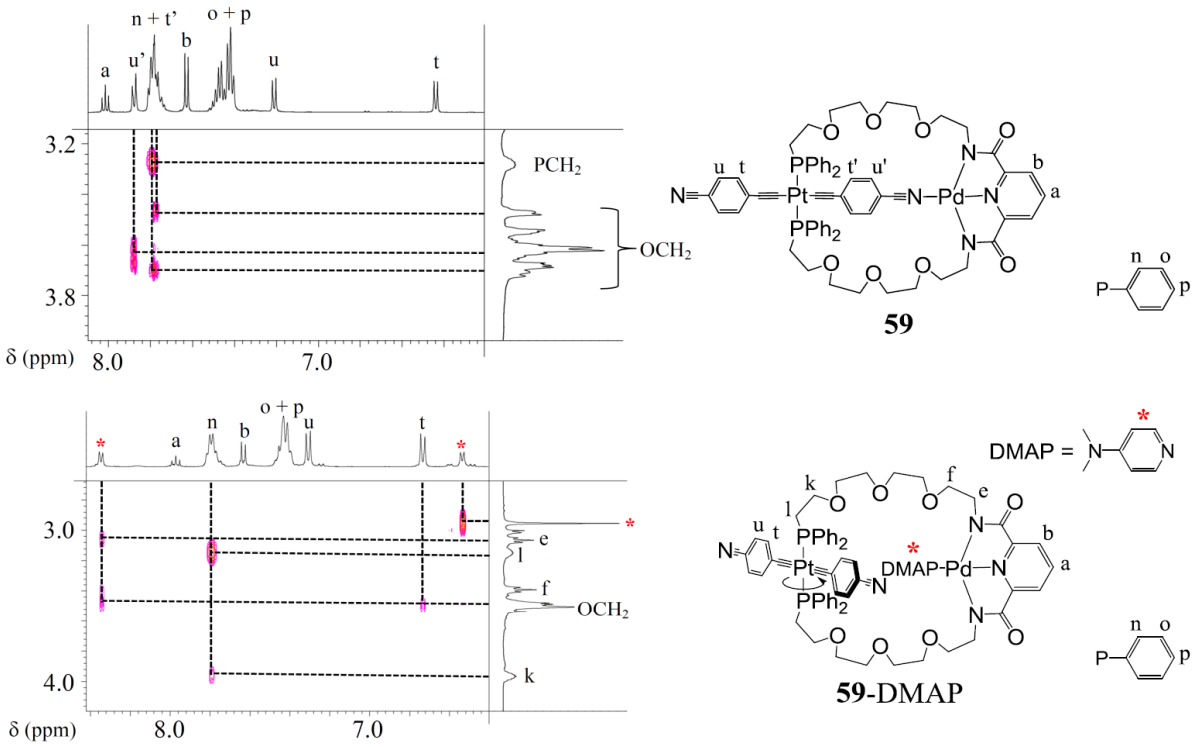


Figure 9 : Portions des spectres ROESY ^{1}H-^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) montrant la zone des corrélations entre hydrogènes des entités aromatiques et de la chaine glycol des tourniquets fermé 59 (haut) et ouvert 59-DMAP (bas).

Le tourniquet ouvert **59**-DMAP présente en plus des corrélations entre hydrogènes liés chimiquement H*n*/H*k-l* et H*NCH₃(DMAP)*/H*pyridine(DMAP)*, des corrélations à travers l'espace pour H*t* et des hydrogènes de la chaine glycol, du fait de la libre rotation impliquant le passage des benzonitriles du rotor à proximité de la chaine glycol. La DMAP, coordinée au Pd(II), montre, comme on peut s'y attendre, des corrélations avec la chaine glycol :

l'hydrogène en α de l'azote de la pyridine de la DMAP corrèle avec les hydrogènes H*e* et H*g*. Cela montre que la DMAP est à présent au centre du macrocycle.

C. Etude à l'état solide

Les tourniquets dans leurs états ouverts sans Pd(II) **58** et fermé **59** ont pu être caractérisés à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal. Des cristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs de *i*-Pr_2O à 25 °C dans une solution de **58** dans $CHCl_3$, et par diffusion de vapeurs de pentane à 5 °C dans une solution de **59** dans $CHCl_3$.

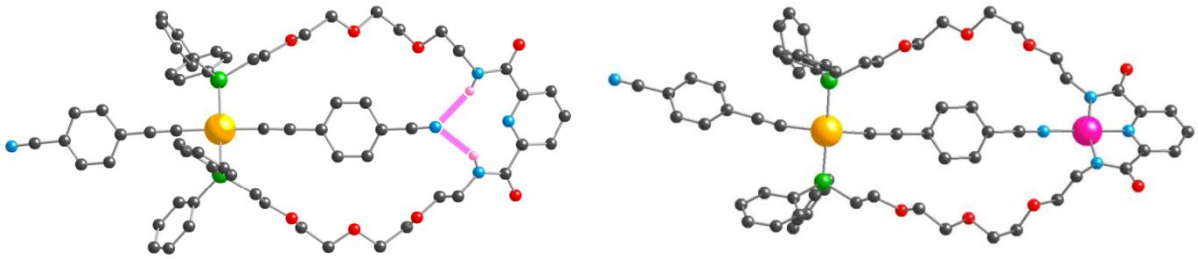


Figure 10 : Structures cristallines de 58 (gauche) et 59 (droite). La liaison H bloquant le tourniquet 58 à l'état solide est représentée en rose hachuré. Les hydrogènes (excepté ceux des NH) et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Le produit **58** cristallise dans un système triclinique P-*1* (figure 10 – gauche). La maille élémentaire contient 2 molécules de **58** et 3 molécules de $CHCl_3$. Le Pt(II) adopte une géométrie de coordination carré plan avec une configuration *trans* des phosphines et des éthynylbenzonitriles. Les angles P-Pt-C sont compris entre 85.0 et 93.9°, les angles C-Pt-C sont compris entre 176.0 et 176.7° et les angles P-Pt-P sont compris entre 168.4 et 171.9°. Les distances autour du Pt(II) sont d'environ 2.30-2.31 Å pour Pt-P et 1.98-1.99 Å pour Pt-C. La triple liaison de l'alcyne est légèrement distordue, avec des angles Pt-C≡C compris entre 170.9 et 177.4° et C≡C-C compris entre 172.9 et 176.4°. De la même manière que pour le produit **56** (bis-pyridine), on observe une liaison H bifurquée à l'état solide entre l'une des deux stations du rotor et les fonctions amides de l'anse. Les distances NH-N sont comprises entre 2.99 et 3.08 Å. Enfin, l'une des molécules de $CHCl_3$ forme une liaison H avec l'un des atomes d'oxygène d'une fonction amide (d_{C-O} = 2.98 Å).

Le produit **59** cristallise dans un système triclinique P-*1* (figure 10 - droite). La maille élémentaire contient une molécule de **59** et deux molécules d'eau. L'une des deux molécules d'eau est désordonnée sur deux positions. Le Pt(II) adopte toujours une géométrie carrée plan et une configuration *trans* des ligands, avec deux atomes de phosphore et deux atomes de carbone dans sa sphère de coordination. Les angles P-Pt-C sont compris entre 86.2 et 92.1°.

Les distances Pt-P sont de 2.2932(10) et 2.3092(10) Å et les distances Pt-C sont de 1.983(4) et 2.120(5) Å. Les alcynes sont légèrement distordus : les angles Pt-C≡C sont de 166.4-177.2° et les angles C≡C-C sont de 176.7-177.7°. Le Pd(II) adopte une géométrie plan carré distordue. Les angles autour du Pd(II) sont de l'ordre de 80.7-81.7° pour N_{amide}-Pd-$N_{pyridine}$, 97.2-100.4° pour N_{amide}-Pd-$N_{nitrile}$, 162.25(17)° pour N_{amide}-Pd-N_{amide} et 178.8(2)° pour $N_{nitrile}$-Pd-$N_{pyridine}$. Les distances sont de 2.012(5) et 2.023(4) Å pour Pd-N_{amide}, 1.901(4) Å pour Pd-$N_{pyridine}$ et 2.004(4) Å pour Pd-$N_{nitrile}$. La distance entre les deux métaux Pd-Pt est de 11.9 Å (par comparaison, elle était de 9.46 Å pour le composé bis-pyridine **57**). Enfin, 2 molécules consécutives de **59** forment un dimère connecté par des molécules d'eau formant des liaisons H avec les amides (d_{O-O} = 2.81 et 2.92 Å).

D. Passage de l'état ouvert 59-Pd à l'état fermé 59

1. Par additions successives de Pd(II) et de DMAP

L'ajout d'un demi-équivalent de $PdCl_2(CH_3CN)_2$ au tourniquet ouvert **59**-DMAP provoque le départ de la DMAP du tourniquet pour conduire à la formation de $PdCl_2(DMAP)_2$ (astérisque bleue) et au retour à l'espèce fermée **59** (figure 11). On constate encore une fois l'apparition de deux groupes de signaux différents pour le benzonitrile coordiné au Pd(II) et celui non-coordiné au Pd(II) pointant vers l'extérieur du macrocycle, indiquant par là même le retour à l'état bloqué. Partant de là, l'ajout de DMAP permet alors le retour à l'espèce ouverte **59**-DMAP, la DMAP déplaçant le benzonitrile coordiné au Pd(II) du macrocycle. Il est donc aisé de passer d'un état vers l'autre en ajoutant successivement la DMAP puis le $PdCl_2(CH_3CN)_2$.

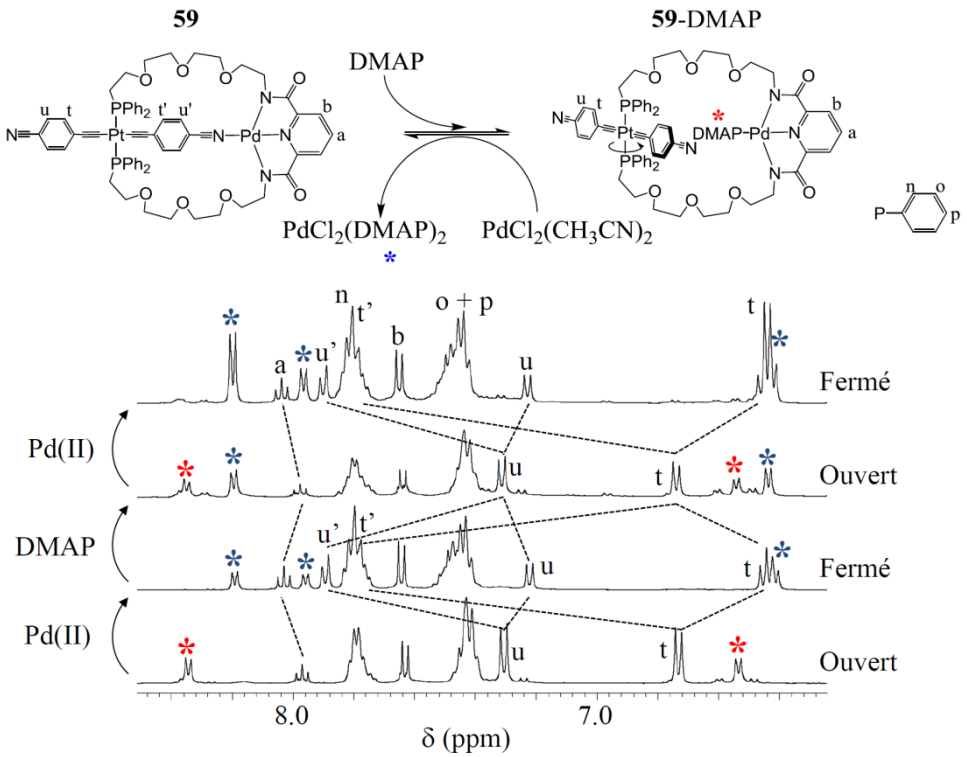


Figure 11 : Portion (région aromatique) du spectre ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 400 MHz) montrant le passage entre états ouvert et fermé par additions successives de DMAP et de $PdCl_2(CH_3CN)_2$.

2. Par additions successives d'acide et de base

Un autre moyen de passer de l'état ouvert **59**-DMAP à l'état fermé **59** du tourniquet est de reprotoner la DMAP, qui devient ainsi non coordinante. L'un des benzonitriles du rotor retourne compléter la sphère de coordination du Pd(II) (figure 12). Suivant le même raisonnement, la déprotonation de la DMAP par la triéthylamine NEt_3 libère le doublet de la DMAP, le rendant ainsi coordinant. Ceci conduit à son retour dans la sphère de coordination du métal chassant ainsi le benzonitrile du rotor et rendant les deux stations du rotor à nouveau équivalentes : le tourniquet est rouvert.

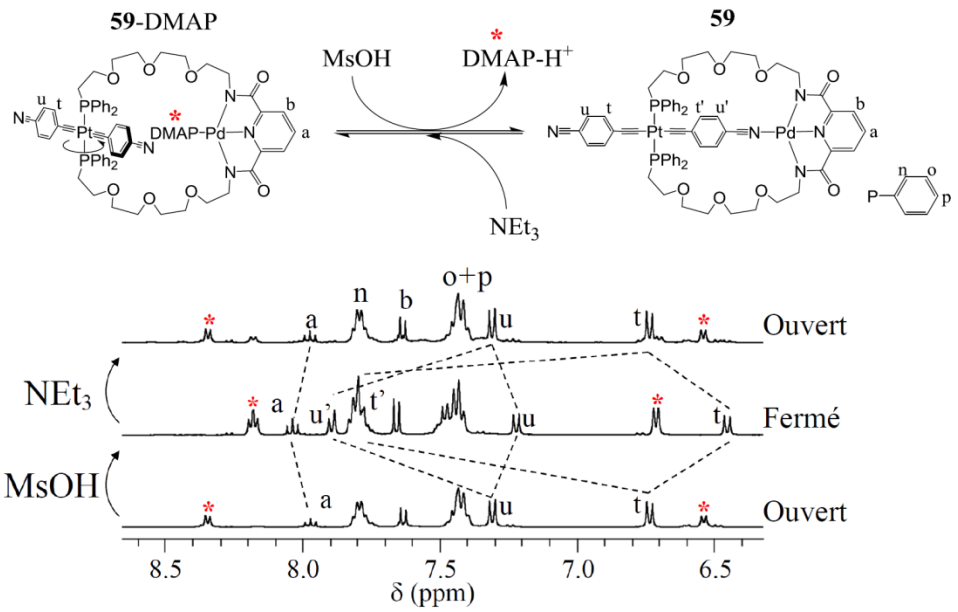


Figure 12 : Portion (région aromatique) du spectre ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 400 MHz) montrant le passage entre états ouvert et fermé par additions successives de MsOH et de NEt_3.

V. Tourniquet bis-phénol

A. Etude en solution par RMN 1-D/2-D

Le tourniquet portant un site de reconnaissance pyridine bis-amide sur l'anse et deux éthynylphénols en tant que stations sur le rotor **55** a été conçu pour former des liaisons H entre le rotor et le stator. Il est aussi envisageable, après déprotonation des phénols, que l'anion phénolate créé soit reconnu par le diamide de l'anse par établissement de liaisons H.

Sur le spectre ^{1}H 1D du composé **55** (figure 13 - haut), on constate que les hydrogènes des phénols du rotor H*t* et H*u* sont équivalents pour les deux phénols. Encore une fois, il y a rotation rapide du système à l'échelle de temps de la RMN autour de l'axe P-Pt-P. De manière intéressante, le spectre ROESY (figure 13 – bas) du composé **55** à température ambiante montre, en plus des corrélations entre les hydrogènes connectés chimiquement H*n*/*k*-*l* et H*NH*/H*e*, des corrélations à travers l'espace pour les hydrogènes H*t*-*u* et les hydrogènes de la chaine glycol, en particulier H*k*-*l* pour H*t*. De plus, un échange chimique est observée entre les hydrogènes de la fonction alcool et ceux de l'eau, comme attesté par la tâche d'échange apparaissant en positif (bleu) sur le spectre.

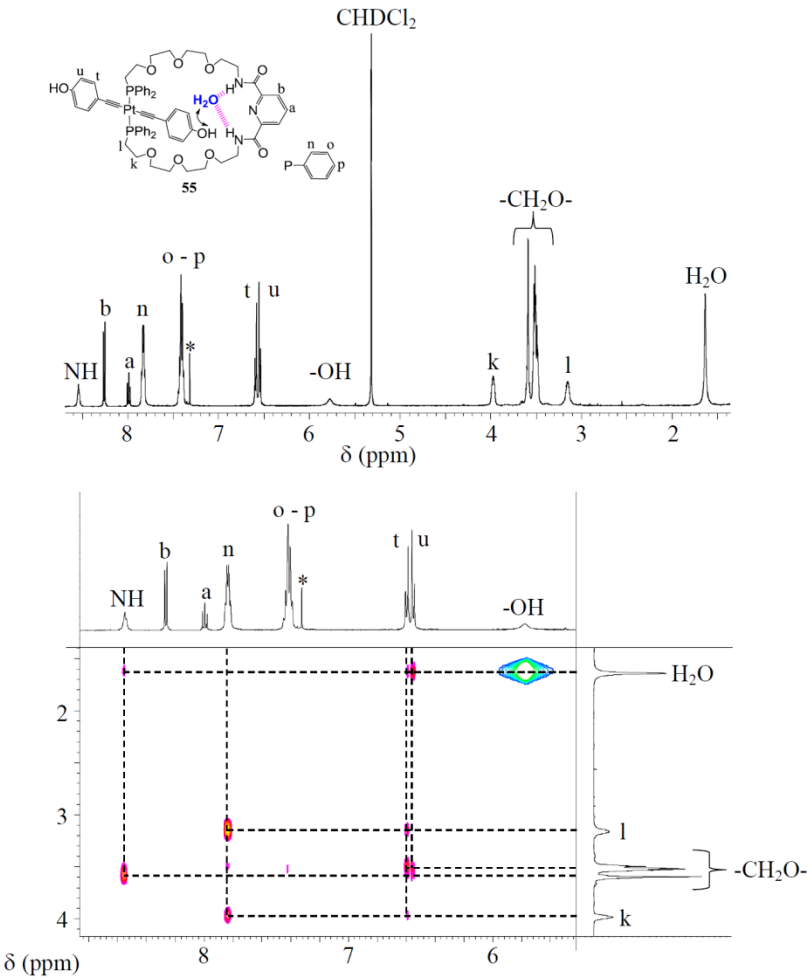


Figure 13 : Spectres RMN ^{1}H (haut) et ROESY (bas) de 55 (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz). * = $CHCl_3$.

De plus, alors que les deux phénols ne montrent pas de pics de corrélations avec les amides, indiquant que ces deux groupements ne sont pas à proximité, les amides montrent une tâche de corrélation spatiale avec l'eau. Cela signifie que de l'eau est à l'intérieur de la cavité, connectée par liaisons H à l'amide. Il est possible qu'une liaison H soit aussi établie avec le phénol, mais l'intensité de la tâche d'échange (positive) entre phénol et H_2O masque une possible corrélation spatiale (qui apparaitrait en négatif). Cette molécule d'eau est en échange rapide avec l'eau située en dehors de la cavité : un seul pic large pour H_2O est observé à 1.62 ppm. Les atomes d'hydrogène de l'eau s'échangent avec ceux des phénols (-OH), mais pas avec ceux des amides (NH).

Afin de voir si ces échanges pouvaient être gelés, une descente en température de 25 °C à -50 °C a été réalisée (figure 14). En deçà de cette température, le produit précipite. Entre 25 °C et -50 °C, le pic de NH est notablement déplacé ($\Delta\delta$ = 0.57 ppm). Même à basse

température, aucun blocage n'est observé, et les groupes de pic des deux phénols montrent que les deux positions du rotor restent équivalentes.

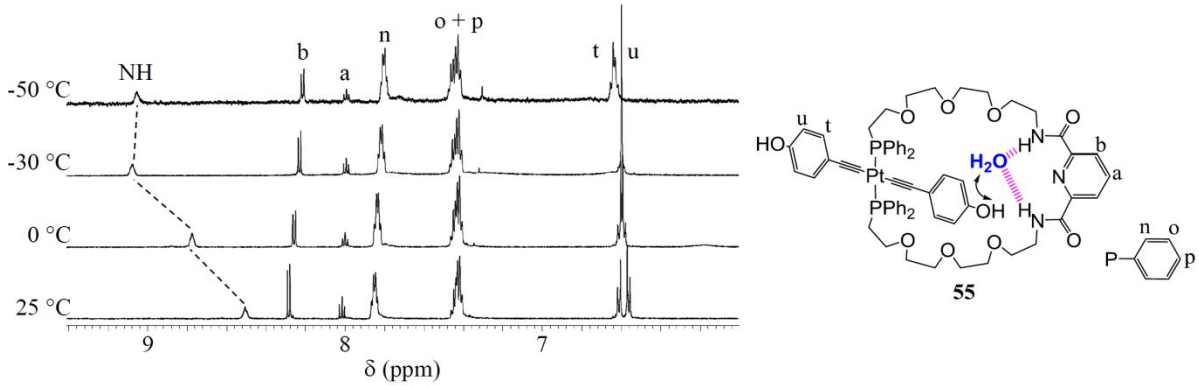


Figure 14 : Portion (région aromatique) du spectre RMN ^{1}H de 55 (CD_2Cl_2, 600 MHz) à différentes températures.

B. Essai de blocage par déprotonation

Afin de bloquer le tourniquet, nous avons essayé de déprotoner l'un des deux phénols : le phénolate ainsi créé devrait pouvoir être reconnu par les amides de l'anse.

Afin de déprotoner le phénol, une base soluble dans les solvants organiques a été choisie : l'hydroxyde de tétraéthylammonium TEAOH. Une solution contenant un équivalent de ce composé dans un mélange CD_2Cl_2/MeOD 9/1 a été ajoutée au tourniquet **55** dissout dans CD_2Cl_2/MeOD 9/1. Un produit d'une couleur rouge orangée précipite. Une telle couleur est souvent caractéristique du passage à l'anion phénolate. Le précipité a pu être redissout dans un mélange CD_2Cl_2/MeOD 1/1. On note tout d'abord un déplacement en RMN ^{31}P ($\Delta\delta$ = 1.21 ppm). En RMN ^{1}H, on constate cependant la dégradation d'une partie du produit. L'élargissement de la plupart des signaux n'a pas permis de conclure. Cette étude préliminaire, du fait de la faible quantité de produit **55** obtenue, n'a pas été poussée plus loin.

VI. Conclusions

En s'inspirant de la méthodologie de synthèse employée au chapitre précédent, trois nouveaux tourniquets ont été obtenus. Ces composés portent un site pyridine bis-amide sur l'anse et deux stations similaires sur le rotor : deux pyridines, deux benzonitriles ou deux phénols.

Le site pyridine bis-amide a montré sa facilité de métallation *vis-à-vis* d'un métal plan carré : le Pd(II). Cette métallation génère l'état fermé du tourniquet. Dans le cas du tourniquet

portant deux benzonitriles, il a été démontré la possibilité d'ouverture et de fermeture selon deux méthodes différentes : ajouts successifs de Pd(II) et de DMAP, ou protonation et déprotonation de la DMAP. Le tourniquet portant deux pyridines, quant à lui, n'a pu être rouvert dans les conditions utilisées.

Le tourniquet portant deux phénols, bien que montrant un comportement intéressant par rapport à l'eau, une molécule de H_2O faisant le lien entre phénol et amide par liaisons H, n'a pas été synthétisé dans des quantités suffisantes pour permettre une étude complète. L'idée de jouer sur la reconnaissance anionique est nouvelle pour des tourniquets et peut ouvrir des portes pour le passage d'une station à l'autre modulé par le pH du milieu.

[1] a) T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3508-3510; b) A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6443-6452; c) T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3517-3523.

[2] a) E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. C. Noll, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3288-3289; b) E. Arunkumar, N. Fu, B. D. Smith, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4684-4690; c) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2692-2697; d) K.-Y. Ng, V. Felix, S. M. Santos, N. H. Rees, P. D. Beer, *Chem. Commun.*, **2008**, *0*, 1281-1283; e) G. T. Spence, P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *46*, 571-586; f) M. Wenzel, J. R. Hiscock, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 480-520; g) P. Dydio, D. Lichosyt, J. Jurczak, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2971-2985.

[3] K. D. Park, R. Liu, H. Kohn, *Chem. Biol.*, **2009**, *16*, 763-772.

[4] O. M. Martin, S. Mecozzi, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 5539-5547.

[5] B. M. McKenzie, A. K. Miller, R. J. Wojtecki, J. C. Johnson, K. A. Burke, K. A. Tzeng, P. T. Mather, S. J. Rowan, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8488-8495.

[6] T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 112-118.

[7] A. Ranganathan, B. C. Heisen, I. Dix, F. Meyer, *Chem. Commun.*, **2007**, 3637-3639.

[8] D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 4633-4640.

[9] J. R. Berenguer, J. Fernández, E. Lalinde, S. Sánchez, *Organometallics*, **2013**, *32*, 835-845.

Chapitre III : Vers des tourniquets dissymétriques

I. Introduction

Dans l'optique de contrôler le mouvement du rotor, il est nécessaire de différencier les sites de coordination portés par le Pt(II). Pour cela, plusieurs stratégies sont envisageables. Elles sont explorées au cours de ce chapitre, d'abord sur des complexes modèles, plus faciles d'accès, puis sur les tourniquets eux-mêmes.

A. Conception globale du système visé

Un tourniquet possédant deux sites de reconnaissance différenciés sur le rotor présente en théorie 3 états différents (figure 1):

- un état ouvert O, où aucun des sites du rotor n'est en interaction préférentielle avec le site porté par le stator.
- deux états fermés F1 et F2, chacun correspondant à l'interaction de l'un ou l'autre site du rotor avec le site du stator.

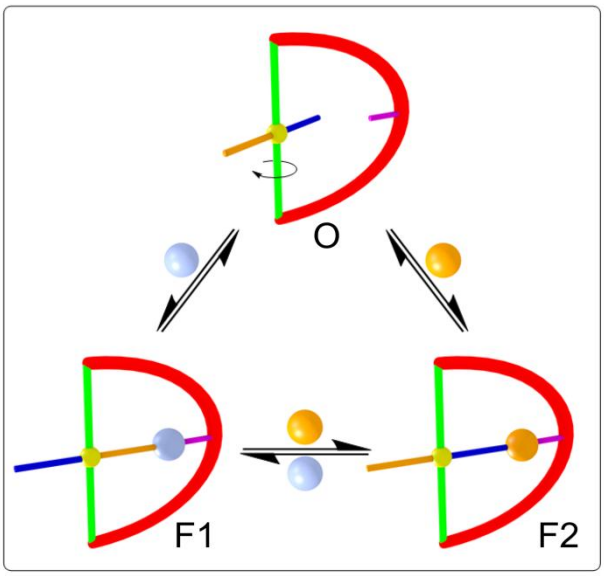


Figure 1 : Etats possibles d'un tourniquet dissymétrique.

En se fondant sur les observations faites précédemment sur les tourniquets symétriques, il semble possible de mettre en place le passage d'un état à l'autre. Dans une première approche, nous proposons de traiter le cas d'un tourniquet portant une station phénol et une station pyridine sur le rotor (figure 2). La transcription de ce concept en molécules suit les mêmes principes que ceux décrits précédemment.

L'anse, ou stator, comporte une station pyridine dotée en positions 2 et 6 des chaines tétraéthylèneglycol. Ces fragments portent à leurs extrémités des sites coordinants de type phosphine (PPh_2). Un atome de Pt(II), coordiné par ces deux phosphines, en configuration *trans*, participe à la formation d'un métallamacrocycle et joue le rôle de charnière. La sphère de coordination du métal est complétée par deux alcynes différents, l'ensemble, du fait de la libre rotation autour de l'axe P-Pt-P, forme la partie rotor du tourniquet.

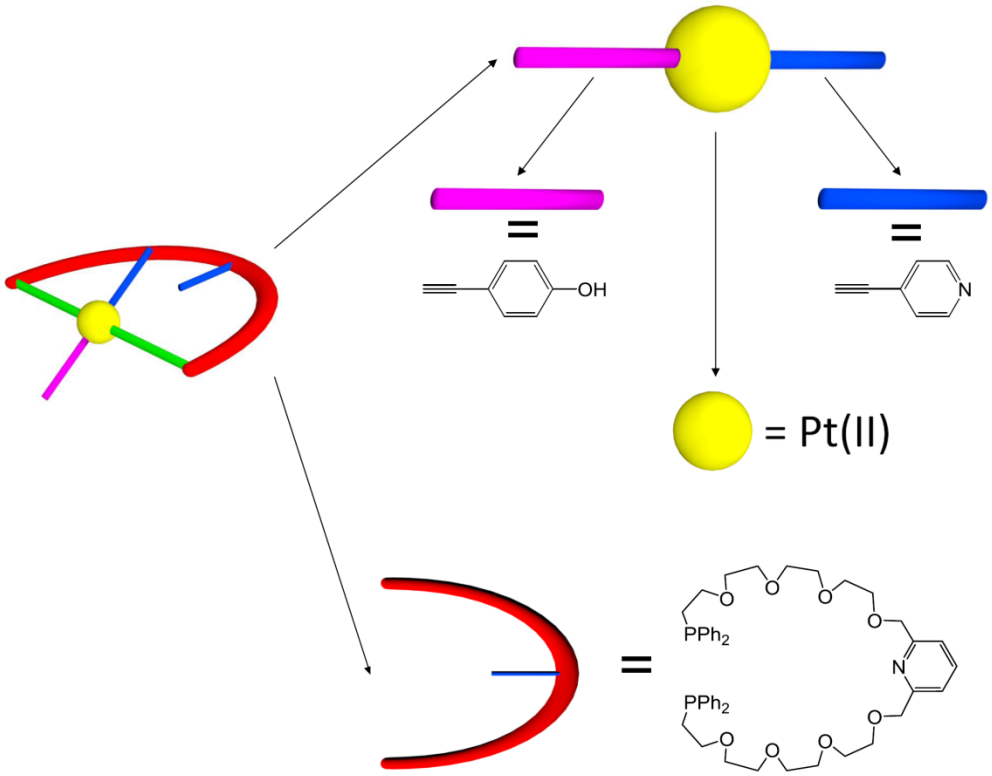


Figure 2 : Conception du tourniquet dissymétrique.

Le fait de disposer d'une station phénol et d'une station pyridine permet d'agir, de la même manière que pour les tourniquets symétriques décrits auparavant, sur la protonation/déprotonation des sites pyridines et du site phénol. Ceci devrait permettre de jouer de façon conjointe sur l'établissement de liaisons H, *i.e.* liaison phénol/pyridine, pyridine-H^+/pyridine, ou l'absence de liaison dans le cas d'un phénol déprotoné ainsi que sur la complexation d'un métal entre les deux pyridines (en particulier Ag^+, étudié dans le premier chapitre).

B. Complexes modèles

Plusieurs méthodes de désymétrisation de complexes de Pt(II) sont proposées dans la littérature. Etant donné que la synthèse du métallamacrocycle **49** (anse + $PtCl_2$) se fait en 7

étapes, il est plus simple de tester ces différentes options sur un complexe facile d'accès. Le complexe *cis*-$Pt(PPh_3)_2Cl_2$, synthétisé aisément en 1 étape avec un rendement quasi-quantitatif (97 %) à partir de PPh_3 et de K_2PtCl_4, est un candidat de choix pour ces tests (schéma 1).[1]

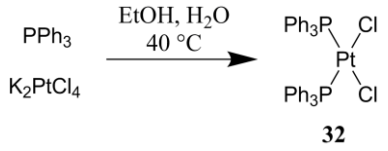


Schéma 1 : Synthèse du précurseur des différents complexes modèles.

Le fait que le complexe **32** soit *cis* n'est en rien gênant. Une fois les deux alcynes introduits, le complexe sera automatiquement sous sa forme *trans*, thermodynamiquement plus stable, et favorisée dans les conditions utilisées pour l'introduction des alcynes (excès d'alcyne, CuI, THF/NEt_3, 55-60 °C).[2]

II. Etude sur les complexes modèles

A. Complexes symétriques

1. Synthèse

Afin de vérifier la réactivité du complexe **32** vis-à-vis de la substitution des chlorures par des alcynures, les deux complexes symétriques **35** (portant deux pyridines) et **36** (portant deux phénols) ont été synthétisés (schéma 2).

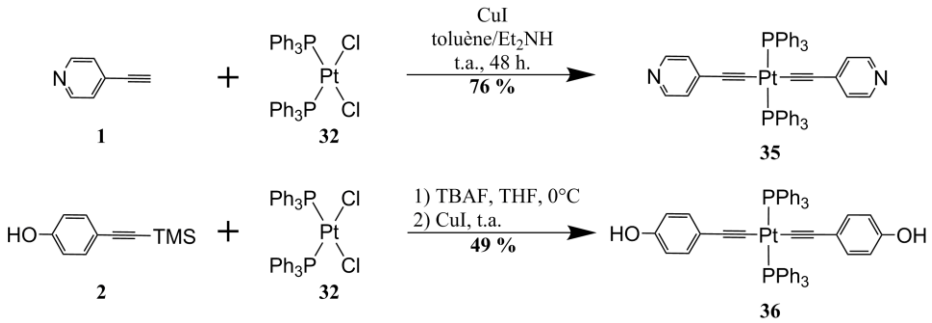


Schéma 2: Synthèse des deux complexes modèles 35 et 36.

La réaction de **32** avec l'éthynylpyridine **1** est menée à température ambiante dans un mélange de toluène et diéthylamine 1/1 en présence de CuI. Après 48 h, le complexe **35** est obtenu avec un rendement de 76 %.

La déprotection du groupe TMS de l'éthynyltriméthylsilylphénol **2** est effectuée *in situ* par le TBAF (fluorure de tétrabutylammonium) dans le THF. Puis, **32** est ajouté avec une quantité catalytique de Cu(I). Le rendement de seulement 49 % peut s'expliquer de différentes manières : instabilité de l'éthynylphénol déprotégé ou faible solubilité du produit d'arrivée **36** à l'origine de la perte d'une partie du produit lors de sa purification. Cela nous a encouragé à utiliser par la suite l'éthynylphénol protégé au niveau du phénol par un groupement TBDMS (produit **9**).

2. Structures cristallines

Des monocristaux du produit bis-pyridine **35** ont été obtenus par diffusion lente à température ambiante de pentane dans une solution de CH_2Cl_2 du produit. Il cristallise dans un système triclinique P-*1* (figure 3).

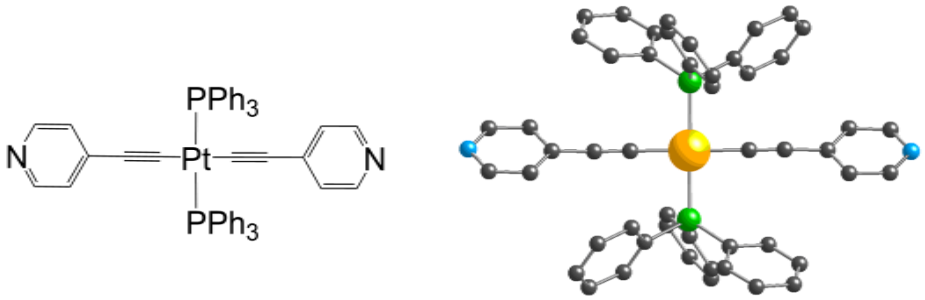


Figure 3 : Structure cristalline de 35. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

Le Pt(II) adopte une géométrie plan carré. Sa sphère de coordination comporte deux alcynes et deux phosphines, en configuration *trans*. Les angles P-Pt-C sont de 89.22(9) et 90.78(9)° et les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont de 180.0°. La distance Pt-P est de 2.3151(8) Å et la distance Pt-C est de 1.998(4) Å. Les angles des liaisons Pt-C≡C et C≡C-C sont respectivement de 178.5(3) et 177.9(4)°.

Par évaporation lente d'une solution de **36** dans un mélange CD_2Cl_2/MeOH, des monocristaux ont été obtenus. **36** cristallise dans un système triclinique P-*1* avec deux molécules de méthanol (figure 4).

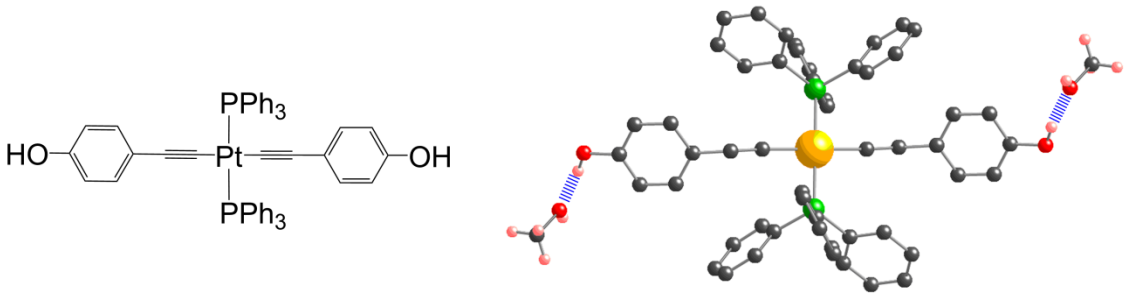


Figure 4 : Structure cristalline de 36. La liaison H entre les alcools est représentée en bleu hachuré. Les hydrogènes (excepté ceux des alcools et du MeOH) ont été omis par souci de clarté.

Tout comme dans le cas du complexe **35**, le Pt(II) adopte une géométrie plan carré. Sa sphère de coordination comporte deux alcynes et deux phosphines, en configuration *trans*. Les angles P-Pt-C sont de 86.85(5) et 93.15(5)° et les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont de 180.0°. La distance Pt-P est de 2.3114(6) Å et la distance Pt-C est de 2.0144(17) Å. Les angles des liaisons Pt-C≡C et C≡C-C sont respectivement de 173.19(15) et 170.57(19)°. Chaque phénol est lié par une liaison hydrogène à une molécule de méthanol, avec $d_{O\text{-}O}$ = 2.68 Å.

B. Voies de synthèses avortées

L'introduction de deux alcynes sur un complexe de Pt(II) portant deux phosphines peut se faire de nombreuses manières : réactif de Grignard, alcynure de lithium, alcynure de sodium, alcynure de mercure(II), alcynure d'étain(IV), alcynure de Cu(I) ou alcynure généré par une base (NH_3, NaOH).[2c] De nombreux modes opératoires sont décrits dans la littérature pour la synthèse de complexes de Pt(II) portant deux phosphines similaires et deux alcynes différents. Ils ont été testés sur le complexe modèle **32**.

Les premiers essais ont consisté à tester la réaction de l'éthynylpyridine **1** avec le complexe **32** en jouant sur les équivalents d'alcyne.[3] Dans un mélange toluène/Et_2NH 4/1, en présence d'une quantité catalytique de CuI, cette réaction a été tentée de différentes manières (schéma 3 – A) :

- avec 0.5 équivalent d'alcyne : la réaction donne un mélange de mono-alcyne et de bis-alcyne, ainsi que plusieurs sous-produits minoritaires non identifiés.
- avec 0.7 équivalent d'alcyne : le résultat observé est similaire.
- avec 1.1 équivalent d'alcyne : le produit bis-alcyne est obtenu. Ce résultat avait déjà été évoqué dans la littérature.[4] Ces expériences indiquent que le produit mono-alcyne est un intermédiaire très réactif dans ces conditions. Sa formation

majoritaire dans ces conditions n'est pas viable, quel que soit le nombre d'équivalents d'alcyne utilisé. En effet, le Cl^- porté par l'intermédiaire mono-alcyne est plus réactif que ceux portés par le produit de départ.

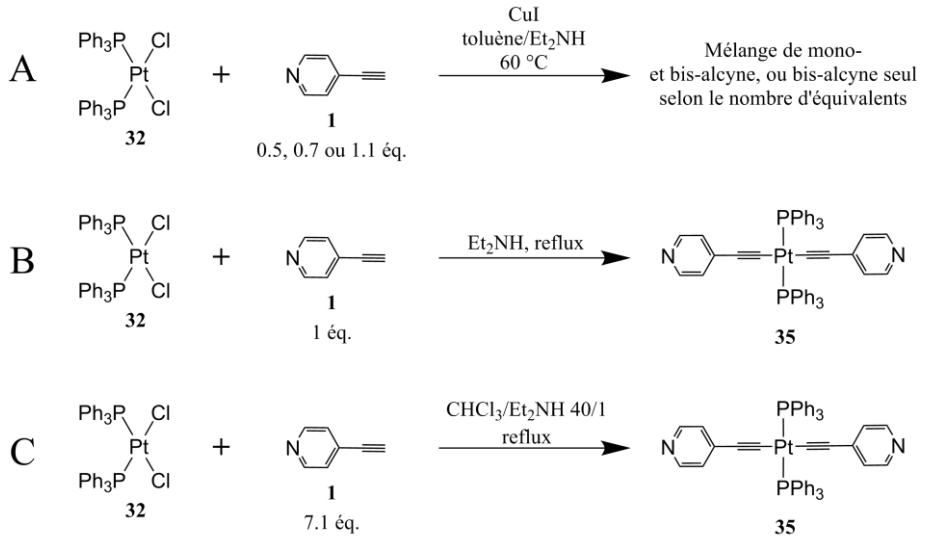


Schéma 3 : Résumé des tentatives avortées.

Dans un deuxième temps, des essais ont été effectués sans CuI catalytique, en présence d'un seul équivalent de l'alcyne, et dans Et_2NH seul, à reflux (schéma 3 – B).[5] Cette méthode donna encore une fois le composé bis-alcyne.

Une autre méthode consiste à faire réagir le complexe **32** avec un excès d'éthynylpyridine **1** (7.1 éq.) dans un mélange $CHCl_3/Et_2NH$ 40/1 à reflux (schéma 3 – C).[6] Le composé bis-alcyne est obtenu.

Un mode opératoire décrit pour l'obtention de complexes symétriques de Pt(II) a été testé. Il s'agit d'utiliser, bien sûr, un seul équivalent de l'éthynylpyridine **1** au lieu des 2 équivalents utilisés par Stang *et al.* (schéma 4 – A).[7] Cette synthèse consiste à générer à -78 °C dans le THF l'alcynure *in situ* par action de *n*BuLi sur **1**, puis à ajouter 1 équivalent du complexe $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ **32** et revenir à la température ambiante. On observe :

- après une journée de réaction, un mélange de plusieurs produits minoritaires et non-identifiés ainsi que les produits bis-chloro, mono- et bis-alcyne (observation par RMN ^{31}P). Ces 3 derniers produits sont présents dans des proportions respectives d'environ 35 %, 50 % et 15 %.
- après deux jours, le produit de départ bis-chloro a disparu (RMN ^{31}P). Les deux produits restants, mono- et bis-alcyne, sont alors présents dans des proportions respectives d'environ 40 et 60 %.

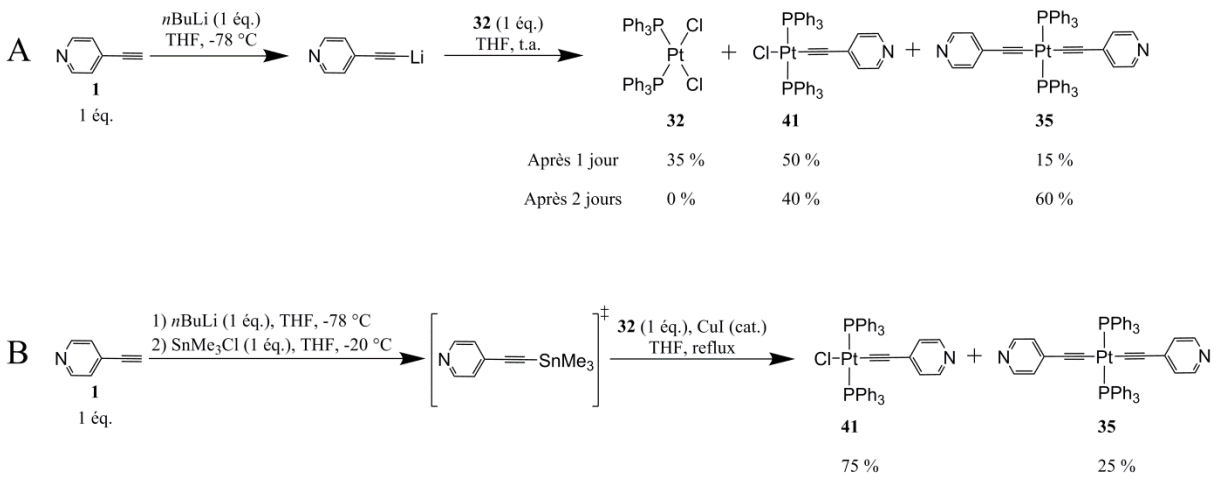


Schéma 4: Introduction d'alcynes sous leur forme lithiée ou stannylée.

Une autre méthode, utilisée par Ziessel *et al.*, consiste à former le stannane de l'alcyne *in situ*, puis à le trans-métaller par le Pt(II) (schéma 4 – B).[8] L'éthynylpyridine **1** est déprotonée par 1 équivalent de *n*BuLi dans le THF à -78 °C, puis le triméthylchlorostannane $SnMe_3Cl$ est ajouté, formant ainsi le stannane de l'alcyne. Enfin, un équivalent de Pt(II) **32** est ajouté, ainsi qu'une quantité catalytique de CuI, et après une nuit à reflux, les proportions observées en RMN ^{31}P sont de 75 % pour le mono-alcyne et 25 % pour le bis-alcyne.

Ces deux derniers essais, utilisant *n*BuLi, sont prometteurs. Par manque de temps, ils n'ont pu être complètement explorés, mais méritent que l'on s'y attarde, en particulier en les testant sur les métallamacrocycles **49** (anse éther) et **53** (anse amide).

C. Méthode des alcynes mixtes

Afin d'obtenir un complexe de Pt(II) dissymétrique, il est imaginable de l'obtenir en faisant réagir simplement les deux alcynes dans des proportions équivalentes avec le complexe de Pt(II) bis-chloro, dans des conditions réactionnelles classiques (THF/NEt_3, CuI, 55 °C). Si la cinétique de réaction des deux alcynes est similaire et le rendement global quantitatif, le complexe hétéroleptique devrait être obtenu avec un rendement de 50 % et chacun des deux complexes homoleptiques avec un rendement de 25 %.

Dans les faits, en utilisant l'éthynylpyridine **1** et l'éthynylphénol-TBDMS **9** (1.5 équivalent de chaque), on obtient bien, après déprotection du groupement silylé par le TBAF, le produit hétéroleptique désiré **38**, avec un rendement de 39 % sur les 2 étapes (schéma 5).

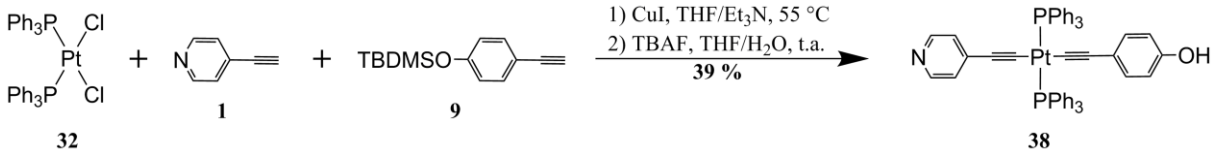


Schéma 5 : Synthèse du complexe modèle 38 par la méthode des alcynes mixtes.

Des monocristaux de **38** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de CH_2Cl_2 contenant le produit (figure 5). Il cristallise dans un système monoclinique $P2_1/n$ avec deux molécules de CH_2Cl_2.

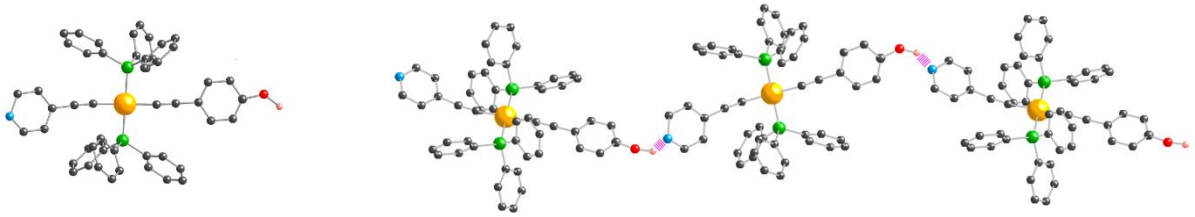


Figure 5 : Structure cristalline de 38 (à gauche), et organisation en réseau 1-D par liaisons H (à droite). La liaison H entre phénol et pyridine est représentée en rose hachuré. Les hydrogènes (excepté ceux des phénols) et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

L'atome de Pt(II) adopte une géométrie plan carré et ses substituants (phosphines et alcynes) sont en configuration *trans*. Les angles autour du Pt(II) P-Pt-C sont compris entre 86.6 et 93.4° et les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont respectivement de 177.50(5) et 178.6(2)°. Les distances Pt-C sont de 1.99-2.00 Å et les distances Pt-P sont de 2.29-2.30 Å. Les angles des triples liaisons sont de 174.1-175.6° pour Pt-C≡C et 179.2-173.3° pour C≡C-C.

Du fait de la présence de la pyridine (accepteur de liaison H) et du phénol (donneur de liaison H), cette molécule s'organise à l'état solide en fils monodimensionnels (figure 5, droite). La distance N-O est de 2.5-2.7 Å. Un fil seul est obligatoirement directionnel, mais du fait de l'empilement aléatoire des fils, on observe les azotes, les oxygènes et les carbones liés à l'oxygène désordonnés sur 2 positions, avec une probabilité de présence de 50 % sur chacune d'entre elles.

D. Par mono-méthylation du Pt(II)

Des complexes dissymétriques de Pt(II) portant deux phosphines ainsi qu'un chlore et un méthyl en configuration *trans* sont décrits dans la littérature. De cette manière, il est aussi possible de substituer un chlore par un alcyne, puis de remplacer le méthyl par un chlore, afin d'obtenir le complexe dissymétrique désiré (schéma 6).

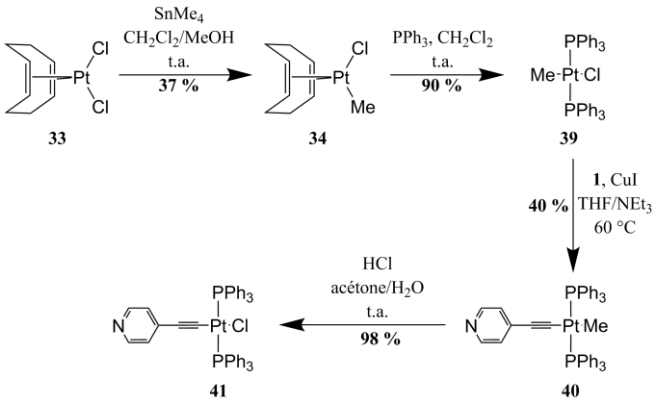


Schéma 6: Synthèse des complexes dissymétriques par mono-méthylation d'un complexe de Pt(II).

Le composé **33** est obtenu quantitativement par réaction entre K_2PtCl_4 et le cyclooctadiène (COD) en excès dans un mélange d'eau et d'acide acétique porté à reflux.[9] Il est ensuite monométhylé par action du tétraméthylstannane dans un mélange CH_2Cl_2/MeOH, avec un rendement de 37 %.[10] La substitution du ligand COD labile par deux phosphines PPh_3 se fait dans le dichlorométhane avec un rendement de 90 % pour donner le complexe *trans* **39**.[11] Ensuite, la substitution sélective du chlorure par l'éthynylpyridine se fait dans des conditions classiques, avec un rendement de 40 %. Ce rendement, faible pour cette réaction, peut s'expliquer par la réactivité du méthyle vis-à-vis d'un acide : le départ de méthane rend cette réaction irréversible. On peut supposer que l'acide en question est ici $HNEt_3^+$. Malgré cela, après substitution du méthyle de **40** par un chlorure par action de HCl dans un mélange acétone/H_2O, le composé désiré **41** est obtenu avec un rendement quasi-quantitatif. Le chlorure devrait permettre l'introduction d'un second alcyne.

Des monocristaux de l'intermédiaire **40** ont pu être obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution du produit dans $CHCl_3$. **40** cristallise dans un système monoclinique $P2_1/c$ avec trois molécules d'eau (figure 6).

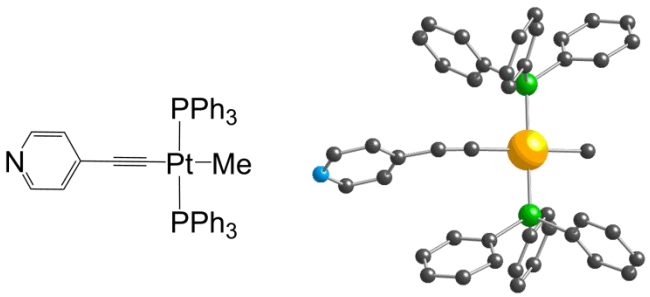


Figure 6 : Structure cristalline de 40. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

Le Pt(II) adopte une géométrie plan carré. Sa sphère de coordination comporte un alcyne, un méthyle et deux phosphines en configuration *trans*. Les angles P-Pt-C(alcyne) sont de 87.7(3) et 92.1(3)°, les angles P-Pt-C(Me) sont de 92.7(3) et 87.5(3)° et les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont respectivement de 179.22(9) et 179.4(5)°. Les distances Pt-P sont de 2.291(2) et 2.297(2) Å, la distance Pt-C(alcyne) est de 1.995(11) Å et la distance Pt-C(Me) est de 2.111(13) Å. Les angles des liaisons Pt-C≡C et C≡C-C sont respectivement de 174.8(13) et 167.2(16)°.

III. Application des méthodes de désymétrisation aux tourniquets

Comme présenté ci-dessus, plusieurs voies de synthèse sont envisageables pour l'obtention de tourniquets dissymétriques. Les méthodes explorées employant les formes lithiée ou stannylée de l'éthynylpyridine n'ont pas encore pu être testées. Cependant, la méthode des alcynes mixtes (paragraphe II-C) et le passage par la forme monométhylée du Pt(II) (paragraphe II-D) ont pu être tentés.

A. Synthèse

1. Par la méthode des alcynes mixtes

Utilisant les conditions réactionnelles développées pour l'obtention de **38**, les alcynes **1** et **9** sont introduits en proportions équimolaires avec le composé **49** dans un mélange THF/NEt_3 en présence d'une quantité catalytique de CuI (schéma 7). Malheureusement, la séparation des 3 isomères possibles (bis-pyridine, bis-phénol-TBDMS et hétéroleptique) s'est avérée plus difficile que dans le cas du complexe modèle. Après plusieurs essais de séparation, les groupements TBDMS de ce mélange ont été déprotégés par le TBAF dans le THF, ce départ étant vérifié par RMN ^{1}H. Après déprotection, la séparation, quoique fastidieuse, fut possible. En effet, sur PLC (chromatographie sur plaques préparatives), la migration d'une seule bande large est observée. En ne collectant que la partie la moins polaire (encore sous forme de mélange), et en répétant ce processus plusieurs fois, il est possible d'obtenir le composé **62** pur, avec un rendement de 3,5 % sur les 2 étapes, ce qui donne un rendement global de 0,6 % pour la synthèse à partir du tétraéthylène glycol.

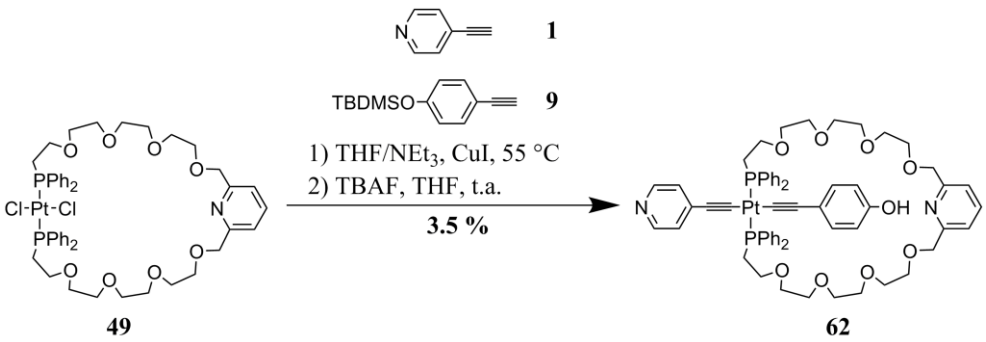


Schéma 7: Méthode des alcynes mixtes appliquée aux tourniquets.

Ce faible rendement s'explique par les difficultés de séparation des 3 isomères. En effet, la masse de mélange brut obtenue et l'intégration des pics RMN ^{31}P du mélange permet d'affirmer que ces réactions se déroulent de manière similaire à celle du complexe modèle.

2. Par la méthode de mono-méthylation du Pt(II)

En condensant l'anse diphénylphosphine **26** avec le CODPtMeCl **34** dans des conditions de haute dilution, le métallamacrocycle **60** peut être obtenu avec un rendement de 92 %. Puis, la substitution du chlorure par l'éthynylpyridine **1** se fait dans les conditions classiques : un mélange est cependant obtenu (82 % du composé désiré **61**, plus 4 % du composé bis-pyridine **50**) qui n'a pas pu être séparé à ce stade. Le méthyle de **61** est ensuite aisément substitué par un chlorure, puis ce chlorure substitué par l'alcyne portant le phénol protégé **9**. Lors de ces deux étapes, les produits n'ont pu être complètement purifiés. L'emploi de CuI pour le second couplage fut une erreur : en effet, il peut mener à des réactions de transmétallation entre alcynes, et un retour au mélange statistique (2 complexes homoleptiques et le complexe hétéroleptique désiré).[4, 12] Enfin, le groupement protecteur TBDMS est enlevé par action du TBAF dans le THF. Après colonne et PLC, le produit **62** est enfin obtenu, avec un rendement de 6 % sur les trois dernières étapes, ce qui donne un rendement global de 1,3 % sur la synthèse à partir du tétraéthylène glycol.

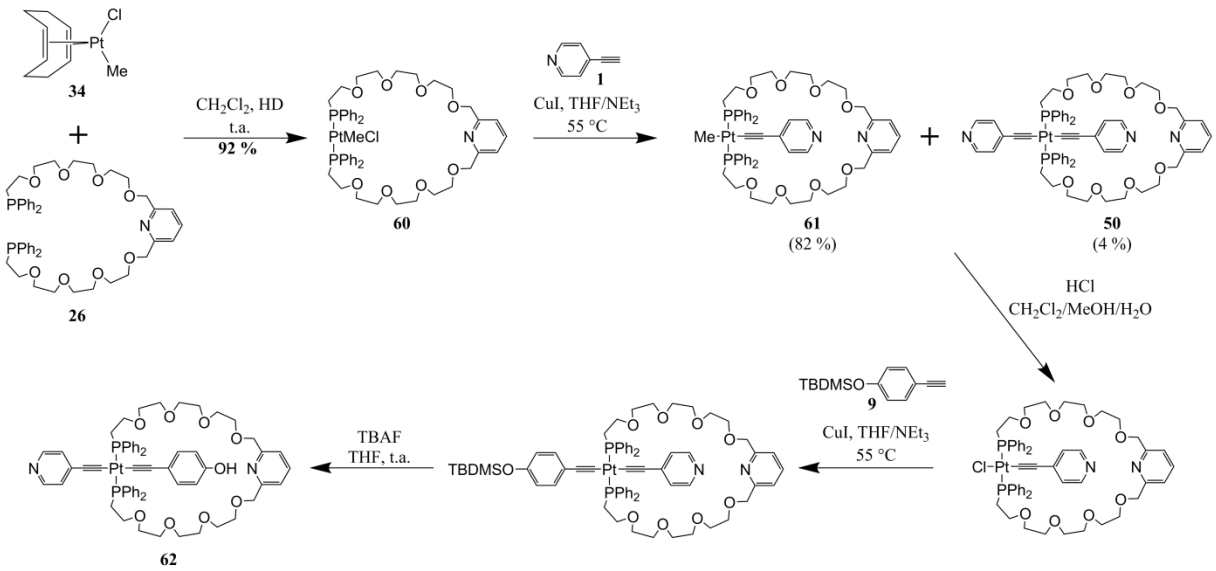


Schéma 8: Méthode de mono-méthylation du Pt(II) appliquée aux tourniquets.

B. Etude RMN

Le composé **62** a été étudié par RMN 1-D et 2-D (figure 7). Les déplacements chimiques des hydrogènes de l'anse apparaissent de manière similaire à celle observée dans le chapitre I pour le composé symétrique. Les pics correspondant à la chaine glycol (H*e*-*l*) ont des déplacements chimiques compris entre 3.16 et 3.81 ppm, et H*d* apparait sous forme de singulet à 4.64 ppm. Les hydrogènes aromatiques H*a* et H*b* de la pyridine de l'anse se trouvent respectivement à 7.75 et 7.37 ppm. Ces deux positions sont les mêmes que celles observées dans le cas du composé bis-phénol (δ = 7.76 (H*a*) et 7.35 (H*b*) ppm). En comparaison, pour le composé bis-pyridine les déplacements chimiques des hydrogènes H*a* et H*b* apparaissent respectivement à 7.64 et 7.32 ppm. Ce simple résultat de RMN 1-D laisse à penser que le phénol de **62** est proche de la pyridine de l'anse. Les hydrogènes des phényles portés par le phosphore se retrouvent à leurs positions usuelles.

Les atomes d'hydrogène du rotor – H*t*-*u* pour le phénol et H*T*-*U* pour la pyridine – ont des déplacements chimiques respectifs de 6.95, 6.62, 6.23 et 8.09 ppm. Les signaux du phénol subissent un déplacement vers les champs faibles comparés aux signaux du produit bis-phénol (à 6.51 (H*u*) et 6.60 (H*t*) ppm), qui présentait un équilibre entre les deux positions phénoliques du fait de la rotation du système. Les signaux de la pyridine du rotor de **62** ont des déplacements proches de ceux observés pour la pyridine située à l'extérieur de la cavité pour le système bis-pyridine complexé à l'argent et à basse température (à 6.25 et 7.90 ppm), ou aux déplacements observés pour le complexe modèle portant un phénol et une pyridine **38** (à 6.05 et 7.97 ppm). Cela semble également indiquer le positionnement de la pyridine à

l'extérieur de la cavité dans le système hétéroleptique **62**. Enfin, les déplacements de H*a* et H*b* de la pyridine de l'anse correspondent à ceux observés pour le composé bis-phénol à respectivement 7.76 et 7.35 ppm.

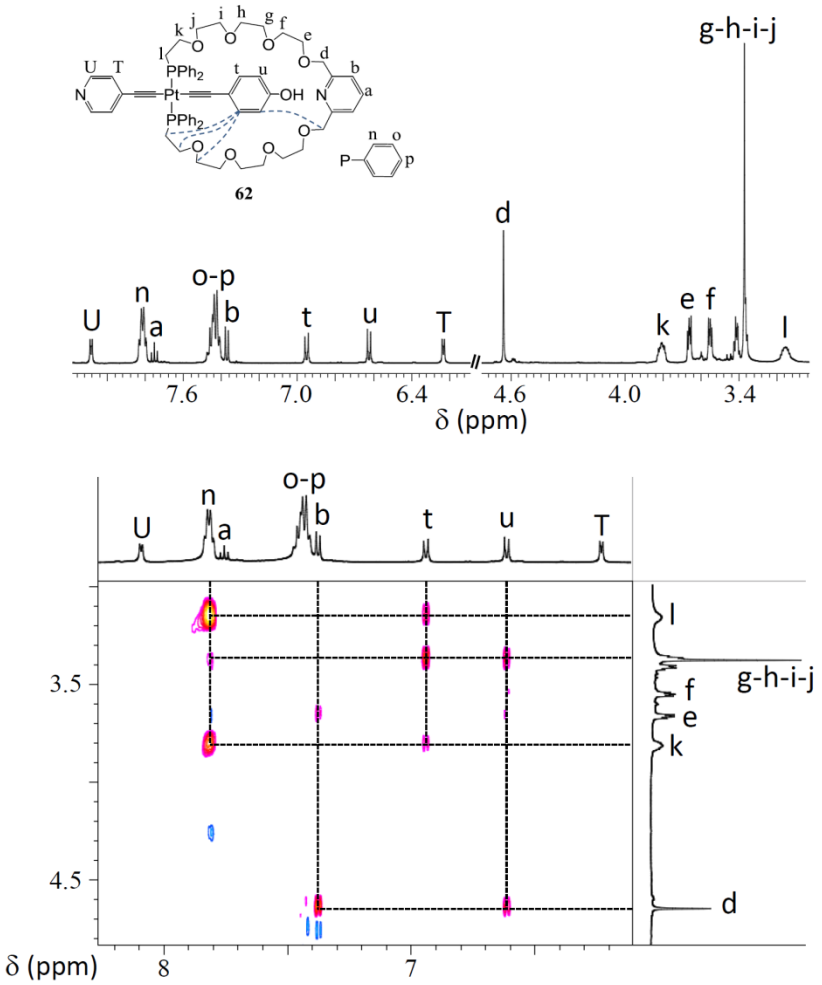


Figure 7 : Portions des spectres RMN ^{1}H et ^{1}H-^{1}H ROESY (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) de 62.

La RMN ROESY ^{1}H-^{1}H (figure 7 – bas) confirme les hypothèses faites par le biais de la RMN 1-D. En effet, dans la zone du spectre montrant les corrélations entre partie aromatique du spectre et chaine glycol du stator, on observe – en plus des corrélations attendues entre hydrogènes proches du fait de leur connectivité chimique H*n*/*j*-*k*-*l* et H*b*/*d*-*e* – uniquement des corrélations entre hydrogènes du phénol et chaine tétraéthylèneglycol (H*t*/*j*-*k*-*l* et H*u*/*d*-*OCH*$_2$). Cela implique la présence préférentielle du phénol au sein de la cavité. En comparaison, les hydrogènes H*T*-*U* de la pyridine ne montrent aucune corrélation spatiale avec les hydrogènes du stator. La liaison H est donc largement suffisante pour discriminer les deux sites.

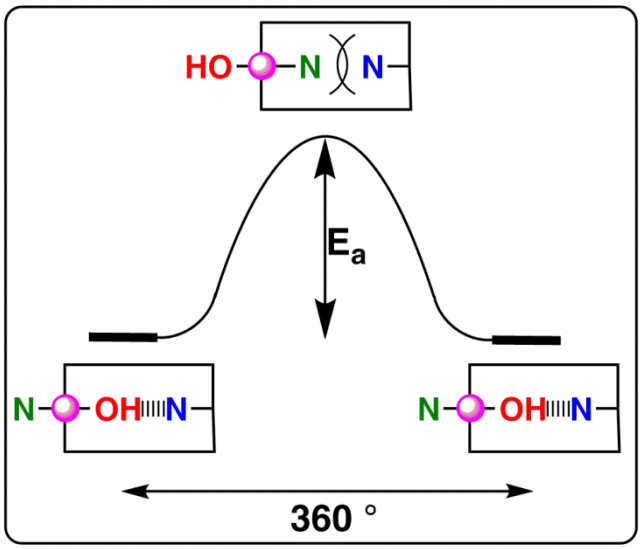


Figure 8 : Profil énergétique supposé d'une rotation de 360° du tourniquet dissymétrique.

Le système bis-phénol (chapitre I) a cependant montré qu'il était en équilibre entre les deux stations du rotor, impliquant donc un dynamisme du système du fait de la faiblesse de la liaison H entre rotor et stator. Dans le cas du tourniquet hétéroleptique **62**, cela laisse à penser que le tourniquet n'est pas constamment bloqué sur la position phénolique du rotor, mais plutôt que la position préférentielle de résidence est située sur la station phénolique. En effet, en partant du postulat que l'énergie d'activation pour passer d'une station à l'autre est sensiblement le même que celui du tourniquet bis-phénol, les positions favorables énergétiquement pour une rotation de 360° autour de la liaison P-Pt-P sont celles où il y a liaison entre phénol et pyridine (figure 8). Lorsque les deux pyridines se font face, il est probable que leurs doublets libres se repoussent, défavorisant ainsi cette position.

C. Passage d'une station à l'autre avec l'Ag(I)

Dans le chapitre I, il a été montré que le cation Ag^+ pouvait parfaitement jouer le rôle d'effecteur et bloquer le système par création d'un complexe métallique entre pyridine de l'anse et du rotor. La liaison H possède en général une énergie allant de 10 à 50 kJ/mol. Spencer *et al.* donnent des enthalpies de formation pour un complexe phénol-pyridine de -32.6 kJ/mol dans le cyclohexane, -28.4 kJ/mol dans CCl_4 (Zeegers *et al.* rapportent une valeur de -25.9 kJ/mol) et -25.1 kJ/mol dans le benzène.[13] Pour rappel, Peard *et al.* lors de leur étude de la formation du complexe pyridine-Ag^+-pyridine dans l'acétonitrile trouvent une constante d'équilibre de 28000 pour la formation de ce complexe, ce qui correspond à une enthalpie libre de formation d'environ -25 kJ/mol.[14] Les deux valeurs sont du même ordre de

grandeur. Dans le premier cas, des solvants peu polaires sont utilisés, ce qui augmente évidemment la stabilité du complexe formé par liaison H, tandis que dans le second cas, l'acétonitrile peut jouer le rôle de ligand compétiteur pour la coordination de Ag(I). En conséquence, l'ajout d'Ag(I) sur le composé hétéroleptique **62** devrait permettre le passage de la station phénol à la station pyridine du rotor (figure 9) si le mélange de solvant utilisé est à la fois peu coordinant pour Ag(I), et suffisamment polaire pour diminuer la force de la liaison H. C'est pourquoi nos premiers essais ont été faits dans un mélange CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1.

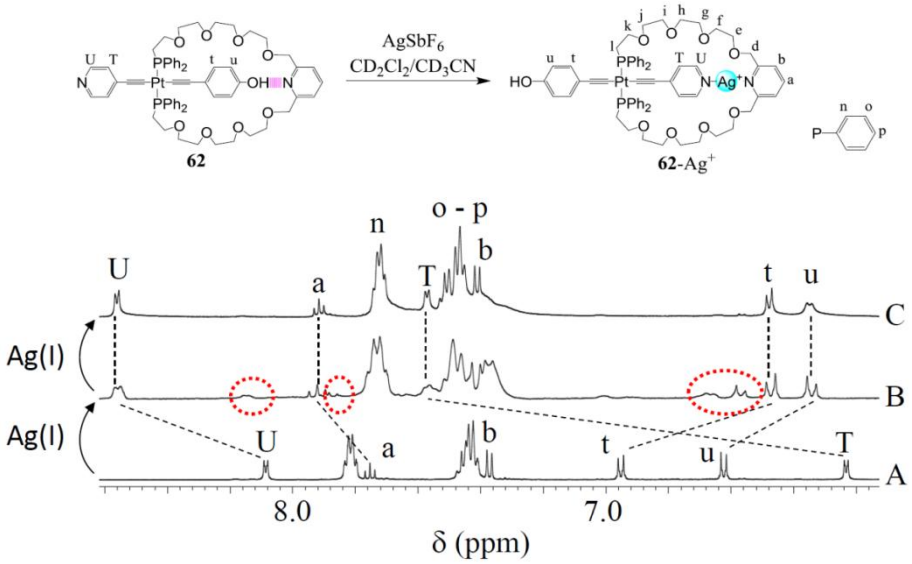


Figure 9 : Passage d'un état fermé à un autre par ajout d'Ag^+, suivi en RMN ^1H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz (A) et CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1, 298 K, 300 MHz (B et C)).

Après ajout d'un équivalent d'$AgSbF_6$ dans un tube RMN contenant le tourniquet **62** dans CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1, des acquisitions de spectres de RMN ^1H ont été faites 5 minutes, 1 heure et 1 jour après l'ajout. Les spectres après 1 heure et 1 jour sont similaires, et représentés sur la figure 9 – B. On y voit la disparition des pics correspondant au produit de départ **62**, et l'apparition de nouveaux signaux. Cependant, ceux-ci sont trop nombreux pour étayer l'hypothèse de la présence d'une seule et unique espèce en solution. Afin de déplacer l'équilibre, un nouvel équivalent d'Ag(I) est ajouté dans le tube, et des acquisitions RMN sont faites 1 heure et 14 heures après ajout (figure 9 – C). Les signaux correspondant aux supposées « impuretés » (entourées en rouge, figure 9 – B) ont alors nettement diminué, mais restent encore visibles. Ils correspondent sans doute à un intermédiaire dans le phénomène de passage d'un état fermé à l'autre, probablement dû à la coordination de l'argent entre phénol du rotor et pyridine de l'anse.

En RMN monodimensionnelle, on constate tout d'abord que les signaux de H*a* sont significativement déplacés vers les champs faibles : la nouvelle position de H*a* à δ = 7.91 ppm correspond à celle du composé bis-pyridine auquel on avait ajouté un équivalent d'Ag^+, où le déplacement observé était δ (H*a*) = 7.96 ppm.

Les hydrogènes H*t* et H*u* du phénol sont déplacés vers les champs forts (Δδ = -0.14 et -0.47 ppm), tandis que les hydrogènes H*T* et H*U* de la pyridine du rotor sont déplacés vers les champs faibles (Δδ = 1.34 et 0.47 ppm). Ce comportement avait déjà été observé lors de la coordination de l'Ag^+ au composé bis-pyridine. Tous ces déplacements sous l'action de l'argent nous montrent donc, à la lumière des informations apportées par les deux complexes symétriques bis-phénol et bis-pyridine, que l'Ag(I) est sans doute situé entre la pyridine du rotor et la pyridine de l'anse.

Afin de confirmer cette hypothèse, la nouvelle espèce formée a été soumise à des expériences de RMN bidimensionnelles ROESY (figure 10). On observe bien les corrélations entre les hydrogènes proches car liés chimiquement H*b*/*d* et H*n*/*OCH₂*. Les corrélations observées entre les aromatiques du rotor et la chaine glycol du stator sont nettes : les hydrogènes H*t* et H*u* du phénol ne montrent plus de corrélation spatiale avec le stator après ajout d'Ag^+, tandis que les hydrogènes H*T* et H*U* de la pyridine du rotor corrèlent à présent avec certains hydrogènes du stator. Cela confirme l'assertion faite au paragraphe précédent : à présent la position de résidence préférentielle est sur la station pyridine du rotor.

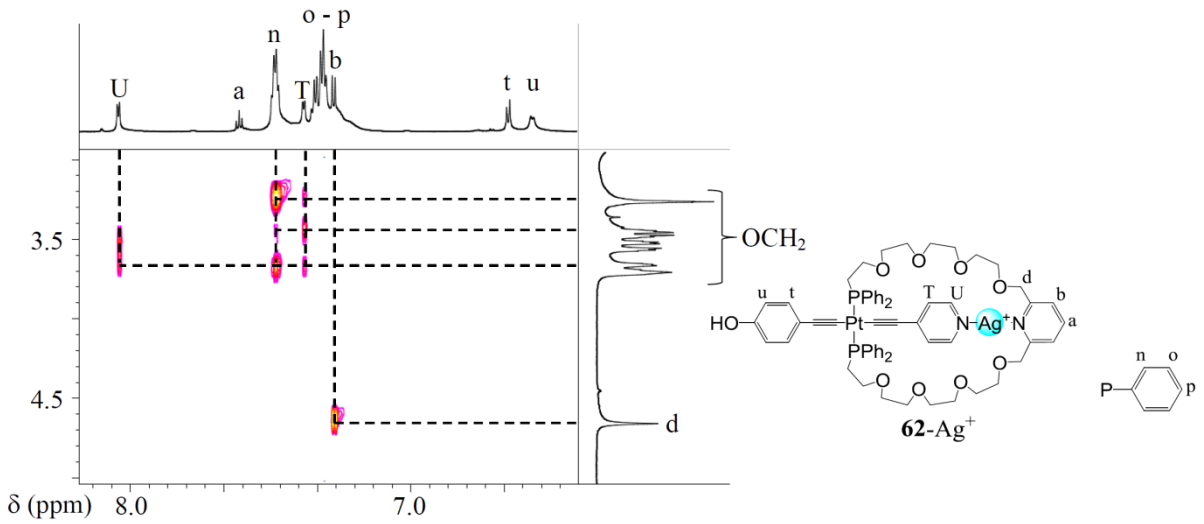


Figure 10 : Portion du spectre ^{1}H-^{1}H ROESY de 62-Ag^+ montrant la zone des corrélations entre aromatiques et chaine glycol (CD_2Cl_2/CD_3CN 9/1, 298 K, 500 MHz).

A la lumière de ces informations, plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer les observations effectuées. En effet, il est possible de dessiner toute une variété d'espèces correspondant à l'ajout de cation Ag(I) sur le tourniquet **62** (figure 11). Le fait que l'intermédiaire (entouré en rouge, figure 9 – B) et le produit final montrent tous deux apparemment 4 doublets pour les hydrogènes des deux stations du rotor implique une certaine symétrie du système, qui écarte les hypothèses ⓑ et ⓗ (figure 11). Ensuite, que ce soit pour l'intermédiaire non-identifié ou le produit final, on constate que les pics des pyridines du rotor sont déplacées vers les champs faibles : ce comportement est caractéristique d'une coordination de l'Ag(I) sur ces pyridines, et écarte l'hypothèse ⓔ. De plus, les liaisons phénol-Ag(I) semblent rares dans la littérature (875 produits reportés dans Scifinder, 139 structures RX dans la CCDC) en comparaison des liaisons pyridines-Ag(I) (11061 produits reportés dans Scifinder, 3155 structures RX dans la CCDC). L'Ag(I) est considéré comme un acide « mou » et préfère la coordination de l'azote à celle de l'oxygène.[15] Ces considérations permettent raisonnablement d'écarter les produits ⓕ et ⓖ. Enfin, il faut noter que les produits ⓒ et ⓓ sont équivalents : ils correspondent à un équilibre secondaire entre deux tourniquets liés ou non par liaison H. Cet équilibre intermoléculaire doit dépendre de la concentration. Plus cette dernière augmentera, plus cette liaison doit être favorisée.

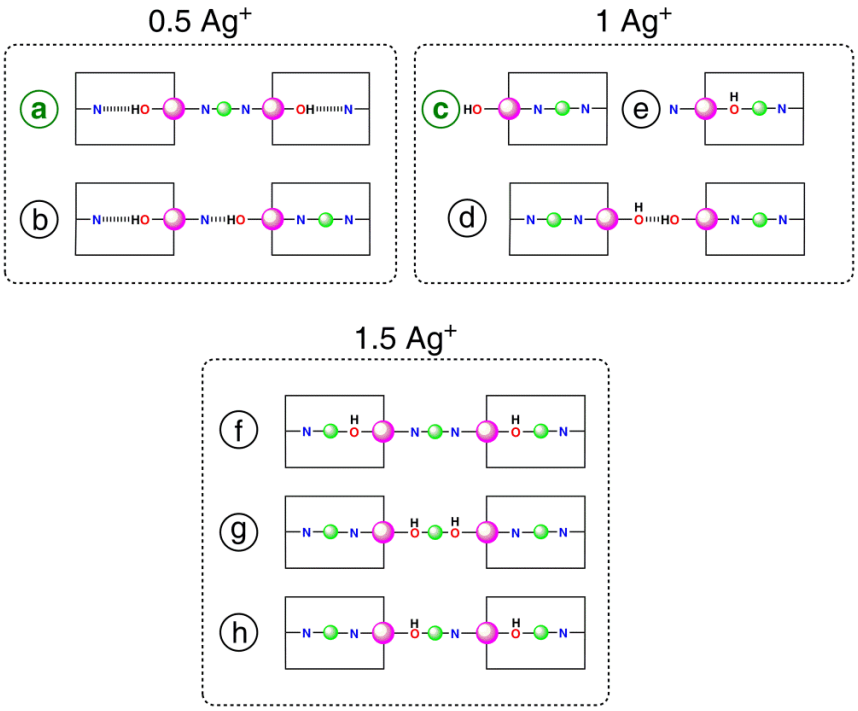


Figure 11 : Hypothèses envisageables pour les produits observés, représentées schématiquement et classées selon le rapport stœchiométrique entre cation Ag(I) et tourniquets.

En résumé, on peut supposer que lorsqu'un seul équivalent d'Ag^+ est ajouté, les espèces ⓐ et ⓒ se forment. L'ajout d'un équivalent d'Ag^+ supplémentaire favorise la formation de l'espèce pouvant capter le plus grand nombre d'équivalents d'Ag^+, c'est-à-dire ⓒ. Tout ceci reste cependant du domaine de la déduction sur la base de données incomplètes. Pour confirmer ces hypothèses, il faudrait, par exemple, acquérir les spectres de masse de **62** en présence de différents équivalents d'Ag^+.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la liaison entre un cation Ag^+ et une pyridine de l'anse et une du rotor reste labile : un échange chimique était observé entre les deux stations. En supposant que l'énergie d'activation pour la rotation reste du même ordre de grandeur dans le cas du tourniquet dissymétrique, il est probable que le système **62**-Ag^+ reste dynamique. Sur le profil énergétique d'une rotation de 360° autour de l'axe P-Pt-P, la position la plus stable thermodynamiquement est celle pour laquelle l'Ag(I) est complexé par les deux pyridines (figure 12). Une autre position concevable mais défavorisée serait la coordination de l'Ag(I) entre phénol du rotor et pyridine de l'anse. Bien sûr, d'autres possibilités, impliquant par exemple des molécules de solvant complétant la sphère de coordination de l'Ag^+, sont envisageables. Des simulations sur ordinateur seraient ici utiles afin de déterminer le vrai profil énergétique de ce processus de rotation.

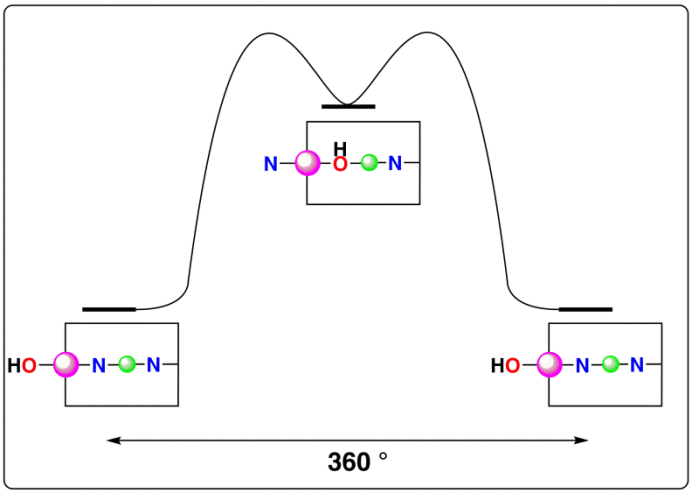


Figure 12 : Profil énergétique supposé d'une rotation de 360° autour de l'axe P-Pt-P dans 62-Ag^+.

Le retour à la position initiale fermée par liaison H entre phénol du rotor et pyridine de l'anse par ajout de bromure de tétraéthylammonium a été tenté mais n'a pas été concluant, pour une raison que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer. Il faudrait bien sûr pouvoir réitérer cette expérience, qui n'a été effectuée qu'une fois.

De la même manière qu'au chapitre I, nous avons tenté de passer d'une station à l'autre en utilisant la protonation comme effecteur. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre I, avec cet effecteur, le système est plus dynamique qu'avec Ag^+. En effet, son utilisation ne permet pas le blocage du tourniquet bis-pyridine **50** même à basse température et il est possible qu'il y ait échange de protons entre les différentes pyridines. Ainsi, pour le composé **62** en présence d'acide plusieurs espèces étaient présentes et ceci quel que soit le nombre d'équivalents de MsOH ajoutés. L'observation de ces espèces peut être le résultat des équilibres dus à l'existence de différentes espèces protonées possible pour ce système.

IV. Conclusions

Au cours de ce chapitre, la synthèse d'un tourniquet dissymétrique au Pt(II) a été présentée. Cependant, deux voies prometteuses requérant la formation d'un alcyne activé soit sous sa forme lithiée, soit sous sa forme stannylée, n'ont pas encore été testées sur les composés macrocycliques, et nos futurs efforts iront évidemment dans cette direction. Deux autres voies, la méthode des alcynes mixtes et la méthode consistant à mono-méthyler le Pt(II), ont été testées avec succès, même si les rendements restent modestes.

Au cours du premier chapitre de cette thèse, les deux composés bis-phénol et bis-pyridine ont montré leur comportement dynamique. Dans le cas du tourniquet hétéroleptique **62**, on observe un « blocage » sur la position phénolique, et un « blocage » sur la position pyridine du rotor par ajout d'Ag^+. Ce que l'on appelle ici blocage correspond en fait à un temps de résidence dans la cavité plus important de l'un des sites par rapport au reste des positions possibles pour une rotation autour de l'axe P-Pt-P.

[1] R. Pryadun, D. Sukumaran, R. Bogadi, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12414-12420.

[2] a) I. Collamati, A. Furlani, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *17*, 457-461; b) G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, **1980**, *9*, 185-215; c) R. J. Cross, M. F. Davidson, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *97*, L35-L36; d) L. Rigamonti, C. Manassero, M. Rusconi, M. Manassero, A. Pasini, *Dalton Trans.*, **2009**, 1206-1213.

[3] a) C. Desroches, C. Lopes, V. Kessler, S. Parola, *Dalton Trans.*, **2003**, 2085-2092; b) C. J. Adams, L. E. Bowen, *Dalton Trans.*, **2005**, 2239-2240.

[4] R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1987-1992.

[5] J. M. Keller, K. S. Schanze, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4210-4216.

[6] R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalboni, M. Falconieri, M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *627*, 13-22.

[7] J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2524-2533.

[8] M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3366-3381.

[9] M. van Holst, D. Le Pevelen, J. Aldrich-Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 4608-4615.

[10] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. Van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1937-1948.

[11] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *59*, 411-428.

[12] K. Osakada, R. Sakata, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1265-1266.

[13] a) J. N. Spencer, J. C. Andrefsky, A. Grushow, J. Naghdi, L. M. Patti, J. F. Trader, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 1673-1674; b) M. Rospenk, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 8428-8434.

[14] W. J. Peard, R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1593-1596.

[15] a) S. Ghammamy, H. Sahebalzamani, N. Khaligh, R. Rahimi, *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct. Rep. Online*, **2010**, *66*, m294; b) R. Joseph, B. Ramanujam, A. Acharya, C. P. Rao, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8181-8190; c) M. Lamshöft, C. Stolle, J. Storp, B. Ivanova, M. Spiteller, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *382*, 96-104; d) Y. Li, X. Dong, Y. Gou, Z. Jiang, H.-L. Zhu, *J. Coord. Chem.*, **2011**, *64*, 1663-1672; e) J. F. Lu, H. G. Ge, S. T. Min, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2011**, *37*, 36-39; f) G.-G. Luo, D.-X. Li, D.-L. Wu, L. Liu, Q.-H. Zhao, C. Peng, Z.-J. Xiao, J.-C. Dai, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *17*, 108-112; g) H.-S. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct. Rep. Online*, **2010**, *66*, m754.

Chapitre IV : Tourniquets à charnière organique

I. Introduction

A. Genèse du projet

Afin de simplifier encore la synthèse de tourniquets, avec Patrick Larpent, nous avons développé une synthèse de tourniquets à charnière organique permettant d'obtenir des quantités appréciables de produits. En effet, il est souhaitable, pour un projet tel que celui-ci, de mettre au point une stratégie synthétique viable et de disposer de quantités suffisantes de produits afin de mener l'étude des propriétés dynamiques du système.

Le travail de thèse de P. Larpent porte sur des dérivés d'anhydride pyroméllitique et d'hydroquinone fonctionnalisés avec des groupements coordinants de type pyridine ou acide carboxylique et des groupes chiraux, dans le but de synthétiser des réseaux de coordination métallo-organiques (ou MOFs) chiraux et poreux, pouvant en particulier servir à la séparation énantiomérique.

Nous avons eu un soir l'idée d'utiliser les composés utilisés dans le cadre de sa thèse pour la construction de tourniquets. Le lendemain, la première manipulation de ce projet était lancée. Les données présentées dans ce chapitre sont par conséquent le fruit d'un effort conjoint, les expériences étant conduites indifféremment par l'un ou l'autre, selon le temps disponible.

B. Conception globale du système

Le dispositif reste similaire dans son architecture à ceux décrits au cours des précédents chapitres (figure 1). L'anse, par exemple, est la même que celle présentée dans les chapitres précédents. Les stations utilisées sur le rotor sont soit des pyridines soit des benzonitriles. La seule modification d'importance est le remplacement du Pt(II) par des groupements organiques, comme :

- des dérivés d'anhydride pyroméllitique.
- des dérivés d'hydroquinone.

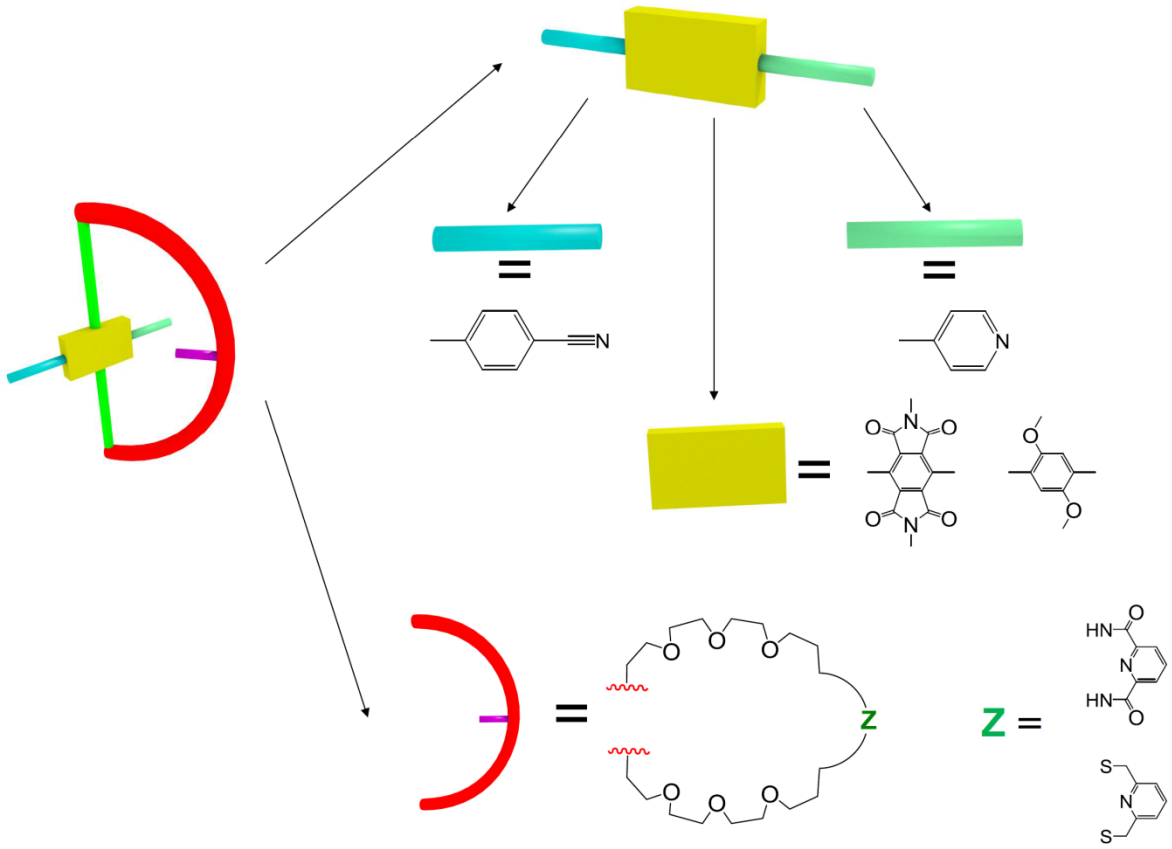


Figure 1 : Transcription de la conception en molécules.

II. Synthèse

La synthèse des anses dans leur forme activée mésylée a déjà été décrite dans les chapitres précédents et ne sera pour cette raison pas évoquée ici.

A. Charnière pyroméllitique

1. Anse soufrée

Afin d'obtenir le produit **67**, il est nécessaire d'activer les deux mésyls situés sur le produit **31**. Cela est fait en deux temps : substitution des mésyls par un azoture suivi de leur réduction par la réaction de Staudinger, avec un rendement sur les deux étapes de 19 %. L'anhydride pyroméllitique **63** est quant à lui obtenu en 3 étapes à partir du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène : les deux hydrogènes aromatiques sont tout d'abord substitués par des bromes, puis les méthyles sont oxydés en acide carboxylique par $KMnO_4$ dans la pyridine et enfin les acides sont déshydratés en présence de l'anhydride acétique pour donner l'anhydride **63**.[1]

La condensation de la α,ω-diamine **66** avec le bis-anhydride **63** est faite en deux temps. Tout d'abord, dans des conditions de haute dilution, par ajout simultané au pousse-seringue des deux composés, un intermédiaire de type diamide-dicarboxyl est formé. Dans un second temps, la cyclisation est terminée par déshydratation à l'aide d'anhydride acétique. Deux produits ont été isolés après chromatographie : le composé issu de la réaction d'une molécule de **66** sur une molécule de **63** (condensation 1/1), numéroté **67** et le composé issu de la réaction de deux molécules de **66** avec deux molécules de **63** (condensation 2/2), numéroté bis-**67**.

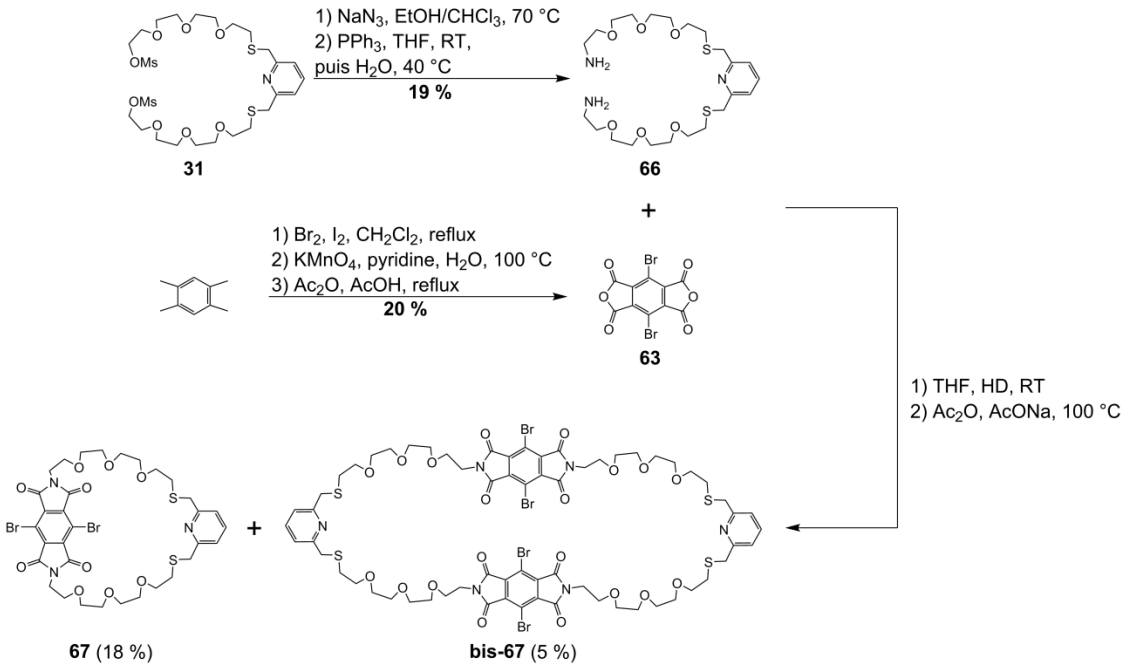


Schéma 1 : Synthèse du macrocycle pyroméllitique à anse soufrée.

2. Anse amide

Afin d'améliorer le rendement de la substitution des mésyls par une amine, un mode opératoire sensiblement différent a été testé sur l'anse amide dimésylée **28** (schéma 2). Les mésyls ont tout d'abord été substitués par des phtalimides avec un rendement de 48 %, qui ont ensuite été réduits quantitativement en amines par l'hydrazine.

Dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'anse soufrée, la macrocyclisation a été effectuée, donnant le composé **70** avec un rendement de 23 %. Dans ce cas, le composé issu de la double macrocyclisation n'a pas été isolé.

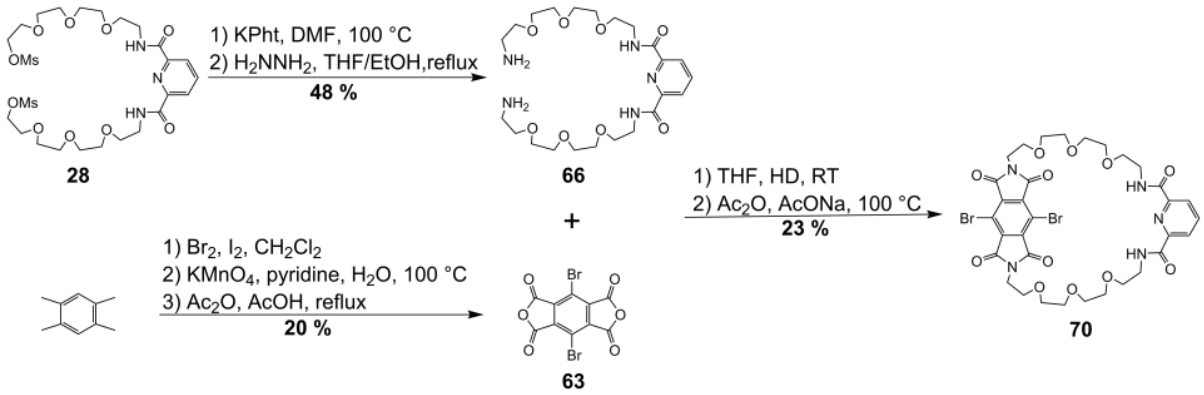


Schéma 2 : Synthèse du macrocycle pyroméllitique à anse amide.

La suite de la synthèse consiste à fonctionnaliser avec des alcynes appropriés la charnière de **67** et **70** par des réactions de couplage de type Sonogashira sur les atomes de brome de la partie pyroméllitique. Cette réaction ne pose pas de problème particulier sur des composés similaires ne contenant pas l'anse. Malheureusement, ici aucun produit de couplage n'a été observé. La même réaction effectuée après métallation au Pd(II) du site pyridine-diamide de l'anse dans le cas de l'anse amide **70** n'a pas permis de surmonter ce problème. Des modifications des conditions réactionnelles ont bien entendu été entreprises : catalyse avec/sans Cu(I), avec $Pd(OAc)_2/PPh_3$ ou $Pd_2(dba)_3$ ou $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, avec ou sans THF, avec NEt_3 ou $HNiPr_2$ en tant que base. Tout n'a cependant pas été tenté : il est envisageable d'utiliser un alcynure de Zn(II) dans un couplage de type Negishi ou tout simplement de substituer les bromes par une attaque nucléophile d'un cyanure ou d'un phénolate.[1a]

3. Structures cristallines

Des monocristaux des produits **67** et **70** ont été obtenus et leurs structures étudiées par diffraction des RX sur monocristal.

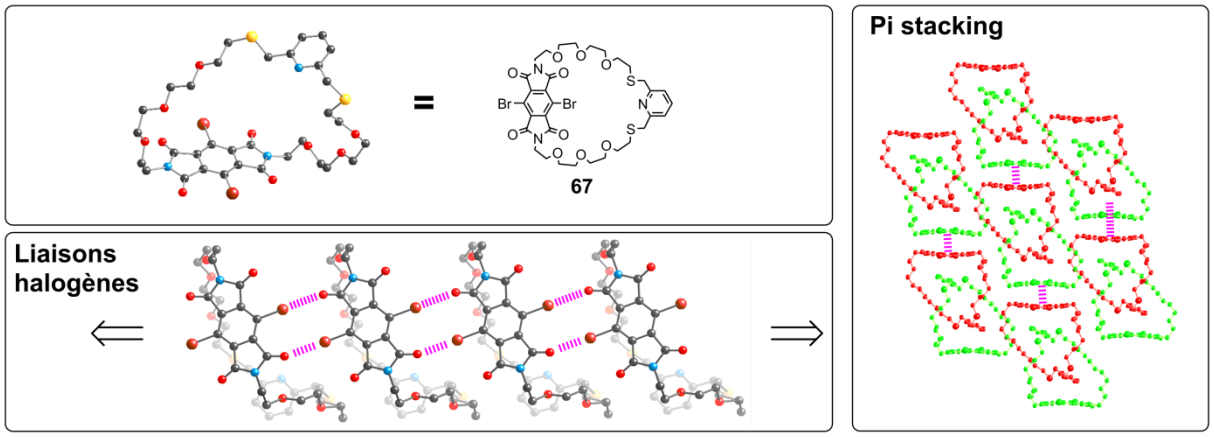


Figure 2 : Structure cristalline du composé 67.

Les monocristaux de **67** ont été obtenus par diffusion de vapeurs d'Et_2O dans une solution du produit dans $CHCl_3$. Ce composé cristallise dans un système triclinique (P-*1*) (figure 2). Les molécules de **67** forment des fils mono-dimensionnels par établissement de liaisons halogène entre les atomes de brome et d'oxygène de la charnière pyroméllitique, avec $d_{Br\text{-}O}$ = 2.93-2.95 Å. Deux fils consécutifs composés de macrocycles s'empilent par des interactions π-halogène, avec une distance entre les deux plans formés par les charnières pyroméllitiques d'environ 3.6 Å.

Des monocristaux de **70** ont été obtenus par diffusion lente liquide-liquide de pentane dans une solution de $CHCl_3$ contenant le produit. Ce dernier cristallise dans un système orthorhombique (P*bca*) (figure 3). Il forme un réseau 2-D par liaisons faibles à l'état cristallin :

- dans la direction x, des liaisons H se forment entre les hydrogènes des amides d'une anse et un oxygène d'un amide d'une autre anse, avec une distance entre hétéroatomes $d_{N\text{-}O}$ = 2.9-3.1 Å.
- dans la direction y, des liaisons halogènes se forment entre un brome d'un cycle pyroméllitique et un oxygène d'un autre cycle pyroméllitique, avec une distance $d_{Br\text{-}O}$ = 3.1 Å.

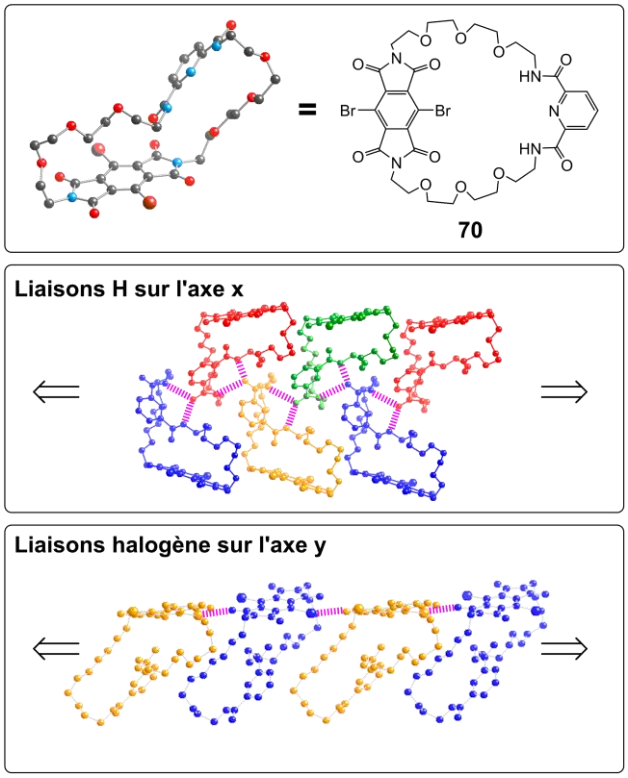


Figure 3 : Structure cristalline du composé 70.

B. Charnière hydroquinone

1. Macrocyclisation

La macrocyclisation se fait dans des conditions bien connues pour la préparation de dérivés d'éther couronne : un diol activé sous sa forme mésylée **28** est condensé sur un diol dans la DMF à chaud en présence de Cs_2CO_3. Le carbonate génère le phénolate pendant que le césium joue le rôle de matrice, les chaines glycol « s'enroulant » autour du cation Cs^+. Dans un premier cas, le diol utilisé fut la 2,6-dibromohydroquinone, conduisant à la formation du macrocycle **71** avec un rendement de 90 % (schéma 3).

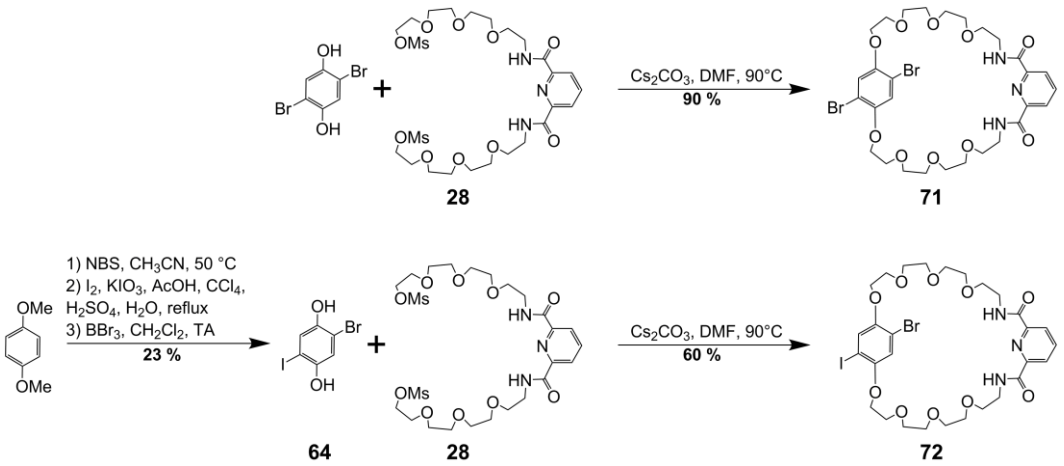


Schéma 3 : Synthèse des macrocycles hydroquinone à anse amide.

Dans un second cas, la macrocyclisation a été effectuée avec la 2-iodo-6-bromo-hydroquinone **64**, afin d'obtenir le macrocycle **72** où les deux positions fonctionnalisables de la charnière sont différenciées, avec un rendement de 60 %. Le produit **64** est synthétisé en 3 étapes à partir du 1,4-diméthoxybenzène. Tout d'abord, le produit est monobromé par action du NBS dans l'acétonitrile avec un rendement de 81 %.[2] Puis, la position en *para* du brome est iodée avec un rendement de 40 %.[3] Enfin, la déprotection des alcools se fait avec BBr_3 dans CH_2Cl_2 avec un rendement de 72 %.[4]

A ce stade, il semble important de souligner que:

- 2 colonnes de chromatographie et 2 colonnes de filtration seulement ont été nécessaires.
- le rendement global basé sur le tétraéthylène glycol est de 58 % pour **71** et 39 % pour **72**, en 6 étapes.
- il est possible de travailler sur des quantités comprises entre 1 à 10 g.
- les produits utilisés sont d'un coût faible, toutes proportions gardées.

2. Fonctionnalisation des charnières

Les charnières sont ensuite fonctionnalisées par des réactions de couplage de Sonogashira ou de Suzuki au niveau des halogènes aromatiques.

a) Par couplage de Sonogashira

La première stratégie suivie pour la fonctionnalisation de la charnière a été fondée sur des couplages de Sonogashira pour l'insertion de 4-éthynylpyridine, donnant le produit **73** avec un rendement de 36 %. La 4-éthynylpyridine a été choisie en premier lieu car les modèles CPK montraient que la longueur était adéquate mais aussi parce que son spectre RMN est simple à interpréter (2 doublets dans la zone des aromatiques).

L'insertion du Pd(II) dans des conditions classiques afin de générer l'état fermé du système fut un échec. La chromatographie sur couche mince (CCM) indiquait la disparition du produit de départ **73**, et la formation d'un nouveau produit, avec un R_f nul quel que soit l'éluant utilisé. Malgré les efforts consentis, nous n'avons pu isoler ce produit. Une hypothèse pour expliquer cet échec peut être que les modèles CPK n'étaient pas fidèles à la réalité, signifiant que le Pd(II) ne peut être coordiné à la fois par l'anse et le rotor pour des raisons stériques. Lors de l'ajout du $Pd(OAc)_2$, la formation de polymères de coordination serait donc favorisée par rapport à la formation d'entités discrètes.

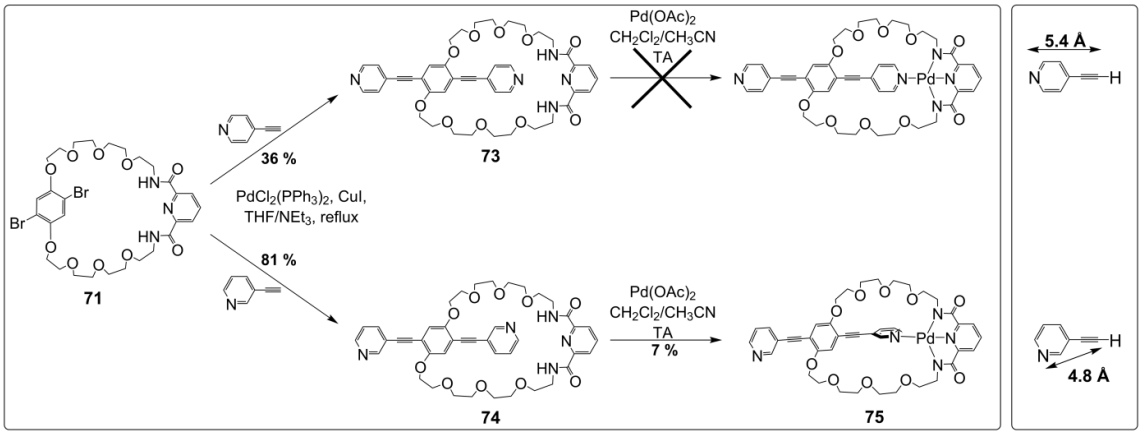


Schéma 4 : Couplages de Sonogashira et essais d'insertion du Pd(II).

Nous avons essayé de diminuer la distance entre azote du rotor et barycentre du rotor, en couplant la 3-éthynylpyridine sur le rotor (schéma 3 - droite). Bien que cela complique notablement le spectre RMN pour des raisons de symétrie (5 signaux différents pour les protons du rotor de **74**, 10 signaux différents pour les protons du rotor de **75**), la fermeture du macrocycle par métallation devient possible, même si les rendements restent modestes (7 %

pour **75**). Ce rendement peut-être lié à la formation de polymères de coordination qui reste possible.

Un autre aspect d'importance constaté dans le cas du tourniquet fermé **75** est à souligner ici. En effet, il est évident que les deux pyridines du rotor sont différenciées chimiquement, l'une étant coordinée au Pd(II) et l'autre pointant vers l'extérieur du macrocycle. Contrairement aux systèmes à base de Pt(II), la fermeture du système entraine ici la différentiation des deux chaines glycol de l'anse en raison de la nature non symétrique du rotor (figure 4). Ces deux faits se retrouveront dans les autres systèmes étudiés au cours de ce chapitre.

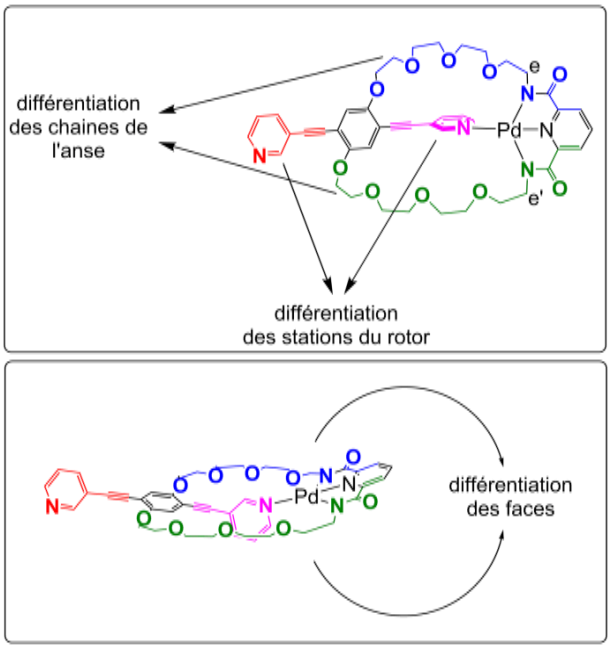


Figure 4 : Représentation du tourniquet fermé 75 et de la perte de symétrie entrainée par la métallation au Pd(II).

La particularité (par rapport aux systèmes étudiés ci-après) constatée sur le tourniquet **75** est l'apparition d'une différenciation supplémentaire. En effet, les hydrogènes en position *e* et *e'* donnent quatre groupes de signaux intégrant chacun pour un hydrogène. Deux de ces signaux sont masqués par les signaux du reste des OCH_2, mais deux autres sont clairement observés à 2.23 et 2.70 ppm. Ces signaux sont des doublets de doublets de doublets, présentant en particulier une première constante de couplage d'environ 13 Hz, ce qui est une valeur classique pour un couplage ^2J entre hydrogènes géminaux. Cela signifie que les deux hydrogènes situés sur le même carbone ne sont plus équivalents : les deux faces de la molécule sont eux-aussi différenciés. Cela peut s'expliquer par une position de la pyridine connectée au Pd(II) en dehors du plan (cf. figure 4 – bas), ce qui différencierait ainsi les deux

faces du tourniquet. Ceci implique que la molécule **75** est chirale et se présente donc sans doute sous la forme de deux énantiomères qui n'ont pas été résolus.

b) Par couplage de Suzuki

Etant donné les difficultés rencontrées lors de la fermeture par métallation des tourniquets possédant des triples liaisons, nous avons décidé de réduire la distance entre l'azote de la pyridine du rotor et le barycentre du rotor en supprimant la liaison alcyne. Pour ce faire, des réactions de couplage de Suzuki entre un aryle boronique et les halogénures d'aryle du rotor ont été employées.

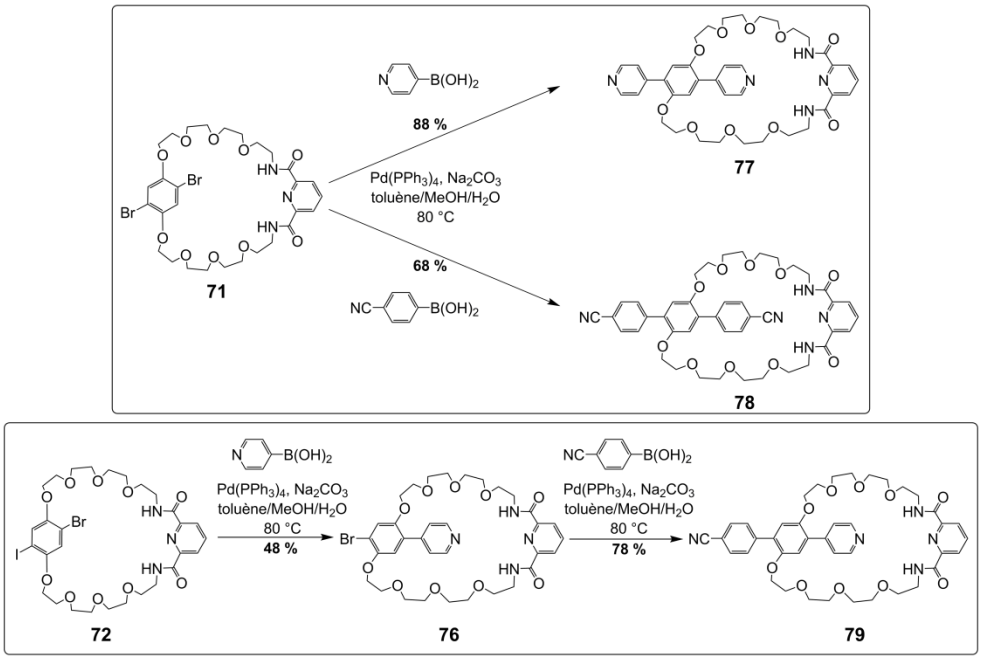


Schéma 5 : Synthèse des tourniquets ouverts bis-pyridine 77, bis-benzonitrile 78 et pyridine-benzonitrile 79.

Les conditions employées sont classiques : un mélange biphasique toluène/MeOH/eau avec le carbonate de sodium en tant que base et le $Pd^0(PPh_3)_4$ en tant que catalyseur permet d'obtenir avec des rendements corrects les composés désirés (schéma 5). En première approche, ces réactions avaient été tentées dans la DMF avec du carbonate de césium, mais aucune réaction ne se produisait. Les deux produits possédant des stations similaires sur le rotor sont obtenus à partir de **71** : le tourniquet bis-pyridine **77** et le tourniquet bis-benzonitrile **78**. En se basant sur le tétraéthylène glycol, ces deux produits sont obtenus en 7 étapes avec des rendements respectifs de 51 % (soit 91 % en moyenne par étape) et 39 % (soit 87 % en moyenne par étape). Le produit portant deux stations différentes **79** est obtenu en deux étapes en partant du produit iodo-bromo **72**. Même si la première étape ne s'effectue

qu'avec un rendement de 48 %, 40 % du produit de départ **72** sont récupérés. En effet, les conditions réactionnelles utilisées peuvent entrainer un remplacement des halogènes par des hydrogènes, ou encore une réaction parasite sur le brome plutôt que sur l'iode (problème de sélectivité) ce qui est défavorable pour la suite de la synthèse. Cette première réaction de substitution a donc été suivie consciencieusement par CCM, et arrêtée dès que des traces du produit di-substitué **77** apparaissaient. L'introduction de la deuxième station sur le composé **76** se fait ensuite sans difficulté. Le rendement global basé sur le tétraéthylène glycol de la synthèse de **79** est de 15 % en 8 étapes (soit 79 % par étape en moyenne).

Des monocristaux de **77** exploitables pour la diffraction des RX ont été obtenus par diffusion liquide-liquide de cyclohexane dans une solution de CH_2Cl_2 contenant le produit. Ce dernier cristallise dans un système triclinique (P-*1*) (figure 5) avec une molécule de CH_2Cl_2 et une molécule d'eau.

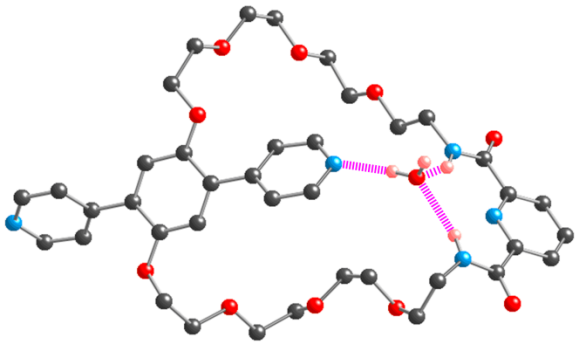


Figure 5 : Structure cristalline du composé 77. Les molécules de solvant ne formant pas de liaison avec le tourniquet 77 ainsi que les atomes d'hydrogène ne formant pas de liaison H ont été omis par souci de clarté.

Les deux plans formés par les pyridines du rotor sont inclinés de 90° l'un par rapport à l'autre. L'une des pyridines du rotor pointe vers l'extérieur du macrocycle. L'autre pointe vers l'intérieur : on observe à l'état cristallin la formation de liaison hydrogènes connectant cette pyridine aux amides du rotor au travers d'une molécule de H_2O faisant le relais. La distance N_{rotor}-H_{eau} est de 2.04 Å et les distances O_{eau}-H_{amide} sont de 2.22-2.36 Å.

3. Fermeture au Pd(II)

Les états fermés des 3 tourniquets **77**, **78** et **79** ont été générés dans des conditions classiques : $Pd(OAc)_2$ dans un mélange CH_2Cl_2/CH_3CN à température ambiante (schéma 6).

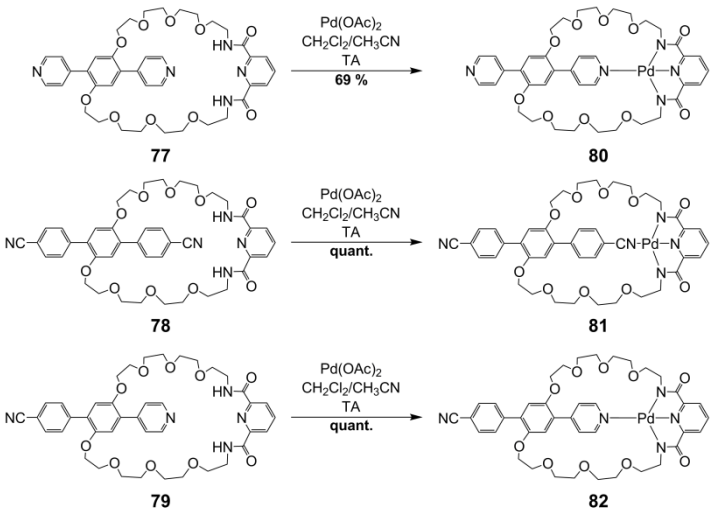


Schéma 6 : Métallation des tourniquets au Pd(II).

La métallation est quantitative dans le cas des tourniquets **78** et **79**. Le rendement est de 69 % dans le cas du tourniquet **77**. Ce rendement plus faible par rapport aux deux autres cas peut encore une fois s'expliquer par la formation de polymères de coordination, à cause de la présence d'une seconde pyridine sur le rotor.

III. Etudes RMN 1- et 2-D

A. Composé bis-pyridine

1. RMN mono-dimensionnelle

La RMN 1-D du tourniquet ouvert **77** montre comme attendu des signaux indiquant la symétrie du système du fait de la rotation du rotor. Les deux hydrogènes H*n* de la charnière sortent sous forme d'un singulet à 7.23 ppm et les hydrogènes des deux pyridines du rotor H*q* et H*r* donnent deux signaux plutôt larges à 7.68 et 8.70 ppm. La largeur de ces signaux pourrait être corrélée à la présence d'eau formant des liaisons H entre amides et pyridine, comme observé à l'état solide. En effet, le pic de l'eau dans la RMN 1-D du composé **77** est observé à 2.80 ppm (sa position usuelle dans CD_2Cl_2 est à 1.55 ppm) et ce signal intègre pour 2 hydrogènes.

Dans le cas du tourniquet fermé par le Pd(II) **80**, on observe le dédoublement de tous les signaux du rotor, ce qui est expliqué par la perte de symétrie entrainée par la coordination du Pd(II). De plus, les signaux des NH disparaissent et les signaux de H*a* et H*b* sont tous deux déplacés ($\Delta\delta$ = 0.02 et -0.62 ppm), indiquant la coordination du Pd(II) sur le site tridentate de l'anse.

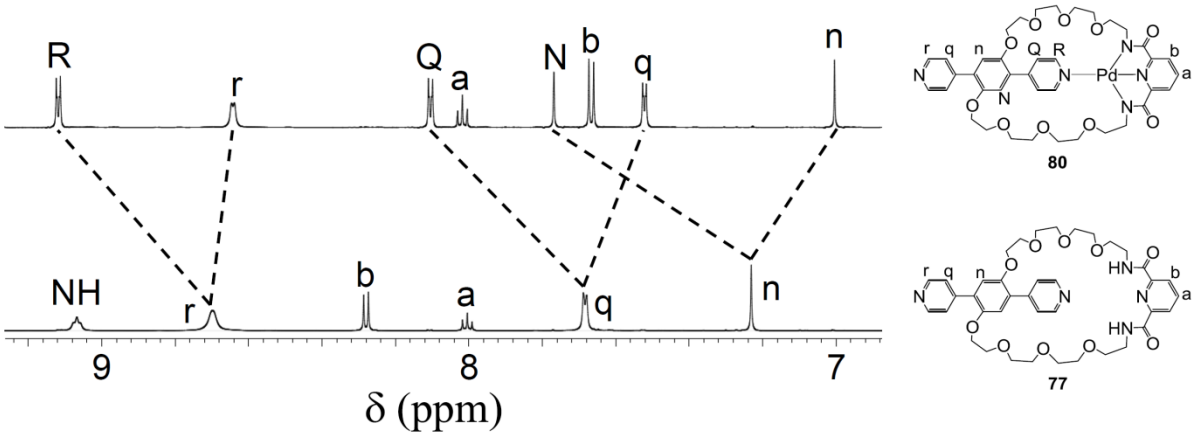


Figure 6 : Portions aromatiques des spectres RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) du tourniquet ouvert 77 (bas) et fermé 80 (haut).

2. RMN bi-dimensionnelle NOESY

Les RMN 2-D permettent de confirmer les hypothèses faites avec les RMN 1-D (figure 7). Dans le cas du tourniquet ouvert **77**, des corrélations entre hydrogènes proches, car connectés chimiquement, sont observées : H*n*/H*k*-*l* et H*NH*/H*e*. Des corrélations entre les hydrogènes de la pyridine du rotor et de la chaine glycol sont aussi observées : celles entre H*q* et H*k*-*l* sont dues à la proximité des hydrogènes du fait de leur connexion par des liaisons chimiques, mais d'autres corrélations entre H*q*-*r* et OCH_2 sont aussi observées. Enfin, l'eau corrèle nettement avec les amides mais aussi avec H*r*, cependant cette dernière corrélation est bien moins intense. Cela soutient l'hypothèse d'une molécule d'eau maintenue entre rotor et stator par liaisons H.

Dans le cas du tourniquet fermé au Pd(II) **80**, on observe – en sus des corrélations entre les hydrogènes connectés chimiquement H*n*/H*l* et H*N*/H*L* – des corrélations à travers l'espace pour les hydrogènes de la pyridine du rotor liée au Pd(II) H*Q* et H*R* et des OCH_2 de la chaine glycol, tandis que les hydrogènes de l'autre pyridine du rotor ne montrent aucune corrélation de ce type. Ceci confirme bien la géométrie du système dans son état fermé.

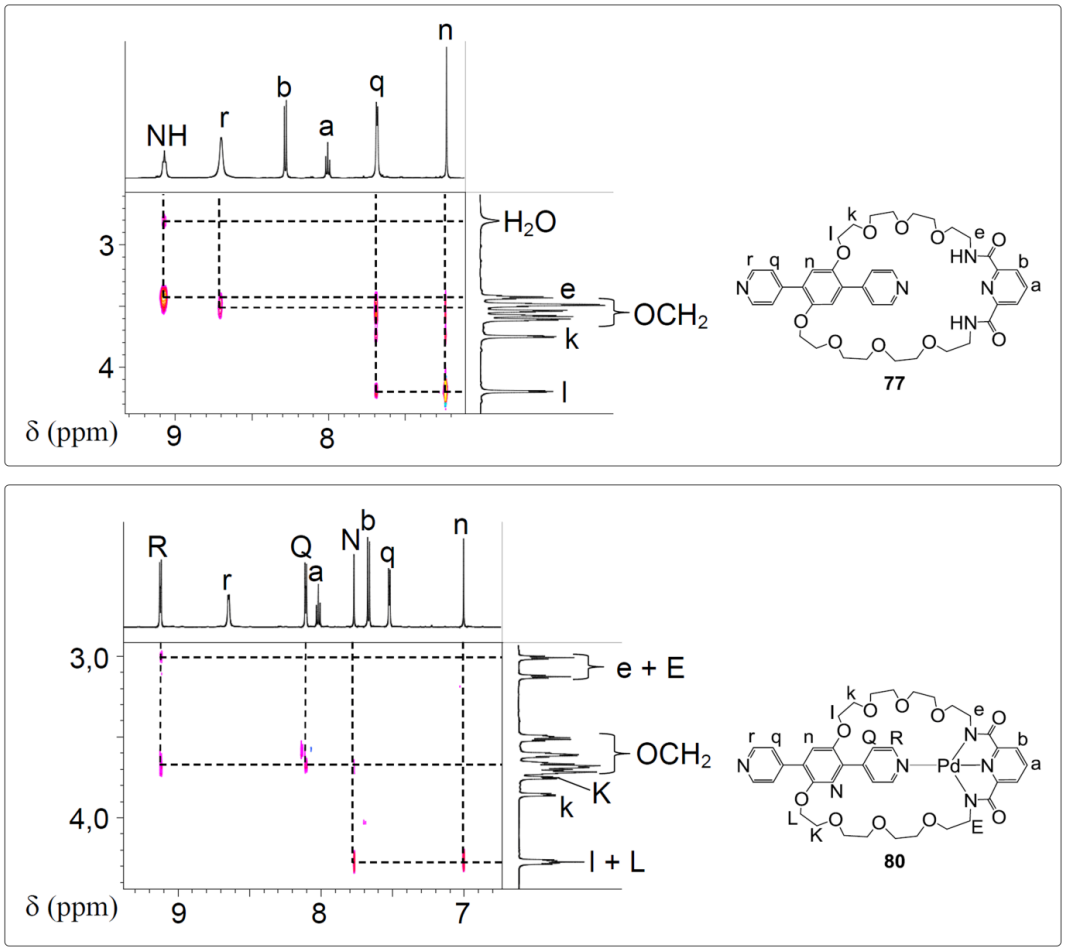


Figure 7 : Portion des spectres ^{1}H-^{1}H NOESY des composés 77 et 80 montrant la zone des corrélations entre les parties aromatiques et chaine glycol (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz).

B. Composé bis-benzonitrile

1. RMN mono-dimensionnelle

La RMN ^{1}H du tourniquet ouvert **78** (figure 8 – bas) montre comme prévu des signaux indiquant la symétrie et la libre rotation du rotor. Les deux hydrogènes H*n* forment un singulet à 7.15 ppm, tandis que les 4 hydrogènes H*q* et les 4 hydrogènes H*r* sortent respectivement à 7.84 et 7.77 ppm sous forme de doublets. Après ajout de Pd(II), le tourniquet est fermé, comme indiqué par la perte de symétrie observée sur le spectre ^{1}H de **81** (figure 8 – haut) :

- les hydrogènes des benzonitriles se retrouvent séparés en deux groupes de signaux correspondant aux hydrogènes du benzonitrile coordiné au Pd(II) H*Q* et H*R* et ceux du benzonitrile non coordiné au Pd(II) et pointant vers l'extérieur du macrocycle H*q* et H*r*, respectivement à 8.22, 8.08, 7.73 et 7.69 ppm.
- les hydrogènes de la charnière sont eux aussi séparés en deux singulets à 7.84 ppm pour H*N* et 6.93 ppm pour H*n*.
- les signaux des NH ont disparu et les signaux de H*a* et H*b* sont déplacés ($\Delta\delta$ = 0.04 et -0.60 ppm) indiquant la coordination du Pd(II) sur le site tridentate de l'anse.

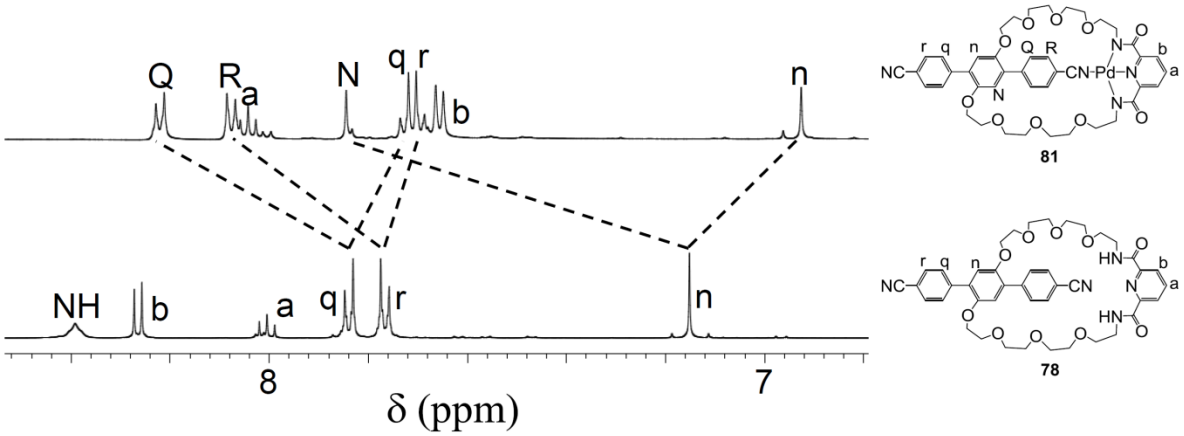


Figure 8 : Portions aromatiques des spectres RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) du tourniquet ouvert 78 (bas) et fermé 81 (haut).

2. RMN bi-dimensionnelle NOESY

Les deux produits **78** et **81** ont été examinés par RMN bi-dimensionnelle NOESY (figure 9). On constate que dans le cas du tourniquet ouvert **78**, des corrélations entre les hydrogènes H*q* et H*r* des benzonitriles et la chaine glycol sont présentes en sus des corrélations entre hydrogènes proches car connectés chimiquement H*n*/H*l* et H*NH*/H*e*.

Dans le cas du tourniquet bloqué au Pd(II), on observe bien sûr des corrélations entre hydrogènes proches du fait de leur connectivité chimique : H*n*/H*l* et H*N*/H*L* par exemple. Des hydrogènes des deux benzonitriles (H*q* et H*r* pour le benzonitrile non-lié au Pd(II) et H*Q* et H*R* pour le benzonitrile lié au Pd(II)), seuls H*Q* et H*R* montrent des corrélations à travers l'espace avec des hydrogènes de la chaine glycol de l'anse, confirmant bien la position dans l'espace de ces deux aromatiques.

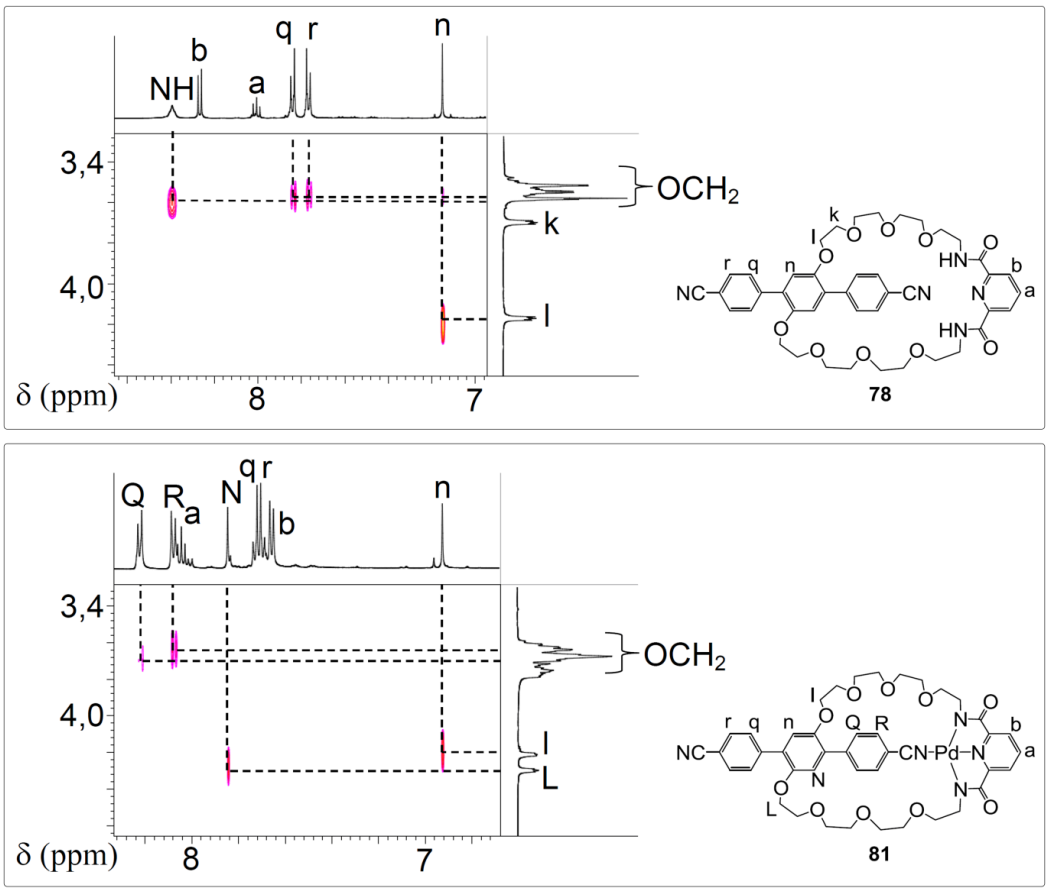


Figure 9 : Portion des spectres ^{1}H-^{1}H NOESY de 78 et 81 montrant la zone des corrélations entre aromatiques et chaine glycol (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz).

C. Composé pyridine-benzonitrile

1. RMN mono-dimensionnelle

La RMN 1-D du tourniquet dissymétrique **79** est particulièrement intéressante. En effet, la présence de deux sites de coordination différents sur le rotor implique que les deux chaines glycol de l'anse ne sont plus équivalentes. Ceci est particulièrement flagrant ici, car les hydrogènes proches du site de coordination de l'anse (H*b* et H*NH*) sont dédoublés en deux groupes de signaux différents (NB : des effets similaires étaient observés sur le précurseur de **79** portant un brome et une pyridine sur le rotor). Le même comportement est d'ailleurs observable pour H*l*-*L* et H*k*-*K* de la chaine glycol.

Le fait d'observer deux signaux différents pour les NH peut s'expliquer par le fait que l'un des deux amides (à δ = 9.16 ppm) est plus impliqué dans une liaison hydrogène avec les stations du rotor que l'autre. Les deux amides sont suffisamment différenciés pour que cela ait une influence sur les hydrogènes H*b*-*B*, qui forment deux doublets de doublets.

Le blocage du système sur la pyridine du rotor par ajout de Pd(II) est confirmé par la RMN 1-D. Comme précédemment, la disparition des signaux des amides ainsi que les déplacements des signaux de H*a* et H*b* indiquent la coordination sur le site tridentate de l'anse. Les signaux de la pyridine H*Q* et H*R* sont nettement déplacés vers les champs faibles ($\Delta\delta$ = 0.37 et 0.40 ppm) et leurs positions correspondent exactement à celles observées pour la pyridine coordinée au Pd(II) dans le tourniquet bis-pyridine fermé **80**. Les signaux du benzonitrile H*q* et H*r* sont aussi affectés et déplacés légèrement vers les champs forts ($\Delta\delta$ = -0.06 et -0.05 ppm) pour atteindre des positions similaires à celles des hydrogènes du benzonitrile non-coordiné au Pd(II) dans le tourniquet bis-benzonitrile fermé au Pd(II) **81**. Ces observations indiquent donc la coordination de la pyridine du rotor au Pd(II) et le positionnement à l'extérieur du macrocycle du benzonitrile du rotor.

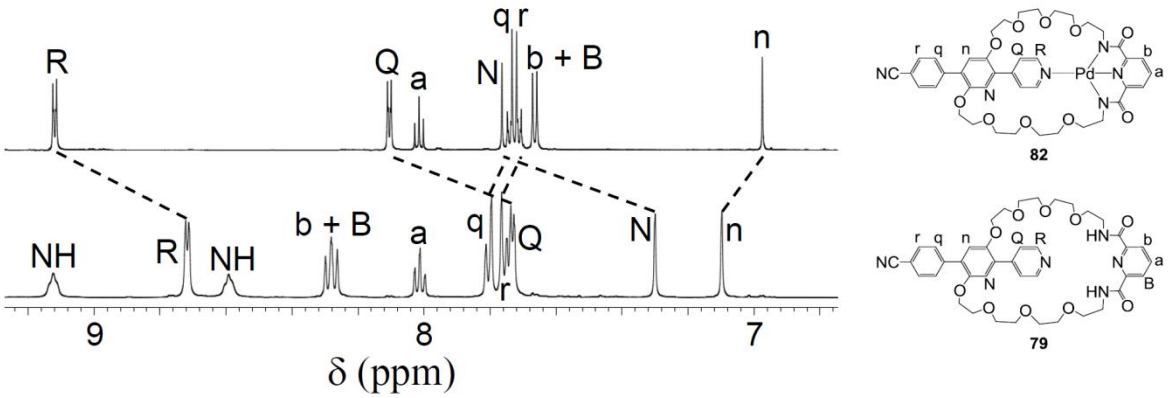


Figure 10 : Portions aromatiques des spectres RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz) du tourniquet ouvert 79 (bas) et fermé 82 (haut).

2. RMN bi-dimensionnelle NOESY

Les RMN bi-dimensionnelles NOESY des composés **79** et **82** permettent de confirmer les observations faites en RMN 1-D. Le tourniquet **79** sans Pd(II) présente bien entendu des corrélations entre hydrogènes proches car liés chimiquement : H*n*/H*l*, H*N*/H*L* et H*NH*/H*e-E*. Les hydrogènes des deux stations du rotor présentent des corrélations spatiales avec des OCH_2 de l'anse, bien que les tâches de corrélation observées pour H*Q* et H*R* (pyridine) soient plus intenses que celles observées pour H*q* et H*r* (benzonitrile). Cela indique que le rotor doit encore tourner. Les hydrogènes des amides à 8.60 et 9.12 ppm montrent des corrélations spatiales avec les hydrogènes H*R* de la pyridine du rotor, mais pas avec les hydrogènes du benzonitrile, indiquant là encore la présence d'une liaison H entre pyridine et amide.

Dans le cas du tourniquet bloqué avec le Pd(II) **82**, il devient clair que seule la pyridine est proche spatialement des chaines glycol : les hydrogènes du benzonitrile ne montrent plus de corrélations avec les OCH_2 (exceptée bien sûr la corrélation H*q*/H*L*, qui est due à la connectivité chimique). Les autres corrélations observées correspondent à des hydrogènes proches du fait de leur connectivité chimique : H*n*/H*l* et H*N*/H*L* pour les corrélations entre aromatiques et chaines glycol.

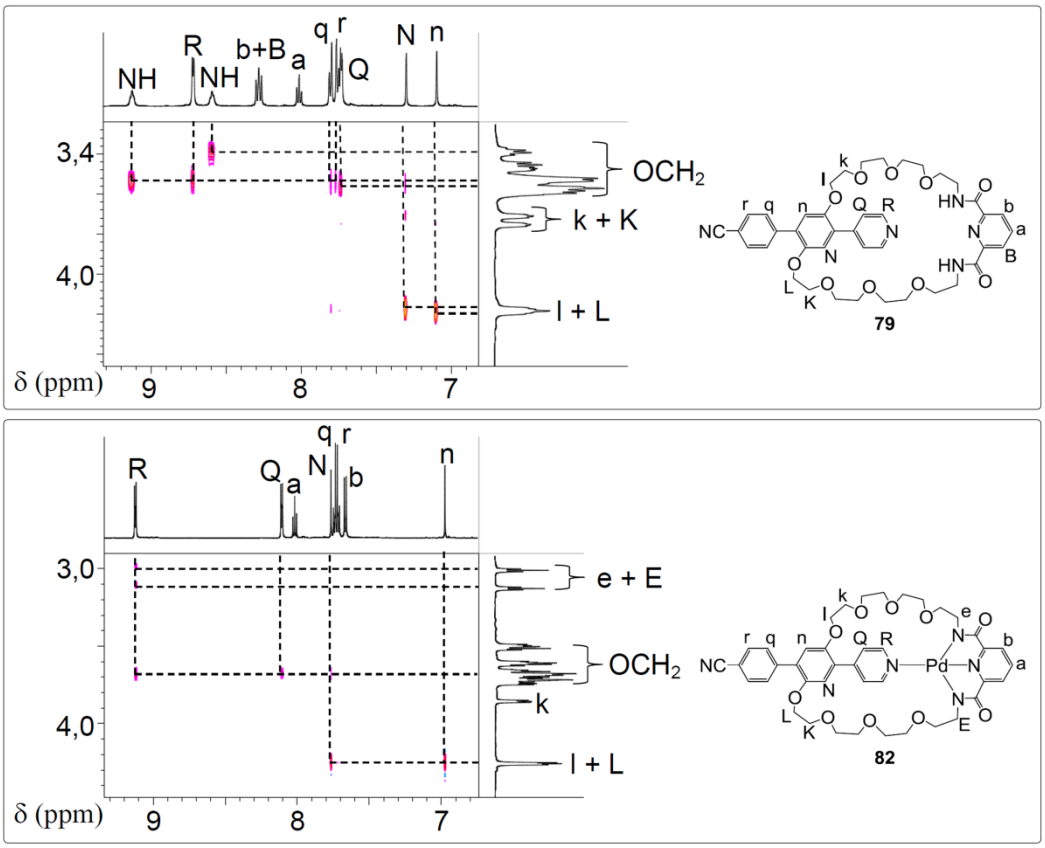


Figure 11 : Portions des spectres ^{1}H-^{1}H NOESY de 79 et 82 montrant la zone des corrélations entre aromatiques et chaine glycol (CD_2Cl_2, 298 K, 500 MHz).

IV. Etude spectroscopique UV-visible/luminescence

Les dérivés d'hydroquinone fonctionnalisés par deux aromatiques et des alkyles sur les alcools présentent une particularité intéressante : ils sont luminescents à température ambiante. Cette propriété est très pratique sur le plan réactionnel. En effet, les lampes UV utilisées principalement pour le suivi par CCM présentent parfois la possibilité d'avoir une longueur d'onde de λ = 365 nm en addition de la longueur d'onde classique λ = 254 nm. Pour une excitation à 365 nm, les tourniquets sans Pd(II) montrent une luminescence intense, tandis que ceux métallés au Pd(II) montrent une émission nettement moins forte (ces

quantifications sont observables aisément à l'œil nu). Cela facilite le suivi de réaction, mais aussi la purification des composés.

Pour cette raison, une étude préliminaire des tourniquets a été effectuée par spectroscopie UV-visible et fluorimétrie.

A. Spectres d'absorption

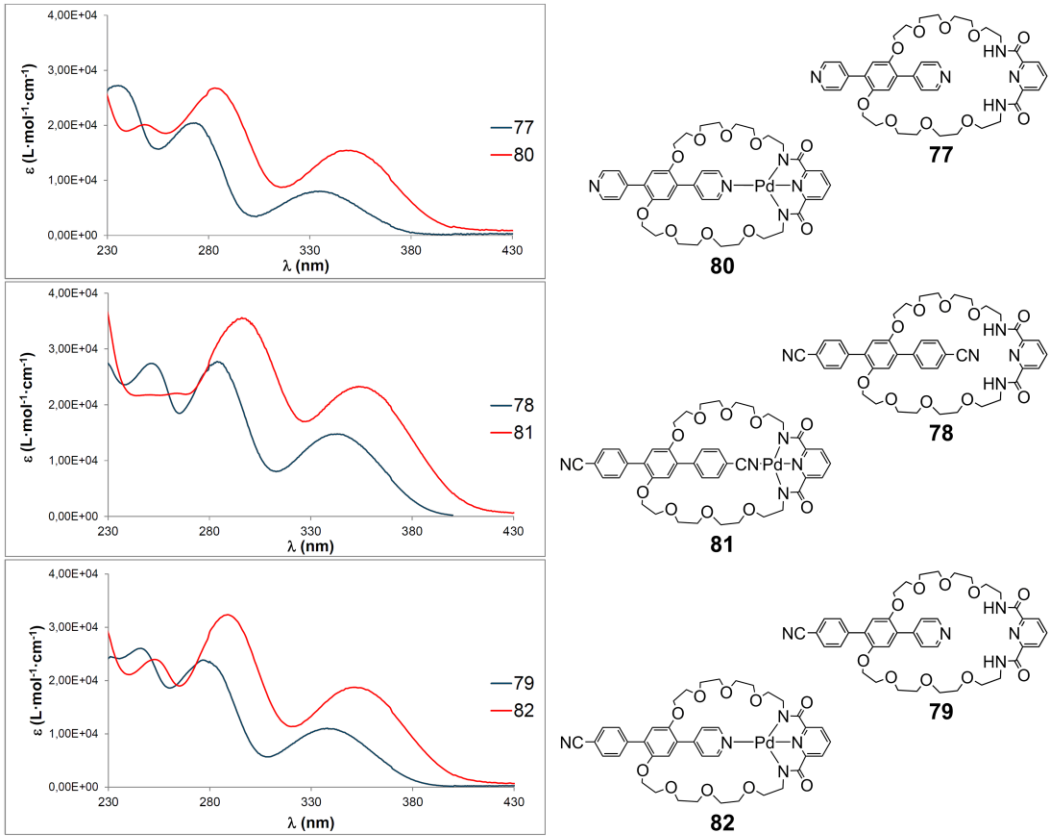
Les spectres d'absorption des tourniquets ont été obtenus dans le dichlorométhane à température ambiante (figure 12). Les trois tourniquets ouverts **77**, **78** et **79** présentent trois bandes d'absorption à *ca.* 250, 280 et 340 nm. Dans la littérature concernant les dérivés de type polyphényls, les bandes à *ca.* 280 nm sont attribuées à des transitions entre orbitales localisées, tandis que les bandes situées à *ca.* 340 nm sont attribuées à des transitions de type π-π* localisées sur l'ensemble des aromatiques conjugués.[5] On constate que les longueurs d'onde des maxima d'absorption du tourniquet dissymétrique **79** sont situées entre celles des tourniquets symétriques. Il en va de même pour les coefficients d'absorption molaire. Par exemple, pour les maxima d'absorption situés à *ca.* 280 nm :

- le composé **77** (bis-pyridine) a son maximum à 274 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 20400 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- le composé **78** (bis-benzonitrile) a son maximum à 284 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 27500 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- le composé dissymétrique **79** (pyridine-benzonitrile) a son maximum à une valeur située entre celles observées pour **77** et **78** : 277 nm. De même, la valeur du coefficient d'absorption molaire est aussi située entre celles de **77** et **78**, à 24000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La métallation au Pd(II) donne lieu à des changements notables. En particulier, les deux bandes d'absorption des tourniquets non-métallés à *ca.* 280 et 340 nm subissent un déplacement bathochrome d'une dizaine de nanomètres suite à la métallation, ainsi qu'une augmentation de leur coefficient d'absorption molaire. Cette augmentation est d'environ 30 % pour les bandes d'absorption situées à *ca.* 280 nm, et de 60 à 90 % selon les composés pour les bandes d'absorption situées à *ca.* 340 nm. La métallation augmente donc la probabilité des transitions à ces longueurs d'onde. Il a été montré que l'angle de torsion entre les différents aromatiques de polyphényls avait une influence sur leurs propriétés optiques.[6] Plus l'angle de torsion entre les phényls est important, plus l'énergie de la transition est grande. On peut donc émettre l'hypothèse que la métallation contraint le système dans une position où l'angle

de torsion est plus petit que dans les systèmes non-métallés. L'influence de la coordination du Pd(II) sur l'énergie des orbitales impliquées dans ces transitions n'est pas à négliger non plus.

Tout comme ce qui était observé dans le cas des tourniquets ouverts, le composé dissymétrique **82** présente des maxima d'absorption possédant des valeurs intermédiaires (de longueur d'onde et de coefficient d'absorption molaire) à celles des tourniquets **80** et **81**.



Composé	λ (ε) nm (L·mol^{-1}·cm^{-1})		
77		274 (20,4)	335 (7,94)
78	251 (26,9)	284 (27,5)	347 (14,8)
79	246 (26,3)	277 (24,0)	338 (11,0)
80	249 (19,5)	282 (26,3)	348 (15,1)
81		296 (35,5)	354 (23,4)
82	253 (24,0)	289 (32,4)	351 (18,6)

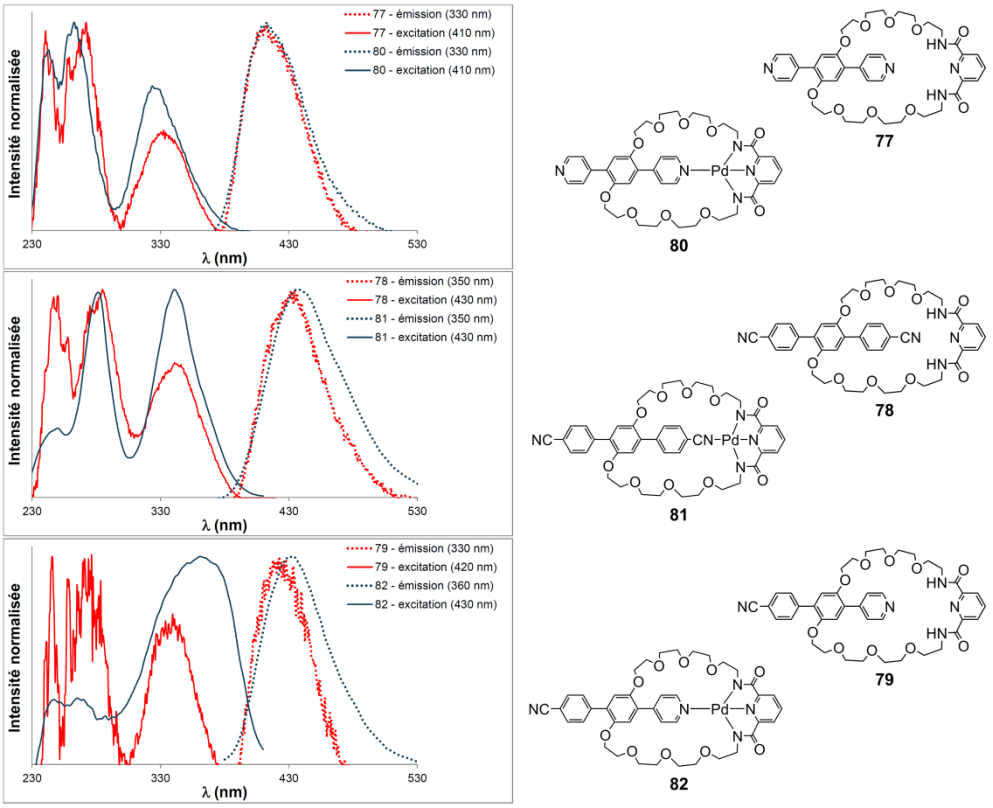
Figure 12 : Spectres d'absorption (CH_2Cl_2, 298 K) et tableau donnant les maxima d'absorption des tourniquets dans leurs états ouverts et fermés.

B. Excitation et émission

Les spectres d'excitation et d'émission des tourniquets ont aussi été acquis dans le dichlorométhane à température ambiante et en conditions aérées (figure 13). L'intensité des spectres a été normalisée. Les spectres d'émission ont été acquis pour une longueur d'onde

d'excitation à *ca.* 340 nm. Tous les composés émettent dans la partie bleue du spectre visible (entre 413 et 435 nm). La λ_{max} d'émission subit des déplacements bathochromes suite à la métallation des tourniquets **77**, **78** et **79** de respectivement 0, 2 et 5 nm. Les spectres d'émission sont peu affectés par la métallation, les longueurs d'onde des maxima d'émission étant proches. Cela suggère que les états excités qui donnent lieu à cette émission sont semblables pour les produits métallés et non-métallés.

Les valeurs des λ_{max} reportées dans la littérature pour des systèmes similaires de type terphényl (sans anse) sont proches de celles observées dans nos systèmes.[7] Cela indique que l'émission est sans doute centrée sur la partie rotor de la molécule.



	$\lambda_{absorption}$ - nm			$\lambda_{excitation}$ - nm			$\lambda_{émission}$ - nm
77		274	335	240	273	334	413
78	251	284	347	250	285	345	434
79	246	277	338	246	276	339	428
80	249	282	348	243	263	326	413
81		296	354	250	283	341	436
82	253	289	351	248	267	362	433

Figure 13 : Spectres d'excitation et d'émission normalisés des tourniquets dans leurs états ouverts et fermés (CH_2Cl_2, 298 K, solutions non-*iso*absorbantes) et tableau récapitulatif des maxima des spectres d'excitation et d'émission, ainsi qu'un rappel des maxima d'absorption.

Les maxima des spectres d'excitation ont des valeurs similaires aux maxima des spectres d'absorption UV-visible pour les tourniquets non-métallés **77**, **78**, et **79**. Par contre, les différences de longueurs d'ondes entre absorption et excitation sont notablement plus grandes pour les tourniquets métallés **80**, **81** et **82**.

Les déplacements de Stokes observés sont dans la gamme 70-90 nm, indiquant que la géométrie de l'état excité est singulièrement différente de celle de l'état fondamental. Cela peut être dû à des différences entre ces deux états dans les angles de torsion des trois phényls.[5a, 8]

Afin de vérifier l'extinction de luminescence observée qualitativement, les spectres d'émission des tourniquets dans leurs états ouvert et fermé ont été mesurés pour des solutions *iso*absorbantes à la longueur d'onde d'excitation (A = 0.006 ± 0.001 à 350 nm) dans des conditions similaires (longueur d'onde d'excitation, appareillage, solvant) pour chaque couple ouvert/fermé. Le détecteur est proche de la saturation avec les trois tourniquets ouverts, alors qu'aucun signal n'est détecté pour les solutions *iso*absorbantes des tourniquets métallés (figure 14 – haut). Une photo des solutions *iso*absorbantes (à λ = 350 nm) des tourniquets alors qu'ils sont soumis à une irradiation à 365 nm illustre bien ce phénomène (figure 14 – bas).

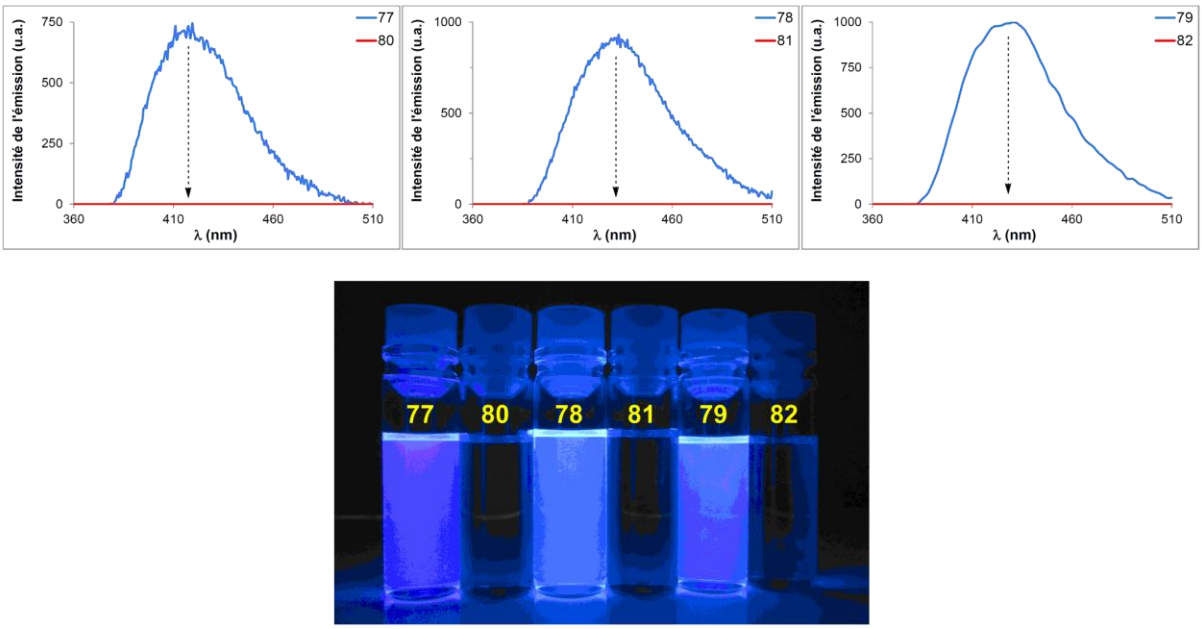


Figure 14 : Spectres d'excitation et d'émission des tourniquets dans leurs états ouverts et fermés (CH_2Cl_2, 298 K, solutions *iso*absorbantes) et photo de solutions des tourniquets dans leurs états ouvert et fermé et soumis à une irradiation à λ = 365 nm (CH_2Cl_2, TA, aéré).

La présence de Pd(II), un atome lourd, favorise le couplage spin-orbite et donc le passage à un état triplet. Celui-ci serait alors désactivé par l'oxygène triplet, présent car ces mesures ont été faites en conditions aérées. Ceci est une hypothèse possible pour expliquer l'extinction de luminescence observée.[9]

V. Conclusions

Au cours de ce chapitre, il a été démontré que la synthèse de tourniquets purement organiques pouvait être effectuée de manière très efficace. Une première approche a consisté à utiliser des dérivés d'anhydride pyroméllitique, cependant dans ce cas, la dernière étape de fonctionnalisation de la charnière n'a pu être effectuée.

Dans un second temps, des dérivés d'hydroquinone ont été utilisés en tant que charnière. Leur fonctionnalisation par des alcynes a pu être effectuée, cependant la taille de l'anse n'était pas adaptée à la fermeture du tourniquet par un centre métallique. La suppression de la liaison triple dans la structure de la molécule a permis de pallier ce problème.

Trois nouveaux tourniquets ont donc pu être synthétisés et caractérisés par RMN dans leurs états ouvert et fermé. De plus, les propriétés optiques de ces composés ont fait l'objet d'une étude préliminaire, qui devra bien entendu être complétée par des expériences plus poussées (temps de vie et rendement quantique seront par exemple à déterminer). Cela devrait rendre possible le suivi des processus d'ouverture et de fermeture par un moyen autre que la RMN.

[1] a) D. H. Suh, E. Y. Chung, Y.-T. Hong, K.-Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **1998**, *254*, 33-38; b) S.-i. Kato, Y. Nonaka, T. Shimasaki, K. Goto, T. Shinmyozu, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4063-4075.

[2] S. Étienne, M. Matt, T. Oster, M. Samadi, M. Beley, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 9619-9624.

[3] H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *2001*, 4431-4443.

[4] M. Lehmann, S.-W. Kang, C. Kohn, S. Haseloh, U. Kolb, D. Schollmeyer, Q. Wang, S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 4326-4334.

[5] a) L. Larios-López, D. Navarro-Rodríguez, E. M. Arias-Marín, I. Moggio, C. V. Reyes-Castañeda, B. Donnio, J. LeMoigne, D. Guillon, *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 423-433; b) L. Athouël, J. Wéry, B. Dulieu, J. Bullot, J. P. Buisson, G. Froyer, *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 287-288.

[6] a) G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.*, **1993**, *57*, 4105-4110; b) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, *32*, 1340-1350.

[7] C.-J. J. Wu, C. Xue, Y.-M. Kuo, F.-T. Luo, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 4735-4741.

[8] T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 1933-1952.

[9] S. P. McGlynn, R. Sunseri, N. Christodouleas, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *37*, 1818-1824.

Chapitre V : Réseaux de coordination hétérométalliques

I. Introduction

La tectonique moléculaire, concept introduit par Mann,[1] Wuest,[2] et Hosseini,[3] est définie comme la construction d'architectures infinies par auto-assemblage de briques de construction (ou tectons) par des processus de reconnaissance itératifs. Selon les informations codées dans la structure du tecton (en particulier la position, le type et le nombre de sites de reconnaissance), des réseaux de différentes dimensionnalités sont obtenus de manière contrôlée.

Depuis une vingtaine d'années, la chimie des réseaux de coordination (ou metal-organic frameworks, abrégé en MOFs) est un domaine d'étude en pleine expansion. Des groupes tels que ceux de Robson,[4] Kitagawa,[5] Fujita,[6] Zaworotko,[7] Hosseini,[3b, 8] Yaghi,[9] Férey,[10] Lin,[11] ou encore Hupp[12] ont été les fers de lance de ce champ de la chimie. Les différents MOFs développés ont montré des applications aussi diverses que la luminescence, le stockage, la catalyse ou encore la séparation.[13]

Les réseaux présentés au cours de ce chapitre sont tous basés sur un tecton de type *trans*-bisalcyne-bisphosphine-Pt(II) (produit **35**) qui présente deux sites de coordination de type pyridine orientés de manière linéaire et divergente. Ce tecton permet la formation de réseaux de coordination hétérobimétalliques (ou MM'OFs) de manière séquentielle.[14] Les variations dans les géométries des réseaux obtenus sont amenées par la géométrie du second centre métallique M' (tétraédrique, octaédrique, bipyramide à base trigonale, plan carré, etc…), ainsi que par le blocage de certaines positions dans leurs sphères de coordination par des anions ou des molécules de solvant.

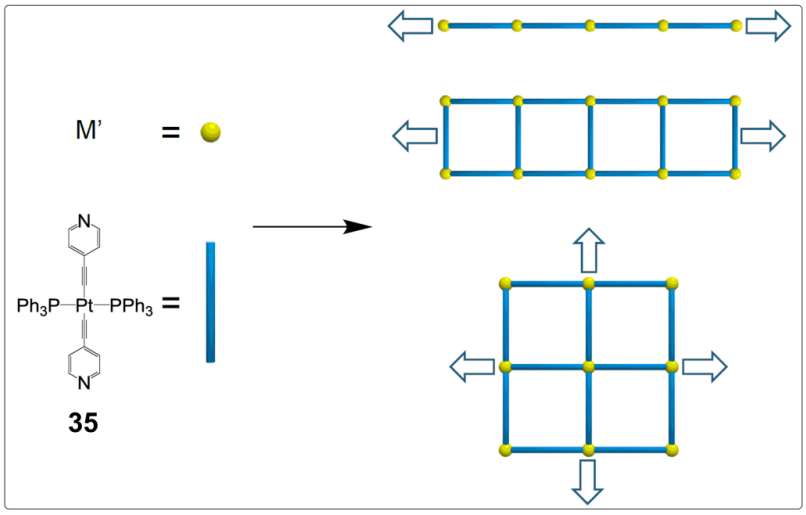


Figure 1 : Représentation schématique des divers réseaux présentés au cours de ce chapitre.

Au sein du laboratoire, la méthodologie pour la construction de réseaux par combinaison de ligands comportant des pyridines en tant que site coordinant et des centres métalliques est bien connue. Par exemple, des réseaux à base de porphyrines,[15] de dérivés calixaréniques,[16] de dippyrines,[17] ou de dérivés d'éthylène glycol[18] ont été obtenus.

Dans la littérature, les complexes de Pt(II) ont été largement étudiés pour leurs propriétés de luminescence. Les complexes de type *trans*-bisalcyne-bisphosphine-Pt(II) n'y font pas exception et de nombreux exemples d'incorporation de ces motifs dans des dendrimères ou des polymères ont été publiés.[19] Ce motif a aussi été utilisé pour la fonctionnalisation de surfaces par ajouts successifs de ce motif et d'un autre centre métallique.[20] Des architectures discrètes auto-assemblées à partir de ce type de composés ont été publiées.[21] Cependant, peu d'exemples d'incorporation de ce motif au sein d'architectures cristallines hétérobimétalliques sont décrits dans la littérature.

A notre connaissance, seuls 4 articles rapportent la construction d'architectures cristallines basées sur un centre bisalcyne-bisphosphine-Pt(II), tous formant des fils 1-D :

- Lang *et al* ont décrit deux réseaux hétérobimétalliques Pt(II)/Ag(I) et Pt(II)/Cu(I).[22] Ces réseaux sont formés par des interactions entre les orbitales π des alcynes et le deuxième centre métallique. Dans le cas de l'Ag(I), des triflates pontent deux cations argent (figure 2 – A). Dans le cas du Cu(I), ce sont des bromures qui pontent les deux cations Cu(I) (figure 2 – B).
- suivant le même principe, un polymère de coordination à base de Pt(II)/Ag(I) a été décrit.[23] Dans ce cas, un cation Ag(I) fait directement le lien entre deux alcynes,

par des liaisons Ag-π, sa sphère de coordination étant complétée par un anion perchlorate (figure 2 – C).

- Resnati *et al*. ont décrit deux réseaux à base de liaisons halogène entre pyridines portées par un Pt(II) et aromatiques halogénés (figure 2 – D).[24]

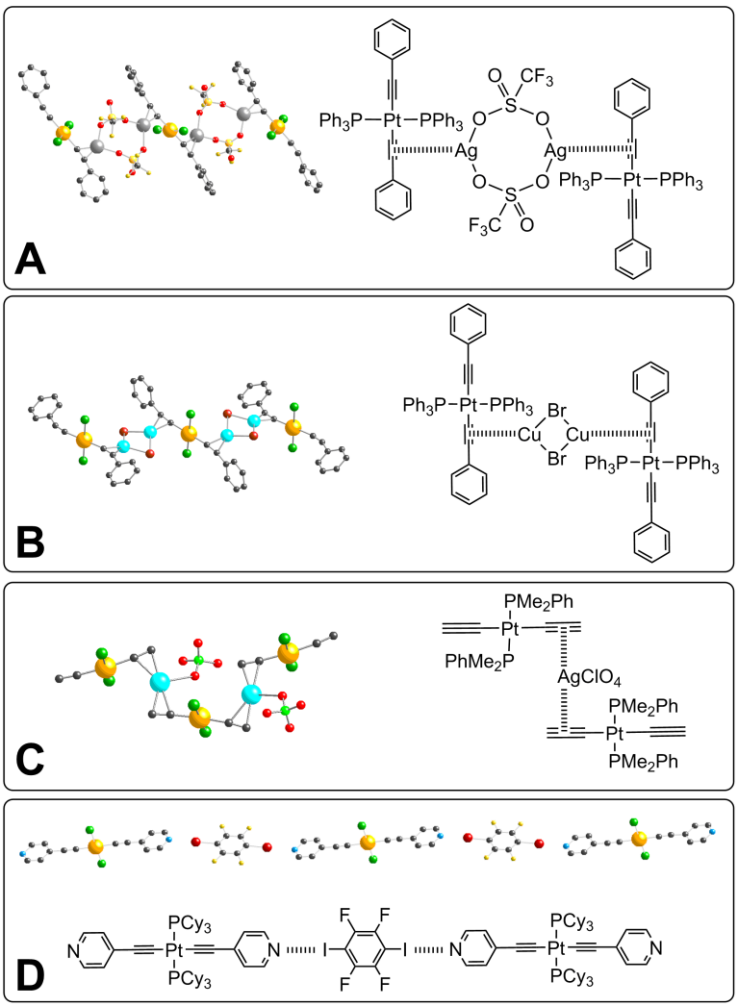


Figure 2 : Réseaux à base de bisalcyne-bisphosphine-Pt(II) décrits dans la littérature. Pour des raisons de clarté, les solvants, les atomes d'hydrogène ainsi que les substituants des phosphores ont été omis des structures.

Etant donné ces deux considérations: intérêt du bisalcyne-bisphosphine-Pt(II) et quasi-absence de réseaux formés à partir de ce motif, nous conçu et préparé des MM'OFs basés sur ce tecton.

II. Polymères de coordination 1-D

A. Avec $Cu(OAc)_2$: lanterne de Cu(II) et fil 1-D

Des cristaux ont été obtenus par diffusion d'une solution de $Cu(OAc)_2$ dans l'éthanol dans une solution du ligand dans $CHCl_3$. Il cristallise dans un système triclinique (P-*1*) avec 4 molécules de $CHCl_3$. La diffraction des RX montre la formation de réseaux 1-D engendrés par la répétition du motif [**35**][$Cu_2(OAc)_4$]. Les nœuds métalliques [$Cu_2(OAc)_4$] sont connus sous le nom de lanternes (ou paddlewheels en anglais) et composés de deux Cu(II) pontés par quatre acétates, laissant deux positions libres pouvant être occupées par un autre ligand (ici, une pyridine). Les distances Cu-O sont de 1.97 Å, la distance Cu-Cu au sein d'une lanterne est 2.62 Å et la distance Cu-$N_{pyridine}$ est de 2.16 Å. La distance entre deux Pt(II) est de 21.5 Å. Les molécules de solvant ne présentent pas d'interactions spécifiques avec le polymère formé et les fils ne présentent pas d'interactions particulières entre eux.

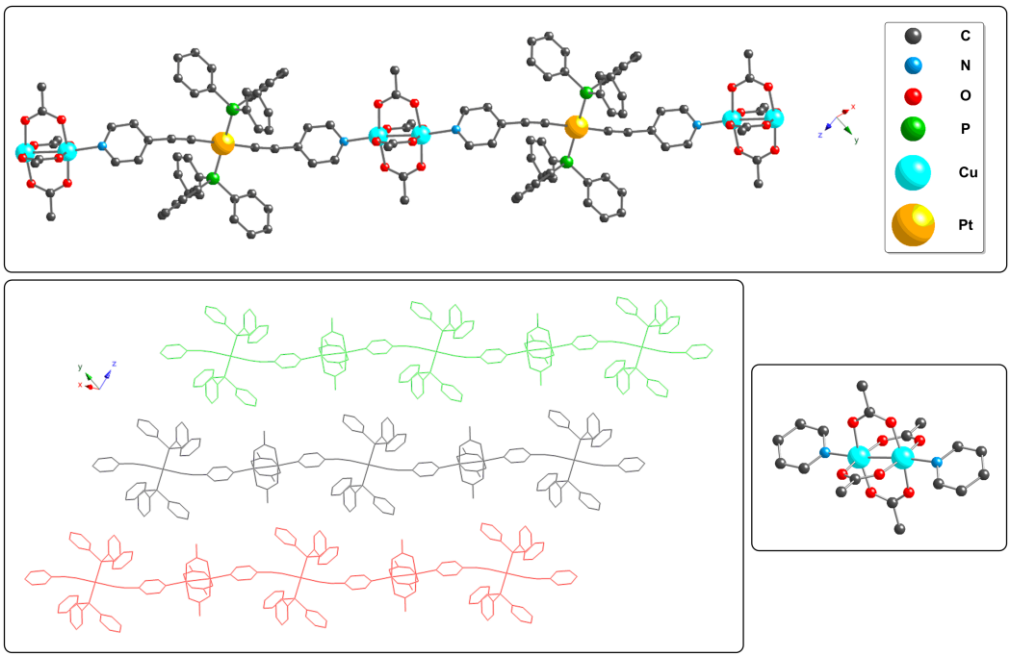


Figure 3 : Structure cristalline de [35][$Cu_2(OAc)_4$]. Représentation d'un fil, du compactage ainsi que d'une lanterne au cuivre. Les molécules de solvants ainsi que les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

La molécule **35** est légèrement distordue. Le Pt(II) adopte une géométrie plan carré. Les angles P-Pt-P et C-Pt-C sont de 180.0° et les angles C-Pt-P sont compris entre 85.5 et 94.5°. Les plans formés par deux pyridines au sein d'une molécule de **35** sont parallèles et distants de 1.73 Å, ce qui donne cet aspect ondulé au fil 1-D.

B. Avec $Co(NO_3)_2$: échelle 1-D et interactions π-π

Par diffusion d'une solution éthanolique de $Co(NO_3)_2$ dans une solution du composé **35** dans $CHCl_3$, des monocristaux ont été obtenus. La diffraction des RX montre la formation d'un réseau 1-D en échelle, dans un système triclinique (P-*1*). Le polymère de coordination cristallise avec sept molécules de $CHCl_3$ et deux molécules d'eau pour deux cations Co(II). Ces molécules ne présentent pas d'interactions spécifiques entre elles. De plus, l'analyse détaillée de la densité électronique indique la présence d'autres molécules de solvant, qui cependant n'ont pu être définies avec précision et ont été supprimées en utilisant la fonction SQUEEZE. Des interactions π-π prennent place entre deux échelles adjacentes, donnant naissance à un réseau bidimensionnel. Ces interactions sont caractérisées par une distance entre les deux plans parallèles des phényles impliqués de 3.45 Å et une distance entre les centres de ces deux phényles de 4.24 Å.[25]

Les cations Co(II) adoptent une géométrie de type bipyramide à base pentagonale, avec 4 oxygènes de deux NO_3^- chélatants et trois azotes des pyridines dans leur sphère de coordination. Les distances Co-O sont de 2.16, 2.19, 2.25 et 2.52 Å. Ces 4 oxygènes ainsi qu'une pyridine forment la base de la bipyramide. Les distances Co-N sont quant à elles de 2.13-2.14 Å et les angles N-Co-N font 92.3 et 93.1°. Les distances entre deux Co(II) d'une même grille sont de 19.0 Å.

Les centres Pt(II) adoptent une géométrie plan carré. Le plan formé par les cations Co(II) d'une même échelle est noté *plan* dans ce paragraphe. En ce qui concerne les molécules du tecton **35** formant les « barreaux » de l'échelle, l'angle P-Pt-*plan* est de 57.3° et les plans formés par les cycles aromatiques de deux pyridines d'une molécule de **35** sont parallèles et distants de 1.26 Å. En ce qui concerne les molécules de **35** faisant les « montants » de l'échelle, l'angle P-Pt-*plan* est de 71.2° et l'angle de *penchement* entre les deux pyridines est de 43.8°.

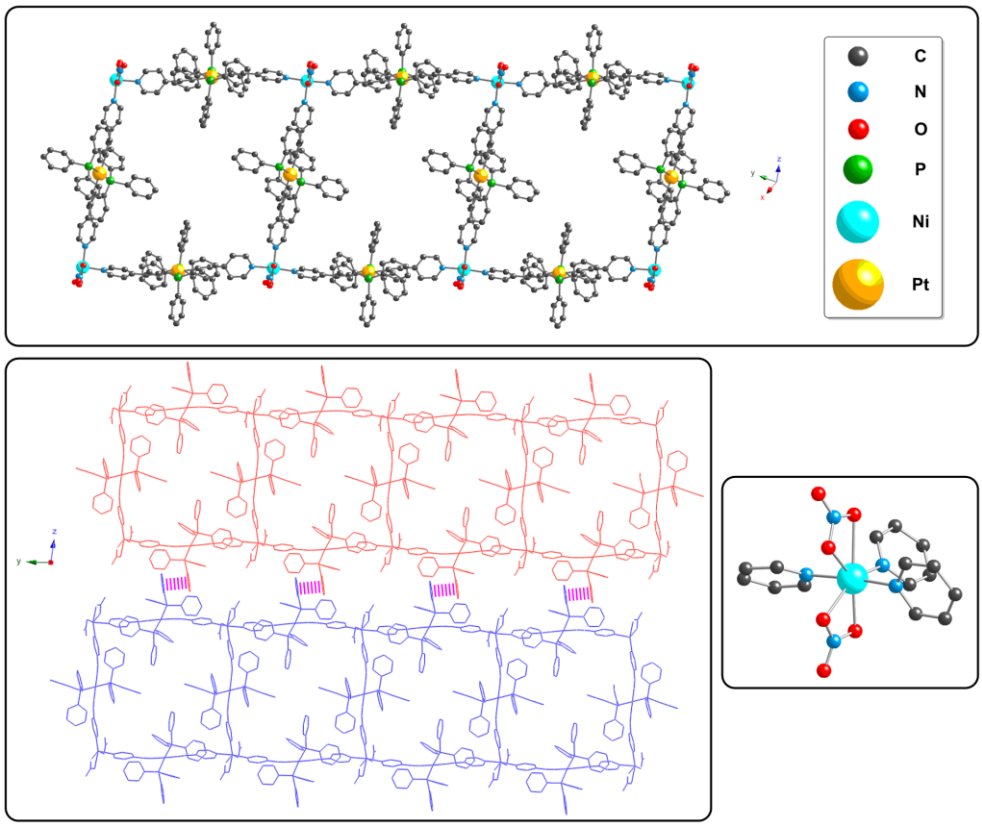


Figure 4 : Structure cristalline de type échelle de $[35]_3[Co(NO_3)_2]_2$. Les interactions π-π entre deux échelles adjacentes ont été hachurées en rose. Les molécules de solvant et les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

III. Réseaux à base de CdX_2

A. Avec $CdBr_2$: grille 2-D

Par diffusion d'une solution de $CdBr_2$ dans EtOH dans une solution du composé **35** dans $CHCl_3$, des monocristaux ont été obtenus. L'analyse RX a montré la formation d'un réseau 2-D de type grille, dans un groupe d'espace P-*1* triclinique. Il cristallise avec 4 molécules de $CHCl_3$ et 7 molécules d'eau, qui sont situées au centre des grilles et ne présentent pas d'interactions spécifiques avec le réseau. Les grilles ne présentent pas non plus d'interactions spécifiques entre elles.

Le cation Cd(II) adopte une géométrie octaédrique déformée : 4 liaisons avec les azotes des pyridines d'environ 2.35-2.40 Å et 2 liaisons avec les bromes en position apicale de 2.74 Å. Les angles N-Cd-N entre deux azotes adjacents et le centre métallique varient de 80.9 à 100.0°, et les distances entre deux Cd(II) sont de 19.2-19.5 Å. En considérant le plan formé par les 4 Cd(II) formant un trapèze, les angles P-Pt-*plan* sont de 84.8° pour les molécules de **35** alignées sur l'axe *z* et de 12.4° pour les molécules de **35** alignées sur l'axe *y*.

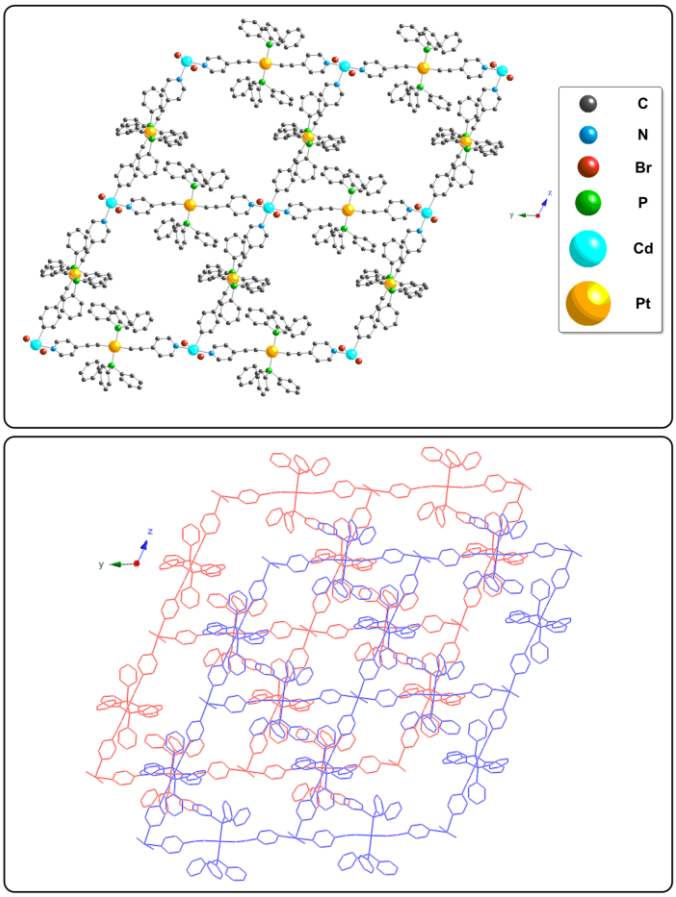


Figure 5 : Structure cristalline de type grille de $[35]_2[CdBr_2]$. Les molécules de solvant et les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

B. Avec CdI_2 : zigzag 1-D

Par diffusion d'une solution éthanolique de CdI_2 dans une solution de **35** dans $CHCl_3$, des cristaux ont pu être obtenus et leur structure RX a révélé la formation de fils 1-D en zigzag. Il cristallise avec une molécule de $CHCl_3$ dans un système monoclinique ($P2_1/c$). Le centre métallique Cd(II) adopte une géométrie tétraédrique avec deux pyridines et deux iodes dans sa sphère de coordination. Les distances Cd-I sont de 2.69 Å et les distances Cd-N de 2.28-2.29 Å. L'angle N-Cd-N fait 97.3° tandis que l'angle I-Cd-I fait 121.8° et les angles N-Cd-I vont de 104.0 à 111.6°. La distance entre deux Cd(II) est de 19.4 Å.

En considérant le plan formé par les Cd(II) d'un fil, l'angle P-Pt-*plan* est de 35.6°. Le Pt(II) adopte toujours une géométrie carré plan *trans*. Les deux pyridines d'une molécule de **35** ont un angle de *penchement* de 69.2°. Après compactage, tous les fils 1-D suivent la même direction et ne présentent pas d'interactions spécifiques entre eux.

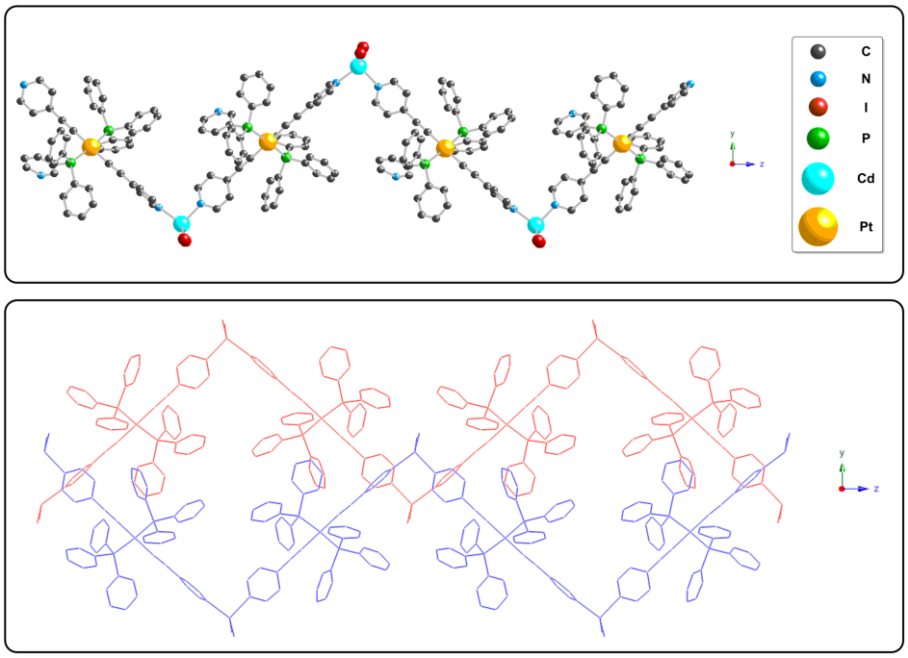


Figure 6 : Structure cristalline de [35][CdI_2]. Les atomes d'hydrogènes ainsi que les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

C. Avec $CdCl_2$: fil 1-D

Des cristaux à base de $CdCl_2$ n'ont pu être obtenus dans des systèmes de solvant de type « solvant chloré/alcool », mais par diffusion d'une solution de $CdCl_2$ dans l'éthanol dans une solution de **35** dans la DMF. Ces problèmes de cristallisation dans les systèmes de solvants utilisés par ailleurs est sans doute dû à la propension du $CdCl_2$ à former des fils polymériques peu solubles, où les cations Cd(II) sont pontés entre eux par des chlorures. Un fil 1-D a été obtenu, dans le système triclinique (P-*1*). Le centre métallique Cd(II) adopte une géométrie octaédrique, avec deux chlores, deux pyridines et deux molécules de DMF qui complètent sa sphère de coordination (coordinées par leurs atomes d'oxygène), deux ligands similaires se faisant face. Deux molécules de DMF supplémentaires sont présentes dans la structure, sans être coordinées à un centre métallique. Les distances Cd-Cl, Cd-O et Cd-N sont respectivement de 2.54, 2.39 et 2.38 Å et les angles entre deux atomes en *cis* varient de 88.8 à 91.0°. Les atomes de Pt(II) sont toujours de géométrie carré plan *trans* et les deux pyridines au sein d'une molécule de **35** sont situées dans le même plan. La distance entre deux cations Cd(II) est de 19.65 Å. Après compactage, tous les fils 1-D suivent la même direction et ne présentent pas d'interactions spécifiques entre eux.

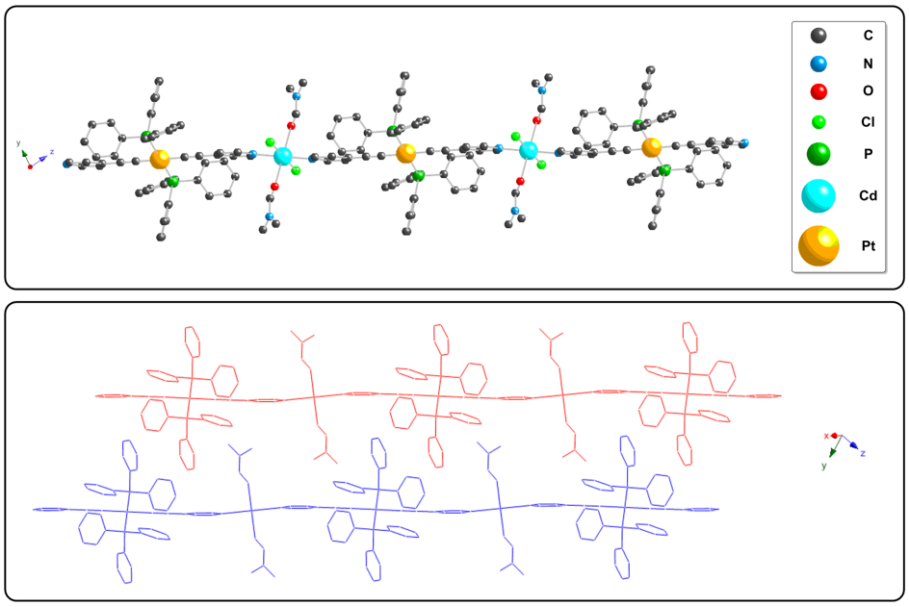


Figure 7 : Structure cristalline de [35][$CdCl_2(DMF)_2$]. Les atomes d'hydrogènes ainsi que les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

IV. Réseaux à base de CoX_2

A. Avec $CoCl_2$: grille 2-D

Par diffusion d'une solution méthanolique de $CoCl_2$ dans une solution du composé **35** dans $CHCl_3$, des monocristaux ont été obtenus. La résolution de la structure par diffraction des RX révèle un arrangement de type grille 2-D. Ce réseau cristallise dans un système triclinique (P-*1*) avec une molécule de $CHCl_3$ et trois molécules d'eau. Des résidus de densité électronique n'ont pu être attribués à des molécules de solvant précises et ont donc été supprimées en utilisant la fonction SQUEEZE. Les molécules de solvant identifiées ne présentent pas d'interactions spécifiques avec le réseau, de même que les grilles entre elles.

Le Co(II) adopte une géométrie octaédrique déformée avec quatre pyridines et deux chlores en positions apicales. Les distances Co-N sont de 2.14-2.18 Å et les distances Co-Cl de 2.46-2.47 Å, et les angles entre deux atomes adjacents et le Co(II) sont compris entre 86.2 et 91.5°. Deux Co(II) sont séparés de 19.0-19.1 Å au sein du réseau. Le Pt(II) adopte une géométrie carré plan *trans*. Les plans formés par deux pyridines d'une molécule de **35** sont parallèles et distants de 0.3 Å. En considérant le plan formé par les Co(II) d'une grille, les angles P-Pt-*plan* sont de 85.8° pour les molécules de **35** alignées sur l'axe *z* et de 10.8° pour celles alignées sur l'axe *y*.

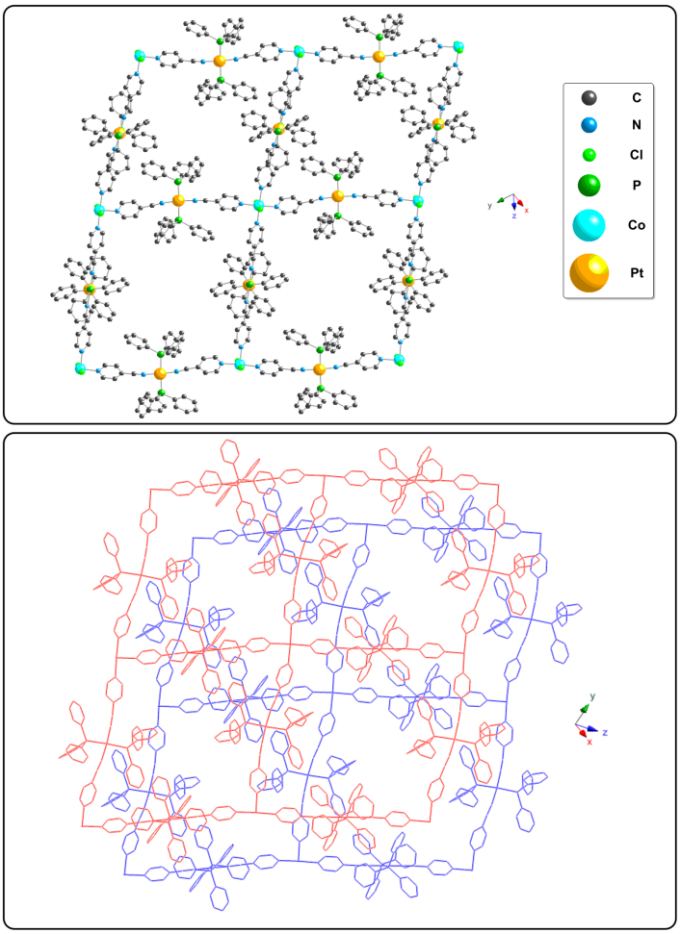


Figure 8 : Structure cristalline de $[35]_2[CoCl_2]$. Les atomes d'hydrogènes ainsi que les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

B. Avec $CoBr_2$: fil 1-D zigzag

Par diffusion d'une solution éthanolique de $CoBr_2$ dans une solution de **35** dans $C_2H_2Cl_4$, des monocristaux ont été obtenus. La diffraction des RX révèle la formation de fils 1-D en zigzag dans un système orthorhombique (P*nma*). Aucune molécule de solvant n'est présente. Les fils 1-D s'organisent entre eux sans interactions spécifiques au sein du cristal.

Les centres Co(II) adoptent une géométrie tétraédrique avec deux pyridines et deux bromes dans leur sphère de coordination. Les distances Co-N sont de 2.02 Å et les distances Co-Cl de 2.37-2.38 Å. Les angles Br-Co-Br et N-Co-N sont respectivement de 120.9 et 103.6°. Les angles N-Co-Br sont de 108.2 et 107.3°. La distance entre deux cations Co(II) au sein d'un fil est de 18.7 Å.

En considérant le plan formé par les Co(II) appartenant à un même fil, les angles P-Pt-*plan* sont de 61.7°. Les deux pyridines au sein d'une même molécule de **35** sont situées dans deux plans parallèles et distants de 1.07 Å.

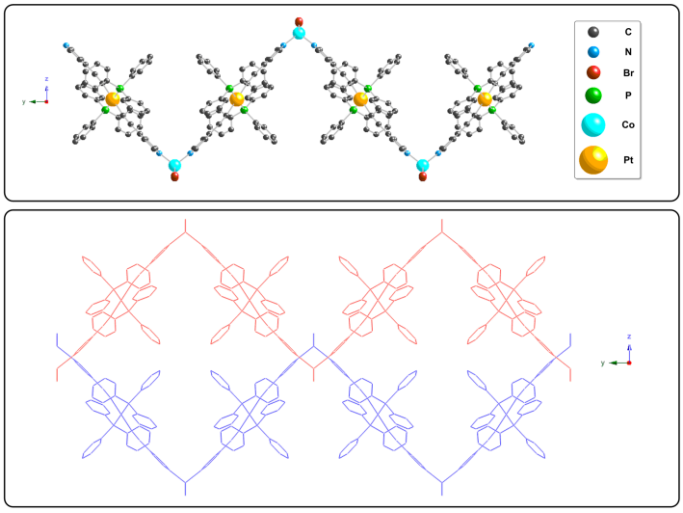


Figure 9 : Structure cristalline de [35][$CoBr_2$]. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

V. Autres réseaux 2-D

A. Avec $NiCl_2$: grille 2-D

Par diffusion d'une solution méthanolique de $Ni(NO_3)_2$ dans une solution du composé **35** dans $CHCl_3$, des monocristaux ont été obtenus. Leur résolution structurale a révélé la formation d'un réseau 2-D de type grille dans un système triclinique (P-*1*) sans molécules de solvant. Il faut noter que les anions nitrates ont été remplacés par des chlorures autour du Ni(II). Ces chlorures proviennent sans doute du HCl résiduel présent dans $CHCl_3$.

Les centres métalliques Ni(II) adoptent une géométrie octaédrique déformée, avec quatre pyridines et deux chlorures dans leur sphère de coordination. Les distances Ni-Cl et Ni-N sont respectivement de 2.32-2.37 Å et 2.08-2.12 Å. Les angles entre deux atomes d'azote adjacents et le métal sont compris entre 87.2 et 92.3°. Deux Ni(II) sont séparés de 18.9-19.0 Å dans une grille.

Le Pt(II) adopte une géométrie carré plan *trans*. En considérant le plan formé par les cations Ni(II) d'une grille, les angles P-Pt-*plan* sont de 8.3° et 88.9° sur les 2 axes de la grille. Sur la direction où l'angle P-Pt-*plan* est de 8.33°, l'angle de *penchement* entre deux pyridines d'une molécule de **35** est de 87.5°. Sur l'autre direction (angle P-Pt-*plan* de 88.9°), les deux pyridines sont dans le même plan.

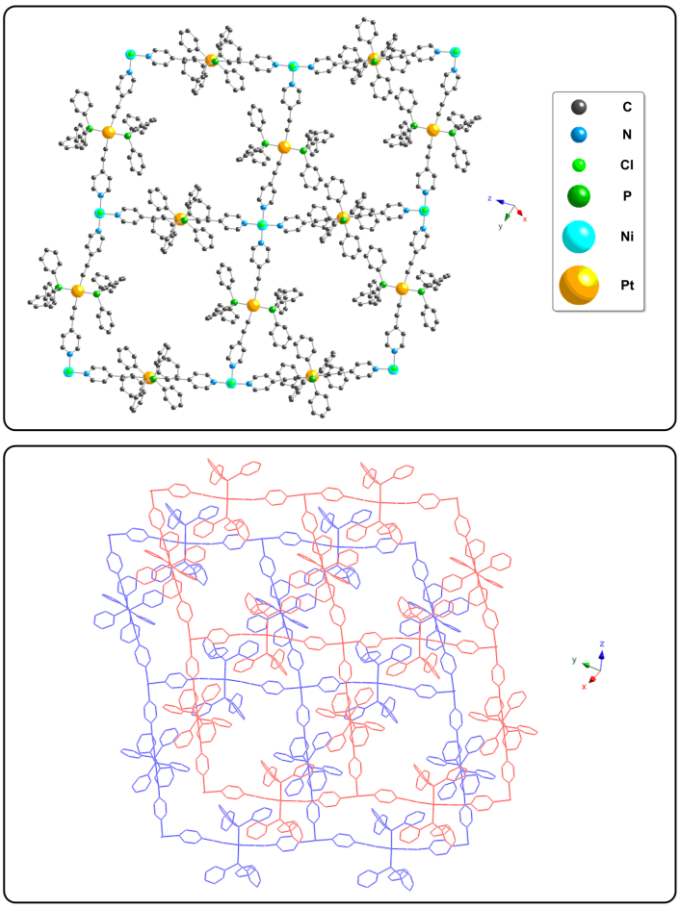


Figure 10 : Structure cristalline de $[35]_2[NiCl_2]$. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

B. Avec $Co(SCN)_2$: grille 2-D

Par diffusion d'une solution méthanolique de $Co(SCN)_2(C_5H_5N)_4$ dans une solution du composé **35** dans $CHCl_3$, des monocristaux ont été obtenus et leur structure montre la formation de grilles 2-D dans un système monoclinique ($P2_1/c$) avec quatre molécules de $CHCl_3$. Les molécules de solvant ne présentent pas d'interactions spécifiques avec les grilles, de même que les grilles n'en présentent pas entre elles.

Les cations Co(II) présentent une géométrie octaédrique avec quatre pyridines et deux thiocyanates (coordinant par leur atome d'azote). Les distances $Co\text{-}N_{SCN}$ et $Co\text{-}N_{pyr}$ sont respectivement de 2.09 et 2.19 Å. Les angles entre deux azotes adjacents et le centre métallique sont compris entre 87.5 et 92.5°. Deux Co(II) d'une même grille sont séparés de 19.1 Å.

En considérant le plan formé par les Co(II) d'une même grille, les angles P-Pt-*plan* sont de 63.60°. Les pyridines d'une molécule de **35** ont un angle de *penchement* l'une par rapport à l'autre de 18.74°.

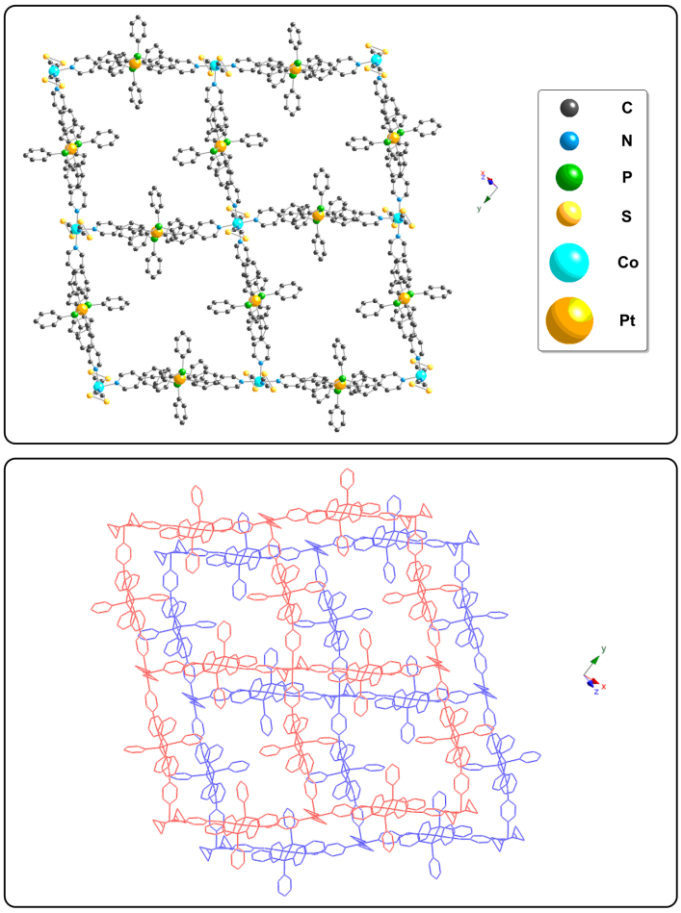


Figure 11 : Structure cristalline de $[35]_2[Co(SCN)_2]$. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

C. Avec $Fe(SCN)_2$: grille 2-D

Par diffusion d'une solution de $Fe(SCN)_2(C_5H_5N)_4$ dans l'éthanol dans une solution du composé **35** dans $C_2H_4Cl_2$, des monocristaux ont été obtenus. La résolution structurale par diffraction des RX montre la formation d'un réseau de type grille 2-D dans un système triclinique (P-*1*) avec deux molécules de 1,2-dichloroéthane et 4 molécules d'eau par centre Fe(II). Ces molécules de solvant ne présentent pas d'interactions spécifiques avec les grilles, de même que les grilles n'en présentent pas entre elles.

Les cations Fe(II) adoptent une géométrie octaédrique avec deux thiocyanates (coordinés par l'atome d'azote) et quatre pyridines dans leur sphère de coordination. Les distances $Fe\text{-}N_{SCN}$ et $Fe\text{-}N_{pyr}$ sont respectivement de 2.11-2.14 et 2.17-2.22 Å. Les angles N-Fe-N sont compris entre 87.16 et 94.16°. Deux centres Fe(II) sont séparés dans une même grille de 19.1-19.2 Å.

En considérant le plan formé par les Fe(II) d'une grille, les angles P-Pt-*plan* sont de 83.9° pour les molécules de **35** alignés sur l'axe *y* et de 39.8° pour les molécules de **35** alignés sur l'axe *z*.

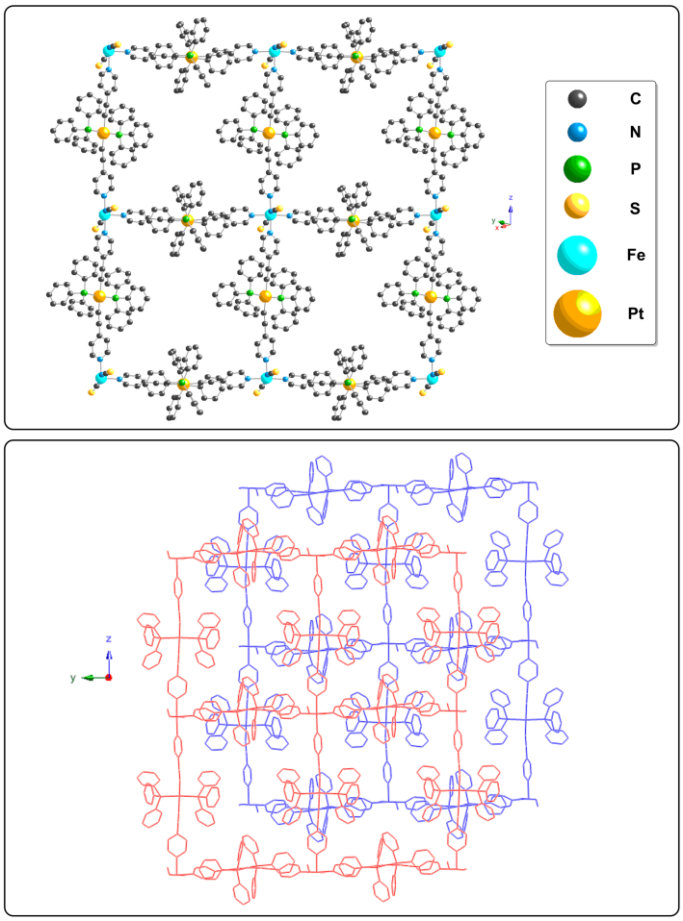


Figure 12 : Structure cristalline de $[35]_2[Fe(SCN)_2]$. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

VI. Vers des réseaux hétérotrimétalliques

Afin d'étendre la complexité des systèmes, il est nécessaire de différencier les deux sites coordinants du tecton. Dans cette optique, un complexe de Pt(II) portant une éthynylpyridine et une éthynylterpyridine a été synthétisé. Il devrait permettre d'insérer un autre centre métallique au niveau des terpyridines, formant ainsi une entité discrète comprenant deux Pt(II) et le second centre métallique complexé par les terpyridines. Les deux pyridines restantes devraient permettre la formation de réseaux comportant trois centres métalliques à des positions bien définies.

L'éthynylterpyridine a été synthétisée au laboratoire par Audrey Fluck et Nicolas Marets selon des procédures décrites dans la littérature.[26] Le composé **41**, dont la synthèse a

été décrite dans le chapitre III, a été mis à réagir avec l'éthynylterpyridine dans un mélange THF/NEt_3 en présence de CuI. Malgré plusieurs colonnes de chromatographie, le produit *trans*-éthynylpyridine-éthynylterpyridine-$(PPh_3)_2$-Pt(II) n'a pu être isolé. C'est pourquoi le mélange obtenu a été mis à réagir avec du $FeCl_2$ dans le MeOH à température ambiante. Les terpyridines sont connues pour former des complexes très stables avec le Fe(II). Après métathèse des contre-ions (échange des Cl^- par des PF_6^-) et plusieurs lavages, le produit désiré **83** a été obtenu avec un rendement de 10 % à partir de **41**.

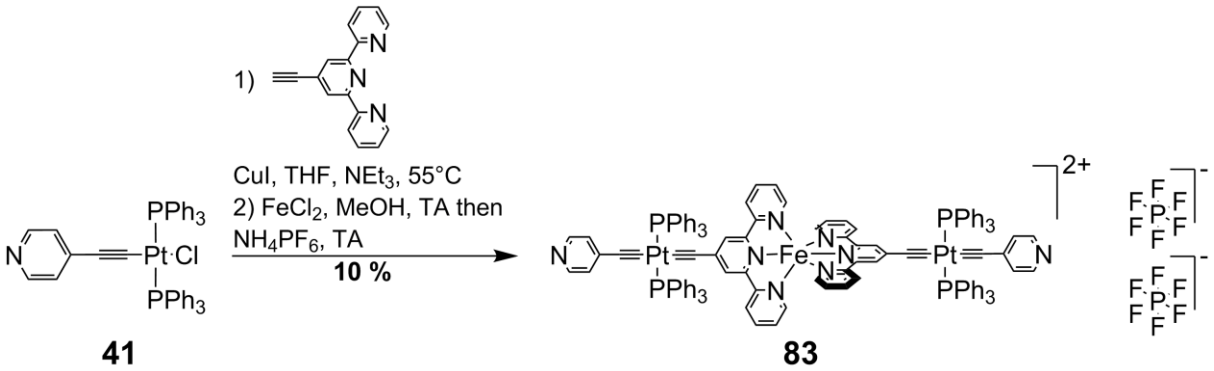


Schéma 1 : Synthèse du tecton 83.

Des monocristaux de **83** ont été obtenus par diffusion d'eau dans une solution de **83** dans la DMF. Des résidus de densité électronique n'ont pu être attribués à des molécules de solvant précises et ont donc été supprimées en utilisant la fonction SQUEEZE, afin de permettre une résolution optimale de la structure cristalline du composé. Les anions PF_6^- ne présentent pas d'interactions particulière avec le reste de la molécule. Les distances P_{PF_6}-Fe sont de 6.04 et 8.72 Å. Le centre Fe(II), entouré par les deux terpyridines adopte une géométrie octaédrique. Les deux azotes des pyridines centrales des terpyridines se font face, avec un angle N-Fe-N de 178.6° et des distances Fe-N de 1.89 Å. Les deux autres angles N-Fe-N sont de 160.6 et 161.5° et les distances Fe-N avec ces pyridines sont de l'ordre de 1.96-2.00 Å, ce qui s'explique par la contrainte géométrique imposée par le squelette terpyridine.

En considérant le plan formé par les trois pyridines d'une éthynylterpyridine, les angles P-Pt-*plan* (pour le Pt(II) adjacent) et pyridine-*plan* (pour l'éthynylpyridine adjacente) sont respectivement de 8.3 et 53.4° pour un côté et 19.8 et 12.7° pour l'autre côté. L'angle entre les deux plans des éthynylterpyridines est de 88.1°. Le Pt(II) adopte comme toujours une géométrie carré plan. La distance entre les deux atomes d'azote des éthynylpyridines d'une molécule est de 33.2 Å.

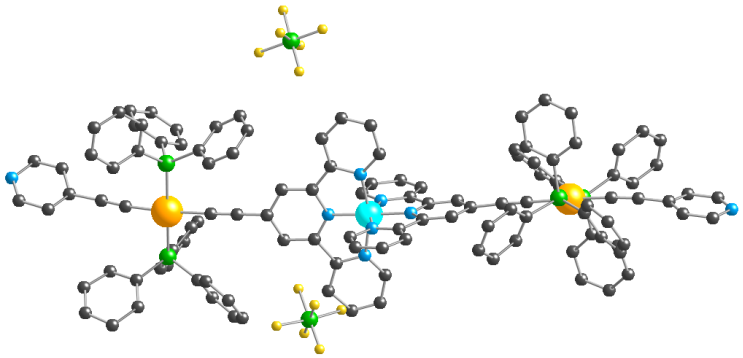


Figure 13 : Structure cristalline du composé 83. Les atomes d'hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

VII. Conclusions

Au cours de ce chapitre, des réseaux de coordination ont été synthétisés et caractérisés à l'état cristallin par diffraction des RX. Ces réseaux sont tous basés sur un tecton portant deux fonctions pyridine de manière linéaire et divergente et comportant un cœur Pt(II). La diffusion de sels métalliques variés a permis l'obtention de réseaux 1- (linéaire, échelle ou zigzag) et 2-D (grille). La dimensionnalité de ces réseaux est contrôlée par la disposition géométrique et le nombre de sites de coordination laissés libres sur le métal secondaire occupés par les pyridines du tecton **35**.

Un autre tecton, comportant une éthynylpyridine et une éthynylterpyridine, a été synthétisé, mais non-purifié. Cependant, la validité du concept a été démontrée en isolant le produit issu de la complexation du Fe(II) par les terpyridines. Cela laisse entrevoir la possibilité d'une introduction sélective de trois centres métalliques différents de manière contrôlée dans un réseau.

[1] S. Mann, *Nature*, **1993**, *365*, 499-505.

[2] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4696-4698.

[3] a) M. W. Hosseini, *L'actualité chimique*, **2011**, *348-349*, 36-40; b) M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 313-323.

[4] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3606-3607; b) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460-1494.

[5] a) S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2081-2084; b) S.-i. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2568-2583; c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334-2375.

[6] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1151-1152; b) K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3392-3395; c) Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita, *Nat Chem*, **2010**, *2*, 780-783; d) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature*, **2013**, *495*, 461-466.

[7] a) L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1325-1326; b) S. D. Burd, S. Ma, J. A. Perman, B. J. Sikora, R. Q. Snurr, P. K. Thallapally, J. Tian, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3663-3666; c) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2127-2129.

[8] a) M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2135-2136; b) F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 1401-1404; c) O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 102-104; d) A. Jouaiti, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2006**, *8*, 883-889; e) G. Laugel, E. Graf, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1340-1346.

[9] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401-10402; b) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319-330; c) C. Valente, E. Choi, M. E. Belowich, C. J. Doonan, Q. Li, T. B. Gasa, Y. Y. Botros, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4911-4913.

[10] a) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13519-13526; b) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 217-225.

[11] a) Y. Cui, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 652-654; b) C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8940-8941; c) C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1958-1961.

[12] a) S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, **2006**, 2563-2565; b) Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11887-11894.

[13] Themed issue on metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1213-1508.

[14] a) M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 10510-10520; b) A. D. Burrows, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 3623-3642; c) S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2006**, 701-707; d) G. Kumar, R. Gupta, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, DOI: 10.1039/c1033cs60255a.

[15] a) F. Sguerra, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 14683-14689; b) N. Marets, V. Bulach, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 3549-3558.

[16] a) A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 6776-6778; b) A. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E.

Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 9946-9953.

[17] a) A. Beziau, S. A. Baudron, G. Rogez, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5980-5985; b) A. Béziau, S. A. Baudron, A. Guenet, M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 3215-3223.

[18] a) M.-J. Lin, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 67-69; b) J. Bourlier, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 25-32.

[19] a) D. Beljonne, H. F. Wittmann, A. Kohler, S. Graham, M. Younus, J. Lewis, P. R. Raithby, M. S. Khan, R. H. Friend, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 3868-3877; b) N. Chawdhury, A. Köhler, R. H. Friend, M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 722-727; c) S. Leininger, P. J. Stang, S. Huang, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3981-3987; d) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *569*, 195-202; e) N. Chawdhury, A. Kohler, R. H. Friend, W. Y. Wong, J. Lewis, M. Younus, P. R. Raithby, T. C. Corcoran, M. R. A. Al-Mandhary, M. S. Khan, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 4963-4970; f) Y. Liu, S. Jiang, K. Glusac, D. H. Powell, D. F. Anderson, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12412-12413; g) C.-H. Tao, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1647-1657; h) W. Makiguchi, S. Kobayashi, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 5383-5387.

[20] a) X. Li, M.-Q. Zha, S.-Y. Gao, P. J. Low, Y.-Z. Wu, N. Gan, R. Cao, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 920-926; b) X. Li, X. Zhao, J. Zhang, Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2013**.

[21] a) F. Mohr, A. Mendía, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *2007*, 3115-3123; b) V. Vajpayee, H. Kim, A. Mishra, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, M. H. Lee, H. K. Kim, K.-W. Chi, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3112-3115; c) V. Vajpayee, Y. H. Song, Y. J. Yang, S. C. Kang, T. R. Cook, D. W. Kim, M. S. Lah, I. S. Kim, M. Wang, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Organometallics*, **2011**, *30*, 6482-6489; d) E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, E. J. Shardlow, *Dalton Trans.*, **2005**, 234-235; e) J. A. Whiteford, P. J. Stang, S. D. Huang, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5595-5601; f) J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2524-2533; g) M. Janka, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4382-4390.

[22] a) H. Lang, A. d. Villar, B. Walfort, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 694-697; b) H. Lang, A. del Villar, B. Walfort, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1464-1471.

[23] S. Yamazaki, A. J. Deeming, D. M. Speel, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Chem. Commun.*, **1997**, 177-178.

[24] P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *12*, 297-305.

[25] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896.

[26] a) E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1405-1409; b) B. Whittle, S. R. Batten, J. C. Jeffery, L. H. Rees, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4249-4255; c) V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1491-1500.

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont consisté, tout d'abord, à développer et étudier des tourniquets à base de Pt(II) ou totalement organiques mais aussi à concevoir des MM'OFs à base de Pt(II). Le comportement des tourniquets présentés ici a été étudié en solution par RMN 1- et 2-D et à l'état solide par diffraction des RX sur monocristal. Près d'une dizaine de tourniquets ont ainsi été synthétisés et étudiés.

Au cours des trois premiers chapitres, des tourniquets à base de Pt(II) ont été synthétisés et étudiés. Les différences introduites au niveau de l'anse et du rotor ont menés à des différences notables dans la dynamique du système. Lorsque des liaisons H ou de coordination faibles ont été employées, le système restait dynamique. Par contre, lorsque des liaisons de coordination fortes ont été mises en place, les tourniquets étaient bloqués. Un tourniquet portant deux stations différentes sur son rotor a été conçu et préparé au cours du troisième chapitre. Bien que les interactions employées pour le blocage sur l'une ou l'autre des stations aient montré leur dynamique au cours des chapitres précédents, les premières études montrent que le passage d'une station à l'autre est faisable. La synthèse de tourniquets au Pt(II) portant deux stations différentes sur le rotor doit encore être optimisée. Dans cette optique, des pistes prometteuses ont été trouvées sur des composés modèles. Elles devront être testées sur les tourniquets.

Des tourniquets complètement organiques ont été présentés dans le chapitre IV. La synthèse de ceux contenant une charnière pyroméllitique n'a pas été concluante, la dernière étape de fonctionnalisation du rotor n'ayant pu être effectuée. L'utilisation de charnières hydroquinone a permis de mettre au point une synthèse complète et optimisée de tourniquets symétriques et dissymétriques qui ont été caractérisés dans leurs états ouvert et fermé en solution. Les propriétés optiques de ces tourniquets ont été étudiées dans une étude préliminaire, qui laisse entrevoir la possibilité d'une autre méthode de lecture du comportement des tourniquets. La simplicité et la rapidité de la synthèse décrite dans ce chapitre devrait conduire de façon aisée à une librairie complète de tourniquets, variant tout aussi bien par leur anse (éther, thioéther, amide) que par les fonctions du rotor (phénol, pyridine, nitrile).

Enfin, des MM'OFs à base de Pt(II) ont été obtenus et caractérisés par diffraction des RX. La variation des centres métalliques a permis la formation de réseaux de différentes dimensionnalités. Un tecton comportant deux centres Pt(II) et un centre Fe(II) a été obtenu. Ce type de composé devrait permettre l'extension du concept à des structures

hétérotrimétalliques, chaque centre métallique étant introduit à une place bien définie. La synthèse du produit portant une pyridine et une éthynylterpyridine bénéficiera bien évidemment des avancées faites dans la synthèse de tourniquets dissymétriques de Pt(II). Toutes ces études peuvent être étendues et les propriétés des MM'OFs stables étudiées.

Partie expérimentale

Solvents and equipment

Solvents/Products

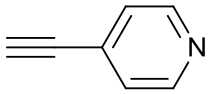
THF was distilled over Na/benzophenone. NEt_3 was distilled over KOH. CH_2Cl_2 was distilled over P_2O_5. Other analytical solvents were purchased at analytical grade and used without further purification. Every commercially available product was used as received without further purification.

Equipment

^{1}H, ^{13}C, ^{19}F and ^{31}P NMR spectra were recorded at 298 K on either a Bruker AV300, AV400, AV500 or AV600 spectrometers, with the solvent peak as the internal reference. In the assignment, the chemical shift is given first, followed in brackets by the multiplicity of the signal (br = broad, m = multiplet, s = singulet, d = doublet, t = triplet, virtual t = virtual triplet[1]), the integration, the assignment and the coupling constants). Mass spectrometry was performed by the Service de Spectrométrie de Masse, University of Strasbourg. Elemental analyses were performed by the Service de Microanalyses, University of Strasbourg. UV-visible spectra were recorded on a Perkin Elmer Ubikon XL spectrometer. Wavelengths and molar extinction coefficients are respectively displayed in nm and $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Luminescence spectra were acquired on a Perkin Elmer LS55 spectrometer, at ambient temperature in aerated solutions. X-Ray diffraction studies on single crystals were performed in our laboratory by Nathalie Kyritsakas on a Bruker APEX8 CCD Diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N_2 device, at 173(2) K, using graphite-monochromated Mo-Kα (λ= 0.71073 Å) 50 radiation. For both structures, diffraction data were corrected for absorption. Structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on F^2 using SHELXL-97.[2]

Alkynes synthesis

4-ethynylpyridine **1** [3]

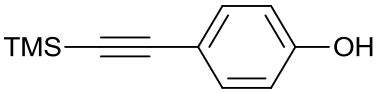


In a dry flask under an inert atmosphere, *p*-bromopyridine hydrochloride (5 g, 25.7 mmol, 1 eq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (180 mg, 0.26 mmol, 0.01 eq.), CuI (29 mg, 0.15 mmol, 0.006 eq.) were placed. Et_2NH (40 mL), THF (20 mL) and 2-methyl-3-butyn-2-ol (3 mL, 31 mmol, 1.2 eq.) were successively added. After 60 h. at RT, the solution was evaporated to dryness, dissolved in 100 mL of $CHCl_3$, washed with 3 x 100 mL H_2O, dried over Na_2SO_4 and evaporated to dryness. Column filtration (Al_2O_3, Et_2O) yielded 3 g of the protected 2-methyl-4-(4-pyridyl)-3-butyn-2-ol.

2-methyl-4-(4-pyridyl)-3-butyn-2-ol (3 g, 18.6 mmol) was suspended in toluene (90 mL) and NaOH (0.80 g, 20 mmol) was added. The mixture was refluxed for 5 h., filtrated and the solvent was evaporated to dryness. The product was isolated using a sublimation apparatus to yield **1** as a white solid (1.0 g, 38 % over two steps).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ (ppm) = 3.37 (s, 1H, C≡C-H), 7.34 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz), 8.57 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz).

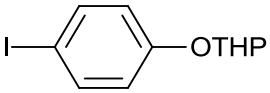
4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol **2** [4]



p-iodophenol (1.6 g, 7.3 mmol, 1 eq.) was poured in Et_2NH (60 mL) and degassed. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (260 mg, 0.36 mmol, 0.05 eq.), ethynyltrimethylsilane (1.3 mL, 8.8 mmol, 1.2 eq.) and CuI (70 mg, 0.36 mmol, 0.05 eq.) were successively added and the mixture was refluxed overnight. After filtration and evaporation to dryness, column chromatography (SiO_2, cyclohexane/CH_2Cl_2/MeOH 9/1/0 to 0/100/0 to 0/98/2) yielded **2** as a dark solid (1.4 g, quant.).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.21 (s, 9H, Si-CH_3), 6.73 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.7 Hz), 7.34 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.7 Hz).

1-iodo-4-(2-tetrahydropyranyloxy)benzene **3** [5]

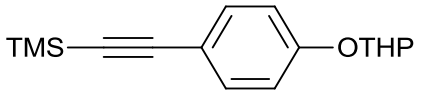


In a dry flask, *p*-iodophenol (3 g, 13.6 mmol, 1 eq.) was dissolved in 50 mL of CH_2Cl_2 and the solution was degassed. PPTS (170 mg, 0.68 mmol, 0.05 eq.) and DHP (1.6 mL, 17.7 mmol, 1.3 eq.) were successively added and the resulting solution was stirred at RT for 4 h.

After evaporation to dryness, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/CH_2Cl_2 7/3) to yield **3** as a white solid (3.6 g, 88 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.50-2.06 (m, 6H, CH_2), 3.52-3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.78-3.89 (m, 1H, OCH_2), 5.35 (t, 1H, OCH, ^3J = 3.3 Hz), 6.81 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.9 Hz), 7.53 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.9 Hz).

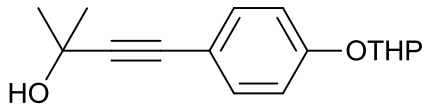
Trimethyl((4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)ethynyl)silane **4** [6]



In a dry flask, **3** (3.6 g, 11.8 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (10 mL) and NEt_3 (12 mL) and degassed. Ethynyltrimethylsilane (2.0 mL, 14.2 mmol, 1.2 eq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (465 mg, 0.59 mmol, 0.05 eq.) and CuI (110 mg, 0.59 mmol, 0.05 eq.) were successively added and the mixture was heated at 60 °C for 24 h. After filtration on Celite and evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 30/70 to 50/50) to yield **4** as a yellow oil (3.0 g, 92 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.21 (s, 9H, Si-CH_3), 1.50-2.06 (m, 6H, CH_2), 3.52-3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.78-3.89 (m, 1H, OCH_2), 5.40 (t, 1H, OCH, ^3J = 3.1 Hz), 6.94 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.9 Hz), 7.37 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.9 Hz).

2-methyl-4-(4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)but-3-yn-2-ol **5** [7]

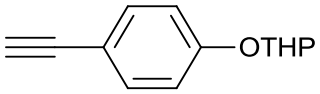


In a dry flask, **3** (3.6 g, 11.8 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (20 mL) and NEt_3 (12 mL) and degassed. 2-methyl-3-butyn-2-ol (1.4 mL, 14.2 mmol, 1.2 eq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (465 mg, 0.59 mmol, 0.05 eq.) and CuI (110 mg, 0.59 mmol, 0.05 eq.) were successively added and the mixture was heated at 60 °C for 24 h. After filtration on Celite and evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 90/10 to 75/25) to yield **5** as an orange oil (3.1 g, quant.).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.48-2.10 (m, 12H, CH_3 + CH_2), 3.54-3.65 (m, 1H, OCH_2), 3.81-3.93 (m, 1H, OCH_2), 5.41 (t, 1H, OCH, ^3J = 3.1 Hz), 6.97 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.7 Hz), 7.33 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.7 Hz).

Elemental analysis calcd (%) for $C_{16}H_{20}O_3$: C 73.82 H 7.74; found: C 74.00 H 7.71.

2-[(4-Ethynylphenyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran **6** [7]

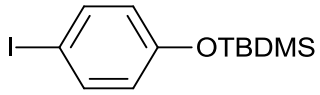


5 (2.18 g, 8.5 mmol, 1 eq.) was dissolved in toluene (30 mL) and NaOH (0.45 g, 11.2 mmol, 1.3 eq.) was added. After refluxing the mixture for 2 h., the solvent was evaporated to dryness and the resulting solid was partitioned between H_2O (250 mL) and cyclohexane (200 mL). The aqueous phase was extracted by 2 x 200 mL cyclohexane and the reunited organic phases were washed with brine (300 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 100/0 to 95/5) afforded **6** as a white solid (1.24 g, 72 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.49-2.07 (m, 6H, CH_2), 2.97 (s, 1H, C≡CH), 3.53-3.63 (m, 1H, OCH_2), 3.79-3.91 (m, 1H, OCH_2), 5.41 (t, 1H, OCH, ^{3}J = 3.1 Hz), 6.97 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.40 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.7 Hz).

Elemental analysis calcd (%) for $C_{13}H_{14}O_2$: C 77.20 H 6.98; found: C 77.30 H 6.84.

1-[[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl]oxy]-4-iodobenzene **7** [8]

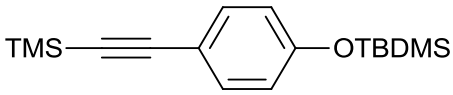


In a dry flask, *p*-iodophenol (9.24 g, 42 mmol, 1 eq.) was dissolved in 30 mL of DMF. The mixture was degassed and imidazole (2.86 g, 42 mmol, 1 eq.) was added, followed by the addition of TBDMSCl (6.33 g, 42 mmol, 1 eq.) in 10 mL of DMF. The mixture was stirred at RT overnight, quenched with H_2O (150 mL) and extracted with petroleum ether (3 x 50 mL). The organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness, to yield **7** as a yellow oil (13.4 g, 96 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.16 (s, 6H, Si-CH_3), 0.95 (s, 9H, Si-*t*Bu), 6.59 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.8 Hz), 7.48 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.8 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = -4.2, 18.4, 25.9, 83.9, 122.8, 138.6, 155.9.

[4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]ethynyltrimethylsilane **8** [9]

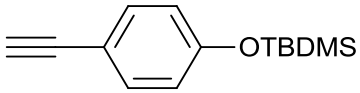


In a dry flask, **7** (3 g, 9 mmol, 1 eq.) was dissolved in 100 mL of Et_2NH and the mixture was degassed. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (310 mg, 0.44 mmol, 0.05 eq.), ethynyltrimethylsilane (1.5 mL, 10.1 mmol, 1.1 eq.) and CuI (80 mg, 0.44 mmol, 0.05 eq.) were successively added and the mixture was heated at 50 °C for 24 h. After return to RT, 100 mL of AcOEt were added and the mixture was filtrated over cotton and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, petroleum ether) afforded **8** as a yellow oil (2.68 g, 98 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.17 (s, 6H, Si-CH_3), 0.22 (s, 9H, Si-CH_3), 0.95 (s, 9H, Si-*t*Bu), 6.74 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.33 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.8 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = -4.2, 0.3, 18.5, 25.9, 92.8, 105.4, 116.1, 120.3, 133.7, 156.4.

*1-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-4-ethynylbenzene* **9** [9]

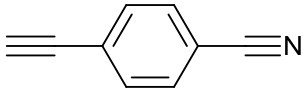


8 (2.68 g, 8.8 mmol, 1 eq.) was dissolved in acetone (60 mL) and the solution was degassed. $AgNO_3$ (150 mg, 0.88 mmol, 0.1 eq.) in degassed H_2O (15 mL) was added and the resulting mixture was stirred at RT for 2 days. Brine (100 mL) was added and the resulting mixture was extracted with Et_2O (6 x 50 mL). The reunited organic phases were washed with brine (3 x 30 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, petroleum ether) afforded **9** as a yellow oil (0.86 g, 42 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.18 (s, 6H, Si-CH_3), 0.96 (s, 9H, Si-*t*Bu), 2.97 (s, 1H, C≡CH), 6.76 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.35 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.8 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = -4.2, 18.4, 25.9, 76.1, 83.9, 115.1, 120.4, 133.8, 156.6.

4-ethynylbenzonitrile **10** [10]



In a dry flask, *p*-bromobenzonitrile (3.0 g, 16.5 mmol, 1 eq.) was dissolved in 60 mL of THF and 70 mL of NEt_3. The mixture was degassed and ethynyltrimethylsilane (2.8 mL, 19.8 mmol, 1.2 eq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (580 mg, 0.82 mmol, 0.05 eq.) and CuI (156 mg, 0.82 mmol, 0.05 eq.) were successively added. After heating at 60 °C overnight, the reaction mixture was filtrated over Celite, evaporated to dryness, poured back in 200 mL of Et_2O, washed successively with 3 x 150 mL of NH_4Cl 10 %, 100 mL of brine and dried over $MgSO_4$. After evaporation to dryness, the resulting solid was subjected to column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 98/2) to yield 4-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzonitrile as a white solid (3.3 g, quant.).

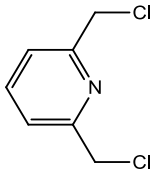
4-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzonitrile (3.3 g, 16.5 mmol) was dissolved in 120 mL of MeOH and K_2CO_3 (1M solution in H_2O, 16 mL) was added. After 45 min. at RT, the solution was evaporated to dryness and partitioned in 100 mL of Et_2O and 100 mL of H_2O. The aqueous phases were extracted with 3 x 100 mL of Et_2O, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. The crude product was recrystallized from 70 mL cyclohexane/CH_2Cl_2 8/1 to yield **10** as a white solid (1.7 g, 81 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 3.28 (s, 1H, C≡C-H), 7.55 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.3 Hz), 7.60 (d, 2H, Ph, ^{3}J = 8.3 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 81.6, 81.9, 112.3, 118.3, 127.0, 132.1, 132.7.

Arms and handle synthesis

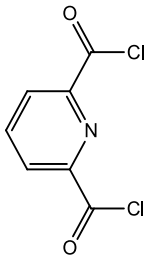
2,6-bis(chloromethyl)pyridine **11** [11]



In a dry flask, 2,6-bis(hydroxymethyl)pyridine (3 g, 21.5 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (100 mL) and the solution was degassed. $SOCl_2$ (4 mL, 54 mmol, 2.5 eq.) in 30 mL of THF was added dropwise over 45 min. After 1 d. at RT, the solvent was evaporated and the resulting solid was poured back in CH_2Cl_2 (150 mL), washed with 3 x 100 mL of 10 % aqueous Na_2CO_3 and the organic phases were dried over $MgSO_4$. Evaporation to dryness of the solvent yielded **11** as a brown solid (3.45 g, 91 %).

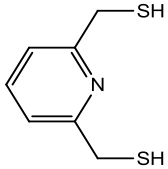
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 4.66 (s, 4H, CH_2), 7.43 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 7.76 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.8 Hz).

Pyridine-2,6-dicarbonyl dichloride **12** [12]



In a dry flask, 2,6-pyridinedicarboxylic acid (5 g, 30 mmol, 1 eq.) in $SOCl_2$ (50 mL), with a small amount of DMF (1 mL), were refluxed for 3 h. After evaporation to dryness of the solvent, the desired product is obtained quantitatively as a white solid (6.1 g).

Pyridine-2,6-dimethanethiol **13** [13]



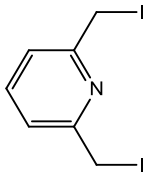
In a dry flask, 2,6-bis(hydroxymethyl)pyridine (5.14 g, 37 mmol, 1 eq.) was suspended at 0 °C in degassed Et_2O/DMF (30 mL/few drops) and $SOCl_2$ (7 mL, 96 mmol, 2.6 eq.) was added. After refluxing the mixture overnight, the mixture was allowed to reach RT, and the precipitate was filtrated, washed with Et_2O, and dried to yield 2,6-bis(chloromethyl)pyridine

hydrochloride as a white solid (7.8 g, quant.). This hydrochloride salt was poured back in degassed EtOH (100 mL) and thiourea (7 g, 93 mmol, 2.5 eq.) was added. After refluxing for 45 min, the solvent was removed, the resulting solid was redissolved in degassed H_2O (40 mL) and NaOH (5.2 g, 131 mmol, 3.5 eq.) was added. After refluxing the solution for 4 h, a pH of 8-9 was reached by addition of HCl (2.5 N). The aqueous phase was extracted several times with $CHCl_3$, the combined organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Kugelröhr distillation (110 °C – 0.5 mbar) afforded **13** as a colorless oil (2.35 g, 38 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.99 (t, 2H, -SH, ^3J = 8.1 Hz), 3.80 (d, 4H, CH_2, ^3J = 8.1 Hz), 7.19 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 7.60 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.7 Hz).

Elemental analysis calcd (%) for $C_7H_9NS_2$: C 49.09 H 8.18 N 5.30; found: C 49.79 H 8.06 N 5.69.

2,6-bis(iodomethyl)pyridine **14** [14]

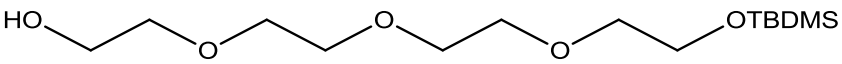


11 (0.7 g, 4 mmol, 1 eq.) and NaI (6.7 g, 45 mmol, 11 eq.) were dissolved in acetone and the solution was refluxed for 1 day. After evaporation to dryness, the resulting solid was suspended in CH_2Cl_2 (50 mL) and washed with H_2O (3 x 75 mL). The organic phases were evaporated to dryness and the resulting solid was recrystallized from cyclohexane to yield **14** as an orange solid (0.7 g, 50 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 4.47 (s, 4H, CH_2), 7.24 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 7.56 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.7 Hz).

Elemental analysis calcd (%) for $C_7H_7NI_2$: C 23.42 H 1.97 N 3.90 ; found: C 23.67 H 2.04 N 3.86.

2,2,3,3-tetramethyl-4,7,10-13-tetraoxa-3-silapentadecan-15-ol **15** [15]

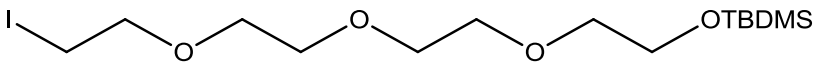


In a dry flask, NaH (60 % in oil, 560 mg, 14 mmol, 1 eq.) was placed under an inert atmosphere and suspended in THF (30 mL). Tetraethylene glycol (2.40 mL, 14 mmol, 1 eq.) was slowly added and the mixture was stirred at RT for 45 min. TBDMSCl (2.11 g, 14 mmol, 1 eq.) in 20 mL of THF was then added and the resulting mixture was stirred at RT for 45 min. 300 mL of Et_2O were added and the solution was washed with 2 x 90 mL of a 10 % aqueous K_2CO_3 solution, 90 mL of brine. The organic phases were dried over Na_2SO_4 and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 95/5) afforded **15** as a colorless oil (2.45 g, 57 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.04 (s, 6H, Si-CH_3), 0.87 (s, 9H, Si-*t*Bu), 3.51-3.78 (m, 16H, OCH_2).

Elemental analysis calcd (%) for $C_{14}H_{32}O_5Si$: C 54.51 H 10.46; found: C 53.36 H 10.19.

15-iodo-2,2,3,3-tetramethyl-4,7,10,13-tetraoxa-3-silapentadecane **16** [16]

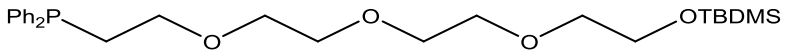


In a dry flask, **15** (1 g, 3.24 mmol, 1 eq.) in THF (20 mL) was placed under an inert atmosphere, at 0°C. Imidazole (442 mg, 6.5 mmol, 2 eq.), PPh_3 (1.02 g, 3.9 mmol, 1.2 eq.) and I_2 (0.99 g, 3.9 mmol, 1.2 eq.) were successively added and the resulting mixture was allowed to return to RT and stirred for 3 h. After addition of Et_2O (100 mL), the solution was washed with 300 mL of a freshly prepared 10 % aqueous $Na_2S_2O_3$ solution, 75 mL of H_2O and 75 mL of brine. After drying over $MgSO_4$ and evaporation to dryness, column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1) afforded **16** as a yellow oil (1.23 g, 91 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.04 (s, 6H, Si-CH_3), 0.87 (s, 9H, Si-*t*Bu), 3.24 (t, 2H, ^{3}J = 7.1 Hz), 3.54 (t, 2H, ^{3}J = 5.0 Hz), 3.64 (m, 8H, OCH_2), 3.74 (m, 4H, OCH_2).

Elemental analysis calcd (%) for $C_{14}H_{31}O_4ISi$: C 40.19 H 7.47; found: C 40.18 H 7.30.

Diphenyl(2,2,3,3-tetramethyl-4,7,10,13-tetraoxa-3-silapentadecan-15-yl)phosphine **17**



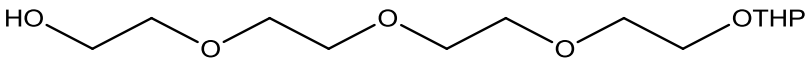
To a solution of compound **16** (2.2 g, 5.3 mmol, 1 eq.) in dry THF (200 mL) under an argon atmosphere at 0°C was added dropwise a 0.5M solution of $KPPh_2$ in THF (10.6 mL, 5.3 mmol, 1 eq.). The reaction mixture was then allowed to reach RT and stirred for 2 hours. After filtration over a sintered-glass funnel and evaporation to dryness of the filtrate, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/CH_2Cl_2/MeOH 80:20:0 to 0:100:0 to 0:99:1) to yield compound **17** (1.97 g, 75%) as a pale yellow oil.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.04 (s, 6H, Si-CH_3), 0.87 (s, 9H, Si-*t*Bu), 2.39 (t, 2H, P-CH_2, J = 8.1 Hz), 3.48-3.65 (m, 12H, O-CH_2), 3.73 (t, 2H, O-CH_2, ^{3}J = 5.5 Hz), 7.28-7.43 (m, 10H, Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = -5.0, 18.6, 26.1, 62.9, 68.6, 68.9, 70.3, 70.8, 70.9, 70.9, 72.9, 128.6, 128.7, 132.8, 133.0.

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = -20.9.

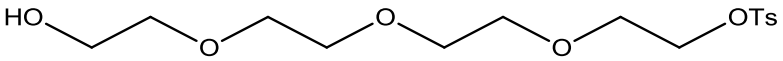
2-(2-(2-(2-((tetrahydropyran-2-yl)oxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanol **18** [17]



Tetraethylene glycol (37 mL, 216 mmol, 3 eq.) and PPTS (1.8 g, 7.2 mmol, 0.1 eq.) were dissolved in $CHCl_3$ (1 L). To this stirred solution was added dropwise DHP (6.6 mL, 72 mmol, 1 eq.) in 300 mL of $CHCl_3$ over 1h30. After 2 days at RT, the solution was evaporated until a volume of *ca.* 600 mL, washed with 3 x 200 mL of an aqueous 10 % K_2CO_3 solution, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Drying of the resulting oil (50 °C, 0.5 mbar, 6 h) afforded **18** as a yellow oil (7 g, 35 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.38-1.85 (m, 6H, CH_2), 2.83 (br, 1H, OH), 3.40-3.85 (m, 18H, OCH_2), 4.58 (m, 1H, OCH).

Tetraethylene glycol monotosylate **19** [18]

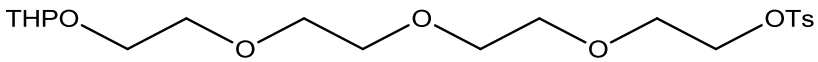


Tetraethylene glycol (65.9 g, 340 mmol, 10.4 eq.) was dissolved in THF (12 mL) and a solution of NaOH (2.07 g, 51.7 mmol, 1.6 eq.) in H_2O (12 mL) was added and the solution was placed at 0 °C. TsCl (6.24 g, 32.8 mmol, 1 eq.) in THF (40 mL) was added over 30 min. After 3h30 at 0 °C, 180 mL of H_2O were added and the solution was extracted with 3 x 150 mL of CH_2Cl_2. The reunited organic phases were washed with 2 x 150 mL of H_2O, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness, to yield **19** as a colorless oil (10.5 g, 92 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 2.40 (s, 3H, Ph-CH_3), 2.56 (t, 1H, OH, ^3J = 5.9 Hz), 3.48-3.73 (m, 14H, OCH_2), 4.08-4.15 (m, 2H, CH_2OTs), 7.30 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.6 Hz), 7.75 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.6 Hz).

Elemental analysis calcd (%) for $C_{15}H_{24}O_7S$, 0.5 H_2O: C 50.41 H 7.05 ; found: C 50.56 H 7.08.

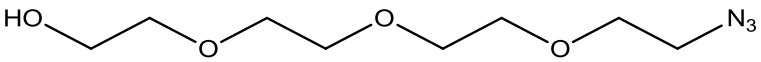
Toluenesulfonyl-13-(tetrahydropyran-2-yl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane **20** [19]



To a degassed 120 mL CH_2Cl_2 solution of DHP (3.09 g, 36.7 mmol, 1.2 eq.) and **19** (10.6 g, 30.6 mmol, 1 eq.) was added PPTS (1.54 g, 6.1 mmol, 0.2 eq.). After 2 days at RT, the solution was washed with 2 x 200 mL H_2O and 200 mL of brine and dried over $MgSO_4$. After removal of the solvent under reduced pressure, the desired product was obtained as a yellow oil (12.3 g, 93 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.37-1.86 (m, 6H, CH_2), 2.40 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.39-3.68 (m, 14H, OCH_2), 3.76-3.87 (m, 2H, OCH_2), 4.11 (m, 2H, OCH_2), 4.57 (m, 1H, OCH), 7.29 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.7 Hz), 7.75 (d, 2H, Ph, ^3J = 8.7 Hz).

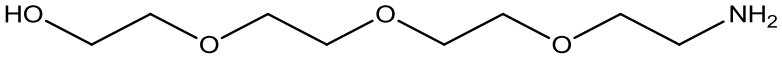
Tetraethylene glycol monoazido **21** [18]



19 (6.09 g, 17.5 mmol, 1 eq.) and NaN_3 (2.9 g, 44.6 mmol, 2.5 eq.) were poured in EtOH (150 mL) and the mixture was heated at 70 °C for 16 h. After return to RT, H_2O (150 mL) was added and the mixture concentrated to *ca.* 100 mL, then extracted with 3 x 100 mL of AcOEt. The reunited organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Filtration column (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 90/10) afforded **21** as a yellow oil (3 g, 78 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 2.52 (t, 1H, OH, ^3J = 6.1 Hz), 3.36 (t, 2H, N_3CH_2, ^3J = 6.1 Hz), 3.55-3.59 (m, 2H, OCH_2), 3.60-3.66 (m, 10H, OCH_2), 3.67-3.71 (m, 2H, OCH_2).

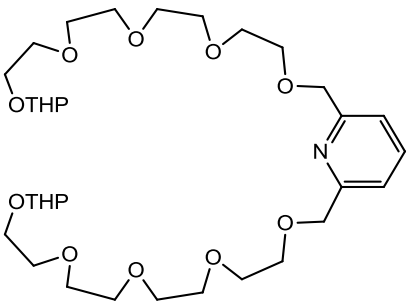
Tetraethylene glycol monoamine **22** [20]



In a dry flask, **21** (3 g, 13.7 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (100 mL) and the solution was degassed and placed at 0 °C, before PPh_3 (4 g, 15.2 mmol, 1.1 eq.) was added. After 2 days at RT, H_2O (1 mL) was added and the solution was heated at 40 °C for 1 day. Then, H_2O (200 mL) was added and the solution was concentrated under reduced pressure to *ca*. 150 mL. The resulting solution was acidified to pH = 3 with HCl 2.5N and the aqueous phases were washed with 3 x 200 mL of toluene. After concentration of the aqueous phase to 50 mL, it was basified to pH = 10 with NaOH 2.5N, evaporated to dryness and poured back in CH_2Cl_2 (150 mL), filtrated and evaporated to dryness, to yield **22** as a colorless oil (2.6 g, 100 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 2.91 (t, 2H, NCH_2, ^3J = 5.1 Hz), 3.45 (br, 2H, NH_2), 3.54-3.60 (m, 4H, OCH_2), 3.60-3.66 (m, 8H, OCH_2), 3.69-3.74 (m, 2H, OCH_2).

2,6-bis(13-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)pyridine **23** [21]



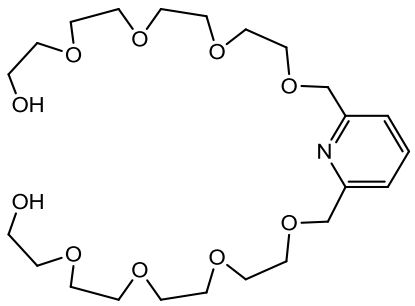
Method A: In a dry flask, NaH (60 % in oil, 0.88 g, 22 mmol, 2.2 eq.) was suspended in THF (150 mL) and a solution of **18** (6.12 g, 22 mmol, 2.2 eq.) in THF (50 mL) was added dropwise over 30 min. 40 min. after the end of the addition, a solution of **11** (1.75 g, 10 mmol, 1 eq.) in THF (90 mL) was added dropwise over 1 h. The resulting mixture was refluxed for 5 days. After evaporation to dryness, the resulting brown oil was poured back in CH_2Cl_2 (200 mL), washed with 3 x 200 mL of H_2O and dried over $MgSO_4$. After evaporation of the solvent, the

product was purified by column chromatography (Al_2O_3, petroleum ether/AcOEt 50/50 to 30/70) to yield **23** as a yellow oil (3.9 g, 59 %).

Method B: In a dry flask, NaH (60 % in oil, 1.18 g, 29.6 mmol, 2.1 eq.) was suspended in THF (200 mL) and the flask was placed in an ice bath. A solution of 2,6-pyridinedimethanol (1.96 g, 14.1 mmol, 1 eq.) in THF (50 mL) and DMF (1 mL) was added dropwise and the solution was allowed to reach RT. After 30 min, a solution of **20** (12.3 g, 28.4 mmol, 2.02 eq.) in THF (100 mL) was added dropwise and the mixture was refluxed for 3 days. After quenching of the reaction with 8 mL of H_2O, the mixture was evaporated to dryness, poured back in CH_2Cl_2 (300 mL), washed with 3 x 200 mL of H_2O, 150 mL of brine, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) afforded **23** as a yellow oil (4.7 g, 51 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.40-1.89 (m, 6H, CH_2), 3.39-3.87 (m, 36H, CH_2O), 4.58 (m, 2H, CHO), 4.62 (s, 4H, OCH_2Ar), 7.32 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.5 Hz), 7.65 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.5 Hz).

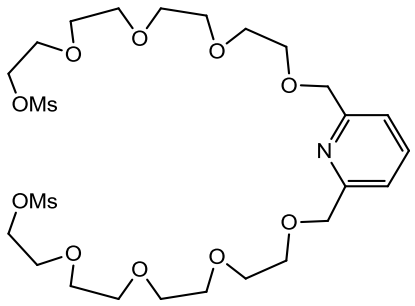
1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol) **24** [21]



23 (4.7 g, 5.9 mmol, 1 eq.) was dissolved in MeOH (360 mL) and HCl (37 %, 3.2 mL) was added. After 1 day at RT, $NaHCO_3$ was added until pH = 7 was attained and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was suspended in Et_2O and filtrated on a sintered glass funnel. The filtrate was evaporated, to yield **24** as a yellow oil (3.32 g, 95 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 2.73 (br, 2H, OH), 3.54-3.76 (m, 32H, OCH_2), 4.66 (s, 4H, OCH_2Ar), 7.37 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 7.70 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.5 Hz)

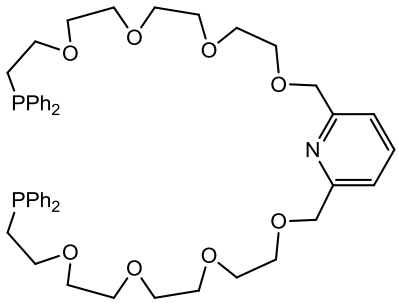
1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis(2,5,8,11-tetraoxatridecane-13,1-diyl) dimethanesulfonate **25** [21]



To a solution of compound **24** (2.37 g, 4.8 mmol, 1 eq.) in dry THF (100 mL) were added successively freshly distilled NEt_3 (2.3 mL, 16 mmol, 3.4 eq.) and MsCl (1.1 mL, 15 mmol, 3 eq.). The reaction mixture was stirred at RT for 5 hours. After evaporation under reduced pressure, the white solid was dissolved in CH_2Cl_2 (100 mL), washed with water (3 x 75 mL) and a 5% aqueous $NaHCO_3$ solution (3 x 75 mL). The organic layer was dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness to give compound **25** (3.11 g, quant.) as a slightly yellow oil.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 3.06 (s, 6H, CH_3), 3.62-3.77 (m, 28H, OCH_2), 4.36 (m, 4H, OCH_2), 4.68 (s, 4H, OCH_2Ar), 7.39 (d, 2H, pyr, ^3J = 8.0 Hz), 7.73 (t, 1H, pyr, ^3J = 8.0 Hz).

2,6-bis(13-(diphenylphosphino)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)pyridine **26**



To a solution of compound **25** (503 mg, 0.78 mmol, 1 eq.) in dry THF (25 mL) under an argon atmosphere at 0 °C was added dropwise a 0.5M solution of $KPPh_2$ in THF (3.2 mL, 1.6 mmol, 2.06 eq.). The reaction mixture was then allowed to reach RT and stirred for 4 hours. After removal of the solvent, the resulting solid was suspended in CH_2Cl_2 (50 mL), filtrated over a sintered-glass funnel and evaporated to dryness. The product was purified by column chromatography (Al_2O_3, CH_2Cl_2/MeOH 100:0 to 99:1) to yield compound **26** (454 mg, 71%) as a pale yellow oil.

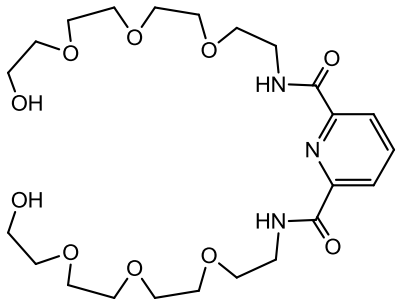
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ (ppm) = 2.38 (t, 4H, P-CH_2, J = 7.4 Hz), 3.48-3.71 (m, 28H, O-CH_2), 4.60 (s, 4H, pyr-CH_2-O), 7.29-7.46 (m, 22H, Ph + pyr), 7.69 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.7 Hz).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ (ppm) = 29.2, 68.6, 68.9, 70.5, 70.7, 70.9, 70.9, 71.0, 74.4, 120.2, 128.7, 128.8, 128.9, 132.9, 133.1, 158.4.

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 121.5 MHz): δ (ppm) = -22.2.

Elemental analysis calcd (%) for $C_{47}H_{59}NO_8P_2$: C 68.18 H 7.18 N 1.69; found: C 68.30 H 7.00 N 1.64.

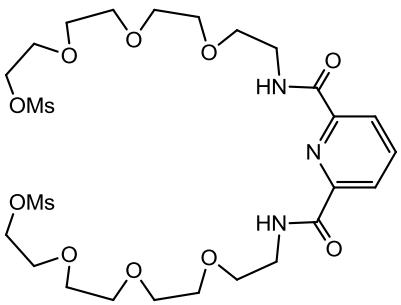
N^2,N^6-bis(2-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)pyridine-2,6-dicarboxamide **27** [21]



In a dry flask placed in an ice bath, **22** (2.5 g, 12.9 mmol, 2 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (70 mL) and NEt_3 (4.4 mL, 32.3 mmol, 5 eq.) was added. To this flask was added dropwise over 45 min. a solution of **12** (1.32 g, 6.45 mmol, 1 eq.) in CH_2Cl_2. After return to RT, the solution was stirred for 1 day. After evaporation to dryness, the crude product was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5 to 90/10) to afford **27** as an orange oil (3 g, 91 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 3.50-3.72 (m, 32H, OCH_2), 7.95 (t, 1H, ^3J = 7.9 Hz), 8.27 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 9.02 (br, 2H, NH).

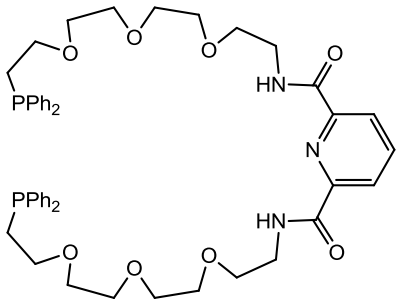
1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-oxo-5,8,11-trioxa-2-azatridecane-13,1-diyl) dimethanesulfonate **28** [21]



In a dry flask, **27** (1.97 g, 3.8 mmol, 1 eq.), was dissolved in THF (100 mL) and the solution was degassed. NEt_3 (1.8 mL, 13.4 mmol, 3.5 eq.) and DMAP (40 mg, 0.3 mmol, 0.08 eq.) were added and the solution was placed at 0 °C. Mesityl chloride (1 mL, 12.9 mmol, 3.4 eq.) was added slowly and the solution was allowed to reach RT. After 3 h, the resulting mixture was evaporated to dryness, poured back in CH_2Cl_2 (300 mL), washed with 3 x 200 mL H_2O, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Filtration column (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 90/10) afforded **28** as a yellow oil (2.50 g, 99 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 3.05 (s, 6H, CH_3), 3.54-3.76 (m, 28H, OCH_2), 4.32 (m, 4H, CH_2OSO_2), 7.99 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.9 Hz), 8.32 (d, 2H, ^3J = 7.9 Hz), 8.37 (br, 2H, NH).

N^2,N^6-bis(2-(2-(2-(2-(diphenylphosphino)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)pyridine-2,6-dicarboxamide **29**



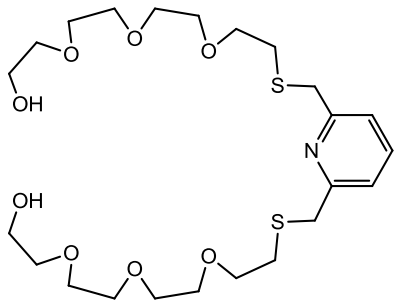
28 (1.03 g, 1.52 mmol, 1 eq.) was dissolved in 30 mL of THF at 0 °C and $KPPh_2$ (0.5M in THF, 6.4 mL, 2.1 eq.) was added dropwise over 30 min. At the end of the addition, the system was allowed to reach RT slowly. After 4 h., the solution was filtrated on Celite and evaporated to dryness. Column chromatography (Al_2O_3, CH_2Cl_2/MeOH 100/0 to 90/10) afforded **29** as a slightly yellow oil (0.25 g, 19 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 2.31 (t, 4H, P-CH_2, J = 7.5 Hz), 3.45-3.67 (m, 28H, O-CH_2), 7.25-7.40 (m, 20H, Ph), 7.93 (t, 1H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.28 (d, 2H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.40 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ (ppm) = 28.8 (d, J_{P-C} = 13.1 Hz), 39.7, 68.7, 70.1, 70.2, 70.4, 70.6, 70.8, 125.0, 128.6 (d, J_{P-C} = 6.8 Hz), 128.8, 132.8 (d, J_{P-C} = 18.9 Hz), 138.4 (d, J_{P-C} = 13.1 Hz), 138.8, 149.1, 163.9.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = -22.4.

1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis(5,8,11-trioxa-2-thiatridecan-13-ol) **30**



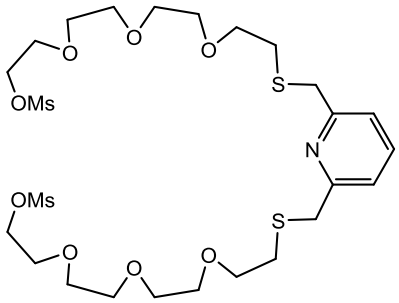
In a dry flask, **13** (2.35 g, 13.7 mmol, 1 eq.) was dissolved in degassed DMF (100 mL) and the solution was placed in an ice bath. NaH (60 % in oil, 1.10 g, 27.4 mmol, 2.1 eq.) was added portionwise. After 45 min, a solution of **19** (9.56 g, 27.4 mmol, 2.1 eq.) in DMF (35 mL) was added dropwise. At the end of the addition, the solution was allowed to reach RT and stirred for 5 days. H_2O (200 mL) and CH_2Cl_2 (200 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 150 mL), the combined organic phases were washed with H_2O (4 x 150 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5 to 90/10) afforded **30** as a yellow oil (5.4 g, 76 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 2.67 (t, 4H, SCH_2, ^{3}J = 6.8 Hz), 2.83 (br, 2H, OH), 3.52-3.71 (m, 28H, OCH_2), 3.82 (s, 4H, SCH_2Ar), 7.23 (d, 2H, pyr, ^{3}J = 7.7 Hz), 7.59 (t, 1H, pyr, ^{3}J = 7.5 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 31.0, 38.3, 61.8, 70.4, 70.5, 70.7, 70.8, 72.7, 121.5, 137.6, 158.5.

Elemental analysis calcd (%) for $C_{23}H_{41}NO_8S_2$: C 52.75 H 7.89 N 2.67; found: C 52.20 H 7.98 N 2.36.

1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis(5,8,11-trioxa-2-thiatridecane-13,1-diyl) dimethanesulfonate **31**



In a dry flask, **30** (1.1 g, 2.1 mmol, 1 eq.), was dissolved in THF (50 mL) and the solution was degassed. NEt_3 (1.0 mL, 7.1 mmol, 3.4 eq.) was added and the solution was placed at 0 °C. Mesityl chloride (0.52 mL, 6.7 mmol, 3.2 eq.) was added slowly and the solution was allowed to reach RT. After 3 h, the resulting mixture was evaporated to dryness, poured back in CH_2Cl_2 (150 mL), washed with 2 x 100 mL $NaHCO_3$ 10 %, 2 x 100 mL H_2O, brine (100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Chromatography column (SiO_2, AcOEt) afforded **31** as a yellow oil (1.1 g, 79 %).

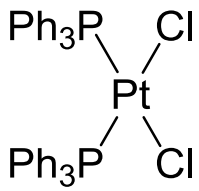
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 2.68 (t, 4H, SCH_2, ^{3}J = 6.8 Hz), 3.04 (s, 6H, OMs), 3.54-3.66 (m, 20H, OCH_2), 3.74 (m, 4H, OCH_2), 3.82 (s, 4H, SCH_2Ar), 4.34 (m, 4H, $MsO\underline{CH_2}$), 7.23 (d, 2H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz), 7.60 (t, 1H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 31.0, 37.7, 38.3, 69.0, 69.3, 70.3, 70.6, 70.6, 70.7, 121.2, 137.3, 158.3.

Elemental analysis calcd (%) for $C_{25}H_{45}NO_{12}S_4$: C 44.16 H 6.67 N 2.06; found: C 43.65 H 6.71 N 2.08.

Model complexes (with PPh_3)

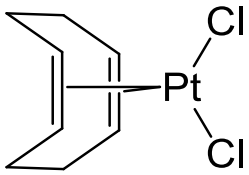
cis-dichlorobis(triphenylphosphine) platinum(II) **32** [22]



Triphenylphosphine (666 mg, 2.54 mmol, 2 eq.) was dissolved in a flask in degassed EtOH (30 mL) upon heating and stirring. A solution of K_2PtCl_4 (526 mg, 1.27 mmol, 1 eq.) in degassed H_2O (15 mL) was added dropwise to the flask. After 30 min at 40 °C, the solution is allowed to reach RT. The resulting suspension is filtrated on a sintered glass funnel and the residue is washed with portions of cold EtOH (60 mL) and Et_2O (60 mL). After drying of the residue under reduced pressure, **32** is obtained as a white solid (0.97 g, 97 %).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 14.3 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 3673 Hz).

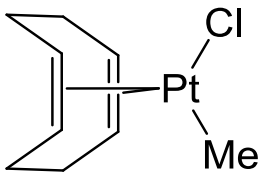
Dichloro(1,5-cyclooctadiene)platinum(II) **33** [23]



In a flask, K_2PtCl_4 (1.5 g, 3.6 mmol, 1 eq.) was dissolved in H_2O (40 mL) and CH_3COOH (35 mL) and cyclooctadiene (1.5 mL, 12.2 mmol, 3.4 eq.) were successively added. The solution was refluxed for 3 h. After return to RT, the mixture was concentrated under reduced pressure at *ca.* 20 mL and cooled down to 0 °C. The precipitate was filtered over a sintered glass funnel and washed with H_2O (100 mL), EtOH (100 mL) and Et_2O (100 mL) to yield **33** after drying (1.35 g, quant.).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 2.24 (m, 4H, CH_2), 2.69 (m, 4H, CH_2), 5.59 (br s, 4H, CH, $J_{H\text{-}Pt}$ = 66.8 Hz).

Chloromethyl(1,5-cyclooctadiene)platinum(II) **34** [24]



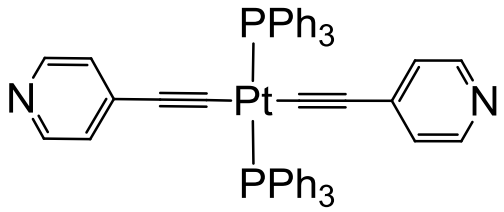
To a solution of **33** (2.12 g, 5.66 mmol, 1 eq.) in freshly distilled and degassed MeOH (50 mL) and CH_2Cl_2 (50 mL) was added $SnMe_4$ (0.78 mL, 5.66 mmol, 1 eq.). After 1 day of reaction at RT, TLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1) showed the presence of **33**, in addition to **34**. $SnMe_4$ (0.86 mL, 6.16 mmol, 1.1 eq.) was added to the flask and after one more day at RT,

TLC did not show anymore traces of the starting material. After filtration over Celite and evaporation to dryness, the resulting solid was washed with Et_2O (3 x 50 mL) and dried, to yield **34** as a white solid (0.75 g, 37 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 0.87 (s, 3H, CH_3, $^2J_{Pt-H}$ = 71.3 Hz), 2.14-2.57 (m, 8H, CH_2), 4.47 (m, 2H, CH, J_{Pt-H} = 76.0 Hz), 4.47 (m, 2H, CH, J_{Pt-H} = 35.9 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 5.5 (J_{Pt-C} = 600 Hz), 28.2 (J_{Pt-C} = 23.4 Hz), 32.0 (J_{Pt-C} = 24.2 Hz), 83.9 (J_{Pt-C} = 216 Hz), 116.6 (J_{Pt-C} = 30.2 Hz).

Compound **35**



32 (150 mg, 0.19 mmol, 1 eq.) and **1** (59 mg, 0.57 mmol, 3 eq.) were dissolved in degassed toluene/Et_2NH (1/1 mixture, 8 mL) and CuI (2.5 mg, 0.013 mmol, 0.07 eq.) was added. After 2 days at RT, the solution was evaporated to dryness, purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/acetone 1/0 to 1/1) and recrystallized with CH_2Cl_2/pentane to yield **35** (133 mg, 76%) as yellow needles.

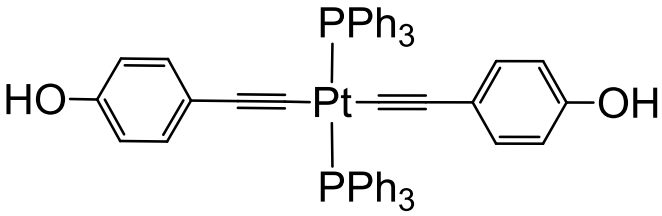
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 6.11 (br, 4H, pyr), 7.29-7.45 (m, 18H, Ph), 7.67-7.81 (m, 12H, Ph), 8.09 (br, 4H, pyr).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 88.6, 111.3, 125.3, 128.0, 130.6, 130.8, 135.0, 136.0, 148.5.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 18.8 (J_{P-Pt} = 2600 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{50}H_{38}N_2P_2PtH^+$ $[M + H]^+$ 1139.37 g·mol^{-1}; found 1139.37 g·mol^{-1}.

Compound **36**



2 (145 mg, 0.76 mmol, 3.2 eq.) was dissolved in degassed THF (40 mL) at 0 °C and TBAF (1M in THF, 1.6 mL, 6.7 eq.) was added. After 30 min. at 0 °C, **32** (190 mg, 0.24 mmol, 1 eq.) and CuI (15 mg, 0.079 mmol, 0.3 eq.) were successively added and the solution was allowed to reach room temperature. After 20 h, the precipitate was recovered by filtration and purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 98/2) and recrystallized with CH_2Cl_2/pentane to yield **32** (113 mg, 49%) as a yellow solid.

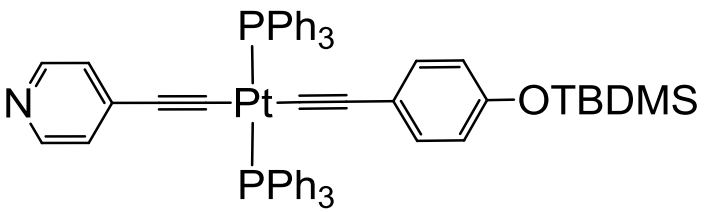
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2/MeOD 8/2, 300 MHz): δ (ppm) = 6.11 (d, 4H, phenol, ^{3}J = 8.7 Hz), 6.35 (d, 4H, phenol, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.32-7.47 (m, 18H, Ph), 7.74-7.86 (m, 12H, Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/MeOD 8/2, 150 MHz): δ (ppm) = 113.4, 114.2, 120.3, 127.8, 130.2, 131.7, 132.1, 135.2, 154.1.

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2/MeOD 8/2, 121.5 MHz): δ (ppm) = 18.4 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2658 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{52}H_{40}O_2P_2Pt^+$ $[M]^+$ 953.21 g·mol^{-1}; found 953.22 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{46}H_{38}NOP_2Pt^+$ $[M - \equiv PhOH + CH_3CN]^+$ 877.21 g·mol^{-1}; found 877.20 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{44}H_{35}OP_2Pt^+$ $[M - \equiv PhOH]^+$ 836.18 g·mol^{-1}; found 836.18 g·mol^{-1}.

Compound **37**



32 (100 mg, 0.13 mmol, 1 eq.), **1** (19.6 mg, 0.19 mmol, 1.5 eq.) and **9** (44.1 mg, 0.19 mmol, 1.5 eq.) were dissolved in THF/NEt_3 (1/1, 25 mL). The reaction mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycles. After one cycle, CuI (3 mg, 0.013 mmol, 0.12 eq.) was added in the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed to 55°C and stirred for 20 h. After filtration and evaporation to dryness of the filtrate, the resulting solid was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with 4 x 25 mL of an aqueous TMAOH solution (pH = 8). After removal of the solvents, the product was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 98/2) to afford **37** (62 mg, 46%) as a yellow solid.

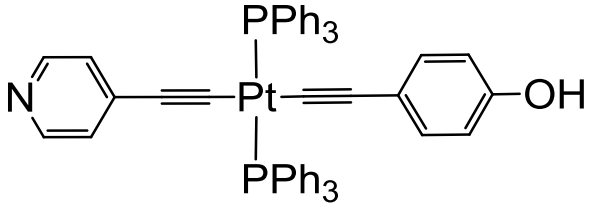
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.08 (s, 6H, Si-CH_3), 0.90 (s, 9H, Si-*t*Bu), 6.11 (d, 2H, O-Ph, ^{3}J = 8.7 Hz), 6.11 (hidden under the doublet, br, 2H, pyr), 6.36 (d, 2H, O-Ph, ^{3}J = 8.7 Hz), 7.28-7.44 (m, 18H, P-Ph), 7.70-7.83 (m, 12H, P-Ph), 8.07 (br, 2H, pyr).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ (ppm) = -4.2, 18.3, 25.9, 106.9, 110.7, 114.2, 119.1, 121.6, 125.7, 128.1 (virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 5.5 Hz), 130.5, 131.4 (virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 29.3 Hz), 132.1, 135.2 (virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 6.1 Hz), 136.9, 148.2, 153.3.

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 18.6 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2632 Hz).

MS (ESI): m/z calcd $C_{58}H_{53}NOP_2PtSi^+$ $[M + H]^+$ 1053.31 g·mol^{-1}; found 1053.31 g·mol^{-1}.

Compound **38**



37 (40 mg, 38 µmol, 1 eq.) was dissolved in a mixture of THF/water (3/1, 3 mL) and TBAF (1M in THF, 0.07 mL) was added. After 2 h, the solution was evaporated to dryness, poured back in 15 mL of CH_2Cl_2, washed with 3 x 20 mL of water and purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 98/2 to 95/5) to yield **38** (30 mg, 84%) as a yellow solid.

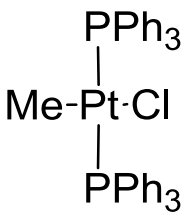
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 6.05 (m, 4H, O-Ph + pyr), 6.29 (d, 2H, O-Ph, ^3J = 8.5 Hz), 7.22-7.35 (m, 18H, P-Ph), 7.65-7.73 (m, 12H, P-Ph), 7.97 (d, 2H, pyr, ^3J = 5.7 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ (ppm) = 105.9, 110.4, 114.4, 120.2, 122.5, 125.5, 127.9 (virtual t, J_{P-C} = 5.5 Hz), 130.3, 131.2 (virtual t, J_{P-C} = 29.4 Hz), 132.1, 135.0 (virtual t, J_{P-C} = 6.1 Hz), 136.9, 147.7, 154.1.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 18.7 (J_{P-Pt} = 2630 Hz).

MS (ESI): m/z calcd $C_{52}H_{39}NOP_2Pt^+$ $[M + H]^+$ 939.22 g·mol^{-1}; found 939.22 g·mol^{-1}.

Compound **39** [25]



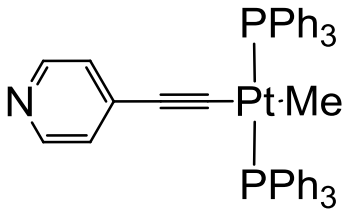
34 (1 g, 2.8 mmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and triphenylphosphine (1.48 g, 5.6 mmol, 2 eq.) was added. After 2 h., the solution was evaporated and the product was recrystallized from CH_2Cl_2/pentane to yield **39** as a white solid (1.9 g, 90 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = -0.11 (t, 3H, CH_3, $^3J_{P-H}$ = 6.3 Hz, $^2J_{Pt-H}$ = 78.7 Hz), 7.26-7.52 (m, 18H, Ph), 7.62-7.75 (m, 12H, Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = -9.34 ($^1J_{Pt-C}$ = 654 Hz, $^2J_{P-C}$ = 5.2 Hz), 128.0 (virtual t, J_{P-C} = 5.2 Hz), 130.2, 130.5 (virtual t, J_{P-C} = 27.4 Hz), 135.1 (virtual t, J_{P-C} = 6.2 Hz).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 29.4 (J_{P-Pt} = 3148 Hz).

Compound **40**



In a dry flask, **39** (0.8 g, 1.04 mmol, 1 eq.) and **1** (130 mg, 1.25 mmol, 1.2 eq.) were dissolved in THF (90 mL) and NEt_3 (15 mL) and the solution was degassed, before CuI (20 mg, 0.1 mmol, 0.1 eq.) was added. The solution was heated at 60 °C overnight. After return to RT, the

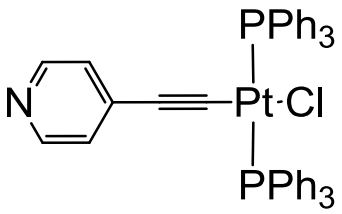
suspension was filtrated on Celite and the filtrate was evaporated to dryness and poured back in CH_2Cl_2 (150 mL). After washing with 3 x 100 mL of H_2O and evaporation to dryness, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 70/30) to yield **40** as a slightly yellow solid (0.35 g, 40 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = -0.36 (t, 3H, CH_3, $^3J_{P-H}$ = 6.7 Hz, $^2J_{Pt-H}$ = 53.6 Hz), 6.17 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz), 7.30-7.44 (m, 18H, Ph), 7.61-7.76 (m, 12H, Ph), 8.05 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = -2.97 ($^1J_{Pt-C}$ = 455 Hz, $^2J_{P-C}$ = 6.9 Hz), 110.1, 125.6, 128.1 (virtual t, J_{P-C} = 5.2 Hz), 130.3, 131.5 (virtual t, J_{P-C} = 27.6 Hz), 135.0 (virtual t, J_{P-C} = 6.2 Hz), 137.3, 148.6.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 26.7 (J_{P-Pt} = 2967 Hz).

Compound **41**



To a solution of **40** (100 mg, 0.12 mmol, 1 eq.) in degassed acetone (30 mL) was added HCl (0.1M in H_2O, 2.6 mL, 0.26 mmol, 2.2 eq.). After 20 h. at RT, the solution was evaporated to dryness and the residue was poured back in CH_2Cl_2 (30 mL) and washed with 3 x 40 mL of H_2O. After evaporation to dryness, the product was purified by column chromatography (Al_2O_3, CH_2Cl_2/MeOH 95/5 to 90/10) to afford **41** as a yellow solid (100 mg, 98 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 5.96 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz), 7.30-7.45 (m, 18H, Ph), 7.67-7.78 (m, 12H, Ph), 8.04 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz).

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ (ppm) = 5.96 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz), 7.45-7.55 (m, 18H, Ph), 7.61-7.70 (m, 12H, Ph), 8.05 (d, 2H, pyr, ^3J = 6.1 Hz).

^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 125 MHz): δ (ppm) = 102.7 ($C_{f\ or\ g}$), 124.7 (C_h), 128.3 (C_c, virtual t, J_{P-C} = 5.2 Hz), 129.3 (C_a, virtual t, J_{P-C} = 28.8 Hz), 130.9 (C_d), 134.0 ($C_{f\ or\ g}$), 134.5 (C_b, virtual t, J_{P-C} = 5.8 Hz), 148.4 (C_i).

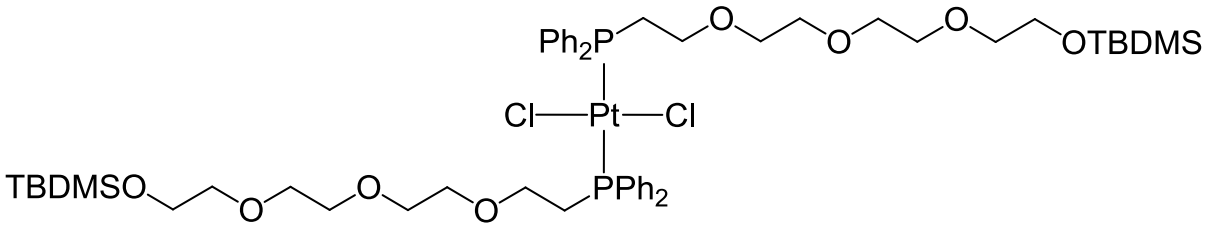
^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 21.6 (J_{P-Pt} = 2621 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{43}H_{35}ClNP_2Pt^+$ $[M + H]^+$ 858.158 g·mol^{-1} ; found 858.158 g·mol^{-1} ; calcd for $C_{45}H_{37}N_2P_2Pt^+$ $[M – Cl + CH_3CN]^+$ 862.21 g·mol^{-1} ; found 862.21 g·mol^{-1}.

Elemental analysis calcd (%) for $C_{43}H_{34}ClNP_2Pt$: C 60.25 H 4.00 N 1.63; found: C 60.18 H 4.33 N 1.41.

First synthetic pathway

Compound **42**



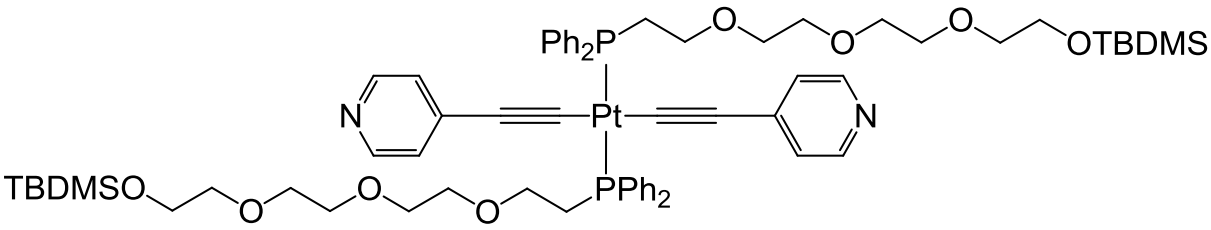
To a solution of compound **17** (1.95 g, 3.96 mmol, 2.1 eq.) in acetone (20 mL) under an argon atmosphere was added a solution of K_2PtCl_4 (0.78 g, 1.89 mmol, 1 eq.) in H_2O/EtOH (20 mL + 10 mL). The reaction mixture was heated at 65 °C for 24 h. After concentration at *ca*. 10 mL, the aqueous phase was extracted with 3 x 50 mL of CH_2Cl_2. The reunited organic phases were washed with 2 x 20 mL H_2O. After removal of the solvent, the compound **42** is obtained as a colorless oil (2.26 g, 96%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.02 (s, 12H, Si-CH_3), 0.85 (s, 18H, Si-*t*Bu), 2.59 (m, 4H, PCH_2), 3.40-3.75 (m, 28H, OCH_2), 7.13-7.23 (m, 8H, Ph), 7.28-7.38 (m, 4H, Ph), 7.38-7.50 (m, 8H, Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = -5.1, 18.5, 26.1, 30.5 (dd, J_{P-C} = 47.0 Hz, J_{P-C} = 5.1 Hz), 62.9, 67.1, 70.1, 70.5, 70.7, 70.8, 72.8, 128.4 (virtual t, J_{P-C} = 5.7 Hz), 129.9 (virtual t, J_{P-C} = 64.2 Hz), 131.2, 133.6 (virtual t, J_{P-C} = 5.1 Hz).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 3.88 (J_{P-Pt} = 3628 Hz).

Compound **43**



42 (1 g, 0.8 mmol, 1 eq.) and **1** (410 mg, 4 mmol, 5 eq.) were suspended in degassed toluene (30 mL) and Et_2NH (20 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (15 mg, 0.08 mmol, 0.1 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed to RT slowly and stirred for 5 days. After filtration on Celite and evaporation of the filtrate, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 50/50 to 0/100) to afford **43** as a white solid (0.94 g, 85%).

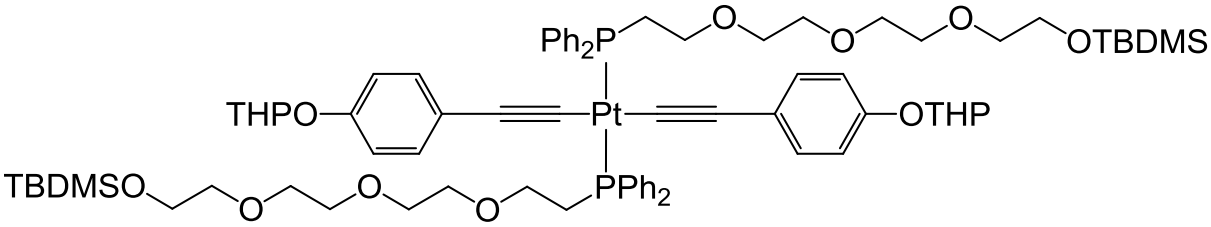
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 0.01 (s, 12H, $SiCH_3$), 0.85 (s, 18H, Si-*t*Bu), 3.11 (m, 4H, PCH_2), 3.37-3.59 (m, 20H, OCH2), 3.70 (t, 4H, OCH2, J = 5.4 Hz), 3.83 (m, 4H, PCH_2CH_2), 6.58 (br, 4H, pyr), 7.30-7.46 (m, 12H, Ph), 7.68-7.80 (m, 8H, Ph), 6.58 (br, 4H, pyr).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ (ppm) = -5.0, 18.5, 26.1, 28.5 (virtual t, J_{P-C} = 20.1 Hz) 53.6, 62.8, 67.2, 70.4, 70.6, 70.8, 72.8, 109.4, 117.3, 128.4 (virtual t, J_{P-C} = 5.6 Hz), 130.8 (virtual t, J_{P-C} = 29.0 Hz), 131.1, 133.7, 147.5.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 130 MHz): δ (ppm) = 6.1 (J_{P-Pt} = 2495 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{66}H_{91}N_2O_8P_2PtSi_2^+$ $[M + H]^+$ 1352.54 g·mol^{-1}; found 1352.55 g·mol^{-1}.

Compound **44**



42 (1 g, 0.8 mmol, 1 eq.) and **6** (650 mg, 4 mmol, 5 eq.) were suspended in degassed toluene (30 mL) and Et_2NH (20 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (15 mg, 0.08 mmol, 0.1 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed slowly to RT and stirred for 5 days. After filtration on Celite and evaporation of the filtrate, the product was purified by column chromatography (SiO_2, cyclohexane/AcOEt 95/5 to 30/70) to afford **40** as an orange solid (0.95 g, 75%).

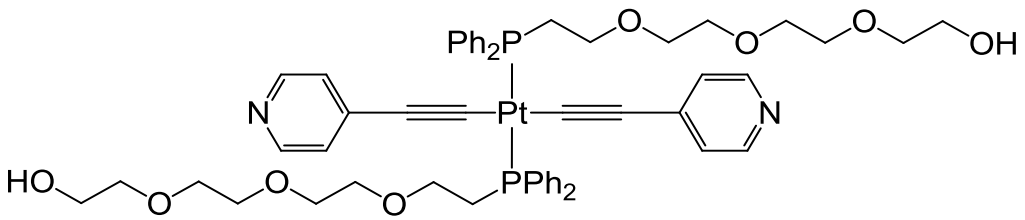
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 0.03 (s, 12H, $SiCH_3$), 0.86 (s, 18H, Si-*t*Bu), 1.48-2.00 (m, 12H, THP), 3.14 (m, 4H, PCH_2), 3.36-3.60 (m, 22H, OCH_2), 3.71 (t, 4H, OCH_2, J = 5.5 Hz), 3.86 (m, 6H, THP + $PCH_2\underline{CH_2}$), 5.27 (t, 2H, THP, J = 3.1 Hz), 6.60 (d, 4H, ^{3}J = 8.7 Hz, O-Ph), 6.69 (d, 4H, ^{3}J = 8.7 Hz, O-Ph), 7.31-7.42 (m, 12H, P-Ph), 7.77-7.87 (m, 8H, P-Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = -5.0, 18.6, 19.0, 25.4, 26.1, 28.5 (virtual t, J_{P-C} = 19.1 Hz), 30.5, 62.1, 62.8, 67.3, 70.2, 70.6, 70.7, 70.8, 72.8, 96.5, 104.9, 110.6, 115.9, 122.2, 128.2 (virtual t, J_{P-C} = 5.4 Hz), 130.3, 132.0 (virtual t, J_{P-C} = 28.6 Hz), 132.0, 134.0 (virtual t, J_{P-C} = 6.0 Hz), 154.9.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 130 MHz): δ (ppm) = 5.6 (J_{P-Pt} = 2562 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{78}H_{108}O_{12}P_2PtSi_2Na^+$ $[M + Na]^+$ 1573.64 g·mol^{-1}; found 1573.64 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{67}H_{98}NO_{10}P_2PtSi_2^+$ $[M - \equiv PhOTHP + CH_3CN]^+$ 1390.59 g·mol^{-1} ; found: 1390.59 g·mol^{-1}.

Compound **45**



43 (400 mg, 0.29 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (20 mL) and a TBAF solution (1M in THF, 1.3 mL, 4.5 eq.) was added. After 1 day at RT, the solution was evaporated to dryness. The resulting oil was dissolved in a mixture of CH_2Cl_2/Et_2O/petroleum ether (15 mL/5 mL/5 mL) and washed with 2 x 50 mL of an aqueous $NaHCO_3$ 5% solution and 2 x 50 mL of H_2O. After evaporation of the solvent, compound **45** is obtained as a yellow powder (316 mg, 95%).

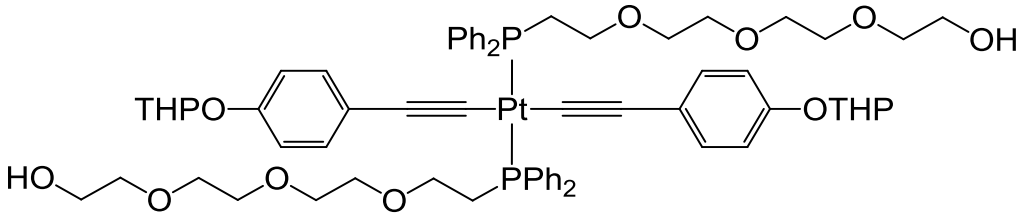
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 3.14 (m, 4H, P-CH_2), 3.38-3.47 (m, 8H, O-CH_2), 3.47-3.58 (m, 12H, O-CH_2), 3.67 (m, 4H, O-CH_2), 3.83 (m, 4H, O-CH_2), 6.56 (d, 4H, pyr, ^{3}J = 4.5 Hz), 7.33-7.47 (m, 12H, P-Ph), 7.72-7.82 (m, 8H, P-Ph), 8.22 (d, 4H, pyr, ^{3}J = 4.5 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 28.5 (virtual t, J_{P-C} = 18.7 Hz), 61.8, 67.3, 70.3, 70.5, 70.6, 70.8, 73.0, 109.4, 125.5, 128.4 (virtual t, J_{P-C} = 5.1 Hz), 130.8, 131.2 (virtual t, J_{P-C} = 28.2 Hz), 133.8 (virtual t, J_{P-C} = 5.7 Hz), 136.1, 149.1.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 130 MHz): δ (ppm) = 5.5 (J_{P-Pt} = 2506 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{54}H_{63}N_2O_8P_2Pt^+$ $[M + H]^+$ 1124.371 g·mol^{-1}; found 1124.371 g·mol^{-1}.

Compound **46**



44 (900 mg, 0.58 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (40 mL) and a TBAF solution (1M in THF, 2.45 mL, 4.3 eq.) was added. After 1 day at RT, the solution was evaporated to dryness. The resulting oil was dissolved in a mixture of CH_2Cl_2/Et_2O/petroleum ether (30 mL/10 mL/10 mL) and washed with 2 x 100 mL of an aqueous $NaHCO_3$ 5% solution and 2 x 100 mL of H_2O. After evaporation of the solvent, column chromatography (SiO_2, AcOEt/MeOH 100/0 to 95/5) compound **46** is obtained as an orange powder (625 mg, 81 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.47-2.04 (m, 12H, THP), 3.15 (m, 4H, P-CH_2), 3.38-3.59 (m, 22H, O-CH_2), 3.65 (t, 4H, O-CH_2, J = 4.1 Hz), 3.88 (m, 6H, THP + P-CH_2-$\underline{CH_2}$), 5.27 (t, 2H, THP, J = 3.3 Hz), 6.60 (d, 4H, J = 6.7 Hz, O-Ph), 6.70 (d, 4H, J = 6.7 Hz, O-Ph), 7.30-7.43 (m, 12H, P-Ph), 7.76-7.88 (m, 8H, P-Ph).

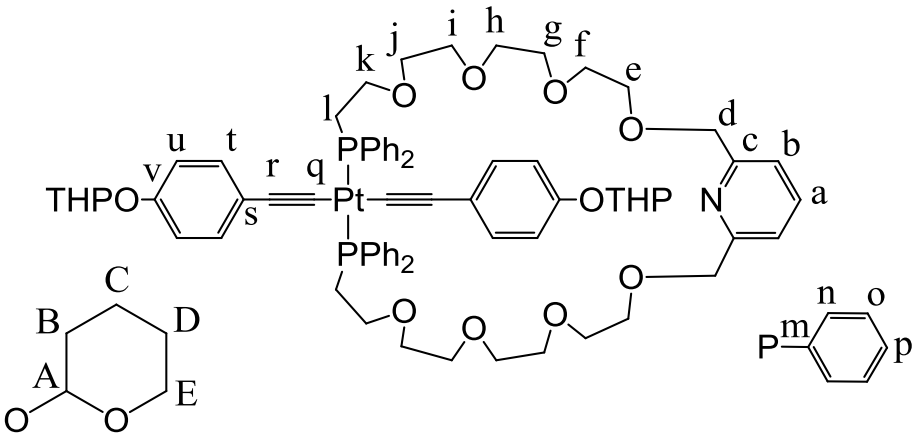
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 19.0, 25.4, 28.4 (virtual t, J_{P-C} = 18.1 Hz), 30.5, 53.6, 61.9, 62.2, 70.2, 70.5, 70.6, 70.7, 72.6, 96.4, 104.9, 110.6, 115.8, 122.2, 128.1 (virtual t, J_{P-C} = 5.1 Hz), 130.3, 131.9 (virtual t, J_{P-C} = 28.5 Hz), 132.0, 133.9 (virtual t, J_{P-C} = 6.0 Hz), 154.8.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 130 MHz): δ (ppm) = 6.9 (J_{P-Pt} = 2564 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{66}H_{80}O_{12}P_2PtNa^+$ $[M + Na]^+$ 1345.469 g·mol^{-1}; found 1345.469 g·mol^{-1}.

Metallamacrocycles

Compound **47**



To a suspension of NaH under an inert atmosphere (60 % in oil, 10 mg, 0.25 mmol, 2.9 eq.) in THF was added dropwise a solution of **46** (115 mg, 87 µmol, 1 eq.) in THF (10 mL). After completion of the addition, the mixture was heated at 60 °C for 2 h. Then, a solution of **11** (16.8 mg, 95.4 µmol, 1.09 eq.) with a catalytic amount of NaI in THF (14 mL) was added dropwise *via* cannula. After completion of the addition, the mixture was left at 60 °C for 48 h. The reaction was quenched by adding 0.1 mL H_2O and evaporated to dryness. The resulting solid was dissolved in 20 mL of CH_2Cl_2 and washed with 4 x 25 mL of H_2O. After evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO_2, AcOEt/MeOH 100/0 to 95/5) to afford **47** (68 mg, 55%) as a yellow solid.

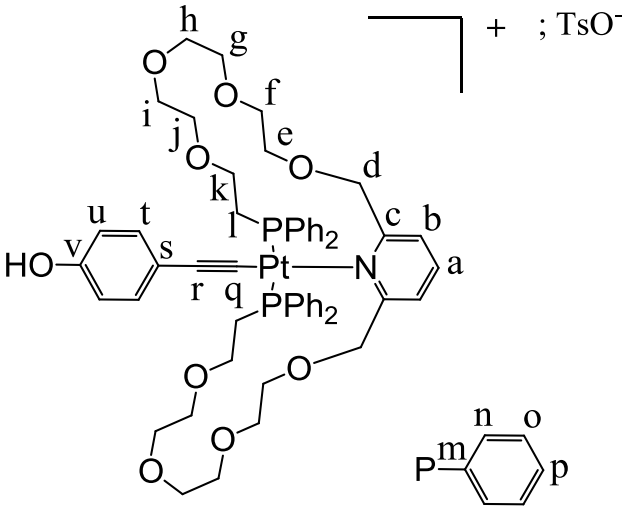
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.46-2.05 (m, 12H, H_{B-C-D}), 3.16 (br, 4H, H_l), 3.38-3.73 (m, 22H, O-CH_2), 3.65 (t, 4H, O-CH_2, ^3J = 4.1 Hz), 3.81 (m, 2H, H_E), 3.91 (br, 4H, H_k), 4.62 (s, 4H, H_d), 5.25 (t, 2H, H_A, ^3J = 3.1 Hz), 6.59 (d, 4H, H_u, ^3J = 8.8 Hz), 6.68 (d, 4H, H_t, ^3J = 8.8 Hz), 7.27-7.43 (m, 14H, H_{b-o-p}), 7.56 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.7 Hz), 7.75-7.89 (m, 8H, H_n).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ (ppm) = 19.3, 25.6, 30.7, 32.3, 62.4, 67.4, 70.5, 70.5, 70.6, 70.7, 70.8, 71.0, 74.2, 96.8, 110.7, 116.2, 120.4, 122.3, 128.4 (virtual t, J_{P-C} = 6.0 Hz), 130.7, 132.1, 132.3 (virtual t, J_{P-C} = 28.4 Hz), 134.1 (virtual t, J_{P-C} = 5.7 Hz), 137.6, 155.2, 158.3.

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 6.7 (J_{P-Pt} = 2562 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{73}H_{85}NO_{12}P_2PtNa^+$ $[M + Na]^+$ 1448.51 g·mol^{-1}; found 1448.52 g·mol^{-1}.

Compound **48**



TsOH,H_2O (3.5 mg, 18.4 µmol, 1.3 eq.) was dissolved in MeOH (1.5 mL) and a solution of **47** (20.5 mg, 14.4 µmol, 1 eq.) in THF (4 mL) was added. After 20 h. , the solution was evaporated and the resulting solid dissolved in CH_2Cl_2 (15 mL), washed with 2 x 20 mL of $NaHCO_3$ 5% and 2 x 20 mL of H_2O, evaporated to dryness and purified by PLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 9/1) to yield **48** (11.6 mg, 61%) as a yellow solid.

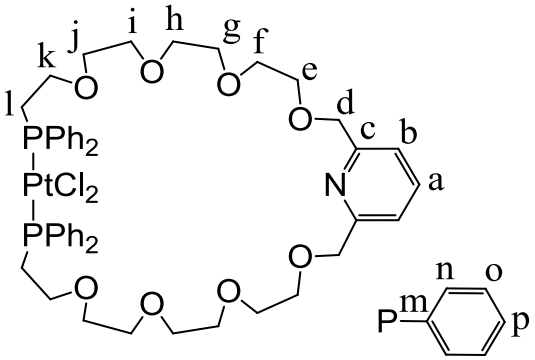
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 2.33 (s, 3H, H_{OTs}) 2.98-3.20 (m, 4H, H_l), 3.34-3.83 (m, 24H, OCH_2), 4.05 (m, 2H, H_k), 4.51 (d, 2H, H_d, ^2J = 14.5 Hz), 4.52 (m, 2H, $H_{k'}$), 4.97 (d, 2H, $H_{d'}$, ^2J = 14.5 Hz), 6.73 (d, 2H, H_u, ^3J = 9.1 Hz), 6.75 (d, 2H, H_t, ^3J = 9.1 Hz), 6.94 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.9 Hz), 7.00 (m, 4H, H_o), 7.09-7.19 (m, 8H, $H_{n\text{-}p\text{-}OTs}$), 7.42 (t, 1H, H_a, ^3J = 9.1 Hz), 7.54-7.60 (m, 4H, $H_{o'}$), 7.61-7.66 (m, 2H, $H_{p'}$), 7.71 (d, 2H, H_{OTs}, ^3J = 8.1 Hz), 8.02-8.08 (m, 4H, $H_{n'}$).

^{13}C-NMR HSQC-HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 21.4 (C_{OTs}), 29.7 (C_l), 67.8 (C_k) , 71.2, 71.3, 71.4, 71.6, 71.9, 73.8 (C_d), 115.9 (C_u), 123.4 (C_b), 126.3 (C_{OTs}), 128.0 (C_m, virtual t, J = 26.8 Hz), 128.8 (C_p), 128.9 (C_o, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 4.7 Hz), 129.5 ($C_{o'}$, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 5.7 Hz), 129.6 ($C_{m'}$, virtual t, J = 26.8 Hz), 130.9 (C_{OTs}), 131.8 (C_n, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 5.4 Hz), 132.2 (C_t), 132.7 ($C_{p'}$), 135.4 ($C_{n'}$, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 6.5 Hz), 139.4 (C_a), 139.4 (C_{OTs}), 157.8 (C_v), 159.4 (C_c).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 13.1 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2508 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{55}H_{64}NO_9P_2Pt^+$ $[M]^+$ 1139.37 g·mol^{-1}; found 1139.37 g·mol^{-1}.

Compound **49**



26 (128.8 mg, 0.155 mmol, 1 eq.) and $CODPtCl_2$ **33** (59.0 mg, 0.157 mmol, 1.01 eq.) were dissolved separately in dry, degassed CH_2Cl_2 (50 mL each) and added by syringe pump (3 mL/hour) in a dry 1 L three-necked round-bottomed flask containing dry, degassed CH_2Cl_2 (200 mL). At the end of the addition, the solution is stirred for 1 more day. After removal of the solvent under reduced pressure, the product is purified by column chromatography (Al_2O_3, AcOEt) to yield **49** (105 mg, 62%) as a slightly yellow solid.

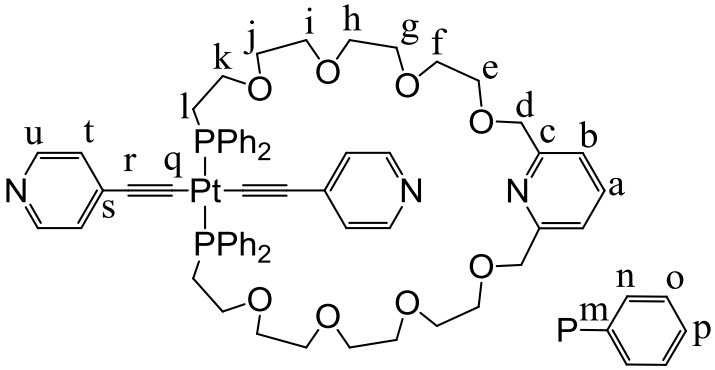
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ (ppm) = 2.40 (br, 4H, H_l), 3.36-3.77 (m, 28H, OCH_2), 4.61 (s, 4H, H_d), 7.23-7.56 (m, 22H, $H_{b\text{-}n\text{-}o\text{-}p}$), 7.66 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.6 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 30.6 (dd, $J_{P\text{-}C}$ = 42.5 Hz, $J_{P\text{-}C}$ = 4.0 Hz), 67.0, 70.0, 70.3, 70.4, 70.6, 70.6, 70.7, 74.1, 120.1, 128.4 (virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 5.1 Hz), 131.1, 133.5 (virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 4.7 Hz), 137.4, 157.9.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 5.0 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 3636 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{47}H_{59}NO_8P_2PtCl^+$ $[M - Cl]^+$ 1058.305 g·mol^{-1}; found 1058.326 g·mol^{-1}.

Compound **50**



In a dry flask, **49** (53.3 mg, 48.7 µmol, 1 eq.) and **1** (15 mg, 146 µmol, 3 eq.) were dissolved in THF/NEt_3 (1/1, 10 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.2 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed slowly to 55 °C and stirred overnight. The mixture was filtrated and the residue washed thoroughly with CH_2Cl_2. After evaporation of the solvent, the

resulting solid was poured back in CH_2Cl_2 (20 mL) and washed with 4 x 25 mL of an aqueous TMAOH solution (pH = 8-9). After evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 98/2 to 90/10) to obtain a mixture of 2 products (yellow solid, 60 mg). This mixture was poured back in CH_2Cl_2/CH_3CN (1/1, 10 mL) and $AgSbF_6$ (50 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) was added. After one hour at RT in the dark, the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was suspended in CH_2Cl_2 and filtrated. The residue was washed with small portions of CH_2Cl_2. Then, the residue was poured back in CH_3CN and Et_4NBr (32.6 mg, 0.155 mmol, 3.1 eq.) was added to the solution. The precipitate was filtered and the filtrate was evaporated and poured back in CH_2Cl_2 (25 mL) and washed with 4 x 25 mL of an aqueous TMAOH solution (pH = 8-9). The organic phases were evaporated to dryness to yield **50** as a yellow solid (35 mg, 59 %).

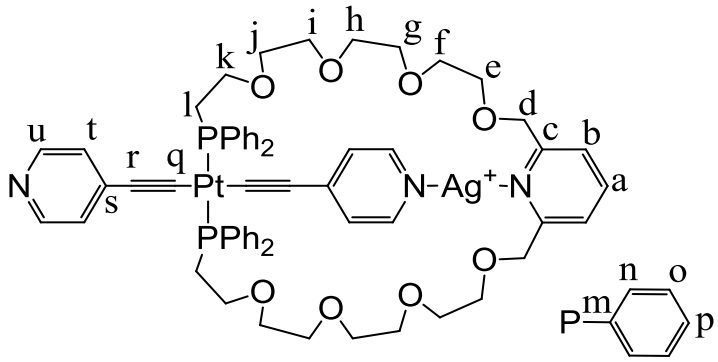
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.15 (br, 4H, H_l), 3.46 (m, 8H, H_{i-j}), 3.51 (m, 4H, H_h), 3.55 (m, 4H, H_g), 3.62 (m, 4H, H_f), 3.67 (m, 4H, H_e), 3.90 (m, 4H, H_k), 4.59 (s, 4H, H_d), 6.60 (br, 4H, H_t), 7.32 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.7 Hz), 7.39-7.48 (m, 12H, H_{o-p}), 7.64 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.7 Hz), 7.80 (m, 8H, H_n), 8.21 (d, 2H, H_u, ^3J = 5.3 Hz).

^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 28.8 (C_l, virtual t, J_{P-C} = 18.5 Hz), 67.4 (C_k), 70.68, 70.72, 70.85, 70.98, 71.02, 71.13, 74.4 (C_d), 109.7 (H_r), 120.6 (C_b), 125.9 (H_t), 128.7 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 5.2 Hz), 131.1 (C_p), 131.5 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 28.6 Hz), 134.0 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 5.9 Hz), 136.9 (H_s), 137.6 (C_a), 148.7 (H_u), 158.4 (C_c).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 6.02 (J_{P-Pt} = 2498 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{61}H_{68}N_3O_8P_2Pt^+$ $[M + H]^+$ 1227.413 g·mol^{-1} ; found 1227.450 g·mol^{-1}.

Compound **51**



50 (4.0 mg, 3.26 μmol, 1 eq.) was dissolved in dry, degassed CH_2Cl_2 (2 mL) in a dry 10 mL round-bottomed flask. To this solution, $AgSbF_6$ (1.1 mg, 3.26 μmol, 1 eq.) dissolved in CH_3CN (1 mL) was added and the reaction mixture was stirred at RT in the exclusion of light during 2 h. After removal of the solvent, **51** was obtained quantitatively as a yellow solid.

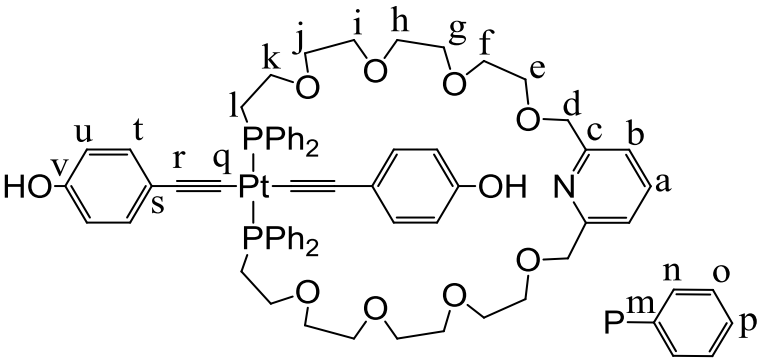
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.24 (br, 4H, H_l), 3.50-3.55 (m, 8H, H_{i-j}), 3.57 (m, 4H, H_h), 3.62 (m, 4H, H_g), 3.71 (br, 4H, H_f), 3.76-3.83 (br, 8H, H_{e-k}), 4.73 (s, 4H, H_d), 6.92 (br, 4H, H_t), 7.44 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.5 Hz), 7.43-7.53 (m, 12H, H_{o-p}), 7.80 (d.d.t., 8H, H_n, ^3J = 12.5 Hz, ^4J = 5.8 Hz, $^3J_{P-H}$ = 1.3 Hz), 7.96 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.35 (br, 2H, H_u).

^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 28.2 (C_l), 67.1 (C_k), 70.2, 70.7, 70.8, 71.1, 71.1, 71.3, 72.4 (C_d), 123.6 (C_b), 128.4 (C_o), 130.9 (C_p), 133.4 (C_n), 140.5(C_a), 150.3 (C_u), 157.4 (C_c).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, MHz): δ (ppm) = 2.73 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2490 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{61}H_{67}N_3O_8P_2PtAg^+$ $[M]^+$ 1334.31 g·mol^{-1}; found 1334.32 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{61}H_{68}N_3O_8P_2Pt^+$ $[M – Ag + H]^+$ 1227.41 g·mol^{-1} ; found 1227.40 g·mol^{-1}.

Compound **52**



Method A: In a dry flask, **49** (36 mg, 33 µmol, 1 eq.), **2** (22.8 mg, 0.12 mmol, 3.6 eq.) and CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.3 eq.) were dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and the solution was degassed by thaw-freeze cycles. After one cycle, TBAF (1M/THF, 0.23 mL, 0. 23 mmol, 7 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the mixture was stirred at RT for 20 h. After filtration and removal of the solvents, the crude product was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH, 99/1 to 95/5) and PLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH, 95/5) to afford **52** (4 mg, 10 %).

Method B: In a dry flask, **49** (110 mg, 0.10 mmol, 1 eq.) and **9** (70 mg, 0.30 mmol, 3 eq.) were dissolved in THF/NEt_3 (1/1, 10 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed slowly to 55 °C and stirred overnight. The mixture was filtrated and the residue washed thoroughly with CH_2Cl_2. After evaporation of the solvent, the resulting solid was poured back in CH_2Cl_2 (20 mL) and washed with 4 x 25 mL of H_2O. After evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 100/0 to 90/10) to obtain a mixture of 2 products (yellow solid, 140 mg). These compounds were poured back in THF/CH_2Cl_2 (1/1, 20 mL) and TBAF (1M/THF, 0.3 mL) was added. After 1 h. at RT, the solution was evaporated to dryness and the product was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH, 95/5) and PLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH, 95/5) to afford **52** as a yellow solid (10 mg, 8 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 3.14 (br, 4H, H_l), 3.33-3.38 (m, 12H, $H_{h\text{-}i\text{-}j}$), 3.40 (m, 4H, H_g), 3.54 (m, 4H, H_f), 3.66 (m, 4H, H_e), 4.65 (s, 4H, H_d), 6.51 (d, 4H, H_u, ^3J = 8.4 Hz), 6.60 (d, 4H, H_t, ^3J = 8.4 Hz), 7.37 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.6 Hz), 7.39-7.47 (m, 12H, $H_{o\text{-}p}$), 7.76 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.6 Hz), 7.86 (m, 8H, H_n).

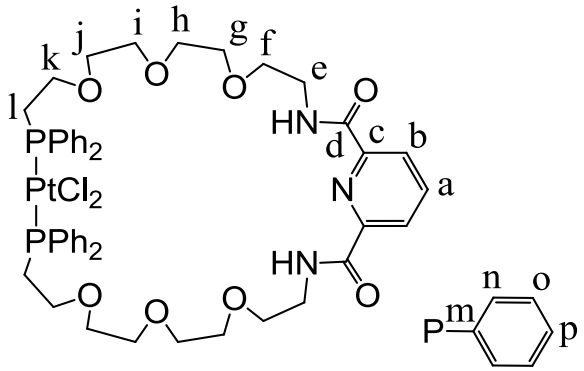
^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 28.8 (C_l, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 18.8 Hz), 67.3 (C_k), 70.5, 70.7, 70.9, 71.0, 73.7 (C_d), 104.1 (H_q), 110.9 (H_r), 115.3 (H_u), 120.8 (H_s),

121.5 (H_b), 128.5 (H_o, virtual t, J_{P-C} = 5.1 Hz), 130.7 (H_p), 132.3 (H_m, virtual t, J_{P-C} = 27.8 Hz), 132.4 (H_t), 134.1 (H_n, virtual t, J_{P-C} = 6.1 Hz), 138.4 (H_a), 154.8 (H_v), 158.1 (H_c).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 5.07 (J_{P-Pt} = 2568 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{65}H_{72}N_2O_{10}P_2Pt^+$ [M + Na + CH_3CN]$^+$ 1320.42 g·mol^{-1} ; found 1320.43 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{63}H_{69}NO_{10}P_2PtNa^+$ [M + Na]$^+$ 1279.40 g·mol^{-1}; found 1279.40 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{63}H_{70}NO_{10}P_2Pt^+$ [M + H]$^+$ 1257.41 g·mol^{-1} ; found 1257.42 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{57}H_{67}N_2O_9P_2Pt^+$ [M - ≡PhOH + CH_3CN]$^+$ 1180.40 g·mol^{-1}; found 1180.40 g·mol^{-1}.

Compound **53**



Under argon and at 25 °C, 300 mL of anhydrous and degassed CH_2Cl_2 was introduced into a dry 1 L three-necked round-bottomed flask and the solution stirred. Using a syringe pump (1 mL/hour), an anhydrous and degassed CH_2Cl_2 (15 mL) solutions of compound **29** (250 mg, 0.29 mmol, 1 eq.) and an anhydrous and degassed CH_2Cl_2 (15 mL) solution of $CODPtCl_2$ **33** (110 mg, 0.29 mmol, 1 eq.) were added simultaneously. The mixture was further stirred at RT overnight. After removal of the solvent under reduced pressure, the mixture was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 95/5) affording the desired compound **53** in 49 % yield (160 mg) as a white solid.

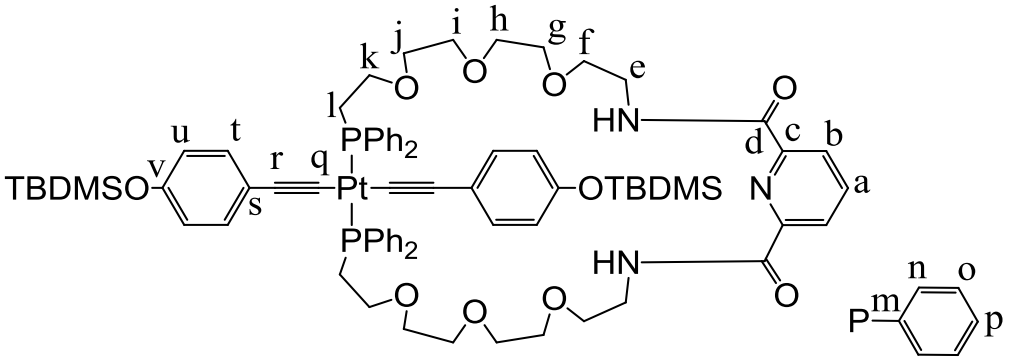
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 2.51 (dt, 4H, H_l, $^2J_{P-H}$ = 10.9 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz), 3.62-3.83 (m, 24H, OCH_2), 4.04 (dt, 4H, H_k, $^2J_{P-H}$ = 10.9 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz), 7.15-7.49 (m, 20H, H_{n-o-p}), 7.96 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.7 Hz), 8.29 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.7 Hz), 8.73 (br t, 2H, NH, ^3J = 5.9 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 28.8 (C_l, J_{P-C} = 46.6 Hz), 39.6 (C_e), 67.6 (C_f), 70.2, 70.4, 70.7, 70.8, 71.0 (OCH_2), 124.8 (C_b), 128.5 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 5.3 Hz), 130.8 (C_m, J_{P-C} = 54.8 Hz), 131.1 (C_p), 133.5 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 4.9 Hz), 138.7 (C_a), 149.1 (C_c), 164.1 (C_d).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 3.92 (J_{P-Pt} = 3632 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{47}H_{57}Cl_2N_3O_8P_2PtNa^+$ [M + Na]$^+$ 1142.25 g·mol^{-1}; found 1142.24 g·mol^{-1}.

Compound **54**



In a dry flask, **53** (50 mg, 42 µmol, 1 eq.) and **9** (31 mg, 0.13 mmol, 3 eq.) were dissolved in THF/NEt_3 (1/1, 10 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed slowly to 55 °C and stirred overnight. The mixture was filtrated and the residue washed thoroughly with CH_2Cl_2. After evaporation of the solvent, the resulting solid was poured back in CH_2Cl_2 (20 mL) and washed with 4 x 25 mL of H_2O. After evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 98/2) and PLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) to afford **54** as a yellow solid (20 mg, 30 %).

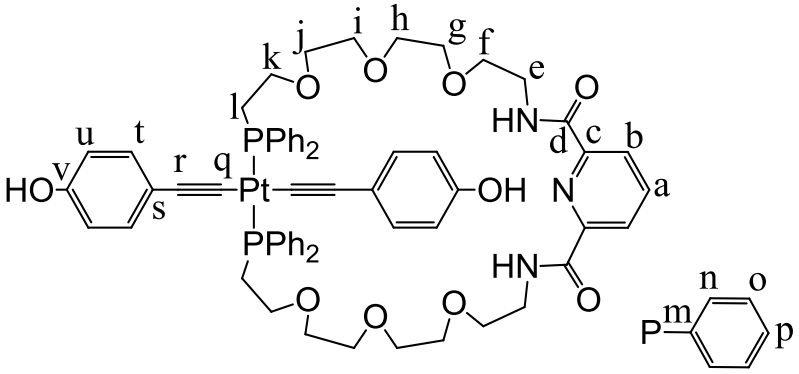
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 0.09 (s, 12H, Si-CH_3), 0.89 (s, 18H, Si-*t*Bu), 3.13 (br, 4H, H_l), 3.49-3.67 (m, 24H,CH_2O), 4.10 (br, 4H, H_k), 6.46 (d, 4H, H_u, ^3J = 8.8 Hz), 6.49 (d, 4H, H_t, ^3J = 8.8 Hz), 7.30-7.41 (m, 12H, H_{o-p}), 7.80 (m, 8H, H_n), 7.96 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.29 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 8.51 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ (ppm) = -4.2, 18.4, 25.9, 39.8, 67.9, 70.3, 70.4, 70.5, 70.6, 70.7, 119.5, 125.0, 128.3 (virtual t, J_{P-C} = 5.4 Hz), 130.4, 132.2, 132.6 (virtual t, J_{P-C} = 30.2 Hz), 133.9 (virtual t, J_{P-C} = 6.0 Hz), 149.1, 153.5, 164.0.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 6.96 (J_{P-Pt} = 2578 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{75}H_{95}N_3O_{10}P_2PtSi_2Na^+$ $[M + Na]^+$ 1534.559 g·mol^{-1} ; found 1534.542 g·mol^{-1}.

Compound **55**



54 (16.4 mg, 10.8 µmol, 1 eq.) was dissolved in THF (4 mL) and the solution was degassed, before addition of TBAF (1M/THF, 22 µL, 22 µmol, 2.2 eq.). After 3 h at RT, the solvent was evaporated to dryness and the solid was poured back in CH_2Cl_2 (15 mL), washed with 2 x 20 mL of H_2O and the organic phase was evaporated to dryness. PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 95/5) afforded **55** (9.5 mg, 68 %).

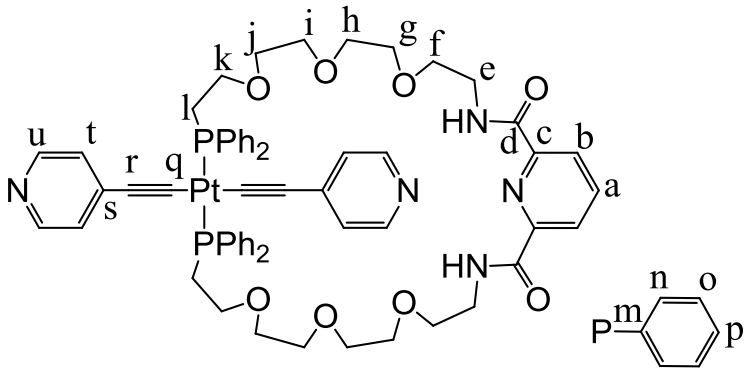
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 3.15 (br, 4H, H_l), 3.46-3.55 (m, 16H,CH_2O), 3.56-3.63 (m, 8H,CH_2O), 3.98 (br, 4H, H_k), 5.79 (br s, 2H, OH), 6.55 (d, 4H, H_u, ^3J = 8.8 Hz), 6.59 (d, 4H, H_t, ^3J = 8.8 Hz), 7.36-7.47 (m, 12H, H_{o-p}), 7.84 (m, 8H, H_n), 7.99 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.26 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 8.54 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 28.9 (C_l), 40.0 (C_e), 67.6 (C_k, virtual t, J_{P-C} = 4.4 Hz), 70.1, 70.5, 70.7, 104.7 (C_q), 110.7 (C_s), 115.3 (C_u), 121.3 (C_r), 125.0 (C_b), 128.5 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 4.7 Hz), 130.7 (C_p), 132.3 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 28.2 Hz), 132.4 (C_t), 134.0 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 5.9 Hz), 139.2 (C_a), 149.3 (C_c), 154.0 (C_v), 164.2 (C_d).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 5.84 (J_{P-Pt} = 2570 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{63}H_{67}N_3O_{10}P_2PtNa^+$ $[M + Na]^+$ 1305.385 g·mol^{-1}; found 1305.374 g·mol^{-1}.

Compound **56**



53 (40 mg, 0.036 mmol, 1 eq.) and ethynylpyridine **1** (11 mg, 0.107 mmol, 3 eq.) were dissolved in a degassed THF/NEt_3 mixture (1:1, 10 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (1 mg, 0.005 mmol, 0.14 eq.) was added in the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed to 55 °C and stirred overnight. After filtration on Celite and evaporation of the filtrate, the product was purified by column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 99/1 to 90/10) to afford **56** as a yellow solid (32 mg, 71 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.21 (m, 4H, H_l), 3.38 (q, 4H, NCH_2, J = 5.9 Hz), 3.45-3.58 (m, 20H, OCH_2), 3.89 (m, 4H, H_k), 6.70 (d, 4H, H_t, J = 4.6 Hz), 7.41-7.51 (m, 12H, H_{o-p}), 7.82 (m, 8H, H_n), 8.00 (t, 1H, H_a, J = 7.8 Hz), 8.28 (d, 2H, H_b, J = 7.8 Hz), 8.31 (d, 4H, H_u, J = 4.6 Hz), 9.16 (br t, 2H, H_v, J = 6.6 Hz).

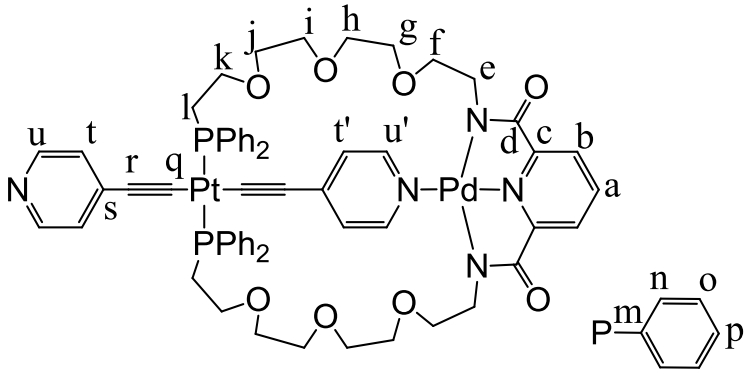
^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 28.9 (C_l, virtual t, J_{P-C} = 18.8 Hz), 40.0 (C_e), 67.4 (C_k, virtual t, J_{P-C} = 4.1 Hz), 70.1, 70.7, 70.8, 70.9, 70.9 (OCH_2), 109.5 (C_q, J_{Pt-C} = 129.7 Hz), 115.6 (C_r, J_{Pt-C} = 15.0 Hz), 124.8 (C_b), 126.0 (C_t), 128.7 (C_o, virtual t, J_{P-C} =

5.5 Hz), 131.1 (C_p), 131.6 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 28.6 Hz), 134.0 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 6.2 Hz), 136.5 (C_s), 139.0 (C_a), 149.6 (C_u), 149.7 (C_c), 164.3 (C_d).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 5.79 (J_{P-Pt} = 2511 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{61}H_{66}N_5O_8P_2Pt^+$ $[M + H]^+$ 1253.40 g·mol^{-1}; found 1253.40 g·mol^{-1}.

Compound **57**



56 (6 mg, 4.8 µmol, 1 eq.) was dissolved in a CH_2Cl_2/CH_3CN 1/1 mixture (4 mL) and a solution of $Pd(OAc)_2$ in 0.5 mL of CH_3CN (1.2 mg, 5.3 µmol, 1.1 eq.) was added. After 5 days at RT , the solution was evaporated and purified by PLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 93/7) to yield the desired product as a yellow solid (3.5 mg, 54 %).

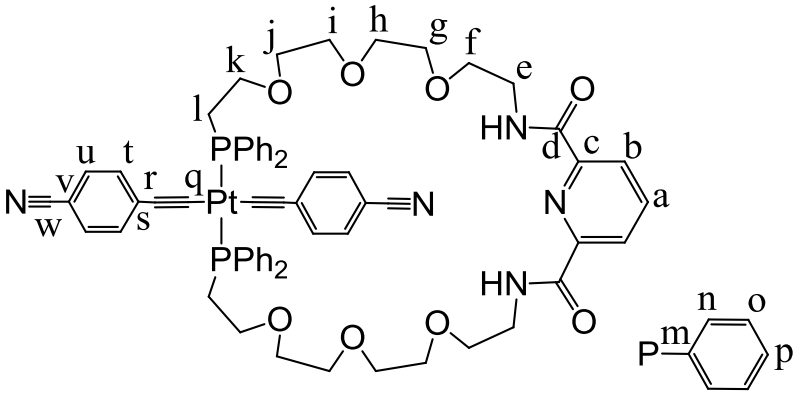
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.03 (m, 4H, H_e), 3.25 (m, 4H, H_l), 3.48-3.60 (m, 16H, OCH_2), 3.65 (m, 4H, OCH_2), 3.79 (m, 4H, H_k), 6.22 (br d, 2H, H_t, J = 4.7 Hz), 7.45 (m, 8H, H_o), 7.49 (m, 4H, H_p), 7.60 (d, 2H, $H_{t'}$, J = 5.2 Hz), 7.65 (d, 2H, H_b, J = 7.8 Hz), 7.81 (m, 8H, H_n), 8.00 (t, 1H, H_a, J = 7.8 Hz), 8.11 (br, 2H, H_u), 8.90 (d, 2H, $H_{u'}$, J = 5.3 Hz).

^{13}C-NMR HSQC/HMBC ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 28.8 (C_l, virtual t, J_{P-C} = 18.5 Hz), 47.3 (C_e), 67.1 (C_k, virtual t, J_{P-C} = 4.1 Hz), 70.9, 71.1, 71.1, 71.2 (OCH_2), 106.9 ($C_{r'}$), 111.7 (C_r), 124.1 (C_b), 125.3 (C_t), 128.5 ($C_{t'}$), 128.8 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 5.1 Hz), 131.1 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 28.6 Hz), 131.3 (C_p), 134.0 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 6.0 Hz), 139.3 ($C_{s'}$), 140.7 (C_a), 149.1 (C_u), 152.6 ($C_{u'}$), 153.2 (C_c), 171.4 (C_d).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ (ppm) = 3.67 (J_{P-Pt} = 2496 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{61}H_{64}N_5O_8P_2PdPt^+$ $[M + H]^+$ 1357.28 g·mol^{-1}; found 1357.29 g·mol^{-1}.

Compound **58**



53 (50 mg, 0.045 mmol, 1 eq.) and ethynylbenzonitrile **10** (17 mg, 0.13 mmol, 3 eq.) were dissolved in a degassed THF/NEt_3 mixture (1:1, 15 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (1 mg, 0.005 mmol, 0.1 eq.) was added in the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed to 55 °C and stirred overnight. After filtration on Celite and evaporation of the filtrate, the product was purified by column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 99/1 to 90/10) and PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 95/5) to afford **58** as a yellow solid (32 mg, 55 %).

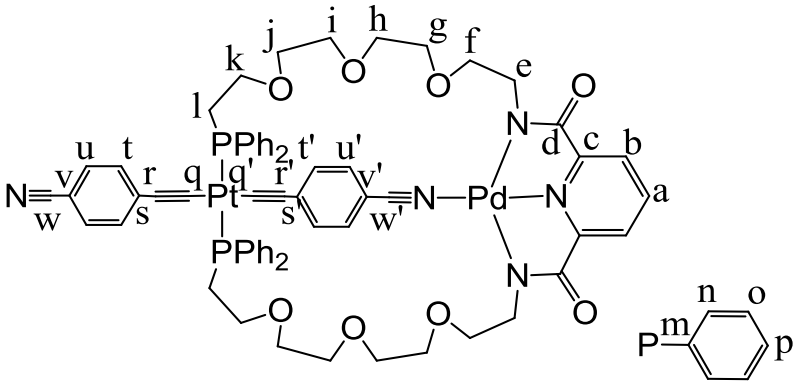
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 3.16 (m, 4H, H_l), 3.50-3.60 (m, 16H, OCH_2), 3.62-3.67 (m, 8H, OCH_2), 3.97 (m, 4H, H_k), 6.77 (d, 4H, H_t, ^3J = 8.4 Hz), 7.35 (d, 4H, H_u, ^3J = 8.4 Hz), 7.38-7.49 (m, 12H, H_{o-p}), 7.75-7.84 (m, 8H, H_n), 7.99 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.27 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 8.53 (br t, 2H, NH, ^3J = 5.3 Hz).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 28.9 (C_l, J_{P-C} = 18.8 Hz), 39.9 (C_e), 67.5 (C_k, virtual t, J_{P-C} = 3.9 Hz), 70.3, 70.7, 70.8, 70.9 (OCH_2), 108.1, 110.9 (C_q, J_{Pt-C} = 259.7 Hz), 115.3 (C_r, J_{Pt-C} = 15.1 Hz), 120.0, 124.9 (C_b), 128.6 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 5.3 Hz), 131.1, 131.6 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 28.6 Hz), 131.7, 131.9, 133.3, 133.9 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 6.1 Hz), 139.1 (C_a), 149.4 (C_c), 163.9 (C_d).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 6.17 (J_{P-Pt} = 2515 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{65}H_{65}N_5O_8P_2PtNa^+$ $[M + Na]^+$ 1323.385 g·mol^{-1}; found 1323.392 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{56}H_{61}N_4O_8P_2Pt^+$ $[M - \equiv PhCN]^+$ 1175.36 g·mol^{-1}; found 1175.37 g·mol^{-1}.

Compound **59**



58 (27.2 mg, 21 µmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and $Pd(OAc)_2$ (5.2 mg, 23 µmol, 1.1 eq.) was added. After 1 day at RT, additional $Pd(OAc)_2$ (5.2 mg, 23 µmol, 1.1 eq.) was added. After another day at RT, CH_2Cl_2 was added (10 mL) and the solution was washed with 2 x 20 mL of H_2O. After evaporation of the organic phases, the product was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 100/0 to 95/5) to yield **59** as a yellow solid (21 mg, 71 %).

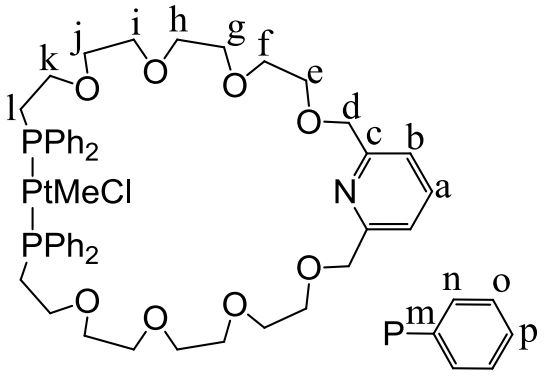
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.29 (m, 4H, H_l), 3.48 (m, 4H, OCH_2), 3.56 (m, 4H, OCH_2), 3.59-3.67 (m, 12H, H_{e-f} and OCH_2), 3.67-3.75 (m, 8H, H_k and OCH_2), 6.45 (d, 2H, H_t, ^3J = 8.4 Hz), 7.22 (d, 2H, H_u, ^3J = 8.4 Hz), 7.40-7.54 (m, 12H, H_{o-p}), 7.64 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 7.74-7.84 (m, 10H, $H_{n-t'}$), 7.89 (d, 2H, $H_{u'}$, ^3J = 8.5 Hz), 8.03 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz).

^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 29.1 (C_l, J_{P-C} = 19.6 Hz), 46.1 (C_e), 66.9 (C_k), 70.8, 71.0, 71.3, 72.1, 72.1 (OCH_2), 103.7 ($C_{r' \text{ or } s'}$), 108.2 ($C_{r \text{ or } s}$), 109.3 ($C_{r' \text{ or } s'}$), 112.9 ($C_{r \text{ or } s}$), 119.6 (C_v), 124.6 ($C_{v'}$), 124.8 (C_b), 128.8 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 4.8 Hz), 129.9 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 28.6 Hz), 131.1 (C_t), 131.3 (C_p), 131.4, 131.7 (C_u), 133.2 ($C_{t'}$), 134.0 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 6.4 Hz), 134.3 (C_u'), 136.0, 141.3 (C_a), 153.5 (C_c), 170.6 (C_d).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ (ppm) = 1.37 (J_{P-Pt} = 2502 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{65}H_{63}N_5O_8P_2PdPtNa^+$ $[M + Na]^+$ 1428.275 g·mol^{-1}; found 1428.272 g·mol^{-1} ; m/z calcd for $C_{56}H_{59}N_4O_8P_2PdPt^+$ $[M - \equiv PhCN]^+$ 1279.25 g·mol^{-1}; found 1279.25 g·mol^{-1}.

Compound **60**



Diphosphine **26** (0.46 g, 0.56 mmol, 1 eq.) and CODPtClMe **34** (196 mg, 0.56 mmol, 1 eq.) were dissolved separately in dry, degassed CH_2Cl_2 (25 mL each) and added by syringe pump (1 mL/hour) in a dry 1 L three-necked round-bottomed flask containing dry, degassed CH_2Cl_2 (400 mL). At the end of the addition, the solution is stirred for 1 more day. After removal of the solvent under reduced pressure, the product is purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 97/3 to 90/10) to yield **60** (0.55 g, 92%) as a slightly yellow solid.

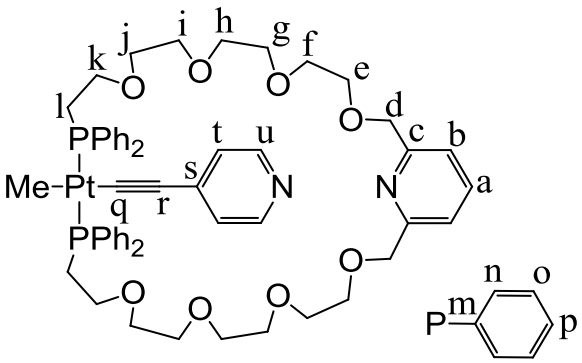
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ (ppm) = -0.07 (t, 3H, Pt-CH_3, $^2J_{Pt-H}$ = 80.5 Hz, $^3J_{P-H}$ = 6.5 Hz), 2.95 (m, 4H, H_l), 3.46-3.72 (m, 24H, OCH_2), 3.89 (m, 4H, H_k), 4.59 (s, 4H, H_d), 7.32 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.7 Hz), 7.36-7.46 (m, 12H, H_{o-p}), 7.62-7.75 (m, 9H, H_{a-n}).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = -12.9 (C_{Pt}, $^1J_{Pt-C}$ = 662 Hz, $^2J_{P-C}$ = 5.6 Hz), 27.0 (C_l, virtual t, J_{P-C} = 16.9 Hz), 67.4 (C_k), 70.5, 70.6, 70.7, 70.8, 70.9, 71.0, 71.1 (OCH_2), 74.4 (C_d), 120.4 (C_b), 128.5 (C_o, virtual t, J_{P-C} = 4.9 Hz), 130.6 (C_p), 131.5 (C_m, virtual t, J_{P-C} = 26.2 Hz), 134.0 (C_n, virtual t, J_{P-C} = 6.0 Hz), 137.6 (C_a), 158.4 (C_c).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 121.5 MHz): δ (ppm) = 18.7 (J_{P-Pt} = 3043 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{48}H_{62}ClNO_8P_2PtNa^+$ $[M + Na]^+$ 1096.318 g·mol^{-1}; found 1096.322 g·mol^{-1} ; m/z calcd for $C_{48}H_{62}NO_8P_2Pt^+$ $[M - Cl]^+$ 1038.36 g·mol^{-1}; found 1038.37 g·mol^{-1}.

Compound **61**



60 (250 mg, 0.233 mmol, 1 eq.) and **1** (36 mg, 0.35 mmol, 1.5 eq.) were dissolved in a degassed THF/NEt_3 mixture (1:1, 30 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (4.5 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq.) was added in the cold mixture.

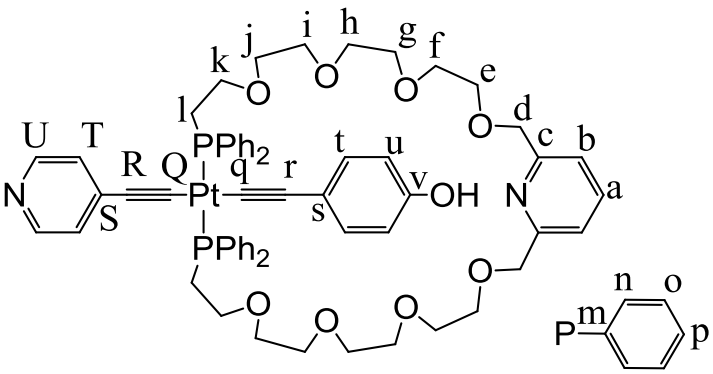
After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed to 50 °C and stirred overnight. After filtration and evaporation of the filtrate, the resulting solid was poured back in CH_2Cl_2 (50 mL) and washed with 3 x 50 mL of H_2O. The product was purified by column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 97/3 to 90/10) to afford **61** as a yellow solid (0.23 g). This sample contained traces (*ca.* 5 % according to ^{1}H and ^{31}P NMR) of the bis-coupled **50** that could not be separated at this stage.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = -0.26 (t, 3H, Pt-CH_3, $^3J_{P-H}$ = 6.6 Hz, $^2J_{Pt-H}$ = 53.5 Hz), 3.07 (m, 4H, H_l), 3.40-3.73 (m, 24H, OCH_2), 3.88 (m, 4H, H_k), 4.61 (s, 4H, H_d), 7.38-7.48 (m, 14H, H_{b-o-p}), 7.65-7.75 (m, 9H, H_{a-n}).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 13.0 (J_{P-Pt} = 2855 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{61}H_{67}N_3O_8P_2PtNa^+$ [**50** + Na]$^+$ 1249.395 g·mol^{-1}; found 1249.389 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{55}H_{66}N_2O_8P_2PtNa^+$ [M + Na]$^+$ 1162.384 g·mol^{-1}; found 1162.380 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{55}H_{67}N_2O_8P_2Pt^+$ [M + H]$^+$ 1140.402 g·mol^{-1}; found 1140.399 g·mol^{-1}.

Compound **62**



Method A: In a dry flask, **49** (100 mg, 91.4 µmol, 1 eq.), **1** (14.1 mg, 0.137 mmol, 1.5 eq.) and **9** (31.9 mg, 0.137 mmol, 1.5 eq.) were dissolved in THF/NEt_3 (1/1, 20 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.11 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed slowly to 55 °C and stirred overnight. The mixture was filtrated and the residue washed thoroughly with CH_2Cl_2. After evaporation of the solvent, the resulting solid was poured back in CH_2Cl_2 (20 mL) and washed with 4 x 25 mL of H_2O. After evaporation of the solvent, the mixture of intermediates (bis-pyridine, bis-phenol and the heteroleptic complex) was purified by column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 100/0 to 95/5). Attempts to separate this mixture (column chromatography, PLC, recrystallization) were unsuccessful and it was used as a mixture in the next step.
The mixture (90 mg) was dissolved in degassed THF (3 mL) and TBAF (1M in THF, 0.13 mL) was added. After 2 h at RT, the solvent was removed in vacuum. After column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 98/2) and several PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 90/10), the desired product was obtained (4 mg, 3.5 %).

Method B: **61** (0.23 g, 0.20 mmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and HCl (0.1N in MeOH/H_2O 1000/8, 8.0 mL, 4 eq.) was added. After 20 h at RT, the solvent were removed and the product was redissolved in CH_2Cl_2 (20 mL), washed with 3 x 30 mL H_2O and the organic phases were evaporated to dryness. At this stage, several column chromatography

(SiO_2, $CHCl_3$/MeOH) could not separate the different products obtained, and it was used as such in the following step. It is noteworthy that the characteristic signals of Pt-CH_3 from the starting material **61** were not present anymore on the ^{1}H-NMR spectra.
In a dry flask, the mixture of products (0.21 g) and **9** (50 mg, 0.22 mmol) were dissolved in THF/NEt_3 (20 + 15 mL) and the reaction mixture was degassed by freeze-thaw cycles. After one cycle, CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.11 eq.) was added to the cold mixture. After 5 more cycles, the reaction mixture was warmed slowly to 60 °C and stirred overnight. The mixture was filtrated and the residue washed thoroughly with CH_2Cl_2. The sililated intermediate was partially purified by several column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH, CH_2Cl_2/MeOH, CH_2Cl_2/MeOH/NH_3) and PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH).
The mixture (22 mg) was dissolved in degassed THF (6 mL) and TBAF (1M in THF, 40 µL) was added. After 1 h at RT, the solvent was removed. Column chromatography (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 100/0 to 90/10) and PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 97/3) afforded **62** (15 mg, 6 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ (ppm) = 3.16 (m, 4H, H_l), 3.33-3.39 (m, 12H, H_j + OCH_2), 3.41 (OCH_2), 3.55 (H_f), 3.66 (H_e), 3.81 (m, 4H, H_k), 4.64 (s, 4H, H_d), 6.23 (d, 2H, H_T, ^3J = 5.8 Hz), 6.62 (d, 2H, H_t, ^3J = 8.7 Hz), 6.95 (d, 2H, H_u, ^3J = 8.7 Hz), 7.37 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 7.40-7.49 (m, 12H, $H_{o\text{-}p}$), 7.75 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 7.78-7.85 (m, 8H, H_n), 8.09 (d, 2H, H_U, ^3J = 5.8 Hz).

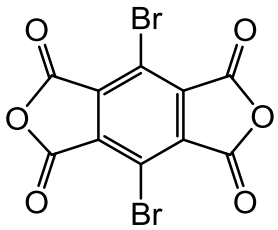
^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 28.6 (C_l, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 18.6 Hz), 67.2 (C_k), 70.5, 70.6, 70.6, 70.8, 70.9 (OCH_2), 73.7 (C_d), 110.1 ($C_{r\ or\ s}$), 110.6 ($C_{R\ or\ S}$), 115.7 (C_t), 119.7 ($C_{r\ or\ s}$), 121.4 (C_b), 125.3 (C_T), 128.5 (C_o, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 5.1 Hz), 130.9 (C_p), 131.8 (C_m, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 28.4 Hz), 132.6 (C_u), 134.0 (C_n, virtual t, $J_{P\text{-}C}$ = 6.0 Hz), 136.4 ($C_{R\ or\ S}$), 138.4 (C_a), 149.0 (C_U), 155.8 (C_v), 158.0 (C_c).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 162 MHz): δ (ppm) = 5.37 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2534 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{62}H_{69}N_2O_9P_2Pt^+$ $[M + H]^+$ 1242.413 g·mol^{-1} ; found 1242.418 g·mol^{-1}.

Organic turnstiles

Compound **63** [26]



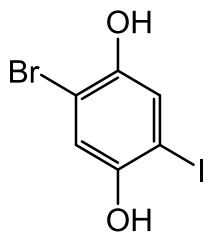
1,2,4,5-tetramethylbenzene (75 g, 0.56 mol, 1 eq.) and I_2 (3 g, 12 mmol, 0.02 eq.) were dissolved in CH_2Cl_2 (250 mL). A Br_2 (72 mL, 1.40 mol, 2.5 eq.) solution in CH_2Cl_2 (100 mL) was added dropwise under exclusion of light. At the end of the addition, the reaction mixture was refluxed for 1h30. After return to RT, an aqueous NaOH solution (5 M, 250 mL) was added. The precipitate was filtrated, washed with H_2O and Et_2O and dried to yield *p*-dibromotetramethylbenzene as a white solid (127 g, 0.44 mol, 78 %).

p-dibromotetramethylbenzene (25 g, 86 mmol, 1 eq.) was dissolved in pyridine (1 L) and H_2O (150 mL) with mechanical stirring at 100 °C. $KMnO_4$ (80 g, 0.51 mol, 5.9 eq.) was added portionwise and the mixture was heated at 100 °C overnight. The hot solution was filtrated over Celite, the residue was washed with hot water and the filtrated was evaporated. The resulting solid was poured back in an H_2O solution of NaOH (60 g in 1 L) and heated to 100 °C with mechanical stirring. $KMnO_4$ (70 g) was added portionwise and the solution was refluxed for 4 h. Excess $KMnO_4$ was destroyed with EtOH (100 mL). The hot solution was filtrated over Celite, the residue was washed with hot water and the filtrated was concentrated to *ca.* 500 mL. The solution was brought to pH ≈ 1 with HCl 6 N and the solvent was removed. The resulting solid was poured back in acetone (600 mL) and filtrated. The solvent was removed from the filtrate and the resulting solid was dried to yield *p*-bromopyromellitic acid as a white solid (13.5 g, 33 mmol, 38 %).

p-bromopyromellitic acid (9.89 g, 24 mmol, 1 eq.) was suspended in AcOH (145 mL) and Ac_2O (4.6 mL) under Argon and the reaction mixture was refluxed for 3 h. The suspension was filtrated, washed with AcOH and dried to yield **63** as a white solid (6.10 g, 16 mmol, 68 % on the last step, 20 % over 3 steps).

^{13}C-NMR (acetone-d_6, 75 MHz): δ (ppm) = 117.3, 138.6, 159.0.

Compound **64**[27]



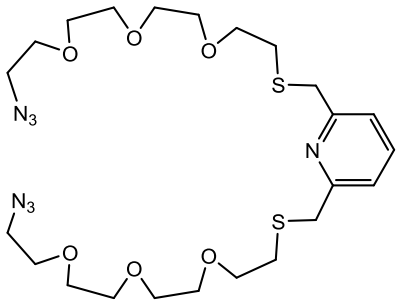
1,4-dimethoxybenzene (30 g, 0.22 mol, 1 eq.) was dissolved in CH_3CN (700 mL) and NBS (38.6 g, 0.22 mol, 1 eq.) was added. The reaction mixture was stirred at 50 °C for 5 h (NB: starting material and product have the same R_f on TLC). The solvent was removed and the resulting solid was partitioned between H_2O (300 mL) and Et_2O (200 mL). The aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 200 mL) and the reunited organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. 1-bromo-2,5-dimethoxybenzene was purified by distillation (150 °C, 0.5 mbar) giving an orange oil (38.6 g, 0.18 mol, 81 %).

1-bromo-2,5-dimethoxybenzene (38 g, 0.18 mol, 1 eq.) was dissolved in acetic acid (110 mL) and CCl_4 (27 mL). I_2 (41.4 g, 0.16 mol, 0.9 eq.), H_2SO_4 (14 mL), H_2O (7 mL) and KIO_3 (14.5 g, 0.07 mol, 0.4 eq.) were subsequently added. After refluxing the reaction mixture for 5 h., $Na_2S_2O_3$ and Na_2SO_3 were added to remove the excess I_2, the reaction mixture was poured on ice (1 L) and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 200 mL). At this point, a huge emulsion occurred during the extraction that did not allowed the complete separation of the phases. The "organic" phases were reunited and $NaHCO_3$ was added until pH ≈ 7 was reached and the phases separated. The aqueous phase was extracted with 300 mL CH_2Cl_2. The reunited organic phases were dried over $MgSO_4$, evaporated to dryness and 1-iodo-4-bromo-2,5-dimethoxybenzene was recrystallized from hot MeOH (*ca.* 1 L) giving a white solid (25 g, 0.07 mol, 40 %).

1-iodo-4-bromo-2,5-dimethoxybenzene (8 g, 23 mmol, 1 eq.) was dissolved in degassed CH_2Cl_2 (100 mL) at -78°C and BBr_3 (1M in CH_2Cl_2, 75 mL, 75 mmol) was added dropwise. The mixture was allowed to reach RT and stirred overnight. Ice was added to quench the reaction and the mixture was stirred for one more hour. The precipitate was filtrated and washed with H_2O to yield **64** as a pale pink solid (5.2 g, 16 mmol, 72 % over the last step, 23 % over 3 steps).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/MeOD 9/1, 300 MHz): δ (ppm) = 7.17 (s, 1H), 7.43 (s, 1H).

Compound **65**

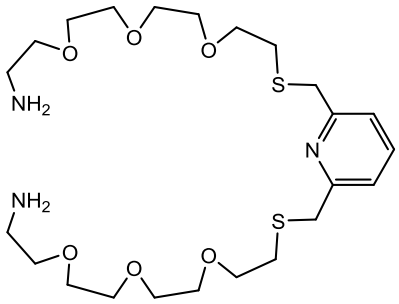


Dimesylate **31** (1.60 g, 2.3 mmol, 1 eq.) was dissolved in an EtOH/$CHCl_3$ mixture (50 mL/5 mL) and NaN_3 (0.75 g, 11.5 mmol, 5 eq.) was added. After 3 days at 70°C, TLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) showed several spots. NaN_3 (0.7 g) and EtOH (100 mL) were added and the mixture was refluxed for 3 more days. H_2O (300 mL) was added and the other solvents were removed. A NaOH 10 % solution was added (300 mL) and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The reunited organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column filtration (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) yielded **65** as a reddish oil (1.25 g, 93 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 2.68 (t, 4H, SCH_2, ^3J = 6.8 Hz), 3.55 (t, 4H, N_3CH_2, ^3J = 5.2 Hz), 3.54-3.68 (m, 24H, OCH_2), 3.82 (s, 4H, SCH_2Ar), 7.23 (d, 2H, pyr, ^3J = 8.0 Hz), 7.59 (t, 1H, pyr, ^3J = 8.0 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 31.1, 38.5, 50.9, 70.2, 70.5, 70.8, 70.8, 70.9, 70.9 121.5, 137.5, 158.5.

Compound **66**



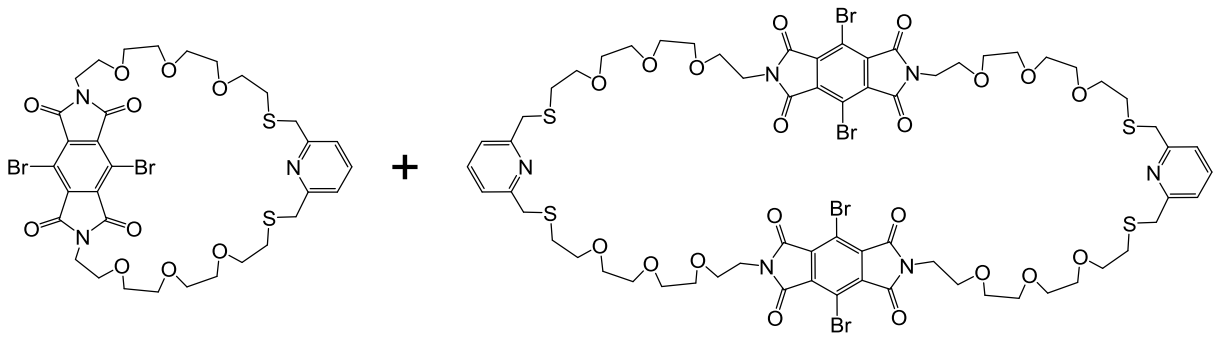
65 (1.21 g, 2.10 mmol, 1 eq.) was dissolved in THF (50 mL), the solution was degassed and brought to 0°C. PPh_3 (1.22 g, 4.64 mmol, 2.2 eq.) was added, the solution was allowed to

reach RT and stirred for 48 h. H_2O (0.55 mL) was added and the solution was stirred at 40°C for 24 h. After evaporation to dryness, the residue was filtrated on Al_2O_3 (CH_2Cl_2/MeOH). The alumina was therefore extracted with a Soxhlet (CH_2Cl_2/MeOH 9/1) for 60 h to yield **66** as an orange oil (220 mg, 0.42 mmol, 20 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) = 2.53 (t, 4H, SCH_2, ^3J = 6.6 Hz), 3.38 (br, 4H), 3.42-3.54 (m, 20H), 3.68 (s, 4H, SCH_2Ar), 3.78 (br, 4H), 7.12 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.6 Hz), 7.50 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.6 Hz).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{23}H_{44}N_3O_6S_2^+$ $[M + H]^+$ 522.27 g·mol^{-1} ; found 522.26 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{23}H_{45}N_3O_6S_2^{2+}$ $[M + 2H]^{2+}$ 261.64 g·mol^{-1} ; found 261.64 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{46}H_{87}N_6O_{12}S_4Na^{2+}$ $[2M + Na + H]^{2+}$ 534.26 g·mol^{-1} ; found 534.26 g·mol^{-1}.

Compounds **67** *and* bis-**67**



66 (0.20 g, 0.38 mmol, 1 eq.) and **63** (0.144 g, 0.38 mmol, 1 eq.) were dissolved separately in dry, degassed THF (15 mL each) and added by syringe pump (1.5 mL/hour) in a dry 1 L three-necked round-bottomed flask containing dry, degassed THF (250 mL). At the end of the addition, the solution is stirred for 1 more day. After removal of the solvent under reduced pressure, the solid was poured back in Ac_2O and AcONa (124 mg, 1.52 mmol, 4 eq.) was added. After 1 h. at 100 °C, H_2O (200 mL) and CH_2Cl_2 (75 mL) were added, the aqueous phase was brought to pH ≈ 9 with an aqueous 10 % NaOH solution and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL), the reunited organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 98/2) and PLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) afforded **67** (58 mg, 0.07 mmol, 18 %) and the dimer bis-**67** (17 mg, 0.01 mmol, 5 %) as white solids.

For **67**:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 2.59 (t, 4H, SCH_2, ^3J = 6.6 Hz), 3.42-3.62 (m, 20H, OCH_2), 3.73 (t, 4H, OCH_2, ^3J = 5.5 Hz), 3.76 (s, 4H, SCH_2Ar), 3.90 (t, 4H, OCH_2, ^3J = 5.5 Hz), 7.18 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 7.55 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.7 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 30.9, 38.2, 38.5, 67.4, 70.3, 70.4, 70.7, 70.7, 114.2, 121.3, 136.3, 137.4, 158.4, 163.4.

MS (ESI): m/z calcd for $C_{33}H_{39}N_3O_{10}S_2Br_2Na^+$ $[M + Na]^+$ 884.03 g·mol^{-1} ; found 884.03 g·mol^{-1} ; m/z calcd for $C_{33}H_{40}N_3O_{10}S_2Br_2^+$ $[M + H]^+$ 862.05 g·mol^{-1} ; found 862.04 g·mol^{-1}.

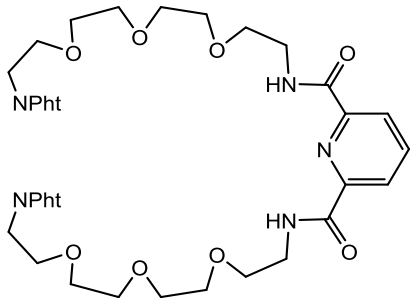
*For bis-***67**:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 2.63 (t, 4H, SCH_2, ^{3}J = 6.8 Hz), 3.46-3.64 (m, 20H, OCH_2), 3.73 (t, 4H, OCH_2, ^{3}J = 5.5 Hz), 3.79 (s, 4H, SCH_2Ar), 3.90 (t, 4H, OCH_2, ^{3}J = 5.5 Hz), 7.21 (d, 2H, pyr, ^{3}J = 7.7 Hz), 7.58 (t, 1H, pyr, ^{3}J = 7.7 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 31.1, 38.4, 38.4, 67.6, 70.3, 70.4, 70.8, 114.3, 121.4, 136.4, 137.5, 158.5, 163.5.

MS (ESI): m/z calcd for $C_{66}H_{78}Br_4N_6O_{20}S_4Na^+$ $[M + Na]^+$ 1745.08 g·mol^{-1} ; found 1745.07 g·mol^{-1}.

Compound **68**

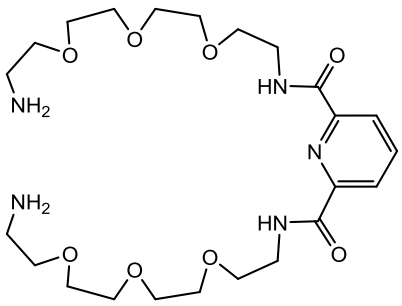


Dimesylate **28** (4.5 g, 6.7 mmol, 1 eq.) was dissolved in degassed DMF (100 mL) and potassium phtalimide (6 g, 32.4 mmol, 4.8 eq.) was added. After 15 h. at 100 °C, the solvent was removed, the resulting solid was suspended in CH_2Cl_2 and filtrated on a sintered glass funnel. The filtrate was washed with H_2O, the organic phase was dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 98/2 to 95/5) afforded **68** as a pale yellow and sticky oil (2.5 g, 3.2 mmol, 48 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 3.51-3.59 (m, 16H, OCH_2), 3.61 (m, 8H, OCH_2), 3.65 (t, 4H, ^{3}J = 5.8 Hz), 3.83 (t, 4H, ^{3}J = 5.8 Hz), 7.67 (dd, 4H, ^{3}J = 5.3 Hz, ^{4}J = 2.9 Hz), 7.79 (dd, 4H, ^{3}J = 5.3 Hz, ^{4}J = 2.9 Hz), 7.97 (t, 1H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.29 (d, 2H, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.50 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ (ppm) = 37.4, 39.6, 68.0, 70.1, 70.2, 70.2, 70.5, 70.7, 123.3, 125.0, 132.2, 134.1, 138.8, 149.0, 163.9, 168.3.

Compound **69**



Compound **68** (2.5 g, 3.2 mmol, 1 eq.) was dissolved in a degassed THF/EtOH (1/1, 70 mL) mixture and H_2N-NH_2,H_2O (15 mL, 100 eq.) was added. After refluxing for 3 h, the solvents

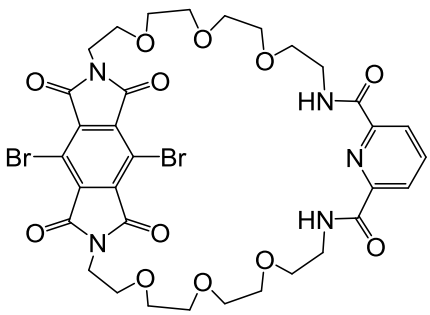
were removed, H_2O (100 mL) was added and the aqueous phase was extracted with $CHCl_3$ (4 x 500 mL). After evaporation to dryness of the organic phases, the desired product was obtained quantitatively.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 2.78 (t, 4H, ^3J = 5.3 Hz), 3.42 (t, 4H, ^3J = 5.3 Hz), 3.51-3.71 (m, 24H, OCH_2), 7.98 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.8 Hz), 8.30 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.8 Hz), 8.54 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 39.8, 41.9, 70.1, 70.4, 70.4, 70.7, 70.8, 73.6, 125.1, 138.9, 149.1, 164.1.

MS (ESI): m/z calcd for $C_{23}H_{42}N_5O_8^+$ $[M + H]^+$ 516.30 g·mol^{-1} ; found 516.30 g·mol^{-1}.

Compound **70**



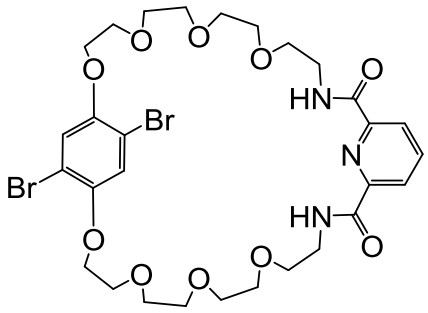
69 (0.50 g, 0.97 mmol, 1 eq.) and **63** (0.365 g, 0.97 mmol, 1 eq.) were dissolved separately in dry, degassed THF (20 mL each) and added by syringe pump (0.9 mL/hour) in a dry 1 L three-necked round-bottomed flask containing dry, degassed THF (400 mL). At the end of the addition, the solution is stirred for 2 more days. After removal of the solvent under reduced pressure, the solid was poured back in Ac_2O (30 mL) and AcONa (350 mg, 4.3 mmol, 4.4 eq.) was added. After 1 h. at 80 °C and 1 h. at 100 °C, the solvents were removed and the resulting solid was partitioned between CH_2Cl_2 and H_2O. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL), the reunited organic phases were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 97/3) afforded **70** (193 mg, 0.22 mmol, 23 %) as a white solid.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 3.39-3.58 (m, 24H, OCH_2), 3.71 (t, 4H, ^3J = 5.3 Hz), 3.93 (t, 4H, ^3J = 5.3 Hz), 7.99 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 8.29 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 8.32 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 38.7, 39.6, 67.2, 70.0, 70.1, 70.5, 70.6, 114.3, 125.1, 136.4, 139.0, 149.0, 163.7, 163.9.

MS (ESI): m/z calcd for $C_{33}H_{37}Br_2N_5O_{12}Na^+$ $[M + Na]^+$ 876.07 g·mol^{-1} ; found 876.07 g·mol^{-1}.

Compound **71**

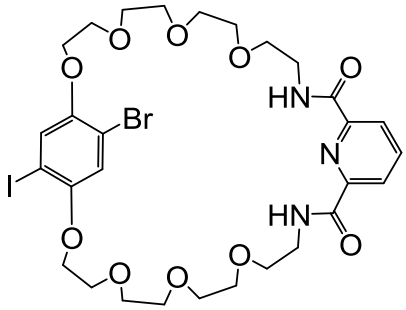


Dimesylate **28** (1.2 g, 1.8 mmol, 1 eq.) was dissolved in degassed DMF (350 mL) and 2,6-dibromohydroquinone (0.48 g, 1.8 mmol, 1 eq.) and Cs_2CO_3 (2.34 g, 7.2 mmol, 4 eq.) were successively added. The reaction mixture was heated at 90 °C for 20 h, the solvent was removed and the solid was suspended in CH_2Cl_2 (150 mL). The organic phase was washed with H_2O (100 mL) and 10 % NH_4Cl (2 x 100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Filtration column (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) afforded **71** as an orange oil (1.2 g, 1.6 mmol, 90 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ (ppm) = 3.51-3.65 (m, 24H, OCH_2), 3.77 (m, 4H, OCH_2), 4.16 (m, 4H, OCH_2), 7.25 (s, 2H, Ar), 7.99 (dd, 1H, pyr, ^3J = 7.9 Hz), 8.26 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.9 Hz), 8.27 (br, superimposed with the signal at 8.26 ppm, 2H, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) = 39.8, 70.1, 70.3, 70.6, 70.8, 70.9, 70.9, 71.4, 111.7, 120.0, 125.0, 139.2, 149.5, 150.8, 163.9.

Compound **72**



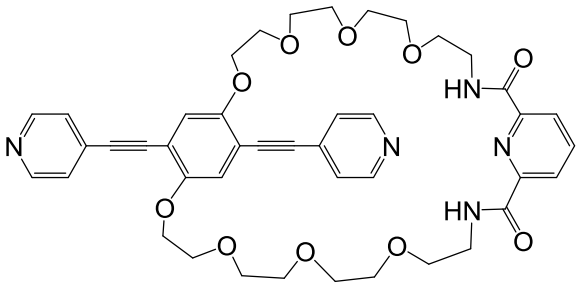
Dimesylate **28** (1.2 g, 1.8 mmol, 1 eq.) was dissolved in degassed DMF (350 mL) and *p*-bromoiodohydroquinone **64** (0.56 g, 1.8 mmol, 1 eq.) and Cs_2CO_3 (2.34 g, 7.2 mmol, 4 eq.) were successively added. The reaction mixture was heated at 90 °C for 20 h, the solvent was removed and the solid was suspended in CH_2Cl_2 (150 mL). The organic phase was washed with H_2O (100 mL) and 10 % NH_4Cl (2 x 100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) afforded **72** as an orange oil (0.86 g, 1.08 mmol, 60 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.51-3.67 (m, 24H, OCH_2), 3.78 (m, 4H, OCH_2), 4.16 (m, 4H, OCH_2), 7.17 (s, 2H, Ar), 7.43 (s, 2H, Ar), 8.01 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 8.28 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.7 Hz), 8.29 (br, superimposed with the signal at 8.28 ppm, 2H, NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 39.8, 70.1, 70.3, 70.3, 70.6, 70.7, 70.9, 70.9, 70.9, 71.4, 71.5, 85.4, 113.0, 118.7, 125.0, 125.6, 139.1, 149.4, 151.0, 153.4, 163.9.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 243 (4.16), 302 (3.60).

Compound **73**

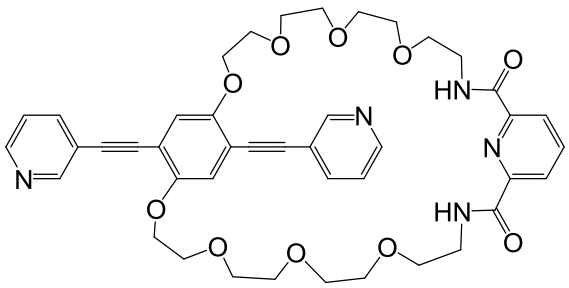


Compound **71** (0.8 g, 1.06 mmol, 1 eq.), 4-ethynylpyridine (0.33 g, 3.2 mmol, 3 eq.), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.15 g, 0.2 mmol, 0.190 eq.) and CuI (0.04 g, 0.2 mmol, 0.19 eq.) were dissolved in a degassed THF/NEt_3 solution (20 mL/10 mL) and the mixture was refluxed for 3 days. After removal of the solvents, the solid was poured back in CH_2Cl_2 and filtrated. The filtrate was washed with brine, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 98/2 to 90/10) afforded **73** as a yellow solid (0.30 g, 0.38 mmol, 36 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.44-3.54 (m, 16H, OCH_2), 3.56 (m, 4H, OCH_2), 3.69 (m, 4H, OCH_2), 3.85 (m, 4H, OCH_2), 4.27 (m, 4H, OCH_2), 7.20 (s, 2H, Ar), 7.44 (br, 4H, pyr), 7.99 (t, 1H, pyr_{handle}, ^3J = 7.8 Hz), 8.26 (d, 2H, pyr_{handle}, ^3J = 7.8 Hz), 8.34 (br, 2H, NH), 8.68 (br, 4H, pyr).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 39.4, 69.7, 69.9, 70.2, 70.2, 70.5, 70.6, 71.2, 90.2, 92.3, 114.0, 118.1, 124.6, 125.7, 131.1, 138.8, 149.1, 149.8, 154.1, 163.6.

Compound **74**

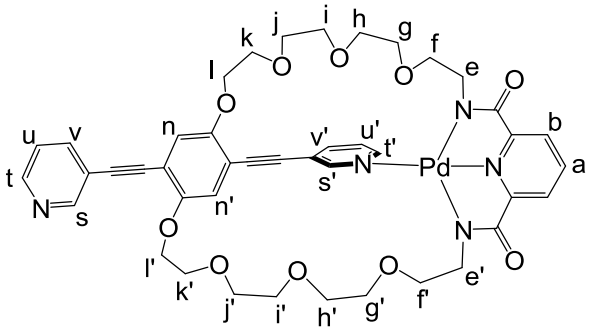


Compound **71** (250 mg, 0.33 mmol, 1 eq.), 3-ethynylpyridine (138 mg, 1.34 mmol, 4 eq.), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (47 mg, 0.07 mmol, 0.20 eq.) and CuI (12 mg, 0.07 mmol, 0.2 eq.) were dissolved in a degassed THF/NEt_3 solution (10 mL/10 mL) and the mixture was refluxed for 2 days. After filtration and evaporation to dryness, the solid was poured back in CH_2Cl_2 (100 mL) and washed with an aqueous 10 % NH_4Cl solution (3 x 75 mL). The organic phase was dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 90/10) afforded **74** as a yellow solid (215 mg, 0.27 mmol, 81 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.45-3.50 (m, 12H, OCH_2), 3.52-3.59 (m, 8H, OCH_2), 3.69 (m, 4H, OCH_2), 3.84 (m, 4H, OCH_2), 4.27 (m, 4H, OCH_2), 7.20 (s, 2H, Ar), 7.32 (dd, 2H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz, ^{3}J = 5.0 Hz), 7.85 (d, 2H, pyr, ^{3}J = 7.8 Hz), 7.99 (t, 1H, pyr_{handle}, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.26 (d, 2H, pyr_{handle}, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.49 (br, 2H, NH), 8.54 (br, 2H, pyr), 8.80 (br, 2H, pyr).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 39.7, 70.0, 70.3, 70.5, 70.6, 70.8, 70.9, 71.5, 89.4, 91.8, 114.4, 118.6, 120.8, 123.6, 124.9, 138.8, 139.1, 149.1, 149.4, 152.5, 154.3, 164.0.

Compound **75**

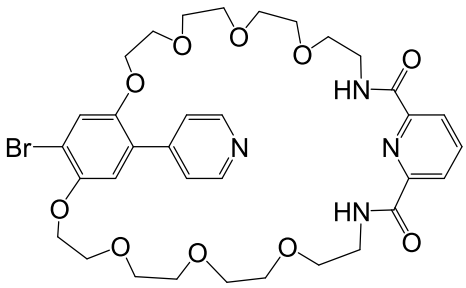


74 (50 mg, 63 µmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL) and a solution of $Pd(OAc)_2$ (17 mg, 76 µmol, 1.2 eq.) in CH_3CN (20 mL) was added dropwise. After 70 h. at RT, the solution was filtrated, washed with an aqueous 10 % NH_4Cl solution (3 x 75 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 90/10) yielded **75** as a yellow solid (4 mg, 7 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 2.23 (ddd, 1H, H_{e1}, ^{2}J = 13.4 Hz, ^{3}J = 8.6 Hz, ^{3}J = 4.8 Hz), 2.70 (ddd, 1H, $H_{e'1}$, ^{2}J = 12.7 Hz, ^{3}J = 9.0 Hz, ^{3}J = 6.2 Hz), 3.15-3.94 (m, 26H, OCH_2), 4.18 (t, 2H, $H_{l\ or\ l'}$, ^{3}J = 3.7 Hz), 4.36 (dd, 2H, $H_{l\ or\ l'}$, ^{3}J = 5.9 Hz, ^{3}J = 3.2 Hz), 7.01 (s, 1H, $H_{n\ or\ n'}$), 7.31 (ddd, 1H, H_u, ^{3}J = 7.8 Hz, ^{3}J = 4.9 Hz, ^{4}J = 0.9 Hz), 7.58 (dd, $H_{u'}$, 1H, ^{3}J = 8.1 Hz, ^{3}J = 5.6 Hz), 7.63 (s, 1H, $H_{n\ or\ n'}$), 7.67 (d, 2H, H_b, ^{3}J = 7.8 Hz), 7.84 (ddd, 1H, H_v, ^{3}J = 7.8 Hz, ^{4}J = 2.0 Hz, ^{4}J = 1.7 Hz), 8.03 (t, 1H, H_a, ^{3}J = 7.8 Hz), 8.08 (ddd, 1H, $H_{v'}$, ^{3}J = 8.1 Hz, ^{4}J = 1.8 Hz, ^{4}J = 1.5 Hz), 8.55 (dd, 1H, H_t, ^{3}J = 4.9 Hz, ^{4}J = 1.7 Hz), 8.75 (d, 1H, H_s, ^{4}J = 2.0 Hz), 8.85 (dd, 1H, $H_{t'}$, ^{3}J = 5.6 Hz, ^{4}J = 1.5 Hz), 9.08 (d, 1H, $H_{s'}$, ^{4}J = 1.8 Hz).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 45.5, 46.9, 69.7, 69.8, 70.3, 70.4, 70.5, 70.6, 70.6, 70.8, 71.0, 71.1, 71.5, 71.5, 71.6, 72.0, 88.8, 89.1, 92.1, 92.2, 112.9, 115.9, 116.3, 120.5, 123.2, 123.4, 123.5, 124.4, 124.5, 126.0, 138.7, 141.1, 142.1, 149.3, 150.4, 152.5, 153.1, 153.1, 154.6, 154.8, 155.0, 171.1, 171.2.

Compound **76**



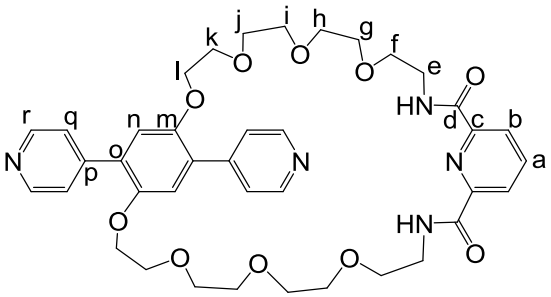
Compound **72** (1 g, 1.26 mmol, 1 eq.) was dissolved in toluene (15 mL), 4-pyridylboronic acid (154 mg, 1.26 mmol, 1 eq.) in MeOH (15 mL) was added, an aqueous solution of Na_2CO_3 (2 M, 10 mL) was added and the mixture was degassed before addition of $Pd(PPh_3)_4$ (73 mg, 0.06 mmol, 0.05 eq.). The biphasic mixture was heated at 80 °C overnight. TLC (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 90/10) showed the apparition of the disubstituted product, therefore the reaction was stopped. The solvents were removed, the resulting solid was partitioned between CH_2Cl_2 (150 mL) and a 10 % $NaHCO_3$ solution (200 mL) and the organic phase was washed with a 10 % $NaHCO_3$ solution (2 x 200 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 90/10) afforded **76** as a white foam (0.45 g, 0.60 mmol, 48 %) and the recovery of unreacted **72** (0.4 g, 40 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.30-3.66 (m, 24H, OCH_2), 3.75 (m, 2H, OCH_2), 3.78 (m, 2H, OCH_2), 4.13 (m, 2H, OCH_2), 4.28 (m, 2H, OCH_2), 7.25 (s, 2H, Ar), 7.30 (s, 2H, Ar), 7.70 (d, 2H, pyr, ^3J = 5.5 Hz), 8.01 (t, 1H, pyr, ^3J = 7.8 Hz), 8.28 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.8 Hz), 8.29 (d, 2H, pyr, ^3J = 7.8 Hz), 8.61 (br, 1H, NH), 8.72 (d, 2H, pyr, ^3J = 5.5 Hz), 9.26 (br, 1H, NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 39.6, 39.9, 69.6, 69.8, 69.9, 70.2, 70.6, 70.8, 70.9, 71.0, 71.1, 71.2, 71.4, 71.5, 114.2, 118.7, 119.0, 124.8, 124.9, 127.9, 139.0, 146.0, 149.4, 149.7, 150.2, 150.9, 151.3, 164.1, 164.3.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 270 (4.18), 320 (3.83).

Compound **77**



Compound **71** (250 mg, 0.33 mmol, 1 eq.) was dissolved in toluene (10 mL), 4-pyridylboronic acid (164 mg, 1.33 mmol, 4 eq.) in MeOH (5 mL) was added, an aqueous solution of Na_2CO_3 (2 M, 6 mL) was added and the mixture was degassed before addition of $Pd(PPh_3)_4$ (76 mg, 0.07 mmol, 0.2 eq.). The biphasic mixture was heated at 80 °C for 24 h. The solvents were removed, the resulting solid was partitioned between CH_2Cl_2 (100 mL) and a 10 % $NaHCO_3$ solution (100 mL) and the organic phase was washed with a 10 % $NaHCO_3$

solution (2 x 100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 90/10) afforded **77** as a yellow solid (220 mg, 0.29 mmol, 88 %).

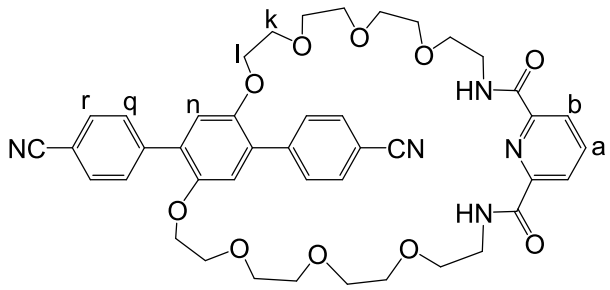
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 3.42 (m, 4H, H_e), 3.49 (m, 8H, OCH_2), 3.54 (m, 4H, OCH_2), 3.58 (m, 4H, OCH_2), 3.61 (m, 4H, OCH_2), 3.74 (m, 4H, H_k), 4.19 (m, 4H, H_l), 7.23 (s, 2H, H_n), 7.68 (d, 4H, H_q, ^3J = 5.7 Hz), 8.00 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.7 Hz), 8.28 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.7 Hz), 8.70 (br, 4H, H_r), 9.07 (br t, 2H, NH, ^3J = 5.8 Hz).

^{13}C-NMR HSQC-HMBC ($CDCl_3$, 125 MHz): δ (ppm) = 39.5 (C_e), 69.9, 69.9, 70.2, 70.4, 70.7, 70.8, 71.1, 117.1 (C_n), 124.5 (C_q or C_b), 124.8 (C_q or C_b), 129.4 (C_p), 138.7 (C_a), 145.9 (C_c), 149.1 (C_o), 149.8 (C_r), 151.0 (C_m), 164.3 (C_d).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 274 (4.31), 335 (3.90).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{39}H_{48}N_5O_{10}^+$ $[M + H]^+$ 746.34 g·mol^{-1} ; found 746.36 g·mol^{-1}.

Compound **78**



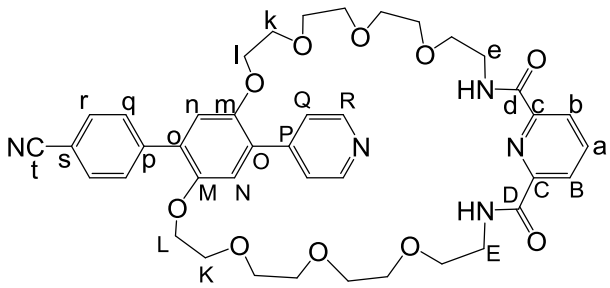
Compound **71** (347 mg, 0.46 mmol, 1 eq.) was dissolved in toluene (10 mL), 4-pyridylboronic acid (205 mg, 1.39 mmol, 3 eq.) in MeOH (5 mL) was added, an aqueous solution of Na_2CO_3 (2 M, 6 mL) was added and the mixture was degassed before addition of $Pd(PPh_3)_4$ (100 mg, 0.09 mmol, 0.2 eq.). The biphasic mixture was heated at 80 °C for 20 h. The solvents were removed, the resulting solid was partitioned between CH_2Cl_2 (100 mL) and a 10 % $NaHCO_3$ solution (100 mL) and the organic phase was washed with a 10 % $NaHCO_3$ solution (2 x 100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 100/0 to 97/3) afforded **78** as a yellow solid (0.25 g, 0.31 mmol, 68 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.46-3.60 (m, 24H, OCH_2), 3.69 (m, 4H, H_k), 4.17 (m, 4H, H_l), 7.15 (s, 2H, H_n), 7.77 (d, 4H, H_r, ^3J = 8.5 Hz), 7.84 (d, 4H, H_q, ^3J = 8.5 Hz), 8.00 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.26 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 8.39 (br, 2H, NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 39.7, 70.0, 70.0, 70.4, 70.5, 70.6, 70.9, 71.1, 110.8, 117.1, 119.8, 124.9, 130.3, 130.8, 132.3, 139.2, 143.1, 149.4, 150.9, 163.9.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 251 (4.43), 284 (4.44), 347 (4.17).

Compound **79**



Compound **76** (0.30 g, 0.4 mmol, 1 eq.) was dissolved in toluene (15 mL), 4-benzonitrileboronic acid (117 mg, 0.8 mmol, 2 eq.) in MeOH (10 mL) was added, an aqueous solution of Na_2CO_3 (2 M, 7 mL) was added and the mixture was degassed before addition of $Pd(PPh_3)_4$ (92 mg, 0.08 mmol, 0.2 eq.). The biphasic mixture was heated at 80 °C for 3 days. The solvents were removed, the resulting solid was partitioned between CH_2Cl_2 (100 mL) and a 10 % $NaHCO_3$ solution (100 mL) and the organic phase was washed with a 10 % $NaHCO_3$ solution (2 x 100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 99/1 to 93/7) afforded **79** as a yellow solid (0.24 g, 0.31 mmol, 78 %).

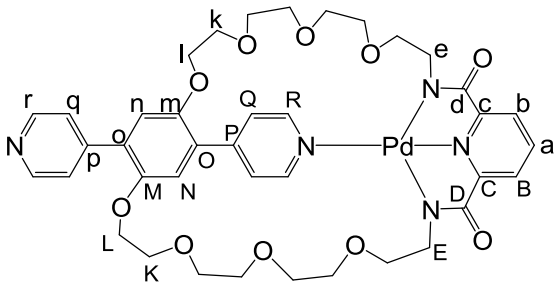
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.38 (m, 2H, $H_{e\ or\ E}$), 3.42-3.62 (m, 22H, OCH_2), 3.70 (m, 2H, $H_{k\ or\ K}$), 3.75 (m, 2H, $H_{k\ or\ K}$), 4.18 (m, 4H, $H_{l\ +\ L}$), 7.10 (s, 1H, H_n), 7.30 (s, 1H, H_N), 7.73 (d, 2H, H_Q, ^3J = 4.6 Hz), 7.76 (d, 2H, H_r, ^3J = 8.4 Hz), 7.80 (d, 2H, H_q, ^3J = 8.4 Hz), 8.01 (td, 1H, H_a, ^3J = 7.7 Hz, J = 1.2 Hz), 8.27 (dd, 1H, $H_{b\ or\ B}$, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.1 Hz), 8.29 (dd, 1H, $H_{b\ or\ B}$, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.1 Hz), 8.60 (br t, 1H, NH), 8.72 (d, 2H, H_R, ^3J = 4.7 Hz), 9.12 (br t, 1H, NH).

^{13}C-NMR HSQC-HMBC ($CDCl_3$, 100 MHz): δ (ppm) = 39.6 ($C_{e\ or\ E}$), 39.8 ($C_{e\ or\ E}$), 69.8, 69.9, 70.1, 70.2, 70.4, 70.6, 70.7, 70.7, 70.8, 71.0, 71.2, 71.3, 111.0 (C_s), 116.6 (C_n), 117.9 (C_N), 119.6 (C_t), 124.5 (C_Q), 124.8 ($C_{b\ or\ B}$), 124.9 ($C_{b\ or\ B}$), 129.0 ($C_{O\ or\ P}$), 130.6 (C_q), 130.9 ($C_{O\ or\ P}$), 132.3 (C_r), 139.1 (C_a), 143.1 ($C_{o\ or\ p}$), 146.1 ($C_{O\ or\ P}$), 149.4 ($C_{c\ or\ C}$), 149.6 ($C_{c\ or\ C}$), 150.1 (C_R), 151.0 ($C_{m\ or\ M}$), 151.2 ($C_{m\ or\ M}$), 164.1 ($C_{d\ or\ D}$), 164.2 ($C_{d\ or\ D}$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 246 (4.42), 277 (4.38), 338 (4.04).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{41}H_{48}N_5O_{10}^+$ $[M + H]^+$ 770.34 g·mol^{-1} ; found 770.34 g·mol^{-1}.

Compound **80**



77 (40 mg, 54 µmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2/CH_3CN (1/1, 40 mL) and a solution of $Pd(OAc)_2$ (13 mg, 59 µmol, 1.1 eq.) in CH_3CN (1 mL) was added dropwise. After 24 h. at

RT, the solution was filtrated (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 90/10) and PLC (SiO_2, $CHCl_3$/MeOH 95/5) afforded **80** as a yellow solid (31 mg, 36 µmol, 69 %).

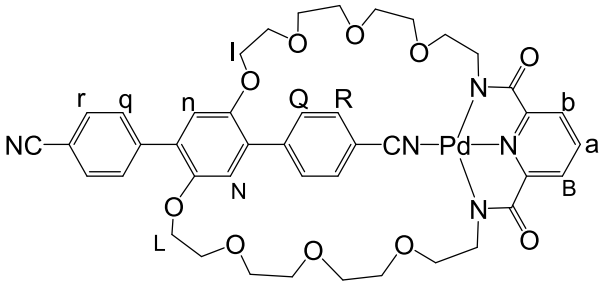
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 3.00 (t, 2H, $H_{e\ or\ E}$, ^3J = 5.4 Hz), 3.12 (t, 2H, $H_{e\ or\ E}$, ^3J = 5.4 Hz), 3.50 (m, 4H, $H_{f\ or\ F}$ + OCH_2), 3.61 (m, 4H, $H_{f\ or\ F}$ + OCH_2), 3.64-3.73 (m, 12H, OCH_2), 3.75 (m, 2H, H_K), 3.85 (m, 2H, H_k), 4.27 (m, 4H, $H_{l\ +\ L}$), 7.00 (s, 1H, H_n), 7.52 (d, 2H, H_q, ^3J = 6.1 Hz), 7.66 (d, 2H, H_b, ^3J = 7.8 Hz), 7.77 (s, 1H, H_N), 8.02 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.10 (d, 2H, H_Q, ^3J = 6.8 Hz), 8.64 (br d, 2H, H_r, ^3J = 5.3 Hz), 9.12 (d, 2H, H_R, ^3J = 6.7 Hz).

^{13}C-NMR HSQC-HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 46.9 ($C_{e\ or\ E}$), 47.3 ($C_{e\ or\ E}$), 69.0, 69.6, 70.9, 71.2, 71.2, 71.3, 71.4, 71.5, 71.7, 72.0, 72.3, 111.4, 115.3 (C_n), 119.2, 119.7 (C_N), 124.1 ($C_{b\ +\ B\ or\ q}$), 124.2 ($C_{b\ +\ B\ or\ q}$), 126.0 (C_Q), 126.1, 130.4, 132.3, 140.8 (C_a), 142.8 , 148.4 ($C_{m\ or\ M}$), 151.2 (C_r), 151.6 ($C_{m\ or\ M}$), 152.9 (C_R), 153.1 ($C_{c\ or\ C}$), 171.3 ($C_{d\ or\ D}$), 171.4 ($C_{d\ or\ D}$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 249 (4.29), 282 (4.42), 348 (4.18).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{39}H_{46}N_5O_{10}Pd^+$ $[M + H]^+$ 850.23 g·mol^{-1} ; found 850.23 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{117}H_{136}N_{15}O_{30}Pd_3Na^{2+}$ $[3M + Na + H]^+$ 1286.83 g·mol^{-1} ; found 1286.41 g·mol^{-1}; m/z calcd for $C_{39}H_{46}N_5O_{10}PdNa^{2+}$ $[M + Na + H]^{2+}$ 437.61 g·mol^{-1} ; found 437.22 g·mol^{-1}.

Compound **81**



78 (21 mg, 26.4 µmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2/CH_3CN (1/1, 5 mL) and a solution of $Pd(OAc)_2$ (7 mg, 31.1 µmol, 1.2 eq.) in CH_3CN (5 mL) was added dropwise. After 2 h. at RT, the solution was evaporated to dryness and column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) afforded **81** quantitatively as a yellow solid.

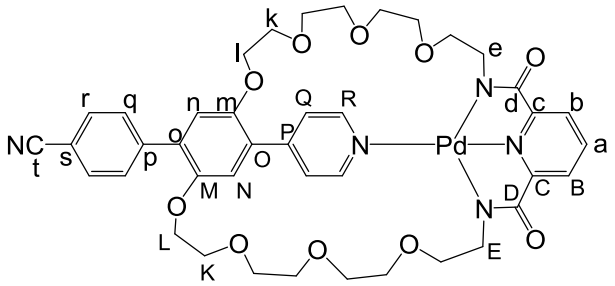
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ (ppm) = 3.57-3.81 (m, 28H, OCH_2), 4.21 (m, 2H, H_l), 4.29 (m, 2H, H_L), 6.93 (s, 1H, H_n), 7.66 (d, 2H, $H_{b\ +\ B}$, ^3J = 7.8 Hz), 7.69 (d, 2H, H_r, ^3J = 8.5 Hz), 7.73 (d, 2H, H_q, ^3J = 8.5 Hz), 7.84 (s, 1H, H_N), 8.04 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.08 (d, 2H, H_R, ^3J = 8.5 Hz), 8.22 (d, 2H, H_Q, ^3J = 8.5 Hz).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 46.4, 46.4, 69.4, 70.1, 70.5, 70.7, 70.8, 70.9, 71.0, 71.1, 71.4, 71.4, 71.5, 71.6, 71.7, 72.5, 106.3, 111.2, 115.4, 119.3, 120.0, 124.0, 124.9, 128.9, 130.5, 130.8, 131.3, 132.2, 134.1, 141.4, 143.0, 145.4, 151.2, 151.7, 153.3, 153.4, 170.5, 170.7.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 296 (4.55), 354 (4.37).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{43}H_{46}N_5O_{10}Pd^+$ $[M + H]^+$ 898.23 g·mol^{-1} ; found 898.23 g·mol^{-1}.

Compound **82**



79 (50 mg, 65 µmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) and a solution of $Pd(OAc)_2$ (17 mg, 78 µmol, 1.2 eq.) in CH_3CN (5 mL) was added dropwise. After 24 h. at RT, the solution was evaporated to dryness and column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 95/5) afforded **82** quantitatively as a yellow solid.

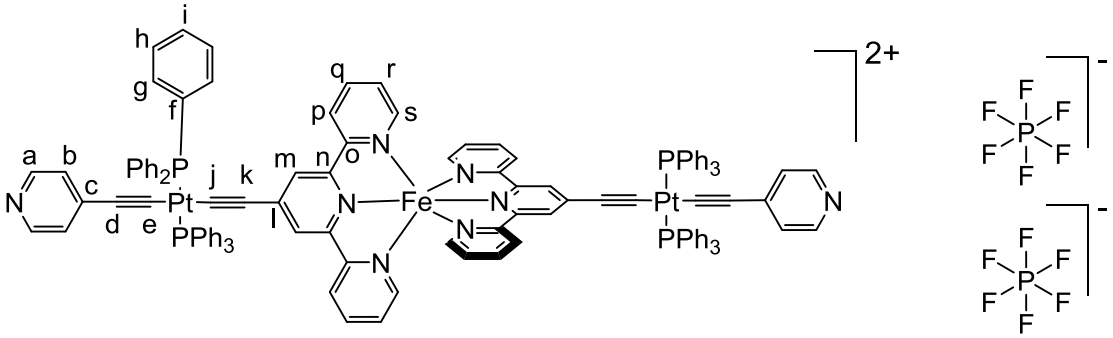
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 3.01 (t, 2H, $H_{e\ or\ E}$, ^3J = 5.4 Hz), 3.12 (t, 2H, $H_{e\ or\ E}$, ^3J = 5.4 Hz), 3.50 (m, 4H, $H_{f\ or\ F}$ + OCH_2), 3.61 (m, 4H, $H_{f\ or\ F}$ + OCH_2), 3.64-3.75 (m, 14H, OCH_2), 3.85 (m, 2H, H_k), 4.25 (m, 4H, $H_{l\ +\ L}$), 6.97 (s, 1H, H_n), 7.66 (d, 2H, $H_{b\ +\ B}$, ^3J = 7.8 Hz), 7.71 (d, 2H, H_r, ^3J = 8.6 Hz), 7.74 (d, 2H, H_q, ^3J = 8.6 Hz), 7.76 (s, 1H, H_N), 8.01 (t, 1H, H_a, ^3J = 7.8 Hz), 8.10 (d, 2H, H_Q, ^3J = 6.7 Hz), 9.12 (d, 2H, H_R, ^3J = 6.7 Hz).

^{13}C-NMR HSQC-HMBC (CD_2Cl_2, 125 MHz): δ (ppm) = 46.8 ($C_{e\ or\ E}$), 47.3 ($C_{e\ or\ E}$), 69.1, 69.6, 70.9, 71.2, 71.2, 71.3, 71.4, 71.5, 71.7, 72.0, 72.3, 111.4 (C_s), 115.3 (C_n), 119.2 (C_t), 119.7 (C_N), 124.1 ($C_{b\ or\ B}$), 124.2 ($C_{b\ or\ B}$), 126.0 (C_Q), 126.1 ($C_{P\ or\ O}$), 130.4 (C_r), 132.3 (C_q), 132.4 ($C_{p\ or\ o}$), 140.8 (C_a), 142.8 ($C_{p\ or\ o}$), 148.4 ($C_{O\ or\ P}$), 151.2 ($C_{m\ or\ M}$), 151.6 ($C_{m\ or\ M}$), 152.9 (C_R), 153.1 ($C_{c\ or\ C}$), 171.3 ($C_{d\ or\ D}$), 171.4 ($C_{d\ or\ D}$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) = 253 (4.38), 289 (4.51), 351 (4.27).

MS (ESI): m/z calcd for $C_{41}H_{46}N_5O_{10}Pd^+$ $[M + H]^+$ 874.23 g·mol^{-1} ; found 874.23 g·mol^{-1} ; m/z calcd for $C_{123}H_{137}N_{15}O_{30}Pd_3^{2+}$ $[3M + 2H]^{2+}$ 1311.84 g·mol^{-1} ; found 1311.42 g·mol^{-1} ; m/z calcd for $C_{82}H_{90}N_{10}O_{20}Pd_2Na^+$ $[2M + Na]^+$ 1771.43 g·mol^{-1} ; found 1771.44 g·mol^{-1}.

Compound **83**



Compound **41** (0.15 g, 0.175 mmol, 1 eq.) and ethynylterpyridine [28] (49 mg, 0.192 mmol, 1.1 eq.) were dissolved in THF (15 mL) and NEt_3 (10 mL) and the mixture was degassed before addition of CuI (3 mg, 17 µmol, 0.1 eq.). After one night at 55 °C, the solvents were removed. Column chromatographies (Al_2O_3, CH_2Cl_2/MeOH 100/0 to 90/10 then SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH

98/2 to 70/30) did not allowed the isolation of the heteroleptic Pt(II) intermediate, which was used as an impure product in the following step.

The impure mixture (40 mg) was dissolved in MeOH (15 mL) and $FeCl_2$ (2.5 mg) in MeOH (1 mL) was added. The solution turned immediately purple. After 30 min. at RT, NH_4PF_6 (65 mg) was added and the solution was stirred for 45 more min. The precipitate was filtrated and the residue was washed with small amounts of MeOH, petroleum ether and Et_2O to yield **83** as a purple solid (26 mg, 10 µmol, 6 %). The filtrate was evaporated to dryness, suspended in MeOH, filtrated and the residue was washed with small amounts of MeOH, petroleum ether and Et_2O. The residue was suspended again in MeOH and H_2O was added. The suspension was filtrated and the residue was washed with H_2O, MeOH and Et_2O to yield **83** (20 mg, 8 µmol, 4.6 %).

^{1}H-NMR (acetone-d_6, 600 MHz): δ (ppm) = 6.46 (d, 4H, H_b, ^3J = 6.2 Hz), 7.18 (br d, 4H, H_p, ^3J = 6.2 Hz), 7.22 (ddd, 4H, H_r, ^3J = 7.8 Hz, ^3J = 5.9 Hz, ^4J = 1.4 Hz), 7.61-7.65 (m, 36H, H_{h-i}), 7.72 (s, 4H, H_m), 7.94-7.99 (m, 24H, H_g), 8.03 (ddd, 4H, H_q, ^3J = 7.9 Hz, ^3J = 7.9 Hz, ^4J = 1.4 Hz), 8.27 (d, 4H, H_a, ^3J = 6.2 Hz), 8.37 (br d, 4H, H_s, ^3J = 7.8 Hz).

^{13}C-NMR HSQC/HMBC (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 112.5 (C_k), 113.3 (C_d), 124.2 (C_s), 125.4 (C_m), 126.8 (C_b), 128.4 (C_r), 129.5 (C_h, virtual t, J_{P-C} = 4.8 Hz), 131.7 (C_f, virtual t, J_{P-C} = 29.8 Hz), 132.1 (C_i), 136.0 (C_g, virtual t, J_{P-C} = 5.6 Hz), 138.3 (C_l), 139.9 (C_q), 140.0 (C_c), 146.8 (C_a), 153.9 (C_p), 158.8 (C_o), 160.0 (C_n).

^{19}F-NMR (acetone-d_6, 282.4 MHz): δ (ppm) = -72.5 (d, J_{P-F} = 709 Hz).

^{31}P-NMR (acetone-d_6, 121.5 MHz): δ (ppm) = -144.3 (sept, J_{P-F} = 709 Hz), 19.1 (J_{P-Pt} = 2529 Hz).

NMR dosages

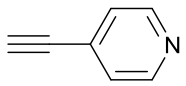
Ag^+: In a flask, the turnstile was dissolved in CH_2Cl_2 (C = $2\cdot10^{-3}$ M) and a solution of $AgSbF_6$ in CH_3CN (C = $6\cdot10^{-3}$ M) was added. After 1 h in the dark, the solvents were removed and the resulting solid was dissolved in CD_3CN (0.5 mL) and an NMR spectrum was acquired.

H^+: In an NMR tube, the turnstile was dissolved in CD_2Cl_2 (0.5 mL, C = $5\cdot10^{-3}$ M). Successive additions of a solution of MsOH in CD_2Cl_2 (C = 0.1 M) were done. After each addition, an NMR spectrum was acquired 5 min and 10 min later to ensure that the reaction was complete.

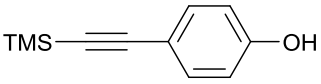
DMAP-MsOH-NEt_3 and *DMAP-$PdCl_2(CH_3CN)_2$*: In an NMR tube, the turnstile was dissolved in CD_2Cl_2 (0.5 mL, C = $5\cdot10^{-3}$ M) with DMAP (1 eq.). The effectors (MsOH, NEt_3 or $PdCl_2(CH_3CN)_2$ – solutions in CD_2Cl_2) were added with a micro-syringe directly in the NMR tube and an NMR spectrum was acquired.

[1] P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Chem. Brit.*, **1978**, 276-281.
[2] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, (University of Göttingen), **1997**.
[3] L. Yu, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7402-7419.
[4] Y. Fan, Y.-M. Zhu, F.-R. Dai, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, *Dalton Trans.*, **2007**, 3885-3892.
[5] Y. Li, A. Urbas, Q. Li, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 7148-7156.
[6] A. Godt, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7471-7474.
[7] C. V. Yelamaggad, G. Shanker, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 3760-3771.
[8] a) G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 359-362; b) T. Ogawa, K. Ohta, T. Iijima, T. Suzuki, S. Ohta, Y. Endo, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 1109-1117.
[9] S. K. Chitneni, C. M. Deroose, J. Balzarini, R. Gijsbers, S. Celen, Z. Debyser, L. Mortelmans, A. M. Verbruggen, G. M. Bormans, *J. Med. Chem.*, **2007**, *50*, 6627-6637.
[10] A. Ranganathan, B. C. Heisen, I. Dix, F. Meyer, *Chem. Commun.*, **2007**, 3637-3639.
[11] B. Rezzonico, M. Grigon-Dubois, *J. Chem. Res. (S)*, **1994**, 142-143.
[12] B. M. McKenzie, A. K. Miller, R. J. Wojtecki, J. C. Johnson, K. A. Burke, K. A. Tzeng, P. T. Mather, S. J. Rowan, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8488-8495.
[13] B. Nock, H.-J. Pietzsch, F. Tisato, T. Maina, P. Leibnitz, H. Spies, E. Chiotellis, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *304*, 26-32.
[14] T. Kida, A. Kikuzawa, H. Higashimoto, Y. Nakatsuji, M. Akashi, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 5763-5768.
[15] P. G. McDougal, J. G. Rico, Y. I. Oh, B. D. Condon, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 3388-3390.
[16] S. Nickel, F. Kaschani, T. Colby, R. A. L. van der Hoorn, M. Kaiser, *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, *20*, 601-606.
[17] G. F. Kaufmann, M. M. Meijler, C. Sun, D.-W. Chen, D. P. Kujawa, J. M. Mee, T. Z. Hoffman, P. Wirsching, R. A. Lerner, K. D. Janda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2144-2148.
[18] K. D. Park, R. Liu, H. Kohn, *Chem. Biol.*, **2009**, *16*, 763-772.
[19] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Mattersteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffilli, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, *1999*, 985-994.
[20] O. M. Martin, S. Mecozzi, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 5539-5547.
[21] T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 112-118.
[22] R. Pryadun, D. Sukumaran, R. Bogadi, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12414-12420.
[23] M. van Holst, D. Le Pevelen, J. Aldrich-Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 4608-4615.
[24] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. Van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1937-1948.
[25] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *59*, 411-428.
[26] a) D. H. Suh, E. Y. Chung, Y.-T. Hong, K.-Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **1998**, *254*, 33-38; b) S.-i. Kato, Y. Nonaka, T. Shimasaki, K. Goto, T. Shinmyozu, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4063-4075.
[27] a) S. Étienne, M. Matt, T. Oster, M. Samadi, M. Beley, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 9619-9624; b) H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *2001*, 4431-4443; c) M. Lehmann, S.-W. Kang, C. Kohn, S. Haseloh, U. Kolb, D. Schollmeyer, Q. Wang, S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 4326-4334.
[28] a) E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1405-1409; b) B. Whittle, S. R. Batten, J. C. Jeffery, L. H. Rees, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4249-4255; c) V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1491-1500.

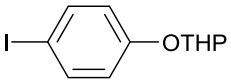
Liste des produits



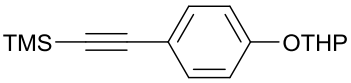
1



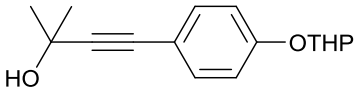
2



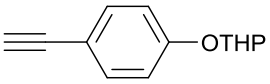
3



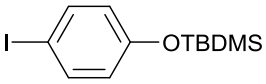
4



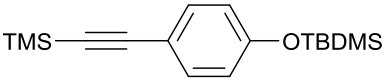
5



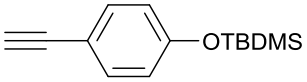
6



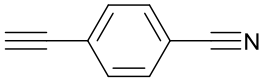
7



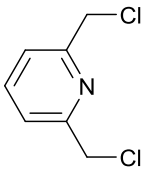
8



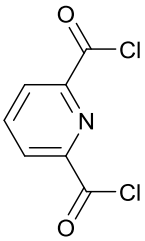
9



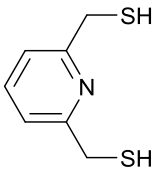
10



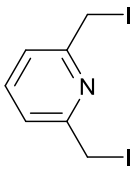
11



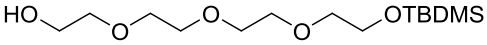
12



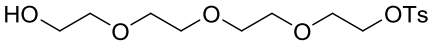
13



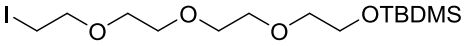
14



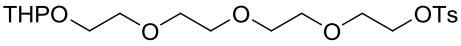
15



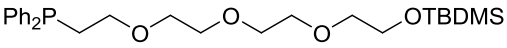
19



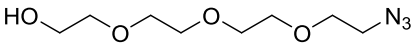
16



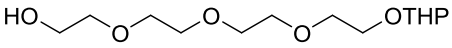
20



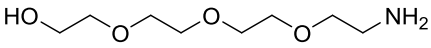
17



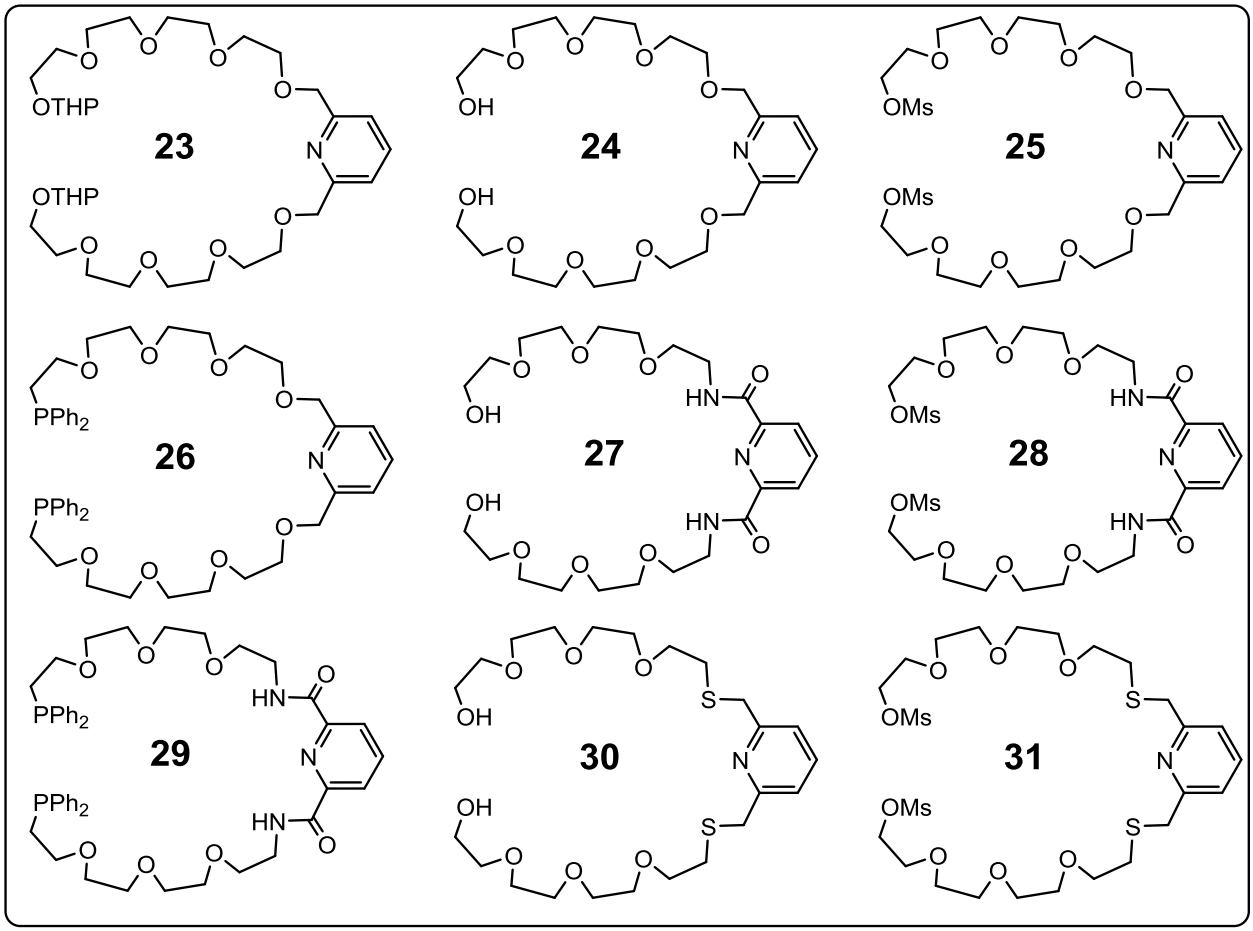
21

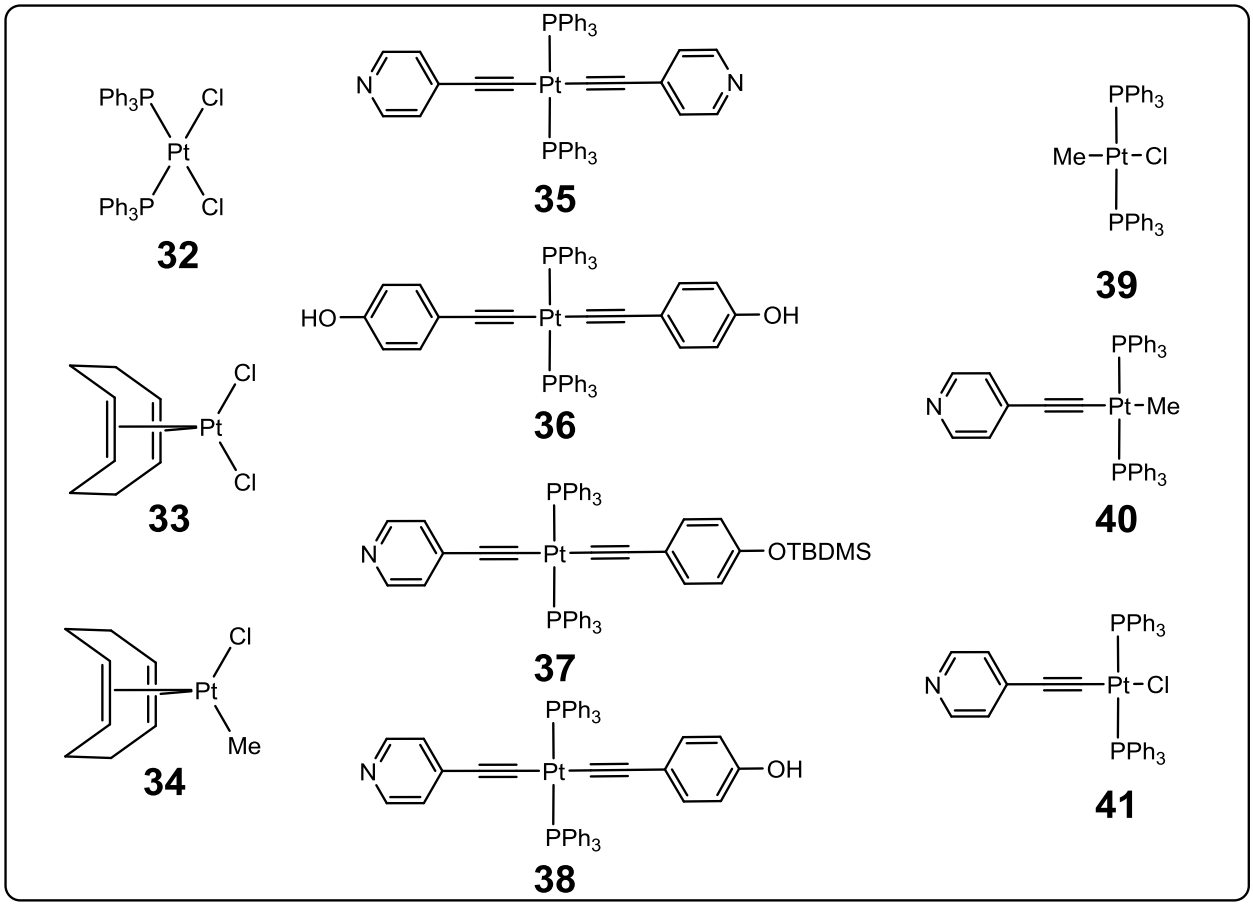


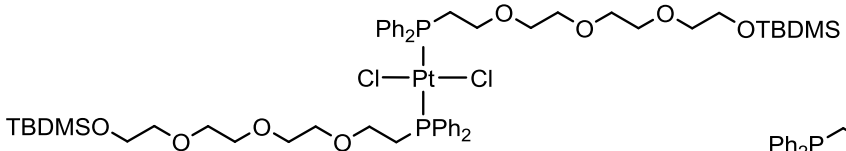
18



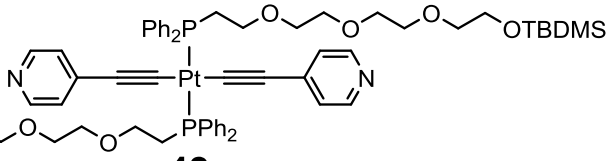
22


23
24
25
26
27
28
29
30
31

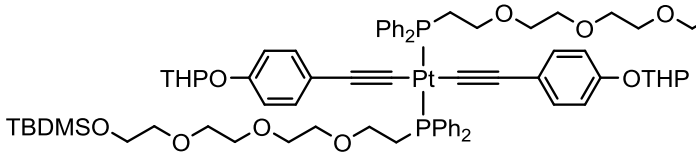

32
33
34
35
36
37
38
39
40
41



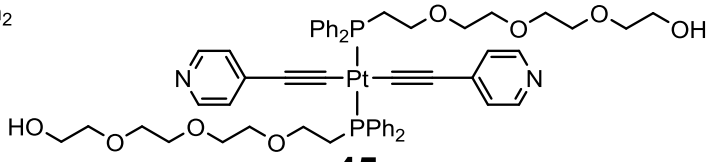
42



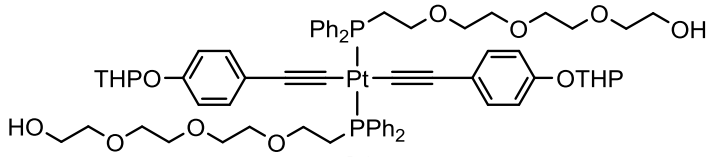
43



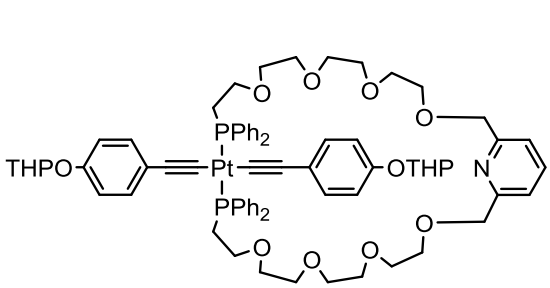
44



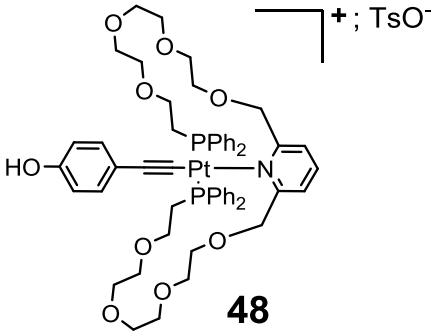
45



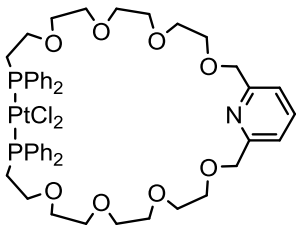
46



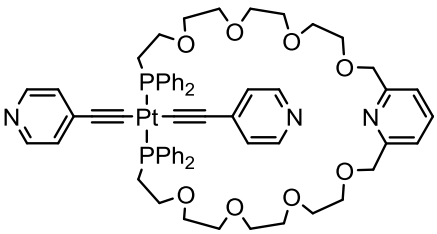
47



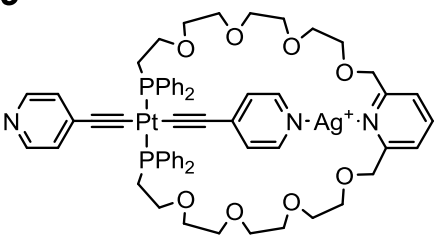
48



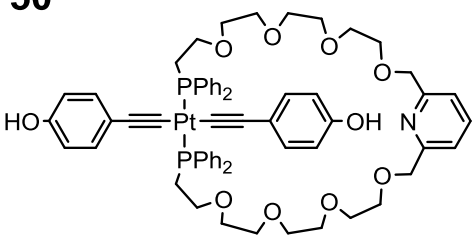
49



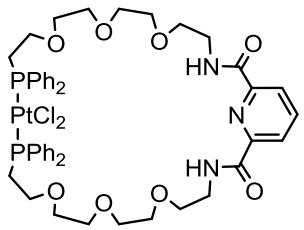
50



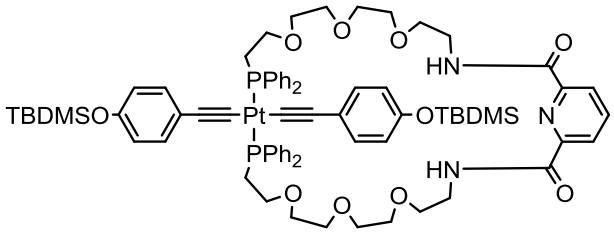
51



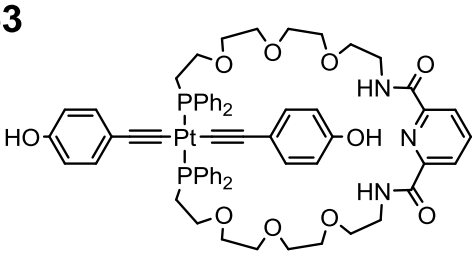
52



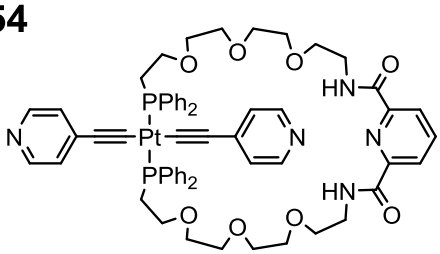
53



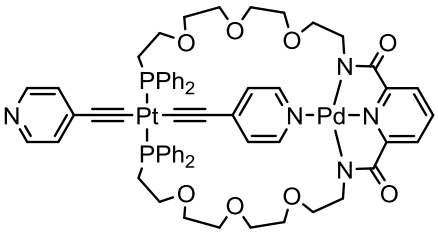
54



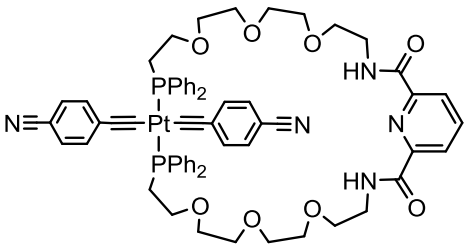
55



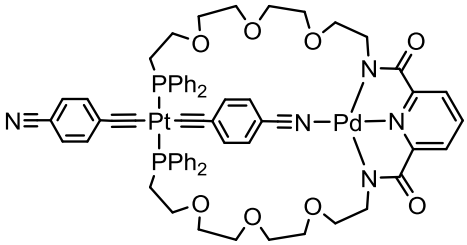
56



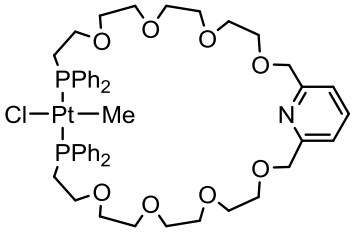
57



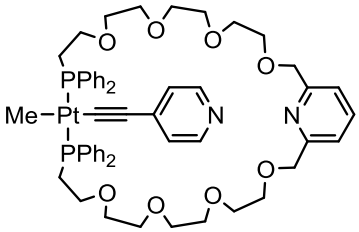
58



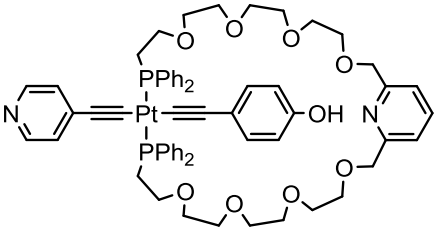
59



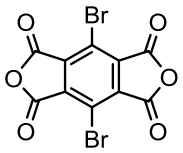
60



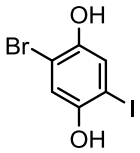
61



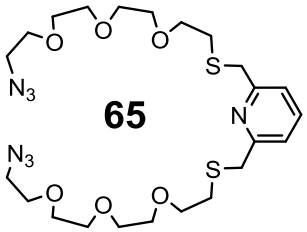
62



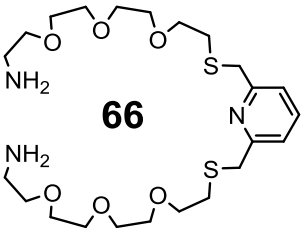
63



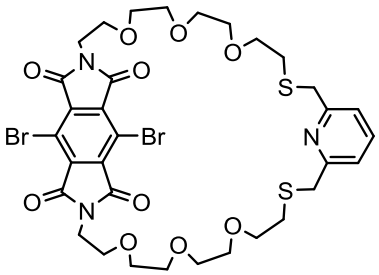
64



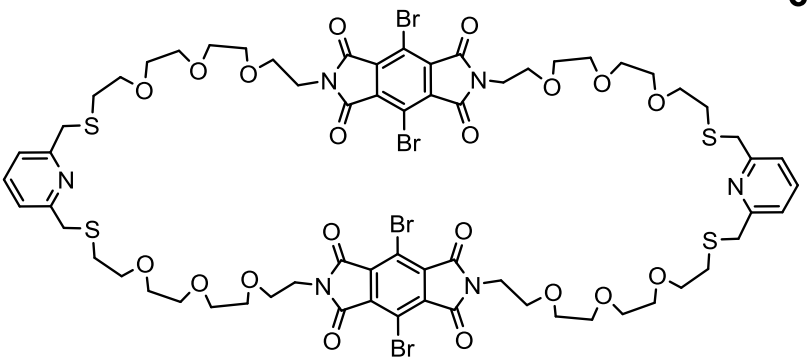
65



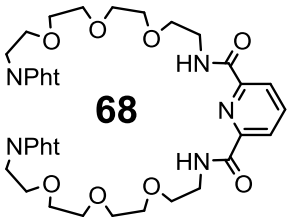
66



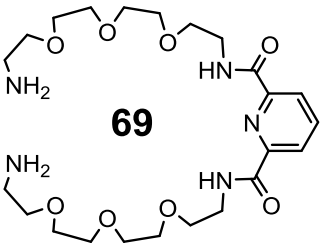
67



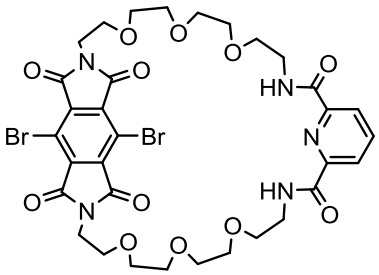
bis-**67**



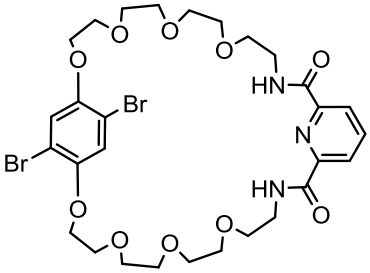
68



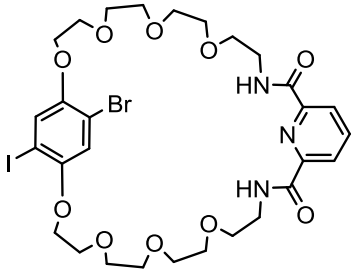
69



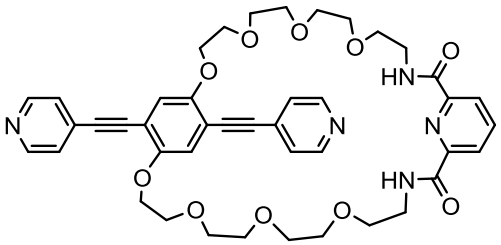
70



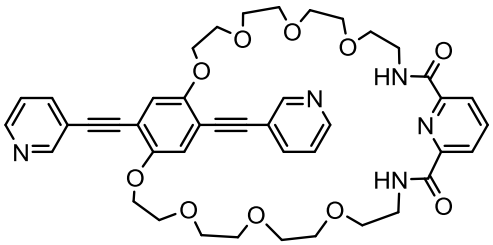
71



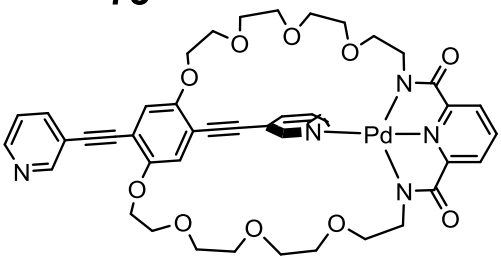
72



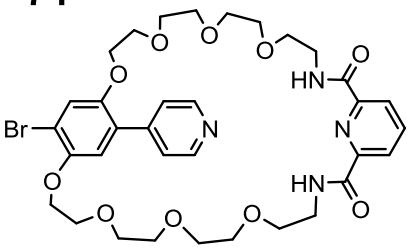
73



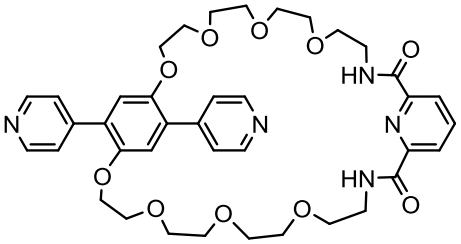
74



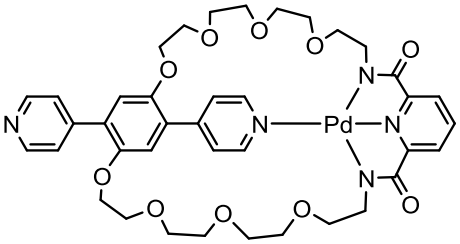
75



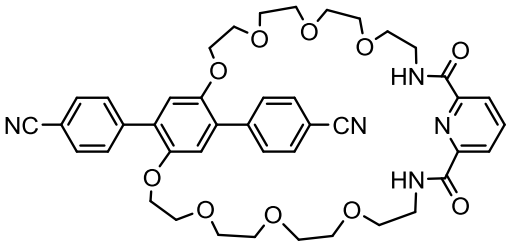
76



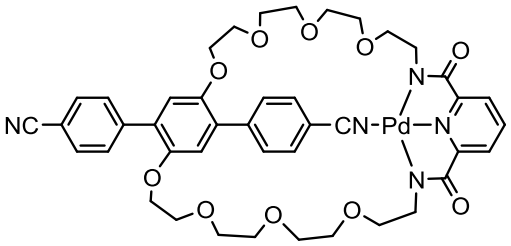
77



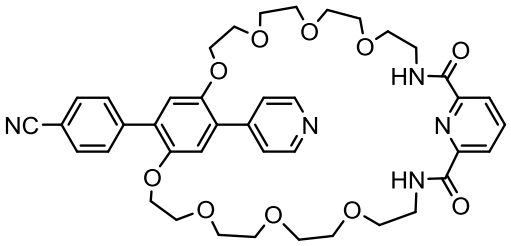
80



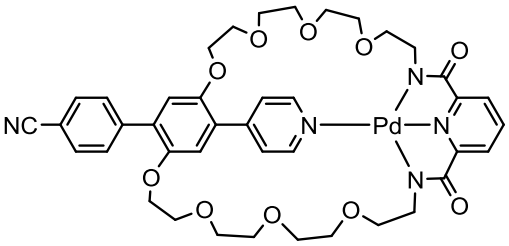
78



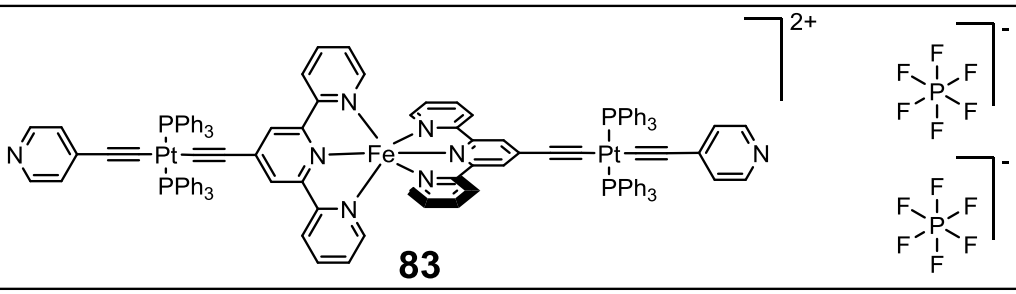
81



79



82



83

Données cristallographiques

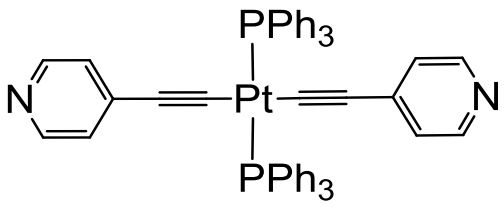
Equipment and techniques

Single crystals of the compounds have been obtained either by liquid-liquid diffusion in a glass tube (inner diameter 0.4 cm) or by vapor diffusion of the non-solvent in a solution of the compound.

Crystals of the networks have been obtained by diffusion of an alcoholic solution of the metal salt in a solution of the bis-pyridyl compound in a chlorinated solvent or DMF, in a glass tube (inner diameter 0.4 cm).

Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX8 CCD Diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N_2 device, using graphite-monochromated Mo-Kα (λ = 0.71073 Å) radiation. For both structures, diffraction data were corrected for absorption. Structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on F^2 using SHELXL-97. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model).

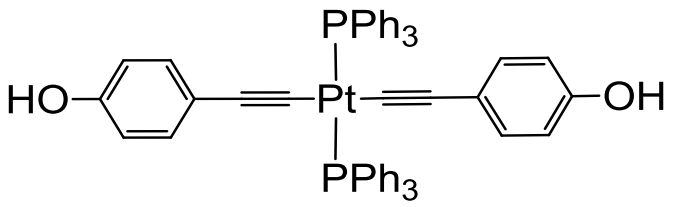
Compound **35**



Crystallization conditions: diffusion of pentane into a solution of **35** in CH_2Cl_2.

Empirical formula	$C_{50}H_{38}N_2P_2Pt$	
Formula weight	923.85	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.8982(5) Å	α = 83.162(2)°
	b = 10.2683(5) Å	β = 67.534(2)°
	c = 10.6425(5) Å	γ = 81.896(2)°
Volume	987.09(8) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.554 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.673 mm^{-1}	
F(000)	460	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	2.01 to 29.16°	
Index ranges	-13<=h<=13, -14<=k<=13, -13<=l<=15	
Reflections collected	10992	
Independent reflections	5285 [R(int) = 0.0360]	
Completeness to theta = 29.16°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8377 and 0.7576	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5285 / 0 / 250	
Goodness-of-fit on F^2	1.023	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0772	
R indices (all data)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0782	
Largest diff. peak and hole	1.844 and -1.204 e.$Å^{-3}$	

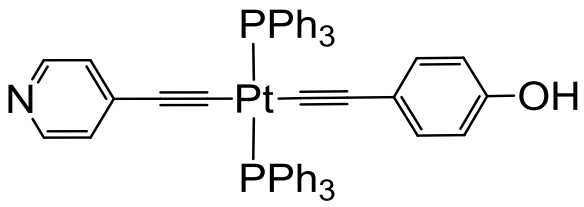
Compound **36**



Crystallization conditions: evaporation of **36** in a CD_2Cl_2/MeOH mixture.

Empirical formula	$C_{54}H_{48}O_4P_2Pt = C_{52}H_{40}O_2P_2$ Pt, 2(CH_4O)	
Formula weight	1017.95	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.1989(9) Å	α = 68.544(3)°
	b = 11.489(2) Å	β = 73.144(2)°
	c = 12.2925(13) Å	γ = 74.103(3)°
Volume	1136.5(3) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.487 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.203 mm^{-1}	
F(000)	512	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	2.36 to 27.49°	
Index ranges	-11<=h<=11, -8<=k<=14, -15<=l<=15	
Reflections collected	12173	
Independent reflections	5227 [R(int) = 0.0179]	
Completeness to theta = 27.49°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8826 and 0.8310	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5227 / 0 / 280	
Goodness-of-fit on F^2	1.042	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0156, wR2 = 0.0390	
R indices (all data)	R1 = 0.0156, wR2 = 0.0390	
Largest diff. peak and hole	0.592 and -0.455 e.$Å^{-3}$	

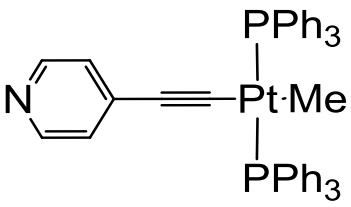
Compound **38**



Crystallization conditions: diffusion of pentane into a solution of **38** in CH_2Cl_2.

Empirical formula	$C_{53}H_{43}Cl_4NOP_2Pt = C_{51}H_{39}NOP_2Pt, 2(CH_2Cl_2)$	
Formula weight	1108.71	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 8.0579(2) Å	α = 90°
	b = 18.2587(4) Å	β = 93.6920(10)°
	c = 33.0937(7) Å	γ = 90°
Volume	4858.86(19) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.516 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.212 mm^{-1}	
F(000)	2208	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.03 mm^3	
Theta range for data collection	1.23 to 30.12°	
Index ranges	-11<=h<=11, -22<=k<=23, -46<=l<=46	
Reflections collected	245571	
Independent reflections	13813 [R(int) = 0.1206]	
Completeness to theta = 30.12°	96.4 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9098 and 0.8306	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	13813 / 12 / 538	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1396	
R indices (all data)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.1599	
Largest diff. peak and hole	1.950 and -1.748 $e.Å^{-3}$	

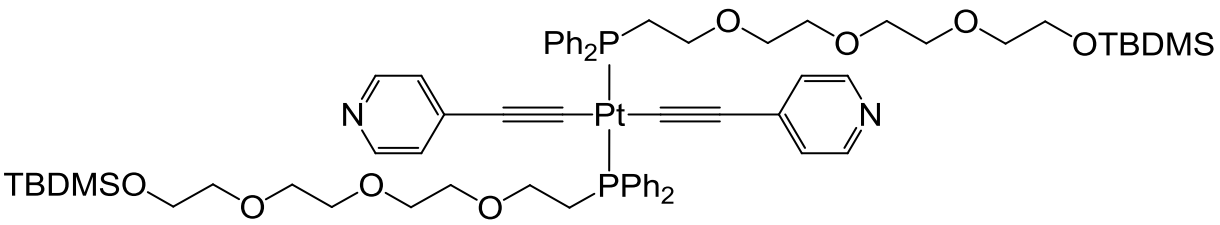
Compound **40**



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapors into a solution of **40** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{44}H_{43}NO_3P_2Pt = C_{44}H_{37}NP_2Pt, 3(H_2O)$	
Formula weight	890.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.9711(2) Å	α = 90°
	b = 44.0254(9) Å	β = 102.3530(10)°
	c = 7.7814(2) Å	γ = 90°
Volume	4006.10(15) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.477 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.621 mm^{-1}	
F(000)	1784	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	3.26 to 28.80°	
Index ranges	-14<=h<=16, -56<=k<=49, -10<=l<=10	
Reflections collected	26247	
Independent reflections	10035 [R(int) = 0.0779]	
Completeness to theta = 28.80°	96.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8397 and 0.8120	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10035 / 1 / 449	
Goodness-of-fit on F^2	1.078	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1770	
R indices (all data)	R1 = 0.1212, wR2 = 0.1950	
Largest diff. peak and hole	1.102 and -1.047 $e.Å^{-3}$	

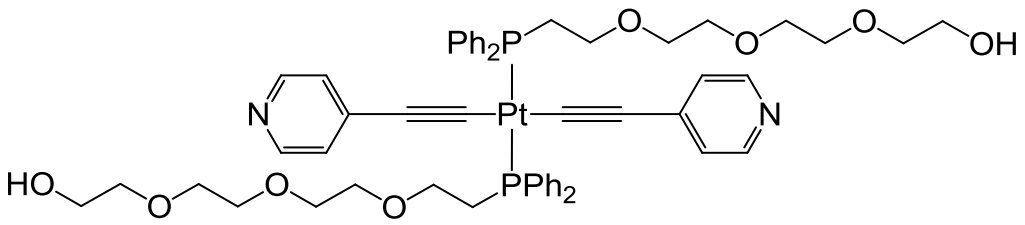
Compound **43**



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapors into a solution of **43** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{66}H_{90}N_2O_8P_2PtSi_2$	
Formula weight	1352.61	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 18.6268(3) Å	α = 90°
	b = 8.60120(10) Å	β = 108.1880(10)°
	c = 22.2172(3) Å	γ = 90°
Volume	3381.64(8) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.328 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.209 mm^{-1}	
F(000)	1400	
Crystal size	0.07 x 0.04 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	1.72 to 29.47°	
Index ranges	-26<=h<=26, -8<=k<=10, -31<=l<=31	
Reflections collected	101126	
Independent reflections	9196 [R(int) = 0.0343]	
Completeness to theta = 29.47°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9168 and 0.8607	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9196 / 15 / 379	
Goodness-of-fit on F^2	1.005	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1361	
R indices (all data)	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1809	
Largest diff. peak and hole	1.927 and -1.598 $e.Å^{-3}$	

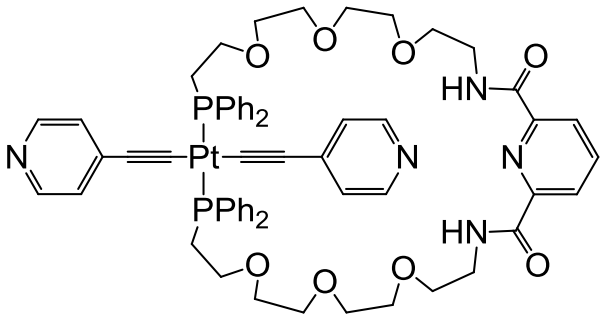
Compound **45**



Crystallization conditions: diffusion of Et_2O into a solution of **45** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{54}H_{62}N_2O_8P_2Pt$	
Formula weight	1124.09	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.2759(2) Å	α = 90°
	b = 24.0225(4) Å	β = 100.9180(10)°
	c = 26.0767(5) Å	γ = 90°
Volume	7550.8(2) $Å^3$	
Z	6	
Density (calculated)	1.483 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.907 mm^{-1}	
F(000)	3432	
Crystal size	0.07 x 0.05 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	1.80 to 30.15°	
Index ranges	-16<=h<=17, -26<=k<=32, -36<=l<=36	
Reflections collected	63957	
Independent reflections	21805 [R(int) = 0.0626]	
Completeness to theta = 30.15°	97.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8926 and 0.8224	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	21805 / 4 / 919	
Goodness-of-fit on F^2	1.007	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0929	
R indices (all data)	R1 = 0.0948, wR2 = 0.1078	
Largest diff. peak and hole	1.427 and -0.861 $e.Å^{-3}$	

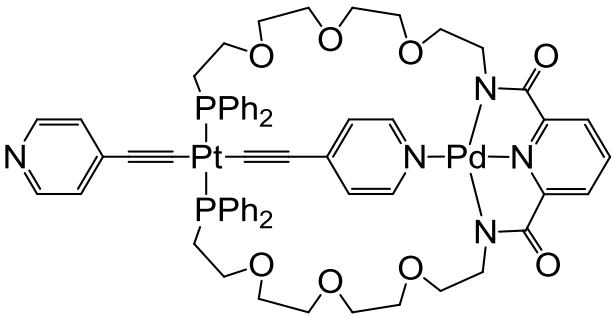
Compound **56**



Crystallization conditions: diffusion of Et_2O vapors into a solution of **56** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{126}H_{140}N_{10}O_{17}P_4Pt_2$=2($C_{61}H_{65}N_5O_8P_2Pt$), $C_4H_{10}O$	
Formula weight	2580.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 15.7504(7) Å	α = 98.761(2)°
	b = 19.2503(8) Å	β = 92.067(2)°
	c = 23.5828(10) Å	γ = 107.459(2)°
Volume	6715.9(5) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.276 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.190 mm^{-1}	
F(000)	2636	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	1.68 to 29.15°	
Index ranges	-22<=h<=22, -26<=k<=26, 0<=l<=33	
Reflections collected	125016	
Independent reflections	35268 [R(int) = 0.1063]	
Completeness to theta = 29.15°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9175 and 0.8798	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	35268 / 15 / 1313	
Goodness-of-fit on F^2	1.060	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0922, wR2 = 0.2144	
R indices (all data)	R1 = 0.1587, wR2 = 0.2329	
Largest diff. peak and hole	1.494 and -0.412 e.$Å^{-3}$	

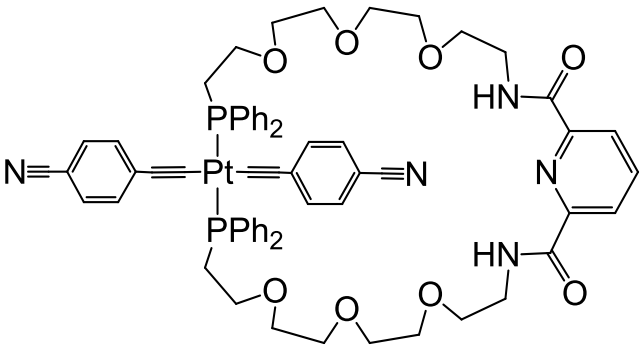
Compound **57**



Crystallization conditions: diffusion of *i*Pr_2O vapors into a solution of **57** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{68}H_{78}Cl_3N_5O_9P_2PdPt = C_{61}H_{63}N_5O_8P_2PdPt, C_6H_{14}O, CHCl_3$	
Formula weight	1579.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.9136(2) Å	α = 96.7200(10)°
	b = 18.6050(4) Å	β = 90.6200(10)°
	c = 23.8040(5) Å	γ = 96.4710(10)°
Volume	3457.45(14) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.517 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.501 mm^{-1}	
F(000)	1596	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.03 mm^3	
Theta range for data collection	1.94 to 29.15°	
Index ranges	-11<=h<=10, -26<=k<=26, -32<=l<=33	
Reflections collected	85720	
Independent reflections	18604 [R(int) = 0.0682]	
Completeness to theta = 29.15°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9287 and 0.8851	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18604 / 2 / 806	
Goodness-of-fit on F^2	1.024	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0812	
R indices (all data)	R1 = 0.0654, wR2 = 0.0901	
Largest diff. peak and hole	1.001 and -1.070 e.$Å^{-3}$	

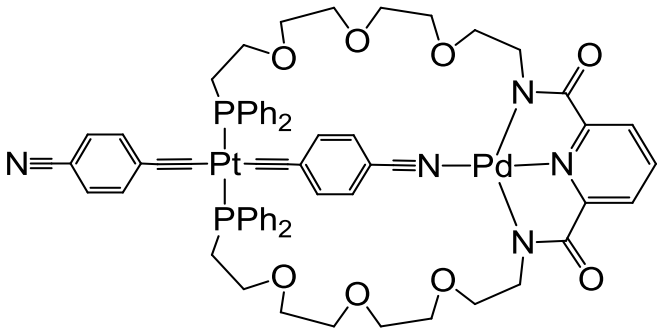
Compound **58**



Crystallization conditions: diffusion of *i*Pr_2O vapors into a solution of **58** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{133}H_{133}Cl_9N_{10}O_{16}P_4Pt_2$ = 2($C_{65}H_{65}N_5O_8P_2Pt$), 3($CHCl_3$)	
Formula weight	2960.60	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.3360(4) Å	α = 113.8400(10)°
	b = 21.4653(5) Å	β = 104.1150(10)°
	c = 21.4776(4) Å	γ = 102.1680(10)°
Volume	6644.6(3) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.480 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.398 mm^{-1}	
F(000)	2996	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.29 to 29.14°	
Index ranges	-24<=h<=20, -30<=k<=30, -25<=l<=30	
Reflections collected	132009	
Independent reflections	35751 [R(int) = 0.0399]	
Completeness to theta = 29.14°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8895 and 0.8501	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	35751 / 3 / 1567	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1403	
R indices (all data)	R1 = 0.0930, wR2 = 0.1605	
Largest diff. peak and hole	1.553 and -1.742 e.$Å^{-3}$	

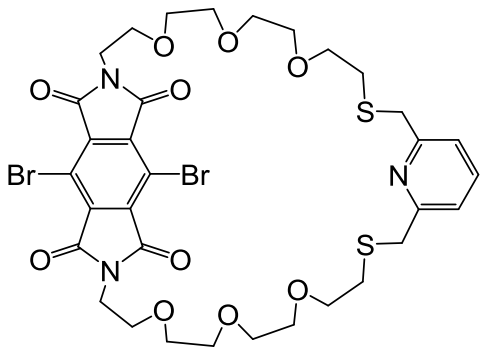
Compound **59**



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapors into a solution of **59** in $CHCl_3$ at 5°C.

Empirical formula	$C_{65}H_{67}N_5O_{10}P_2PdPt = C_{65}H_{63}N_5O_8P_2PdPt, 2(H_2O)$	
Formula weight	1441.67	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.4259(2) Å	α = 78.7480(10)°
	b = 16.0554(4) Å	β = 73.7260(10)°
	c = 19.5520(3) Å	γ = 75.1560(10)°
Volume	3298.62(11) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.451 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.498 mm^{-1}	
F(000)	1452	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	1.83 to 29.15°	
Index ranges	-16<=h<=16, -19<=k<=22, -27<=l<=27	
Reflections collected	63105	
Independent reflections	17682 [R(int) = 0.0232]	
Completeness to theta = 29.15°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9067 and 0.8853	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	17682 / 0 / 766	
Goodness-of-fit on F^2	1.067	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1329	
R indices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1399	
Largest diff. peak and hole	1.818 and -1.415 e.$Å^{-3}$	

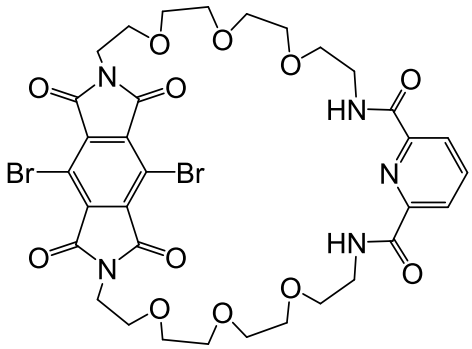
Compound **67**



Crystallization conditions: diffusion of Et_2O vapors into a solution of **67** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{33}H_{39}Br_2N_3O_{10}S_2$	
Formula weight	861.61	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.0575(3) Å	α = 74.4100(10)°
	b = 14.2422(5) Å	β = 89.4620(10)°
	c = 15.0964(6) Å	γ = 72.0450(10)°
Volume	1778.67(11) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.609 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.457 mm^{-1}	
F(000)	880	
Crystal size	0.06 x 0.03 x 0.02 mm^3	
Theta range for data collection	2.37 to 29.02°	
Index ranges	-7<=h<=12, -18<=k<=20, -21<=l<=21	
Reflections collected	25513	
Independent reflections	9446 [R(int) = 0.0502]	
Completeness to theta = 29.02°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9525 and 0.8666	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9446 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F^2	1.038	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0708	
R indices (all data)	R1 = 0.0882, wR2 = 0.0806	
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.542 $e.Å^{-3}$	

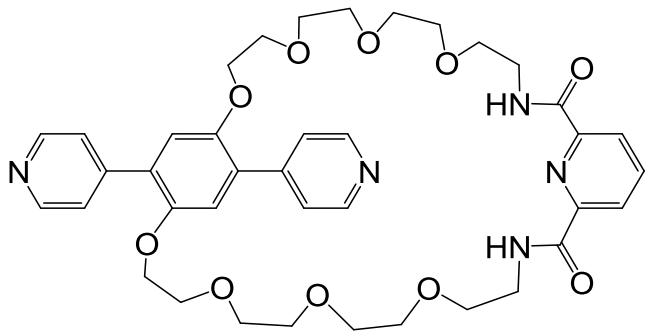
Compound **70**



Crystallization conditions: diffusion of pentane into a solution of **70** in $CHCl_3$.

Empirical formula	$C_{33}H_{37}Br_2N_5O_{12}$	
Formula weight	855.50	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 9.8480(2) Å	α = 90°
	b = 18.3928(4) Å	β = 90°
	c = 38.7271(8) Å	γ = 90°
Volume	7014.7(3) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.620 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.382 mm^{-1}	
F(000)	3488	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm^3	
Theta range for data collection	2.10 to 30.08°	
Index ranges	-13<=h<=13, -23<=k<=25, -53<=l<=53	
Reflections collected	128495	
Independent reflections	10199 [R(int) = 0.0731]	
Completeness to theta = 30.08°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8702 and 0.8323	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10199 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F^2	1.016	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0734	
R indices (all data)	R1 = 0.0663, wR2 = 0.0808	
Largest diff. peak and hole	0.525 and -0.555 $e.Å^{-3}$	

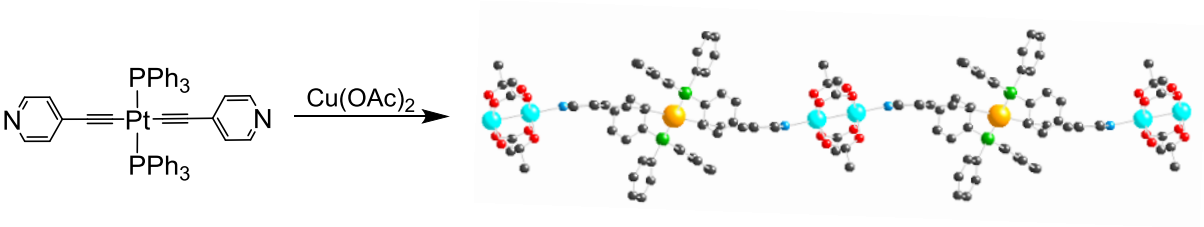
Compound **77**



Crystallization conditions: diffusion of cyclohexane into a solution of **77** in CH_2Cl_2.

Empirical formula	$C_{40}H_{51}Cl_2N_5O_{11} = C_{39}H_{47}N_5O_{10}, CH_2Cl_2, H_2O$	
Formula weight	848.76	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.00660(10) Å	α = 80.8420(10)°
	b = 13.7975(2) Å	β = 84.8240(10)°
	c = 17.5755(2) Å	γ = 79.8220(10)°
Volume	2117.97(5) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.331 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.218 mm^{-1}	
F(000)	896	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	2.05 to 29.86°	
Index ranges	-8<=h<=10, -19<=k<=19, -24<=l<=24	
Reflections collected	43643	
Independent reflections	11353 [R(int) = 0.0377]	
Completeness to theta = 29.86°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9892 and 0.9849	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	11353 / 3 / 529	
Goodness-of-fit on F^2	1.023	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1097	
R indices (all data)	R1 = 0.0756, wR2 = 0.1230	
Largest diff. peak and hole	0.354 and -0.580 $e.Å^{-3}$	

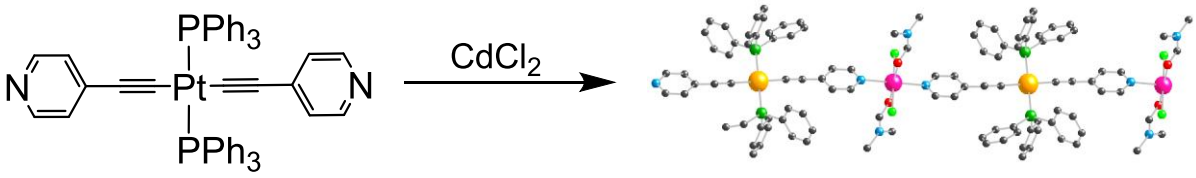
1D structure of **35** *with* $Cu(OAc)_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $Cu(OAc)_2$ solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{62}H_{54}Cl_{12}Cu_2N_2O_8P_2Pt = C_{58}H_{50}Cu_2N_2O_8P_2Pt, 4(CHCl_3)$	
Formula weight	1764.58	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.3299(2) Å	α = 78.0670(10)°
	b = 14.0470(3) Å	β = 89.3770(10)°
	c = 14.2237(2) Å	γ = 76.5730(10)°
Volume	1772.63(6) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.653 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.112 mm^{-1}	
F(000)	874	
Crystal size	0.07 x 0.05 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	2.33 to 29.06°	
Index ranges	-13<=h<=12, -19<=k<=19, -20<=l<=18	
Reflections collected	27684	
Independent reflections	9285 [R(int) = 0.0262]	
Completeness to theta = 29.06°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8856 and 0.8116	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9285 / 0 / 405	
Goodness-of-fit on F^2	1.016	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.1027	
R indices (all data)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1049	
Largest diff. peak and hole	1.887 and -1.715 e.$Å^{-3}$	

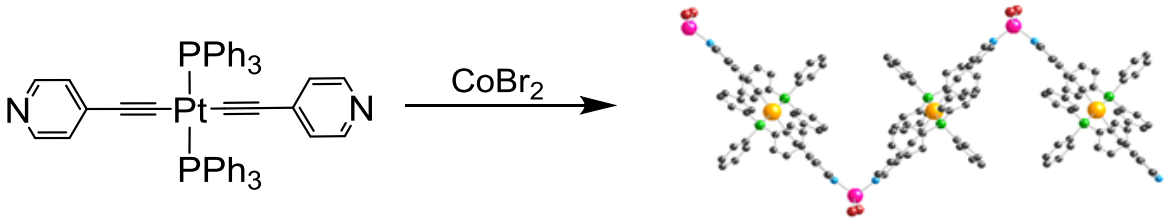
1D structure of **35** *with* $CdCl_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $CdCl_2$ solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in DMF (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{62}H_{66}CdCl_2N_6O_4P_2Pt$ = $C_{50}H_{38}CdCl_2N_2P_2Pt$, 2($C_3H_7NO$), 2($C_3H_7NO$)	
Formula weight	1399.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6476(3) Å	α = 76.7900(10)°
	b = 10.2701(4) Å	β = 74.4230(10)°
	c = 17.0302(7) Å	γ = 70.6030(10)°
Volume	1515.01(10) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.534 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.849 mm^{-1}	
F(000)	702	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	2.29 to 29.23°	
Index ranges	-8<=h<=13, -14<=k<=14, -23<=l<=23	
Reflections collected	13111	
Independent reflections	8104 [R(int) = 0.0179]	
Completeness to theta = 29.23°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8946 and 0.8477	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8104 / 0 / 359	
Goodness-of-fit on F^2	1.061	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0617	
R indices (all data)	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0623	
Largest diff. peak and hole	1.511 and -1.854 $e.Å^{-3}$	

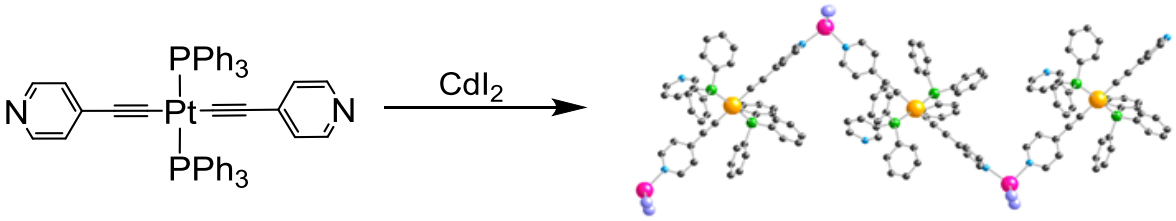
1D structure of **35** *with* $CoBr_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $CoBr_2$ solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $C_2H_2Cl_4$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{50}H_{38}Br_2CoN_2P_2Pt$	
Formula weight	1142.60	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 12.4760(15) Å	α = 90°
	b = 25.583(3) Å	β = 90°
	c = 22.746(3) Å	γ = 90°
Volume	7259.8(15) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.045 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.321 mm^{-1}	
F(000)	2228	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	2.40 to 29.47°	
Index ranges	0<=h<=16, 0<=k<=36, 0<=l<=32	
Reflections collected	10117	
Independent reflections	10117 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 29.47°	97.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8786 and 0.8516	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10117 / 0 / 256	
Goodness-of-fit on F^2	1.081	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0921	
R indices (all data)	R1 = 0.1295, wR2 = 0.0985	
Largest diff. peak and hole	0.909 and -0.578 e.$Å^{-3}$	

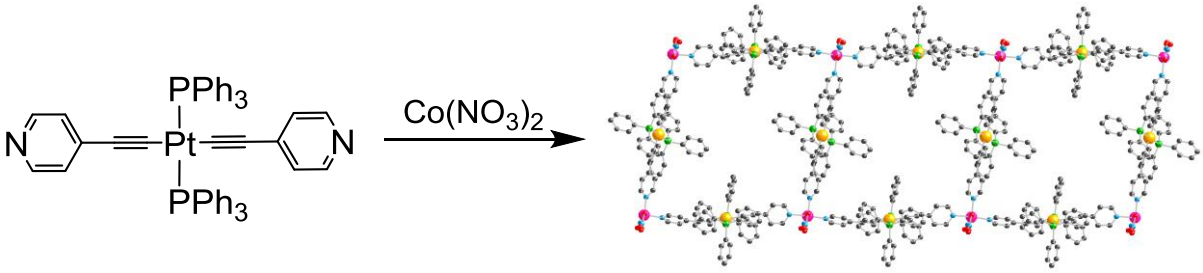
1D structure of **35** *with* CdI_2



Crystallization conditions: diffusion of a CdI_2 solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{51}H_{39}CdCl_3I_2N_2P_2Pt = C_{50}H_{38}CdI_2N_2P_2Pt, CHCl_3$	
Formula weight	1409.42	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.8306(12) Å	α = 90°
	b = 17.649(3) Å	β = 96.966(4)°
	c = 28.998(4) Å	γ = 90°
Volume	4994.0(12) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.875 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.721 mm^{-1}	
F(000)	2688	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.35 to 30.29°	
Index ranges	-13<=h<=13, 0<=k<=24, 0<=l<=40	
Reflections collected	14176	
Independent reflections	14176 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 30.29°	95.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7982 and 0.7648	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14176 / 0 / 547	
Goodness-of-fit on F^2	1.138	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0974, wR2 = 0.2035	
R indices (all data)	R1 = 0.1575, wR2 = 0.2154	
Largest diff. peak and hole	1.761 and -1.336 $e.Å^{-3}$	

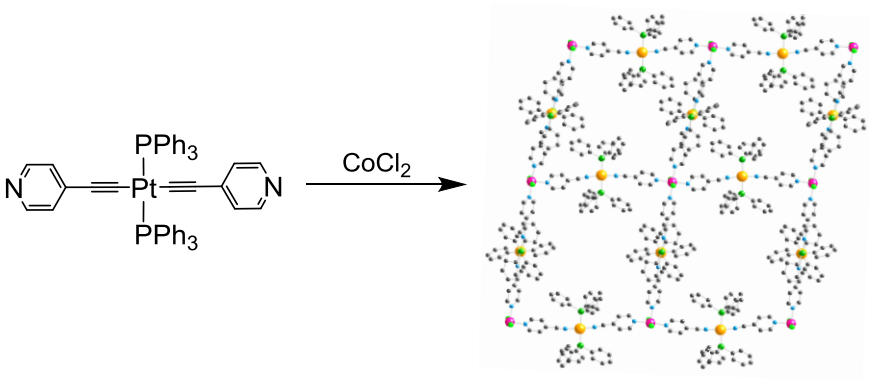
1D structure of **35** *with* $Co(NO_3)_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $Co(NO_3)_2$ solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{157}H_{125}Cl_{21}Co_2N_{10}O_{14}P_6Pt_3 = C_{150}H_{114}Co_2N_{10}O_{12}P_6Pt_3$, 7($CHCl_3$), 2($H_2O$)	
Formula weight	4009.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6638(3) Å	α = 94.878(2)°
	b = 17.0836(6) Å	β = 96.455(2)°
	c = 27.2348(9) Å	γ = 94.274(2)°
Volume	4435.5(3) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.501 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.968 mm^{-1}	
F(000)	1984	
Crystal size	0.08 x 0.07 x 0.06 mm^3	
Theta range for data collection	2.02 to 29.00°	
Index ranges	-12<=h<=13, -24<=k<=24, 0<=l<=38	
Reflections collected	22951	
Independent reflections	22951 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 29.00°	97.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8420 and 0.7972	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	22951 / 0 / 973	
Goodness-of-fit on F^2	1.209	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0980, wR2 = 0.2210	
R indices (all data)	R1 = 0.1169, wR2 = 0.2273	
Largest diff. peak and hole	1.471 and -1.230 e.$Å^{-3}$	

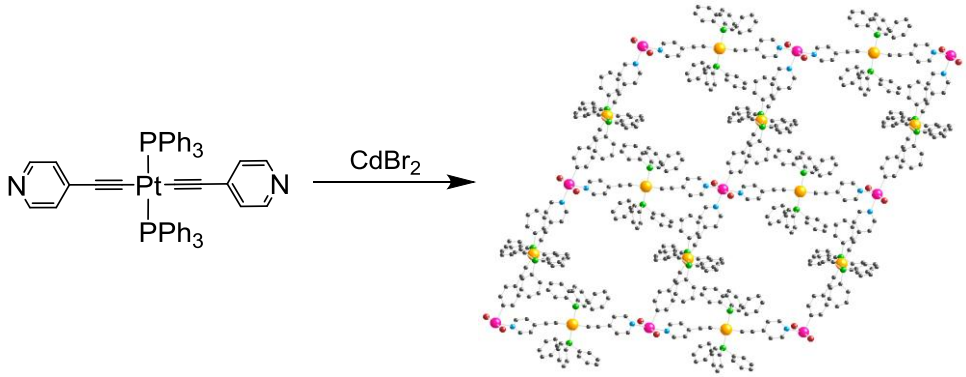
2D structure of **35** *with* $CoCl_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $CoCl_2$ solution in MeOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{101}H_{83}Cl_5CoN_4O_3P_4Pt_2 = C_{100}H_{76}Cl_2CoN_4P_4Pt_2, CHCl_3, 3(H_2O)$	
Formula weight	2150.95	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.0755(2) Å	α = 89.7140(10)°
	b = 17.2285(3) Å	β = 86.0250(10)°
	c = 30.5221(6) Å	γ = 81.0480(10)°
Volume	5739.17(18) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.245 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.789 mm^{-1}	
F(000)	2138	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	0.67 to 29.33°	
Index ranges	-15<=h<=15, -24<=k<=24, 0<=l<=43	
Reflections collected	30865	
Independent reflections	30865 [R(int) = 0.0678]	
Completeness to theta = 30.33°	98.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8731 and 0.8505	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	30865 / 21 / 1198	
Goodness-of-fit on F^2	1.098	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1987	
R indices (all data)	R1 = 0.0885, wR2 = 0.2118	
Largest diff. peak and hole	1.647 and -1.228 $e.Å^{-3}$	

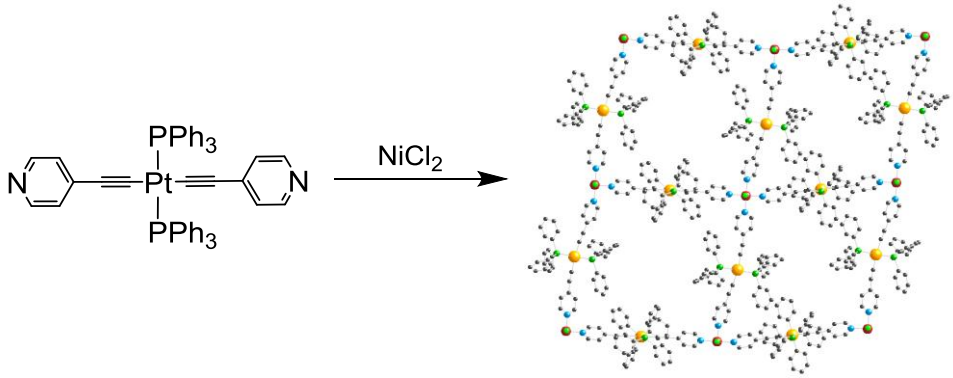
2D structure of **35** *with* $CdBr_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $CdBr_2$ solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{204}H_{170}Br_4Cd_2C_{l12}N_8O_7P_8Pt_4 = 2(C_{100}H_{76}Br_2CdN_4P_4Pt_2),4(CHCl_3),7(H_2O)$	
Formula weight	4843.44	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.6603(4) Å	α = 113.2070(10)°
	b = 19.2398(4) Å	β = 99.7830(10)°
	c = 19.5076(4) Å	γ = 101.2470(10)°
Volume	5746.7(2) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.400 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.547 mm^{-1}	
F(000)	2378	
Crystal size	0.09 x 0.07 x 0.07 mm^3	
Theta range for data collection	1.95 to 29.08°	
Index ranges	-24<=h<=24, -27<=k<=24, 0<=l<=27	
Reflections collected	30582	
Independent reflections	30582 [R(int) = 0.0547]	
Completeness to theta = 29.08°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7894 and 0.7408	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	30582 / 18 / 1174	
Goodness-of-fit on F^2	1.041	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1478	
R indices (all data)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1566	
Largest diff. peak and hole	1.890 and -1.418 e.$Å^{-3}$	

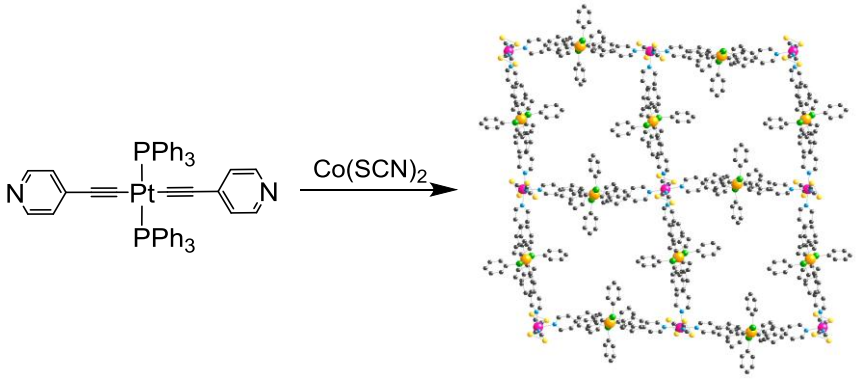
2D structure of **35** *with* $NiCl_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $Ni(NO_3)_2$ solution in MeOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{100}H_{76}Cl_2N_4NiP_4Pt_2$	
Formula weight	1977.32	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.0555(4) Å	α = 90.794(2)°
	b = 17.1663(6) Å	β = 93.971(2)°
	c = 30.4851(10) Å	γ = 99.038(2)°
Volume	5698.2(3) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.152 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.753 mm^{-1}	
F(000)	1964	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.78 to 28.00°	
Index ranges	-15<=h<=15, -24<=k<=24, 0<=l<=42	
Reflections collected	27043	
Independent reflections	27043 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 28.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8746 and 0.8098	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	27043 / 0 / 967	
Goodness-of-fit on F^2	1.111	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0713, wR2 = 0.2419	
R indices (all data)	R1 = 0.1317, wR2 = 0.2663	
Largest diff. peak and hole	1.075 and -1.477 $e.Å^{-3}$	

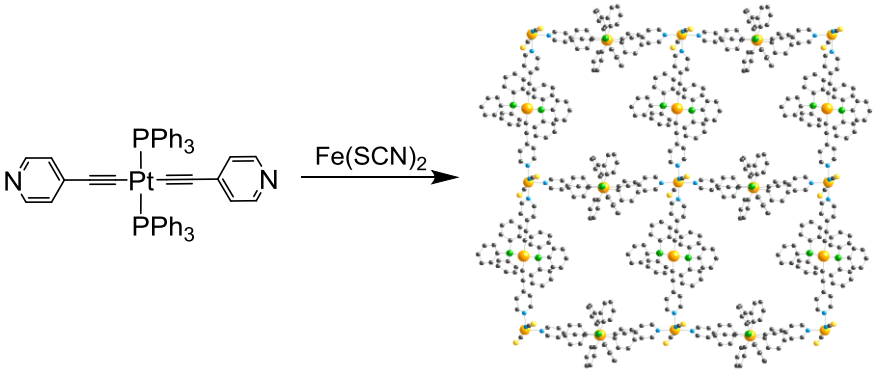
2D structure of **35** *with* $Co(SCN)_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $Co(SCN)_2(pyridine)_4$ solution in MeOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $CHCl_3$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{106}H_{80}Cl_{12}CoN_6P_4Pt_2S_2 = C_{102}H_{76}CoN_6P_4Pt_2S_2$, $4(CHCl_3)$	
Formula weight	2500.27	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.6907(3) Å	α = 90°
	b = 25.3067(9) Å	β = 97.3220(10)°
	c = 23.6329(9) Å	γ = 90°
Volume	5748.5(3) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.444 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.986 mm^{-1}	
F(000)	2474	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.91 to 29.58°	
Index ranges	-12<=h<=7, -35<=k<=35, -33<=l<=33	
Reflections collected	40787	
Independent reflections	15841 [R(int) = 0.0537]	
Completeness to theta = 29.58°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8650 and 0.8411	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	15841 / 18 / 651	
Goodness-of-fit on F^2	1.037	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1760	
R indices (all data)	R1 = 0.0927, wR2 = 0.1970	
Largest diff. peak and hole	1.932 and -1.665 e.$Å^{-3}$	

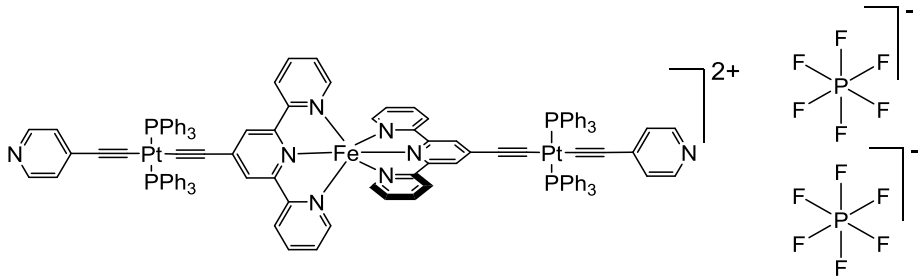
2D structure of **35** *with* $Fe(SCN)_2$



Crystallization conditions: diffusion of a $Fe(SCN)_2(pyridine)_4$ solution in EtOH (5 mg/mL) into a solution of **35** in $C_2H_4Cl_2$ (1 mg/mL).

Empirical formula	$C_{106}H_{92}Cl_4FeN_6O_4P_4Pt_2S_2 = C_{102}H_{76}FeN_6P_4Pt_2S_2, 2(C_2H_4Cl_2), 4(H_2O)$	
Formula weight	2289.69	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.3060(14) Å	α = 90.955(4)°
	b = 18.9058(15) Å	β = 90.215(4)°
	c = 19.1928(15) Å	γ = 116.414(4)°
Volume	5622.8(8) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.352 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.847 mm^{-1}	
F(000)	2288	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.62 to 29.50°+	
Index ranges	-24<=h<=24, -26<=k<=26, 0<=l<=27	
Reflections collected	30016	
Independent reflections	30016 [R(int) = 0.0457]	
Completeness to theta = 29.50°	96.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8708 and 0.8256	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	30016 / 11 / 1162	
Goodness-of-fit on F^2	1.057	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0947, wR2 = 0.2341	
R indices (all data)	R1 = 0.1566, wR2 = 0.2484	
Largest diff. peak and hole	1.229 and -1.417 $e.Å^{-3}$	

Compound **83**



Crystallization conditions: diffusion of H_2O into a solution of **83** in DMF.

Empirical formula	$C_{120}H_{88}F_{12}FeN_8P_6Pt_2 = C_{120}H_{88}FeN_8P_4Pt_2, 2(PF_6)$	
Formula weight	2501.83	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 27.475(3) Å	α = 90°
	b = 12.0023(17) Å	β = 111.993(3)°
	c = 36.629(5) Å	γ = 90°
Volume	11200(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.484 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.777 mm^{-1}	
F(000)	4976	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.60 to 27.07°	
Index ranges	-33<=h<=28, 0<=k<=15, 0<=l<=47	
Reflections collected	23363	
Independent reflections	23363 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 27.07°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8736 and 0.8293	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	23363 / 0 / 1306	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0858, wR2 = 0.1439	
R indices (all data)	R1 = 0.1957, wR2 = 0.1629	
Largest diff. peak and hole	1.405 and -0.811 e.$Å^{-3}$	

Publications

A platinum based organometallic turnstile.

N. Zigon, A. Guenet, E. Graf, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3637-3639.

A platinum turnstile with a palladium lock.

N. Zigon, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9740-9745.

Organometallic turnstiles: acid and base locking and unlocking.

N. Zigon, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2013**, *Accepté*, **DOI:** 10.1039/C3DT51996A.

Communications

Pt(II) based molecular turnstiles.

Communication orale au GECOM-CONCOORD, **2013**, Montpellier.

A platinum-based molecular turnstile.

Présentation de poster à la conférence ERC (European Research Council), **2012**, Strasbourg.

A platinum-based molecular turnstile.

Communication orale au Suprachem (Supramolecular systems in chemistry and Biology), **2012**, Strasbourg.

Conception et synthèse de tourniquets moléculaires à base de complexes du platine.

Présentation de poster aux Journées de la Chimie de Coordination, **2012**, Strasbourg.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

EDSC
Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

Nicolas ZIGON

Synthèse et étude de tourniquets moléculaires et conception de MOFs à base de Pt(II)

Résumé

Le contrôle du mouvement à l'échelle d'une simple molécule est un sujet actuellement florissant et intensément exploré par des chimistes de tous horizons. Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce cadre. La conception ainsi que l'étude en solution et à l'état cristallin de tourniquets moléculaires, espèces composées d'un rotor et d'un stator comportant plusieurs sites d'interaction, y sont décrites.
Dans une première partie, la synthèse ainsi que le fonctionnement de tourniquets à charnière de Pt(II) sont décrits. La fermeture et l'ouverture de ces systèmes ainsi que les essais de passage d'une station à une autre y sont étudiés. Les sites d'interactions ont été variés sur le rotor et le stator, pour aboutir à des systèmes variant par la dynamique de leur comportement.
Dans une seconde partie, une synthèse optimisée de tourniquets à charnière organique est décrite. Les états ouverts et fermés de ces tourniquets ont été caractérisés.
Tous les processus décrits pour les tourniquets ont été étudiés par des études RMN mono- et bi-dimensionnelles en solution.
Dans un dernier chapitre, des MM'OFs basés sur un tecton comportant un centre Pt(II) et deux sites coordinant de type pyridine sont exposés. Leur utilisation en tant que tecton organométallique avec divers centres métalliques conduit à la formation de réseaux hétérobimétalliques. Un ligand incluant deux centres Pt(II) et un centre Fe(II) entouré par deux terpyridines est décrit.

Mots-clés : Machines moléculaires, Tourniquets moléculaires, Complexes de Pt(II), Synthèse, Résonance Magnétique Nucléaire, Chimie de coordination, Reconnaissance moléculaire, Interactions non-covalentes, Réseaux de coordination, MOF, MM'OF

Abstract

The control of intramolecular movements is a topic of high interest for chemists. Investigations described in this PhD manuscript aim at the design and study, both in solution and in the crystalline state, of molecular turnstiles. These entities are composed of a rotor and a stator, each of these constituents equipped with recognition sites.
In the first part, the synthesis and behavior of Pt(II)-based molecular turnstiles are described. The switching between their open and closed states and the migration process between stations are discussed. The recognition sites on both the stator and rotor are varied, leading to different behaviors, particularly in terms of their dynamics.
In a second part, an optimized synthesis of organic turnstiles is described. Their open and closed states are characterized.
In solution, 1- and 2-D NMR are used for the characterization of the dynamic processes.
In the last chapter, the use of a Pt(II)-bispyridyl based tecton for the synthesis of MM'OFs is reported. The use of various metal salts as secondary center leads to the construction of networks varying by their geometry and dimensionality. A ligand including two Pt(II) and one Fe(II) complexed by two terpyridyl units is described.

Keywords : Molecular machines, Molecular turnstiles, Pt(II) complexes, Synthesis, Nuclear Magnetic Resonance, Coordination chemistry, Molecular recognition, Non-covalent interactions, Coordination networks, MOF, MM'OF