



**HAL**  
open science

# Pinces moléculaires commutables luminescentes et magnétiques

Benjamin Doistau

► **To cite this version:**

Benjamin Doistau. Pinces moléculaires commutables luminescentes et magnétiques. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066122 . tel-01191589

**HAL Id: tel-01191589**

**<https://theses.hal.science/tel-01191589v1>**

Submitted on 2 Sep 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 Pierre et Marie Curie – Paris VI  
Ecole doctorale Chimie Moléculaire Paris Centre – ED 406  
*Institut Parisien de Chimie Moléculaire – UMR 8232*

# THÈSE

présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Chimie Moléculaire

**Benjamin DOISTAU**

## **Pinces Moléculaires Commutables Luminescentes et Magnétiques**

Directeur de Thèse : Pr. Bernold Hasenknopf

Co-encadrant : Dr. Guillaume Vives

Soutenue le 13 Février 2015 devant le Jury :

Mme Eléna	ISHOW	Professeur – Université de Nantes	Président
M. Mir Wais	HOSSEINI	Professeur – Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Marc	SALLÉ	Professeur – Université d'Angers	Rapporteur
M. Louis	FENSTERBANK	Professeur – UPMC	Examineur
M. Nathan	McCLENAGHAN	Directeur de recherche – ISM Bordeaux	Examineur
M. Bernold	HASENKNOPF	Professeur – UPMC	Directeur
M. Guillaume	VIVES	Maître de conférences – UPMC	Co-encadrant







# Remerciements

Trois ans et demi de dur labeur m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse. D'aucuns diront qu'ils sont le résultat de mon travail, de ma réflexion et de mon obstination, néanmoins j'affirme que rien n'eût été possible seul. Aucun des travaux décrits dans ce manuscrit n'aurait été réalisé sans le soutien scientifique, intellectuel, personnel et moral permanent d'un entourage que je tiens à associer à cette modeste réussite et à remercier chaleureusement.

Tout d'abord je remercie le Pr. Élena Ishow d'avoir pris en charge la présidence de mon jury ainsi que la rédaction du rapport de soutenance, j'ai apprécié ses critiques constructives ainsi que la discussion scientifique fructueuse lors de ma soutenance. Je remercie particulièrement le Pr. Mir Wais Hosseini et le Pr. Marc Sallé d'avoir lu et rapporté mon manuscrit de thèse ; lors de la discussion ils ont montré un intérêt certain pour mes travaux ce qui a rendu les échanges fort intéressants et agréables. Je remercie par ailleurs le Pr. Louis Fensterbank et le Dr. Nathan McClenaghan, d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je tiens désormais à remercier le Pr. Berni Hasenknopf de m'avoir fait confiance en me recrutant en thèse il y a 3,5 ans au sein de son équipe d'alors : Chimie Supramoléculaire. Je remercie Berni de son management qui laisse suffisamment de liberté, et qui permet à chacun un épanouissement par le travail et par les relations humaines au sein du groupe. Berni, je vous suis aussi reconnaissant de l'intérêt que vous portez à mon avenir et du soutien dont j'ai pu bénéficier dans cette optique. Finalement je garde en mémoire les moments de rire et de partage, ainsi que les précieux conseils scientifiques.

D'autre part la thématique magnétisme de ma thèse n'aurait pu être développée sans le soutien permanent de ma « mentore » en magnétisme : le Dr. Valérie Marvaud, qui m'a beaucoup appris sur cette discipline dont j'ignorais jusqu'aux principes de base. Je tiens à lui rendre grâce pour sa réelle gentillesse, sa générosité et son dévouement envers ses étudiants, y compris envers moi qui n'étais pas officiellement son thésard. Valérie a toujours été présente pour me soutenir moralement, scientifiquement, pour m'encourager, et pour soutenir aussi financièrement mes travaux de recherche, ainsi que les nombreux congrès auxquels j'ai eu la chance de participer. Pour tout ce que vous êtes, Valérie, Merci...

Le dernier encadrant qu'il me faut remercier, et contre toute attente que j'ai grand plaisir à remercier est celui avec lequel j'ai finalement passé le plus de temps : le Dr. Guillaume Vives. Cher Guillaume, le moment où le voile se lève est arrivé ! Tout ce que je pense et que je n'ai dit par pudeur est dans ces quelques lignes... Dans un premier temps je remercie grandement Guillaume qui a toujours été là (et las) pour répondre à mes nombreuses questions, attentes et attentes ; il a toujours été présent pour d'intenses échanges et discussions sur la compréhension de phénomènes et de concepts complexes. Ces nombreux échanges plus qu'enrichissants m'ont permis de m'élever à son contact, de développer un tant soit peu mes modestes compétences, et ont confirmé que l'excellence scientifique du dit Vives n'était pas à démontrer. Au delà du monde scientifique, d'aucuns diront que Guillaume est taciturne, élitiste, voir condescendant. Ces préjugés issus de sa première année dans l'institut, sont en réalité le reflet de sa timidité, et de son humour dont le cynisme a pu irriter jusqu'aux esprits les plus ouverts. Mais après ces quelques temps à travailler ensemble je tiens à rendre justice à ta vraie nature, en effet

au fil du temps tu as su t'ouvrir à nous et d'une certaine façon tu as su évoluer suite aux remarques qui t'ont été faites. Cette qualité d'adaptation est remarquable car peu de personnes en sont capables. Nous avons alors découvert le vrai Guigui, qui s'avère être drôle, avec un humour cynique toujours bien placé, généreux (malgré le sujet « pincés moléculaires »), et profondément gentil. Il est une qualité rare, qui a pu être appréciée par les quelques étudiants que tu as eu : tu as un réel souci de l'avenir et du devenir de tes ouailles, et tu sais donner de ton temps et de ton énergie pour aider tes étudiants à construire leur avenir. Mon cher Guigui, pour tout ce qui fait que tu es toi-même, et pour tout ce qui fait que je t'apprécie réellement, je te remercie. Je garde en mémoire les vannes que l'on s'envoyait toutes les 5 minutes, les rires, et plus généralement les bons moments dans le labo, bureau, métro... J'espère que nous aurons l'occasion de continuer notre bashing dont nous sommes friands. A vrai dire je ne doute pas que nous restions en contact, et je m'en réjouis. Je te souhaite pour la suite tout ce que tu mérites professionnellement et personnellement, et tu me connais je ne peux finir qu'en te souhaitant le plus important de notre vie terrestre, mieux que l'argent, la culture de l'ego, ou le travail : le bonheur dans la sérénité, le calme et la bonté.

En outre j'adresse mes remerciements à Anna que j'ai notoirement mise à contribution, en qualité de directrice de l'ED, pour les nombreuses dérogations (pour l'inscription en 1<sup>ère</sup> année, 4<sup>ème</sup> année et pour le dossier ASN) et dont je loue l'efficacité et la rigueur.

J'ai désormais à cœur d'exprimer ma gratitude envers les différents collaborateurs sans lesquels ce travail n'eût été possible. Je remercie sincèrement le Dr. Nathan McClenaghan et Arnaud Tron (ISM Bordeaux) de nous avoir accueillis pour réaliser des mesures photophysiques complexes sur des systèmes dont la stabilité n'était pas toujours optimale, particulièrement sous irradiation. Je remercie aussi chaleureusement le Dr. Jean-Louis Cantin (INSP, Paris) avec lequel ce fut un plaisir de passer du temps en RPE. Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Dr. Jacques Bonvoisin (CEMES, Toulouse), qui nous a gentiment accueilli pour la réalisation des mesures de spectroélectrochimie. En outre les cristallographes Lise-Marie Chamoreau, Geoffrey Gontard et le Dr. Sébastien Pillet sont chaleureusement remerciés, notamment Lise-Marie et Sébastien avec lesquels j'ai eu l'occasion de passer 48h enfermé dans une cabane au « Soleil ». Je tiens finalement à remercier les stagiaires que j'ai eu l'occasion d'encadrer, Caroline avec qui ce fut un vrai plaisir de partager 5 mois intenses de paillasse et de chants, j'ai pu apprécier ses qualités scientifiques et humaines et je la remercie pour sa bonne humeur permanente. Caroline, je te souhaite tout le meilleur pour la suite, et bien sûr à court terme l'Agreg. Je remercie aussi chaleureusement Lorien avec laquelle j'ai eu la possibilité de travailler lors de son stage L3 puis pour son stage M2. Je dois avouer que j'étais très satisfait de son engagement et de sa motivation, et je suis désormais impressionné par sa progression et son émancipation scientifique ; en outre j'ai particulièrement apprécié ses qualités humaines qui ont fait et font toujours l'unanimité autour d'elle. Enfin je remercie Victoria, Joris et Morgane de leur contribution à ces travaux.

Il est à présent temps de remercier toutes les personnes que j'ai eu plaisir à côtoyer tous les jours au laboratoire et qui m'ont apporté conseils scientifiques ou soutien moral. Sans dresser de liste exhaustive je remercie parmi d'autres Sébastien pour les nombreuses réponses à mes questions de RPE, Guillaume 1<sup>er</sup> pour le prêt longue durée des électrodes de Pt, Laurent le gardien du THF distillé, Rodrigue qui a répondu à mes nombreuses questions de magnétisme pendant l'été 2014, Christophe pour les nombreuses blagues d'une finesse inégalée. Au delà des services rendus, je remercie l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai pu discuter, rire, ou partager des moments de convivialité, notamment avec Richard au Cap d'Agde, Djédjé au St Hilaire, Frida aux bars, Hugo

autour d'une bière, Marion au Komptoir, Nath autour d'un kir ou d'une verveine... Pour tous ces moments, à tous, Merci !

Un travail efficace n'est possible que dans une bonne ambiance d'équipe. Ainsi au delà des bons moments passés avec la quasi totalité des membres de l'institut, les membres de l'équipe Supra / GOBS / E-POM, soit ceux des pièces 451 / 451bis, sont responsables de la très bonne atmosphère qui donne envie de venir travailler, de retrouver l'équipe, et de passer du temps ensemble, aussi bien dans le labo qu'en dehors. Je remercie très chaleureusement Wilfried avec qui j'ai passé deux ans au début de ma thèse à écouter Chante France (en tong), merci de m'avoir supporté sous la même hotte, il a vraiment fallu que l'on s'entende bien pour partager un si petit espace de travail. A vrai dire pendant 2 ans confinés on ne s'est jamais engueulés, ce qui montre que nous étions vraiment sur la même longueur d'onde, et ce qui est probablement l'expression de la réelle affection que je te porte. Cher Wilou, certes on se voit moins et on communique moins, toutefois cela n'efface pas la haute considération et la grande affection que j'ai pour toi. Je tiens à remercier Nathalie de m'avoir montré ce que sont des vrais gros cristaux ! A plus court terme merci pour le Nociolata, j'en suis à mon 3<sup>ème</sup> pot... Je remercie aussi Mamie Zinzin avec qui j'ai passé les 6 mois de son stage en début de thèse à mettre au monde la famille bécher et la famille septum ! Je tiens maintenant à remercier Bernard qui m'a fait partager ses blagues, toujours introduites par : « toi qui aimes l'humour... ». Il y a près de 2 ans deux nouveaux pioupious sont arrivés, j'ai ainsi eu l'occasion de partager le labo avec Jérémy, qui a considérablement envahi mon espace visuel avec une couleur improbable, illuminant le labo d'un rouge orangé que les grands couturiers s'arrachent. Jérémy, merci de m'avoir supporté ces quelques années ; j'avoue être pénible, et tu as su t'adapter à un environnement sonore agressif, en pérennisant l'ambiance émulative qui régnait. Six mois après ton arrivée un dénommé Pierre a débarqué de sa campagne. Bien que breton et normand, et cumulant ainsi les tares, Pierre s'est parfaitement intégré dans l'équipe et me fait d'avantage rire chaque jour avec sa répartie et ses remarques décalées. Cher T/1/0, merci de me supporter, c'est un vrai plaisir de te voir participer activement aux blagues politiquement incorrectes. Je tiens désormais à remercier celle qui est dans l'équipe depuis 4 ans et avec qui j'ai eu le plaisir de passer en réalité 2 ans en pointillés, et heureusement parce qu'à plein temps je serais devenu sourd ! Chère Elodie, on s'est bien amusés (peut être au détriment des autres) en hurlant du Balavoine ou du Céline Dion, dans le labo ! Toutes ces chansons sur lesquelles on s'est cassé la voix (Casser la voix, J'irai où tu iras, SOS d'un terrien en détresse, Mon fils ma bataille, Femme libérée...), nous ont permis de nous détendre et de nous défouler, notamment lors du « burn out » de 20h. Définitivement on a bien ri pendant ces 4 ans grâce à ton sens de l'humour décapant mêlé à ton caractère franc ; on a aussi passé de très bons moments grâce à ton enthousiasme et à ta générosité, car jamais tu ne rechignes à donner un coup de main, et toujours tu proposes ton aide. Tu m'as en outre permis de me déculpabiliser quand je m'entiquais mes kinder bueno, plaques de chocolat, ou autres cochonneries sucrées, et ce grâce à ton côté bon vivant qui est fort appréciable. Je te souhaite bonne chance pour la rédaction et la soutenance à laquelle j'ai espoir de pouvoir me joindre, et j'espère qu'après celle-ci nous resterons en contact malgré l'hémisphère qui va nous séparer. Elodie, ce fut un vrai plaisir de passer ces 4 ans à tes côtés ; pour tous les moments de rire, de soutien et de fun passés et futurs : Merci ! Je terminerai ce paragraphe en remerciant celle qui en dehors de l'équipe m'a toujours soutenue pendant ma thèse, celle qui du 2<sup>ème</sup> étage me faisait bien rire, celle que nous rejoignons tous les midis pour manger pas toujours à l'heure : Elise. Chère Elise nous avons passé des moments fun dans le labo, dans des bars, ou encore dans les petites soirées avec Mamie Zinzin : pour tous ces moments de déconne je te remercie. Je te souhaite beaucoup de bonheur,

bonne chance pour ton post-doc, et plein de moments de « séssoualité », il faut être séssoual ne l'oublie pas ! A très bientôt pour de nouvelles aventures !!!

J'associe à ces remerciements mes amis qui, bien que loin du labo, ne sont pas étrangers à ma bonne humeur et mon optimisme. Ainsi les soirées ou les repas passés avec les cachanais : Mathou, Hélène, Elodie, Agnès, Sébastien... m'ont permis de garder une activité sociale fort plaisante pendant ma thèse. Je remercie les « Puputes » : Less, Alice, Marieke, avec lesquelles j'ai toujours un immense plaisir à passer des soirées plus fun les unes que les autres. Je remercie en outre Clara qui me soutient depuis fort fort longtemps, et qui est venue de loin pour assister à ma soutenance.

J'ai le plaisir d'adresser mes remerciements sincères à Alain, Marie-France, Tom et Jonathan, qui depuis 5 ans maintenant m'ont accueilli à bras ouverts comme si j'étais l'un des leurs. J'ai régulièrement un réel plaisir à passer des week-ends en leur compagnie, et je tiens à les remercier chaleureusement de leur sympathie, de leur humour, et de leur générosité.

Je remercie mes frères et sœurs Stéphane, Amélie et Caroline, dans un premier temps d'être venus me soutenir le jour de ma soutenance, mais aussi pour tout ce que l'on partage ensemble depuis tant d'années. J'ai grandi à votre contact, je me suis enrichi de votre humour et de votre générosité, et je vous remercie, car une grande part de qui je suis aujourd'hui vous est dûe. Je loue les repas, fêtes ou week-end en famille et j'espère que nous aurons l'occasion d'en passer encore beaucoup et de plus en plus, car le bonheur que j'ai à être avec vous est à la hauteur de l'affection sans limite que je vous porte. Sachez que chaque jour en votre compagnie est une source de joie immense et une bénédiction à mes yeux. J'associe bien évidemment à ces remerciements Fanny, Pierre, et Jean-Pierre, avec lesquels je suis ravi de passer de grands moments de rire et de partage, et que je suis sincèrement ravi de compter dans la famille. J'embrasse fort Calia, Sielle, Anatole, Adèle, Marin et ceux à venir, et je vous assure toute mon affection.

Finalement je vais remercier ceux sans lesquelles nul n'aurait le « plaisir » de me connaître : mes parents. Je vous remercie car par votre éducation, vos valeurs et votre savoir vivre, vous avez forgé la personne que je suis devenue. Mon identité, avec laquelle je me sens parfaitement bien, découle de votre vie. Ainsi par tous vos enseignements, par votre amour, votre générosité, votre équilibre j'ai pu me réaliser, acquérir des valeurs qui me définissent et qui me permettent de me situer avec confiance et assurance dans notre société. C'est auprès de vous que j'ai appris à privilégier l'humanité devant toute considération matérielle, à fustiger l'ego devant le bien, et à déconsidérer le professionnel devant la réalité de ce qui prime dans la vie. C'est vous qui m'avez fait comprendre qu'il fallait s'engager dignement dans le travail car « lorsque l'on commence quelque chose, on le fait bien », tout en gardant à l'esprit que la célébration du soi, qui va trop souvent de pair avec la réussite professionnelle, est l'ennemie éternelle de l'homme, et nous éloigne des vraies valeurs de la vie, de la fraternité, de l'amour, de la sagesse et du bien. C'est encore vous qui m'avez appris que de tout ce que nous faisons sur cette terre, de tout le travail ou de la science, rien ne restera, que les sentiments, l'amour partagé, et l'essence des âmes qui auront su s'élever vers la sagesse de laquelle notre société tend à nous éloigner. Je vous remercie pour tout ce qui fait que vous êtes vous, pour tout ce que vous m'avez donné, pour l'humanité qui vous transperce et que vous savez cultiver et partager. Je vous souhaite tout le bonheur que vous méritez, et je vous invite à continuer à cultiver votre jardin. Pour tout : Merci...

Enfin, je voudrais remercier celle qui désormais partage ma vie depuis 5 ans, celle qui me supporte et me soutiens, m'épaulé et m'encourage, celle pour qui j'ai une confiance infinie et une admiration sans faille. Jennifer, tu as toujours su me soutenir et croire en moi, définitivement plus que je ne croirai

jamais en moi-même, tu as toujours été présente dans les moments de découragement, tout en me précisant que si j'en avais vraiment trop marre tu étais prête à aller biner des carottes, élever des chèvres, ou monter une sandwicherie : c'est dire les sacrifices que tu consens à faire pour moi. Si souvent je rentrais tard du labo, ce n'était jamais parce que je ne voulais pas rentrer. Sache que chaque jour, au moment d'ouvrir la porte de l'appartement, lorsque j'apercevais la lumière provenant de l'intérieur, une bouffée de bonheur m'envahissait, non parce que j'ai peur du noir, mais bien parce que je savais le plaisir que j'allais avoir, à redécouvrir ton petit minois derrière la porte. Je te remercie pour toutes ces années où ta présence a été indispensable à mon épanouissement, et où toutes tes qualités ont renforcé les miennes. Je te remercie de ta gentillesse, de ta patience, de ton calme, de ta générosité, de ta compréhension, de ton intelligence et de ton amour. Je te remercie car si je suis heureux, c'est parce que chaque jour je te trouve à mes côtés ; si je suis optimiste c'est parce que tes qualités et ton tempérament nous permettent de construire une vie quotidienne calme et sereine comme nous en rêvions chacun de notre côté ; et si je suis confiant en l'avenir c'est parce que je sais que nous avons tous deux le regard porté vers les futures décennies que j'ai le profond désir de passer avec toi. Jennifer, pour tout ce que tu m'as apporté, et pour tout le bonheur dont tu seras l'interminable source : Merci...

A tous et pour tout, Merci, et à très bientôt...



# Table des Matières

<b>Chapitre I : Introduction</b>	<b>19</b>
<b>I Machines moléculaires</b>	<b>19</b>
1) <i>Machines biologiques : un modèle et une inspiration</i>	20
a) Transport d'ions	21
b) Transport d'organelles : mouvements de translation	22
c) Synthèse d'une source d'énergie : l'ATP	24
d) Synthèse de protéines	25
e) Bilan et enseignements	27
2) <i>A l'origine du mouvement : les stimuli</i>	27
a) Stimuli thermodynamiques	28
b) Stimuli cinétiques	33
3) <i>Mouvements de rotation</i>	35
a) Rotation autour de liaisons simples C-C	35
b) Rotation autour de liaisons doubles	36
c) Rotation autour des liaisons de coordination Ligand-Métal	37
d) Rotations au sein d'architectures topologiquement complexes	39
4) <i>Mouvements de translation</i>	42
a) Translations au sein de rotaxanes	42
b) Translation le long d'un chemin : Marcheurs moléculaires	44
c) Translation sur surface	45
<b>II Commutation de propriétés par mouvement mécanique</b>	<b>47</b>
1) <i>Luminescence</i>	48
a) Principes et définitions	48
b) Commutation de luminescence par les machines moléculaires	49
2) <i>Magnétisme</i>	51
a) Transition de spin	52
b) Photo-magnétisme : Transfert d'électron photoinduit	53
c) Molécules-aimants	54
d) Commutation de spin par mouvement mécanique	56
3) <i>Mouvement mésoscopique</i>	58
4) <i>Catalyse</i>	61
a) Catalyseurs processifs	61
b) Catalyseurs commutables	63

<b>III Pincés moléculaires</b>	<b>65</b>
1) <i>Les clips moléculaires</i>	67
a) Avantages des clips rigides	67
b) Avantages des clips flexibles	68
c) Nature de l'interaction pince-substrat	69
d) Clips moléculaires fonctionnels	71
2) <i>Pincés moléculaires commutables</i>	73
a) Commutation photochimique	73
b) Commutation électrochimique	74
c) Commutation acide / base	74
d) Commutation par coordination	75
3) <i>Pincés moléculaires commutables pour la commutation de propriétés</i>	77
a) Choix des pincés moléculaires et but du projet	77
b) Design de la pince moléculaire	79
c) Objectifs	80
<b>Chapitre II : Pincés moléculaires luminescentes</b>	<b>83</b>
<b>I Pince luminescente à base de Pt-salphen</b>	<b>86</b>
1) <i>Synthèse</i>	86
a) Approche Suzuki	86
b) Approche Sonogashira	88
2) <i>Etude du mouvements de fermeture et d'ouverture par coordination</i>	89
a) Etude de la fermeture par RMN	90
b) Etude de la fermeture par spectroscopie UV-Vis	92
c) Structure cristallographique	93
d) Etudes de réouverture	94
3) <i>Etudes d'intercalation</i>	95
4) <i>Etudes photophysiques</i>	100
a) Effet de la fermeture	100
b) Effet de l'intercalation	104
<b>II Vers une optimisation de l'intercalation ?</b>	<b>106</b>
1) <i>Design et synthèse</i>	106
2) <i>Etudes de fermeture et d'ouverture</i>	107
3) <i>Etudes d'intercalation</i>	110
4) <i>Etudes photophysique</i>	113

<b>III Conclusion</b>	<b>116</b>
<b>Chapitre III : Pincés moléculaires magnétiques</b>	<b>119</b>
<b>I Commutation par interaction à travers l'espace</b>	<b>120</b>
1) <i>Synthèse de la pince à base de Cu</i>	120
2) <i>Etude commutation mécanique</i>	122
3) <i>Etude RPE</i>	126
4) <i>Etude par magnétométrie SQUID</i>	131
<b>II Commutation via interaction d'échange</b>	<b>136</b>
1) <i>Synthèse de la pince manganèse <math>P_2-(MnCl)_2</math></i>	137
2) <i>Etude de commutation mécanique</i>	141
3) <i>Etude préliminaire d'intercalation de cyanure</i>	144
4) <i>Etude RPE</i>	146
<b>III Vers une molécule-aimant commutable mécaniquement</b>	<b>149</b>
1) <i>Premières tentatives de synthèse des pincés Valphen</i>	150
2) <i>Synthèse de pincés Valphen</i>	151
3) <i>Perspective vers une molécule-aimant commutable</i>	154
<b>IV Conclusion</b>	<b>155</b>
<b>Chapitre IV : Pincés moléculaires redox</b>	<b>159</b>
<b>Introduction</b>	<b>159</b>
1) <i>Systèmes à valence mixte</i>	159
2) <i>Commutation de la communication électronique</i>	160
3) <i>Complexes redox non-innocent Ni-salén</i>	161
<b>I Synthèses des pincés Nickel-salphen</b>	<b>163</b>
1) <i>Synthèse par voie Suzuki</i>	163
2) <i>Synthèse par voie Sonogashira</i>	164

<b>II Etude de commutation</b>	<b>166</b>
1) Fermeture de la pince Suzuki $P_1-Ni_2$	166
2) Fermeture de la pince Sonogashira $P_2-Ni_2$	168
3) Etudes de réouverture	172
<b>III Etudes électrochimiques</b>	<b>173</b>
1) Etude de la pince Suzuki $P_1-Ni_2$	173
a) Complexe Ni-salphen	173
b) Pince $P_1-Ni_2$	175
2) Etude de la pince Sonogashira $P_2-Ni_2$	177
a) Demi-pince $P_2-Ni$	177
b) Pince $P_2-Ni_2$	179
3) Spectroélectrochimie	181
<b>IV Etudes RPE</b>	<b>183</b>
<b>V Conclusion</b>	<b>188</b>
<b>Chapitre V : Ouverture vers les pinces moléculaires catalytiques</b>	<b>193</b>
<b>I Principe de fonctionnement et design</b>	<b>193</b>
1) Catalyse coopérative	193
2) Design du catalyseur commutable	196
<b>II Synthèse d'une pince moléculaire commutable catalytique</b>	<b>197</b>
1) Stratégie de synthèse	197
2) Synthèse de la pince $P_4-Zn_2$	198
3) Synthèse de la pince $P_5-Zn_2$	199
4) Structure cristallographique de la pince $[Zn(P_5-Zn_2)]^{2+}$	202
<b>III Un avenir prometteur en catalyse</b>	<b>203</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>207</b>

<b>Experimental part</b>	<b>211</b>
<b>General Analytical and Synthetic Methods.</b>	<b>211</b>
<b><sup>1</sup>H NMR titrations</b>	<b>211</b>
<b>UV-Visible titrations</b>	<b>212</b>
<b>EPR Spectroscopy</b>	<b>213</b>
<b>Photophysical measurements</b>	<b>214</b>
<b>Electrochemistry</b>	<b>215</b>
<b>SQUID Magnetometry</b>	<b>215</b>
<b>X-ray Diffraction</b>	<b>215</b>
<b>Synthesis</b>	<b>219</b>
<b>Liste des Abréviations</b>	<b>259</b>
<b>Annexes</b>	<b>263</b>
<i>Spectre de masse du complexe pince fermée <math>[Zn(P_2-Pt_2)]^{2+}</math></i>	263
<i>Dosages UV-Visible de fermeture de la pince <math>P_2-Pt_2</math></i>	263
<i>Structure cristallographique du complexe <math>[Pb(P_2-Pt_2)](ClO_4)_2</math></i>	266
<i>Orbitales moléculaires du complexe <math>[Pb(P_2-Pt_2)](ClO_4)_2</math></i>	266
<i>Dosages UV-Visible de réouverture des complexe de la pince <math>P_2-Pt_2</math></i>	267
<i>Spectre de masse du complexe <math>[Hg_2(P_2-Pt_2)]^{4+}</math></i>	269
<i>Mesures d'absorptions transitoire sur les complexes <math>P_2-Pt_2</math>, et <math>[Hg(P_2-Pt_2)]^{2+}</math></i>	269
<i>Mesure de temps devie de phosphorescence des complexes <math>P_2-Pt_2</math>, et <math>[Hg(P_2-Pt_2)]^{2+}</math></i>	270
<i>Dosages UV-visible de fermeture de la pince <math>P_3-Pt_2</math></i>	271
<i>Dosage de réouverture du complexe <math>[Pb(P_2-Pt_2)]</math></i>	272
<i>Dosage du complexe <math>[Zn(P_3-Pt_2)]^{2+}</math> par le ligand phen</i>	272
<i>Etudes des effets solvatochromes sur le complexe <math>[Zn(P_3-Pt_2)]^{2+}</math></i>	273
<i>Structure cristallographique de la pince ouverte <math>P_2-Cu_2</math></i>	274

<i>Dosage UV-visible de fermeture de la pince <math>\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2</math> par <math>\text{ZnCl}_2</math></i>	274
<i>Etablissement des diagrammes d'énergies des états <math>M_S</math> pour un système de spin 1</i>	275
<i>Structure cristallographique de la pince fermée <math>[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]\text{Cl}_2</math></i>	277
<b>Bibliographie</b>	<b>281</b>

# **Chapitre I : Introduction**

---



# CHAPITRE I : INTRODUCTION

## I MACHINES MOLECULAIRES

La multiplication des données à traiter ou à stocker au cours du dernier siècle, a donné lieu à l'émergence et le développement de systèmes informatiques de plus en plus puissants. L'augmentation des espaces de stockage est possible grâce à la miniaturisation des composants électroniques, qui permet, selon la loi énoncée par G. E. Moore en 1965, le doublement du nombre de transistors au sein de microprocesseurs de taille constante tous les 18 mois. Depuis lors, la recherche frénétique de miniaturisation de composants électroniques et plus généralement de systèmes fonctionnels, a permis l'émergence du domaine des nanosciences. Cette course au développement de systèmes fonctionnels de plus en plus petits a été depuis des décennies menée par des physiciens selon une approche « Top down » ; toutefois nous nous rapprochons des limites de cette approche avec des systèmes de l'ordre de 15 nm. L'apport du chimiste dans cette miniaturisation devient alors nécessaire. En effet les chimistes adoptent pour leur part une approche « Bottom up » permettant la construction de systèmes fonctionnels à partir de composants moléculaires plus petits que l'architecture finale. Cette stratégie permet de dépasser les limitations des physiciens, et a engendré le développement de machines moléculaires.

La terminologie « machine moléculaire » fait l'analogie avec les machines macroscopiques où une source d'énergie entraîne un mouvement dans un but défini, toutefois cette vision semble un peu restreinte au vu des systèmes chimiques décrits dans la littérature sous ce terme. La définition d'une machine moléculaire se heurte alors à la barrière linguistique entre la littérature scientifique anglophone et francophone. On trouve ainsi dans la littérature deux termes que nous réduisons en français sous la terminologie machines moléculaires : les « molecular devices », et les « molecular machines ». Même si ces deux terminologies sont parfois utilisées indifféremment,<sup>[1]</sup> il semble important de distinguer les deux concepts pour plus de clarté et de précision. Ainsi les « molecular devices » peuvent être définis comme des systèmes chimiques fonctionnels qui sous l'action d'un stimulus extérieur réalisent une tâche précise ; cette définition large inclue donc toutes les molécules pour lesquelles un premier processus (absorption de photons, oxydation, réduction, chauffage, formation / rupture de liaison, interaction...), déclenche l'apparition d'un second processus spécifique au design considéré (émission de photons, transfert d'électron, mouvement moléculaire...). On définit alors les « molecular machines » comme une sous-catégorie des « devices » se limitant aux systèmes où un stimulus extérieur entraîne un mouvement mécanique à l'échelle moléculaire entre deux parties d'une architecture.<sup>[2]</sup> Il paraît donc raisonnable de limiter pour notre propos, l'utilisation de l'expression machine moléculaire à cette dernière définition.

On peut distinguer deux grandes familles de machines moléculaires : les commutateurs moléculaires (switch), et les moteurs moléculaires (Figure 1). Les commutateurs moléculaires sont des systèmes chimiques qui par un mouvement mécanique passent d'une conformation ou configuration à une autre sans que le chemin entre les deux états ne soit ni important ni contrôlé. A contrario, pour les moteurs

moléculaires, on ne définit pas de position de départ ou d'arrivée, mais le chemin du mouvement qui doit être unidirectionnel pour pouvoir fournir un travail.

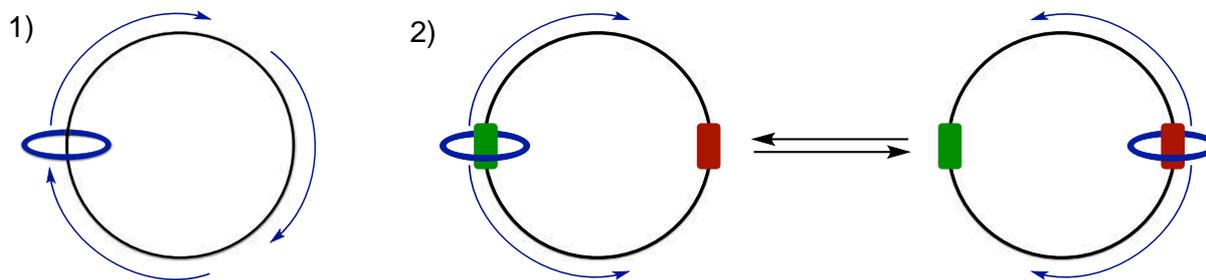


Figure 1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un : 1) Moteur moléculaire ; 2) Commutateur moléculaire

Le contrôle du mouvement à l'échelle moléculaire représente un défi conséquent, cela saute particulièrement aux yeux si l'analogie est faite avec les machines macroscopiques parce que les moyens qui sont les nôtres pour les construire, les mettre en mouvement, et les contrôler sont radicalement différents. En outre, une difficulté supplémentaire réside en la nature de l'état de repos de la machine lorsque celle-ci n'est soumise à aucune contrainte ; alors que la machine macroscopique est immobile dans son état de repos, la machine moléculaire est en mouvement permanent et aléatoire du fait du mouvement Brownien. On comprend donc qu'il est facile de conférer un mouvement prédéterminé à une machine macroscopique qui sans contrainte tend à l'immobilité ; a contrario imprimer un mouvement unidirectionnel à un système qui est soumis à un mouvement anarchique semble beaucoup plus complexe. L'expérience des systèmes macroscopiques n'est donc pas d'une grande aide pour la construction et la maîtrise du fonctionnement des nanomachines. La compréhension des machines moléculaires est assez délicate car le mouvement Brownien est un phénomène purement microscopique qui échappe à notre environnement classique ; il apparaît totalement contre-intuitif que l'état de repos d'un système soit le mouvement. Toutefois si nous sommes alors tentés de prétendre l'impossibilité d'imprimer un mouvement unidirectionnel malgré le mouvement Brownien, l'expérience accumulée de la nature nous rappelle la faisabilité de tels systèmes. En effet, on trouve à différents niveaux de la vie cellulaire diverses machines moléculaires biologiques réalisant des processus de manière très efficace.<sup>[3]</sup>

### *1) MACHINES BIOLOGIQUES : UN MODELE ET UNE INSPARATION*

Ces machines biologiques sont majoritairement présentes pour maintenir, grâce à un apport énergétique extérieur, des systèmes chimiques hors équilibre. Ce fonctionnement hors équilibre est indispensable à la vie, car lorsque les systèmes biologiques atteignent l'équilibre thermodynamique, l'évolution chimique macroscopique s'arrête, entraînant la mort de l'organisme.

## a) Transport d'ions

En s'approchant progressivement d'une cellule, on rencontre tout d'abord la membrane cytoplasmique séparant le milieu intracellulaire de l'extracellulaire ; cette barrière formée d'une bicouche phospholipidique est une barrière très efficace vis à vis des molécules chargées et polaires, alors qu'elle est perméable aux petites molécules apolaires notamment les gaz dissous. Ainsi le passage de molécules et d'ions à travers cette membrane ne peut se faire qu'à travers des canaux formés de protéines. Parmi les diverses protéines transmembranaires, on trouve la pompe sodium potassium qui se révèle être indispensable à la vie cellulaire et en particulier aux neurones.<sup>[4]</sup> En effet cette protéine décrite pour la première fois en 1957 est responsable du maintien d'une différence de potentiel électrochimique entre les milieux intra et extracellulaire, permettant l'établissement de potentiels d'action le long des neurones lors des influx nerveux.<sup>[5]</sup> Cette pompe sodium potassium permet le transport à travers la membrane cellulaire d'ions sodium de l'intérieur (faiblement concentré en  $\text{Na}^+$ ) vers l'extérieur de la cellule (fortement concentré en  $\text{Na}^+$ ), et le transport de potassium en sens inverse. Ces transports respectifs se font donc contre le gradient de concentration des deux éléments chimiques, maintenant ainsi le système global hors équilibre. Lors de son fonctionnement (Figure 2), la pompe  $\text{Na}^+ / \text{K}^+$  se lie à trois ions sodium (1) permettant l'hydrolyse par le site actif de l'enzyme d'une molécule d'adénosine triphosphate (ATP) en adénosine diphosphate (ADP) (2) ; en cela cette enzyme fait partie de la famille des ATPase.<sup>[6]</sup> La liaison d'un phosphate à ce site actif entraîne un réarrangement conformationnel (3) de la protéine permettant, par ce mouvement moléculaire, une diminution d'affinité de la protéine pour le sodium, engendrant la libération des trois ions sodium dans le milieu extracellulaire (4). Dans cette nouvelle conformation, la protéine a une plus grande affinité pour le potassium et peut se lier à deux ions  $\text{K}^+$ , entraînant le relargage du phosphate lié au site actif (5). Ce relargage est à l'origine d'un nouveau réarrangement structurel inverse de l'enzyme (6), qui retrouve sa conformation initiale, entraînant le relargage des deux ions  $\text{K}^+$  dans le milieu intracellulaire (7). La pompe sodium potassium, est donc une machine moléculaire biologique dont la source d'énergie est l'énergie libérée par l'hydrolyse de l'ATP.

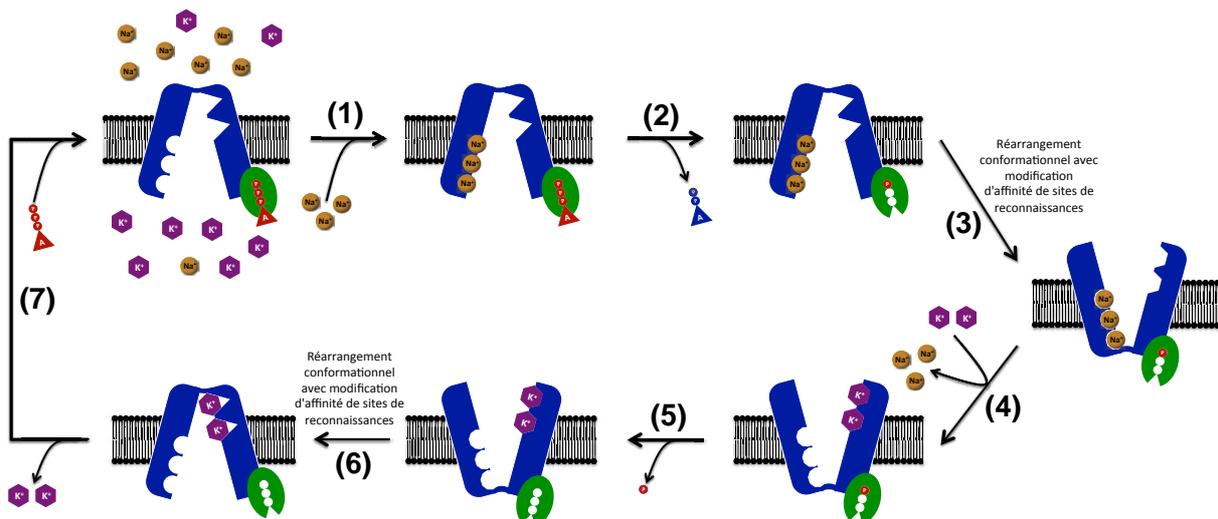


Figure 2 : Cycle de fonctionnement de la pompe sodium / potassium

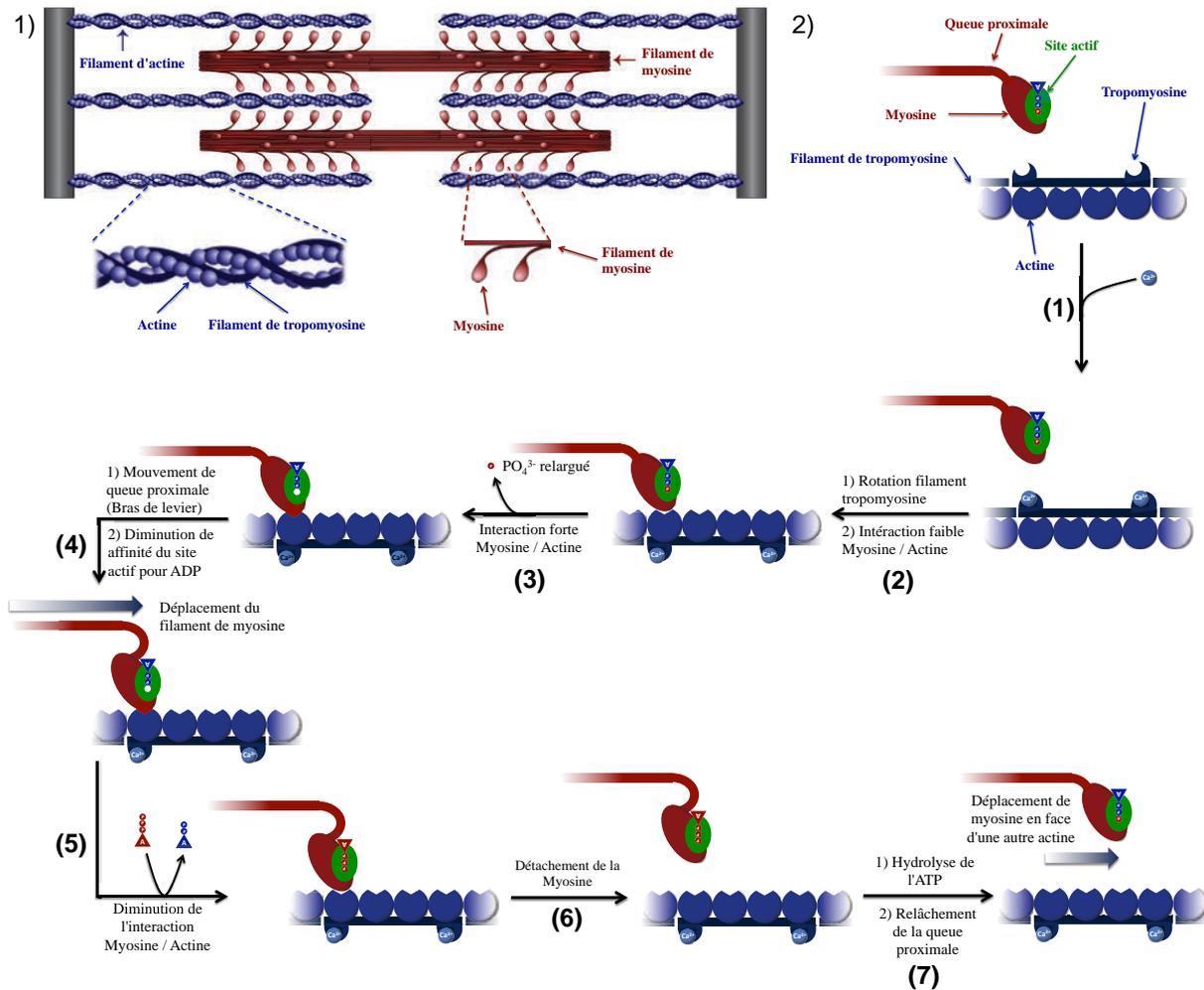
La contraction musculaire est aussi tributaire de ce type de biomachines, en effet une pompe calcium au fonctionnement similaire est impliquée dans le processus de contraction des cellules musculaires.<sup>[7]</sup> On trouve cette  $\text{Ca}^{2+}$  ATPase très présente dans la membrane du réticulum endoplasmique, et plus

particulièrement dans celle du réticulum sarcoplasmique des cellules musculaires. Lorsqu'un influx nerveux arrive au niveau des cellules musculaires, le réticulum sarcoplasmique libère une grande quantité d'ions calcium dans le cytoplasme ; cette forte concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  entraîne la contraction musculaire. Le relâchement de la cellule n'est alors possible que si la teneur en calcium rediminue. La pompe calcium permet alors de reconcentrer le  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réticulum sarcoplasmique à l'encontre du gradient de concentration. Le fonctionnement de cette machine est similaire à celui décrit précédemment pour la pompe sodium potassium.

Au sein de ces deux machines moléculaires, on observe que l'action du stimulus chimique, agissant comme source d'énergie : l'ATP, implique un mouvement interne à la machine. Ce mouvement de la protéine est alors à l'origine du mouvement de substrats (ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), via modification des affinités des sites d'interactions.

### *b) Transport d'organelles : mouvements de translation*

L'utilité des machines moléculaires biologiques dans les muscles ne se limite pas au contrôle réversible de la contraction puisque l'on observe aussi un autre type de biomachines directement responsable du mouvement macroscopique du muscle (Figure 3). En effet la contraction musculaire consiste en un mouvement relatif des deux composantes des sarcomères : les filaments d'actine, et les filaments de myosine. Chaque myosine est un dimère d'enzyme comprenant deux parties identiques agissant indépendamment, et reliées en filaments qu'elle déplace le long des filaments d'actine.<sup>[8]</sup> Cette protéine se compose d'une tête motrice comportant le site actif de l'enzyme, reliée à une queue proximale servant de bras de levier, elle-même liée à la zone de rattachement du dimère de myosine. Le filament d'actine quant à lui est recouvert de tropomyosine. Lorsqu'après un influx nerveux une grande quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  est relarguée, ces ions se lient au site actif de la tropomyosine **(1)**, engendrant par réarrangement conformationnel le mouvement des filaments de tropomyosine. Ce mouvement découvre les sites de reconnaissance de la myosine sur le filament d'actine **(2)**. Le site actif de la myosine est au début du processus occupé par un phosphate et une molécule d'ADP, la tête motrice de la myosine se lie faiblement au site de reconnaissance de l'actine, ce qui induit le relargage de l'ion phosphate, qui accentue l'interaction myosine / actine **(3)**. Suite à cela un réarrangement conformationnel se produit forçant le bras de levier à effectuer un mouvement de rotation. La contrainte engendrée par ce mouvement est à l'origine de la translation du filament d'actine par rapport au filament de myosine **(4)**. Le mouvement du bras de levier diminue dans le même temps l'affinité de l'ADP pour le site actif de la myosine, entraînant son relargage. Une molécule d'ATP (ayant une meilleure affinité dans cette conformation de l'enzyme) peut alors se lier au site actif **(5)**; ceci engendre une diminution de l'interaction entre la myosine et l'actine, à l'origine du détachement de la myosine **(6)**. L'hydrolyse de l'ATP concomitante au détachement, entraîne grâce à l'énergie libérée une modification de la conformation de la protéine repositionnant le bras de levier dans sa position initiale **(7)**. La myosine peut alors recommencer le cycle dont l'itération à l'échelle du sarcomère permet via le mouvement de translation de l'actine par rapport au filament de myosine, la contraction musculaire. Cette machine moléculaire biologique permet dans ce cas l'induction d'un mouvement de translation macroscopique.

Figure 3 : 1) Schéma de sarcomère<sup>[9]</sup> ; 2) Cycle de fonctionnement de la myosine

Au delà des cellules musculaires, le phénomène de translation relative par déplacement d'une enzyme sur un filament, est aussi grandement utilisé pour les transports d'organelles dans le cytoplasme cellulaire.<sup>[10]</sup> Ainsi, lors de la mitose les chromosomes et les organelles sont transportés aux extrémités de la cellule.<sup>[11]</sup> Lors de ce phénomène des microtubules s'auto-assemblent pour permettre à deux enzymes la kinésine<sup>[12]</sup> et la dynéine<sup>[13]</sup> de transporter le long de ces microtubules diverses organelles par un mécanisme similaire à la myosine. Ces enzymes permettent en outre dans les neurones le transport, vers l'extrémité des axones, de protéines synthétisées près du noyau. De façon générale, la kinésine permet le transport du centre des cellules vers l'extrémité, alors que la dynéine permet le mouvement inverse.<sup>[14]</sup> Le mécanisme de fonctionnement de ces protéines, certes similaire à la myosine, tire son originalité du fait que les deux têtes du dimère ne fonctionnent pas indépendamment mais de façon coordonnée.<sup>[15]</sup> En effet les deux sites actifs interagissent successivement avec le microtubule de façon directionnelle, dans un mouvement global qui peut être qualifié de marche moléculaire.<sup>[16]</sup> Ainsi la kinésine et la dynéine semblent marcher à la surface du microtubule (Figure 4). Au début du cycle de marche de la kinésine le site actif contient une molécule d'ADP (**I**), la liaison de la tête motrice au microtubule entraîne le relargage de l'ADP, une molécule d'ATP ayant alors une meilleure affinité pour le site actif, se lie à ce dernier. Cette interaction de l'ATP avec l'enzyme entraîne un réarrangement structural de la protéine propulsant la seconde tête motrice le long de la microtubule à proximité d'un autre site de reconnaissance (**II** → **III**). Cette seconde tête motrice se lie à son tour au microtubule ce qui entraîne le relargage de l'ADP (**III** → **IV**) et la fixation l'ATP par

modification de l'affinité du site actif de l'enzyme. De façon concomitante la première tête motrice hydrolyse l'ATP (**III** → **IV**), relargant un ion phosphate, et entraînant une diminution de l'interaction kinésine / microtubule (**IV** → **I**). La liaison de l'ATP à la seconde tête motrice entraîne à son tour une modification conformationnelle de la kinésine, propulsant cette fois la première tête motrice vers le prochain site d'interaction du microtubule. Ainsi, pas à pas, la kinésine avance tirant avec elle l'organelle d'un bout à l'autre du microtubule.

De façon analogue aux pompes à ions précédemment décrites, ces machines moléculaires impriment un mouvement interne de réarrangement suite à l'action d'un stimulus chimique (ATP); ce mouvement interne étant lui même à l'origine du mouvement de translation du marcheur sur le filament. Ces marcheurs moléculaires sont un exemple de machines moléculaires biologiques à la fois complexes et efficaces permettant d'imprimer un mouvement unidirectionnel grâce au mouvement Brownien biaisé par l'asymétrie du système, et à une source d'énergie chimique : l'ATP.

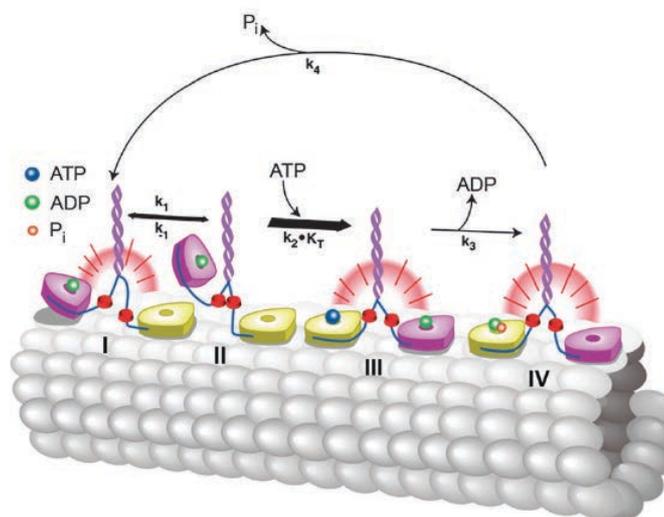


Figure 4 : Représentation des étapes de marche moléculaire de la kinésine<sup>[16]</sup>

### c) Synthèse d'une source d'énergie : l'ATP

L'ensemble des machines moléculaires biologiques décrites fonctionnent grâce à une source d'énergie chimique fournie par la cellule : l'ATP. En effet c'est l'énergie dégagée lors de l'hydrolyse de l'ATP en ADP qui permet à la plupart des biomachines de fonctionner. Cette ATP est synthétisée au sein des mitochondries à partir de l'ADP et d'un phosphate grâce à une autre machine moléculaire assez complexe : l'ATP synthase.<sup>[17]</sup> Cette enzyme se compose principalement d'un rotor inclus dans la membrane de la mitochondrie, et d'un stator en dehors de cette membrane comprenant trois sites actifs de catalyse de formation de l'ATP (Figure 5). La membrane de la mitochondrie sépare deux milieux de concentrations en proton différentes, c'est ce gradient de concentration qui fournit l'énergie nécessaire à la synthèse de l'ATP.<sup>[18]</sup> En effet, les protons traversent la membrane en se liant transitoirement au rotor de l'ATP synthase, entraînant son mouvement de rotation. Cette rotation est à l'origine de réarrangements conformationnels au sein du stator qui permettent successivement l'entrée de l'ADP et d'un phosphate dans le site actif, la formation de l'ATP, puis son relargage. Ce système

est un formidable exemple de moteur moléculaire qui à partir d'une source d'énergie (ici un gradient de concentration) génère un mouvement unidirectionnel de rotation. L'unidirectionnalité du mouvement est induite par l'asymétrie du système.

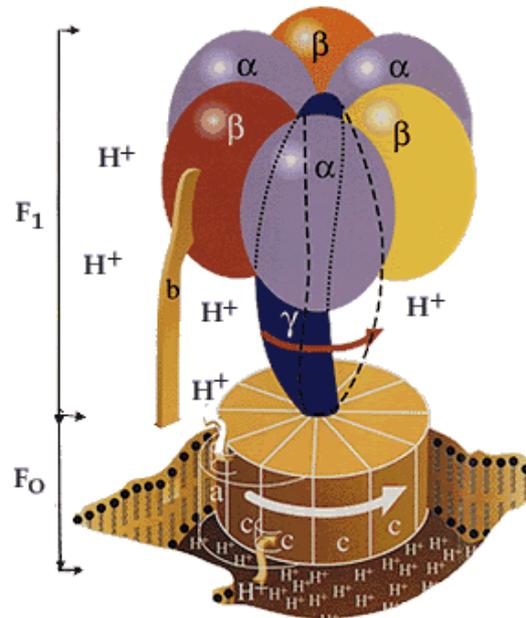


Figure 5 : ATP Synthase<sup>[19]</sup>

#### d) Synthèse de protéines

Ces diverses machines moléculaires sont des protéines synthétisées au sein de la cellule par la transcription de brins d'ARN messager (ARNm). Cette transcription est effectuée par les ribosomes, principalement situés en surface du réticulum endoplasmique. Le ribosome est une machine moléculaire qui s'auto-assemble autour d'un brin d'ARNm, permettant la reconnaissance des ARN de transfert (ARNt) en fonction des séquences de trinuécléotides.<sup>[20]</sup> Le ribosome catalyse la réaction permettant de coupler les acides aminés entre chaque ARNt successif.<sup>[21]</sup> Après chaque couplage le ribosome effectue un mouvement relatif de translation vis à vis du brin d'ARNm. Dans ce cas le mouvement de translation de la machine moléculaire est induit par la réaction chimique entre les acides aminés.

Suite à la transcription, la séquence d'acides aminés se replie en structure secondaire et tertiaire, toutefois certaines erreurs aléatoires, dues aux interactions avec les diverses molécules présentes dans le cytoplasme, peuvent survenir dans le repliement. En effet la structure primaire de la protéine peut conduire à divers minima énergétiques pour des structures secondaires et tertiaires différentes.<sup>[22]</sup> Si la protéine atteint un minimum d'énergie ne correspondant pas à la structure nécessaire à son fonctionnement, son activité risque d'en pâtir. Pour faciliter leur bon repliement certaines protéines nécessitent d'être isolées des interactions possibles dans le cytoplasme. Ce confinement est possible grâce à une machine moléculaire biologique : la chaperonine (Figure 6).<sup>[23]</sup> En effet la chaperonine est une protéine comportant une cavité susceptible de s'ouvrir et de se fermer sous l'action de l'ATP. Même s'il existe encore des zones d'ombre sur le mécanisme de réarrangement structurel impliqué par l'interaction avec l'ATP ainsi que son hydrolyse, il apparaît toutefois clair que cette réaction de l'ATP

est à l'origine de l'ouverture et de la fermeture de la cavité. Ainsi une protéine non repliée peut entrer dans la cavité de la chaperonine, sa fermeture permet le repliement de la protéine. Ce repliement peut être assisté par des interactions avec la cavité hydrophile, mais il peut être aussi simplement facilité par l'absence d'interactions avec le milieu cytoplasmique ainsi que par le confinement spatial déstabilisant les structures tertiaires moins compactes.<sup>[24]</sup>

La chaperonine est un exemple de machines moléculaires qui sous l'action d'un stimulus chimique, amorce un mouvement interne d'ouverture et de fermeture. Toutefois contrairement aux machines biologiques précédentes, le mouvement interne n'implique pas de mouvement de substrat par modification d'affinité de sites d'interactions.

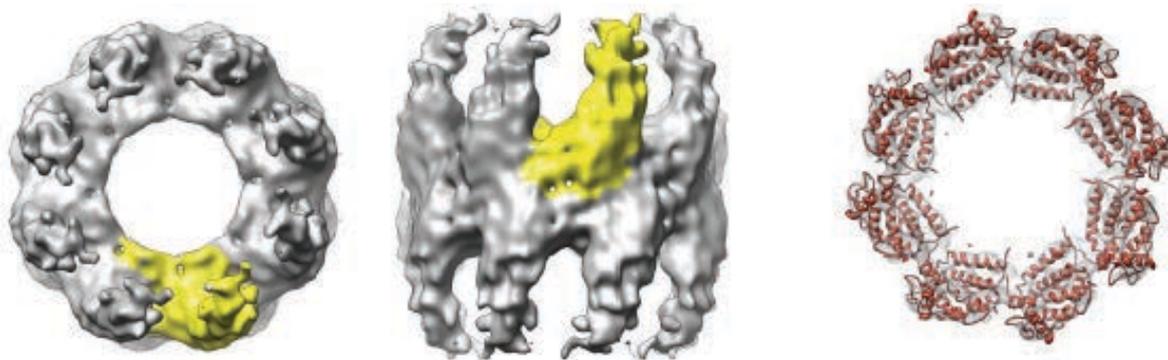


Figure 6 : Structure de la chaperonine<sup>[24]</sup>

L'ensemble de ces machines moléculaires biologiques a largement inspiré les chercheurs qui ont développé des systèmes mimétiques de sorte à tirer profit de l'expérience de la nature. Certains systèmes sont dérivés des machines biologiques dont la structure est directement utilisée comme support. La chaperonine a ainsi été utilisée pour le transport de nanoparticules<sup>[25]</sup> ou modifiée de sorte à photocontrôler son ouverture et sa fermeture.<sup>[26]</sup> Ainsi la fonctionnalisation de la chaperonine par des azobenzène représente un bon moyen de contrôle du mouvement à l'échelle moléculaire.

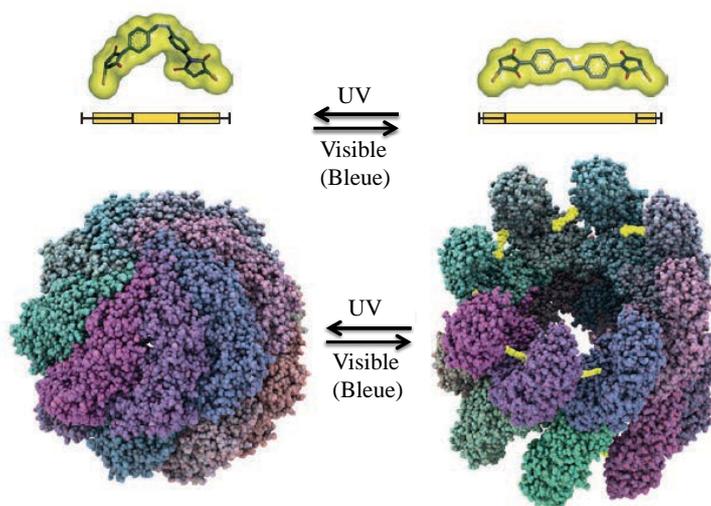


Figure 7 : Chaperonine fonctionnalisée par des azobenzènes<sup>[26b]</sup>

### *e) Bilan et enseignements*

Ces différents exemples nous montrent que les machines moléculaires sont présentes à tous les stades de la vie cellulaire, pour réaliser des tâches diverses : transport d'ions, d'organelles, mouvements macroscopiques (contraction musculaire), synthèse d'ATP ou encore de protéines. Toutes ces tâches très différentes sont réalisées grâce à la diversité de mouvements dont sont capables les machines moléculaires biologiques, tels que des mouvements de translation, rotation, ou repliement.

Outre la diversité des mouvements et des tâches accessibles, l'observation des machines moléculaires biologiques, a permis de se rendre compte que l'action d'un stimulus, permet d'induire un mouvement interne (réarrangement conformationnel), ou d'un substrat grâce à une modification d'affinité de sites d'interactions. Au sein de beaucoup de machines biologiques le mouvement de substrat est d'ailleurs induit par un mouvement interne qui est l'origine de la modification des énergies d'interaction substrat-machine.

Les chercheurs ont pu librement s'inspirer de ces réussites naturelles pour créer des systèmes mimétiques et essayer de comprendre les paramètres dont le contrôle permet la réalisation de machines moléculaires fonctionnelles. Cette compréhension est encore largement incomplète, néanmoins l'observation des machines biologiques a montré la nécessité d'un apport énergétique extérieur au système pour induire un mouvement. En outre les systèmes biologiques sont capables d'utiliser le mouvement Brownien en le biaisant par l'utilisation d'une source d'énergie extérieure et une asymétrie pour obtenir un mouvement unidirectionnel.

Forts de ces enseignements, les chimistes ont conçu des machines moléculaires structurellement plus simples, donc plus facilement synthétisables, tout en appliquant progressivement les conditions précédemment citées. Ainsi les machines moléculaires synthétiques ne sont majoritairement pas basées sur des protéines mais sur des petits squelettes organiques aromatiques ou des structures organométalliques. Ces machines moléculaires synthétiques ont donc une taille bien plus modeste que les machines biologiques et ne comportent pas de structure secondaire ou tertiaire comme les enzymes.

Un des enseignements des machines biologiques est la nécessité d'un stimulus pour initier le mouvement. Dans les cellules, il est majoritairement chimique (hydrolyse de l'ATP, interaction récepteur / ion, ou gradient de concentration), mais les chimistes ont à leur disposition, outre ces stimuli chimiques, d'autres sources d'énergie qu'ils ont mis à profit dans les machines moléculaires synthétiques.

## *2) A L'ORIGINE DU MOUVEMENT : LES STIMULI*

Le mouvement moléculaire se base sur l'accessibilité d'un ou plusieurs autres états stables, de conformation ou de configuration différente, grâce à un apport d'énergie au système chimique. Dans le cas des commutateurs, un seul autre état accessible est nécessaire, alors que les moteurs nécessitent un minimum de deux autres états accessibles pour assurer la directionnalité du mouvement.

Il existe principalement quatre façons d'induire, grâce à un apport d'énergie, un mouvement moléculaire :

- Déstabiliser l'état géométrique initial par rapport à l'état géométrique final
- Stabiliser un état géométrique final par rapport à l'état géométrique initial
- Fournir l'énergie nécessaire pour atteindre un minimum local
- Fournir l'énergie nécessaire à l'abaissement d'une barrière d'activation

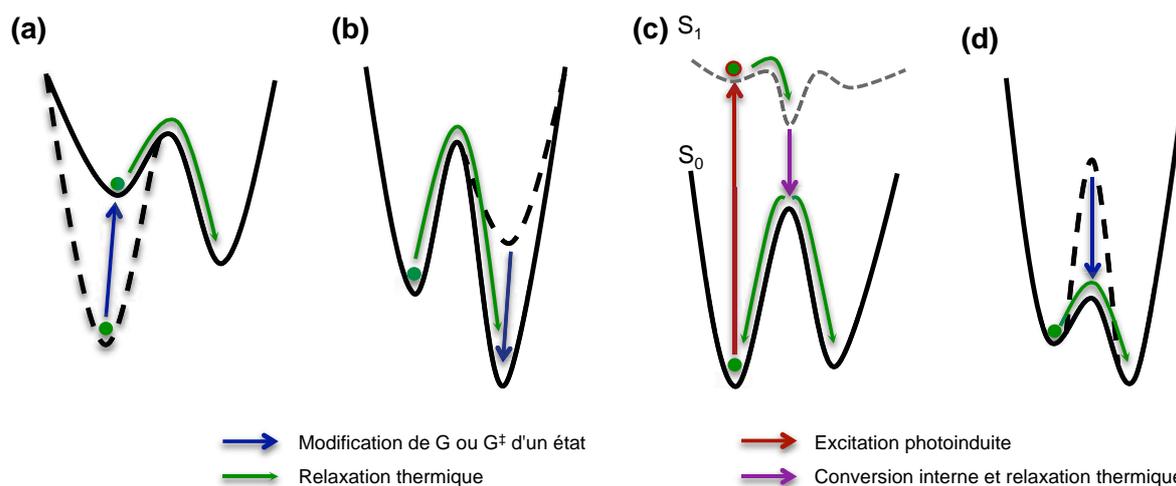


Figure 8 : Mécanismes d'induction de mouvement par apport d'énergie

Dans les deux premiers cas (**a** et **b**) il s'agit de modifier la thermodynamique du système, alors que dans les deux derniers cas (**c** et **d**) on s'intéresse à des considérations cinétiques. On peut alors définir deux catégories de stimuli : les stimuli thermodynamiques, qui induisent une modification d'enthalpie libre d'états géométriques, ce qui est la cause principale du mouvement ; et les stimuli cinétiques, qui induisent une modification des constantes de vitesse correspondant au passage entre deux états géométriques.

### a) Stimuli thermodynamiques

Induire thermodynamiquement le mouvement entre deux molécules ou partie d'une même architecture consiste à modifier l'énergie d'interaction entre les deux sites, potentiellement au profit ou à défaut d'une autre interaction. En cela le mouvement thermodynamiquement induit se base sur le concept d'interaction privilégiée. Ainsi on décrit ce type de mouvement comme celui d'un substrat entre des sites de reconnaissance pouvant être appelés stations. Pour faire migrer le substrat « S » d'une station « A » à une station « B » il suffit donc d'amoindrir, par apport d'énergie, l'interaction A-S (cas **(a)**), ou de renforcer l'interaction B-S (cas **(b)**). L'action d'un stimulus sur une station permet la modification de l'affinité d'un substrat pour celle-ci (1), par effet électronique, ou stérique (modification de la géométrie de la station). Dans ce second cas, un premier mouvement interne à la station est induit ; ce mouvement en lui-même suffit à la qualification de machine moléculaire comme observé pour les chaperonines. Une fois les affinités des stations modifiées, le substrat peut amorcer

un mouvement vers un autre site de reconnaissance de sorte à stabiliser le système en maximisant les énergies d'interaction, ou de façon plus générale en minimisant l'enthalpie libre du système (2).

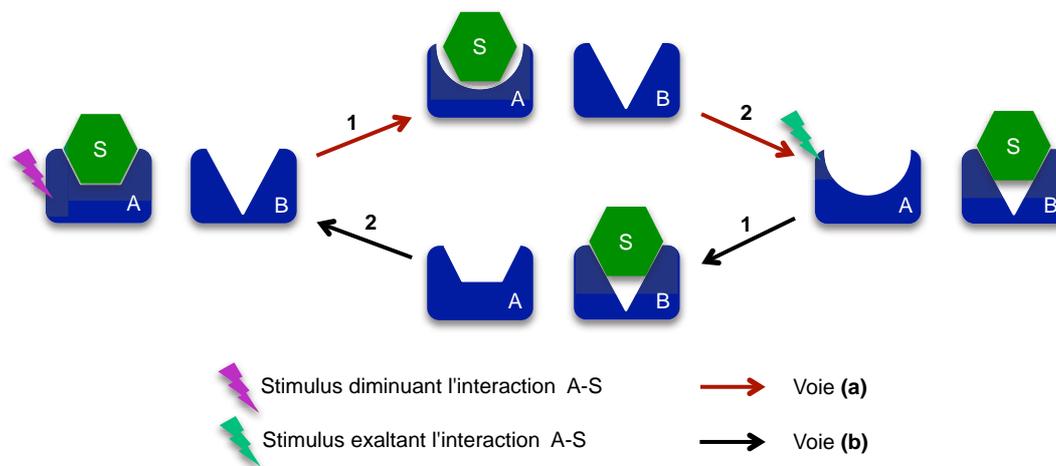
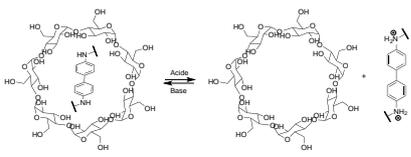
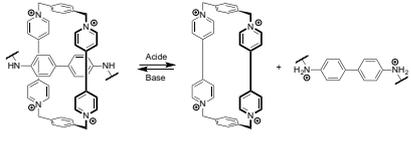
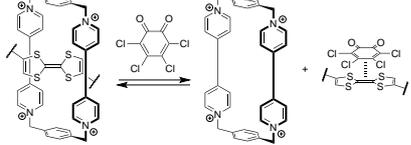
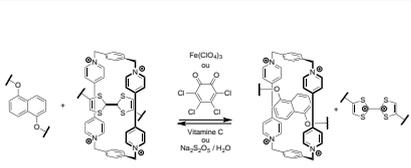
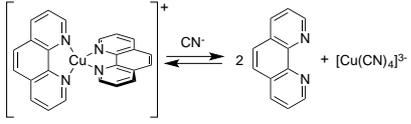
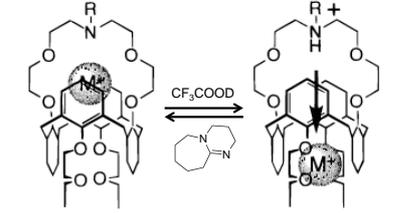
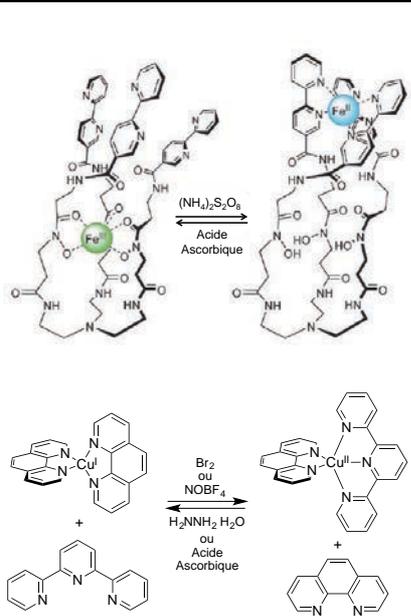


Figure 9 : Mécanismes de mouvement : **1**) au sein d'un récepteur ; **2**) d'un substrat entre deux stations

L'énergie apportée, force motrice du mouvement, peut être de diverse nature : chimique (ajout d'un agent acide, base, oxydant, réducteur, métal, aromatique...), électrochimique ou photochimique. Dans le cas des stimuli chimiques, la nature de l'agent à utiliser dépend de la nature de l'interaction à briser ou exalter ; ces stimuli sont résumés de façon non exhaustive dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Stimuli chimiques utilisables en fonction des interactions substrat / station

Type d'interaction	Fonction chimique	Stimulus chimique	Mécanisme d'action	Réf
Liaison H		Solvant	Solvant compétitif solvate les donneurs et accepteurs de liaison H (interaction Keesom et liaisons H solvant / substrat)	[27]
		Acido / Basique	Déprotonation d'un phénol crée un accepteur de liaison H	[28]
Ion / Dipôle		Acide / Base	Déprotonation d'ammonium non quaternaire implique la disparition de la charge, et l'affaiblissement des liaisons H	[30]
		Couronne / Cryptant	L'ajout d'un éther couronne permet la séquestration de l'ion	[31]

<p>Van der Waals : London et Effet hydrophobe</p>		<p>Acide / Base</p>	<p>Protonation du site de reconnaissance entraîne l'apparition de charges nécessitant solvataion et défavorisant l'effet hydrophobe</p>	<p>[29]</p>
<p>Ion / Ion et <math>\pi - \pi</math></p>		<p>Acide / Base</p>	<p>La protonation d'un site de reconnaissance en interaction avec un substrat chargé positivement entraîne une interaction électrostatique déstabilisante</p>	<p>[32]</p>
<p>Interaction <math>\pi - \pi</math></p>		<p>Aromatique compétitif</p>	<p>Un cycle aromatique électrodéficient compétitif interagit avec le site de reconnaissance électrodonneur</p>	<p>[33]</p>
<p>Interaction <math>\pi - \pi</math></p>		<p>Oxydant / Réducteur</p>	<p>L'ajout d'un oxydant approprié sur un cycle riche en électron entraîne sa réduction et la diminution de l'énergie de stabilisation de l'interaction <math>\pi - \pi</math></p>	<p>[34]</p>
<p>Interaction <math>\pi - \pi</math></p>		<p>Ligand compétitif</p>	<p>L'ajout d'un ligand compétitif permet la séquestration du métal</p>	<p>[35]</p>
<p>Interaction <math>\pi - \pi</math></p>		<p>Acide / Base</p>	<p>L'ajout d'un acide à un site d'un ligand ditopique entraîne le déplacement de l'équilibre dynamique</p>	<p>[35b, 36]</p>
<p>Métal / Ligand</p>		<p>Oxydant / Réducteur</p>	<p>L'affinité d'un métal pour un site du ligand dépend de son degré d'oxydation, le Fe<sup>III</sup> plus « dur » (théorie HSAB) coordine préférentiellement les ligands oxygénés, le Fe<sup>II</sup> plus « mou » a une meilleure affinité pour les ligands azotés. La coordinance d'un métal peut aussi dépendre de son degré d'oxydation : le Cu<sup>II</sup> est plus stable pentacoordiné, le Cu<sup>I</sup> est plus stable tétracoordiné ; une réaction redox induit le mouvement via substitution d'un ligand tridente par un ligand bidente.</p>	<p>[37]</p>

	<p>Milieu acide aqueux ou anhydre</p>	<p>L'hydrolyse d'une imine permet la libération d'une partie mobile d'une architecture ; un milieu acide anhydre permet la reformation de cette liaison [38]</p>
<p>Liaisons Covalentes réversibles</p>	<p>Base</p>	<p>Sous conditions basiques, les ponts disulfure sont clivables et permettent la libération d'une partie mobile [39]</p>
	<p>Ajout de substrat : dièneophile</p>	<p>L'ajout d'un dièneophile sur un site de reconnaissance de type diène permet une réaction de Diels Alder entraînant une forte gêne stérique au niveau de ce site [40]</p>

L'inconvénient principal de ce type de stimuli chimiques réside en la nécessité d'ajouter un agent chimique pour induire chaque mouvement ; en outre effectuer plusieurs cycles de mouvement entraîne l'accumulation des produits secondaires, au voisinage du système, ce qui peut être à l'origine d'interactions parasites.

Le stimulus électrochimique permet de palier à cette limitation via la réalisation de réactions d'oxydoréduction à l'interface d'une électrode de travail, sans apport d'oxydants ou de réducteurs chimiques. L'utilisation d'un stimulus électrochimique nécessite l'introduction de sites de reconnaissance électroactifs dans l'architecture supramoléculaire. Il est ainsi possible de remplacer les stimuli oxydants / réducteurs précédemment cités par un stimulus électrochimique. Beaucoup de mouvements nécessitant un stimulus rédox ont été décrits uniquement électrochimiquement et non chimiquement. On retrouve principalement parmi les divers systèmes décrits des interactions métal ligand électrocontrôlées,<sup>[37b]</sup> des interactions électrostatiques,<sup>[41]</sup> et des interactions  $\pi$ - $\pi$  donneurs accepteurs souvent commutées par oxydation de tétrathiafulvalène (TTF) (Figure 10),<sup>[42]</sup> de benzidine (4,4'-diaminobiphényl),<sup>[32a]</sup> ou par réduction de viologènes (4,4'-bispirridinium).<sup>[43]</sup>

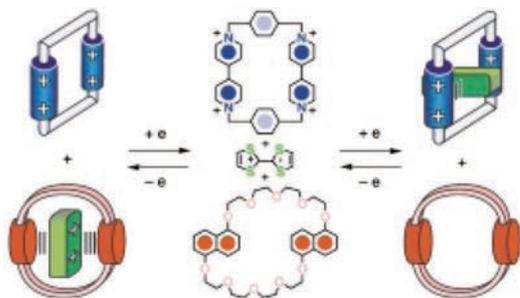


Figure 10 : Exemple de stimulus électro-induit<sup>[42a, 44]</sup>

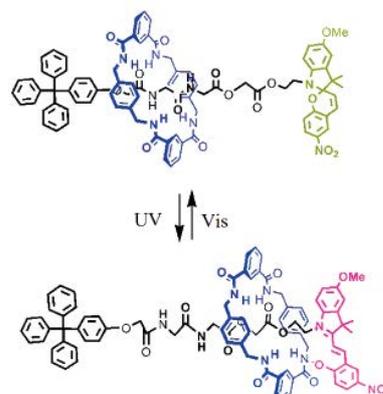


Figure 11 : Exemple de stimulus photo-induit<sup>[45]</sup>

La commutation de l'affinité de sites de reconnaissance par réaction d'oxydoréduction permet d'éviter l'ajout d'un agent chimique, toutefois la commutation reste confinée à l'interface d'une électrode, ce qui ne facilite pas l'adressage et la différenciation des molécules. Cette nouvelle limitation a pu être surmontée par le développement de stimuli photochimiques. Dans ce cas l'énergie apportée par un photon permet au site de reconnaissance d'atteindre son état excité qui réagit par rupture de liaison (Figure 11) et ou réarrangement configurationnel. Ce stimulus n'est envisageable que sur des « stations » dont l'affinité pour un substrat est considérablement modifiée entre réactif et produit de la réaction photochimique.<sup>[45-46]</sup> En outre, la réversibilité du mouvement ne peut être obtenue que dans les rares cas où cette réaction photoinduite est elle même réversible.

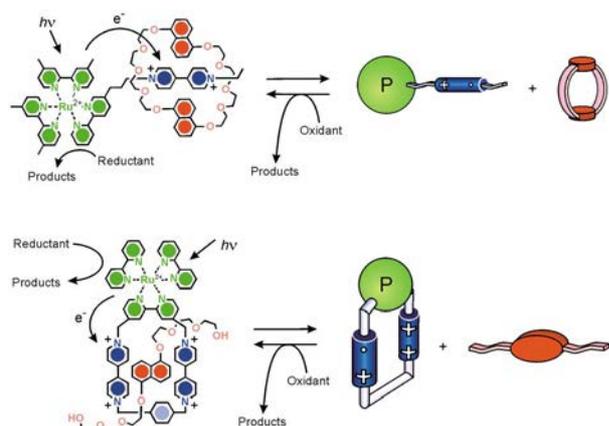


Figure 12 : Stimulus photoélectrochimique<sup>[47]</sup>

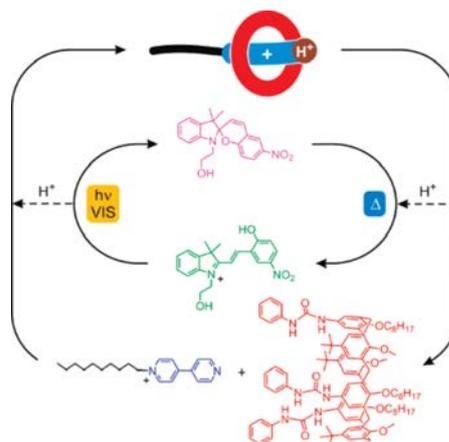


Figure 13 : Stimulus photochimique / chimique<sup>[48]</sup>

A l'interface entre les stimuli électrochimiques et photochimiques, on trouve le stimulus photoélectrochimique qui agit aussi sur la thermodynamique du système. En effet l'excitation d'un photosensibilisateur sous lumière UV-Visible, permet par séparation de charge, un transfert d'électron vers le site de reconnaissance électroactif qui se réduit (Figure 12). Cette réduction photoinduite est à l'origine de la modification de l'affinité du site de reconnaissance pour le substrat.<sup>[47, 49]</sup> De la même façon les stimuli photochimiques et chimiques peuvent être couplés via un mécanisme en cascade ou l'excitation d'une molécule photoactive sous irradiation entraîne le relargage dans le milieu réactionnel d'un stimulus chimique susceptible d'interagir avec le site de reconnaissance de la machine moléculaire (Figure 13).<sup>[48]</sup>

Ces derniers stimuli photochimiques, permettent aux seins des systèmes décrits précédemment, la modification de la stabilité relative de deux états géométriques du système, et agissent ainsi sur la thermodynamique du système. Toutefois la modulation des interactions substrat / station, par une réaction photochimique au sein des sites de reconnaissance, consiste en la modification des constantes de vitesses des réactions d'isomérisation de ces sites. En cela, si l'on considère le système photochimique indépendamment du reste de l'architecture, ce stimulus agit sur la cinétique de l'équilibre d'isomérisation et non sur la thermodynamique.

Ainsi dans les précédents cas, le stimulus photochimique modifie la cinétique du système, ce qui est à l'origine de la modification structurelle de la station (1<sup>er</sup> mouvement : isomérisation) ; cette isomérisation, induit une modification des affinités substrat / station et agit sur la thermodynamique du système, ce qui est à l'origine du mouvement du substrat (2<sup>ème</sup> mouvement). Le stimulus photochimique agit donc, dans le cas du premier mouvement sur la cinétique, et dans le cas du second mouvement sur la thermodynamique.

### b) Stimuli cinétiques

L'ensemble de ces vecteurs de mouvement précédemment introduits voit leurs principes de fonctionnement basés sur la modification de la thermodynamique du système par stabilisation ou déstabilisation relative de l'état géométrique initial ou final. Toutefois comme nous venons de l'observer certains stimuli permettent d'induire le mouvement par modification de paramètres cinétiques selon les deux mécanismes (**c** et **d**) cités précédemment. Dans le cas du mécanisme « d » où le mouvement est initié par abaissement d'une énergie d'activation, les stimuli chimiques peuvent être utilisés pour cliver un groupement encombrant (Figure 14).<sup>[50]</sup> Toutefois l'utilisation d'un stimulus électrochimique ou photochimique est envisageable si le groupement bloquant est clivable électro ou photochimiquement.

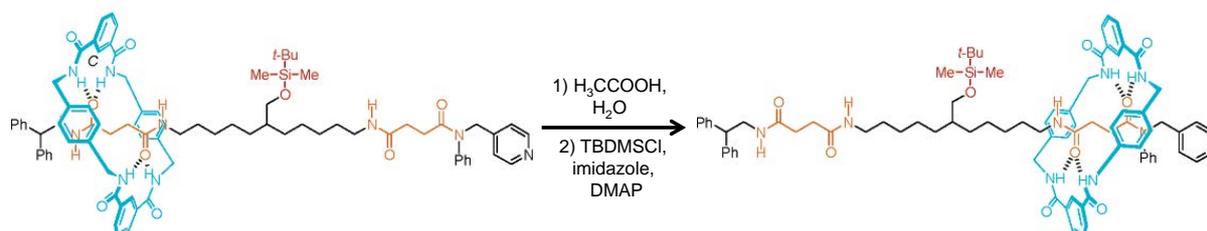


Figure 14 : Stimulus cinétique chimique : clivage de groupement encombrant<sup>[50]</sup>

En ce qui concerne le mécanisme « c » où il s'agit de fournir au système une énergie suffisante pour atteindre un autre minimum local d'énergie malgré une très forte barrière d'activation, les stimuli photochimiques sont fréquemment employés. En effet lorsque l'énergie d'activation est trop élevée pour être franchie thermiquement, le photon permet un grand apport énergétique entraînant le système dans son état excité d'où il peut relaxer thermiquement vers un autre minimum local. C'est notamment le cas des doubles liaisons C=C ou N=N, telles que les stilbène, ou les azobenzène (Figure 16),<sup>[51]</sup> qui possèdent deux configurations *cis* et *trans* stables. Le passage thermique de l'une à l'autre nécessite pour certaines le recours à des températures très élevées, et ne permet pas la formation majoritaire de l'isomère moins stable, car à l'équilibre, la répartition des populations respecterait une statistique de type Maxwell-Boltzmann. Toutefois sous irradiation, il est possible de placer et de maintenir le système dans un état stationnaire hors équilibre (d'après la définition IUPAC de l'équilibre). Ainsi suite à l'absorption d'un photon, la molécule atteint son premier état excité singulet (Figure 15) ; dans cet état, la rotation est libre autour d'une liaison à caractère sigma puisque le recouvrement  $\pi$  est brisé au profit de deux radicaux isolés. La recombinaison de ces radicaux après rotation entraîne la reformation de la double liaison. Sous irradiation continue, le système atteint un état photostationnaire, où la composition globale du système n'évolue plus. La composition de l'état photostationnaire dépend des cinétiques des deux photoisomérisations *cis*  $\rightarrow$  *trans* et *trans*  $\rightarrow$  *cis* qui ont lieu simultanément lorsque les deux isomères absorbent la longueur d'onde d'excitation, par conséquent la conversion n'est généralement pas totale. Ainsi le mouvement autour de ces doubles liaisons peut être induit en agissant sur la cinétique du système ; ce processus cinétique consistant au passage du système par un état excité permettant de franchir une barrière d'énergie peut aussi être mis à profit pour la rupture de liaisons  $\sigma$ , ou sur des complexes de coordination. En effet l'irradiation de

complexes permet via peuplement d'orbitales anti-liantes la décoordination de certains ligands, à l'origine du mouvement de ce ligand.<sup>[52]</sup>

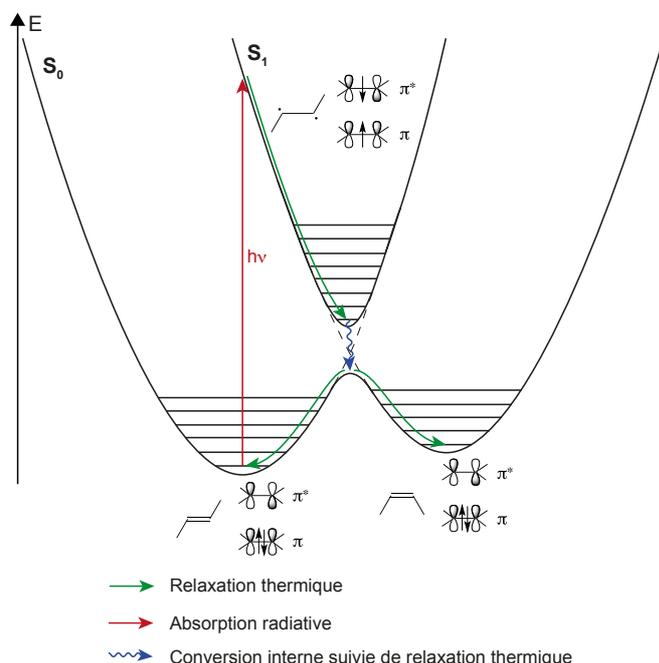


Figure 15 : Mécanisme de photoisomérisation de double liaison

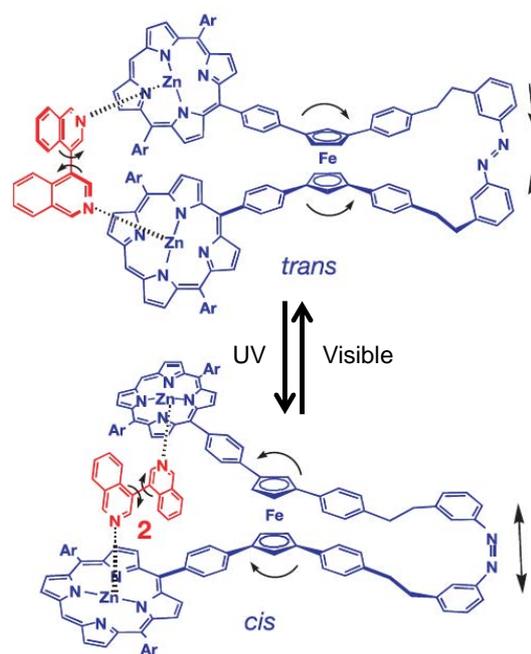


Figure 16 : Stimulus cinétique photochimique : isomérisation de diazobenzène<sup>[51]</sup>

Ces stimuli thermodynamiques ou cinétiques sont souvent utilisés de manière concomitante sur un même système de sorte à obtenir un contrôle multiple du mouvement. C'est notamment le cas lorsqu'une station de reconnaissance comportant une liaison C=C voit son affinité pour un substrat diminuer (processus thermodynamique) suite à l'isomérisation de sa double liaison (processus cinétique) (Figure 17).<sup>[46]</sup>

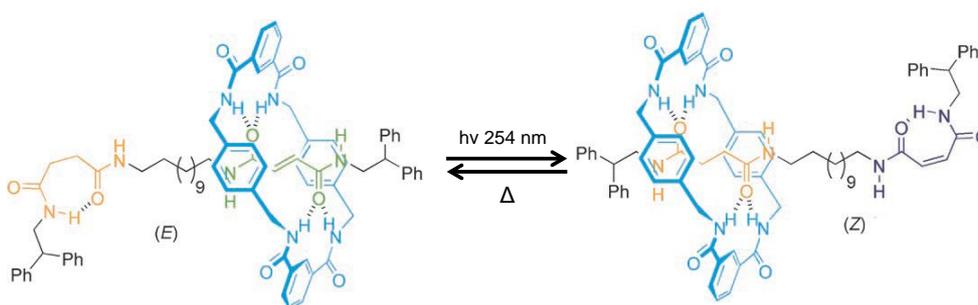


Figure 17 : Isomérisation C=C (stimulus cinétique) entraînant chute d'affinité d'une station (stimulus thermodynamique)<sup>[46]</sup>

Ces différents stimuli couplés au mouvement Brownien permettent de fournir l'énergie nécessaire à l'initiation du mouvement au sein des machines moléculaires. Toutefois dans le cas de l'utilisation du concept de reconnaissance, ce stimulus n'a pas d'impact sur la trajectoire du mouvement. L'architecture utilisée impose la nature du mouvement de rotation ou de translation au sein de la machine moléculaire.

## 3) MOUVEMENTS DE ROTATION

## a) Rotation autour de liaisons simples C-C

La façon la plus intuitive d'accéder à un mouvement de rotation à l'échelle moléculaire est de recourir aux liaisons de type  $sp-sp$ ,  $sp-sp^3$ , ou  $sp^3-sp^3$ , permettant une rotation « libre » à température ambiante. Toutefois la difficulté réside dans le contrôle de ce mouvement à température ambiante malgré le mouvement Brownien. Une première stratégie de contrôle consiste donc à stopper ce mouvement de rotation de façon réversible. Ainsi des freins moléculaires ont été synthétisés de sorte à réversiblement inhiber ou permettre le mouvement du rotor grâce à la coordination d'un métal au niveau du stator.<sup>[53]</sup> Ce système simple ne se heurte à aucune difficulté thermodynamique, toutefois il ne permet pas de produire un travail par directionnalité du mouvement. Le groupe de R. Kelly a réalisé un modèle de roue à cliquet moléculaire censé favoriser, par dissymétrisation du profil d'énergie potentiel, un sens de rotation (Figure 18. 1).<sup>[54]</sup> Le profil calculé d'énergie potentielle du système en fonction de l'angle de rotation est dissymétrique, néanmoins les expériences RMN de transfert de polarisation ont démontré la même vitesse de rotation dans les deux sens. Cette observation n'est pas surprenante puisque la vitesse dépend de la valeur de l'énergie d'activation et non du profil de la courbe d'énergie potentielle. Ainsi il manque à ce système un apport d'énergie extérieur, autre que thermique, pour obtenir un mouvement susceptible de produire un travail en respectant le second principe de la thermodynamique. Une optimisation du système dissymétrique de R. Kelly a été réalisée en ajoutant une source d'énergie chimique (apportée par le phosgène) via la création d'une liaison carbamate clivable entre le stator et le rotor (Figure 18. 2).<sup>[55]</sup>

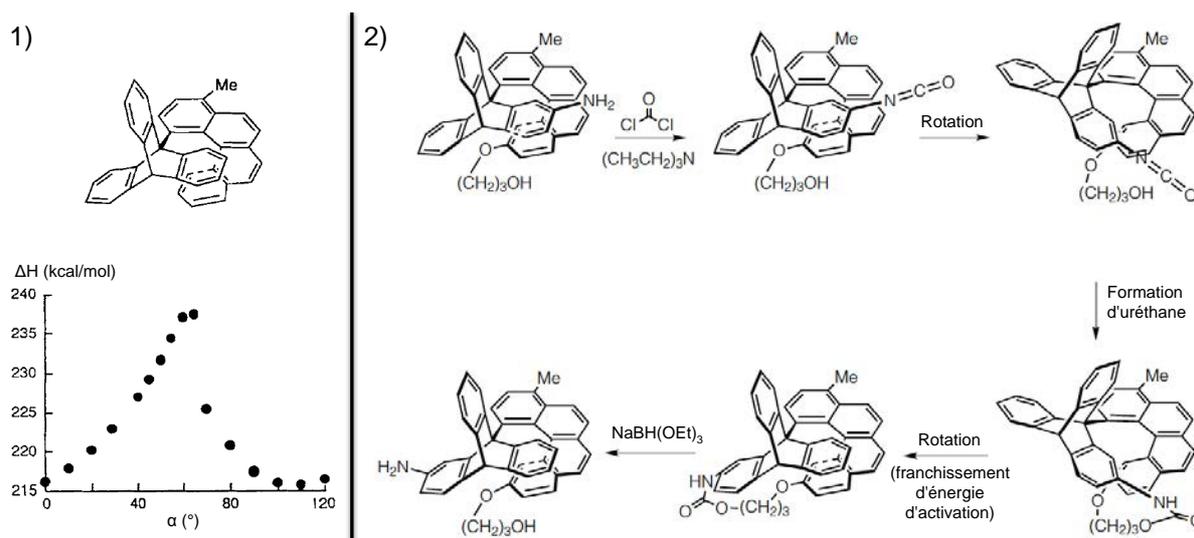


Figure 18 : Moteur rotatif proposé par R. Kelly : 1) Prototype initial au profil d'enthalpie dissymétrique<sup>[54]</sup> ; 2) Prototype optimisé avec apport d'énergie chimique<sup>[55]</sup>

## b) Rotation autour de liaisons doubles

Une limitation du système de R. Kelly reste dans la nature chimique de l'énergie apportée pour induire le mouvement producteur de travail et dans la difficulté d'obtention d'un mouvement de rotation continu. Pour s'en affranchir un moteur moléculaire rotatif basé sur la photo isomérisation de double liaison carbone-carbone a été mis au point au sein de l'équipe de B. Feringa. Ainsi en 1999, B. Feringa a décrit le premier moteur rotatif photo-induit susceptible de produire un travail par mouvement de rotation unidirectionnel.<sup>[56]</sup> Ce moteur tire son asymétrie de la chiralité du système. Lors de l'irradiation de la double liaison C=C, cette asymétrie entraîne, par effet stérique, la déstabilisation de l'un des deux états de transition de rotation correspondant au sens cinétiquement défavorisé. Ainsi, le sens de rotation est contrôlé par la configuration du carbone asymétrique du rotor. Le mécanisme de rotation (Figure 19. 1) consiste successivement en une isomérisation photo induite, une inversion d'hélicité thermiquement activée, une seconde photoisomérisation C=C, puis une dernière inversion d'hélicité thermo induite permettant le retour à la première configuration. Cette dernière étape est cinétiquement déterminante et contrôle la vitesse de rotation, du fait de la forte gêne stérique entre groupements méthyle et les cycles aromatiques, au sein du dernier état de transition. Par conséquent la rotation du rotor n'est observable qu'à partir de 60°C. De sorte à obtenir un moteur fonctionnant à température ambiante avec une grande fréquence de rotation, une seconde génération de moteurs a été réalisée en diminuant la gêne stérique rotor / stator, entraînant une stabilisation de l'état de transition de la dernière étape ; d'autre part une forte gêne stérique peut entraîner une augmentation de la vitesse de rotation par déstabilisation du dernier intermédiaire avant inversion d'hélicité (Figure 19. 2).<sup>[57]</sup> En outre ces nouveaux moteurs permettent, par différenciation de la nature du rotor et du stator d'envisager le dépôt sur surface<sup>[58]</sup> ou le greffage du moteur sur une machine moléculaire plus complexe.<sup>[59]</sup>

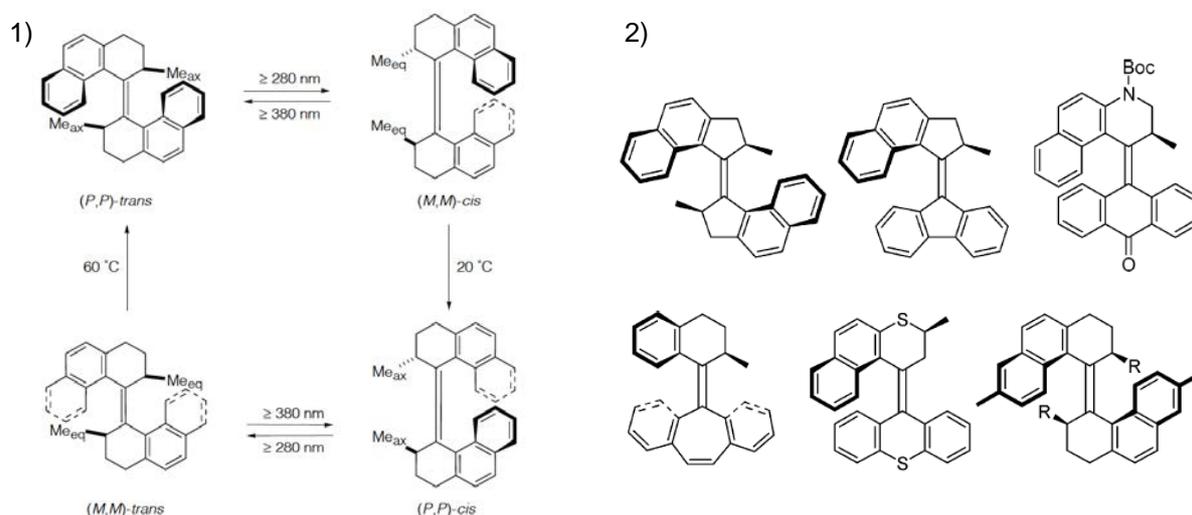


Figure 19 : Moteurs de B. Feringa : 1) Cycle de fonctionnement du premier moteur<sup>[56]</sup> ; 2) Structures optimisées<sup>[57a]</sup>

La liaison carbone-carbone simple ou double s'est donc avérée être un bon support de rotation moléculaire. Très récemment le groupe de J. M. Lehn a décrit un système de moteur moléculaire similaire basé sur l'isomérisation de la liaison C=N.<sup>[60]</sup> Ce moteur s'avère néanmoins moins efficace que le moteur de B. Feringa puisque l'isomérisation d'imine est accessible thermiquement, et entre en compétition avec le processus photochimique.

### c) Rotation autour des liaisons de coordination Ligand-Métal

La liaison carbone métal a aussi été mise à profit pour induire un mouvement de rotation. Ainsi le groupe de J.-P. Launay et G. Rapenne a décrit un moteur moléculaire dont la rotation s'effectue autour de l'axe Cp-Ruthénium (Figure 20).<sup>[61]</sup> Ce moteur est constitué d'un stator fonctionnalisé par des fonctions thiol permettant le dépôt sur une surface d'or, et d'un rotor fonctionnalisé par des groupements ferrocène susceptibles d'être oxydés et d'induire la rotation sous l'action d'un stimulus électronique. Suite au dépôt du moteur sur surface, l'excitation du rotor par un courant électrique via la pointe du STM permet d'induire sa rotation en fournissant l'énergie nécessaire au respect du second principe de la thermodynamique. Suite à l'excitation du rotor par la pointe STM au niveau du bras tronqué, celui-ci tourne dans le sens horaire lors de sa relaxation, alors qu'il tourne dans le sens trigonométrique suite à l'excitation d'une unité ferrocène. Cela est expliqué par l'apport extérieur d'énergie, associé à la dissymétrie du profil d'énergie potentielle qui est inversée entre l'état fondamental et l'état excité correspondant à l'excitation au niveau du bras tronqué. Ce moteur moléculaire permet donc d'obtenir un contrôle du sens de rotation, et de potentiellement produire un travail grâce à un stimulus électrique.

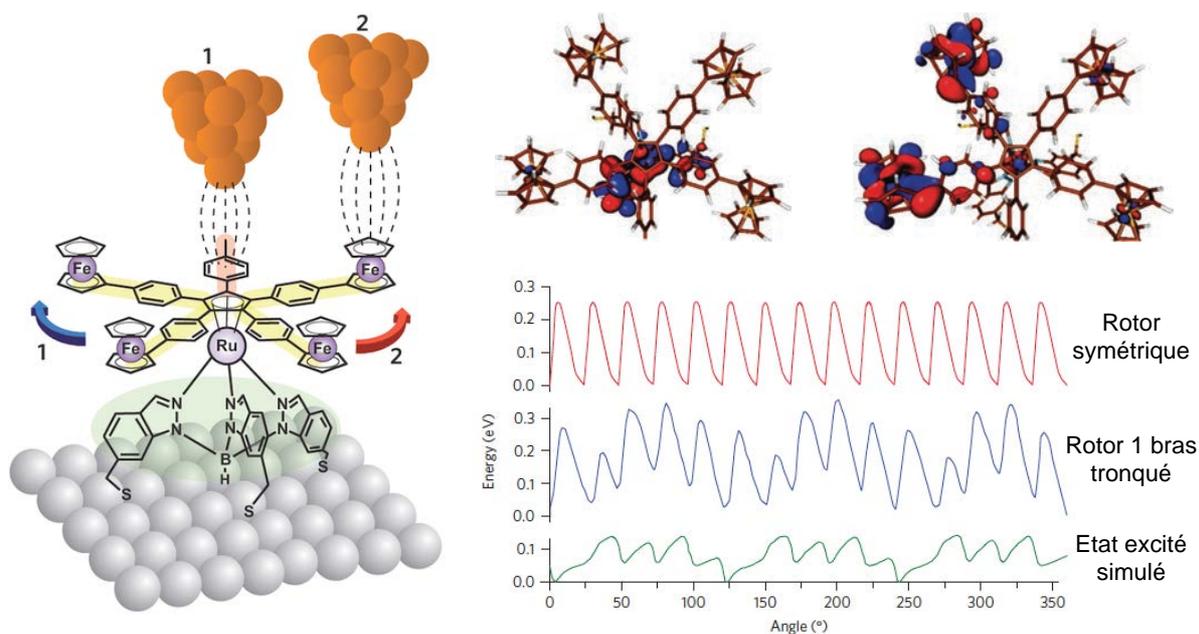


Figure 20 : Moteur unidirectionnel de G. Rapenne et profil d'énergie potentielle de rotation<sup>[61-62]</sup>

Au delà de ces exemples de moteurs moléculaires, la rotation autour de liaisons chimiques a aussi été fréquemment utilisée dans divers designs de commutateurs moléculaires et notamment la synthèse de tourniquets moléculaires.<sup>[63]</sup> Ces tourniquets diffèrent du moteur par le fait que le mouvement n'est pas contrôlé. Toutefois pour pouvoir réellement parler de commutateur moléculaire, l'introduction de sites de reconnaissance, ou d'interaction entre rotor et stator est nécessaire. Le groupe de M. W. Hosseini a développé dans cette optique une série de tourniquets moléculaires dont le mouvement de rotation est arrêté par la coordination d'un métal de façon pontante entre le rotor et le stator. Les rotors développés sont basés soit sur un complexe de platine (Figure 21) permettant d'avoir deux ligands monodentes sur le rotor,<sup>[64]</sup> soit sur une porphyrine d'étain laissant l'éventuelle possibilité d'obtenir quatre sites de

reconnaissance différent par dissymétrisation de la porphyrine.<sup>[65]</sup> Ainsi, la rotation autour de la liaison métal ligand a notablement été utilisée pour permettre alternativement à deux sites de reconnaissance identiques d'interagir avec le stator à travers la coordination d'un métal.

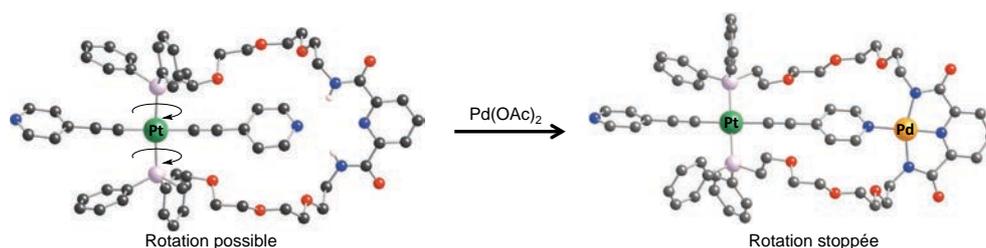


Figure 21 : Tourniquet moléculaire commutable<sup>[64]</sup>

Parmi toutes les liaisons métal ligand utilisées comme support de rotation, les complexes sandwich se distinguent par leurs conformères accessibles : ainsi, le ferrocène comme le ruthénocène ont cinq conformères équivalents dont la dégénérescence peut être levée par fonctionnalisation des ligands cyclopentadiényle (Cp). Précédemment le ruthénocène a été décrit comme support de rotation de moteur ou de tourniquets moléculaires, le ferrocène a quant à lui été utilisé pour la synthèse d'un roulement à bille moléculaire (Figure 22). En effet C. Bücher a décrit un mouvement de rotation autour du ferrocène par stimulus électrochimique.<sup>[43a]</sup> La réduction des groupements viologène liés aux ligands Cp entraîne la formation d'un dimère par interaction  $\pi$  via appariement des radicaux formés dans une nouvelle orbitale moléculaire délocalisée sur les deux viologènes. Cette interaction est la force motrice de la rotation.

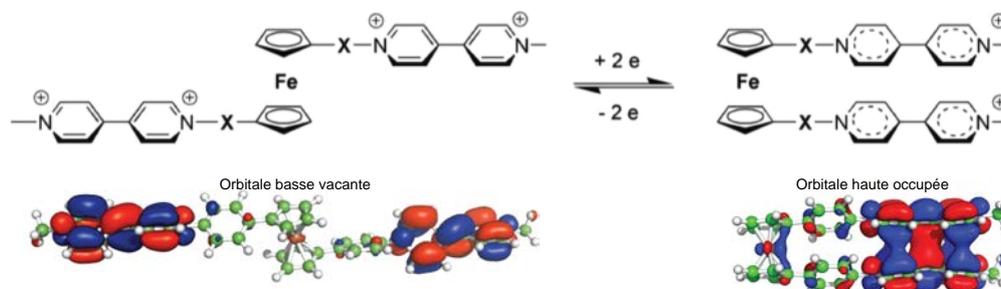


Figure 22 : Roulement à billes moléculaire<sup>[43a]</sup>

C. Bücher a utilisé le même stimulus électrochimique pour réaliser une pince moléculaire commutable.<sup>[43b]</sup> Les pinces moléculaires commutables<sup>[66]</sup> ont été grandement étudiées par J. M. Lehn qui a utilisé la rotation autour de liaisons C-C au sein de ligands comme support de rotation.<sup>[67]</sup> Les pinces moléculaires décrites sont constituées d'une partie commutable (où le mouvement de rotation a lieu), reliée à deux parties de reconnaissance, généralement des molécules aromatiques susceptibles d'intercaler un substrat dans la configuration fermée. La coordination de métal ainsi que la liaison d'un proton<sup>[35b, 68]</sup> ont couramment été utilisées comme stimuli à l'origine de la rotation au sein de la partie commutable centrale. Ces pinces seront décrites plus en détail dans la partie III de ce chapitre.

### d) Rotations au sein d'architectures topologiquement complexes

La rotation autour de liaisons simple, double, ou métal ligand, suite à divers stimuli a fréquemment été mise en œuvre pour faire fonctionner des machines moléculaires rotatives. En outre une nouvelle classe d'architectures supramoléculaires a permis de diversifier les supports de mouvement. En effet au delà des molécules liées par liaison covalente, les liaisons mécaniques ouvrent le champ d'une grande diversité de systèmes. Ainsi l'utilisation de structures topologiquement complexes<sup>[69]</sup> a permis l'émergence d'une multitude de machines moléculaires.

Ces architectures sont définies comme des structures dont la représentation en deux dimensions, sans respect des angles de valence ou des distances de liaisons, est impossible sans observer de croisement de liaisons.<sup>[70]</sup> La séparation des différentes molécules constituant l'architecture n'est alors possible que par rupture de liaison covalente. En conséquence de cette définition, trois types principaux d'architectures existent : les rotaxanes définis comme un anneau enfilé sur un axe, les caténanes définis comme des anneaux imbriqués, et les nœuds moléculaires.<sup>[71]</sup> Il existe aussi moult dérivés de ces structures de base comme les Anneaux de Borromée,<sup>[72]</sup> les colliers de perles (Daisy chain),<sup>[73]</sup> les Suitanes,<sup>[74]</sup> les olympiadanes,<sup>[75]</sup> ou les ascenseurs...<sup>[30d, 76]</sup>

Les caténanes semblent être un excellent support de mouvement de rotation d'un anneau autour de l'autre anneau. Deux modes de rotation sont possibles : la rotation de l'anneau sur lui même, et le déplacement de l'anneau autour de l'autre. En réalité, ces deux modes sont strictement identiques si le caténane ne comporte que deux macrocycles, seul le référentiel change. Toutefois dans le cas des [3]-caténanes, où deux cycles sont enfilés sur le même anneau, la rotation de ce dernier n'est pas équivalente aux déplacements des deux autres cycles, car ils peuvent se mouvoir indépendamment.

En 1985, J. P. Sauvage a décrit l'un des premiers mouvements de rotation au sein d'un caténane de deux anneaux identiques formés d'une chaîne éthylène glycol liée à un ligand phénanthroline (Figure 23. 1).<sup>[35a]</sup> Les interactions de Keesom entre chaînes glycoliques entraînent leur auto-reconnaissance et association. Lors de l'ajout d'un ion  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , les anneaux effectuent une rotation de sorte à permettre la coordination du métal en géométrie tétraédrique. La réversibilité du processus est assurée par ajout de cyanure comme ligand compétitif susceptible de coordonner et séquestrer le cuivre. Ce système de machine moléculaire fonctionne grâce à des stimuli chimiques, il a été toutefois perfectionné pour permettre la rotation grâce à un stimulus électrochimique ou photochimique.<sup>[37b]</sup>

L'un des deux anneaux peut être modifié de sorte à remplacer la chaîne glycolique par un ligand terpyridine (Figure 23. 2). Le cuivre au degré d'oxydation I étant plus stable en géométrie tétraédrique, il est coordonné aux deux ligands phénanthroline. Le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est quant à lui plus stable pentacoordiné. Par conséquent l'oxydation du  $\text{Cu}^{\text{I}}$  en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  entraîne la rotation de l'anneau de sorte à coordonner le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  nouvellement formé à la terpyridine. J. P. Sauvage a montré que ce processus était accessible par absorption de photon, puisque le  $\text{Cu}^{\text{I}}$  peut être photo-oxydé en présence d'un accepteur sacrificiel.

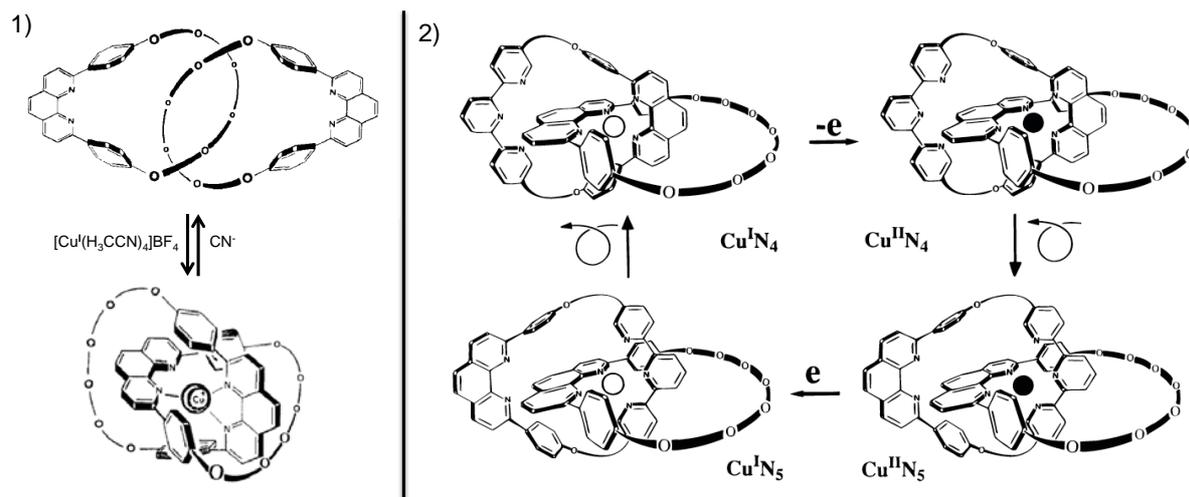


Figure 23 : Caténanes rotatifs : 1) Premier exemple stimulus chimique<sup>[35a]</sup> ; 2) Stimulus électrochimique<sup>[37b]</sup>

En outre un caténaire à base de ruthénium reconnaissant comme station deux ligands phénanthroline (sur un cycle) et une bipyridine (sur l'autre cycle) permet aussi d'induire photochimiquement le mouvement.<sup>[52]</sup> L'irradiation du complexe de Ru est à l'origine de la décoordination du ligand bipyridine entraînant la rotation de l'anneau (Figure 24).

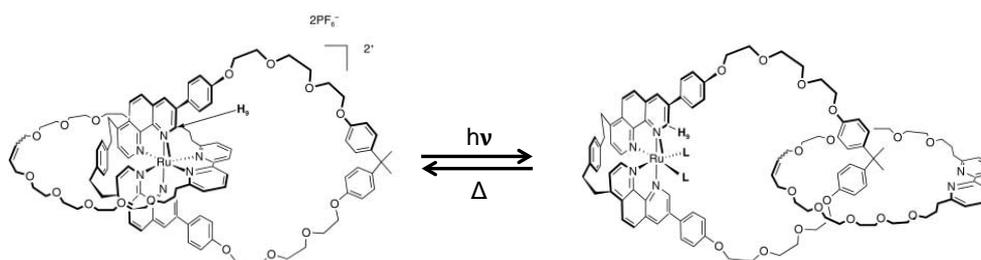


Figure 24 Caténaire rotatif photoinduit<sup>[52]</sup>

Le groupe de F. Stoddart a montré que la rotation électrocontrôlée était accessible sans utilisation de métaux mais par oxydation d'une station organique sur un anneau (Figure 25). L'oxydation du tétrathiafulvalène décroît l'affinité du second cycle pour la station et induit le mouvement vers la station naphthalène.<sup>[33, 77]</sup>

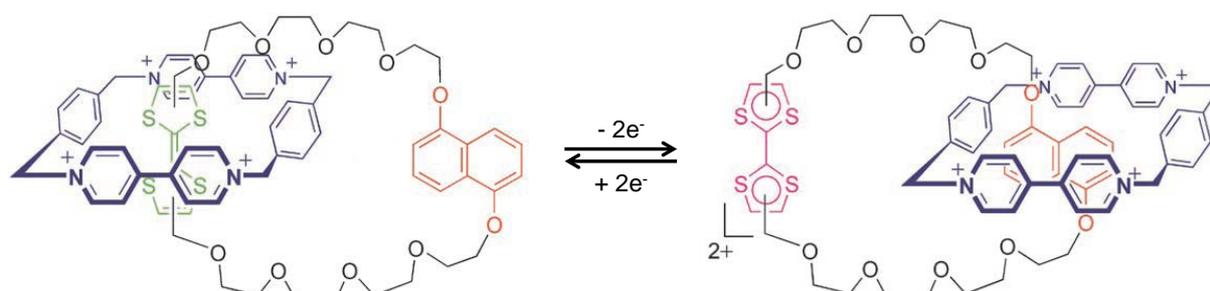


Figure 25 : Caténaire rotatif sous stimulus électrochimique<sup>[77]</sup>

Dans tous ces commutateurs rotatifs à base de caténanes la directionnalité du mouvement n'est pas contrôlée. En 2003, le groupe de D. Leigh a réalisé un caténaire comportant un anneau susceptible de développer des interactions et de se déplacer sur trois stations d'un macrocycle (Figure 26).<sup>[78]</sup> Le

design des stations est prévu de telle sorte que l'affinité de l'anneau pour celles-ci soit décroissante et photo modifiable. Ainsi sous irradiation à 350 nm, la première station **A** (sur laquelle est l'anneau) s'isomérise ( $E \rightarrow Z$ ), entraînant la diminution du nombre de liaisons hydrogène engagées avec l'anneau. L'anneau se déplace vers la seconde station **B**, isomérisable sous irradiation à 254 nm. L'anneau se déplace ainsi vers la dernière station **C**, le chauffage à 100°C permet de réisomériser les deux précédents sites de reconnaissance, induisant le mouvement vers la première station. Toutefois malgré le caractère successif des évolutions, la directionnalité du mouvement n'est pas contrôlée car à chaque étape deux chemins peuvent être suivis. D. Leigh a résolu ce problème en réalisant un moteur moléculaire caténaire comportant un cycle évoluant entre deux stations séparées par des barrières individuellement clivables.<sup>[79]</sup> Il mêle alors stimuli photochimique et chimique, agissant respectivement sur la thermodynamique et la cinétique du système.

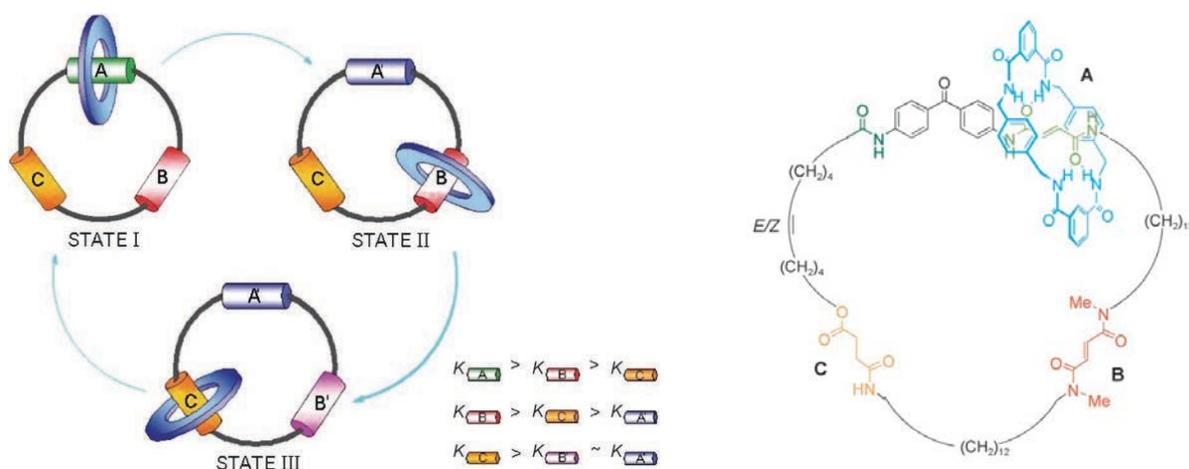


Figure 26 : Caténaire photo et thermo contrôlable<sup>[78]</sup>

Une autre architecture topologiquement complexe permet d'observer un mouvement de rotation : les rotaxanes. J. P. Sauvage a ainsi utilisé le système de commutation électrochimique  $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{I}}$  sur un rotaxane de sorte à initier le mouvement de rotation du cycle autour de l'axe (Figure 27).<sup>[80]</sup>

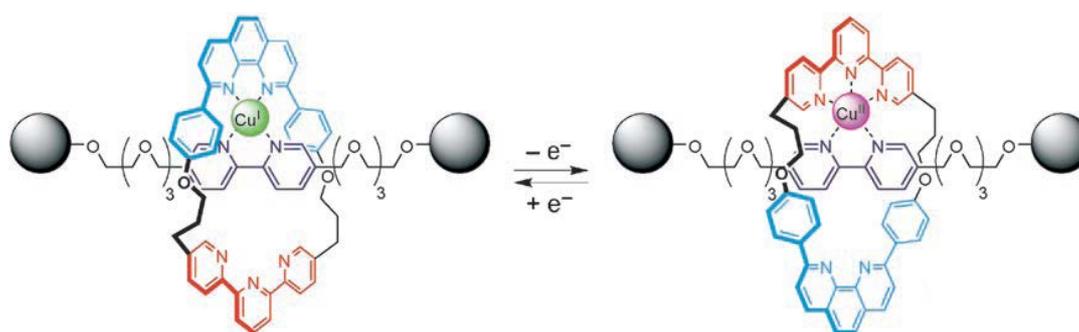


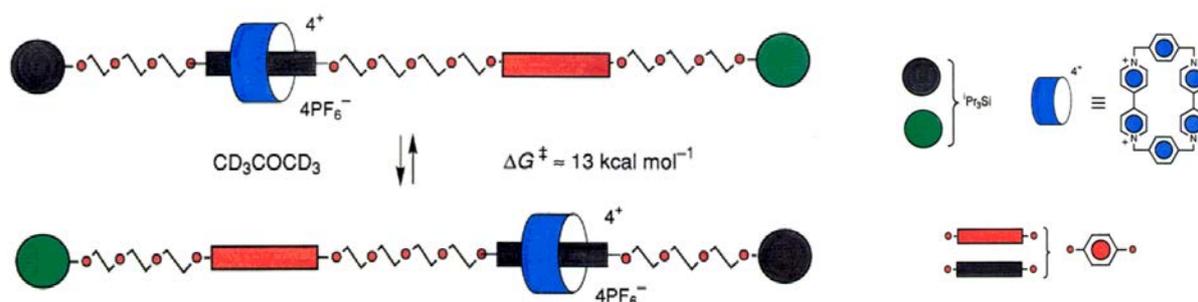
Figure 27 : Mouvement rotatif électro induit autour d'une structure rotaxane<sup>[80]</sup>

Au delà du contrôle du mouvement de rotation, les rotaxanes ont notablement été utilisés pour accéder à des mouvements de translation.

## 4) MOUVEMENTS DE TRANSLATION

## a) Translations au sein de rotaxanes

Les rotaxanes précédemment introduits ont été largement utilisés pour le développement de machines moléculaires impliquant un mouvement de translation de l'anneau le long d'un l'axe. Le mouvement de translation est la triple conséquence de l'agitation thermique, du stimulus (source de l'énergie nécessaire au déplacement), et de l'axe qui restreint le mouvement à une dimension. Dans la plupart des cas, le mouvement de translation de l'anneau se fait tel un train entre les différentes stations présentes sur l'axe. Le premier système de machines moléculaires de type rotaxane basé sur le mouvement d'un macrocycle entre deux stations fut décrit par l'équipe de F. Stoddart, montrant le mouvement d'un cycle composé de bipyridinium électro-déficient, entre deux sites de reconnaissance riches en électron, développant des interactions axe / anneau de type  $\pi$ , associées à un transfert de charge (Figure 28).<sup>[81]</sup> Toutefois, dans ce cas le mouvement n'est pas contrôlé.

Figure 28 : Première machine moléculaire de type rotaxane<sup>[81]</sup>

Le contrôle de la translation ne peut venir que par l'action d'un stimulus modifiant l'affinité pour une des stations de l'axe. Une multitude de rotaxanes ont ainsi été développés, avec l'ensemble des stimuli précédemment introduits : chimique (acido-basique, coordination métal-ligand, substrat compétitif, effet de solvant), photochimique, ou électrochimique. F. Stoddart a ainsi modifié le design de ses stations pour induire un contrôle acido-basique ou électrochimique.<sup>[32a]</sup>

Afin d'observer le mouvement de translation d'un cycle sur un axe, de nombreux types d'interactions axe / macrocycle ont été exploitées. J. P. Sauvage a notamment appliqué la coordination du cuivre à différents degrés d'oxydation dont le principe a été précédemment démontré, en positionnant cette fois-ci les stations phénantroline et terpyridine sur l'axe et non sur le macrocycle (Figure 29).<sup>[82]</sup> Les systèmes développés par D. Leigh sont quant à eux particulièrement adaptés pour utiliser les liaisons hydrogène comme interaction entre les deux composantes du rotaxane,<sup>[46]</sup> de la même façon que pour les caténanes. Ce type d'interaction présente l'avantage de permettre d'induire le mouvement par divers stimuli : solvant, acide / base, isomérisation de double liaisons...

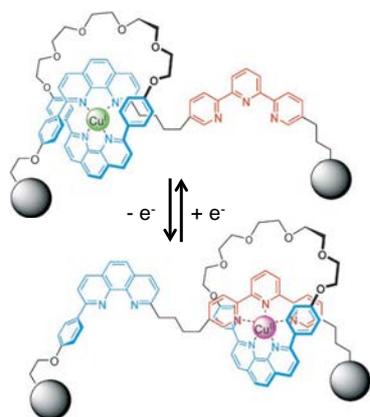


Figure 29 : Translation électrocontrôlée d'un macrocycle au sein d'un rotaxane : interactions métal / ligand<sup>[82]</sup>

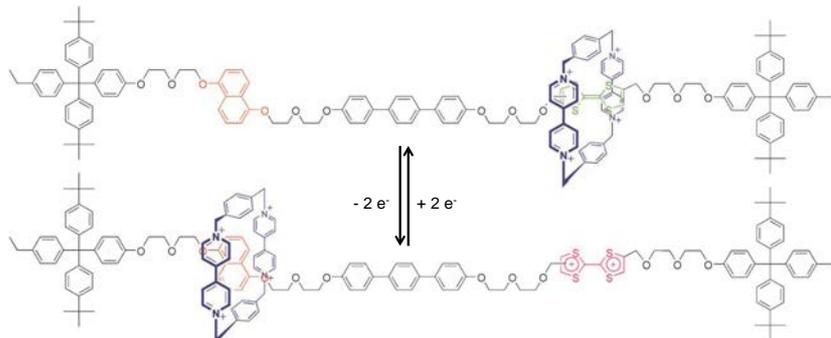


Figure 30 : Translation électrocontrôlée d'un macrocycle au sein d'un rotaxane : interactions  $\pi$ <sup>[83]</sup>

Les systèmes utilisés par F. Stoddart et basés sur l'interaction entre bispyridinium électrodéficient et TTF riche en électrons, permettent d'induire un mouvement de translation par interaction d'un aromatique compétitif avec une station de l'axe, ou par oxydation de la station TTF (Figure 30).<sup>[83]</sup> Les structures de type rotaxanes ont été considérablement utilisées pour le contrôle du mouvement de translation, on trouve ainsi dans la littérature scientifique des dérivés de rotaxanes avec des structures plus complexes, tels que des ascenseurs moléculaires,<sup>[30d]</sup> des nanovalves,<sup>[84]</sup> ou des muscles moléculaires (Figure 31 et Figure 32).<sup>[9, 85]</sup> Ces derniers ont reçu un intérêt particulier dans l'optique d'induire un mouvement macroscopique en liant des nanomuscles ensemble.<sup>[86]</sup> Ainsi la modification de la longueur de chaque unité entraînerait un mouvement macroscopique du système polymérique. Les muscles moléculaires sont composés de deux unités axe-anneau, où l'axe de chaque unité est inclus au sein de l'anneau de l'autre. Les deux stations disposées sur chaque axe permettent, suite à l'action d'un stimulus chimique ou électrochimique, d'induire le mouvement relatif des deux unités en raccourcissant la distance entre bouts de chaînes.

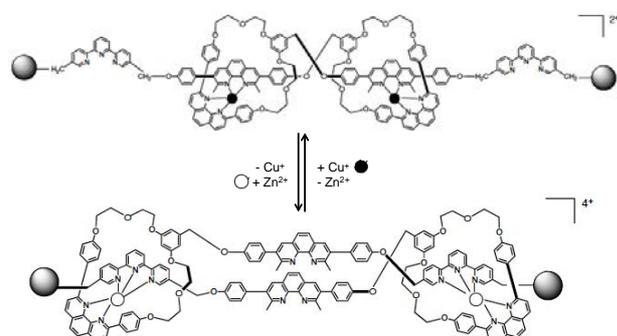


Figure 31 : Muscle moléculaire (stimulus chimique)<sup>[85a]</sup>

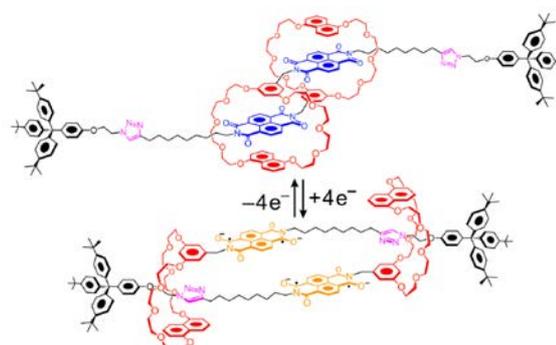


Figure 32 : Muscle moléculaire (stimulus électrochimique)<sup>[85e]</sup>

## b) Translation le long d'un chemin : Marcheurs moléculaires

Le mouvement de translation est exploité par la nature au sein des cellules pour transporter d'un bout à l'autre de la cellule des organelles grâce à des marcheurs moléculaires (Kinésine, Dynéine). Les chimistes se sont inspirés de cette réussite naturelle, et ont réalisé des marcheurs moléculaires synthétiques.<sup>[87]</sup> En 2004, le groupe de N. A. Piercea décrit un marcheur moléculaire à base d'ADN susceptible de se déplacer de façon unidirectionnelle.<sup>[88]</sup> L'ADN est un excellent support pour assurer la directionnalité car il permet par sa complexité et par la diversité des séquences accessibles, de développer des interactions spécifiques et une reconnaissance exclusive entre brins d'ADN (Figure 33. 1). Ainsi le brin libre du marcheur peut être relié à un brin libre du support par ajout d'un brin complémentaire A1 aux deux parties (a → b). L'ajout d'un second brin complémentaire A2 avec un autre site de reconnaissance et l'autre pied du marcheur, permet d'immobiliser ce dernier (b → c). Il suffit alors d'ajouter un brin d'ADN complémentaire au premier ajouté D1 pour libérer le premier pied du marcheur (c → d). L'introduction d'un nouveau brin cette fois complémentaire pour moitié au pied et pour moitié au 3<sup>ème</sup> site de reconnaissance, permet d'induire la marche moléculaire. La répétition de ce processus assure le déplacement directionnel du marcheur. Outre l'ajout perpétuel de nouvelles séquences d'ADN dans le milieu, ce système a l'inconvénient de nécessiter la synthèse sans erreur de brins d'ADN multiples et complexes.

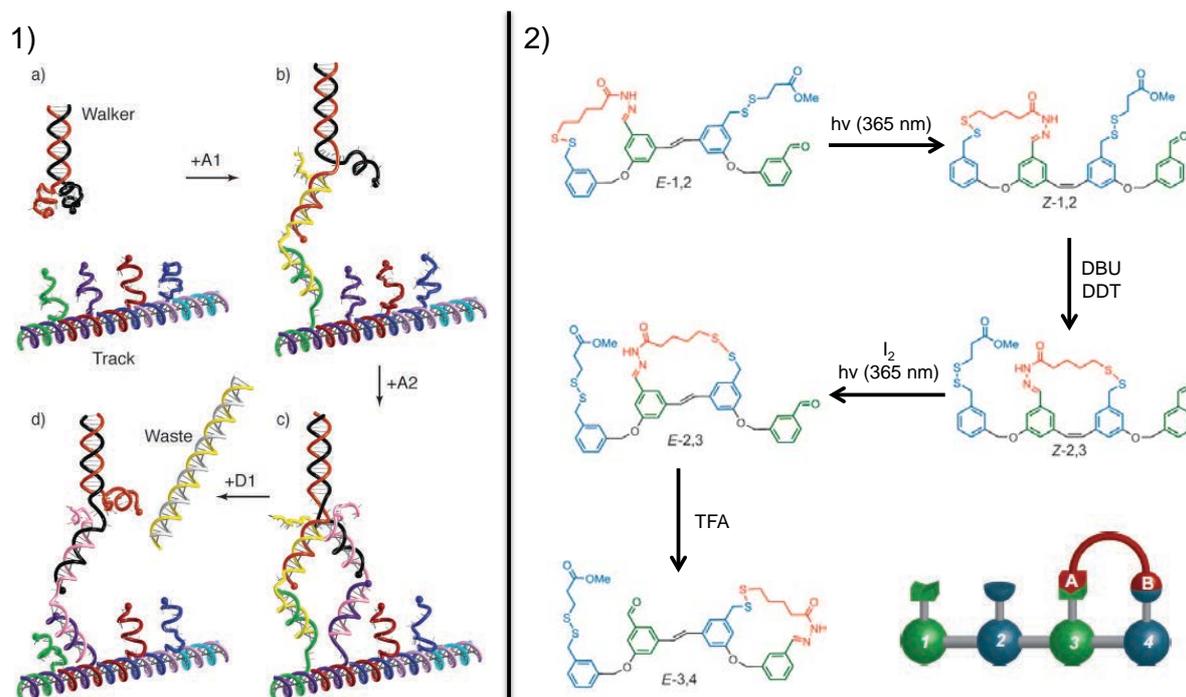


Figure 33 : Marcheurs moléculaires : 1) A base d'ADN<sup>[88]</sup> ; 2) A base de liaisons réversibles<sup>[89]</sup>

C'est pourquoi l'équipe de D. Leigh a développé un marcheur moléculaire synthétique plus facilement accessible grâce à une architecture simplifiée.<sup>[39]</sup> Ainsi le chemin de marche possède quatre sites de reconnaissance de deux natures différentes et alternés de sorte à différencier les deux pieds du marcheur. La reconnaissance au niveau du premier (et du troisième) site consiste en la formation d'une fonction hydrazone par condensation d'une hydrazine et d'un aldéhyde, alors que la reconnaissance du second (et quatrième) site s'accompagne de la formation d'un pont disulfure. Ces deux liaisons réversibles ayant des conditions de stabilité orthogonales, l'alternance des conditions de labilisation

des liaisons permet de déplacer de proche en proche le marcheur par reconnaissance successive des deux pieds. Nonobstant, ce système ne permet pas d'assurer la directionnalité du mouvement car le marcheur peut revenir en arrière aux cours des cycles de réaction. Ainsi on obtient à la fin un mélange tendant vers une distribution statistique. Pour palier à ce problème une seconde génération a été développée incluant une liaison C=C entre les positions 2 et 3 (Figure 33. 2).<sup>[89]</sup> Une fois le premier pas du marcheur effectué, l'isomérisation  $Z \rightarrow E$  entraîne une augmentation de la tension de cycle, déstabilisant l'intermédiaire  $E-2,3$ , et forçant le système à évoluer vers la droite. Ainsi la contrainte de cycle étant plus grande dans le  $E-2,3$  que dans le  $E-3,4$  ou  $E-1,2$  que dans le  $Z-1,2$ , le système se stabilise en permanence en évoluant de façon directionnelle.

Divers marcheurs moléculaires sur des chemins plus ou moins longs ont été décrits pour optimiser la directionnalité, notamment en introduisant un site d'interaction plus forte à la fin du chemin, conduisant au déplacement des équilibres vers le puits de potentiel associé à l'interaction du marcheur avec la dernière station.<sup>[90]</sup> En outre, des marcheurs moléculaires basés sur des interactions métal ligand ont été développés,<sup>[91]</sup> et récemment l'équipe de J. M. Lehn a rapporté un nouveau marcheur moléculaire.<sup>[92]</sup>

### c) Translation sur surface

Non contente d'imiter la nature, une partie des machines moléculaires tirent leur inspiration des machines macroscopiques. Ainsi toutes sortes de nano-véhicules ont permis d'imprimer des mouvements de translation sur surface grâce à la directionnalité imposée par les roues moléculaires.<sup>[93]</sup> Les mouvements sur surface sont caractérisés par STM ; la pointe STM permet pour la majorité des nanovéhicules non motorisés, à la fois de repérer leur position et de manipuler le véhicule pour le faire avancer. Dans de rares cas où le mouvement peut être induit par excitation due à un courant électrique, la pointe STM permet de faire passer ce courant. Le groupe de G. Rapenne a développé en 2007 un dimère de roues de type triptycène susceptibles de tourner sur la surface grâce à une manipulation induite à l'aide de la pointe d'un STM (Figure 34).<sup>[94]</sup> Depuis, l'équipe de G. Rapenne a développé des nano-vehicules dont les roues sont majoritairement des groupements triptycène.<sup>[95]</sup>

La plus grande contribution au développement des nano-véhicules a été apportée par le groupe de J. Tour qui utilise principalement des roues de type  $C_{60}$  ou carborane dans ses véhicules pour observer le mouvement de translation sur une surface. De très nombreux véhicules ont donc été décrits avec des structures très diverses. On retrouve des nano-voitures,<sup>[96]</sup> des nano-brouettes,<sup>[95c, 97]</sup> des nano-dragsters,<sup>[98]</sup> des nano-vers,<sup>[99]</sup> des nano-trains.<sup>[100]</sup> Parmi tous ces véhicules majoritairement propulsés par une pointe STM sur la surface, certains s'illustrent par une propulsion autonome chimique, électrique, ou photochimique. Le groupe de J. Tour a ainsi développé une voiture pouvant tirer l'énergie nécessaire à la translation d'une réaction de polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (ROMP) (Figure 35).<sup>[101]</sup> En pratique le catalyseur de Ruthénium est attaché à l'arrière de la voiture, la métathèse conduit à la formation d'une chaîne polymérique à l'arrière du véhicule entre le catalyseur de Ru et le châssis. Le principe de fonctionnement étant que la formation de cette chaîne pousse le véhicule à chaque cycle catalytique. Toutefois aucune étude de mouvement sur surface n'a pu être réalisée pour valider le fonctionnement de la voiture. En outre l'énergie chimique n'est pas la plus pratique à utiliser surtout pour étudier un mouvement sur une surface. Par conséquent des véhicules comprenant un moteur photoactivable ont été réalisés : J. Tour a ainsi incorporé dans ses

voitures le moteur rotatif unidirectionnel de B. Feringa, permettant d'envisager l'activation du mouvement de translation par irradiation lumineuse (Figure 36).<sup>[102]</sup> Le moteur est lié de façon covalente au châssis, lors de sa rotation, le rotor pousse la surface entraînant la translation de la voiture. La voiture comportant les roues fullerène n'a toutefois pas montré en solution de rotation du moteur de Feringa du fait d'un quenching de l'état excité du moteur par les fullerènes. L'utilisation de roues carborane a néanmoins permis d'observer sous irradiation la rotation du moteur en solution, mais le mouvement de translation sur la surface métallique n'a pu être mis en évidence.

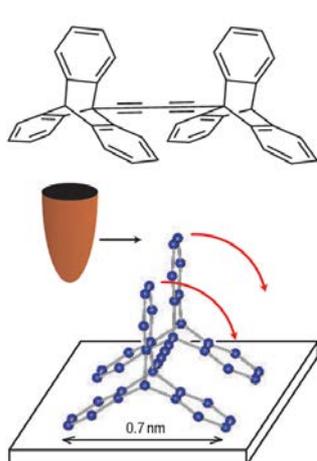


Figure 34 : Dimère de roues<sup>[94]</sup>

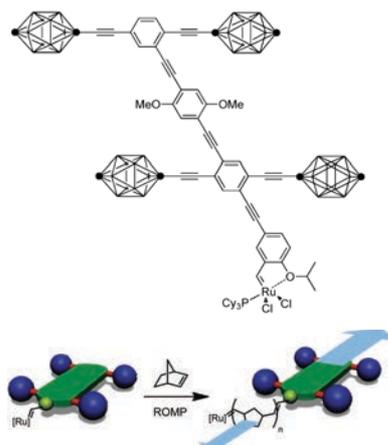


Figure 35 : Nano-voiture autopropulsé chimiquement (ROMP)<sup>[101]</sup>

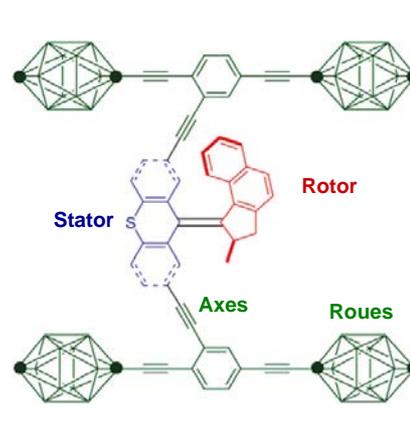


Figure 36 : Nano-voiture à propulsion photochimique<sup>[102b]</sup>

Le nanovéhicule autopropulsé le plus performant à ce jour reste la nano-voiture récemment développée par B. Feringa (Figure 37).<sup>[59]</sup> Le châssis est lié à quatre moteurs de Feringa rotatif de chiralité contrôlée (R,S-R,S) de sorte que la rotation des moteurs soit unidirectionnelle et propulse la voiture dans un mouvement de translation.

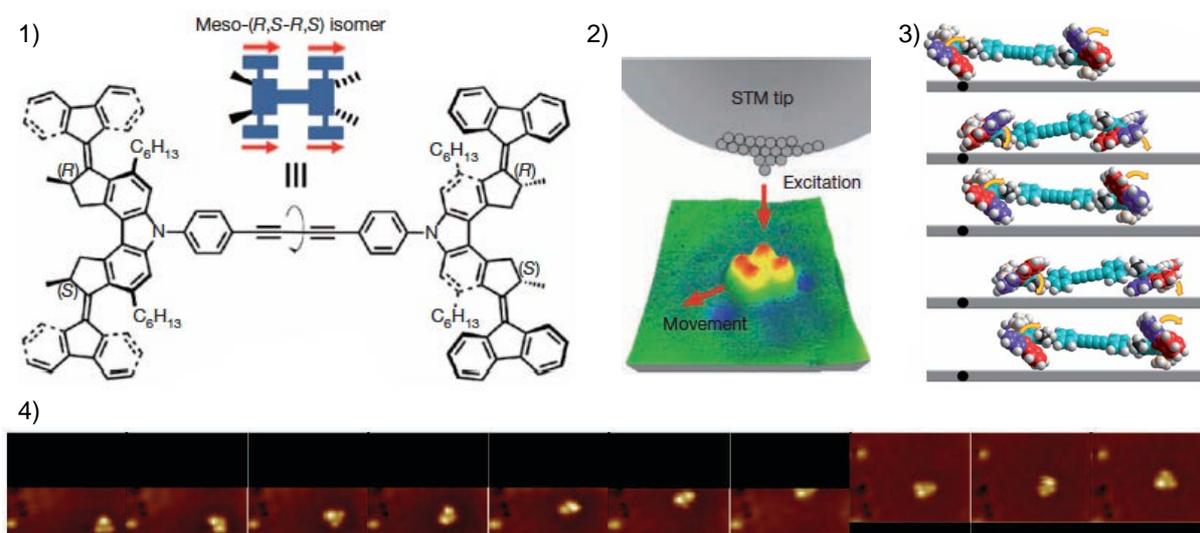


Figure 37 : Nano-voiture électro propulsée<sup>[59a]</sup> : 1) Structure ; 2) Principe d'excitation ; 3) Représentation des cycles de déplacement ; 4) Images STM du déplacement après chaque excitation

La synthèse d'une voiture diastéréoisomériquement pure est indispensable au mouvement de translation car les deux énantiomères (R,R-R,R et S,S-S,S) entraîneraient sous excitation un mouvement de rotation de la voiture sur elle-même. L'étape de dépôt sur la surface est aussi cruciale pour le contrôle du mouvement car deux conformères sont accessibles sur surface, l'un entraîne une rotation conrotatoire des roues avant et arrière, ce qui empêche tout mouvement global du châssis. L'autre conformère permet un mouvement de rotation disrotatoire impliquant la translation du châssis. Ces divers mouvements de rotation et de translation de la voiture ont pu être mis en évidence sur surface de Cu(111) par STM suite à l'excitation des moteurs par un faible courant électrique entre la pointe et la surface ( $V < 60$  mV ;  $30 < I < 100$  pA).

Les travaux des chimistes au cours des dernières décennies ont permis de montrer, confortés par la réussite de la nature, que des mouvements de translation et rotation au sein des machines moléculaires, commutateur ou moteur, sont accessibles grâce à l'action de stimuli chimique, électrochimique, ou photochimique.

Malgré la difficulté que constitue le mime des machines macroscopiques ou de la nature, et bien que celle-ci nous tienne, par sa perfection, dans cette course à l'inspiration, constamment en échec, il apparaît d'une extrême beauté de persévérer et de nourrir ce désir de l'homme, par ses modestes outils et son expérience scientifique de quelques siècles, de s'approcher au maximum de l'efficacité des processus naturels.

Toutefois, puisque la nature est inégalable, il est légitime de se demander à quelle fin et pour quelle obscure raison, le chercheur essaye de contrôler un mouvement à l'échelle moléculaire moins bien que la nature avec des systèmes plus simples. Il s'agit alors de répondre à l'éternelle question du profane financeur de recherche : « A quoi cela sert-il ? ». Dans cette récente et frénétique course à l'utilité, où ce qui ne sert pas immédiatement, ne doit pas être, nous brandissons tel un rempart la pensée de Richard Feynman : « What are the possibilities of small but movable machines ? They may or may not be useful, but they surely would be fun to make. ! ».<sup>[103]</sup>

Désormais, libéré de la pression utilitariste par le « parapluie Nobel », nous pouvons sereinement penser à l'utilisation des machines moléculaires pour que le contrôle du mouvement à l'échelle moléculaire permette, en l'étude d'un seul concept, le contrôle de diverses propriétés physiques et chimiques.

## II COMMUTATION DE PROPRIETES PAR MOUVEMENT MECANIQUE

La commutation de propriétés physiques ou chimiques à l'échelle moléculaire est un défi que relèvent de nombreux chimistes dans divers domaines distincts tels que la photo-physique, le magnétisme ou la catalyse. Réduire à l'échelle moléculaire la possibilité de commuter ces propriétés ouvre le champ de la miniaturisation de divers systèmes fonctionnels, tels que les sondes de détection, ou des systèmes de stockage de l'information. De nombreuses sondes de détection fluorescentes ont été décrites, ainsi que des commutateurs de spin électronique. Toutefois pour chaque propriété un système spécifique est développé. Le contrôle du mouvement mécanique accessible grâce aux machines moléculaires permet

de créer une interaction réversible entre deux parties d'une molécule. Cette interaction induit une modification de propriété physique tel qu'un quenching de luminescence, une interaction de spin, ou un mouvement macroscopique. Ainsi l'utilisation des machines moléculaires permet d'envisager de commuter diverses propriétés grâce au même concept d'interaction réversible.

## 1) LUMINESCENCE

### a) Principes et définitions

La propension de certaines molécules d'émettre une lumière visible suite à une excitation chimique ou sous une lumière UV est connue de beaucoup de monde, indépendamment des chimistes, pour diverses applications commerciales plus ou moins ludiques. Toutefois cette vision restreinte de la luminescence ne décrit pas l'ensemble des systèmes ; ainsi de façon générale, la luminescence consiste en l'émission par un système, dans un état excité, d'une onde électromagnétique (souvent UV, visible, ou infrarouge), suite à l'excitation de celui-ci par un apport extérieur d'énergie. On retrouve sous cette définition la fluorescence, la phosphorescence, la chimiluminescence, ou l'électroluminescence.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous focalisons sur les systèmes moléculaires fluorescent ou phosphorescent, c'est à dire les molécules susceptibles d'émettre une onde électromagnétique suite à l'excitation par un rayonnement plus énergétique (de longueur d'onde inférieure).<sup>[104]</sup> La fluorescence consiste en la désexcitation radiative d'un système chimique, avec conservation de la multiplicité de spin (généralement à partir d'un niveau singulet de spin électronique) ; en cela elle se distingue de la phosphorescence pour laquelle la désexcitation radiative intervient avec modification de la multiplicité de spin (généralement à partir d'un état triplet). La propension d'une molécule à émettre à partir d'un état triplet ou singulet dépend de la probabilité de conversion inter-système. Un diagramme de Perrin-Jablonski permet de mieux visualiser ces deux mécanismes d'émissions (Figure 38).

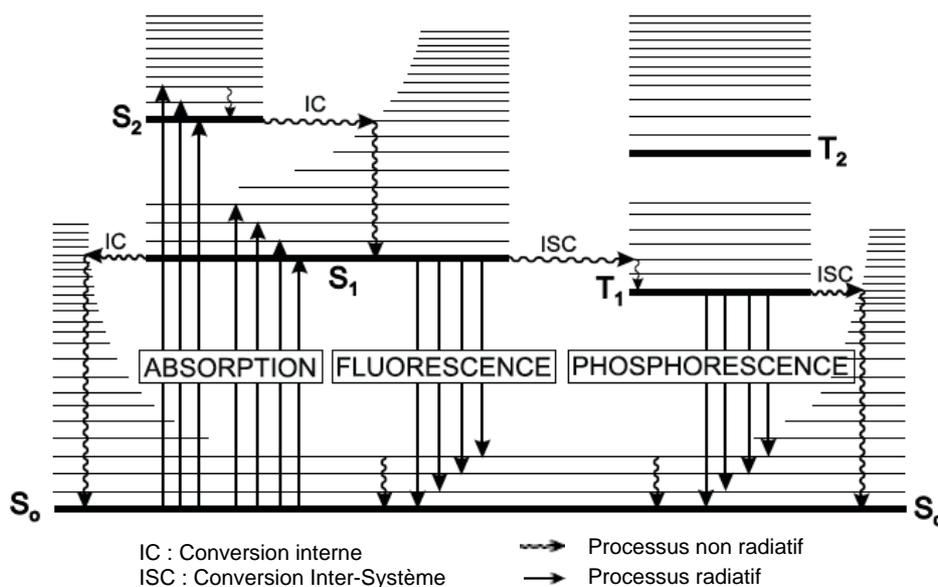


Figure 38 : Diagramme de Perrin-Jablonski<sup>[104]</sup>

Lors de l'irradiation d'une molécule par un rayonnement suffisamment énergétique (généralement UV), un électron est propulsé de la HO (orbitale occupée la plus haute en énergie), vers la BV (orbitale vacante la plus basse en énergie), ce qui conduit le système dans un état excité singulet de spin puisque d'après le principe de Franck-Condon, le temps d'absorption d'un photon et d'excitation d'une molécule est très inférieur au réarrangement géométrique ainsi qu'à la conversion de spin. Suite à la relaxation thermique vers l'état vibrationnel fondamental de cet état  $S_1$ , le système peut amorcer une désexcitation radiative (fluorescence), une conversion interne suivie de désexcitation non radiative (relaxation thermique), ou une conversion inter-système. Le spectre d'émission de fluorescence va dépendre du recouvrement des fonctions d'ondes entre états vibroniques initiaux et finaux, ainsi que de la modification du moment dipolaire global de la molécule entre les deux états électroniques  $S_0$  et  $S_1$ . La conversion interne consiste en un transfert entre deux états vibroniques isoénergétiques de l'état  $S_1$  et de l'état  $S_0$ . Cette conversion est tributaire du recouvrement des fonctions d'ondes entre ces états vibroniques. Enfin la conversion inter-système est, en théorie interdite puisqu'elle consiste en la stabilisation du système par passage d'un état singulet à triplet de spin électronique. Cette interdiction peut toutefois être levée, notamment pour les systèmes comprenant des métaux lourds, grâce au couplage spin-orbite. Ce couplage permet ainsi l'introduction d'une partie orbitale dans la fonction d'onde de spin de la fonction de transfert, ce qui augmente la probabilité de conversion. La stabilisation par conversion inter-système permet au système d'atteindre un état triplet à partir duquel il peut relaxer thermiquement (conversion inter-système  $T_1 \rightarrow S_0$ , puis relaxation thermique), ou de façon radiative (phosphorescence). Cette phosphorescence est caractérisée par un temps de vie de l'ordre de la microseconde qui est plus long que celui de la fluorescence (de l'ordre de la nanoseconde), du fait de la faible probabilité de transition (interdite de spin) vers l'état fondamental singulet.

La commutation des propriétés de luminescence a été ces dernières années très attractive et a ouvert le champ des sondes de détection.<sup>[105]</sup> L'interaction entre une partie de la sonde et un substrat est à l'origine, via la modification des énergies des états électroniques et/ou l'introduction de nouvelles voies de désexcitation non radiatives, du décalage de la longueur d'onde d'émission, du quenching, ou de l'exaltation de l'émission de cette sonde. Ainsi diverses sondes pour la détection d'ions,<sup>[106]</sup> de petites molécules organiques<sup>[107]</sup> ont été développées, notamment pour l'imagerie in vivo.<sup>[108]</sup> En outre l'étude de la commutation de propriétés de luminescence par divers stimuli a engendré, suite au développement des sondes de détection, l'apparition des portes logiques moléculaires.<sup>[109]</sup>

### *b) Commutation de luminescence par les machines moléculaires*

Les machines moléculaires ont notablement été fonctionnalisées par des fluorophores, ou plus généralement des groupements émissifs de sorte à utiliser le mouvement moléculaire comme commutateur de l'émission de photons. Le contrôle du mouvement permet par exemple la formation réversible de dimères à l'origine d'un quenching plus ou moins important de la fluorescence. Le groupe de T. E. Glass a ainsi développé des moulinets moléculaires (Figure 39) dont la reconnaissance entre deux « pâles » de substrats organiques tel que des dicarboxylates, permet de figer la rotation autour d'une liaison  $sp-sp^3$ , et induit l'interaction entre les anthracènes de chaque pâle.<sup>[110]</sup> Cette interaction  $\pi-\pi$  entraîne une chute du rendement quantique. Ce système est ainsi un prototype de sonde fluorescente de détection de diacides. Au cours de ses travaux, T. E. Glass a réalisé un prototype de pinces moléculaires dont la reconnaissance implique un quenching de luminescence.<sup>[111]</sup> Les pinces

moléculaires commutables ont été initialement utilisées pour la commutation de fluorescence, par l'équipe de J. M. Lehn qui a développé des pinces fluorescentes dont la propriété est éteinte par la reconnaissance de ligands aromatiques entre bras pyrène fluorescent.<sup>[35b]</sup> J. M. Lehn est ainsi à l'origine de récepteur fluorescent commutable par coordination de métal.

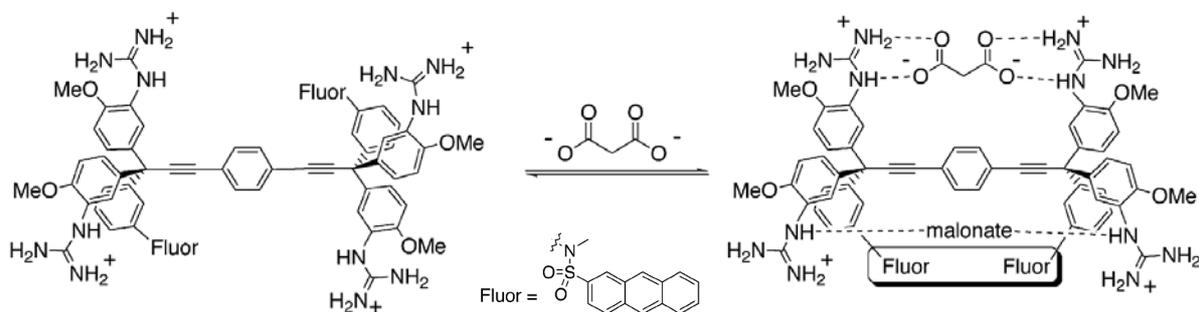


Figure 39 : Moulinet moléculaire fluorescent pour la détection de malonate<sup>[111]</sup>

Au delà du quenching par formation de dimères, certains groupes dont celui de F. Diederich, ont développé des commutateurs de propriété de fluorescence via transfert d'énergie par résonance Förster (Förster Resonance Energy Transfert FRET).<sup>[112]</sup> Les resorcin[4]arènes ont ainsi été utilisés comme plateforme pour moduler, via un stimulus acide / base, la distance intramoléculaire entre deux BODIPY de longueurs d'onde d'émission différentes. Dans la forme fermée, l'interaction entre fluorophores est à l'origine du FRET qui consiste en un transfert d'énergie du fluorophore ayant l'émission la plus énergétique vers le fluorophore ayant la longueur d'onde d'émission la plus grande (Figure 40). Ce transfert est conditionné par le recouvrement des spectres d'émission du premier BODIPY avec le spectre d'absorption du second. Ainsi dans la forme ouverte les deux fluorophores émettent indépendamment une onde électromagnétique, alors que la fermeture du système entraîne le quenching de la luminescence du BODIPY ayant l'émission la plus énergétique grâce à un transfert d'énergie à travers l'espace vers l'autre BODIPY.

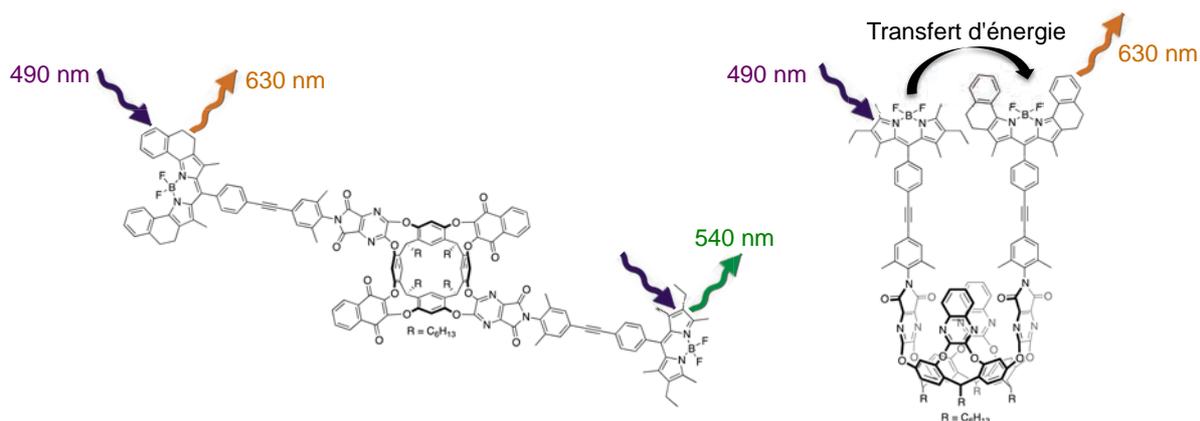


Figure 40 : Cavitant ouvert et fermé<sup>[112]</sup>

Les interactions  $\pi$ - $\pi$  donneur-accepteur sont aussi un bon moyen de commuter une propriété de luminescence via mouvement mécanique, ainsi D. Leigh a souvent utilisé ce type d'interactions, notamment au sein de marcheurs moléculaires, dont le mouvement est mis en évidence par le quenching dû à l'interaction aromatique / fluorophore entre respectivement le marcheur et le bout du

chemin (Figure 41).<sup>[113]</sup> En outre ce type d'interactions a aussi été mis en œuvre dans les architectures de type pince,<sup>[114]</sup> ou rotaxane,<sup>[115]</sup> pH et/ou métallos contrôlés.

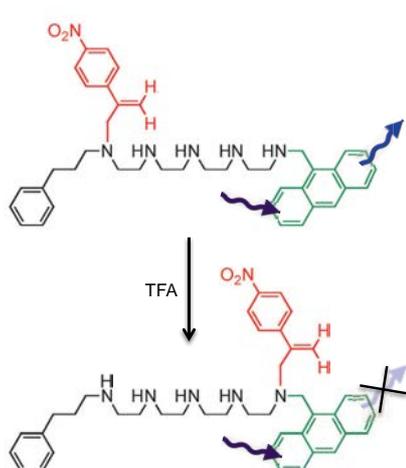


Figure 41 : Extinction de fluorescence suite à la marche moléculaire<sup>[113]</sup>

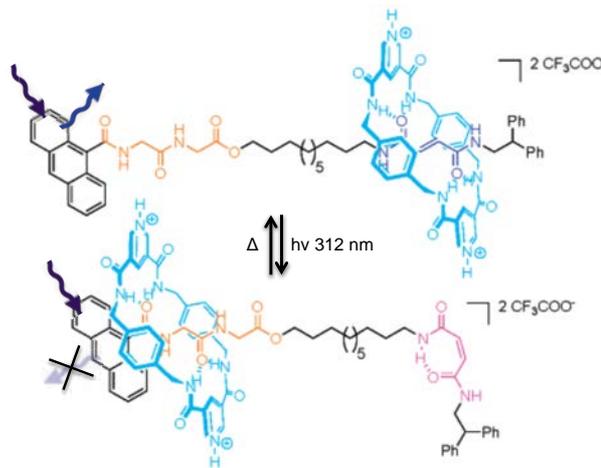


Figure 42 : Extinction de fluorescence photoinduite au sein d'un rotaxane<sup>[116]</sup>

Ainsi dans les systèmes développés par D. Leigh, la fonctionnalisation d'un anthracène à proximité d'un site de reconnaissance sur l'axe d'un rotaxane (Figure 42), est à l'origine du quenching réversible de la fluorescence via une interaction macrocycle / anthracène de type  $\pi$ , et suite à un stimulus photochimique.<sup>[116]</sup> Ce type d'architectures topologiquement complexes photo-commutables présente l'avantage non négligeable de ne pas fonctionner uniquement en solution mais aussi potentiellement sur une surface. Ainsi un rotaxane copolymérisé a pu être déposé sur surface sous forme de film.<sup>[117]</sup> Ceci ouvre le champ du stockage de l'information dont la lecture serait basée sur l'émission de photons.

En outre le moyen le plus commun à ce jour de stocker de l'information consiste en l'écriture et la lecture de domaines magnétiques sur les disques durs, il est alors intéressant de se poser la question de l'apport des machines moléculaires dans la miniaturisation à l'extrême des domaines magnétiques des disques de stockage.

## 2) MAGNETISME

La commutation de propriétés magnétiques a particulièrement intéressé les chimistes inorganiciens dans l'optique de la miniaturisation du stockage de l'information en utilisant l'échelle moléculaire comme domaine magnétique.

La commutation des propriétés magnétiques, via divers stimuli,<sup>[118]</sup> regroupe principalement trois domaines : la commutation du spin électronique d'un élément chimique (spin crossover),<sup>[119]</sup> la commutation du couplage entre différents porteurs de spin (interaction d'échange, ou interaction dipolaire),<sup>[120]</sup> et la commutation des propriétés de molécules-aimants.<sup>[121]</sup>

a) Transition de spin

La transition de spin d'un élément chimique a pris racine dans l'étude de l'état de spin du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , qui peut réversiblement passer d'un état haut spin (HS) à bas spin (BS) par divers stimuli.<sup>[122]</sup> En effet l'étude de l'aimantation de certains complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a montré une conversion de spin thermiquement induite, parfois associée à l'ouverture d'un cycle d'hystérésis, prouvant l'existence d'une température de bistabilité des états haut spin et bas spin (Figure 44. 1 et 4).<sup>[123]</sup> Le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut spin stable à température ambiante devient plus stable en configuration bas spin à basse température. Cette différence de stabilité est principalement due au facteur entropique prédominant à température ambiante et qui devient négligeable à très basse température. Ainsi cette contribution entropique a deux origines : le plus grand nombre de microétats équiprobables dans la configuration électronique haut spin ; et une plus grande entropie vibrationnelle dans la configuration haut spin due à la diminution des forces de liaisons (métal ligand) entraînant un élargissement du puits de potentiel concomitant avec l'abaissement de la limite de dissociation (dans le modèle anharmonique), à l'origine d'une plus forte densité d'états vibrationnels.<sup>[124]</sup> Le spin du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  peut ainsi être commuté thermiquement, mais aussi par stimulus chimique,<sup>[125]</sup> électrique,<sup>[126]</sup> ou par modulation de pression.<sup>[127]</sup> En effet les complexes haut spin étant plus volumineux (liaisons métal ligand plus longues à cause du peuplement d'orbitales antiliantes), ils sont plus stables sous basse pression ; ainsi on observe notamment dans certains analogues de bleue de Prusse une transition  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  par augmentation de la pression. Cette caractéristique a récemment été utilisée par l'équipe de A. Bousseksou pour induire un mouvement mésoscopique grâce à l'augmentation de volume d'un analogue de bleue de Prusse fixé le long d'un filament.<sup>[128]</sup> Il est alors possible de visualiser lors de la diminution de la température la courbure du filament qui suit la contraction du matériau déposé (Figure 44. 2). Ce type de mouvement a également été observé à l'aide d'un stimulus électrothermique.<sup>[129]</sup>

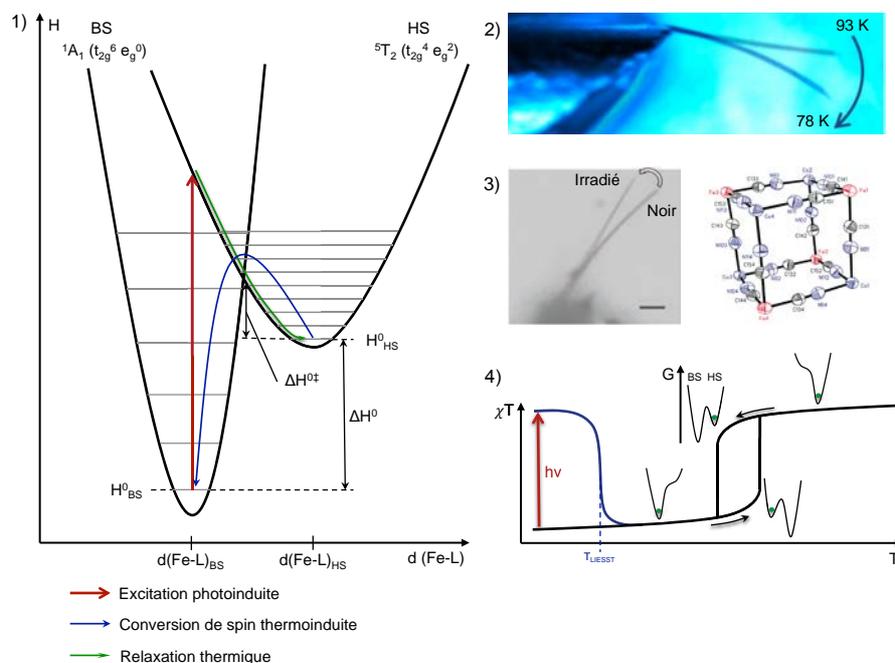
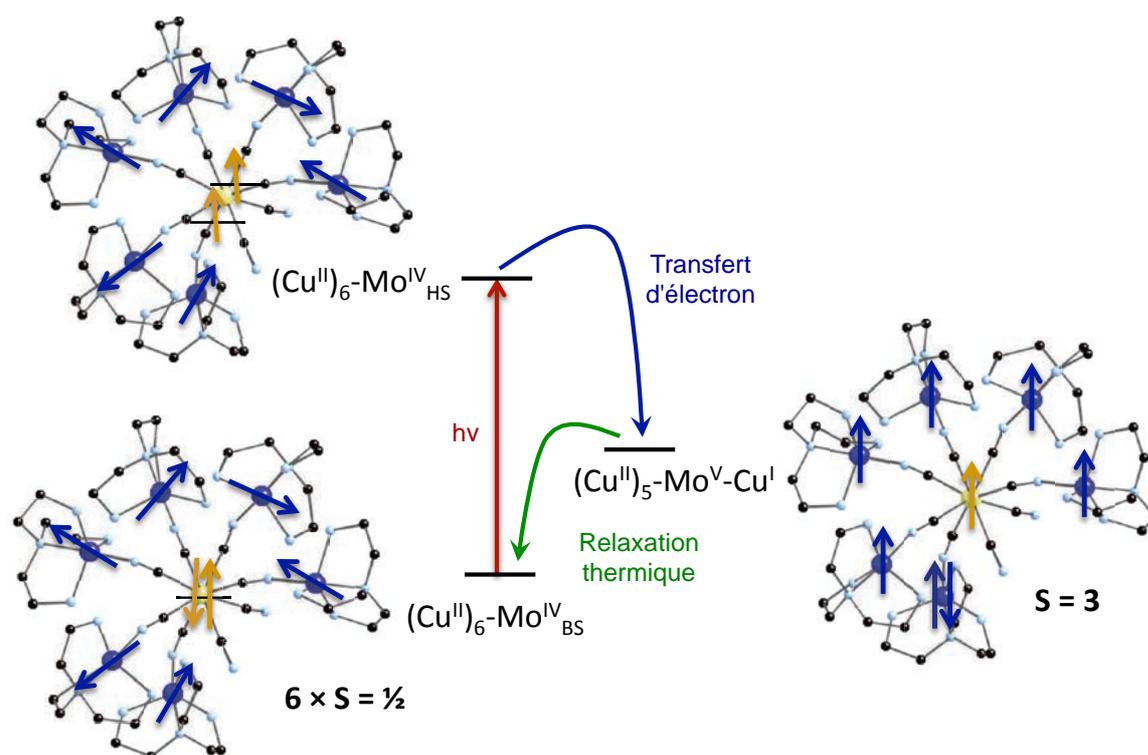


Figure 43 : 1) Diagramme d'état électronique bas spin et haut spin du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ; 2) Mouvement du cantilever thermoinduit ; 3) Mouvement du cantilever photoinduit (LIESST)<sup>[128]</sup> ; 4) Représentation  $\chi T = f(T)$  avec effet LIESST

La transition de spin d'un élément chimique est aussi possible par irradiation lumineuse. En effet le stimulus photochimique permet de fournir l'énergie nécessaire au passage de l'état bas spin stabilisé à basse température, à l'état haut spin métastable, grâce au « Piégeage Photoinduit d'un Etat Excité de Spin » (PPEES), aussi connu sous l'anagramme effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) (Figure 44. 3 et 4)).<sup>[130]</sup> On peut donc observer à basse température et sous irradiation une augmentation de l'aimantation du complexe, prouvant le passage BS → HS. Suite à cette excitation la remontée en température permet d'observer la chute de l'aimantation autour d'une température  $T_{\text{LIESST}}$  correspondant à la température minimale pour fournir l'énergie thermique d'activation nécessaire permettant au système de relaxer dans son état stable bas spin à basse température.<sup>[131]</sup>

### *b) Photo-magnétisme : Transfert d'électron photoinduit*

Au delà de la commutation du spin d'un seul élément chimique, la commutation photoinduite d'interactions d'échange entre spins électroniques localisés sur divers métaux, ligands, ou molécules organiques, est une approche fréquemment utilisée pour modifier le spin global d'une molécule.<sup>[132]</sup> Parmi les mécanismes de commutation de spin, le transfert d'électron photoinduit a été particulièrement étudié. Il est possible lorsqu'un métal susceptible d'être photoexcité à basse température par effet LIESST, est lié à travers des ligands à d'autres porteurs de spin non couplés entre eux (ligand ou métal), ainsi qu'à un accepteur d'électrons. Ce mécanisme, connu sous l'anagramme ETCST (Electron Transfert Coupled Spin Transition), consiste alors au passage photoinduit à basse température (par effet LIESST) d'un métal d'un état bas spin à haut spin (comme précédemment décrit pour le Fe), suivi du transfert, à travers une liaison métal-ligand, d'un électron de ce métal dans un état excité métastable vers un accepteur (métal ou ligand) adjacent, accompagné de la relaxation du métal photoexcité. Ce transfert d'électrons implique l'apparition d'un spin sur le métal photoexcité. Les porteurs de spin adjacents entrent alors en interaction d'échange à travers le ligand avec le nouveau porteur de spin, ce qui est à l'origine de la modification du spin total de la molécule par couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique. Ce mécanisme a été notamment observé au sein de structures comportant des cyanures pontants (permettant une forte interaction d'échange) entre centres métalliques,<sup>[133]</sup> telles que les analogues de bleue de Prusse,<sup>[134]</sup> ainsi que pour des systèmes moléculaires où l'accepteur peut être un ligand NO<sup>[135]</sup> ou quinone,<sup>[136]</sup> ou un métal.<sup>[137]</sup> Un exemple remarquable de transfert d'électron photo-induit aboutissant à une commutation de spin au sein d'une molécule discrète et non un réseau 3D, a été rapporté par V. Marvaud et coll. en 2004 concernant un complexe heptanucléaire de Mo et Cu (Figure 44). Un Mo(CN)<sub>8</sub> central est relié à six unités Cu(Tren) par les cyanures du Mo central.<sup>[138]</sup> Cette molécule possède ainsi six spins ½ isolés localisés sur chaque Cu<sup>II</sup>, le spin du Mo<sup>IV</sup><sub>BS</sub> (bas spin) étant nul, on a un système : (Cu<sup>II</sup>)<sub>6</sub>-Mo<sup>IV</sup><sub>BS</sub>. Sous irradiation, et à très basse température le Mo<sup>IV</sup><sub>BS</sub>, est transformé en Mo<sup>IV</sup><sub>HS</sub> (formant un système (Cu<sup>II</sup>)<sub>6</sub>-Mo<sup>IV</sup><sub>HS</sub>) ; on observe ensuite un transfert d'électron de cet état excité du Molybdène vers un Cu adjacent à travers le pont cyanure. On forme alors un nouveau système métastable (Cu<sup>II</sup>)<sub>5</sub>-Mo<sup>V</sup>-Cu<sup>I</sup>, où le Mo<sup>V</sup> possède un spin ½, dont le couplage ferromagnétique à travers les ponts cyanure avec les cinq spins ½ localisés sur les Cu<sup>II</sup> restants, est à l'origine du spin global 3 de la molécule. Ce système métastable peut relaxer thermiquement vers l'état initial ((Cu<sup>II</sup>)<sub>6</sub>-Mo<sup>IV</sup><sub>BS</sub> ; S = 6 × ½ isolés) lorsque l'augmentation de la température devient suffisante pour que le système franchisse la barrière d'énergie d'activation.

Figure 44 : Commutation de spin par transfert d'électron photoinduit<sup>[138]</sup>

### c) Molécules-aimants

Les molécules-aimants se sont quant à elles révélées particulièrement attractives pour la miniaturisation à l'extrême des domaines magnétiques des disques de stockage d'information. Elles ont ainsi reçu un intérêt croissant, permettant le développement de nombreuses structures moléculaires, ainsi que le dépôt sur surface<sup>[139]</sup> en vue de l'adressage de domaines magnétiques. Une molécule peut avoir un comportement d'aimant s'il est possible de la piéger dans un état  $M_S$  stable, de sorte à ce qu'elle demeure dans cet état même en absence de champ. Il suffit alors d'appliquer un champ magnétique extérieur pour stabiliser les états  $M_S$  de même signe et déplacer l'équilibre entre les deux états  $M_S$  d'énergie minimum (Figure 45).<sup>[121a]</sup> Cela n'est possible que si la molécule possède une énergie d'activation pour passer d'un état  $M_S$  à un autre suffisamment grande pour éviter la rééquilibration thermique des populations des deux états  $M_S$  en absence de champs. Cette barrière d'énergie est proportionnelle à l'anisotropie  $D$  du système (qui doit être négative), et au carré du spin total  $S$ . Par conséquent, les chimistes désirent synthétiser des molécules-aimants se sont attachés à augmenter ces deux paramètres ; l'anisotropie étant difficile à prévoir, beaucoup de groupes se sont orientés vers la synthèse de molécules à spin géant. Les molécules-aimants décrites sont par conséquent souvent des architectures polymétalliques avec un grand nombre de porteurs de spin. Malgré les efforts de la communauté scientifique, l'augmentation de cette barrière d'énergie entre états  $M_S$  demeure un déficit puisque les molécules-aimants décrites jusqu'à présent ne présentent ce comportement qu'à très basse température ( $< 20$  K).

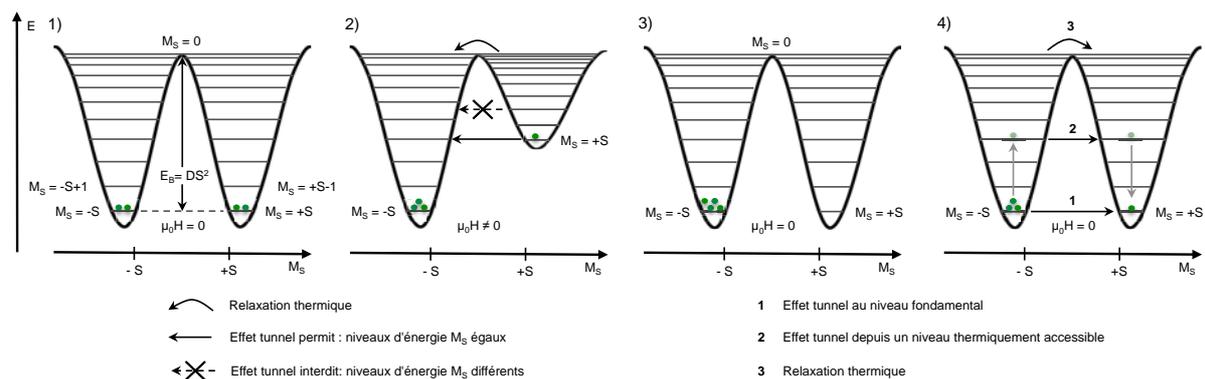


Figure 45 : Puits de potentiel d'état  $M_S$  hypothèse D négatif: 1) Champ nul à l'équilibre ; 2) Sous champ magnétique H : levée de dégénérescence par effet Zeeman ; 3) Champ nul : piégeage de population à basse température ; 4) Relaxation du système

La première molécule aimant a été décrite en 1991 par le groupe de D. Gatteschi, il s'agit d'un cluster de  $Mn_{12}$  ponté par des ligands acétate.<sup>[140]</sup> Depuis, de nombreux comportements de molécules-aimants à basse température ont été décrits avec diverses structures, beaucoup d'entre elles sont basées sur une interaction entre un métal du bloc *d* et un métal du bloc *f*, tel que Cu-Tb,<sup>[141]</sup> ou Fe-Dy,<sup>[142]</sup> car l'absence de recouvrement orbitalaire favorise une interaction d'échange ferromagnétique, induisant un spin total élevé, et nombre de lanthanides sont appréciés pour leur forte anisotropie.

Les deux principaux défis concernant les molécules-aimants sont toujours d'augmenter la température de blocage (température à partir de laquelle la barrière d'énergie entre états  $M_S$  positifs et négatifs est suffisante pour piéger le système dans un des deux puits), et de commuter cette propriété de molécule aimant. Il existe seulement quelques exemples de molécules-aimants commutables. Le groupe de J. R. Long a notamment été en mesure de réaliser une architecture dont la propriété de molécule aimant peut être éteinte grâce à un stimulus électrochimique (Figure 46).<sup>[143]</sup> En effet la réduction d'un porteur de spin central permet via la disparition des interactions d'échange, la disparition du comportement de SMM (Single Molecule Magnet).

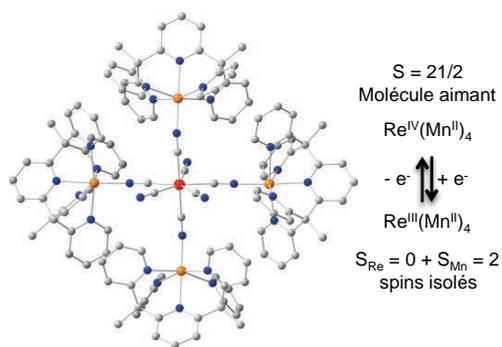


Figure 46 : Molécule aimant électro commutable (Structure cristallographique)<sup>[143]</sup>

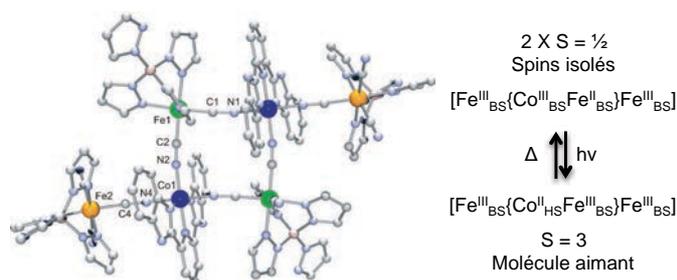


Figure 47 : Molécule aimant photo commutable (Structure cristallographique)<sup>[144]</sup>

Dans l'optique de photo-commuter le comportement de molécule aimant, quelques molécules-aimants ayant une architecture polymétallique carrée ont été développées,<sup>[145]</sup> inspirées de la commutation d'interactions d'échange photo-induite observée dans les analogues de bleu de Prusse. Toutefois seulement un exemple a été reporté en 2012 par le groupe de H. Oshio, montrant la commutation de propriétés de molécules-aimants par commutation de spin via transfert de charge photo-induit

(ETCST) comme précédemment introduit (Figure 47).<sup>[144]</sup> La propriété de molécule aimant est alors induite par l'irradiation qui entraîne une augmentation du spin total de la molécule.

#### d) Commutation de spin par mouvement mécanique

L'utilisation de machines moléculaires pour commuter ces propriétés magnétiques est une approche relativement nouvelle qui consiste à rapprocher ou éloigner des porteurs de spin pour commuter réversiblement et via un mouvement, les interactions d'échange ou dipolaire. A l'interface entre photo-magnétisme et utilisation directe du mouvement, certains systèmes utilisent le mouvement pour indirectement induire, via une modification structurelle intramoléculaire, une communication électronique entre deux parties de la molécule, ce qui est à l'origine de l'apparition d'une interaction d'échange. Ainsi le groupe de M. Irie a développé un commutateur de spin organique comportant un diarylethène photochrome porteur de deux radicaux en ses extrémités.<sup>[146]</sup> L'électrocyclisation photo-induite du diarylethène, comportant dans sa forme ouverte deux systèmes  $\pi$  isolés, entraîne la formation d'un nouveau système  $\pi$  étendu, permettant une communication électronique entre les deux porteurs de spin (Figure 48). Cette fermeture est, en effet, à l'origine du couplage antiferromagnétique entre les deux radicaux supportés par deux groupements nitronylnitroxide, induisant la modification du spin total du système. Toutefois dans ce système c'est la modification de la structure électronique de la molécule qui est à l'origine de la commutation de spin et non le mouvement en lui même.

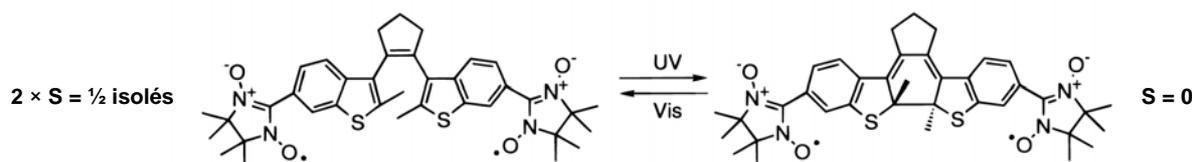


Figure 48 : Commutation de spin via interaction d'échange photo-induite : création d'un système  $\pi$  conjugué via mouvement<sup>[146]</sup>

Il existe peu d'exemples de commutation de spin ou de couplage de porteurs de spin spécifiquement induit par la modification de la distance entre des porteurs de spin, ou plus généralement par le mouvement. Récemment T. Kaneko et coll. ont décrit un polymère porteur de radicaux isolés susceptible de se replier dans une conformation hélicoïdale, dans laquelle les porteurs de spin se retrouvent en proximité spatiale (Figure 49).<sup>[147]</sup> Cette proximité est à l'origine d'une interaction antiferromagnétique à travers l'espace entre porteurs de spin mise en évidence par magnéto-métrie SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). La nature de l'interaction n'a pas été clairement mise en lumière, toutefois il s'agit probablement d'une interaction d'échange. D'autre part un inconvénient de ce type de systèmes polymériques est la difficulté de quantifier le spin total de la molécule dans les deux états, compte tenu de la distribution en masse molaire ; ainsi en vue d'applications pour le stockage de l'information l'utilisation de molécules discrètes semble plus propices.

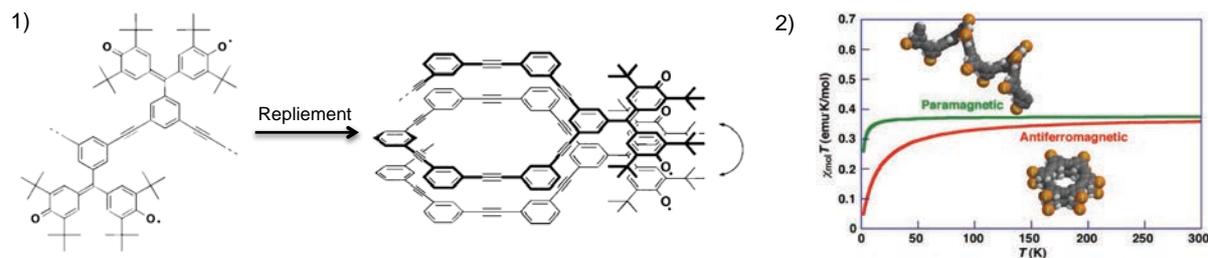


Figure 49 : Repliement de polymère porteur de radicaux induisant une commutation de spin : 1) Structures ; 2) Courbes SQUID  $\chi T = f(T)$  structure dépliée (vert), structure repliée (rouge)<sup>[147]</sup>

Le groupe de B. Feringa a pour sa part mis à profit un des moteurs unidirectionnels précédemment introduits pour le fonctionnaliser par des dérivés de TEMPO dont le N-Oxyde est porteur d'un radical.<sup>[148]</sup> Ainsi l'isomérisation photo-induite de la double liaison C=C permet de modifier la distance intramoléculaire entre porteurs de spin, qui lorsque la molécule est en configuration *cis*, entrent en interaction dipolaire à travers l'espace (Figure 50). Cette interaction a pu être mise en évidence par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). Le spectre est caractéristique de deux électrons en interaction localisée à proximité de deux noyaux azote. Le système de B. Feringa met en exergue une interaction dipolaire à travers l'espace, réversible, et photo-induite. Toutefois, outre le problème de stabilité thermique, cette approche présente l'inconvénient de ne pas opérer une photo-isomérisation *cis* / *trans* totale, mais seulement un rendement de formation du composé *cis* de 89 % dans l'état photostationnaire.

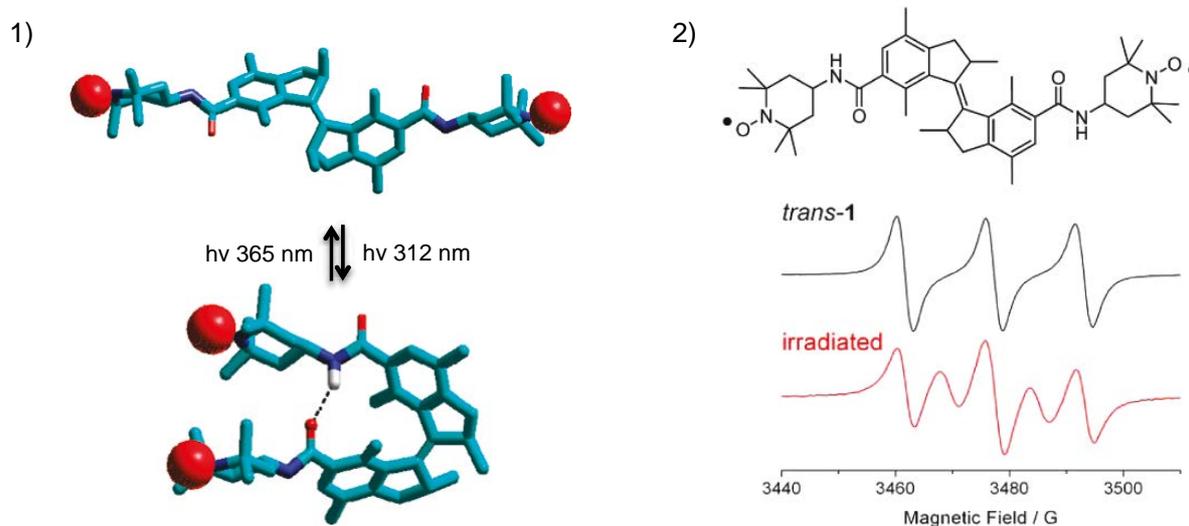


Figure 50 : Commutation mécanique photo-induite d'interaction dipolaire à travers l'espace : 1) Structures optimisées (DFT) ; 2) Spectres RPE de la forme *trans* (noir), après irradiation 312nm (rouge)<sup>[148]</sup>

En 2011 le groupe de R. Herges a décrit un système permettant une commutation de spin photo-induite, qui reste à ce jour, l'exemple le plus astucieux de modification du spin d'un centre métallique par un mouvement mécanique.<sup>[149]</sup> En effet leur système est composé d'une porphyrine de nickel substituée par un azobenzène portant un ligand pyridine. Lorsque l'azobenzène est en configuration *trans*, la plus stable, la structure électronique du nickel est bas spin (géométrie plan-carré), et le système est diamagnétique. L'irradiation du composé sous lumière visible (500 nm), entraîne l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* de l'azobenzène ce qui amène la pyridine pendante en proximité spatiale du nickel. En conséquence, cette pyridine se coordine au nickel qui adopte alors une géométrie

pyramide à base carrée dans laquelle l'état électronique le plus stable devient l'état haut spin. Le système passe ainsi sous irradiation de diamagnétique à paramagnétique. La réversibilité du processus est assurée par l'irradiation à plus basse longueur d'onde ou par relaxation thermique. Ce système permet de modifier le spin du centre métallique sans toutefois faire intervenir d'interaction d'échange entre électrons célibataires, ce qui présente l'avantage de permettre cette modification de spin à température ambiante.

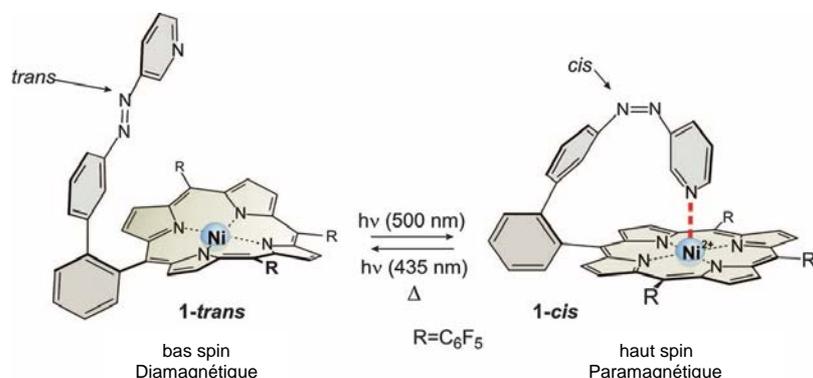


Figure 51 : Commutation mécanique photo-induite de l'état de spin d'un centre métallique<sup>[149]</sup>

Hormis ces trois exemples, il n'existe pas, à notre connaissance, de commutation de spin induite par le mouvement de deux porteurs de spin, cette approche reste donc un défi à part entière.

### 3) MOUVEMENT MESOSCOPIQUE

Un des domaines où les machines moléculaires ont montré assez récemment leur potentiel est l'approche « bottom up » de l'obtention d'un mouvement macroscopique. En effet l'induction d'un mouvement, et donc d'un travail à l'échelle mésoscopique ou macroscopique par coopérativité de mouvements de machines moléculaires à l'échelle subnanométrique, ouvre considérablement les champs des applications des dites machines.

L'une des premières utilisations des machines moléculaires pour réaliser un mouvement à l'échelle mésoscopique remonte à la description en 1981 par l'équipe de O. Manabe d'une pince moléculaire commutable susceptible de transporter un ion potassium à travers un milieu organique.<sup>[150]</sup> Dans son système deux macrocycles de type éther couronne (18-couronne-6) sont reliés à un azobenzène dont la photoisomérisation permet l'encapsulation par effet coopératif d'un ion potassium. Suite à ce mouvement moléculaire, le système fermé est alors susceptible de traverser le milieu organique malgré la charge positive de l'ion.

Plus récemment quelques machines moléculaires ont été mises en œuvre pour directement induire un déplacement mésoscopique. Le groupe de F. Stoddart a ainsi utilisé son expertise dans le domaine des muscles moléculaires<sup>[9]</sup> pour induire via la fonctionnalisation d'une surface par l'un de ces muscles, le mouvement d'un cantilever (Figure 52).<sup>[151]</sup> Là où le groupe de A. Bousseksou utilisait une commutation de spin thermo-induite (système précédemment expliqué), F. Stoddart et coll. mettent à profit le mouvement moléculaire induit par une réaction d'oxydoréduction. Ainsi l'oxydation des stations TTF entraîne par diminution de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  et l'apparition d'une interaction

électrostatique déstabilisante, avec le macrocycle viologène, le mouvement de ce cycle vers la station naphthalène. Ce mouvement exerce alors une force sur la surface du cantilever. On observe ainsi lors des cycles d'oxydation et de réduction le mouvement d'incurvation réversible des cantilevers. Au sein de ce système, les mouvements moléculaires combinés de l'ensemble des muscles déposés sur une seule face du cantilever sont à l'origine du mouvement mésoscopique.

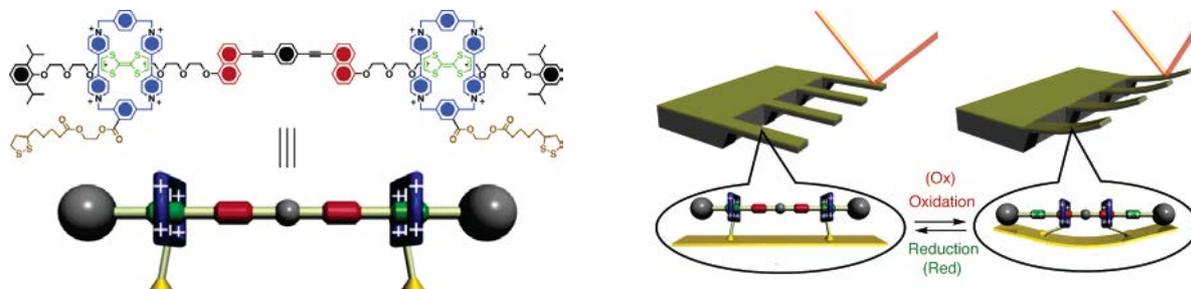


Figure 52 : Muscle moléculaire induisant un mouvement mésoscopique de cantilever via un stimulus chimique d'oxydoréduction (oxydant :  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  ; réducteur : acide ascorbique)<sup>[151]</sup>

L'équipe de D. Leigh a elle aussi utilisé l'architecture rotaxane qui semble particulièrement adaptée pour créer un mouvement macroscopique (Figure 53). Dans son cas le mouvement macroscopique est basé sur une modification de la tension de surface induite par un mouvement microscopique.<sup>[152]</sup> En effet, le greffage sur une surface de mica, d'un rotaxane dont le mouvement de l'anneau permet de réversiblement couvrir un site hydrophobe (tetrafluorosuccinamide), en découvrant un site hydrophile, permet de photoinduire la modification de la polarité de la surface via mouvement moléculaire. Ainsi suite au dépôt d'une goutte de diiodométhane (polaire), sous irradiation UV du bord de la goutte, l'isomérisation ( $E \rightarrow Z$ ) du site hydrophile entraîne son découvrément concomitant au recouvrement du site hydrophobe, ce qui induit une augmentation de la polarité de la surface en bordure de goutte, soit une diminution de la tension de surface. La goutte ayant plus d'affinité pour cette nouvelle surface, se déplace. Le mouvement mésoscopique est alors dû au mouvement moléculaire photo-induit.

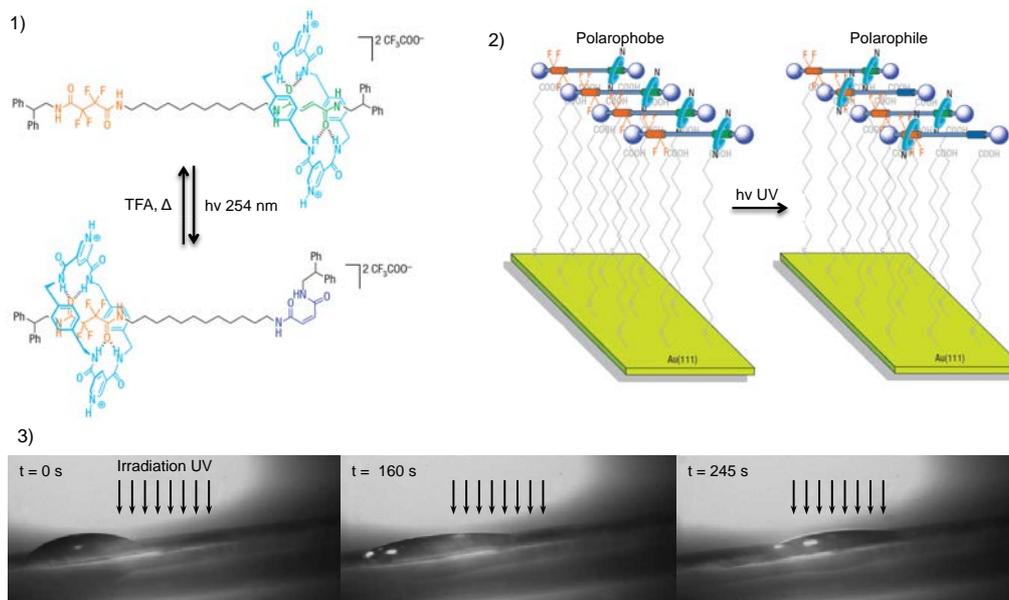


Figure 53 : Mouvement d'une goutte photo-induite : 1) Principe de fonctionnement du rotaxane ; 2) Système sur surface ; 3) Goutte de diiodométhane en translation au cours du temps d'irradiation de la surface<sup>[152]</sup>

Au delà des architectures de type rotaxane, les isomérisations de liaisons photo-induites ont aussi été récemment utilisées, notamment par le groupe de N. Katsonis, qui a incorporé des unités azobenzène à un réseau de cristaux liquides polymérisables dopés par une molécule chirale (Figure 54).<sup>[153]</sup> Ainsi les cristaux liquides permettent de structurer le matériau polymérique obtenu dans un environnement chiral induit par le dopant. Cette structuration régulière est à l'origine de la coopérativité des mouvements d'isomérisation des diazobenzène sous irradiation, qui conduisent au mouvement macroscopique. En découpant en lamelles le film de polymère dopé au diazobenzène, le groupe de N. Katsonis est en mesure d'obtenir des rubans plus ou moins enroulés en fonction de l'angle de découpe. L'irradiation de ces rubans sous UV entraîne (par isomérisation des diazobenzène) l'enroulement ou de déroulement (en fonction de l'angle de découpe du ruban) de ces rubans. Le pas de l'hélice est alors modifié, de même que la longueur du ruban. L'énergie développée lors du mouvement a pu être quantifiée à 3,05 J/mol d'azobenzène. Dans ce cas le mouvement photo-induit est obtenu grâce à l'organisation des machines moléculaires dans la matrice polymère.

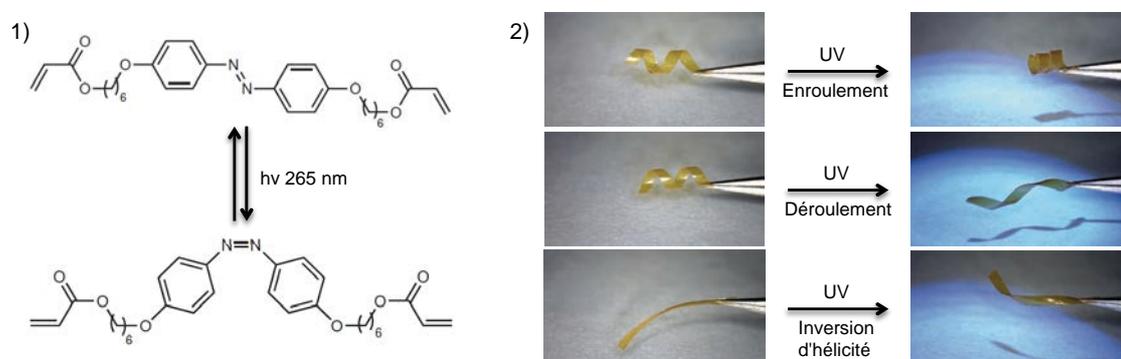


Figure 54 : 1) Diazobenzène copolymérisable au sein du réseau cristaux liquide ; 2) Mouvement hélicoïdal de rubans du matériau polymère obtenu<sup>[153]</sup>

Le mouvement macroscopique de rotation a aussi été étudié par B. Feringa, qui a pu induire un mouvement de rotation dans un cristal liquide grâce au dopage de celui-ci par un des moteurs rotatifs précédemment introduits.<sup>[154]</sup> En outre ce mouvement est observable en positionnant un barreau à la surface du liquide, qui sous irradiation amorce un mouvement de rotation (Figure 55).<sup>[155]</sup> Dans ce cas c'est le mouvement de rotation moléculaire unidirectionnelle du moteur de Feringa, qui induit grâce à la structuration, un changement de phase du milieu cristaux liquide et génère le mouvement mésoscopique.

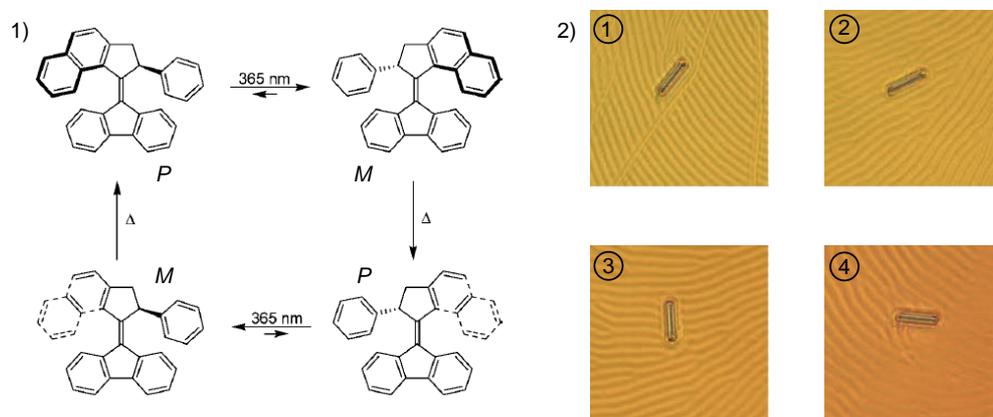


Figure 55 : 1) Fonctionnement du moteur de B. Feringa incorporé ; 2) Images de rotation du barreau sur cristaux liquides<sup>[154-155]</sup>

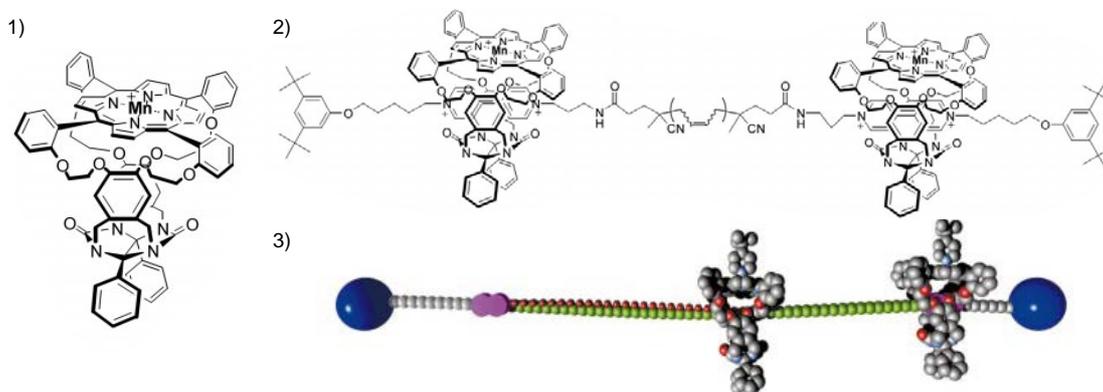
Dans ces derniers exemples, nous pouvons observer que les chimistes se rapprochent de la possibilité de créer une force macroscopique, et d'induire un travail à notre échelle, grâce à l'utilisation des machines moléculaires, et à l'utilisation de l'énergie lumineuse.

#### 4) CATALYSE

La vie étant principalement basée sur des systèmes chimiques, la nature a sur l'homme une avance considérable en terme de maîtrise des processus catalytiques. Il est alors logique que les chimistes s'en inspirent.<sup>[156]</sup> Si l'on regarde attentivement les catalyseurs naturels, il est aisé de se rendre compte qu'ils sont souvent basés sur des machines moléculaires. On retrouve principalement deux catégories de machines moléculaires catalytiques : les catalyseurs d'entités discrètes tels que les ATP-ases ou ATP-synthases, qui comportent un site actif dans lequel le substrat entre intégralement, puis le produit, ayant moins d'affinité pour la cavité que le réactif, ressort au profit d'un nouveau réactif ; et les catalyseurs dits processifs, tels que le ribosome ou ARN polymérase, où le produit est une suite polymérique ou oligomérique de réactifs qui réagissent à la chaîne au sein de la cavité du catalyseur lors de la translation de celui-ci, relativement par rapport au brin formé.

##### a) Catalyseurs processifs

La réalisation de catalyseurs processifs synthétiques est un défi relevé relativement récemment au sein de la communauté des chimistes. On compte parmi les pionniers l'équipe de A. E. Rowan et R. J. M. Nolte, qui ont dès 2003 décrit un catalyseur basé sur une porphyrine de manganèse comportant une cavité, susceptible de s'enfiler sur un brin polymérique pour former un pseudo rotaxane (Figure 56).<sup>[157]</sup> Lors du mouvement de translation de cette machine moléculaire le long du polymère de polybutadiène, la porphyrine réalise l'époxydation processive des doubles liaisons C=C. Toutefois des travaux plus récents ont montré que le caractère processif de la catalyse n'était pas certain, mais qu'un mécanisme de déplacement aléatoire le long du polymère était à privilégier.<sup>[158]</sup> D'autre part la catalyse pouvant aussi s'effectuer via la partie externe de la porphyrine, une optimisation visant à encombrer cette face a été réalisée.<sup>[159]</sup>



Récemment E. Rowan et coll. ont décrit une autre machine moléculaire visant à oxyder processivement un brin d'ADN grâce à un clip moléculaire enfilé sur celui-ci qui est basé sur une protéine reliée à trois porphyrines de manganèse.<sup>[160]</sup> Dans ce cas la processivité de la catalyse dépend des conditions du système, celle-ci a pu être observée lorsque le clip évoluait à la manière d'un anneau de rotaxane.

En 2013, l'équipe de D. Leigh a réalisé un ribosome synthétique basé sur une structure rotaxane dont la processivité de la catalyse a été démontrée (Figure 57).<sup>[161]</sup> Ainsi l'axe du rotaxane comporte trois acides aminés successivement disposés sur l'axe par liaisons covalentes. Lorsque l'anneau comportant le site catalytique « estérase » se déplace le long de l'axe, il rencontre un stoppeur correspondant au premier acide aminé, l'anneau ne peut alors continuer sa translation qu'une fois l'acide aminé couplé à la séquence protéinique de l'anneau via un double mécanisme d'addition-élimination. A la fin du mouvement l'ordre des acides aminés de la séquence peptidique obtenue correspond à l'ordre initial de ceux-ci sur l'axe, prouvant ainsi le caractère processif de la catalyse.

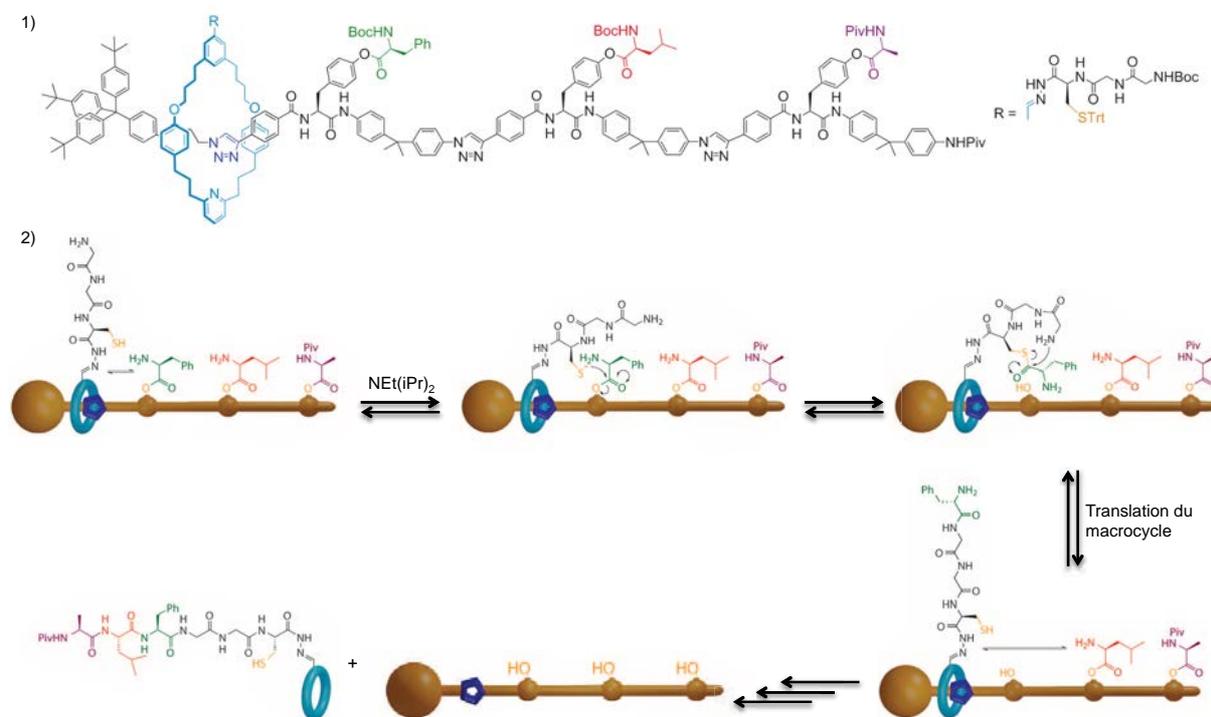
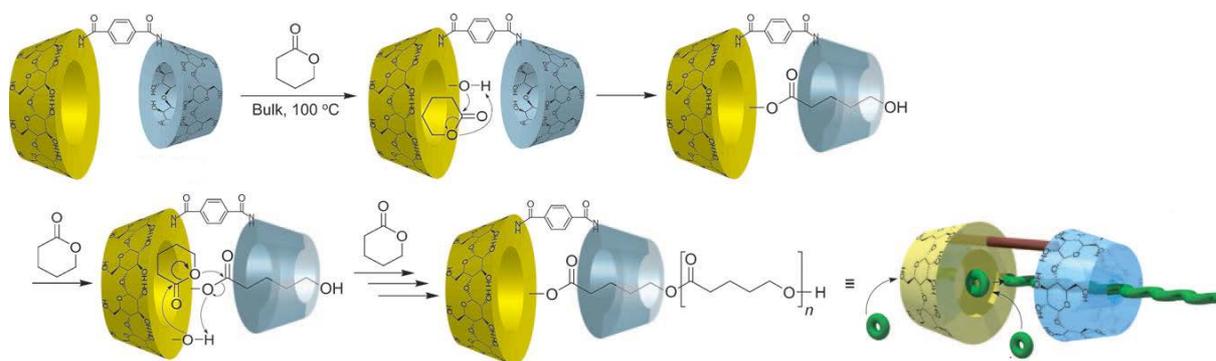


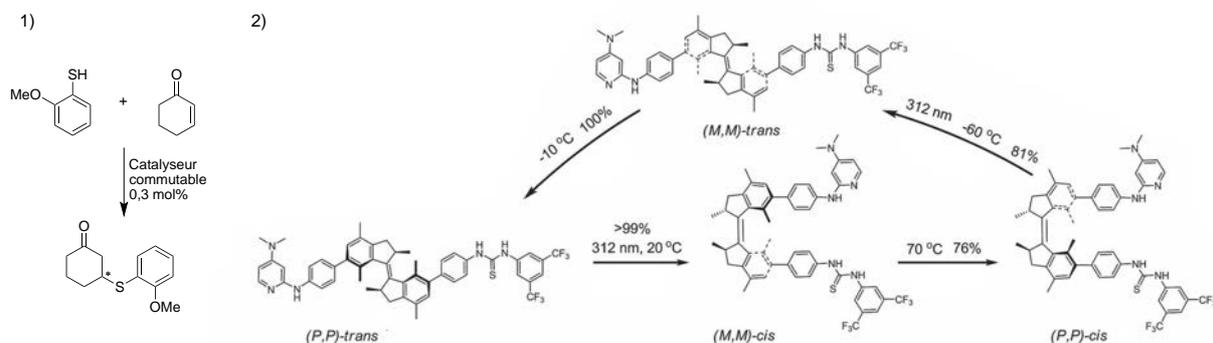
Figure 57 : Ribosome synthétique : 1) Structure du rotaxane ; 2) Mécanisme<sup>[161]</sup>

Au-delà la transformation de sites réactifs le long d'un axe tel un ribosome, la catalyse de polymérisation d'un axe telle une ARN polymérase, a été réalisée par l'équipe de A. Harada, par ouverture d'une lactone au sein de la cavité d'une  $\beta$ -cyclodextrine pour former un polyester (Figure 58).<sup>[162]</sup> Dans ce cas la processivité du mécanisme de polymérisation est assurée par l'inclusion du polymère formé dans une  $\alpha$ -cyclodextrine liée à la  $\beta$ -cyclodextrine catalytiquement active, via une liaison covalente entre les couronnes secondaires. Au sein de tous ces catalyseurs processifs, c'est effectivement le mouvement du catalyseur le long de l'axe qui permet d'effectuer les réactions ; en cela l'utilisation du mouvement au sein des machines moléculaires paraît constituer une bonne approche pour la catalyse.

Figure 58 : Polymérisation processive par un dimère de cyclodextrines<sup>[162]</sup>

### b) Catalyseurs commutables

Les catalyseurs de réactions sur petites molécules ont eux aussi considérablement inspirés les chimistes qui n'ont eu de cesse de reproduire les caractéristiques des systèmes naturels.<sup>[163]</sup> Ces systèmes ont trois caractéristiques principales : i) ils procèdent à une catalyse dans un environnement confiné au sein d'une cavité, ii) cet environnement est souvent chiral de sorte à induire une asymétrie, et iii) ces catalyseurs sont commutables via l'interaction d'un stimulus avec un site allostérique. De nombreux travaux visant à effectuer des réactions catalytiques en milieu confiné dans une cavité ont été réalisés, par utilisation de cavités organiques de type cucurbituryl<sup>[164]</sup> ou cyclodextrine,<sup>[165]</sup> ou inorganiques via l'utilisation de cages auto-assemblées. Les équipes de K. Raymond et M. Fujita ont notablement contribué à leurs développements en réalisant des cages abritant un catalyseur organométallique pour limiter les interactions avec le solvant,<sup>[166]</sup> ou encore des cages dont le confinement des substrats permet à la manière du site actif enzymatique, d'induire une sélectivité particulière voire inattendue.<sup>[167]</sup> Au delà du confinement dans un site catalytique isolé, la seconde caractéristique des catalyseurs naturels, à savoir l'induction chirale, est elle aussi un défi auquel les chimistes ont tenté de répondre. L'utilisation de cages chirales a été une approche fréquemment utilisée, particulièrement les cages tétraédriques dont la structure ne permet, malgré quatre centres métalliques stéréogènes, que l'obtention de deux stéréoisomères, énantiomères entre eux. Toutefois dans ce cas le catalyseur énantio pur ne permet d'avoir accès qu'à une seule stéréosélectivité. En 2011, l'équipe de B. Feringa a décrit un catalyseur d'addition 1,4 sur une énone dérivée de DMAP, dont la capacité à orienter la réaction vers la formation d'un énantiomère peut être photo/thermo commutée de sorte à obtenir l'autre énantiomère ou un racémique (Figure 59).<sup>[168]</sup>

Figure 59 : 1) Réaction catalysée ; 2) Catalyseur photo-commutable<sup>[168]</sup>

Ce catalyseur commutable nous amène à considérer la dernière caractéristique des catalyseurs naturels : la possibilité d'exalter ou inhiber le pouvoir catalytique via une régulation allostérique. Les travaux de R. Krämer ont ouvert le champ de la commutation des propriétés catalytiques par action d'un stimulus, dans son cas un métal, dont la coordination à un ligand jouant le rôle de site allostérique permet l'accélération d'une réaction de clivage d'un phosphodiester.<sup>[169]</sup> Toutefois dans ses systèmes le mouvement reste assez restreint. L'utilisation du mouvement pour répercuter le stimulus allostérique sur la propriété catalytique semble une bonne approche, puisqu'elle correspond au fonctionnement des systèmes naturels qui suite à l'activation allostérique, amorcent un réarrangement conformationnel de la protéine. Une première approche consiste à utiliser un mouvement pour modifier l'accessibilité du site catalytique. Pour un site catalytique métallique, l'utilisation d'un métal compétitif permet de libérer le métal susceptible d'opérer la catalyse.<sup>[170]</sup>

En ce qui concerne l'organocatalyse, le groupe de D. Leigh a utilisé une structure de type rotaxane pour masquer réversiblement par un macrocyle une fonction amine qui catalyse l'addition de Michael (Figure 60).<sup>[171]</sup>

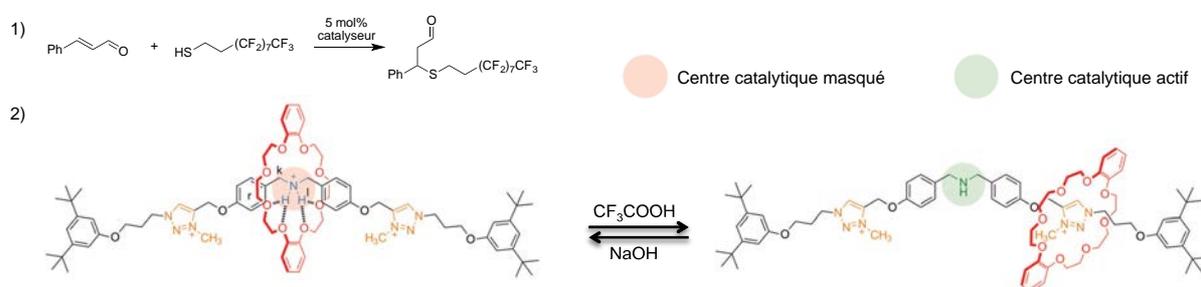


Figure 60 : Organocatalyseur à base de rotaxane : 1) Réaction catalysée ; 2) Commutation du catalyseur<sup>[171a]</sup>

Une autre approche organométallique plus élaborée a montré sa redoutable efficacité pour commuter une propriété catalytique grâce à l'utilisation d'un concept de chimie supramoléculaire. Ainsi en utilisant le principe de coopérativité entre deux sites catalytiques, qui lorsqu'ils sont en proximité spatiale augmentent la vitesse de réaction, il est possible de réaliser des catalyseurs commutables en modifiant réversiblement la distance entre sites actifs.<sup>[172]</sup>

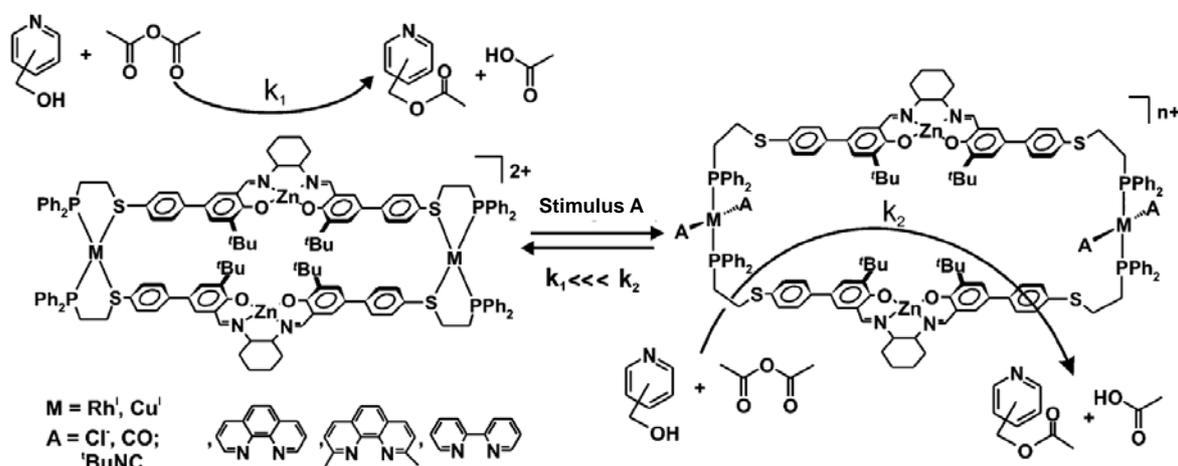


Figure 61 : Catalyseur commutable par stimulus chimique (métal/ligand)<sup>[173]</sup>

L'équipe de C. A. Mirkin a exploité cette stratégie en modulant la distance entre des complexes de salen (Cr ou Zn) au sein de cavités qui lorsqu'elles sont ouvertes, sont susceptibles d'accélérer des réactions d'ouverture d'époxyde<sup>[174]</sup> ou d'estérification (Figure 61).<sup>[173, 175]</sup> Le contrôle allostérique se fait dans ce cas par ajout de ligands (Cl, CO...), qui entraînent l'écartement des deux complexes salen par substitution des ligands thioéther sur le métal assembleur (Rh<sup>I</sup> ou Cu<sup>I</sup>). Dans ses premiers travaux sur ce thème, C. A. Mirkin a notamment utilisé une structure de type pince moléculaire commutable qui fermée voit son pouvoir catalytique, vis à vis de la réaction d'ouverture d'époxyde, exacerbé.<sup>[176]</sup>

Les machines moléculaires synthétiques, à l'image des machines biologiques dont elles sont inspirées, ont ainsi prouvé leur redoutable efficacité pour commuter, grâce à un mouvement moléculaire, des propriétés catalytiques.

En résumé, la mise à profit du mouvement pour commuter une propriété physique ou chimique en modifiant la distance et donc l'interaction potentielle entre deux parties fonctionnelles, est une approche efficace indépendamment de la nature de la propriété commutée.

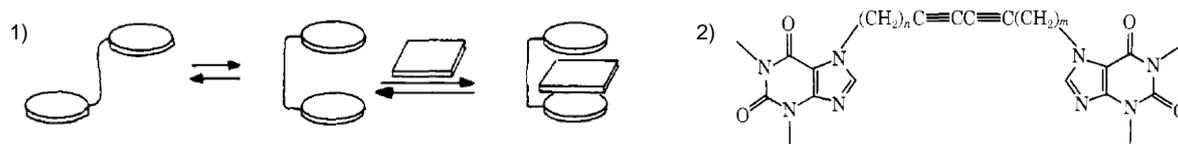
Ainsi les machines moléculaires sont un bon support de commutation de propriétés diverses. Toutefois, il existe peu de systèmes, mis à part les moteurs de B. Feringa, susceptibles de commuter pléthore de propriétés sans grande modification structurelle. Il est alors intéressant de trouver une machine moléculaire susceptible de répondre à la problématique de la commutation de propriétés diverses avec un seul design.

### III PINCES MOLECULAIRES

Parmi l'ensemble des machines moléculaires permettant d'envisager le contrôle allostérique de diverses propriétés physiques, les pinces moléculaires commutables permettent d'ajouter au mouvement le principe de reconnaissance moléculaire. Cet apport loin d'être négligeable constitue une ouverture vers les capteurs et les sondes de détection, qui motive notre choix d'architecture de machines moléculaires pour la commutation de propriétés diverses. En outre, la possibilité de reconnaître un substrat au sein d'une structure pince fermée permettrait un double contrôle de la propriété à commuter, via mouvement mécanique et intercalation.

Encore peu mises à profit pour la commutation de propriétés par effets allostériques, les pinces moléculaires<sup>[66, 177]</sup> ont été notablement utilisées comme capteurs via la reconnaissance d'un substrat entre les parties « bras », particulièrement celles dont la structure rigide ne permet pas la régulation allostérique.

La première apparition du terme « pince moléculaire » dans la littérature scientifique, remonte à la description par H. W. Whitlock en 1978 d'un clip moléculaire dont les unités de reconnaissance dérivés de caféine permettaient par interaction  $\pi$  la formation d'un complexe d'inclusion avec des dérivés naphthoate ou benzoate (Figure 62).<sup>[178]</sup>



Depuis lors de nombreux travaux ont été conduits en utilisant le principe de reconnaissance par des clips moléculaires.<sup>[179]</sup> D'aucuns ont tenté de définir le terme de pince moléculaire en le réduisant aux systèmes comportant un espaceur empêchant l'autoinclusion, imposant une distance entre unités de reconnaissance permettant l'inclusion de cycles aromatiques, et dont la rigidité permet de maintenir la conformation syn.<sup>[179a, 179e]</sup> Toutefois cette définition est suffisamment réductrice pour exclure l'exemple initial de Whitlock dont l'espaceur flexible permet l'existence de diverses conformations. Ainsi pour satisfaire à la diversité des structures désormais décrites, les pinces moléculaires peuvent être définies comme systèmes comportant deux unités de reconnaissance, susceptibles d'interagir avec le même substrat, et séparées par un espaceur. Cette définition offre l'avantage de n'imposer aucune restriction concernant la nature des interactions hôte / invité, la nature de l'espaceur, ou la forme des unités de reconnaissance. Le phénomène de reconnaissance d'un invité par une pince moléculaire peut alors être qualifié d'intercalation. Cette reconnaissance est basée sur la formation d'interactions hôte / invité suffisamment favorables enthalpiquement pour compenser l'éventuelle perte d'entropie lors de l'inclusion. Ainsi trois conditions régissent cette intercalation : les interactions pouvant être développées par la pince et par le substrat doivent être complémentaires ou de même nature, ces interactions se doivent d'être directionnelles (pour optimiser la force de l'interaction du fait de la structure de la pince), et la taille de la cavité entre les unités de reconnaissance doit être compatible avec celle du substrat.

On distingue principalement trois catégories de pinces moléculaires, qui se différencient par la structure de l'espaceur entre les unités de reconnaissance (Figure 63). Cet espaceur peut être rigide, l'intercalation répond alors au modèle clef-serrure ; il peut être flexible, impliquant une reconnaissance de substrat selon le modèle « induced fit » ; et enfin l'espaceur peut être commutable. Cette dernière catégorie permet le contrôle de la distance entre les unités fonctionnelles par un stimulus.

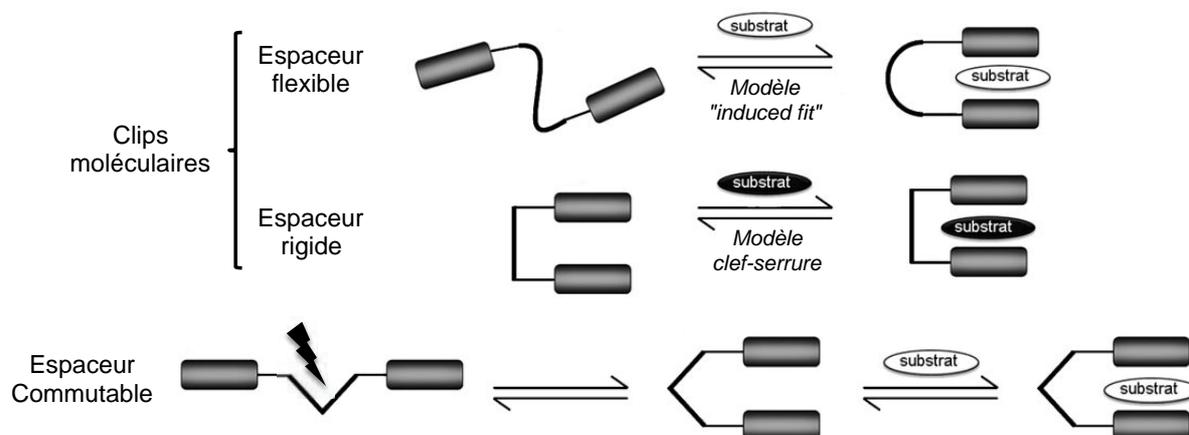


Figure 63 : Pinces moléculaires catégorisées par la nature de l'espaceur<sup>[66]</sup>

## 1) LES CLIPS MOLECULAIRES

## a) Avantages des clips rigides

De sorte à limiter la diminution d'entropie due à la chute du nombre de degrés de liberté lors de l'intercalation, et inspiré du modèle clef-serrure décrit pour les systèmes enzymatiques par E. Fischer,<sup>[180]</sup> des clips moléculaires rigides ont été en premier lieu conçus. Ainsi le groupe de S. C. Zimmerman a développé à partir de 1987 une série de clips dont la structure est suffisamment rigide pour préorganiser la cavité avec une distance de 7 Å entre unités de reconnaissance, permettant l'intercalation de dérivés aromatiques par interaction  $\pi$  (Figure 64).<sup>[181]</sup> Les « bras » de la pince étant des dérivés d'anthracène relativement riches en électrons, la trinitrofluorénone fut choisie comme intercalant aromatique électrodéficient.

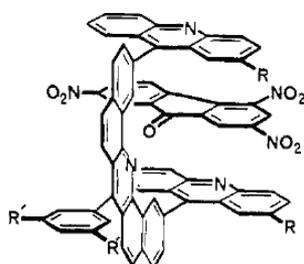


Figure 64 : Clip moléculaire, intercalation de TNF<sup>[181b]</sup>

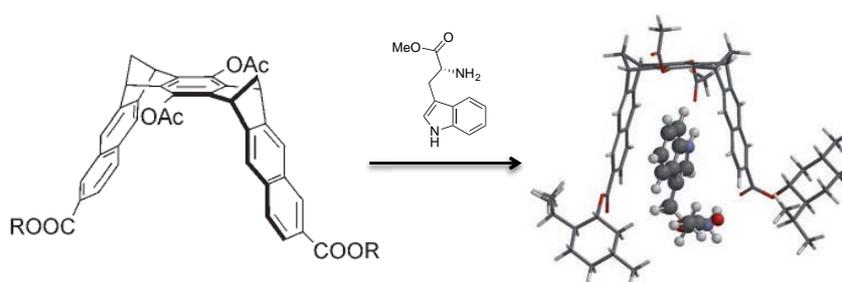


Figure 65 : Clip moléculaire chiral, intercalation de D-tryptophanate de méthyle, structure optimisée (Monte Carlo)<sup>[182]</sup>

Au cours de ces premiers âges des pinces moléculaires, M. Harmata et coll. ont développé des clips rigides chiraux formant des complexes d'inclusion avec le trinitrobenzène;<sup>[183]</sup> cette approche a constitué un premier pas vers la reconnaissance chirale par les pinces moléculaires et la détermination de configuration absolue de centres stéréogènes.<sup>[184]</sup> Le groupe de F. G. Klärner a par la suite utilisé un clip moléculaire rigide chiral, dont la configuration a pu être déterminée grâce à la théorie de l'exciton chiral, pour effectuer la reconnaissance de tryptophanate de méthyle (Figure 65).<sup>[182]</sup> Les dosages suivis par dichroïsme circulaire, du clip énantiopur par les deux énantiomères, ont montré une affinité plus grande de ce clip pour l'énantiomère D ( $K_D/K_L = 3,5$ ). Plus récemment Klärner et coll. ont pu montrer qu'un clip hydrosoluble permettait, dans les conditions physiologiques, la reconnaissance spécifique de lysine ( $K = 5000$ ) et d'arginine ( $K = 2000$ ) dans une moindre mesure.<sup>[185]</sup> Cette aptitude a été mise à profit pour la reconnaissance de lysine au sein d'une protéine; cette interaction ayant pour conséquence la diminution de l'interaction de cette protéine avec une protéine partenaire, ouvre la voie d'une éventuelle inhibition d'enzyme.<sup>[186]</sup> Cette même pince rigide hydrosoluble a fait l'objet d'une étude thermodynamique très intéressante de l'intercalation de N-méthylnicotinamide.<sup>[187]</sup> En effet une étude comparative de l'affinité de ce substrat avec deux clips de géométrie différente a permis une meilleure compréhension de l'origine de la stabilité de ces complexes d'inclusion (Figure 66). Les deux clips ont une cavité de taille appropriée pour le substrat, et les interactions sont dans les deux cas de type  $\pi$ - $\pi$ . Toutefois ces deux complexes d'inclusion se distinguent par la directionnalité des interactions, en effet la géométrie du premier clip (K1) n'offre pas la possibilité d'interactions  $\pi$  très directionnelles et donc fortes. A contrario le second clip (K2) présente deux bras anthracène quasi parallèles permettant une interaction  $\pi$  avec le substrat très forte du fait de la préorganisation de la cavité induisant des interactions directionnelles. Pourtant les valeurs des constantes d'association sont

équivalentes. S'il est vrai que la directionnalité de l'interaction entraîne une énergie d'interaction plus grande, soit une enthalpie d'association plus négative, la baisse du nombre de degrés de liberté (du substrat) liée à la directionnalité de l'interaction, défavorise entropiquement cette inclusion. Ainsi pour le second clip (K2) l'enthalpie de réaction est plus négative (donc favorable) mais le facteur entropique est lui plus positif (soit défavorable), ce phénomène peut être décrit sous le terme de compensation entropique. Ainsi le facteur entropique étant neutre pour le premier clip (K1), les deux associations ont au bilan des enthalpies libres de réactions équivalentes. Cette observation permet de comprendre que la directionnalité des interactions, ou plus généralement la préorganisation du système, n'entraîne pas toujours de stabilisation par rapport à un système moins complémentaire.

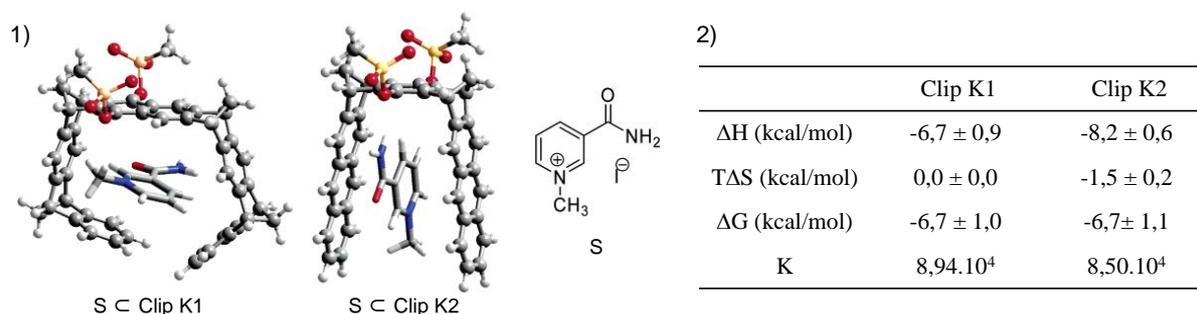
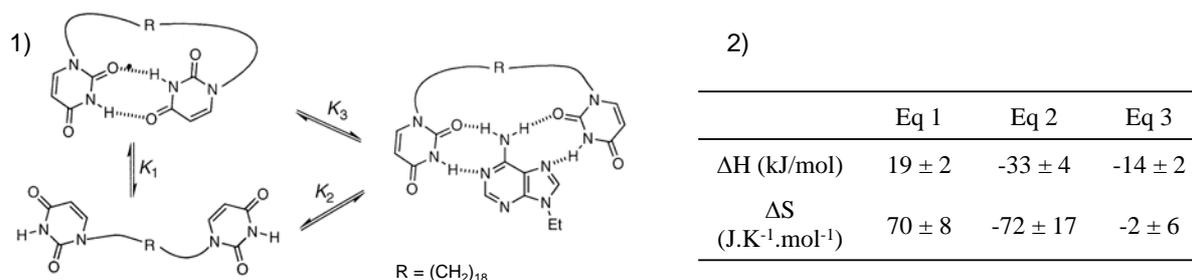


Figure 66 : 1) Structures optimisées des complexes d'inclusions (Monte Carlo) ; 2) Grandeurs thermodynamiques mesurées associées à la réaction d'intercalation à 298 K<sup>[187]</sup>

### b) Avantages des clips flexibles

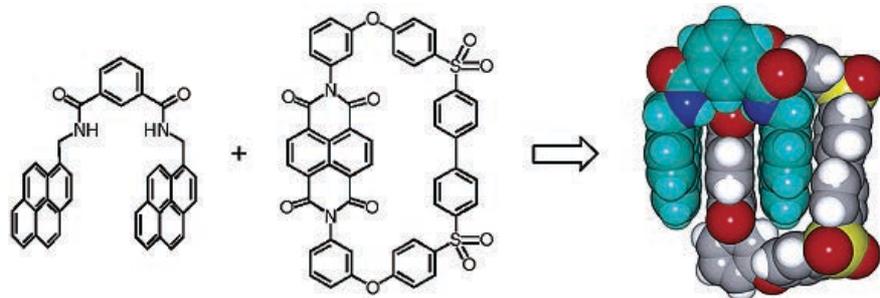
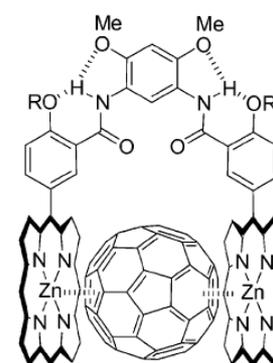
La réflexion précédente nous amène vers la question de la flexibilité des clips elle-même. Si jusqu'à présent le modèle clef-serrure de E. Fischer était pris en exemple, le modèle « induced fit » lui aussi bioinspiré, peut être utilisé dans le cadre des pinces moléculaires. Nous pouvons alors nous poser la question de l'efficacité d'un système flexible pour la reconnaissance. Une étude thermodynamique menée par Y. Kuroda nous apporte une réponse quantitative.<sup>[188]</sup> Il utilise un clip moléculaire flexible dont les deux bras uraciles sont susceptibles de se reconnaître mutuellement ainsi que de reconnaître un dérivé d'adénine (Figure 67). L'équilibre 2 peut être assimilé à un équilibre d'intercalation dans une pince flexible, alors que l'équilibre 3 est assimilable à l'association avec un clip rigide. On observe alors que l'association à partir d'un clip rigide est moins défavorable entropiquement qu'à partir d'un système flexible; cette observation est sans surprise puisque l'intercalation au sein d'un système flexible entraîne une diminution du nombre de degrés de liberté du clip bien plus importante que pour un système rigide, ce qui est à l'origine de la chute entropique. D'autre part la formation du complexe d'inclusion à partir du clip flexible est plus favorable enthalpiquement que celle à partir du système rigide. Cette observation nous permet d'introduire et de comprendre la limitation des clips rigides qui est le manque d'adaptabilité. En effet la flexibilité permet au système global de converger vers la géométrie permettant une interaction optimale, c'est-à-dire directionnelle. Dans cet exemple, la non adaptabilité, due à la rigidité du système, est matérialisée par le coût enthalpique que constitue la dissociation des deux uraciles. Ainsi le clip rigide n'ayant pas une géométrie parfaitement adaptée à la reconnaissance du substrat, son enthalpie d'association est moins négative.

Figure 67 : 1) Equilibres mis en jeux ; 2) Grandeurs thermodynamiques mesurées<sup>[188]</sup>

Il n'est donc pas aberrant de s'orienter vers des clips ayant des espaceurs flexibles dans le but d'optimiser la reconnaissance, au risque évident de perdre en sélectivité.

### c) Nature de l'interaction pince-substrat

Au delà des problématiques de directionnalité et de choix de la nature de l'espaceur comme évoqué précédemment, la formation de complexes d'inclusion avec les clips moléculaires est tributaire de la nature des interactions hôte/invité qui peuvent être diverses. Les interactions de type  $\pi$  ont notamment été utilisées pour la reconnaissance d'aromatiques plans ; ainsi diverses structures basées sur des dioxo[2.2]orthocyclophane,<sup>[189]</sup> des tétrathiafulvalène,<sup>[190]</sup> des porphyrines,<sup>[191]</sup> ou des pyrènes (Figure 68),<sup>[192]</sup> ont permis la reconnaissance de cycles aromatiques électrodéficients. D'autres structures comportant des unités de reconnaissance Pt-terpyridine ont permis la formation de complexes d'inclusion avec des aromatiques plus riches en électrons.<sup>[193]</sup> En outre il est une classe de substrats qui a été particulièrement ciblée pour la reconnaissance via interaction  $\pi$  avec les clips moléculaires : les fullerènes.<sup>[194]</sup> En effet des clips rigides,<sup>[195]</sup> ou flexibles basés sur des porphyrines (Figure 69),<sup>[196]</sup> des dérivés de TTF,<sup>[197]</sup> ou d'autres systèmes polyaromatiques,<sup>[198]</sup> ont été développés pour complexer du C<sub>60</sub> ou C<sub>70</sub> pauvre en électrons. Dans la même mouvance, des clips comportant des bras pyrène ont été décrits pour la reconnaissance des nanotubes de carbone.<sup>[199]</sup>

Figure 68 Clip Pyrène pour la reconnaissance d'aromatiques appauvris en électrons<sup>[192b]</sup>Figure 69 Clip porphyrine de Zn : intercalation de C<sub>60</sub><sup>[196b]</sup>

Les liaisons hydrogène constituent aussi un bon support de reconnaissance utilisé par les pinces moléculaires. Elles sont généralement associées à une interaction  $\pi$  mais constituent une part

importante de la stabilisation de l'adduit. Ainsi la reconnaissance de composés biologiques tels la noradrénaline,<sup>[200]</sup> ou des nucléotides, tels que l'adénine, a été rendue possible grâce à l'incorporation d'accepteurs et de donneurs de liaison hydrogène au sein du clip moléculaire. L'équipe de S. C. Zimmerman a notamment fonctionnalisé son clip rigide par une fonction acide carboxylique au milieu de l'espaceur, permettant la complexation d'adénine par liaison hydrogène couplée à une interaction  $\pi$  (Figure 70).<sup>[201]</sup> Ces interactions  $\pi$  ont pu en outre être couplées à la formation de liaison métal-métal entre clips moléculaires et substrats de sorte à stabiliser dans une moindre mesure que les liaisons H, le complexe d'inclusion.<sup>[202]</sup> Cette stratégie a été notablement utilisée par le groupe de V. W. W. Yam qui a développé des clips flexibles dont les unités de reconnaissances, basées sur des complexes terpyridine platine, sont en mesure d'interagir avec un complexe de Pt plan via interaction  $\pi$  et interaction Pt...Pt (Figure 71).<sup>[203]</sup> Ces systèmes sont particulièrement attrayants car ces complexes de platine sont connus pour leur phosphorescence dans le visible ; ainsi l'intercalation d'un complexe entraîne un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'émission du clip moléculaire. En outre V. W. W. Yam et coll. ont récemment décrit un clip flexible à double pont (double-decker tweezers) susceptible de former un dimère par auto intercalation ou d'intercaler un complexe platine.<sup>[204]</sup>

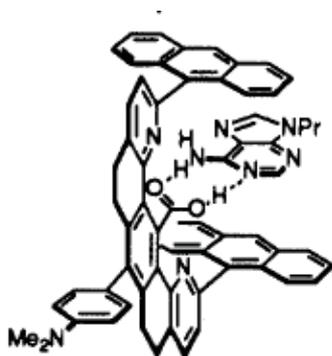


Figure 70 : Reconnaissance d'adénine par Liaison Hydrogène et interaction  $\pi$  <sup>[201b]</sup>

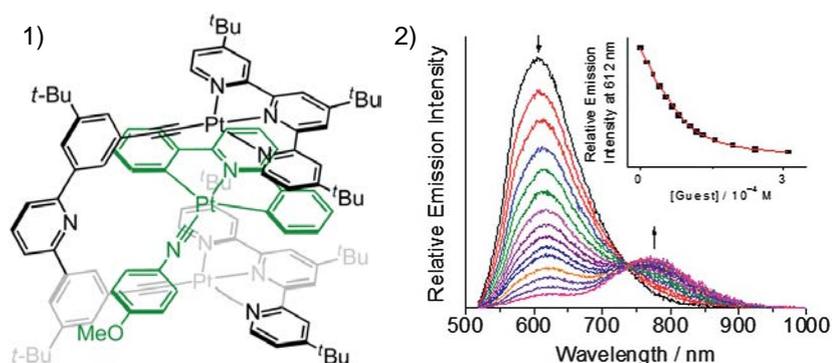


Figure 71 : Reconnaissance de complexe plan par liaison Pt-Pt et interaction  $\pi$  : 1) Complexe d'inclusion ; 2) Suivi de l'émission du clip au cours du dosage par le complexe de Pt plan <sup>[203]</sup>

Enfin la liaison métal ligand, particulièrement stabilisante enthalpiquement, a été exploitée comme force motrice d'intercalation. En effet, cette interaction a été récemment mise à profit pour l'intercalation de métaux au sein de clips moléculaires, d'une part pour la reconnaissance d'argent par un ligand de type hélicène,<sup>[205]</sup> et d'autre part pour l'intercalation de divers métaux par les oxygènes nucléophiles de ligands salen. Ainsi l'équipe de M. C. W. Chan observe la coordination sélective de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , et  $\text{Pb}^{2+}$  au niveau des oxygènes nucléophiles des Pt-salen d'un clip moléculaire rigide (Figure 72).<sup>[206]</sup> Cette reconnaissance a un impact non négligeable sur les propriétés de phosphorescence du Pt-Salen, puisque la coordination du cuivre et du mercure entraînent un quenching de luminescence, alors que l'intercalation du plomb est à l'origine d'un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde d'émission. Au-delà de l'intercalation de métaux grâce à la liaison métal ligand, cette interaction a aussi permis d'observer l'intercalation de ligands entre deux métaux situés aux seins des unités de reconnaissance du clip moléculaire.<sup>[207]</sup> Les pinces comportant des unités de reconnaissance porphyrine ont été notamment très étudiées.<sup>[208]</sup> Ainsi Y. H. Yu et coll. ont pu intercaler entre deux porphyrines de zinc, un ligand bidentate comportant deux pyridines séparées par un espaceur chaîne alkyle (Figure 73).<sup>[209]</sup> Cette chaîne possédant une amine secondaire en son milieu, l'ajout d'un éther couronne en milieu acide permet la formation d'un pseudorotaxane par enfilage du

macrocycle sur l'ammonium formé. Ainsi la coordination des pyridines (situées aux extrémités du pseudorotaxane) aux porphyrines du clip moléculaire entraîne la reconnaissance d'une architecture topologiquement complexe par une pince moléculaire. Le clip flexible joue alors le rôle de stoppeur pour le rotaxane.

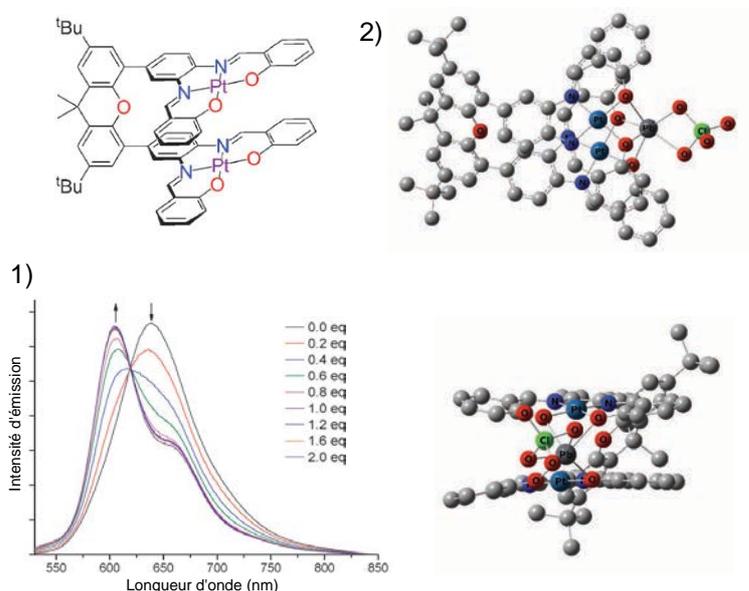


Figure 72 : Intercalation de métal via interaction métal / ligand :  
1) Dosage du clip par  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ , suivi d'émission de phosphorescence ; 2) Structure du complexe d'inclusion optimisée (DFT)<sup>[206a]</sup>

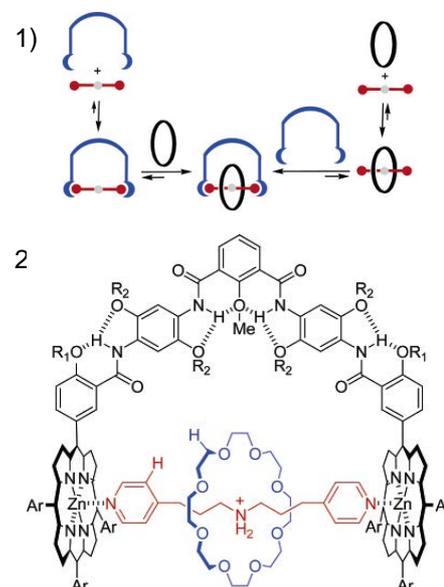


Figure 73 : Intercalation d'un pseudorotaxane via interaction métal / ligand : 1) Equilibre dynamique ; 2) Complexe d'inclusion<sup>[209]</sup>

#### d) Clips moléculaires fonctionnels

Parmi l'ensemble de ces interactions hôte invité possibles, le mécanisme d'intercalation a démontré sa potentialité pour la modification de propriétés. Ainsi comme nous l'avons vu, les clips moléculaires peuvent être utilisés comme sondes de détection, mais aussi pour la détermination de configuration absolue de centres stéréogènes par reconnaissance chirale. En outre l'intercalation de substrats permet selon les structures utilisées la modification de propriétés de luminescence,<sup>[210]</sup> mais aussi un changement de couleur par formation de l'adduit, comme l'a montré le groupe de P. Van de Weghe.<sup>[211]</sup> Les clips moléculaires se sont aussi révélés prometteurs pour la réalisation de polymères supramoléculaires.<sup>[212]</sup> En effet la fonctionnalisation de l'espaceur par une chaîne comportant en son extrémité un intercalant permet la formation de polymères par complexe d'inclusion intermoléculaire. Toutefois l'intérêt des polymères supramoléculaires consiste en la réversibilité du processus de polymérisation, de sorte à former ou détruire le polymère à loisir. Dans le cas du système de T. Haino, cette réversibilité est permise par ajout d'un intercalant compétitif (TNF) permettant la dissociation du polymère (Figure 74).<sup>[213]</sup> Toutefois il n'est pas possible d'effectuer des cycles de formation / dissociation, à ce stade le système n'est plus réversible car la TNF ne peut être désintercalée. Pour résoudre ce problème le groupe de F. Wang utilise comme intercalant compétitif l'antracène qui est susceptible de réagir avec un diénophile via réaction de Diels-Alder (Figure 75).<sup>[214]</sup> Cette réaction

entraîne la destruction de l'intercalant et permet la reformation du polymère. Il est alors possible d'effectuer des cycles.

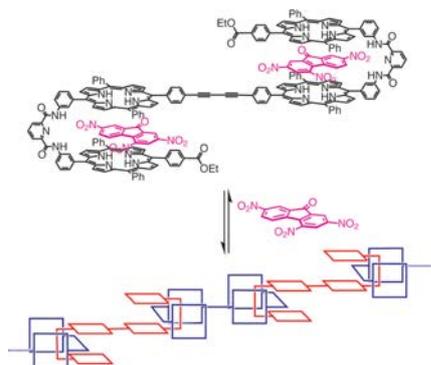


Figure 74 : Polymère supramoléculaire réversible par intercalation de TNF<sup>[213]</sup>

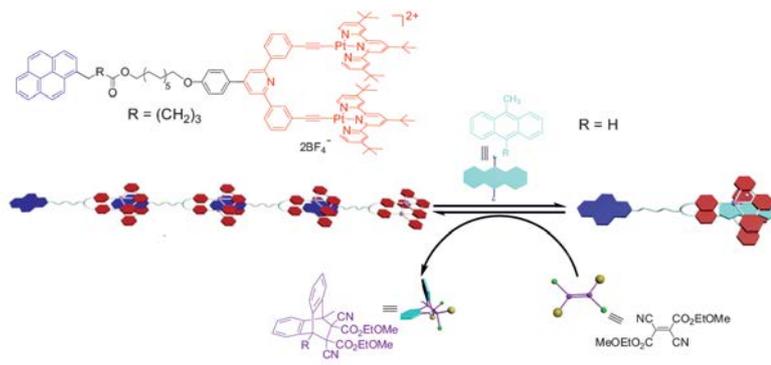


Figure 75 : Polymère supramoléculaire réversible couplé à une réaction de Deals Alder<sup>[214]</sup>

La description de ces polymères nous amène vers la problématique de la réversibilité des intercalations. En effet, la réversibilité est indispensable pour exploiter des systèmes impliquant un changement de couleur, d'émission, ou plus généralement une modification de propriétés. Ainsi les clips moléculaires offrent difficilement la possibilité d'intercalation réversible. Il existe toutefois un exemple de couplage entre un clip moléculaire et une machine moléculaire de type rotaxane permettant d'accéder à la réversibilité, décrite par l'équipe de S. H. Chiu.<sup>[215]</sup> En effet un clip dont les bras sont des TTF reconnaît une station viologène d'un rotaxane ; via un stimulus basique, le cycle localisé sur une station ammonium se déplace vers la station viologène, en expulsant le clip moléculaire hors de l'architecture rotaxane (Figure 76). Ce processus est réversible par acidification du milieu. Toutefois dans ce cas la réversibilité provient de la machine moléculaire associée. Il est alors opportun de se demander, de sorte à généraliser aux pinces moléculaires le principe de réversibilité, si ces pinces ne pourraient pas devenir elles même des machines moléculaires.

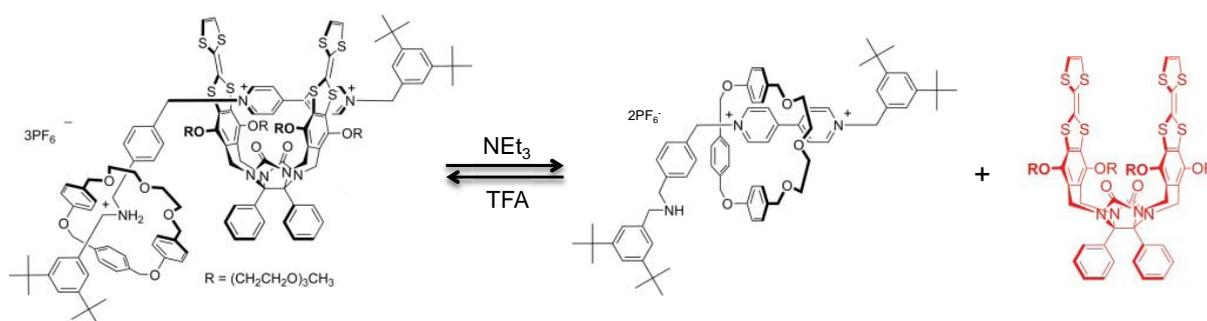


Figure 76 : Intercalation réversible de clip moléculaire couplé à une machine moléculaire de type rotaxane<sup>[190a]</sup>

Ainsi cette recherche du processus réversible a permis l'émergence de pinces moléculaires commutables qui se caractérisent par un espaceur de géométrie contrôlable par un stimulus extérieur.

## 2) PINCES MOLECULAIRES COMMUTABLES

Ces systèmes commutables ne se distinguent pas des clips par la nature des interactions hôte / invité mises en jeux, mais par le mouvement dont elles sont capables, et se caractérisent comme toute machine moléculaire par la nature du stimulus permettant d'induire ce mouvement.

### a) Commutation photochimique

Contrairement aux machines moléculaires en général, il existe relativement peu de pinces moléculaires commutables photochimiquement. Mis à part les exemples pionniers utilisant ces structures pour le transport de  $K^+$  en milieu organique en 1981,<sup>[150]</sup> ou le transport de métaux décrit en 1985 par le groupe de M. Irie,<sup>[216]</sup> les systèmes photocommutables ont été peu développés. Cela s'explique par la restriction des géométries d'espaceurs différentes permettant d'induire un photo-mouvement. En effet la réalisation d'une pince moléculaire a généralement comme contrainte l'utilisation d'un espaceur pouvant imposer, dans l'une de ses configurations stables, une géométrie parallèle entre les deux unités de reconnaissance. La plupart des systèmes répondant à un stimulus photochimique par un large mouvement ne répondent pas à cette problématique, ainsi les isomérisations de liaison C=C ou N=N permettent de rapprocher les deux bras avec un angle d'environ  $120^\circ$  en configuration fermée. Plus récemment, le groupe de J. Jayawickramarajah a mis à profit l'isomérisation de *trans* stilbène fonctionnalisé par des porphyrines de zinc pour induire la reconnaissance de fullerène.<sup>[217]</sup>

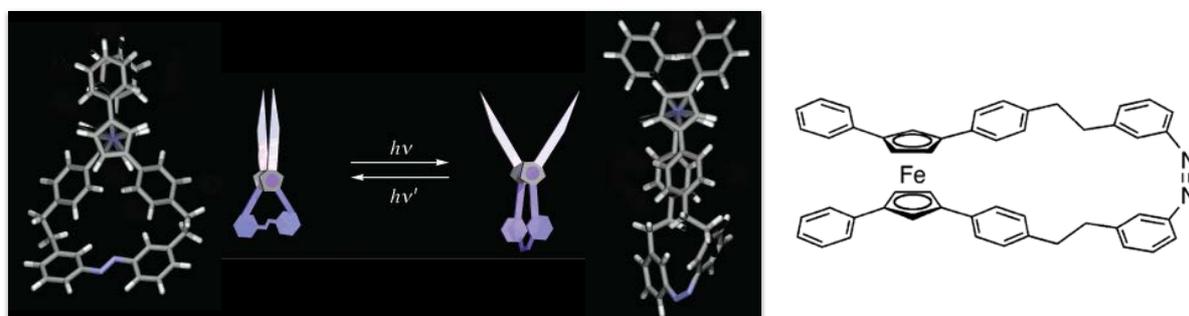


Figure 77 : Ciseaux moléculaires photocommutables<sup>[218]</sup>

Toutefois le groupe de T. Aida, a su surmonter cette difficulté en réalisant des ciseaux moléculaires au sein desquels l'espaceur est décorrélé du commutateur contrairement à la plupart des pinces moléculaires commutables (Figure 77).<sup>[218]</sup> En effet, les parties bras sont reliées à un ferrocène qui joue le rôle de pivot en limitant le mouvement à la rotation des ligands Cp. Ce ferrocène est lui même relié par ses deux ligands aux deux extrémités d'un azobenzène. Ainsi l'isomérisation de l'azobenzène sous irradiation, entraîne la rotation autour des axes Fe-Cp ce qui induit le mouvement d'ouverture et fermeture de la pince.

Néanmoins l'utilisation du stimulus photochimique au sein des pinces moléculaires nécessite une adaptation de l'architecture de celle-ci, pour répondre à la contrainte géométrique inhérente à la réalisation d'une pince moléculaire.

### b) Commutation électrochimique

Parmi les stimuli pouvant répondre à cette contrainte géométrique, l'effecteur électrochimique a permis à l'équipe de V. A. Azov de contrôler le mouvement réversible de pinces de TTF dont la dimérisation intramoléculaire induite par oxydation des TTF est la force motrice du mouvement.<sup>[219]</sup> Plus récemment l'équipe de C. Bücher a développé une pince moléculaire dont l'espaceur est constitué de deux unités viologène, chacune couplée à une porphyrine de zinc (Figure 78).<sup>[220]</sup> La réduction des unités viologène entraîne l'introduction d'un radical dans la SOMO de ces mêmes unités, le système se stabilise alors par dimérisation des deux viologène, via appariement des électrons célibataires dans une même orbitale moléculaire délocalisée. Cette dimérisation a pour effet d'amener en proximité spatiale les deux porphyrines de zinc, qui sont alors susceptibles d'intercaler de façon apicale une molécule de DABCO par liaison métal ligand.

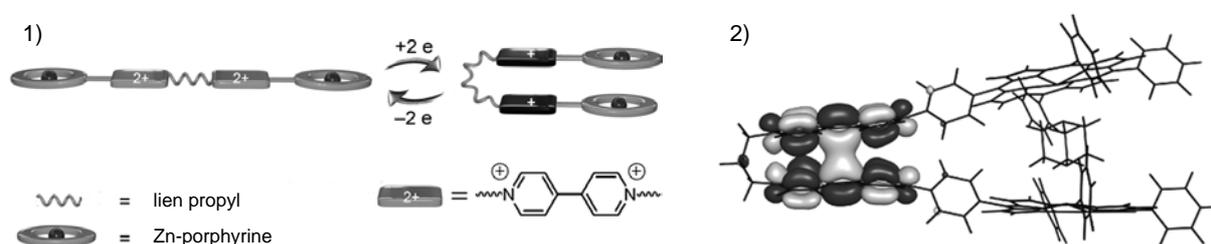


Figure 78 : Pince moléculaire commutable sous stimulus électrochimique : 1) Principe de la commutation ; 2) Complexe d'inclusion avec DABCO, Orbitale plus haute occupée (DFT) délocalisée sur les deux viologènes<sup>[220]</sup>

### c) Commutation acide / base

Au delà des stimuli photo et électrochimiques, les effecteurs chimiques ont été notablement plus utilisés car il permettent d'avoir recours à des structures dont la géométrie se rapproche de celle des clips moléculaires. Ainsi le groupe de K. Osakada a décrit une pince moléculaire comportant un espaceur dérivé de bis(2-hydroxyphényl)pyrimidine pouvant, via rotation autour des liaisons C-C entre cycles aromatiques, passer d'une forme ouverte W vers une forme fermée U (Figure 79).<sup>[221]</sup> Ce mouvement est possible grâce à l'acidification du milieu qui permet, via protonation des azotes de la pyrimidine centrale, de figer la conformation ouverte. La forme fermée de cette pince est pour sa part en mesure d'intercaler des dérivés de TNF entre les deux unités de reconnaissance anthracène.

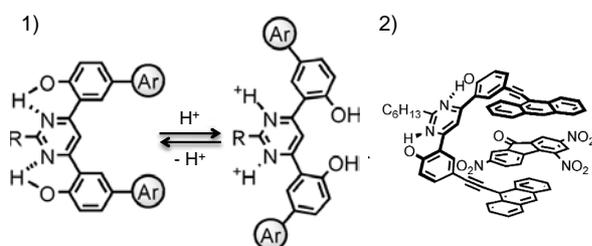


Figure 79 : 1) Mouvement de pince induit par modification de pH ; 2) Intercalation de TNF<sup>[221]</sup>

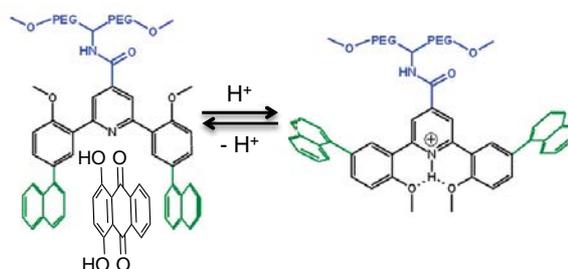


Figure 80 : Commutation de pince sous stimulus acide / base<sup>[68]</sup>

Antérieurement A. Petitjean et coll. ont décrit un système hydrosoluble (pour être biocompatible), comportant un espaceur similaire dérivé de 2,6-diphénylpyridine, couplé à deux bras naphthalène.<sup>[68]</sup> Cette pince moléculaire commutable par variation de pH, est dans sa conformation fermée en mesure d'intercaler une quinizarine qui fluoresce dans le visible. L'intercalation de ce fluorophore entraîne un quenching partiel de son émission.

#### d) Commutation par coordination

Le stimulus le plus utilisé pour réaliser des pinces moléculaires commutables est à ce jour la complexation par un métal. Cet effecteur est particulièrement prisé du fait de la diversité des ligands permettant d'induire un relatif parallélisme des unités de reconnaissance. Ainsi dans l'ensemble de ces pinces métallo contrôlées, l'espaceur est un ligand dont la structure varie en fonction des exemples. On retrouve les interactions hôte / invité précédemment évoquées, telles que l'intercalation entre porphyrines de ligands apicaux comme le DABCO<sup>[222]</sup> ou la pyrazine,<sup>[223]</sup> des intercalations de ligands par  $\pi$ -stacking assisté d'une liaison métal ligand,<sup>[224]</sup> ou l'intercalation d'aromatiques électrodéficients (TNF) entre bras dérivés d'anthracène (Figure 81).<sup>[225]</sup>

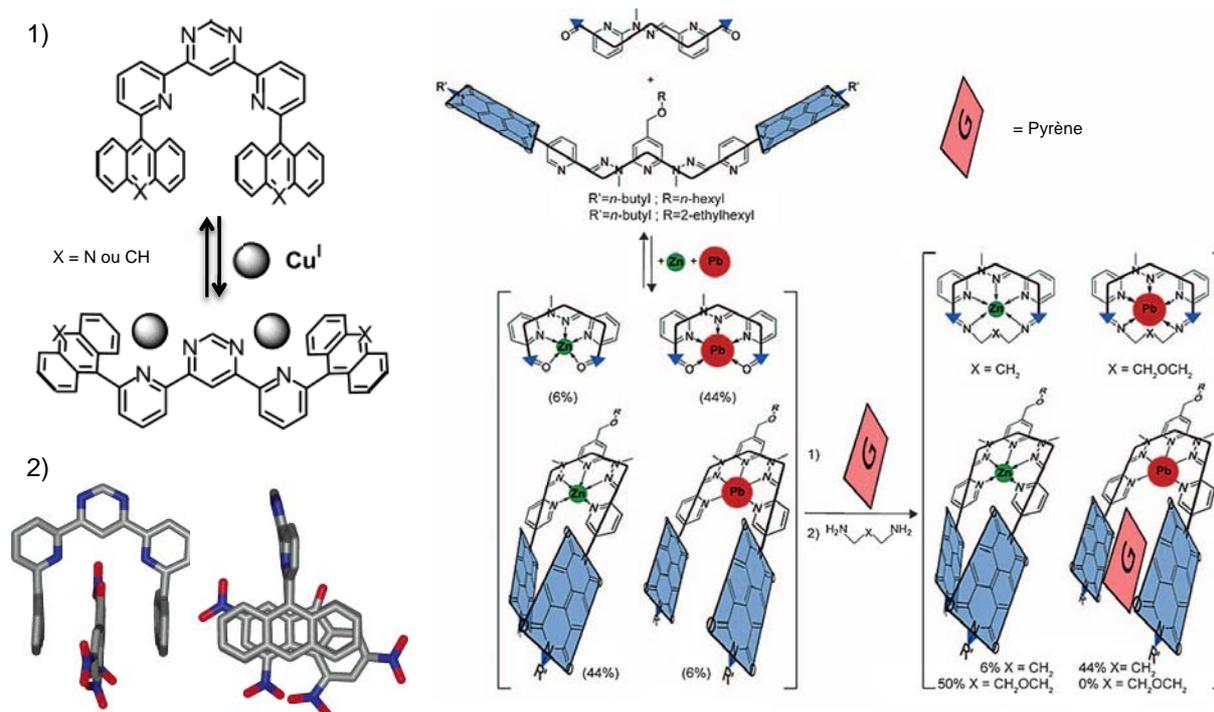


Figure 81 : 1) Ouverture de pince par coordination de métal ; 2) Structure cristallographique de TNF intercalé<sup>[225]</sup>

Figure 82 : Intercalation de pyrène dans une pince moléculaire commutable par coordination de métal engagée dans les équilibres de chimie combinatoire dynamique constitutive<sup>[226]</sup>

Parmi l'ensemble des pinces moléculaires métallo-contrôlées décrites jusqu'à présent, l'équipe de J. M. Lehn prend une part considérable. J. M. Lehn et coll. ont notamment décrit la reconnaissance de dérivés aromatiques divers (dérivés de pyrène, anthracène, ou naphthalène) par une pince moléculaire dont la régulation allostérique se fait par coordination d'un métal à l'espaceur pentadente, et dont les

bras sont constitués de naphthalène diimide (Figure 82).<sup>[226]</sup> Ce système met en avant l'importance de la taille du métal pour assurer le parallélisme des bras, permettant d'ajuster la taille de la cavité aux intercalants ciblés. D'autre part les pinces moléculaires commutables se révèlent être un excellent exemple de mise en œuvre des principes de la chimie combinatoire dynamique constitutive, notamment la coopérativité des équilibres.<sup>[227]</sup>

Par ailleurs J. M. Lehn et coll. ont commuté réversiblement la propriété de fluorescence grâce à un contrôle allostérique par coordination. Dans un de leurs systèmes, un ligand terpyridine couplé à deux bras pyrène est en mesure d'opérer un mouvement de fermeture et d'ouverture, respectivement par ajout de métal (zinc), ou de ligand compétitif (tren) (Figure 83).<sup>[228]</sup> En outre l'utilisation du ligand tren permet d'avoir accès à une commutation acide / base via protonation / déprotonation des amines nucléophiles de ce ligand. L'intercalation d'une terpyridine via interaction  $\pi$ - $\pi$  assistée de coordination au métal central est à l'origine du quenching de la fluorescence des bras pyrène. La réversibilité du mouvement mécanique permet à ce système d'opérer des cycles de commutation de la propriété de fluorescence. A partir de cette pince moléculaire, diverses architectures, de type homoduplex ou de type rack, ont pu être obtenues.<sup>[229]</sup>

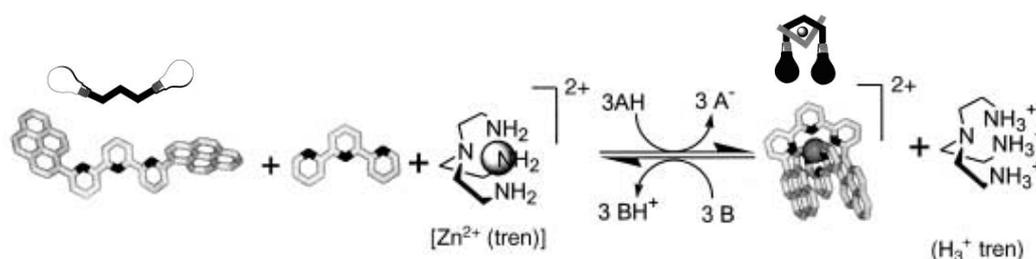


Figure 83 : Commutation de fluorescence par mouvement de pince moléculaire sous stimuli acide/base ou métal/ligand<sup>[228]</sup>

Enfin, une pince comportant un espaceur commutable terpyridine couplé à deux bras porphyrines de zinc a montré, outre l'intercalation de diamines par coordination aux Zn des porphyrines dans la configuration fermée par un métal, la possibilité de ponter ces mêmes porphyrines par une molécule de DABCO à partir de la forme ouverte sans ajout de métal.<sup>[230]</sup> Cette pince commutable se comporte ainsi comme un clip moléculaire puisque le relargage de l'intercalant n'est plus assuré par la décoordination du métal au sein de la terpyridine. D'autre part une pince dissymétrique semblable comportant deux bras différenciés avec une porphyrine de Zn et d'Au, a permis par fermeture, de diminuer le rendement quantique de l'émission de fluorescence de la porphyrine de zinc grâce à un transfert d'énergie à travers l'espace de la porphyrine de zinc vers l'autre bras porphyrine d'or (Figure 84).

Les pinces moléculaires commutables ont ainsi montré leurs avantages notamment pour la reconnaissance de divers substrats, et leur relargage via réouverture. Ce contrôle allostérique permet outre la réversibilité de l'intercalation, de commuter diverses propriétés physiques ou chimiques grâce à l'interaction directe entre bras, et grâce à la reconnaissance de molécules invitées. Comme nous l'avons vu ces pinces commutables ont principalement permis la commutation de propriétés de luminescence. Toutefois ces architectures ont aussi été mises à contribution pour la commutation de propriétés catalytiques. Ainsi C. A. Mirkin a réalisé un catalyseur commutable dont la structure est une pince moléculaire (Figure 85).<sup>[176]</sup> Les deux unités de reconnaissance Cr-salen chiraux constituent les sites catalytiques ; elles sont reliées par un complexe de Rh qui forme la partie commutable. La

coordination d'exo-ligands au Rh entraîne l'ouverture de la pince. En configuration fermée, la réaction d'ouverture d'époxyde est accélérée par rapport à la forme ouverte, en outre l'excès énantiomérique obtenu en configuration fermée est bien plus important que pour la forme ouverte. Ce système fonctionne sur les principes de régulation allostérique, et de coopérativité catalytique, tous deux inspirés du modèle enzymatique.

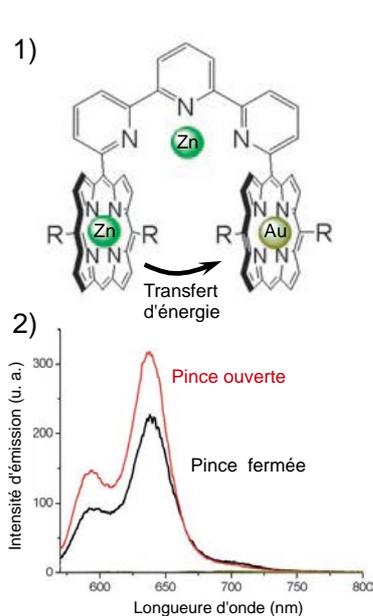


Figure 84 : 1) Pince moléculaire commutable par complexation de métal ; 2) Spectres d'émission<sup>[230]</sup>

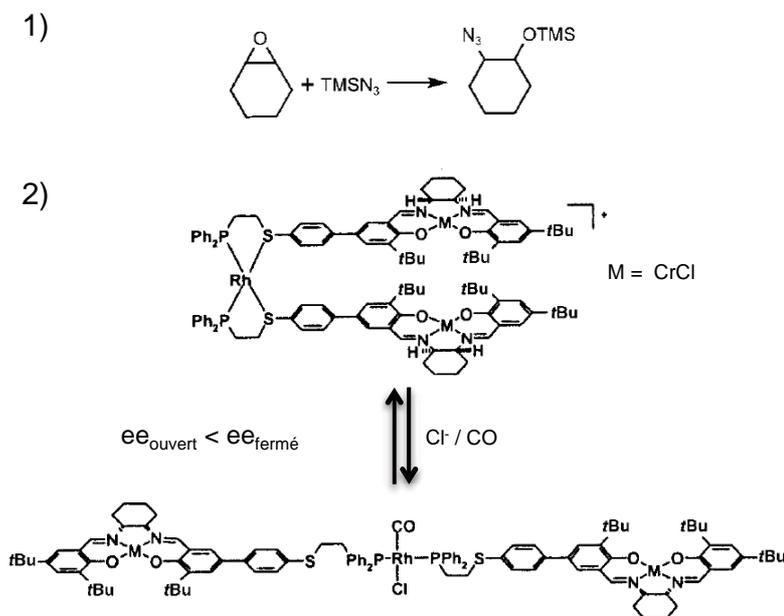


Figure 85 : Pince catalytique : 1) Réaction catalysée ; 2) Commutation du catalyseur<sup>[176]</sup>

Au-delà des quelques exemples de commutation de propriétés de luminescence ou catalytiques par les pinces moléculaires commutables, la commutation des propriétés de magnétisme ou d'oxydoréduction n'a, à ce jour, pas été décrite.

Forts de cette observation, nous avons envisagé d'utiliser un système de type pince moléculaire pour commuter réversiblement des propriétés de phosphorescence, de fluorescence, de magnétisme, de catalyse, ou d'oxydoréduction.

### 3) PINCES MOLECULAIRES COMMUTABLES POUR LA COMMUTATION DE PROPRIETES

#### a) Choix des pinces moléculaires et but du projet

Ce travail de thèse a initié une nouvelle thématique dans le groupe, dont l'objectif est commuter diverses propriétés physiques ou chimiques grâce à un mouvement mécanique. Comme nous l'avons vu précédemment, au sein des systèmes naturels, le mouvement moléculaire joue un rôle prépondérant dans la réalisation des différentes tâches au sein des cellules. Il paraît alors judicieux d'utiliser un mouvement pour modifier une propriété. L'idée fondatrice est qu'un changement de distance et de

disposition important entre deux unités fonctionnelles devrait permettre une modification drastique de leurs propriétés par établissement d'une interaction directe ou via un substrat. Ceci découle du fait qu'une interaction si elle est suffisamment forte, modifie les structures électroniques, ou géométriques, dont découlent les propriétés de la molécule considérée.

Se pose désormais la question de quel système, pour induire quel mouvement, et pour commuter quelles propriétés ?

Ce projet se base sur les compétences croisées des différents porteurs du projet : le Dr. Guillaume Vives (machines moléculaires, et luminescence), le Dr. Valérie Marvaud (magnétisme moléculaire), et le Pr. Bernold Hasenknopf (chimie de coordination, et chimie supramoléculaire). C'est donc tout naturellement que l'objectif s'est focalisé principalement sur la commutation de propriétés de luminescence, et de magnétisme.

Afin d'induire un mouvement relatif au sein d'une architecture, le recours aux machines moléculaires paraît judicieux. Toutefois parmi l'ensemble des architectures existantes, un grand nombre est susceptible de moduler la distance entre deux unités fonctionnelles afin d'induire une interaction réversible entre celles-ci. Néanmoins les pinces moléculaires commutables permettent d'ajouter une dimension au projet, via l'intercalation et la reconnaissance de substrats. Ainsi le choix des pinces moléculaires permet un double contrôle de propriété par mouvement intramoléculaire et potentiellement l'intercalation. En effet, si la propriété est portée par les unités de reconnaissance (bras), la commutation peut avoir lieu lors de la fermeture de la pince, qui induit une interaction entre unités de reconnaissance, ainsi que lors de l'intercalation, où cette fois c'est l'interaction avec un substrat qui serait la cause de la modification de la propriété.

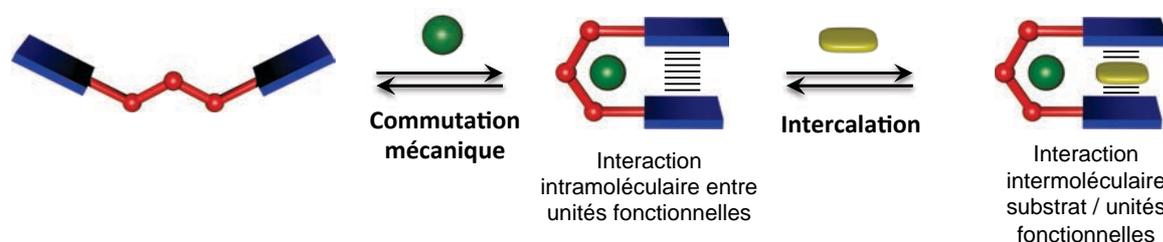


Figure 86 : Principe de fonctionnement d'une pince moléculaire commutable par coordination de métal

En ce qui concerne le stimulus permettant d'induire le mouvement, son choix fut motivé par la diversité des métaux susceptibles d'agir comme stimulus, et d'apporter potentiellement à l'architecture des propriétés additionnelles et variées. De plus ce stimulus métal / ligand présente, vis à vis des systèmes photo-mécaniques (isomérisation de liaison), l'avantage de procéder à une conversion totale de la forme ouverte vers la forme fermée, indépendamment de la position d'un état photostationnaire. En conséquence, la fermeture de la pince sera initiée par la coordination d'un métal au sein d'un espaceur ligand.

## b) Design de la pince moléculaire

Le choix du design de la pince moléculaire commutable est conditionné en ce qui concerne la partie commutable, par le stimulus employé, et en ce qui concerne les unités fonctionnelles, par les diverses propriétés que nous souhaitons commuter.

La partie commutable doit être conformément aux choix réalisés précédemment, un ligand. En outre il est préférable, pour permettre l'intercalation de substrats de natures différentes ainsi que l'interaction entre unités de reconnaissance, que ce ligand permette à la configuration fermée de la pince, d'avoir les unités fonctionnelles relativement parallèles. A la lumière des systèmes décrits dans la littérature, et notamment des travaux de J. M. Lehn, précédemment présentés, le ligand terpyridine a été choisi comme premier système. Ce ligand peut ainsi réversiblement commuter d'une structure ouverte en W, vers une structure fermée en U.

Les unités fonctionnelles doivent pour leur part être rigides afin d'avoir un bon contrôle du mouvement et de l'espacement entre « bras », et modulables de sorte à permettre avec le même design l'étude de diverses propriétés. Par conséquent, des complexes métal-salphen ont été choisis, car la nature du métal central détermine la nature de la propriété. En s'appuyant sur la multitude de complexes de type M-salphen décrits dans la littérature, il apparaît possible de commuter des propriétés de phosphorescence (avec Pt), de fluorescence (avec Al et Zn), de magnétisme (avec des métaux paramagnétiques Cu, Mn, Ni, ...), de catalyse (avec Mn, Co,...). En outre ces complexes salphen rigides et plans avec les métaux plan carré, permettent d'envisager différents modes d'intercalation : l'intercalation d'aromatique plan par interaction  $\pi$ , ou l'intercalation de ligand pontant entre M-salphen coordonné en positions apicales. Le champ des possibilités en terme de propriétés, de commutation, ou d'intercalation, fait de ce design une architecture adaptée pour poursuivre le but que nous nous sommes fixés.

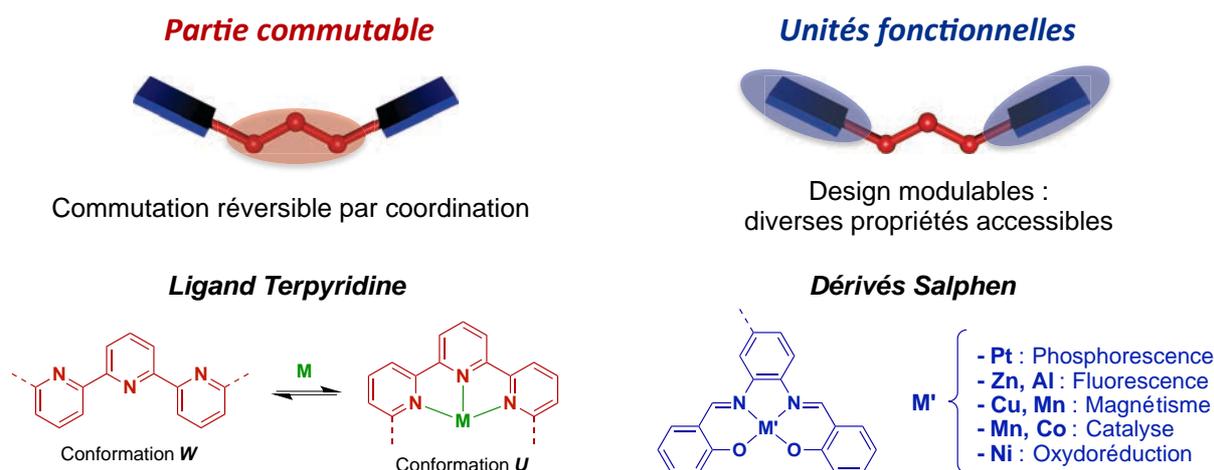


Figure 87 : Design des parties commutables et fonctionnelles de la pince moléculaire

### c) Objectifs

Le design désormais choisi, il nous est possible de préciser les objectifs de cette thèse :

- Synthèse modulaire d'une famille de pinces moléculaires commutables
- Commutation de propriétés de luminescence
- Commutation de propriétés magnétiques

Ainsi seront présentés dans la suite de ce manuscrit, la synthèse, l'étude de commutation mécanique, et les propriétés photophysiques de pinces phosphorescentes à base de Pt-salphen. La synthèse de pinces paramagnétiques à base de Cu, ou de Mn, sera ensuite présentée, ainsi que l'étude de leurs propriétés magnétiques. La synthèse d'une pince Ni-salphen et l'étude de l'influence du mouvement sur les propriétés électrochimiques seront également développées. Enfin une ouverture vers les pinces catalytiques clôturera ce manuscrit, en présentant la mise au point du design et la synthèse d'une pince sur le chemin du catalyseur commutable.

**Chapitre II :**  
**Pinces moléculaires luminescentes**

---



# CHAPITRE II : PINCES MOLECULAIRES LUMINESCENTES

Les complexes métalliques luminescents se caractérisent par une émission de fluorescence, ou de phosphorescence. La fluorescence de certains complexes est due à la structuration du système  $\pi$  du ligand, induite par la coordination de celui-ci. Ainsi l'émission de fluorescence correspond à une transition ligand-ligand (Intra ligand charge transfert : ILCT), sans intervention d'orbitales localisées sur le métal. Les métaux susceptibles de jouer ce rôle structurant sont divers, et en terme de configuration électronique, on retrouve ainsi des éléments du bloc  $d$  (Zn), ou  $p$  (Al).<sup>[231]</sup> En revanche, les métaux à l'origine de propriétés de phosphorescence sont principalement certains éléments de transition de la deuxième et troisième série, ainsi que des éléments du bloc  $f$ . Ceci n'est pas surprenant car l'émission de phosphorescence se produit à partir d'un niveau triplet de spin électronique vers le niveau fondamental singulet, ce qui correspond à une transition interdite de spin. Néanmoins, cette interdiction peut être partiellement levée grâce au couplage spin-orbite observée au sein de métaux lourds. Ainsi quelques métaux ont montré une émission de phosphorescence intense, au sein de complexes divers, et ont été particulièrement étudiés tels que les complexes d'iridium, rhénium, osmium, ruthénium ou encore de platine.

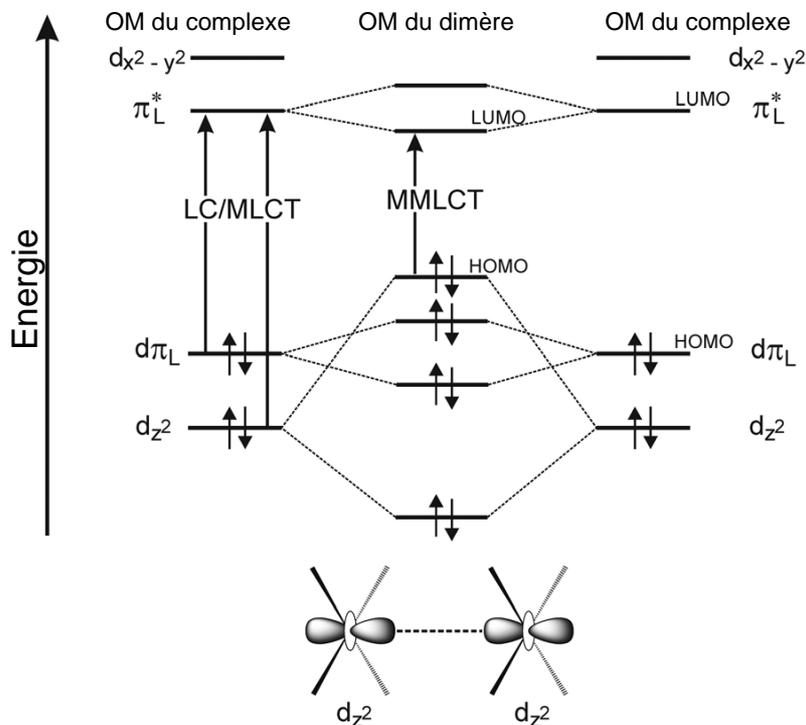


Figure 88 : Orbitales frontières d'un complexe de platine et du dimère correspondant<sup>[232]</sup>

Parmi ces métaux, le platine au degré d'oxydation +II se caractérise par sa configuration électronique ( $d^8$ ) qui stabilise considérablement la géométrie plan carré de ses complexes. Cette structure est particulièrement appropriée pour les applications en reconnaissance de molécules planes (aromatiques ou complexes), via des interactions  $\pi$ . De plus l'absence de ligands en positions apicales permet l'émergence d'interactions métal-métal au sein de dimères de complexes stabilisés par interactions  $\pi$ . Les interactions Pt-Pt et  $\pi$ - $\pi$  consistent en la levée de dégénérescence des orbitales des deux complexes isolés, qui forment un nouveau jeu d'orbitales moléculaires délocalisées sur les deux complexes, grâce aux recouvrements  $\sigma$  entre orbitales  $\pi$  du complexe et entre orbitales  $d_{z^2}$  des métaux (Figure 88).<sup>[232-233]</sup> Ainsi cette interaction est à l'origine de la modification des énergies relatives des OM, ce qui a un impact sur les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission de ces complexes, alors déplacées vers le rouge. En outre le recouvrement  $\sigma$  entre orbitales  $d_{z^2}$  est plus important, que le recouvrement  $\sigma$  entre orbitales  $\pi$  (orbitales du métal sont plus diffuses que celle des carbones). Cela est à l'origine d'une plus grande énergie d'interaction  $d_{z^2}$ - $d_{z^2}$  par rapport à  $\pi$ - $\pi$ . Ainsi une inversion des orbitales  $d_{\pi}$  et  $d_{z^2}$ - $d_{z^2}$  peut être observée.

Ces caractéristiques font du platine un bon candidat pour la commutation des propriétés de luminescence grâce à une interaction réversible entre deux complexes de platine émissifs. Des clips moléculaires capables d'intercaler des molécules aromatiques ou des complexes de platine ont d'ailleurs été décrits ; ces dérivés montrent effectivement un déplacement bathochrome de l'émission de phosphorescence lors de l'intercalation d'un complexe de Pt, dû à l'interaction Pt-Pt.<sup>[193a, 203-204]</sup>

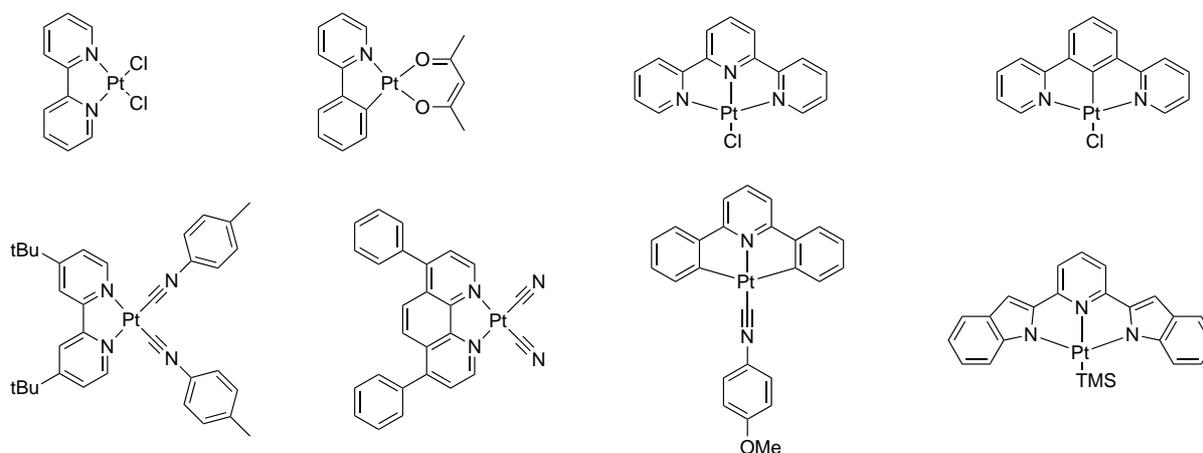


Figure 89 : Exemples de complexes de platine (II) luminescents

Il existe des complexes de platine de structures diverses, comportant des ligands bipyridine, terpyridine mais aussi phénylpyridine ou phénylbipyridine comportant une liaison carbone-métal (Figure 89). Les propriétés de luminescence des complexes cyclométalés et coordonnés par des acétylénures ont reçu une attention croissante,<sup>[234]</sup> car ils sont à l'origine d'un fort champ de ligands et donc d'une forte levée de dégénérescence des orbitales  $d$  du métal (Figure 90). Cela a pour conséquence la stabilisation de l'orbitale  $d_{z^2}$  en dessous de l'orbitale  $d_{\pi}$  localisée sur le phénoxyde, et la déstabilisation de l'orbitale  $dx^2-y^2$  qui devient bien plus haute en énergie que l'orbitale antiliante localisée sur le ligand. Cette déstabilisation de l'orbitale  $dx^2-y^2$  entraîne la déstabilisation de l'état triplet  $^3MC$ . Dans les complexes de platine à champ faible, le passage possible par cet état issu d'une

transition métal  $\rightarrow$  métal (MC  $dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$ ) est une cause de désexcitation non radiative et de la chute de rendement quantique du complexe. En revanche l'utilisation de ligands à champ plus fort (cyclométalé, triple liaison CC ou CN), déstabilise suffisamment cet état  $^3MC$  qui ne peut être peuplé, ce qui est à l'origine de l'observation de forts rendements quantiques, et de l'engouement des chimistes pour ces dérivés.

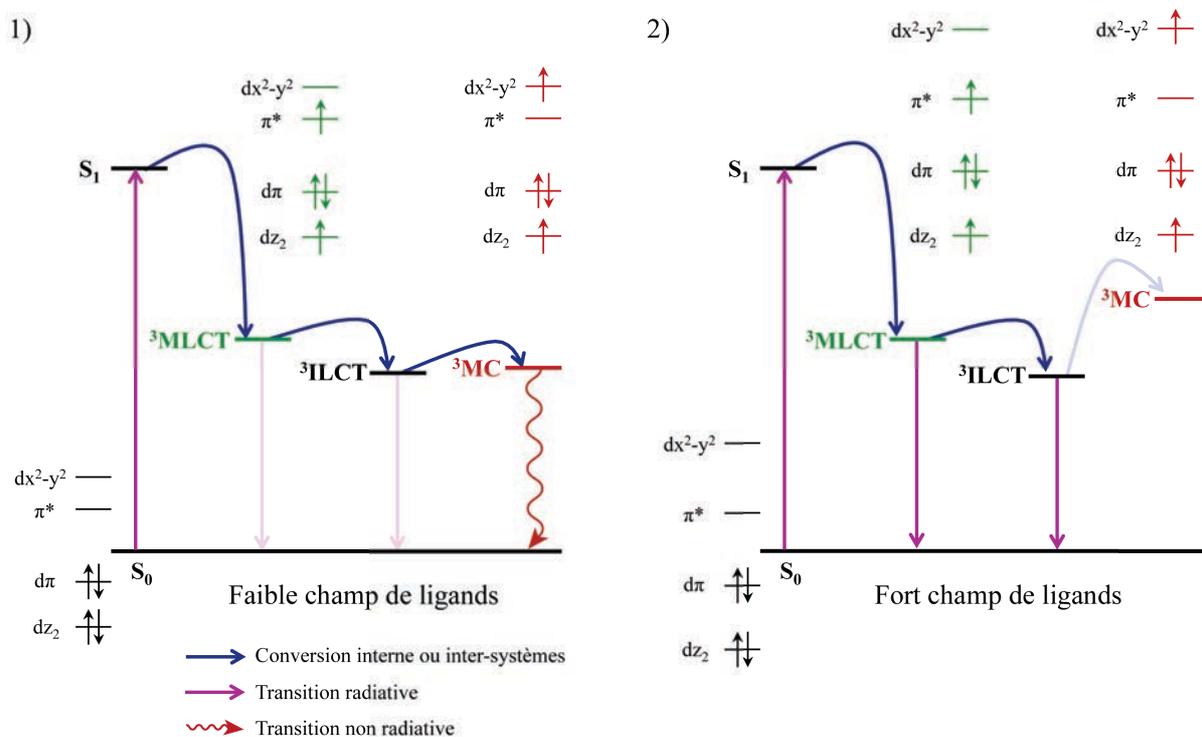


Figure 90 : Diagramme d'énergie des états excités d'un complexe de Pt<sup>II</sup> et diagramme d'OM associé :  
1) Complexe à faible champ de ligand ; 2) Complexe à fort champ de ligands

Parmi tous les ligands susceptibles de créer un fort champ de ligands, les dérivés de salen auxquels nous nous intéressons, n'ont été jusqu'à présent qu'assez peu étudiés. Pourtant le groupe de C. M. Che a notamment décrit de forts rendements quantiques pour ces dérivés Pt-salen.<sup>[235]</sup> Ainsi leur émission de phosphorescence semble provenir, d'après la littérature, d'un mélange d'états triplet localisés sur le métal ( $^3MLCT$ ) et le ligand ( $^3ILCT$ ). La transition  $^3MLCT$  peut être attribuée, lors de l'émission de phosphorescence, au passage d'un électron d'une orbitale  $\pi^*$  du ligand vers l'orbitale  $dz^2$  du métal, et la transition  $^3ILCT$  peut être attribuée à la transition d'une orbitale  $\pi^*$  localisée sur une imine, vers une orbitale  $d\pi$  localisée sur le phénoxyde.<sup>[236]</sup>

Du fait de l'ensemble de ces caractéristiques, les dérivés Pt-salen ont donc été choisis pour tester la commutation de luminescence par mouvement mécanique. D'autre part les Pt-salen présentent l'avantage d'être particulièrement stables et cinétiquement inertes, ce qui est une condition nécessaire pour éviter l'échange du métal entre les sites de coordination. Cette stabilité thermodynamique et cinétique permet donc l'accès potentiel à des complexes polymétalliques grâce à l'utilisation d'un ligand compartimenté.

## I PINCE LUMINESCENTE A BASE DE PT-SALPHEN

## 1) SYNTHÈSE

Afin de synthétiser une famille de pincettes moléculaires basée sur une même architecture (Schéma 1), deux stratégies sont envisageables. Une première souvent suivie en chimie de coordination consiste à synthétiser le ligand organique comportant les sites de coordination libres, et réaliser la coordination en dernière étape. Toutefois cette approche ne semble pas très judicieuse du fait du potentiel manque de sélectivité de l'étape de complexation. En particulier la coordination du platine étant sous contrôle cinétique, elle risque de donner lieu à une répartition pseudo-statistique entre les ligands salphen et terpyridine. En effet, les complexes de Pt étant cinétiquement inertes la décooordination de la terpyridine au profit de la coordination du salphen semble difficilement accessible thermiquement. Pour éviter ces désagréments une autre stratégie, de type « chimie sur le complexe » a été envisagée. Elle consiste à préformer le complexe de Pt-salphen et à réaliser ensuite les étapes de fonctionnalisation et de couplage. Cette voie est rendue possible par l'inertie des complexes de Pt qui constituait un inconvénient pour la première stratégie, mais qui devient désormais un avantage, permettant de réaliser des réactions chimiques sans risquer l'échange de métaux. Le Pt-salphen peut alors être fonctionnalisé et couplé à la terpyridine en dernière étape via réaction de couplage pallado-catalysé (Schéma 1).

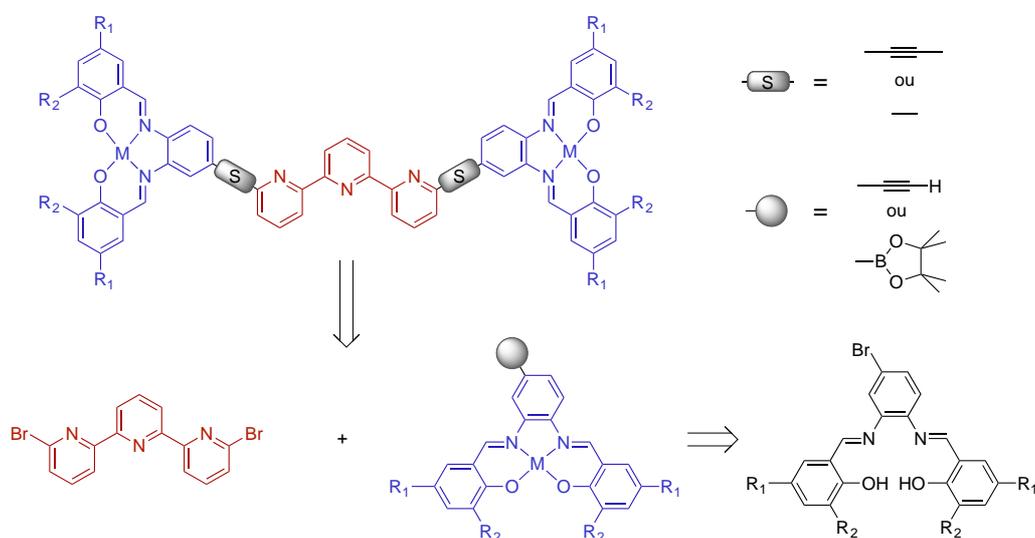


Schéma 1 : Analyse rétro synthétique générique des pincettes moléculaires commutables par l'approche « chimie sur le complexe »

## a) Approche Suzuki

La dernière étape de couplage fut dans un premier temps envisagée par réaction de Suzuki entre le Pt-salphen fonctionnalisé par un ester boronique et la 6,6''-dibromoterpyridine. Les premiers essais de synthèse (Schéma 2) ont consisté en la fonctionnalisation d'un Pt-salphen par un ester boronique.

Ainsi le salphen **3** a pu être obtenu par condensation du salicyaldéhyde **2** et de la diamine **1**, suivi de la coordination du Pt pour former le Pt-salphen **4**, comme préalablement décrit.<sup>[206a]</sup> Cependant les tentatives de réaction de Miyaura<sup>[237]</sup> pour introduire le groupement ester boronique qui ont ensuite été menées avec différents catalyseurs ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PCy}_3$ ) ont toutes conduit à la formation du produit d'homocouplage **6**. Ceci est possible si les réactions d'addition oxydante sur la liaison C-Br (considérée généralement comme cinétiquement déterminante), et l'étape de transmétallation de l'aryl sont plus rapides que la transmétallation de l'ester boronique. En outre, ce premier essai a révélé la faible solubilité des complexes de Pt synthétisés, ce qui risque d'être aggravé après le couplage à la terpyridine. Il a alors été décidé de fonctionnaliser la partie salphen par des groupements tertio-butyle.

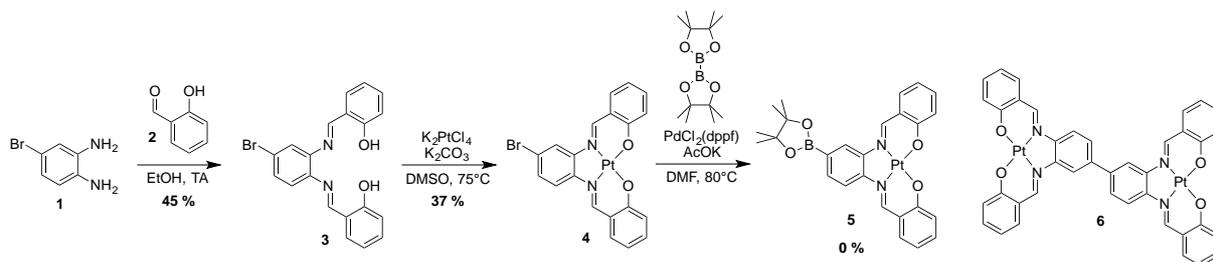


Schéma 2 : Première voie de synthèse envisagée

La fonctionnalisation du Pt-salphen par réaction de Miyaura semblant aboutir à une part non négligeable de produit d'homocouplage, une nouvelle voie de synthèse a été envisagée pour réaliser la nouvelle cible **P1-Pt2**, via une fonctionnalisation de l'ester boronique avant formation du Pt-salphen (Schéma 3). La diamine **1** a été fonctionnalisée par un ester boronique pour former **7**, selon un protocole décrit dans la littérature.<sup>[238]</sup> A partir du composé **7**, deux voies de formation du complexe de platine ont été testées.

La première consiste en la formation du ligand salphen et la coordination de métal dans une réaction « one pot ». Toutefois le complexe de platine précurseur ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) étant cinétiquement inerte, il ne peut jouer le rôle de template de la réaction de formation du ligand. La tentative de réaction « one pot » de formation du ligand et de coordination s'étant révélée de ce fait infructueuse, ces deux étapes ont été réalisées séparément.

Le salphen libre **9** fonctionnalisé par l'ester boronique a été obtenu avec un rendement faible dû à la trop grande solubilité conférée par l'ajout de l'ester boronique et des tertio-butyles, qui empêche le déplacement de l'équilibre de formation du ligand, habituellement favorisé par la précipitation du produit dans l'éthanol. L'étape de formation du complexe **10** a montré la formation de produits de dégradation par clivage de l'ester boronique ou des imines. Ces observations semblent indiquer que le platine interagit notamment avec l'ester boronique. En outre la faible stabilité de l'ester boronique en conditions basiques en présence d'eau peut être à l'origine de dégradations.

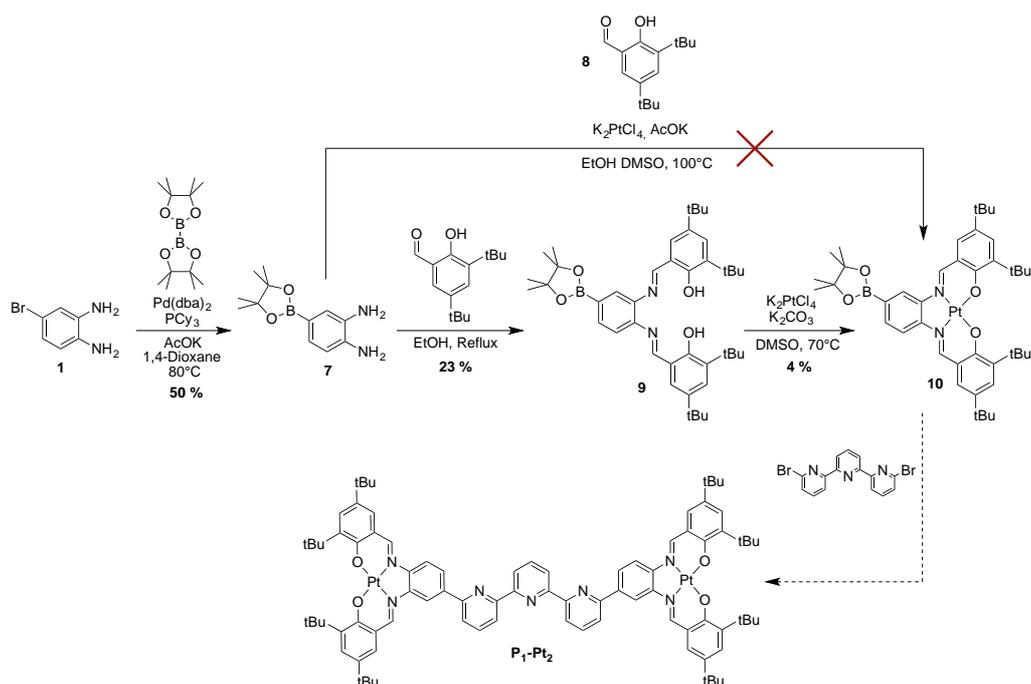


Schéma 3 : Voies de synthèse envisagée de la pince **P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**

La stratégie inverse (Schéma 4) correspondant à la fonctionnalisation de l'ester boronique sur la 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** a elle aussi été tentée sans succès, puisque la réaction de Miyaura sur la dibromo terpyridine a conduit à l'isolation de la terpyridine **13**.

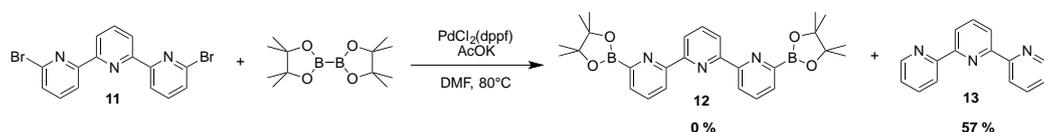


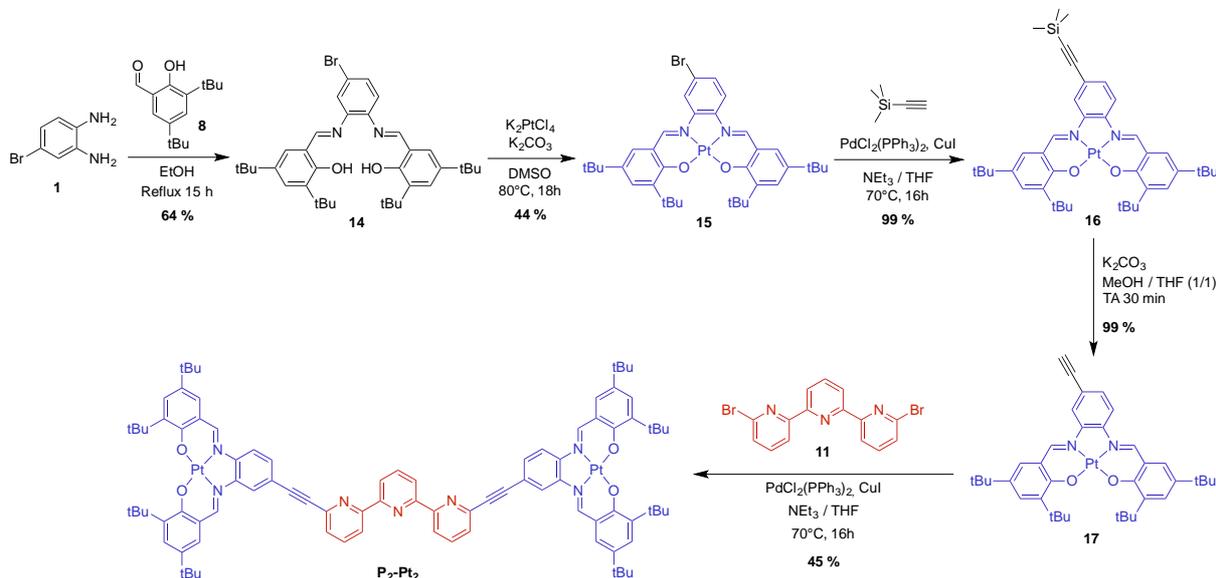
Schéma 4 : Tentative de fonctionnalisation de la terpyridine par des esters boroniques

### b) Approche Sonogashira

Suite à ces essais nous avons décidé de changer la nature du couplage. Afin d'éviter l'utilisation des sels d'alkyl étain nécessaires pour un couplage de Stille, il est apparu raisonnable de se tourner vers un couplage de Sonogashira<sup>[239]</sup> en introduisant un espaceur alcyne entre terpyridine et salphen, donnant une nouvelle molécule cible **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**.

La synthèse de la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** a ainsi pu être réalisée en 5 étapes à partir de la diamine **1** commerciale (Schéma 5). Le ligand salphen **14** est formé par condensation entre la diamine **1** et le salicylaldéhyde **8**, au reflux de l'éthanol comme précédemment décrit.<sup>[240]</sup> La précipitation du produit permet de déplacer les équilibres de condensation des imines. La coordination du platine peut ensuite être conduite en présence de base permettant la déprotonation des phénol dont la nucléophilie exacerbée permet d'accélérer la réaction de formation du complexe **15**. Le complexe de Pt-salphen isolé étant inerte cinétiquement, il est engagé dans un couplage de Sonogashira avec un excès de triméthylsilylacétylène (TMSA) permettant de former quasi quantitativement le complexe **16**. La

fonction alcyne du composé **16** est alors déprotégée dans des conditions douces de sorte à générer l'alcyne vrai **17**. Il est ensuite engagé dans un double couplage de Sonogashira avec les deux Br de la terpyridine **11**, permettant d'obtenir dans cette dernière étape la pince moléculaire à base platine **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**, avec un rendement de 45 %. La pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** a été totalement caractérisée par spectroscopie RMN, et spectrométrie de masse.

Schéma 5 : Synthèse de la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**

Le caractère inerte des complexes Pt-salphen, qui nous a permis d'envisager cette voie de synthèse « chimie sur le complexe » a été confirmé puisqu'aucun échange Pt / Pd ou Pt / Cu, n'a été observé au cours des deux étapes de couplage. Une première pince moléculaire comportant deux complexes luminescents de platine au sein des ligands salphen séparés par un ligand terpyridine libre a ainsi été obtenue.

## 2) ETUDE DU MOUVEMENTS DE FERMETURE ET D'OUVERTURE PAR COORDINATION

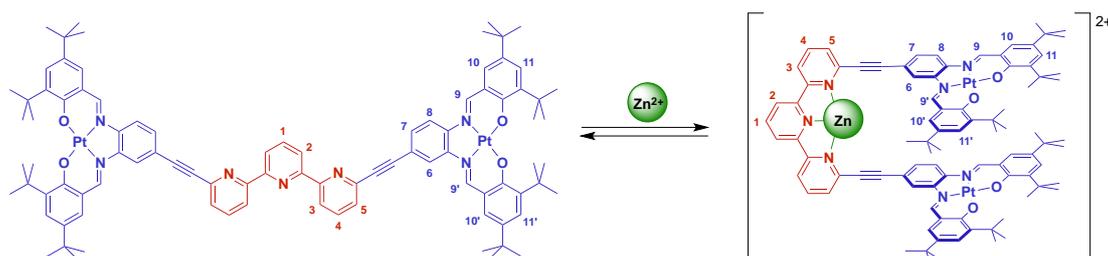
La pince synthétisée précédemment a été conçue pour permettre l'induction d'un mouvement mécanique relatif entre les deux parties Pt-salphen, grâce à l'ajout d'un métal susceptible de coordonner la terpyridine centrale. En outre suite à la fermeture, l'intercalation de substrats entre les Pt-salphen devrait être possible grâce à la préorganisation des unités de reconnaissance induite par la proximité spatiale entre les complexes de platine.

L'une des premières interrogations que nous devons avoir, consiste en le choix du métal pour réaliser la fermeture de la pince. Le système devant opérer de façon réversible il paraît approprié de sélectionner des métaux labiles susceptibles d'offrir des constantes de complexation avec la terpyridine pas trop élevées. Les éléments de transition des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> lignes du bloc *d* sont généralement connus pour faire des complexes relativement inertes. Les éléments de transition de la 1<sup>ère</sup> ligne du bloc *d*, sont quant à eux plus labiles, mais du fait de la vacance de certaines orbitales *d*, il sont stabilisés par le champ de ligand et se caractérisent par des constantes de complexation assez grandes, notamment avec la terpyridine (Tableau 2).<sup>[241]</sup>

Tableau 2 : Constantes de complexation associées à l'équilibre :  $M + \text{terpy} \rightleftharpoons [M(\text{terpy})]^{2+}$  dans l'eau à 25°C.<sup>[241]</sup>

Métal	Fe <sup>II</sup>	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>
log K	7,1	8,4	10,7	6,0

Toutefois une colonne du bloc *d* échappe à toute influence du champ de ligand : les éléments de la colonne 12 (Zn, Cd, Hg) de la classification périodique. De plus ces éléments n'ont pas d'électrons célibataires quelque soit la géométrie du complexe, ce qui laisse la possibilité d'étudier les équilibres par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. Ainsi il paraît raisonnable de commencer les études de fermeture de la pince avec du zinc (II).

Schéma 6 : Fermeture de la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** par ajout de zinc

### a) Etude de la fermeture par RMN

Afin d'étudier la fermeture du système, un dosage suivi par RMN du proton, de la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** par le triflate de zinc a été réalisé (Figure 91). On observe lors de l'addition du zinc, la disparition progressive des signaux de la pince ouverte, et l'apparition de nouveaux signaux jusqu'à un équivalent de zinc. Les spectres enregistrés sont caractéristiques d'un équilibre entre deux espèces en échange lent devant le temps caractéristique de la RMN <sup>1</sup>H. Cette évolution constante jusqu'à 1 équivalent de Zn, et l'absence de signaux d'une espèce intermédiaire, plaide en faveur de la formation exclusive d'un complexe de stœchiométrie 1:1  $[Zn(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$ . L'obtention de ce complexe a été confirmée par spectrométrie de masse avec des pics moléculaires à  $m/z = 1844,65$  ( $[Zn(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$ ),  $1994,59$  ( $[Zn(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ), et  $2017,60$  ( $[Zn(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{H}_3\text{CCN})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ) (Annexe 1). Les signaux RMN <sup>1</sup>H de la pince fermée ont pu être totalement attribués par RMN 2D. Cette attribution nous offre quelques indices quant à l'occurrence du mouvement de fermeture. En effet, les protons 1 et 4, correspondant aux positions para vis à vis des azotes de la terpyridine, ont un déplacement chimique plus élevé suite à l'ajout de zinc, ce qui est en accord avec une coordination du zinc à la terpyridine. D'autre part, certains signaux correspondant aux salphen, tels que les protons imine (9 et 9'), ou les protons 7 et 8, sont considérablement blindés suite à cette coordination. Le proton 6 est quant à lui déblindé alors qu'il se trouve sur le même cycle que 7 et 8. Ces observations sont en accord avec le mouvement de fermeture, puisque dans la configuration fermée, certains protons peuvent se retrouver dans les cônes d'anisotropie des cycles aromatiques entraînant, en fonction de leurs positions relatives, un blindage ou un déblindage. L'ensemble de ces observations permet de conclure à la formation du complexe  $[Zn(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  au sein de laquelle les deux Pt-salphen sont en proximité spatiale.

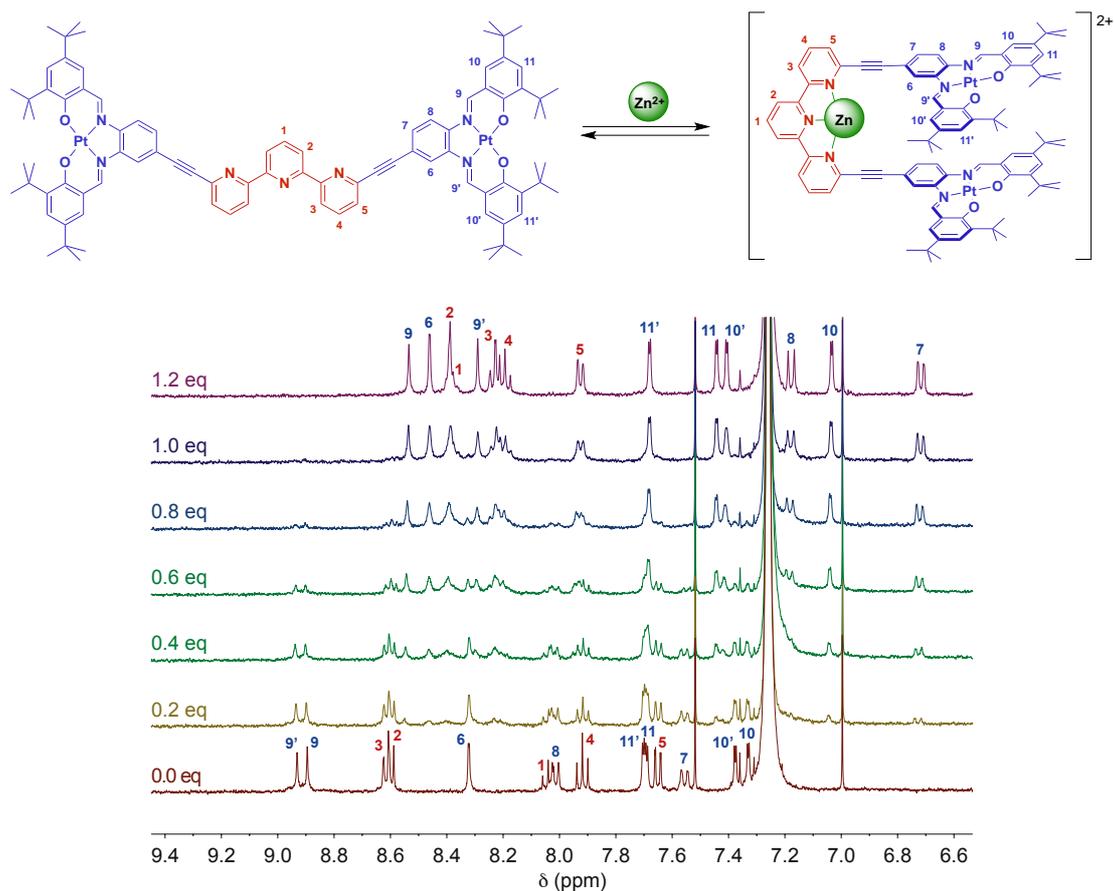


Figure 91 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  de la pince  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300K

Nous pouvons remarquer qu'il existe a priori deux conformations pour la pince fermée. En effet le Pt-salphen étant connecté à la terpyridine de manière dissymétrique, des conformations *syn* ou *anti* sont envisageables (Schéma 7). Le dosage RMN réalisé précédemment ne révèle qu'une série de signaux, il semble donc que les deux conformations soient en équilibre rapide à 300 K devant le temps caractéristique de la RMN  $^1\text{H}$  ou qu'une seule conformation est obtenue exclusivement. Une étude RMN en température (230 K – 320 K) de cet équilibre n'a pas montré de décoalescence en refroidissant, ou l'apparition de nouveaux signaux en chauffant, ce qui est en accord avec l'existence des deux conformations avec une très faible barrière d'inversion.

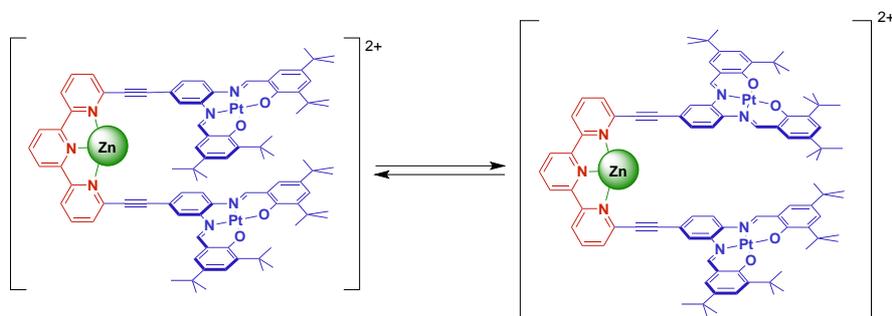


Schéma 7 : Conformations de la pince fermée

Il est assez surprenant de ne pas observer la formation intermédiaire du complexe bis terpyridine  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)_2]^{2+}$  de stœchiométrie ligand:métal 2:1, habituellement formé avec les terpyridines non

substituées (Figure 92). Afin de vérifier qu'aucune autre espèce comportant la pince n'intervient dans les équilibres, le dosage a été réitéré avec un suivi par spectroscopie UV-Visible (Figure 93).

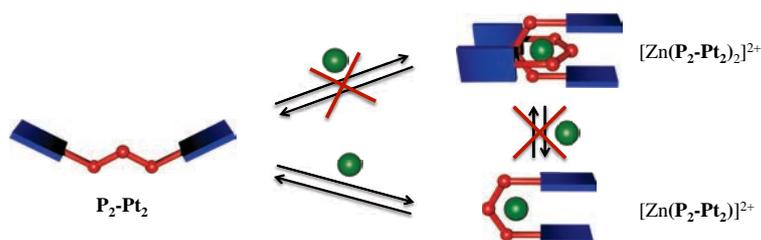


Figure 92 : Equilibre de formation des complexes de stoechiométrie 1:1 et 1:2

### b) Etude de la fermeture par spectroscopie UV-Vis

L'évolution des spectres d'absorption montre une série de points isobestiques ( $\lambda = 587, 520, 498, 477, 404, 370$  et  $358$  nm) sur toute la gamme de longueurs d'ondes où la pince moléculaire absorbe. Le fait que l'on n'observe pas de croisement de courbes qui ne soit pas un point isobestique permet d'affirmer raisonnablement que nous sommes en présence d'un équilibre entre seulement deux espèces absorbantes sur cette gamme de longueur d'onde. Ainsi ce dosage UV-Visible confirme l'obtention unique du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$ , au sein duquel les unités de reconnaissance Pt-salphen ne sont pas engagées dans une interaction avec une terpyridine d'une autre pince, ce qui est un point clé pour l'utilisation de ces systèmes comme pinces moléculaires. D'autre part, il nous est possible de modéliser l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de zinc ajoutés, de sorte à déterminer la constante de formation du complexe. Ainsi en utilisant un algorithme développé sur Matlab par P. Thordarson<sup>[242]</sup> et un modèle de complexation (1:1) la valeur de la constante de formation de  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  a été déterminée ( $\log K = 7,5 \pm 0,4$ ).

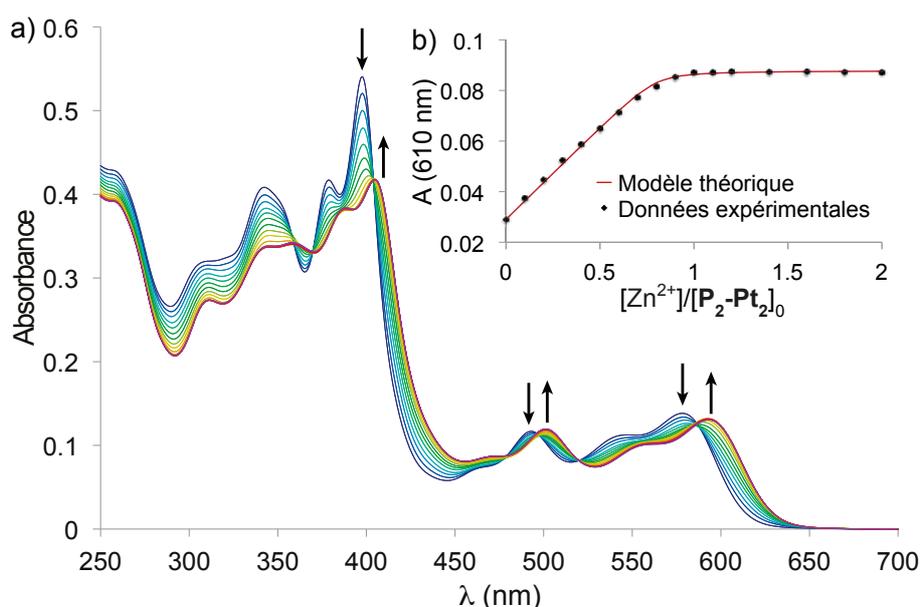


Figure 93 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)

Les bandes d'absorption de la pince ouverte et fermée sont sensiblement les mêmes avec un décalage bathochrome de 15 nm lors de la fermeture. Les bandes d'absorption intenses à  $\lambda < 400$  nm correspondent d'après leurs intensités ( $\epsilon > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) très probablement à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  localisées sur la terpyridine ou sur le ligand salphen. Les transitions entre 480 nm et 600 nm, peuvent d'après ce qui est décrit dans la littérature pour des Pt-salen, être attribuées à des transitions de transfert de charge du phénoxyde vers l'imine :  $^1[\text{O}(\text{p})_{\text{phénoxyde}} \rightarrow \pi^*(\text{imine})]$ , ainsi que métal-ligand :  $^1[\text{Pt}(\text{d}) \rightarrow \pi^*(\text{salen})]$ .<sup>[235a, 236a]</sup>

Le choix du zinc pour effectuer ces études de commutation mécanique était motivé par la labilité, et la stabilité moyenne des complexes qu'il peut former. A la vue de la forte constante d'association, il est légitime de se demander si d'autres métaux ne permettraient pas de réaliser cette commutation. Ainsi la versatilité du système a été étudiée en réalisant les dosages UV-Visible de la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** par divers métaux. Les courbes de dosage reportées en annexe (Annexes 2 – 6) ont révélé un comportement similaire à celui du zinc avec un seul équilibre entre deux espèces et la formation quantitative du complexe de stoechiométrie 1:1 autant avec des éléments du bloc p, que des éléments du bloc d, ou même du bloc f. De plus, la modélisation de ces courbes de dosage a permis d'extraire certaines constantes d'association des métaux avec la pince ouverte ; toutefois certaines constantes étant au-delà de la limite de validité de la méthode une valeur minimum a seulement pu être déterminée (Tableau 3).

Tableau 3 : Constantes de complexation des pincés fermés  $[\text{M}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{n+}$  dans  $\text{CHCl}_3$

Ion métallique	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
Log K ( $\pm 0,4$ )	7,5	> 8	7,8	>8	7,8	>8

### c) Structure cristallographique

Au cours de cette étude, il a été possible d'obtenir par évaporation lente, des cristaux du complexe  $[\text{Pb}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  de qualité suffisante pour obtenir une structure cristallographique par diffraction des rayons X (Figure 94). La pince fermée cristallise dans un groupe d'espace tétragonal avec un centre d'inversion,  $I\bar{4}$ . L'unité asymétrique comporte deux molécules de structure et géométrie semblables. La maille élémentaire se révèle de très grande taille avec un volume de  $53,7 \times 10^3 \text{ \AA}^3$  ( $a = b = 35,77 \text{ \AA}$  ;  $c = 42,00 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), et de larges canaux probablement remplis de solvant désordonné sont observables selon les directions **a** et **b** (Annexe 7). L'ion métallique Pb<sup>2+</sup> est heptacoordiné formant des liaisons avec les 3 azotes de la terpyridine, ainsi qu'avec 4 oxygènes des 2 contre ions perchlorates. La pince adopte une forme repliée hélicoïdale inattendue, ainsi on observe dans l'unité asymétrique les deux énantiomères *P* et *M* formant un cristal racémique. La stabilité de cette forme fortement repliée semble provenir de la conjugaison entre la première pyridine de la terpy et le Pt-salphen, permise par l'espaceur alcyne, qui est à l'origine de la planéité étendue de la terpy au salphen. Outre cette observation géométrique, cette conjugaison a pu être confirmée par la délocalisation des orbitales HO-12 et HO-13 (calculées par DFT : Annexe 8) qui s'étend de la première pyridine jusqu'au Pt-salphen. Cette plus grande stabilité de la structure hélicoïdale peut être comprise, si elle demeure en solution, comme une origine possible de la non formation des complexes  $[\text{M}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)_2]^{n+}$  qui nécessiterait de diminuer la conjugaison terpy/salphen afin d'écarter les deux parties « bras ». La forte planéité observée de la terpy au Pt-salphen induit un rapprochement assez conséquent des deux bras Pt-salphen, puisque l'on observe une distance moyenne entre plans de ligands (définie comme la distance Pt-Pt(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)) de 3,73 Å. Toutefois cette distance est supérieure aux

distances intermoléculaires caractéristiques observées au sein des structures des Pt-salphen ( $\sim 3.4$  Å),<sup>[236a]</sup> d'autre part l'angle entre les deux salphen de  $10,2^\circ$  indique aussi un stacking  $\pi$  intramoléculaire de faible intensité, probablement dû à la gêne stérique induite par les groupements tertibutyle. En outre les distances Pt-Pt intramoléculaires observées dans l'unité asymétrique sont de  $3,75$  Å et  $3,97$  Å, ce qui est au-delà de la limite caractéristique des liaisons Pt-Pt ( $2.7$  Å  $< d < 3.5$  Å) observées dans la littérature,<sup>[243]</sup> indiquant l'absence de ce type de liaisons intramoléculaires au sein de la structure.

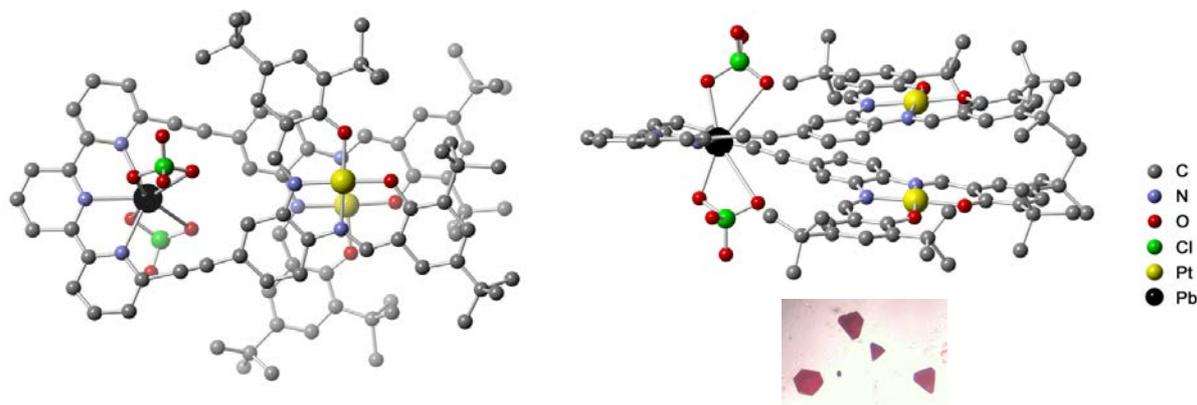


Figure 94 Structure cristallographique du complexe pince fermée  $[\text{Pb}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  (les hydrogènes ont été omis par soucis de clarté) ; photographie des cristaux (bas-droite)

Les études de fermeture de la pince par RMN, UV-Visible, spectrométrie de masse et DRX, ont montré la fermeture quantitative avec divers métaux de différents blocs, et la formation d'une structure hélicoïdale en phase solide. Une fois cette fermeture réalisée, il est temps de se demander si les choix de structures de pinces et de métaux sont effectivement adaptés pour observer la réversibilité du mouvement. Ainsi des études de réouverture ont été conduites avec les mêmes techniques précédemment utilisées.

#### d) Etudes de réouverture

Afin d'assurer la réouverture de la pince, il faut ajouter au milieu un ligand compétitif susceptible de coordiner le zinc avec une constante d'affinité bien supérieure à celle déterminée précédemment. Pour ce faire le ligand tris(2-aminoethyl)amine (tren) semble particulièrement adapté, puisqu'il coordine le zinc avec une constante d'association très forte ( $\log K = 15$  dans l'eau).<sup>[244]</sup> Ainsi le dosage de la pince Pt fermée au zinc  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  par le tren a été suivi par spectroscopie RMN du proton (Figure 95). L'évolution des spectres au cours du dosage montre la disparition progressive des signaux du complexe, et la réapparition des signaux de la pince ouverte  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  jusqu'à environ 1 équivalent de tren. Au cours du dosage, on observe des signaux caractéristiques de deux espèces en équilibre lent devant le temps caractéristique de la RMN  $^1\text{H}$ , et aucun autre signal pouvant correspondre au complexe bis terpy. Cela a pu être confirmé par le dosage UV-Visible réalisé (Figure 96) qui révèle par l'absence de croisement sans point isobestique, un équilibre entre uniquement deux espèces absorbant sur la gamme de longueur d'onde. Ces dosages permettent de conclure que le mouvement de fermeture est réversible, et montrent que le choix d'un métal labile comme le zinc a permis d'assurer cette réversibilité du mouvement.

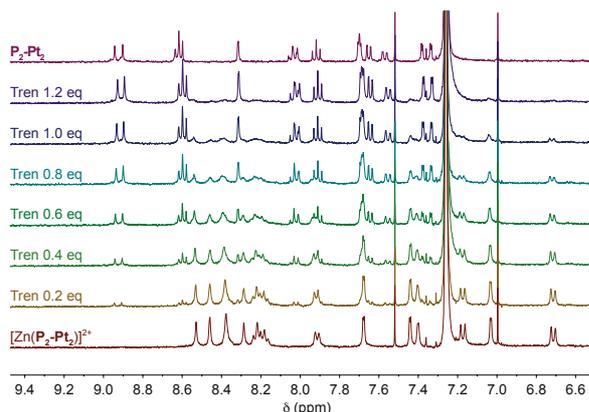


Figure 95 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  par tren dans  $\text{CDCl}_3$  à 300K

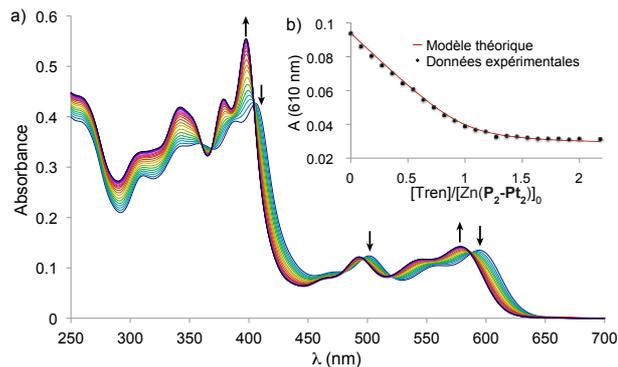


Figure 96 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par le tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)

Le mouvement a été démontré réversible avec le zinc, mais il est légitime de se demander ce qu'il en est pour les autres métaux utilisés précédemment pour la fermeture. Les dosages de réouverture suivis par spectroscopie UV-Visible pour l'ensemble des métaux du Tableau 3 (Annexe 9 – 12), ont montré à chaque fois le retour au spectre de la pince ouverte après ajout d'environ un équivalent de tren. Cela nous montre que parmi les métaux testés, le système est réversible indépendamment de la source métallique, grâce au fort pouvoir coordinant du ligand tétradentate tren.

Suite à ces études de fermeture et de réouverture de la pince moléculaire  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  il est désormais temps de se demander ce qu'il en est de l'intercalation de substrats entre les deux unités de reconnaissance.

### 3) ETUDES D'INTERCALATION

La forme fermée de la pince moléculaire précédemment étudiée comporte deux Pt-salphen plan carré (métal  $d^8$ ) en proximité spatiale, ce qui devrait permettre la reconnaissance de molécules aromatiques planes ou de complexes plans. Ce type de complexes d'inclusion a été observé dans la littérature pour des clips moléculaires intercalant des aromatiques via interaction  $\pi$ , et des complexes de platine-terpy-alcyne par interaction  $\pi$  et liaison Pt-Pt. L'intercalation de diverses molécules aromatiques planes a donc été étudiée par RMN  $^1\text{H}$ , et/ou spectroscopie UV-Visible dans le chloroforme. Toutefois aucune preuve d'intercalation n'a pu être extraite de ces études autant pour des aromatiques plans (anthracène, pyrène, pérylène, triphénylène, coronène, trinitroflurénone), que pour des complexes de platine plans (Pt-Salphen, Pt-porphyrine) (Figure 97). La raison de cette impossibilité d'intercaler des substrats organiques via interaction  $\pi$  et liaison Pt-Pt peut être double. En effet la conjugaison entre terpy et salphen observée dans la structure cristallographique est à l'origine d'une forte stabilisation de la forme hélicoïdale. Ainsi la stabilisation par interaction  $\pi$  intermoléculaire avec un substrat ne semble pas être suffisante pour compenser la perte enthalpique due à la rupture de conjugaison au sein du système pince fermée. En outre, la perte d'un certain nombre de degrés de liberté de l'intercalant ne favorise pas entropiquement la formation du complexe d'inclusion malgré la désolvatation associée à

l'inclusion qui peut contrecarrer cet effet. Ainsi la stabilisation par conjugaison du système  $\pi$ , de la forme repliée de la pince, empêche une bonne pré-organisation du site de reconnaissance.

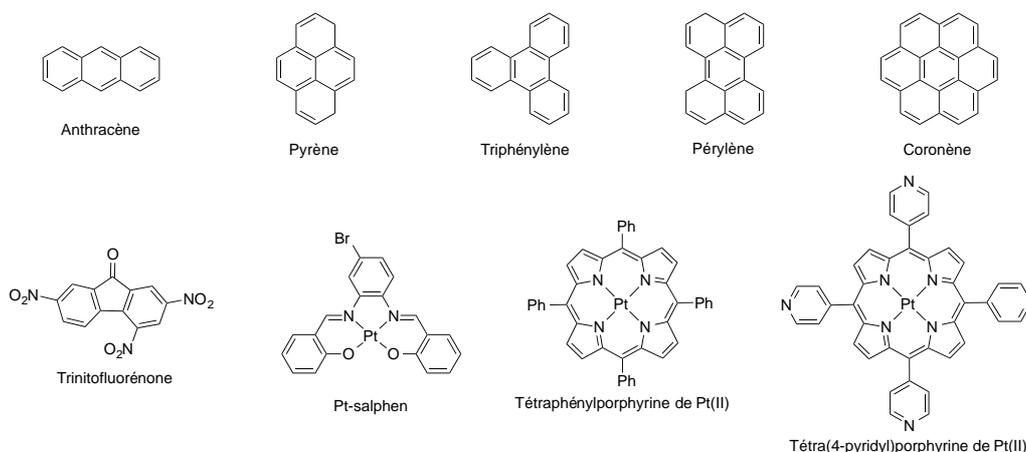


Figure 97 : Intercalants testés

Toutefois malgré ces résultats décevants, un ion métallique a révélé un comportement spécifique lorsque les études de fermeture ont été réalisées. En effet, le dosage de la pince ouverte par le mercure(II) suivi par spectroscopie UV-Visible a montré une évolution qui à première vue semble correspondre à un équilibre entre plusieurs espèces (Figure 98). Toutefois si l'on décompose le dosage en deux parties successives, il est aisé de se rendre compte qu'il y a une première série de points isobestiques attribuable à une première évolution jusqu'à 1 équivalent de  $\text{Hg}^{2+}$  correspondant à la fermeture de la pince comme précédemment décrite (Figure 99). Puis au-delà de 1 équivalent une nouvelle série de point isobestiques sont observables correspondant à la formation d'une nouvelle espèce (Figure 100).

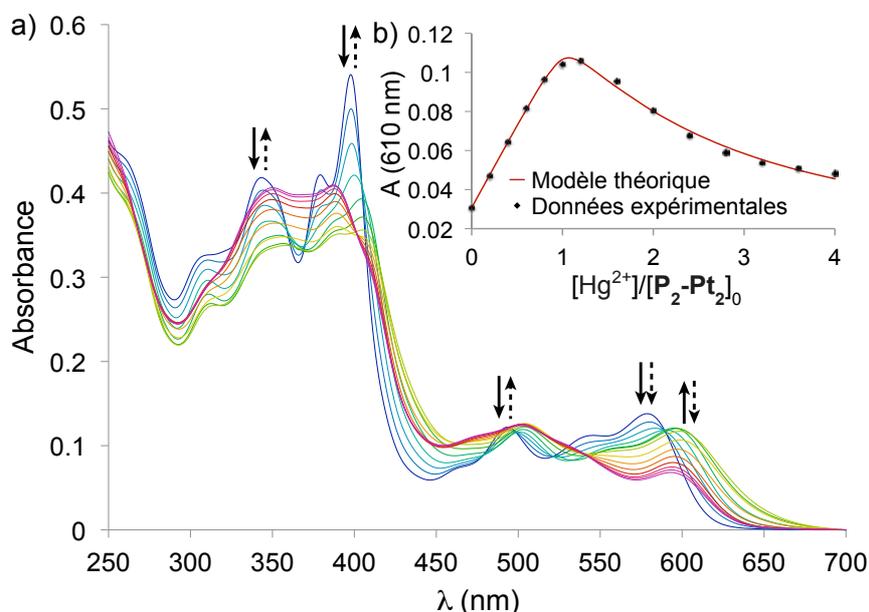


Figure 98 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K (flèches pleines : première évolution, flèches pointillées : seconde évolution) ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:2)

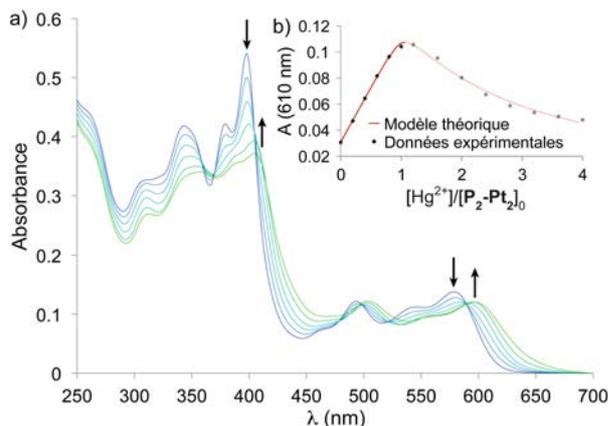


Figure 99 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$  par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (de 0 à 1 équivalent) dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ;  
 b) Absorbance à 610nm et modélisation (1:2)

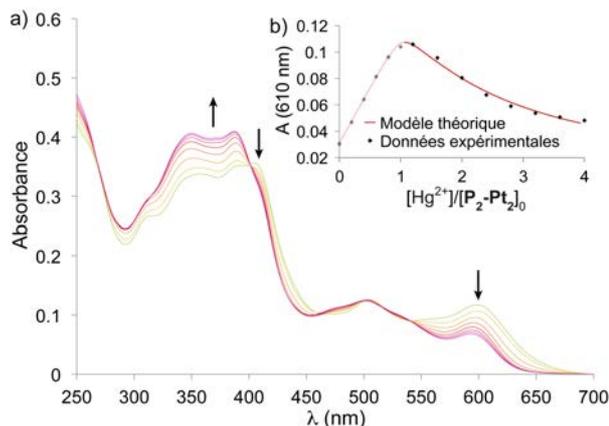


Figure 100 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$  par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (de 1 à 4 équivalent) dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ;  
 b) Absorbance à 610nm et modélisation (1:2)

La stœchiométrie de cette nouvelle espèce a été étudiée en réalisant une courbe de Job correspondant au dosage du complexe  $[\text{Hg}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$  déjà fermé, par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (Figure 101). Le maximum de la courbe étant obtenu pour une fraction molaire de 0,5, nous pouvons conclure à une stœchiométrie 1:1 pour l'intercalation. La composition du complexe  $[\text{Hg}_2(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  obtenu par addition d'un excès de mercure a pu aussi être confirmée par spectrométrie de masse avec l'observation de signaux à  $m/z = 2316.5$  correspondant à l'espèce monochargée  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{ClO}_4(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^+$  et à 1108.3 correspondant à l'espèce di-chargée  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  (Figure 102 et Annexe 13).

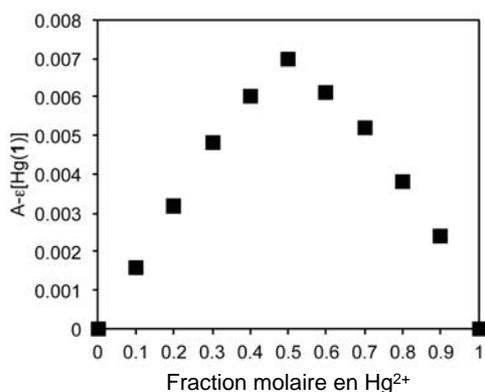


Figure 101 : Courbe de Job : dosage du complexe  $[\text{Hg}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  dans  $\text{CHCl}_3 / \text{ACN}$  (8/3) à 300K

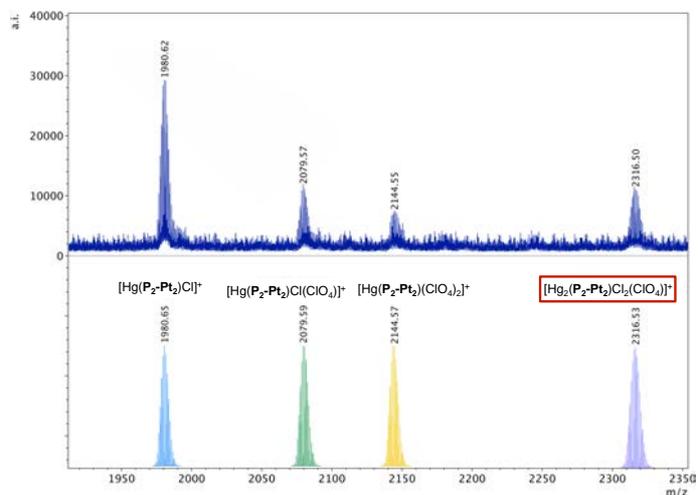


Figure 102 : Zoom du spectre de masse du produit d'intercalation de  $\text{Hg}^{2+}$  :  $[\text{Hg}_2(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$

Les essais de cristallisation de la pince contenant deux ions mercure ne s'étant pas montrés fructueux, la localisation de l'ion mercure a dû être déterminée par une autre méthode. La littérature scientifique peut nous aider à obtenir une réponse, en effet des complexes de mercure coordonnés aux oxygènes nucléophiles de complexes Cu-salen ont été décrits.<sup>[245]</sup> D'autre part, le groupe de M. C. W. Chan a décrit un clip moléculaire dont les unités de reconnaissance sont des Pt-salphen, susceptibles de coordonner du plomb ou du mercure, de façon pontante au niveau des 4 oxygènes nucléophiles des Pt-salphen du clip.<sup>[206a, 206b]</sup> Ainsi il paraît raisonnable de proposer une structure pour le complexe

$[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  correspondant à un  $\text{Hg}^{2+}$  coordonné par la terpyridine, et un second  $\text{Hg}^{2+}$  coordonné aux 4 oxygènes des Pt-salphen de la pince fermée, soit intercalé entre les deux unités de reconnaissance (Figure 103). Les courbes du dosage UV-Visible de la pince Pt par le mercure ont permis grâce à l'utilisation d'un modèle de d'association de stœchiométrie 1:2, la détermination des deux constantes de complexation successives ( $\log K_1 = 6.9$ ;  $\log K_2 = 5.5$ ), qui révèlent une forte affinité du mercure pour la pince moléculaire y compris pour le second site de reconnaissance localisé sur les salphen.

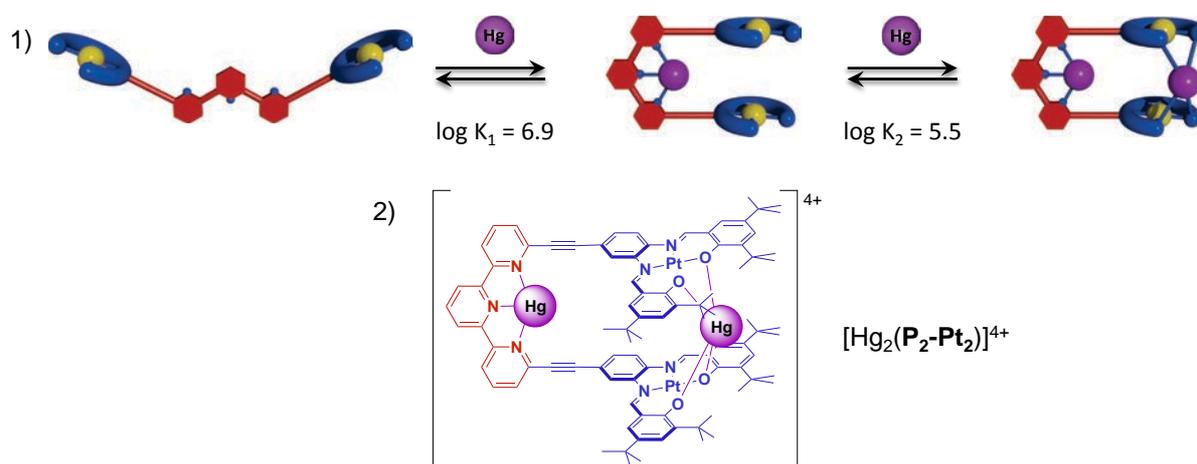


Figure 103 : 1) Schéma de fermeture et d'intercalation successive de la pince  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  par ajout de  $\text{Hg}^{2+}$ ; 2) Structure proposée du complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$

Afin de confirmer la proposition structurale du complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$ , une étude RMN a été menée. Néanmoins avec  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  on observe un élargissement considérable des signaux de la pince dès le début du dosage. En outre il n'a pas été possible d'observer une décoalescence des signaux en refroidissant jusqu'à 220 K. Cet élargissement de signaux semble être dû à la forte labilité des contre ions perchlorate, puisque ce phénomène n'est pas observé lorsque l'on utilise  $\text{HgCl}_2$ . Toutefois les chlorures étant pour leur part trop coordinants dans un solvant comme le chloroforme, on n'observe pas l'intercalation de mercure avec cette source de métal. Le dosage de la pince ouverte par  $\text{HgCl}_2$  a néanmoins été suivi par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 104). Suite à l'attribution des signaux du complexe  $[\text{Hg}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$ , il a ensuite été possible d'ajouter progressivement du  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  à la solution de  $[\text{Hg}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  à 220 K, afin d'observer à basse température l'effet de l'ajout du second équivalent de mercure sur le système fermé (Figure 105). Compte tenu des élargissements de signaux observés, ce dosage ne permet pas de fournir une preuve irréfutable de la localisation du mercure, toutefois, on observe que l'ajout du second équivalent de mercure est à l'origine de la décoalescence de certains signaux. Cette observation semble indiquer que la présence du second mercure ralentit l'équilibre entre les deux conformations accessibles pour la pince fermée. En effet le salphen étant dissymétrique, il existe dans l'absolu deux conformations *syn* et *anti* de la pince fermée, dont le passage de l'une à l'autre se fait par rotation autour de la liaison salphen-alcyne ou alcyne-terpy. A température ambiante comme à 220 K, le nombre de signaux observés pour la pince fermée (par Zn ou Hg) correspond à un système symétrique, ce qui indique un équilibre de conformation rapide devant le temps caractéristique de la RMN  $^1\text{H}$ , correspondant à une faible barrière d'activation entre les deux conformères, comme nous l'avions supposé précédemment. La décoalescence observée, suite à l'ajout du second équivalent de mercure, indique à travers le ralentissement de l'interconversion, une stabilisation de chaque conformère et une augmentation de l'énergie d'activation correspondant au passage entre ces deux conformations. Cela peut être induit par l'intercalation via coordination aux

oxygènes des deux Pt-salphen. La décoalescence observée semble ainsi confirmer la structure proposée pour le complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  issu de l'intercalation du mercure.

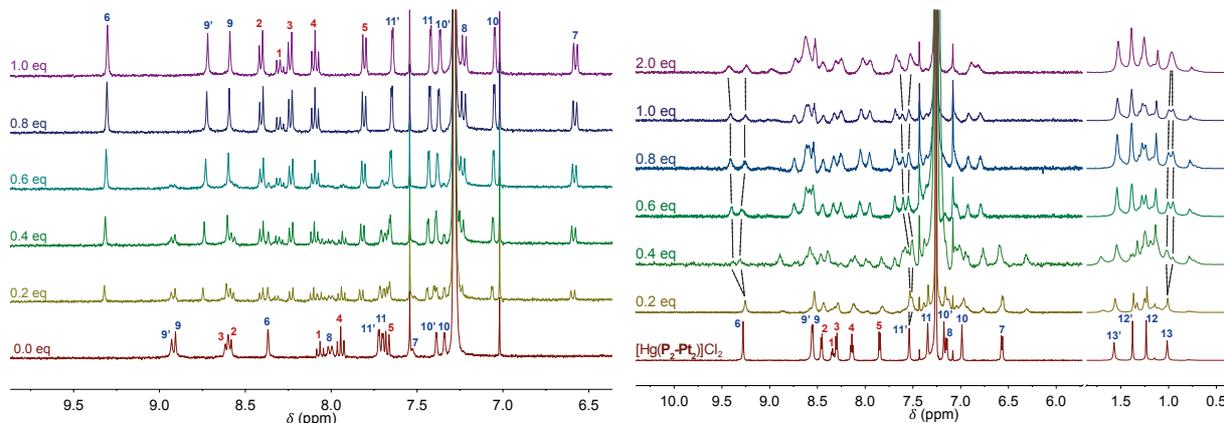


Figure 104 : Dosage RMN $^1\text{H}$  de pince  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  par  $\text{HgCl}_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 K

Figure 105 : Dosage RMN $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Hg}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$  par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 220 K

Cette pince moléculaire est un bon modèle de contrôle allostérique, puisque le second site de reconnaissance est formé suite une première interaction d'un mercure avec l'unité terpyridine, qui peut alors être considéré comme un site allostérique.

La réversibilité des processus de fermeture et d'intercalation ont pu être vérifié par dosage du complexe fermé et intercalé  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  par le ligand compétitif tren (Figure 106). Ce dosage montre successivement la décooordination du  $\text{Hg}^{2+}$  intercalé, suivi de la réouverture de la pince par décooordination de la terpyridine. La successivité des processus est en accord avec les constantes de complexation déterminées puisque le mercure est moins fortement lié au niveau des salphen qu'il ne l'est au niveau de la terpyridine.

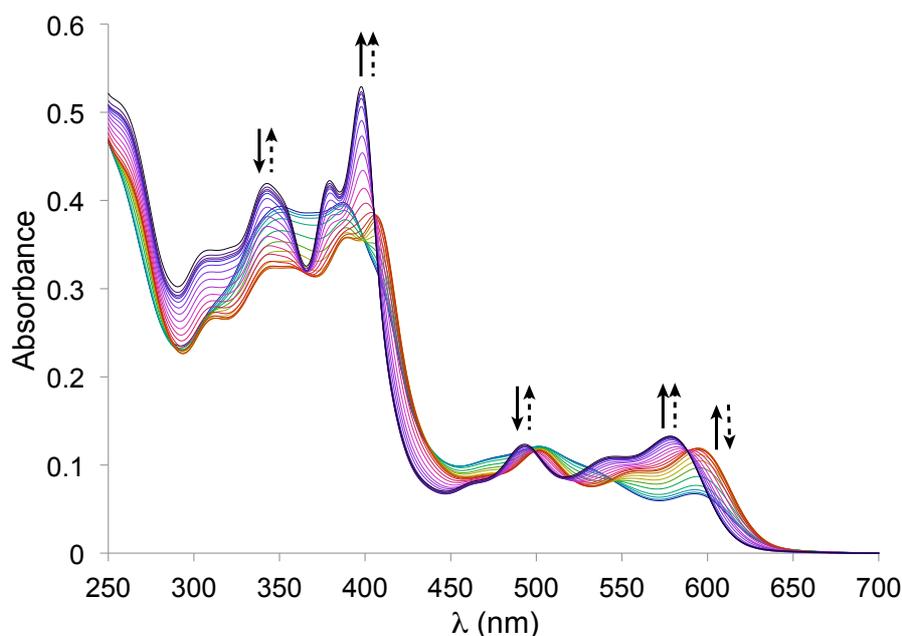


Figure 106 : Dosage UV-Visible de réouverture de pince complexée  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  par Tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K (flèches pleines : première évolution, flèches pointillées : seconde évolution)

En conclusion, cette étude a permis de mettre en lumière la possibilité d'intercaler un second équivalent de mercure en interaction directe avec les unités de reconnaissance grâce à un contrôle allostérique. Nous pouvons alors nous demander quel est l'impact de la fermeture, et de l'intercalation de mercure sur les propriétés de luminescence.

#### 4) ETUDES PHOTOPHYSIQUES

L'impact du mouvement mécanique et de l'intercalation de mercure sur la propriété de phosphorescence des unités Pt-salphen a été étudié pour les complexes fermés au zinc et au mercure. Les rendements quantiques de phosphorescence et les temps de demi vie ont été déterminés à partir de solutions cryodégazées de sorte à éviter le quenching de la phosphorescence par le dioxygène triplet de l'air. Ces mesures photophysiques ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Dr. Nathan McClenaghan de l'ISM (UMR 5255) à Bordeaux lors d'un séjour sur place.

##### a) Effet de la fermeture

Le spectre d'émission de la pince ouverte **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** (Figure 107) révèle une émission structurée dans le rouge à 665 nm avec des épaulements à 610 et 740 nm. La mesure du temps de vie de luminescence (Figure 108), a donné une valeur de 3,7  $\mu$ s, ce qui correspond à l'ordre de grandeur ( $\mu$ s) caractéristique du temps de vie d'un état excité triplet. Par conséquent cette mesure a permis de confirmer que le système procédait à une émission de type phosphorescence. D'autre part, les temps de vie des deux bandes d'émission sont identiques (3,7  $\mu$ s). Deux hypothèses peuvent alors être formulées pour expliquer la structuration de l'émission : elle peut être due à un couplage vibronique entre certains modes de vibration et l'état électronique excité émissif comme observé pour certains complexes de Pt ; la bande la plus énergétique (1<sup>er</sup> épaulement) correspondrait à la transition du niveau vibronique excité ( $T_1, v = 0$ ) (d'après Kasha), vers le niveau vibronique fondamental ( $S_0, v = 0$ ), la transition majoritaire correspondrait alors à ( $T_1, v = 0$ )  $\rightarrow$  ( $S_0, v = 1$ ), et le dernier épaulement à basse énergie pourrait être attribué à la transition ( $T_1, v = 0$ )  $\rightarrow$  ( $S_0, v = 2$ ). Dans cette hypothèse, les coordonnées relatives des atomes du complexe dans l'état fondamental et excité seraient telles que le recouvrement des fonctions d'onde de l'état émissif  $T_1$  (vibronique fondamentale) avec celles des états vibroniques de  $S_0$  serait plus important pour le  $v = 1$  que pour les  $v = 0$  et  $v = 2$ . L'épaulement de basse énergie est assez classique dans ces dérivés Pt-salen, et est attribué d'après la littérature au couplage vibronique ;<sup>[246]</sup> toutefois l'épaulement plus important à plus haute énergie est lui spécifique à ce système. Ainsi nous pouvons émettre une autre hypothèse en ce qui concerne cette structuration : les deux transitions peuvent provenir de deux états émissifs. Dans ce cas les temps de vie identiques mesurés pour ces deux bandes pourraient indiquer que les populations des deux états émissifs sont en équilibre thermique en solution et à température ambiante (298K). Par conséquent la population relative de ces états pourrait être directement reliée à la température et à leur différence d'énergie en considérant une répartition statistique de type Maxwell-Boltzmann.

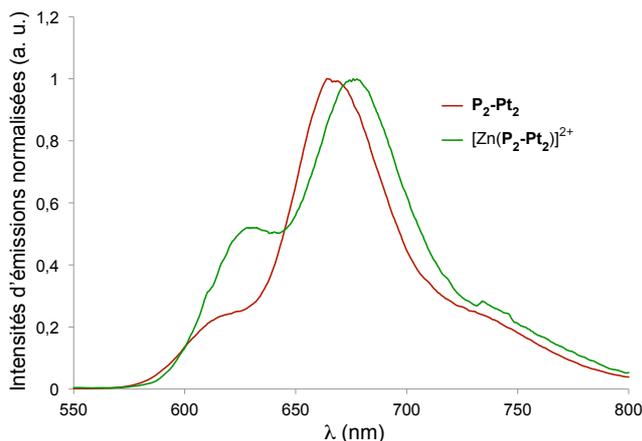


Figure 107 : Spectres d'émission normalisés de solutions dégazées ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ) de la pince ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$  (rouge) et fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  (vert) dans  $\text{CHCl}_3$  à 298K

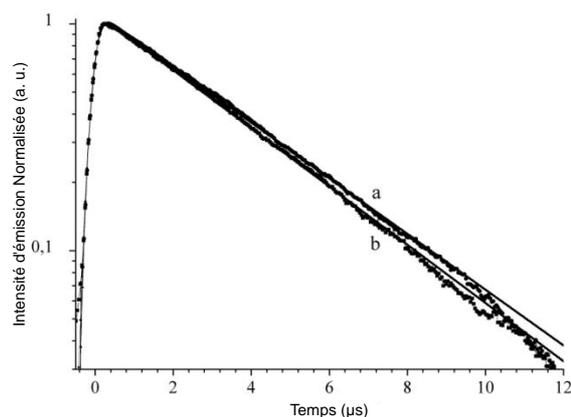


Figure 108 : Décroissance de la phosphorescence au cours du temps de solutions dégazées dans  $\text{CHCl}_3$  à 293K ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ) : a)  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$  ; b)  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$

L'influence de la fermeture par coordination du zinc à la terpyridine a été étudiée, ainsi la Figure 107 représente les spectres d'émission normalisés de la pince ouverte et de la pince fermée avec un équivalent de zinc. On observe un faible déplacement bathochrome de 11 nm du maximum d'émission et une modeste diminution du rendement quantique qui passe de 27% pour la forme ouverte, à 21% pour le complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$ . En outre, il est possible de noter sur les spectres normalisés l'augmentation relative de la bande de plus haute énergie. Afin de comprendre l'évolution des spectres d'émission, dans l'hypothèse de deux états émissifs, l'attribution de ces bandes à des transitions serait nécessaire. Dans cette optique, les émissions ont été enregistrées en matrice gelée à 77 K dans le chloroforme. Les émissions à 298K et 77K des pincettes ouvertes, et fermées avec  $\text{Zn}^{2+}$  sont représentées respectivement sur les Figure 109 et Figure 110. En abaissant la température, on observe alors un faible déplacement hypsochrome de la bande la moins énergétique de 6 nm et de 14 nm pour  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$  et  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  respectivement. Cette faible diminution de longueur d'onde d'émission peut correspondre à une faible déstabilisation de l'état excité triplet émissif par rapport au fondamental singulet. Cette observation serait donc en accord avec une faible modification du moment dipolaire entre l'état émissif et l'état fondamental, ce qui permet de proposer de façon analogue à la description de complexes de Pt de la littérature, que la bande d'émission de plus basse énergie correspond à un transfert d'électron intra-ligand au sein du salphen ( ${}^3\text{ILCT}$ ).<sup>[236b, 247]</sup> La bande de plus haute énergie (et plus faible intensité) semble quant à elle disparaître en matrice solide à 77 K. Afin d'expliquer ce phénomène nous pouvons émettre l'hypothèse que la bande à plus haute énergie correspond à un transfert d'électron du métal vers le ligand ( ${}^3\text{MLCT}$ ), induisant une forte modification du moment dipolaire lors de la relaxation radiative. Là où en solution cette modification de moment dipolaire s'accompagne d'une relaxation de la sphère de solvation correspondant à une forte enthalpie de réorganisation de la sphère de solvation en plus de l'enthalpie de réorganisation de la molécule elle-même, en matrice gelée ces relaxations sont impossibles, conduisant à une déstabilisation importante de l'état triplet émissif localisé sur le métal.<sup>[247b, 248]</sup> Cette déstabilisation pourrait ainsi empêcher la population de cet état dans la matrice gelée ; cet état ne serait alors plus en équilibre thermique avec l'autre état triplet de plus basse énergie. En outre la diminution de la température peut elle-même déplacer l'équilibre de population thermique des deux états triplets vers la population unique de l'état

le plus stable. Toutefois ces hypothèses devront être vérifiées par l'attribution des bandes à l'aide de calculs TD-DFT.

Dans l'hypothèse d'une émission structurée, la réorganisation de la sphère de solvation défavorisée en matrice gelée, peut être aussi mise en cause dans la disparition de l'épaule à haute énergie. En effet, la géométrie de la molécule et de son environnement ne pouvant relaxer suite à l'excitation, les coordonnées de chaque atome dans l'état excité émissif sont différentes en matrice solide qu'en solution. Ainsi il est possible que le recouvrement des fonctions d'onde entre les deux niveaux ( $S_0, v = 0$ ) et ( $T_1, v = 0$ ) déjà observé faible en solution, tende vers 0. Cette diminution de recouvrement pourrait alors être comprise comme l'origine de la disparition de l'épaule de faible longueur d'onde.

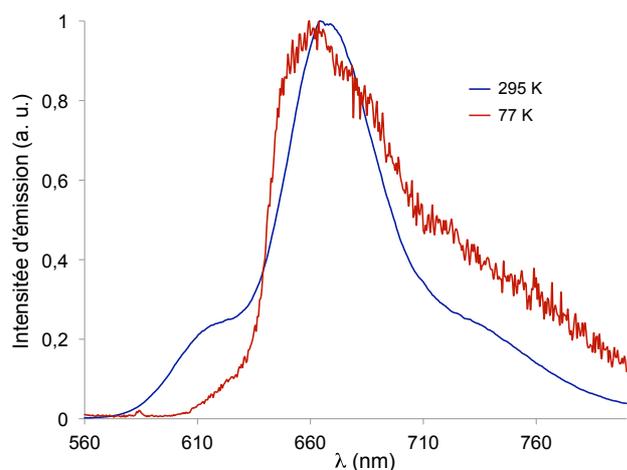


Figure 109 : Spectres normalisés d'émissions ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ) de la pince ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$  dans  $\text{CHCl}_3$  à 295 K (bleu), et 77 K (rouge)

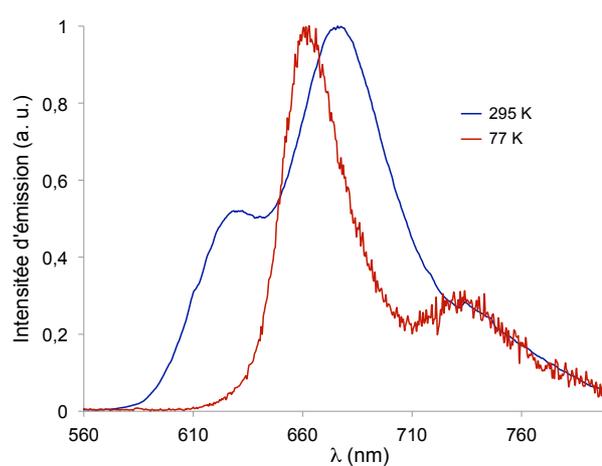


Figure 110 : Spectres normalisés d'émissions ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ) de la pince ouverte  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  dans  $\text{CHCl}_3$  à 295 K (bleu), et 77 K (rouge)

Lors de la fermeture de la pince par un équivalent de zinc, l'augmentation relative de la bande supposée  $^3\text{MLCT}$ , dans l'hypothèse de 2 états émissifs, peut avoir deux causes : une augmentation de la probabilité de transition impliquée par la modification du moment de transition induite par les changements des moments dipolaires de l'état émissif ; et/ou l'augmentation de la probabilité de transition impulsée par une population plus importante de l'état émissif (thermiquement peuplé selon Maxwell-Boltzmann), suite à la stabilisation de cet état par la modification des paramètres de réorganisation.

Le rendement quantique de phosphorescence peut être relié aux constantes cinétiques des processus photochimiques par les équations suivantes :

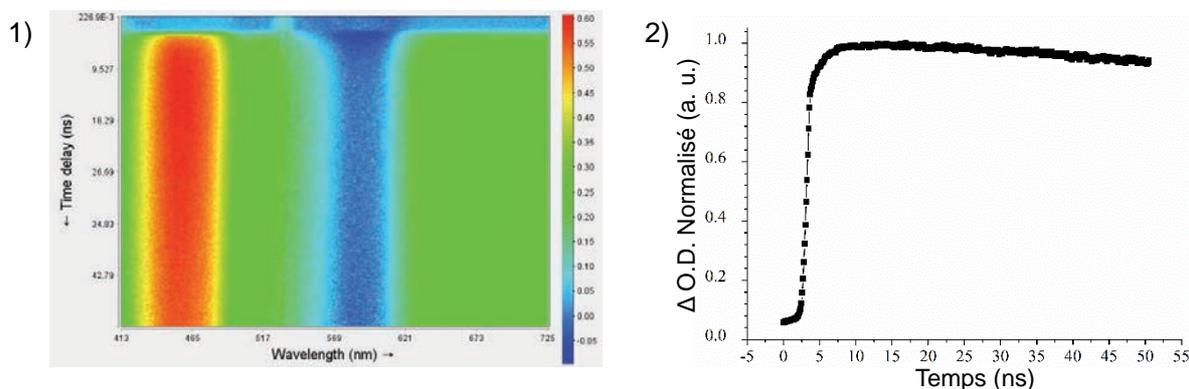
$$\Phi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{nr}^T} \Phi_{ISC} \quad \text{Eq 1}$$

$$\tau_T = \frac{1}{k_r^T + k_{nr}^T} \quad \text{Eq 2}$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_{ISC} \tau_S \quad \text{Eq 3}$$

avec :  $\Phi_P$ , et  $\Phi_{ISC}$ , rendements quantiques respectifs de phosphorescence et de conversion inter-système ;  $k_r^T, k_{nr}^T, k_r^S, k_{nr}^S$  constantes cinétiques de désexcitation radiative depuis l'état triplet, non radiative depuis l'état triplet, radiative depuis l'état singulet, non radiative depuis l'état singulet respectivement ;  $k_{ISC}$  constante cinétique de conversion inter-système ;  $\tau_T, \tau_S$  respectivement temps de vie de l'état triplet et singulet.

La diminution toute relative du rendement quantique lorsque l'on réalise la fermeture de la pince provient probablement de l'émergence de nouvelles voies de désexcitation non radiative. Toutefois cette diminution ne s'accompagne pas d'une diminution du temps de vie des états excités (qui reste à 3,7  $\mu$ s). A la vue de la relation liant le rendement quantique de phosphorescence et le temps de vie de l'état triplet (Eq 1), nous pouvons envisager deux origines à cela : la diminution de la constante de vitesse de désexcitation radiative (due à la diminution de probabilité de transition  $T_1 \rightarrow S_0$ ) concomitante avec une augmentation de la constante de vitesse de désexcitation radiative ; ou une diminution du rendement de conversion inter-systèmes. Les mesures d'absorption transitoires (Figure 111 et Annexes 14 et 15) réalisées sur l'échelle de la nanoseconde pour les pincés ouvertes et fermés ( $[Zn(P_2-Pt_2)]^{2+}$  et  $[Hg(P_2-Pt_2)]^{2+}$ ) n'ont pas mis en évidence un passage par un nouvel état conduisant à une relaxation rapide et non radiative du système après fermeture de la pince. Cela confirme l'introduction de nouvelles voies de désexcitation non radiatives à partir des états émissifs, ou singulets, concomitant avec la diminution de la constante de désexcitation radiative.



Malgré l'observation de ces modifications du spectre d'émission par fermeture de la pince, la modification de la propriété de phosphorescence reste assez peu importante. En effet, on n'observe notamment pas d'auto-quenching dû à un transfert d'énergie entre salphen proches. Pour ce faire une pince dissymétrique contenant deux bras avec des spectres d'absorption et d'émission décalés serait plus appropriée. En outre, la distance intramoléculaire entre les deux plans des salphen, de 3,73 Å, est comme précédemment explicité supérieure à une interaction Pt-Pt, et l'interaction  $\pi$  semble d'assez faible intensité à la vue de l'angle entre les salphen ( $10,2^\circ$ ). Ainsi ces faibles interactions intramoléculaires entre unités phosphorescentes peuvent expliquer la faible modification des propriétés d'émission.

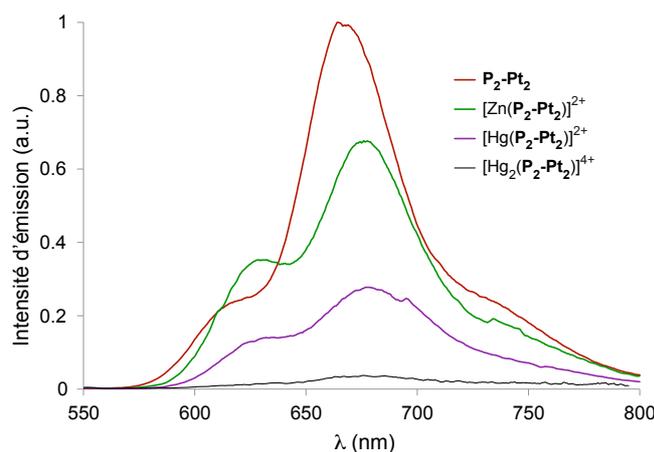


Figure 112 : Spectres d'émission de solutions dégazées ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ) de la pince ouverte  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  (rouge) et fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  (vert),  $[\text{Hg}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  (violet), et intercalé  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  (noir) dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K

Tableau 4 : Mesures photophysiques pour la pince  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  et les complexes de zinc et de mercure

Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)		$\tau_{\text{em}}$ ( $\mu\text{s}$ ) <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{em}}$
	$\epsilon$ [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)		
$\text{P}_2\text{-Pt}_2$	498 (108 000)	665	3.7	0.27
	578 (28 000)			
$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$	405 (83 000)	676	3.7	0.21
	593 (26 000)			
$[\text{Hg}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$	405 (74 000)	677	3.6	0.09
	597 (24 000)			
$[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$	387 (82 000)	676	- <sup>b</sup>	$<10^{-3}$
	593 (14 000)			

[a] Temps de vie de luminescence à 295 K déterminés via modélisation par une décroissance monoexponentielle ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ). [b] intensité trop faible

### b) Effet de l'intercalation

En revanche l'interaction du mercure coordonné aux oxygènes des Pt-salphen au sein du complexe intercalé  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  pourrait à la vue de cette interaction directe par coordination donner lieu à une modification de luminescence plus importante. Ainsi les spectres d'émission de phosphorescence des pinces fermées avec  $\text{Hg}^{2+}$ , et comprenant le mercure intercalé, ont été enregistrés (Figure 112). La fermeture via coordination de mercure au sein de la terpyridine donne lieu aux mêmes observations que pour la fermeture au zinc précédemment développée, avec un déplacement bathochrome de l'émission de 12 nm, un temps de vie de l'état excité très semblable (3,6  $\mu\text{s}$ , voir Annexe 16), mais une diminution du rendement quantique un peu plus importante qui atteint 9 % (Tableau 4). En outre le spectre d'absorption transitoire réalisé sur l'échelle de la picoseconde a permis d'observer la conversion intersystème, et d'évaluer le temps caractéristique de peuplement des états triplets à environ 140 fs (Figure 113). Ce temps très court pour une conversion intersystème, intervenant généralement sur l'échelle de la ns, semble d'après la littérature caractéristique des complexes de platine. En effet grâce à un fort couplage spin orbite la probabilité de conversion intersystème augmente et la vitesse de peuplement de l'état triplet est considérablement accélérée.<sup>[249]</sup> D'autre part une diminution additionnelle du temps de conversion intersystème, habituellement de l'ordre de la picoseconde pour les complexes de platine, jusqu'à 100 fs, fut expliquée par F. N. Castellano et coll. comme due à la présence d'un état  $^3\text{MLCT}$  proche en énergie d'un état  $^1\text{MLCT}$ . En effet suite à l'absorption, le système atteint les états  $^1\text{ILCT}$  et  $^1\text{MLCT}$ , la conversion intersystème ( $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ ) est alors accélérée probablement par la proximité de ces deux états en énergie et par la localisation dans les deux cas d'une plus forte densité électronique sur le métal, probablement plus sensible au couplage spin orbite.<sup>[250]</sup>

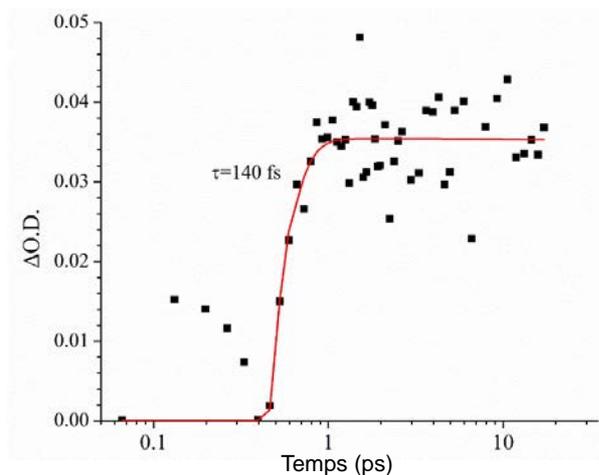


Figure 113 : Absorption transitoire (échelle ps) à 440-450 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm) de solution dégazée du complexe  $[\text{Hg}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{2+}$  dans  $\text{CHCl}_3$

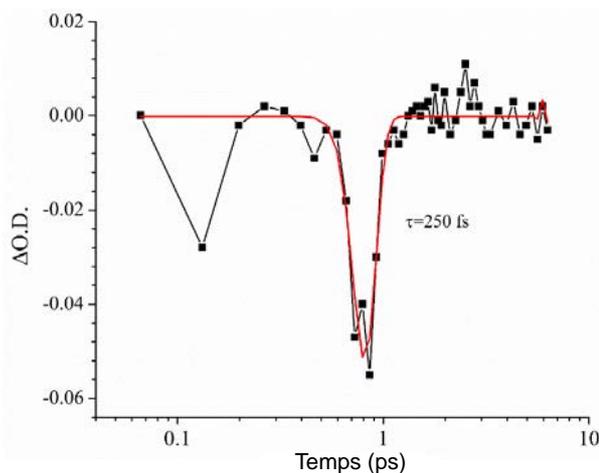


Figure 114 : Absorption transitoire (échelle ps) à 440-450 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm) de solution dégazée du complexe intercalé  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  dans  $\text{CHCl}_3$

L'intercalation du second équivalent de mercure entraîne quant à elle un quenching total de la luminescence avec un rendement quantique pour le complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$  inférieur à 0,1%. Les mesures d'absorption transitoire réalisées sur l'échelle de la picoseconde ont montré un retour rapide à l'état fondamental ( $\tau = 250$  fs), sans observation de peuplement d'état triplet (Figure 114). Cette désexcitation rapide semble donc correspondre au dépeuplement d'un état excité supposé singulet avant la conversion intersystème. Ainsi la coordination du mercure aux oxygènes de l'unité phosphorescente Pt-salphen, est à l'origine de l'apparition d'une nouvelle voie de désexcitation non radiative très rapide (probablement par transfert d'énergie), à partir de l'état excité Franck Condon (état excité directement atteint lors de l'absorption de photon).

Cette pince moléculaire s'est donc révélée un bon support pour réversiblement éteindre la phosphorescence du Pt-salphen, grâce à un effet allostérique impulsé par un mouvement mécanique (Figure 115).

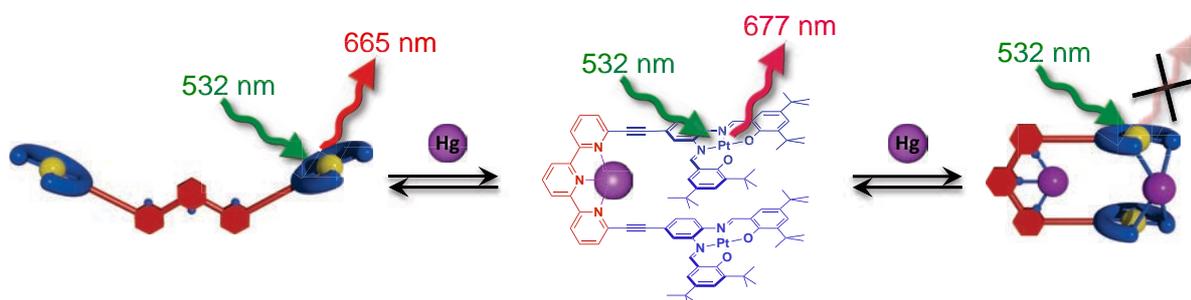


Figure 115 : Schéma récapitulatif du principe de fonctionnement de la pince phosphorescente réversible

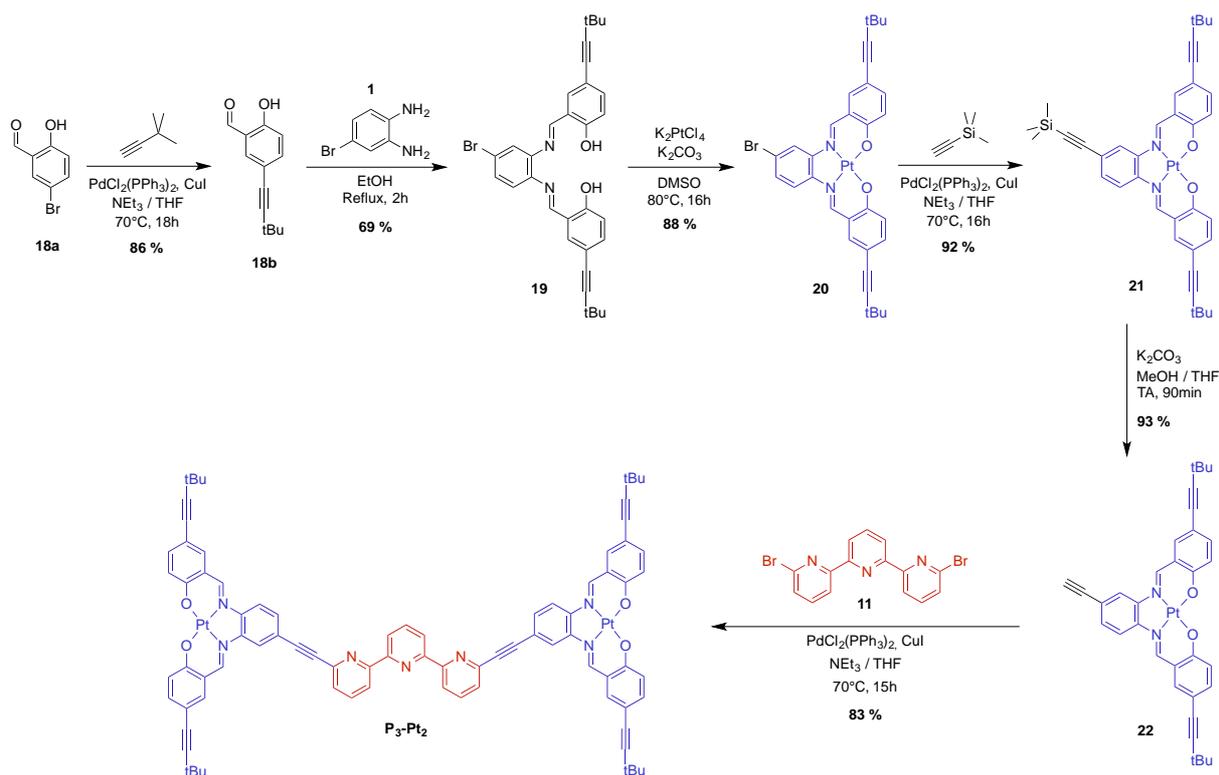
Ce système s'est révélé efficace pour commuter la propriété de luminescence par intercalation d'un ion métallique. Toutefois il serait intéressant de voir dans quelle mesure ce système pourrait être modifié de sorte à permettre aussi l'intercalation de molécules aromatiques ou de complexes de platine.

## II VERS UNE OPTIMISATION DE L'INTERCALATION ?

## 1) DESIGN ET SYNTHÈSE

La pince précédemment étudiée n'a pas montré la capacité d'intercaler des molécules aromatiques, ou des complexes plans via interaction  $\pi$  ou liaison métal-métal. L'étude précédemment menée semble indiquer deux origines possibles : la stabilisation d'une forme hélicoïdale repliée par conjugaison du système  $\pi$  entre terpyridine et salphen et la possible gêne stérique des groupements tertiobutyle solubilisant en proximité immédiate du site de reconnaissance.

Afin de discriminer la cause réelle de l'impossibilité d'intercaler un substrat non métallique, l'hypothèse de gêne stérique peut être testée de façon indépendante en utilisant la même structure globale, mais en dégageant le site de reconnaissance des groupements solubilisants. Ainsi une nouvelle pince moléculaire a été réalisée en enlevant du design les tBu en ortho de l'hydroxyde, et en plaçant un espaceur alcyne entre les tBu en para et les salphen auxquels ils sont connectés. Dans ce nouveau système, la reconnaissance par interaction  $\pi$  devrait être exaltée puisque les bras sont de larges complexes aromatiques plans sans encombrement stérique.

Schéma 8 : Synthèse de la pince moléculaire **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>**

La pince moléculaire phosphorescente **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** a donc été synthétisée selon la voie de synthèse précédemment mise au point, suivant la stratégie « chimie sur le complexe » (Schéma 8). Le 5-bromosalicylaldéhyde **18a** est engagé dans un couplage de Sonogashira avec le 3,3-diméthyl-1-butyne pour former le salicylaldéhyde fonctionnalisé **18b**, précurseur du salphen **19** qui est ensuite obtenu par condensation avec la diamine **1**. La coordination du platine est réalisée en présence de  $K_2PtCl_4$  permettant la formation du complexe **20** avec un rendement de 88%. Suivant la stratégie « chimie sur

le complexe », un couplage de Sonogashira permet d'introduire une fonction alcyne protégée sur le complexe **21**, qui est ensuite déprotégée en alcyne vrai **22** en conditions douces. L'alcyne est alors couplé à la dibromoterpypyridine **11** dans une double réaction de Sonogashira. On obtient alors la pince **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** finale avec un rendement de 83%. Les relativement bons rendements à chaque étape permettent d'obtenir le produit désiré avec un rendement global de 37%. Lors de cette synthèse le caractère inerte des complexes Pt-salphen a été vérifié puisqu'aucune démétallation ou échange avec d'autres métaux n'a été observé.

## 2) ÉTUDES DE FERMETURE ET D'OUVERTURE

La pince ouverte s'est révélée, lors de sa purification, beaucoup moins soluble que celle précédemment décrite. Cette observation n'est pas surprenante dans la mesure où la moitié des groupements solubilisants ont été retirés. Parmi l'ensemble des solvants testés (DCM, chloroforme, ACN, MeOH, EtOH, acétone, toluène, nitrobenzène...) celui qui solubilise le mieux le composé est le THF. Cette faible solubilité (de l'ordre de  $10^{-5}$  M) a un impact sur l'étude de commutation puisque les dosages RMN deviennent compliqués étant donné le temps nécessaire à l'accumulation du spectre de la pince ouverte.

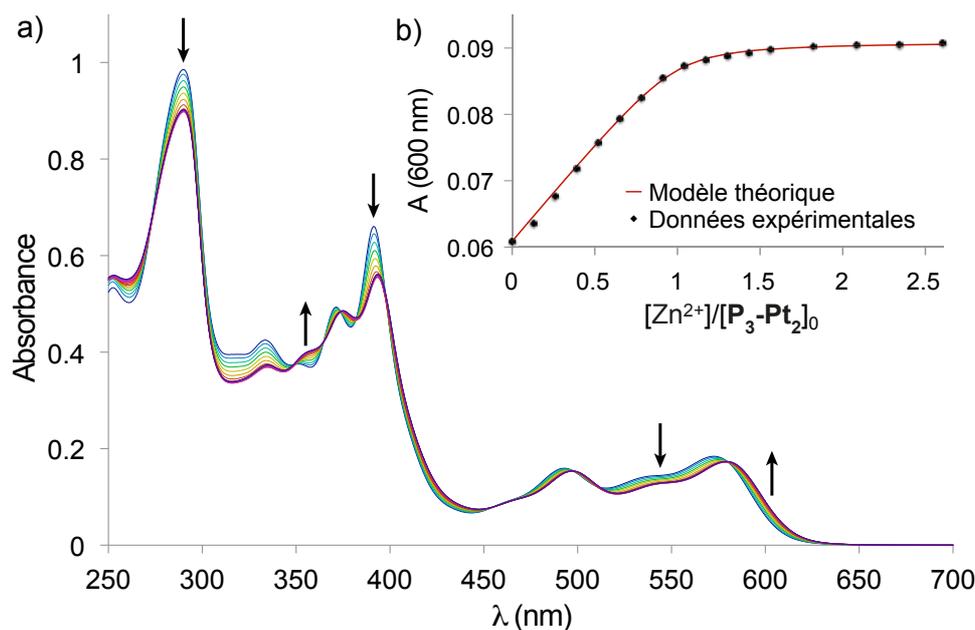


Figure 116 : a) Dosage UV-Visible de **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par  $Zn(ClO_4)_2$  dans le THF à 298 K; b) Absorbance à 600 nm et modélisation (1:1)

Les fermetures de la pince par le zinc, le plomb et le mercure ont donc, comme précédemment, été étudiées par dosage UV-Visible (Figure 116 et Annexes 17 et 18). Le spectre de la pince **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** révèle une structuration des bandes d'absorption très similaire à celle précédemment étudiée. Lors de l'ajout de zinc à la pince ouverte **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** les bandes d'absorption dans le visible sont légèrement déplacées vers les basses énergies, faisant apparaître au cours du dosage des points isobestiques indiquant la formation d'une seule nouvelle espèce absorbant sur la gamme de longueur d'onde. La modélisation par un modèle de complexation 1:1 a permis la détermination de constantes de formation des

complexes  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$  ( $\log K = 7,0$ ), et  $[\text{Pb}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$  ( $\log K = 7,3$ ). En outre les spectres RMN  $^1\text{H}$  de la pince ouverte et fermée ont pu être enregistrés à température ambiante dans le THF- $d_8$  (Figure 117). Suite à l'ajout de  $\text{ZnCl}_2$  à la pince ouverte  $\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2$ , on observe un déblindage des protons de la terpyridine, particulièrement les protons 1 et 4, situés en para de l'azote des pyridines. Ce déplacement à haute fréquence indique une diminution de la densité électronique sur les positions 1 et 4 de la terpyridine, due à la coordination du métal. Les protons des Pt-salphen voient leurs déplacements chimiques considérablement modifiés, particulièrement le proton 6 qui se retrouve déblindé de 1,3 ppm, et le proton 7 pour sa part blindé de 1,0 ppm. Il est particulièrement surprenant que ces deux protons localisés sur le même cycle aromatique aient une densité électronique si différemment modifiée par simple effet électronique induit par la coordination de la terpyridine. Ainsi ces déplacements particuliers doivent s'expliquer par une forte influence des cônes d'anisotropie des aromatiques des Pt-salphen dans la configuration fermée de la pince. L'augmentation de la gamme de déplacement chimique des protons des salphen lors de l'ajout de métal semble ainsi être une indication tangible du mouvement de fermeture de la pince induisant une interaction entre Pt-salphen. D'autre part le spectre RMN 2D NOESY réalisé pour la pince fermée a montré une corrélation à travers l'espace des protons 2 et 3 de la terpyridine montrant la formation de la configuration fermée de la pince. En revanche, le spectre NOESY de la pince ouverte n'a pas révélé ce type de couplage, ce qui plaide en faveur d'un mouvement de fermeture induit par coordination du métal.

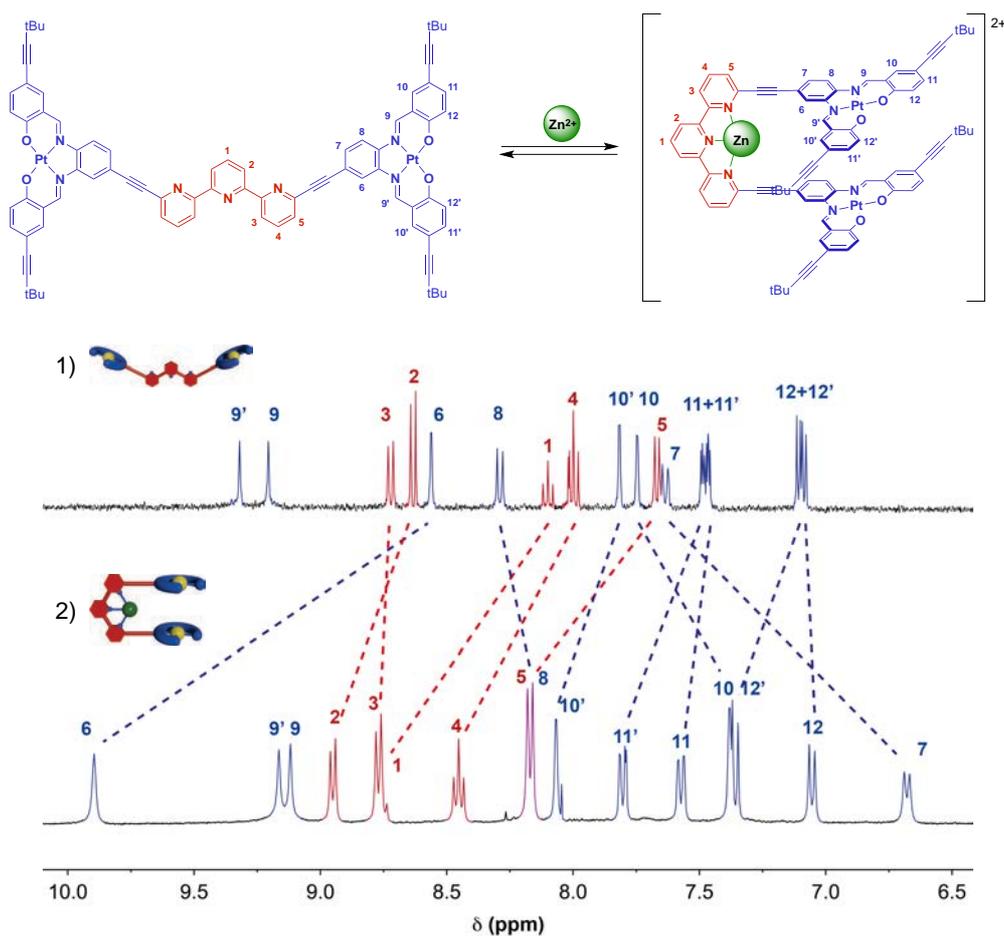


Figure 117 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300 K) dans le THF- $d_8$  de 1)  $\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2$  et 2)  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$

La question de la nature et de l'intensité des interactions intramoléculaires entre salphen peut trouver réponse dans la structure cristallographique de la pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$  qui a pu être obtenue (Figure 118) suite à la formation de monocristaux par diffusion lente de vapeurs d'acétonitrile dans le THF. Cette structure est assez similaire à celle obtenue pour la pince platine précédente, avec une conformation hélicoïdale due à la conjugaison entre la terpyridine et le Pt-salphen. En outre, le cristal contient un racémique des deux énantiomères *P* et *M*, ce qui indique l'absence de résolution spontanée au cours de la cristallisation. Toutefois, cette pince moléculaire fermée cristallise dans un groupe d'espace triclinique  $P\bar{1}$  contenant un centre d'inversion, et une maille élémentaire bien plus compacte de taille relativement modeste, soit de volume  $4248,08 \text{ \AA}^3$  ( $a = 15.2042$ ,  $b = 17.3084$ ,  $c = 17.7406 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65.543$ ,  $\beta = 89.942$ ,  $\gamma = 88.527^\circ$ ). Cette structure se distingue de la pince  $[\text{Pb}(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)](\text{ClO}_4)_2$  par son repliement intramoléculaire qui s'avère être bien plus important ; en effet le système  $\pi$  semble être particulièrement délocalisé de la terpyridine au salphen, puisque l'angle dièdre entre ces deux fragments est seulement de  $14^\circ$ . Ce repliement s'accompagne d'une augmentation des interactions salphen-salphen intramoléculaires, puisque la distance interplanaire entre Pt-salphen (distance Pt-Pt( $\text{N}_2\text{O}_2$ )) est de  $3,32 \text{ \AA}$  ce qui est légèrement plus faible que la distance moyenne des Pt-salphen décrits dans la littérature ( $\sim 3,4 \text{ \AA}$ ).<sup>[236a]</sup> En outre les deux bras de la pince adoptent une géométrie relative quasi parallèle, avec un angle moyen entre les deux plans salphen de  $2,9^\circ$ . Ces paramètres géométriques dans le cristal sont en accord avec une forte interaction  $\pi$ , permise par la suppression de la moitié des groupements tBu et par l'éloignement des autres du Pt-salphen. Cette modification de design semble donc optimiser les interactions  $\pi$ . D'autre part, les deux complexes de platine sont quasi superposés avec une distance Pt-Pt intramoléculaire de  $3,481 \text{ \AA}$  ce qui est dans la limite haute d'une liaison Pt-Pt décrite dans la littérature ( $2,7 \text{ \AA} < d < 3,5 \text{ \AA}$ ),<sup>[243]</sup> et qui indique la formation d'une telle liaison intramoléculaire de faible force dans le cristal. En outre une plus forte liaison Pt-Pt intermoléculaire s'établit entre les deux molécules superposées au sein de la maille, avec une distance intermétallique de  $3,212 \text{ \AA}$ . Cette liaison métal-métal n'avait pas été observée précédemment, ce qui montre une fois de plus l'impact positif du désencombrement des Pt-salphen sur l'exaltation des interactions faibles de type  $\pi$  ou Pt-Pt.

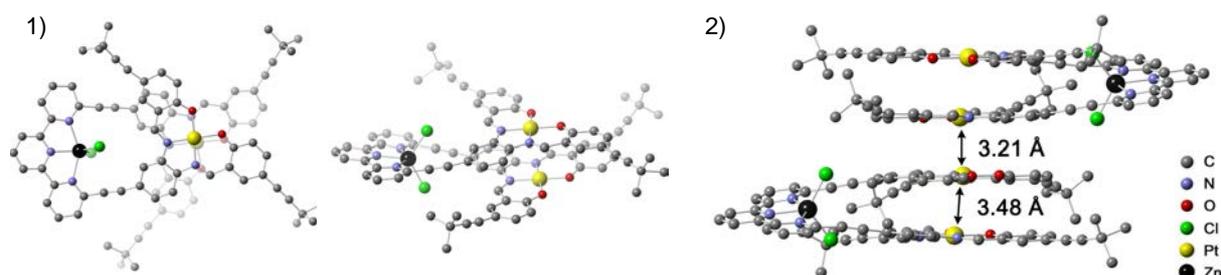


Figure 118 : Structure cristallographique de  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$  1) Molécule ; 2) Empilement de deux molécules au sein de la maille montrant l'interaction  $\pi$  et les distances Pt-Pt intramoléculaire et intermoléculaire

La réversibilité de la fermeture a pu être mise en évidence par dosage UV-Visible des complexes  $[\text{M}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$  par le ligand Tren (Figure 119 et Annexe 19). On observe ainsi pour le zinc comme pour le plomb une réouverture qui se termine aux alentours de 1 équivalent de ligand compétitif.

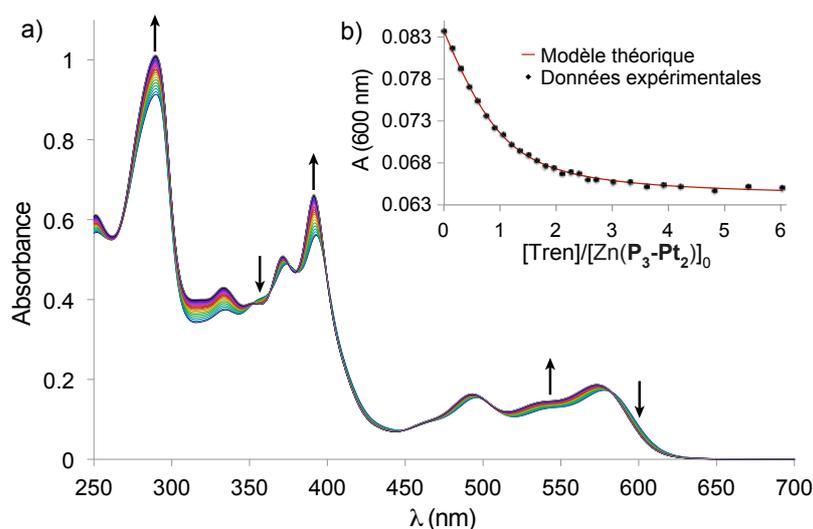


Figure 119 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par Tren dans THF à 298 K ;  
b) Absorbance à 600nm et modélisation (1:1)

Il est désormais légitime de se demander si l'exaltation des interactions faibles peut permettre l'intercalation de substrats aromatiques.

### 3) ETUDES D'INTERCALATION

Pour les raisons de solubilité précédemment évoquées, l'étude d'intercalation a été réalisée par spectroscopie UV-Visible. Ainsi l'intercalation devrait induire un déplacement des longueurs d'onde d'absorption des unités Pt-salphen ou une modification des intensités de celles-ci. Ces bandes étant principalement positionnées dans le visible (400 – 600 nm), il nous faut alors choisir des substrats dont le spectre d'absorption ne dépasse pas ou peu les 400 nm. Ainsi les essais d'intercalation d'un complexe plan (Pt-salphen, Pt-porphyrine) n'ont pas été concluants car il était difficile de discriminer de façon précise les contributions d'absorption de la pince et des substrats. D'autre part les études d'intercalation ont été menées avec divers aromatiques plans enrichis ou appauvris en électrons (anthracène, pyrène, pérylène, triphénylène, coronène, trinitroflurénone). Il s'est avéré qu'aucune modification sensible de la partie visible du spectre d'absorption de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$  (ou  $[\text{Pb}(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$ ) n'a été observée même suite à l'ajout de larges excès (200 équivalents) de substrats aromatiques. En outre il a été envisagé de combiner deux sites d'interaction de sorte à permettre l'intercalation par effet coopératif de deux interactions. Ainsi nous pouvons essayer de tirer profit de la proximité du métal coordonné à la terpyridine pour intercaler un ligand possédant un squelette aromatique tel que la 2,2'-bipyridine (bipy) ou 1,10-phénanthroline (phen). Toutefois suite à l'ajout progressif de ces ligands (Annexe 20) aucune intercalation via formation de liaison métal ligand et d'interaction  $\pi$  n'a été observée, en revanche avec un excès de phen la décoordination du zinc de la terpyridine de la pince semble se produire. Ce ligand se comporte alors comme un ligand compétitif de la terpy avec une constante de complexation avec le zinc plus faible que le tren, ce qui nécessite un plus grand excès.

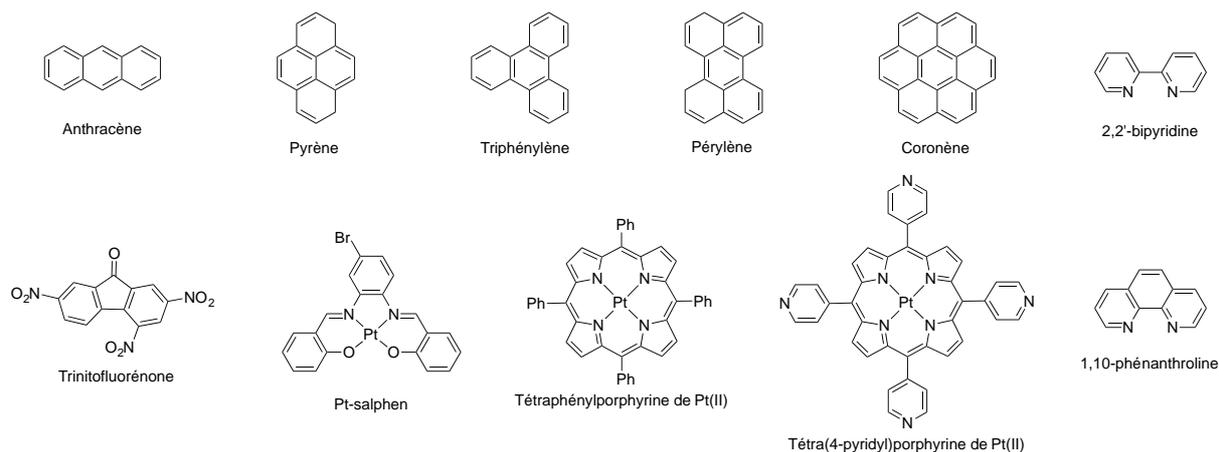
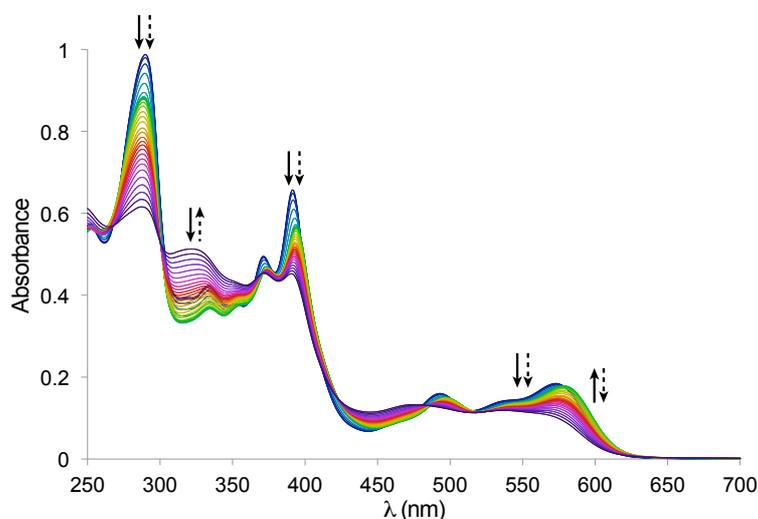


Figure 120 : Intercalants et ligands aromatiques testés

Ces observations permettent d'apporter des éléments de réponse à la question de l'origine de l'absence d'intercalation via interactions faibles, puisque le désencombrement du site de reconnaissance a permis l'exaltation des interactions  $\pi$  et Pt-Pt, mais ne semble pas être suffisant à l'établissement d'interactions intermoléculaires lors de la formation d'un complexe d'inclusion. Par conséquent l'encombrement stérique, bien que non négligeable, n'est peut-être pas la cause principale de l'instabilité des complexes d'inclusions. Cette instabilité semble donc prendre racine dans la double stabilisation enthalpique de la forme fermée et repliée de la pince via formation de système  $\pi$  étendu et délocalisé du Pt-salphen à la terpy, et via interactions  $\pi$  et liaison Pt-Pt intramoléculaires. En outre, ces interactions intramoléculaires sont probablement entropiquement favorisées par rapport à la formation du complexe d'inclusion, mettant en jeu des interactions de même nature et de même force, et amoindrirait potentiellement la délocalisation du système  $\pi$  salphen-alcyne-terpy.

En dépit de l'échec de l'intercalation d'aromatiques, l'intercalation du mercure a été observée comme précédemment lors du dosage suivi par spectroscopie UV-Visible de la pince ouverte **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** par le  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (Figure 121). Ce dosage montre ainsi deux évolutions successives que nous pouvons attribuer comme précédemment à la coordination de la terpyridine, puis à la coordination des oxygènes des salphen par un second équivalent de mercure.

Figure 121 : Dosage UV-Visible de la pince **P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>** ( $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) par  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  dans le THF à 298 K (flèches pleines : première évolution, flèches pointillées : seconde évolution)

La stœchiométrie du complexe formé suite à l'ajout d'un excès d'ion mercure a pu être vérifiée par spectrométrie de masse, qui montre des pics moléculaires correspondant au complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{4+}$  (Figure 122).

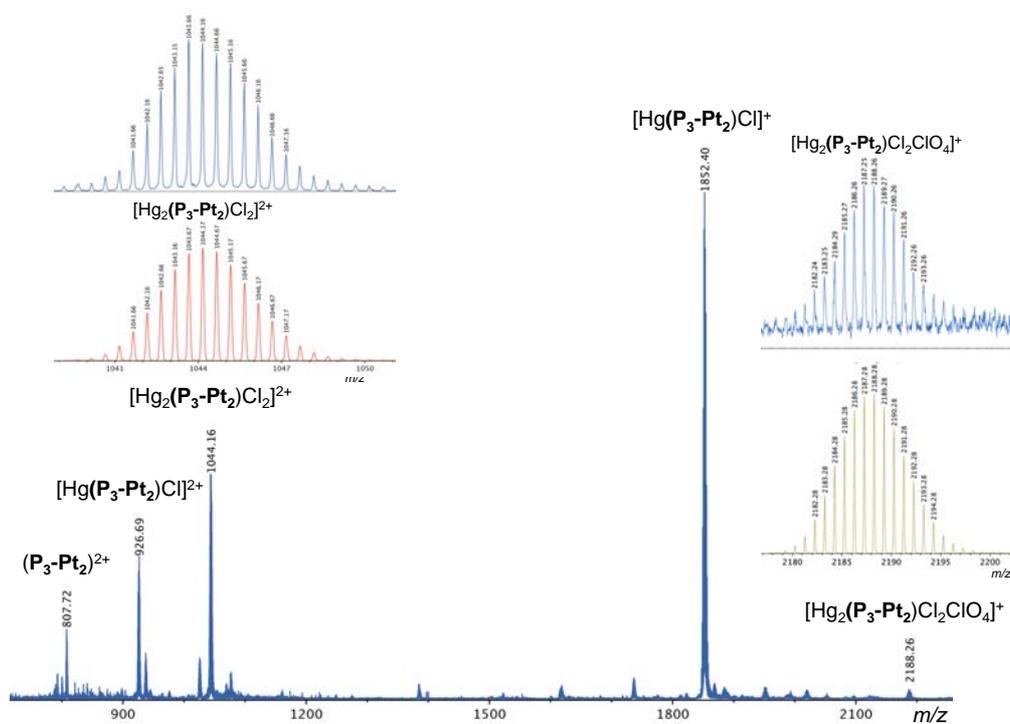


Figure 122 : Spectre de masse (ESI-TOF) du produit d'intercalation de  $\text{Hg}^{2+}$  :  $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{4+}$  ; zoom sur les massifs correspondant à l'espèce  $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{4+}$  : expérimental (bleu), théorique (rouge et vert)

La modélisation moléculaire peut nous permettre de vérifier si un minimum local d'énergie correspond à une structure similaire à ce que nous avons déterminé précédemment pour le complexe intercalé  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{4+}$ . Ainsi une optimisation de géométrie par DFT (B3LYP/Lan12dz) a permis l'obtention d'une structure repliée comme dans la structure cristallographique, avec cette fois les salphen en conformation syn (Figure 123). Dans cette structure le système  $\pi$  du Pt-salphen est délocalisé jusqu'à la première pyridine de la terpy, à travers le pont alcyne. Le mercure est coordonné aux 4 oxygènes des 2 Pt-salphen, ainsi qu'à 2 oxygènes d'un contre-ion perchlorate, et il pointe à l'extérieur de la cavité. Le mercure est ainsi en géométrie pseudo octaédrique comme précédemment décrit pour un clip moléculaire semblable ou un  $\text{Pb}^{2+}$ , coordonné à 4 oxygènes de Pt-salphen, adopte une géométrie octaédrique distordue complétant sa sphère de coordination par un perchlorate.<sup>[206a]</sup>

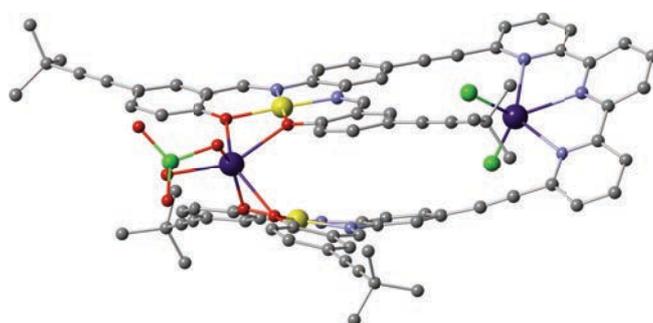


Figure 123 : Structure optimisée par DFT (B3LYP/Lan12dz) de  $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)$

## 4) ETUDES PHOTOPHYSIQUE

Les spectres d'émission et les temps de vie associés ont été déterminés, en solution cryodégazée. Aucune mesure d'absorption transitoire n'a pu être conduite car ce type d'expérience nécessite une concentration relativement élevée qu'il est difficile d'atteindre à cause de la faible solubilité du système.

Les spectres d'émission enregistrés pour les pincés ouvertes ( $\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2$ ), fermés ( $[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$ ,  $[\text{Pb}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$ , et  $[\text{Hg}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{2+}$ ) et intercalés ( $[\text{Hg}_2(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]^{4+}$ ), révèlent comme pour la pince précédente une émission structurée avec deux bandes d'émission, l'une de plus faible intensité à plus haute énergie, et l'autre de plus forte intensité à plus grande longueur d'onde, que l'on peut attribuer par analogie au système précédent à des transitions  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{ILCT}$  dans l'hypothèse de deux états émissifs en équilibre, ou à une structure vibronique (Figure 124).

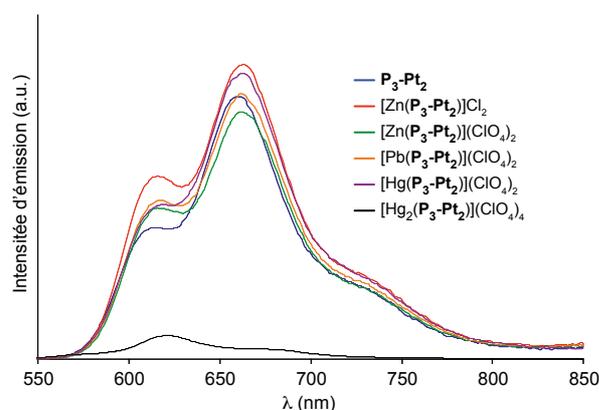


Figure 124 : Spectres d'émissions dans des solutions dégazées de THF à 298 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ )

Tableau 5 : Mesures photophysiques pour la pince  $\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2$  et les complexes associés de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$  dans le THF à 298 K

Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) ( $\epsilon$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\tau_{\text{em}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Phi_{\text{em}}$
$\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2$	391 (132 000) 573 (37 000)	613 659	3,9	0,16
$[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$	393 (109 000) 578 (34 400)	616 664	4,5	0,19
$[\text{Zn}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)](\text{ClO}_4)_2$	394 (111 000) 579 (34 600)	616 663	4,2	0,16
$[\text{Pb}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)](\text{ClO}_4)_2$	394 (112 000) 579 (34 200)	618 661	2,5	0,17
$[\text{Hg}(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)](\text{ClO}_4)_2$	394 (113 000) 579 (35 200)	619 663	3,8	0,18
$[\text{Hg}_2(\mathbf{P}_3\text{-Pt}_2)](\text{ClO}_4)_4$	370 (88 600) 530 (22 800)	618 662	-	0,012

La présence de l'épaule à plus haute énergie, peut comme précédemment dans l'hypothèse de deux états émissifs être attribuée à un mélange de transitions de transfert de charge :  $^3\text{MLCT}$  ( $\text{Pt}(\text{d}) \rightarrow \pi^*(\text{imine})$ ) et  $^3\text{ILCT}$  ( $\text{O}_{\text{phénoxyde}}(\text{p}) \rightarrow \pi^*(\text{imine})$ ), de façon analogue à la description faite dans la littérature pour des Pt-salphen.<sup>[235a, 236a]</sup> Néanmoins cette hypothèse peut être appuyée par les études de l'influence de la polarité du solvant sur l'absorption et l'émission. En effet, les spectres d'absorption (Figure 125) et d'émission (Figure 126) du complexe **21**, et de la pince fermée avec du zinc (Annexe 21 et 22) réalisés dans des solvants de polarité croissante (toluène, DCM, THF, Dioxane, ou DMSO), ont révélés un déplacement hypsochrome des maxima d'absorption et d'émission. Ces déplacements sont caractéristiques d'un état fondamental plutôt polaire et des états excités moins polaires, comme cela a été observé dans des complexes de Pt-salphen.<sup>[236, 246a]</sup> Les spectres d'absorption ont notamment révélé un déplacement plus important des bandes entre 480 et 600 nm, ces transitions sont donc plus sensibles à la polarité du solvant indiquant une grande modification du moment dipolaire lors de la transition. Ceci confirme que ces bandes correspondraient à des transitions impliquant un transfert de charge :  $\text{MLCT}$  ( $\text{Pt}(\text{d}) \rightarrow \pi^*(\text{imine})$ ) et  $\text{ILCT}$  ( $\text{O}_{\text{phénoxyde}}(\text{p}) \rightarrow \pi^*(\text{imine})$ ). D'autre part la même observation peut être faite sur les spectres d'émission, ce qui semble confirmer que les bandes associées à l'émission correspondraient à un mélange d'états excités de transfert de charge  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{ILCT}$ .

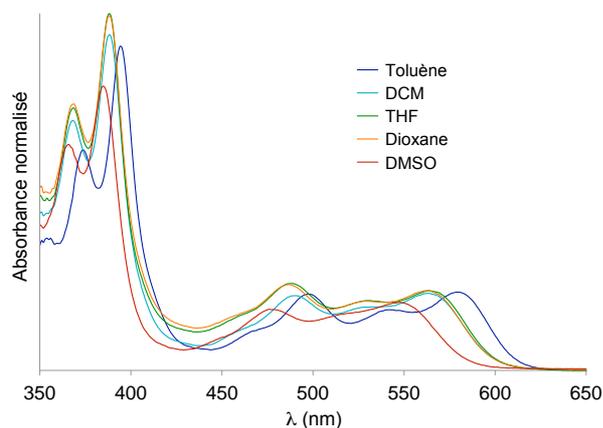


Figure 125 : Spectres d'absorption normalisés du complexe **21** dans différents solvants

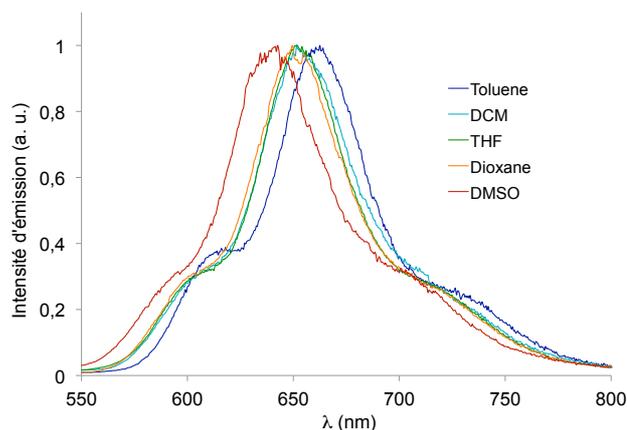


Figure 126 : Spectres d'émissions normalisés du complexe **21** dans différents solvants

Des mesures d'émission de phosphorescence en matrice gelée à 77 K ont été réalisées (Figure 127 et Figure 128) montrant comme pour la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** une progression vibronique ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) déjà observée pour ce type de complexes.<sup>[246]</sup> D'autre part, comme précédemment, l'épaule de plus haute énergie disparaît en matrice gelée. On peut alors comme pour la pince précédente se baser sur l'effet de la matrice qui empêche la relaxation de la molécule et de l'environnement ce qui dans l'hypothèse de deux états émissifs entraînerait la déstabilisation de l'état de plus haute énergie (supposé <sup>3</sup>MLCT) qui ne serait plus peuplé à 77 K. Dans l'hypothèse où l'épaule de haute énergie serait dû à un couplage vibronique, on peut envisager que l'état excité ne peut relaxer à des coordonnées d'atomes différentes à cause de l'absence de réorganisation du solvant gelé, ce qui peut être à l'origine de la disparition du recouvrement des fonctions d'ondes vibroniques (0, 0) entre l'état excité et le fondamental.

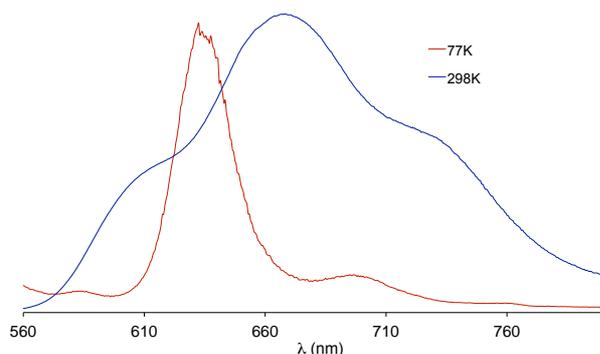


Figure 127 : Spectres d'émission normalisés de la pince ouverte **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** à 298 K (bleu) et 77 K (rouge)

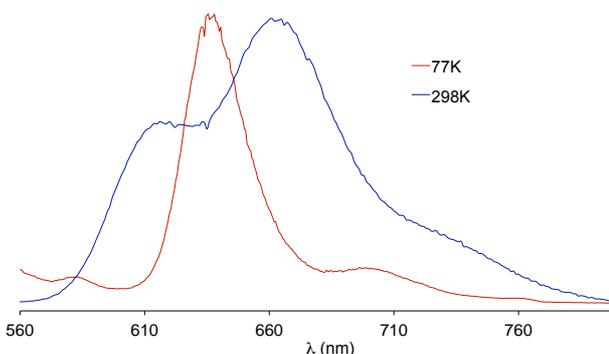


Figure 128 : Spectres d'émission normalisés de la pince fermée **[Zn(P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>** à 298 K (bleu) et 77 K (rouge)

Contrairement à la pince **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** la fermeture n'entraîne pas de diminution notable de rendement quantique ; au contraire on observe une légère augmentation (Tableau 5). Cette augmentation peut être due aux interactions  $\pi$  et Pt-Pt intramoléculaires, qui peuvent diminuer le nombre de degrés de liberté du système et par conséquent désactiver partiellement certaines voies de désexcitation thermique. Le rendement quantique du complexe contenant des chlorures en contre-ions (et non des perchlorates) est plus élevé et s'accompagne d'une durée de vie de l'état excité plus longue. Les chlorures étant des anions plus petits que les perchlorates, la sphère de coordination autour du zinc est plus petite, ce qui

devrait moins gêner le repliement de la structure hélicoïdale. Ainsi il est possible que cet effet de taille favorise des interactions intramoléculaires entre Pt-salphen légèrement plus fortes avec les Cl<sup>-</sup>. La corrélation entre les rendements quantiques et les temps de vie semble relativement cohérente, à l'exception de la fermeture avec le plomb où le rendement quantique reste stable, mais on observe une chute du temps de vie de phosphorescence.

Le spectre d'émission du complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{4+}$  contenant deux ions mercure, révèle que l'intercalation du second mercure est à l'origine d'un fort quenching avec un rendement quantique de 1,2 %. En outre il est particulièrement intéressant de remarquer un quenching différentiel entre les deux bandes d'émission (Figure 129). En effet la bande à plus haute énergie, habituellement moins intense, se retrouve plus intense pour le complexe  $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]^{4+}$ . Cette observation n'est pas en accord avec l'équilibre thermique entre les deux états triplets émissifs. Il semblerait donc que la coordination du second mercure aux salphen, biaise cet équilibre thermique. Toutefois cela ne peut être dû à une modification de l'énergie de point zéro des états car aucun déplacement important des bandes d'émission n'est observé. Nous pouvons simplement émettre l'hypothèse que l'intercalation du mercure entraîne l'augmentation de la barrière d'énergie entre les deux états triplets, limitant la population de l'état  $^3\text{ILCT}$  à partir de l'état  $^3\text{MLCT}$  par voie thermique, et diminuant le recouvrement entre fonctions d'ondes vibrationnelles.

Bien que difficile à rationaliser, ce quenching différentiel permet d'accéder à un système dont la longueur d'onde d'émission maximale a été déplacée d'environ 45 nm vers les hautes énergies, malgré une forte diminution d'intensité d'émission.

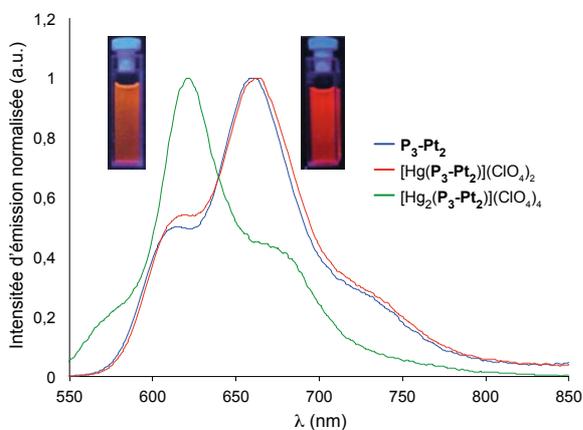


Figure 129 : Spectres d'émissions normalisés des pinces ouverte  $\text{P}_3\text{-Pt}_2$  et fermées avec  $\text{Hg}^{2+}$  en solution dégazée de THF à 298 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 532$  nm)

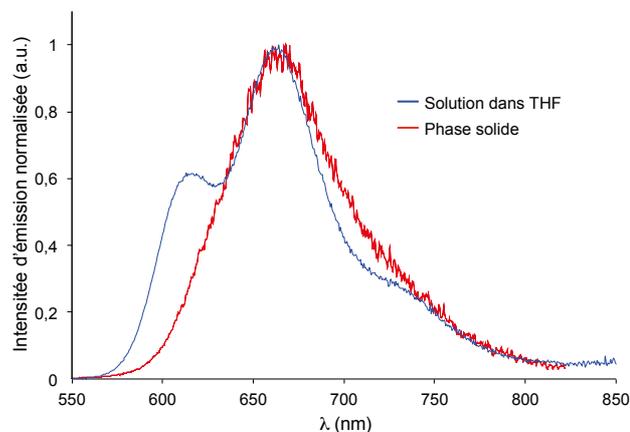


Figure 130 : Spectres d'émissions normalisés du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$  en solution dégazée de THF (bleu) et en phase solide (rouge) ( $\lambda_{\text{ex}} = 532$  nm)

Le spectre d'émission sur monocristal de  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-Pt}_2)]\text{Cl}_2$  a été enregistré par microscopie confocale de fluorescence (Figure 130). Ce spectre d'émission de faible intensité, montre une unique bande d'émission correspondant à la transition de plus basse énergie, supposée  $^3\text{ILCT}$  dans l'hypothèse de deux états émissifs. La bande supposé  $^3\text{MLCT}$  semble totalement quenchée en phase solide. Une explication rationnelle semblable à celle avancée pour le quenching de cette même bande en matrice gelée, peut être donnée. La transition  $^3\text{MLCT}$  s'accompagne d'une forte modification du moment dipolaire, associée à une grande réorganisation de la sphère de solvation en solution. En phase solide cette réorganisation est impossible, ainsi l'énergie de transition est augmentée par les paramètres de réorganisation de la molécule et du solvant. La forte modification du moment dipolaire non

compensée par la réorganisation de solvant en phase solide entraîne donc une déstabilisation de l'état  $^3\text{MLCT}$  qui trop haut en énergie, ne peut plus être peuplé même à température ambiante. Cette hypothèse nécessiterait néanmoins d'être appuyée par des calculs TD-DFT qui sont en cours.

Toutefois il a été possible d'observer sur la structure cristallographique des interactions  $\pi$  intra et intermoléculaires et Pt-Pt intermoléculaires dans le cristal. Ces interactions sont théoriquement à l'origine de la déstabilisation des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d\pi$  (localisées sur le phénoxyde), et de la stabilisation de l'orbitale  $\pi^*$  (imine). Par conséquent on observe généralement un déplacement bathochrome de la bande d'émission des systèmes comportant des distances Pt-Pt en dessous de 3.5 Å (ici 3.2 Å) au sein du dimère par rapport au monomère.<sup>[251]</sup> Dans notre cas, on n'observe aucun déplacement de la longueur d'onde du maximum d'émission dans le cristal par rapport à la solution. Cette observation surprenante peut-être la conséquence de l'absence de solvant à l'état solide qui déstabilise l'état émissif pour lequel, suite à la variation de moment dipolaire, la stabilisation par relaxation d'une sphère de solvation n'est pas possible. Cet effet que nous avons déjà décrit au sein des solutions gelées entraîne un déplacement hypsochrome de l'émission. Par conséquent nous pouvons envisager que le déplacement bathochrome dû aux interactions  $\pi - \pi$  et Pt - Pt compense le déplacement hypsochrome dû à la non réorganisation de l'état excité à l'état solide.

### III CONCLUSION

Deux pinces moléculaires commutables phosphorescentes à base de complexes de platine ont été synthétisées et ont montré un mouvement mécanique réversible d'ouverture et fermeture par coordination/décoordination. De plus, les propriétés de luminescence ont pu être modulées via un mouvement mécanique, grâce à un effet allostérique et une reconnaissance de  $\text{Hg}^{2+}$ . En effet malgré l'absence d'intercalation d'aromatiques plans, probablement rendu impossible par la forme hélicoïdale de la pince trop stabilisée pour être compensée par des interactions faibles ( $\pi$  ou Pt-Pt), l'intercalation de mercure dans un site formé suite au mouvement mécanique nous donne accès à la commutation de propriété. Ainsi dans le premier cas l'intercalation conduit à un quenching total de la luminescence et dans le second cas on observe un quenching différentiel des deux bandes, induisant une modification de la longueur d'onde du maximum d'émission (Figure 131).

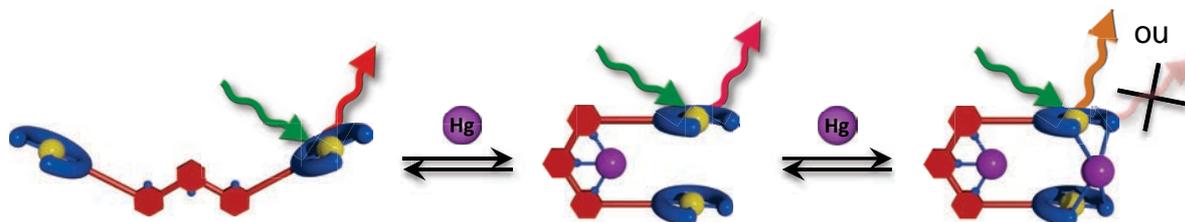


Figure 131 : Résumé du fonctionnement des pinces  $\text{P}_2\text{-Pt}_2$  et  $\text{P}_3\text{-Pt}_2$

**Chapitre III :**  
**Pinces moléculaires magnétiques**

---



# CHAPITRE III : PINCES MOLECULAIRES

## MAGNETIQUES

La commutation de propriétés magnétiques que ce soit par une transition de spin, un transfert d'électron photoinduit ou une modulation de l'interaction d'échange entre porteurs de spin par un mouvement mécanique est une approche innovante. Ainsi nous avons envisagé d'utiliser le mouvement mécanique des pinces dans cet objectif comme précédemment explicité pour la propriété de luminescence.

En ce qui concerne la modification des états de spin d'une pince moléculaire commutable, deux types d'interaction entre les spins localisés au sein des M-salphen, sont mises en jeu : une interaction d'échange, et une interaction dipolaire entre les deux spins. L'Hamiltonien<sup>[252]</sup> décrivant deux porteurs de spin en interaction peut ainsi s'écrire :

$$\mathbf{H} = -JS_1S_2 + S_1\mathbf{D}S_2$$

Hamiltonien  
phénoménologique  
d'échange                  Hamiltonien  
d'interaction  
dipolaire

avec  $J$  : énergie d'interaction d'échange,  $S_i$  : vecteur de base décrivant le spin du centre  $i$ ,  $\mathbf{D}$  : tenseur décrivant l'interaction dipolaire selon les trois directions de l'espace.

L'interaction dite d'échange a une origine électrostatique associée à l'indiscernabilité des électrons.<sup>[253]</sup> Cette interaction n'est donc pas d'origine magnétique, mais a pour conséquence la levée de dégénérescence des différents états de spin. Cette levée de dégénérescence est décrite par l'application de l'Hamiltonien phénoménologique d'échange d'Heisenberg dans la base des deux vecteurs associés aux états de spin isolés  $S_1$  et  $S_2$ .

L'interaction dipolaire magnétique, correspond à l'interaction entre spins électroniques que l'on associe à des dipôles magnétiques, selon l'approximation dipolaire qui implique que la distance entre dipôle ne soit pas trop faible ( $d \geq 5 \text{ \AA}$ ).<sup>[254]</sup> Cette interaction est d'intensité bien plus faible que l'interaction d'échange, et est en outre à l'origine de la levée de dégénérescence entre états  $M_S$  sous champ magnétique nul.

Ces deux interactions sont généralement concomitantes car les distances entre porteurs de spin permettant leurs observation sont du même ordre de grandeur, toutefois ces deux interactions sont totalement indépendantes l'une de l'autre et ont donc deux termes distincts dans l'Hamiltonien d'interaction. L'interaction d'échange entre deux centres paramagnétiques peut être mise en jeu pour commuter le spin global d'une molécule en induisant la formation de nouveaux états ayant des valeurs de spin différentes des systèmes isolés.

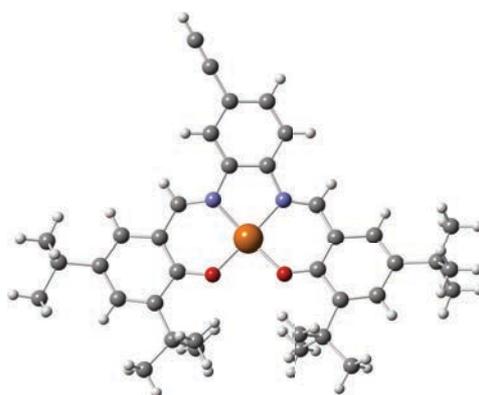
La modification du spin global d'un système peut être observée par une modulation de l'interaction d'échange à travers l'espace ou à travers des ligands pontants. Les interactions d'échange à travers ligands sont celles qui sont le plus souvent décrites car l'énergie associée est bien plus importante qu'à travers l'espace.<sup>[255]</sup> Le système de pince moléculaire nous permet dans un premier temps d'envisager une interaction réversible à travers l'espace grâce au mouvement mécanique qui modifie la distance entre porteurs de spin M-salphen. Pour cela, nous devons trouver un métal paramagnétique en géométrie plan carré, et qui formerait un complexe salphen neutre de sorte à éviter une répulsion électrostatique intramoléculaire dans la forme fermée. En outre, pour démarrer cette étude il nous paraît préférable de travailler avec un degré d'oxydation stable du métal, qui devrait former des complexes salphen particulièrement stables ou cinétiquement inertes. A brûle-pourpoint le meilleur candidat remplissant ces critères nous est apparu être le Cu<sup>II</sup> (S = 1/2).

## I COMMUTATION PAR INTERACTION A TRAVERS L'ESPACE

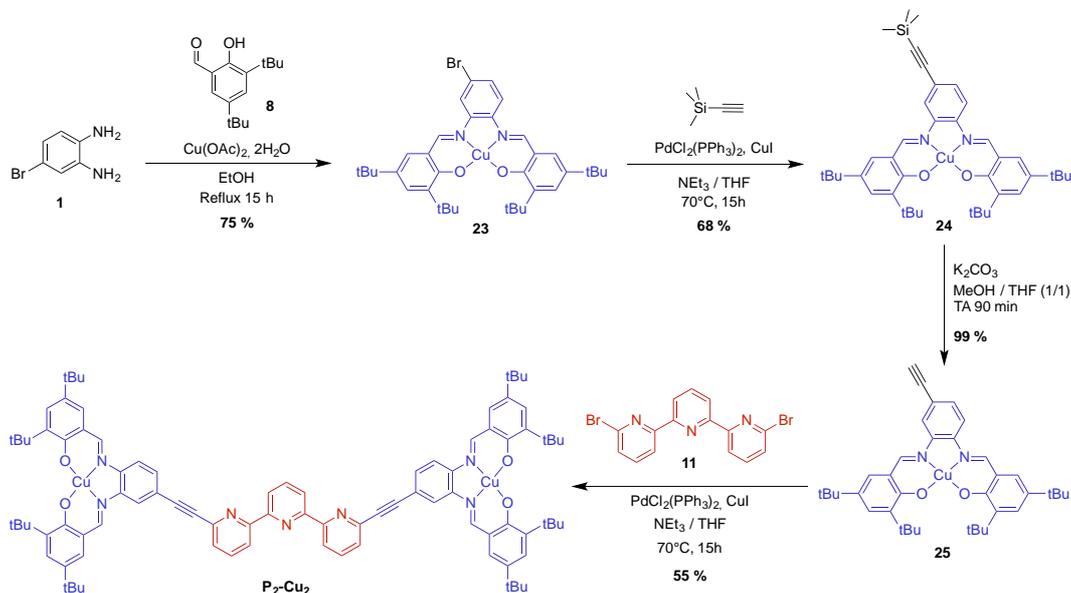
Une pince moléculaire de structure similaire à la première pince platine peut être mise à profit pour modifier réversiblement le spin total de la pince via interaction à travers l'espace entre électrons non appariés. Alors que le design précédemment introduit pour la luminescence, menant à une structure hélicoïdale repliée, représentait un inconvénient pour l'intercalation via des interactions faibles, elle devient un avantage puisqu'il est possible d'envisager une distance intramoléculaire courte entre porteurs de spin, permettant ainsi l'établissement d'interactions d'échange et dipolaires à travers l'espace.

### 1) SYNTHÈSE DE LA PINCE A BASE DE CU

La pince moléculaire à base de cuivre **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** peut être synthétisée de façon similaire à la pince platine **P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>** précédente (Schéma 9). Ainsi en faisant l'hypothèse que le Cu-salphen est un complexe stable ou cinétiquement inerte, nous appliquons la stratégie « chimie sur le complexe ». La synthèse du complexe Cu-salphen diffère néanmoins de la synthèse de l'analogue platine, puisque la formation du ligand et la coordination du métal sont réalisées en une étape (en « un seul pot »). En effet contrairement au précurseur de platine (K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>), le complexe de Cu(OAc)<sub>2</sub> est assez labile, ainsi le métal peut jouer le rôle de template dans la réaction de formation du ligand salphen. Cela permet en outre de déplacer l'équilibre de condensation de la base de Schiff grâce à l'étape de complexation qui consomme le ligand salphen libre. Ainsi le complexe Cu-salphen fonctionnalisé par un brome **23** a pu être isolé en une étape avec 75 % de rendement. Ce dérivé a ensuite été fonctionnalisé par une fonction alcyne via couplage de Sonogashira pour donner le complexe **24**, qui a ensuite été déprotégé quantitativement en conditions douces pour former l'alcyne vrai **25**. L'obtention de ce complexe précurseur du couplage final a pu être confirmée, outre par les méthodes analytiques habituelles, par la structure cristallographique obtenue par DRX sur monocristal (Figure 132).

Figure 132 : Structure cristallographique du complexe **25**

L'étape clef de la synthèse a pu ensuite être réalisée, à savoir le double couplage de Sonogashira, entre la dibromo-terpyridine et les unités fonctionnelles. Cette réaction a permis d'isoler la pince **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** avec un rendement de 55 %, suite à des purifications successives par colonne de chromatographie sur gel de silice et une recristallisation finale dans le chloroforme. Le produit final n'a pu être caractérisé par RMN puisque les centres métalliques Cu<sup>II</sup> paramagnétiques rendent l'interprétation des spectres très complexe. En revanche, la pince **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** a été caractérisée par spectrométrie de masse, analyse élémentaire, et spectroscopie infra-rouge. Il est à noter qu'aucune décooordination ou substitution du cuivre par le palladium n'ont été observées, indiquant la forte stabilité et/ou inertie du complexe Cu-salphen, ce qui valide la stratégie « chimie sur le complexe » y compris pour la pince cuivre.

Schéma 9 Voie de synthèse de la pince **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>**

La structure de la pince ouverte **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** a pu en outre être confirmée à l'état solide grâce à l'obtention de monocristaux, par évaporation lente d'une solution de ACN / CHCl<sub>3</sub> (2/8), de qualité suffisante pour la DRX (Figure 133). La pince ouverte cristallise dans un groupe d'espace orthorhombique  $P_{bcn}$ , avec une maille élémentaire relativement petite, soit de volume 8831,04 Å<sup>3</sup> ( $a = 11,3594$  Å ;  $b = 40,7108$  Å ;  $c = 19,0962$  Å ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). La structure présente des petits canaux selon l'axe  $a$  contenant probablement du solvant désordonné (Annexe 23). La molécule en elle-même présente une structure quasi plane avec un angle entre les plans des deux Cu-salphen de 19° révélant ainsi une forte conjugaison du système  $\pi$  qui s'étend d'un salphen à l'autre à travers la terpy. Les distances moyennes

des liaisons Cu-N et Cu-O sont respectivement de 1,940 Å et 1,898 Å ce qui correspond aux distances déjà reportées dans la littérature pour des Cu-salphen.<sup>[256]</sup> Les atomes de cuivre adoptent une géométrie plan carré sans aucun ligand en positions apicales, de plus l'ensemble Cu(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) révèle une grande planéité avec des angles trans O-Cu-N moyens de 176,32° ; l'écart par rapport à l'angle idéal de 180° correspondant à une faible distorsion hors du plan N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cela indique une grande stabilisation de la géométrie plan carré, malgré la présence d'un électron dans l'orbitale fortement antiliante dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>. Cette stabilité sans ligand apical semble être une spécificité du ligand salphen (formé à partir du phénylènediamine), puisque les salen avec un espaceur plus flexible de type éthylènediamine ou 1,3-diaminopropane présentent des structures comportant un cuivre en géométrie pseudo-octaédrique. La forte conjugaison de l'ensemble du ligand impose probablement sa planéité par stabilisation due aux recouvrements π induisant une forte directionnalité des vecteurs de coordination.

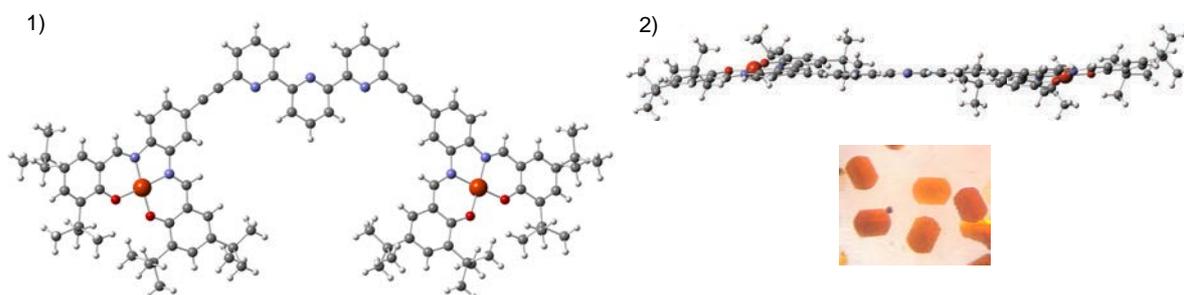


Figure 133 : Structure cristallographique de la pince ouverte **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** : 1) vue du dessus ; 2) vue de profil

La distance entre porteurs de spin Cu – Cu intramolécule nous intéresse particulièrement dans cette structure en vue de la commutation du spin de la molécule. Cette distance est de 21,39 Å dans le cristal ce qui est bien trop grand pour observer une interaction dipolaire intramolécule dans la forme ouverte. Toutefois il faut garder à l'esprit que cette distance n'est pas forcément représentative de la distance moyenne en solution.

La pince moléculaire **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** ayant été synthétisée, il est temps de s'intéresser au mouvement mécanique par coordination, et son influence sur la distance Cu – Cu.

## 2) ETUDE COMMUTATION MECANIQUE

La commutation mécanique de la pince **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** à base de cuivre au degré d'oxydation II (porteur d'un spin électronique ½), ne peut être suivie par RMN. La spectroscopie UV-Visible a par conséquent été utilisée pour l'étude de commutation.

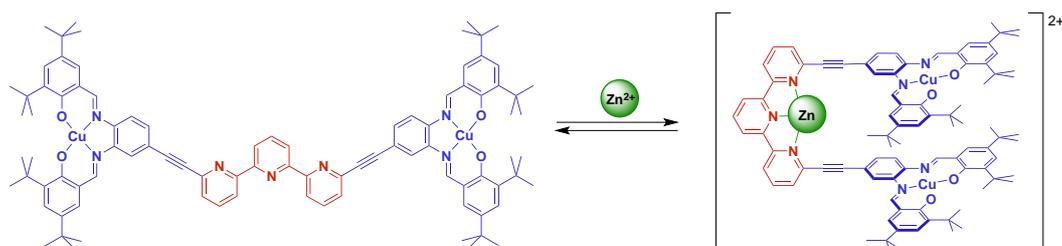


Schéma 10 : Commutation mécanique de la pince **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** par coordination de zinc (II)

Afin d'assurer la réversibilité de la fermeture, tout en n'introduisant pas un nouveau centre paramagnétique porteur de spin, susceptible d'interagir avec les unités fonctionnelles Cu-salphen, le Zinc (II) a été de nouveau choisi comme métal coordonnant la partie terpyridine car il est diamagnétique. Ainsi le dosage UV-Visible de la pince ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2$  par le perchlorate de zinc a été réalisé (Figure 134). On observe alors une évolution du système jusqu'à un équivalent de zinc, avec l'apparition de points isobestiques (à 356, 398, 474 nm), et aucun croisement de courbes sans point isobestique, indiquant la présence d'uniquement deux espèces en équilibre absorbant sur la gamme de longueur d'onde. D'après l'allure de la courbe de dosage représentant l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de zinc ajoutés, on peut a priori conclure à la formation exclusive de la pince fermée correspondant au complexe 1:1  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)]^{2+}$ , ce qui a été confirmé par l'observation sur le spectre de masse du pic moléculaire du complexe mono-charge à  $m/z = 1582,53$  (Figure 135).

Il semble qu'une fois de plus la formation du complexe intermédiaire zinc bisterpyridine n'ait pas lieu, la géométrie du système étant similaire à la première pince platine étudiée, nous pouvons supposer qu'une forme repliée du complexe serait à l'origine d'une stabilisation du complexe de stœchiométrie 1:1 par conjugaison du système  $\pi$  du salphen jusqu'à la terpy. Ce dosage a aussi été réalisé avec ajout de  $\text{ZnCl}_2$ , montrant le même comportement avec une fermeture à un équivalent de métal et formation du complexe de stœchiométrie 1:1, révélant ainsi un faible impact de la modification des contre-ions (Annexe 24).

La modélisation des données expérimentales n'a pas permis l'extraction de constante de complexation puisqu'elle est de valeur supérieure à la limite de sensibilité de la modélisation du dosage, à la concentration utilisée ( $\log K > 8$ ).<sup>[242]</sup>

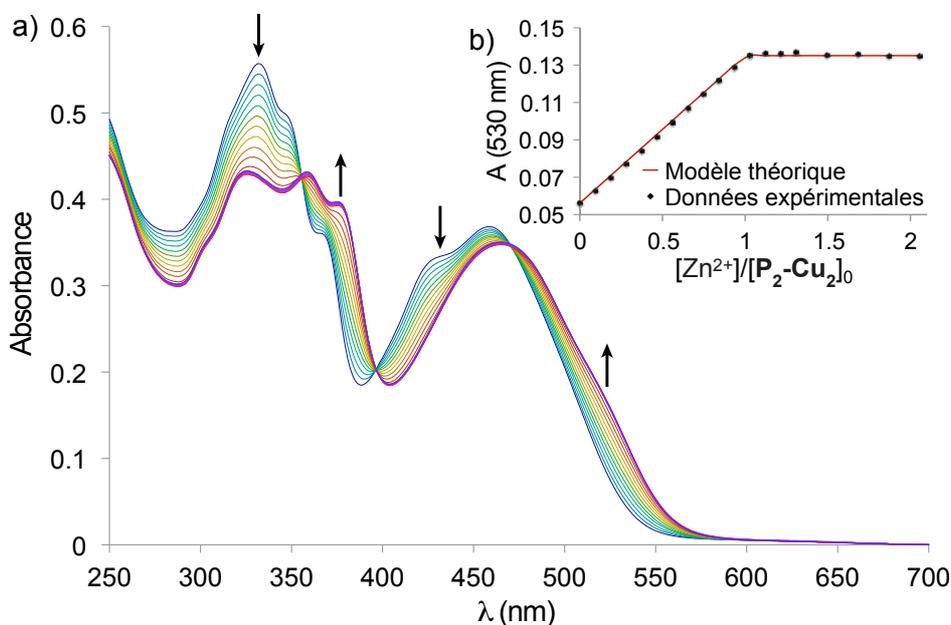
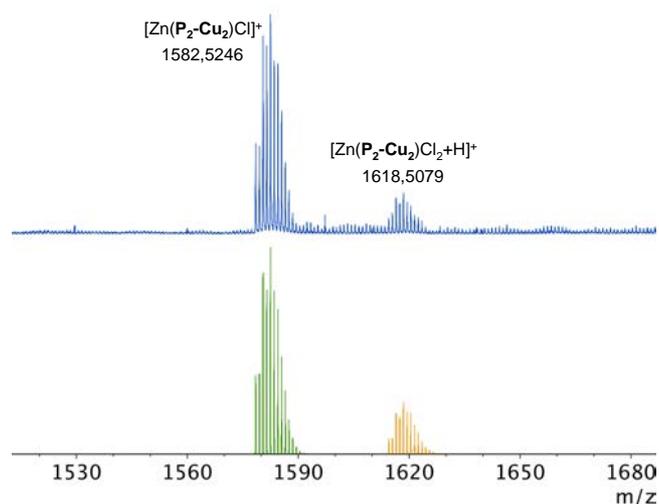


Figure 134 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$ ) par  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 530 nm et modélisation de complexation (1:1)


 Figure 135 : Spectre de masse (ESI-TOF) du complexe pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]^{2+}$ 

Ces fortes constantes de complexation nous amènent à nous demander si la réversibilité du mouvement, peut être assurée, cette fois-ci, par l'ajout d'un ligand compétitif. Pour répondre à cette interrogation, le dosage de la pince fermée au zinc  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  par le ligand tren a donc été suivi par spectroscopie UV-Visible (Figure 136). On observe la réouverture effective de la pince à environ un équivalent de ligand Tren, prouvant ainsi la possibilité de rouvrir la pince moléculaire. Ce dosage comporte les mêmes points isobestiques que pour la fermeture, montrant à nouveau le passage d'une espèce à l'autre sans intermédiaire. En outre, l'observation d'un palier après un équivalent de tren confirme la grande stabilité ou inertie des complexes Cu-salphen puisque l'ajout d'un excès de tren ne décoordine pas les salphen.

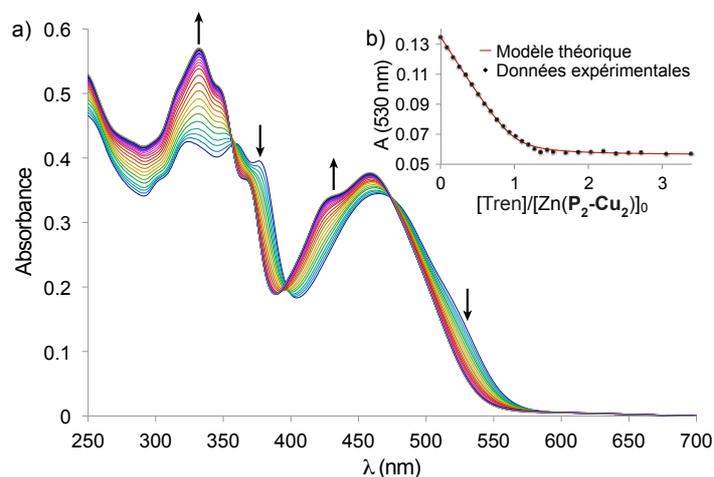


Figure 136 : a) Dosage UV-Visible de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par Tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ;  
 b) Absorbance à 530 nm et modélisation (1:1)

Tableau 6 Propriétés spectroscopiques des complexes pince cuivre

Composé	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$\text{P}_2\text{-Cu}_2$	332	112 000
	368	72 200
	458	74 200
$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$	325	108 000
	376	55 600
	465	72 800
$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$	355	88 400
	373	78 000
	462	66 600

D'autre part l'ajout de tren au complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$  formé par ajout de  $\text{ZnCl}_2$  à la pince  $\text{P}_2\text{-Cu}_2$ , n'a montré aucune évolution sensible. Le chauffage d'une solution de ce complexe en présence d'un

large excès de  $\text{tren}$  a néanmoins conduit à la réouverture totale de la pince, ceci indiquant soit une constante de complexation très différente, soit un blocage cinétique de la réouverture de cette pince fermée contenant des contre-ions chlorures. Cette observation peut s'expliquer par le caractère plus inerte des chlorures par rapport aux perchlorates lorsqu'ils sont coordonnés au zinc. Cette étude a ainsi montré qu'en présence de contre-ions suffisamment labiles, le mouvement mécanique semble parfaitement réversible.

Il est possible de confirmer la commutation mécanique aussi à l'état solide grâce à l'obtention de la structure cristallographique de la pince fermée avec du zinc  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$ . Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$ , au sein d'une maille relativement compacte de volume  $19942,9 \text{ \AA}^3$  ( $a = 69,071 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,7328 \text{ \AA}$  ;  $c = 19,7967 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  ;  $\beta = 98,123^\circ$ ). Le cristal comporte des canaux assez fins, le long de l'axe  $b$ , remplis de molécules de chloroforme. La molécule en elle-même présente une géométrie repliée en hélice très analogue à la structure obtenue pour la pince platine  $\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2$ , avec les deux énantiomères dans le cristal racémique.

La densité électronique autour du zinc et du cuivre étant similaire, l'identification des trois métaux présents dans la molécule ne peut être déterminée par l'intensité de la tâche correspondante dans l'espace réciproque. D'aucun pourrait suggérer un échange possible entre le zinc et le cuivre, toutefois les Cu-salphen sont particulièrement stables puisqu'aucun échange avec le palladium ni aucune décoordination n'ont été observés au cours de la synthèse malgré des conditions de chauffage long à  $70^\circ \text{ C}$ . En outre les distances supposées Cu-O et Cu-N observées sont en moyenne de  $1,891 \text{ \AA}$  et de  $1,938 \text{ \AA}$  respectivement. Ces distances correspondent bien aux distances caractéristiques Cu-O et Cu-N précédemment évoquées, et sont bien en dessous des grandeurs caractéristique de distance Zn-O et Zn-N décrites en moyenne dans la littérature à  $1,95$  et  $2,07(5) \text{ \AA}$  respectivement.<sup>[257]</sup> D'autre part dans les structures de Zn-salen décrites, le zinc est dans une très large majorité des cas pentavalent dû à la coordination d'une molécule de solvant en position apicale. De cette coordination résulte une géométrie pyramide à base carrée distordue où le zinc est en dehors du plan  $\text{N}_2\text{O}_2$  du salen. Dans notre cas aucune densité électronique n'est observée en position apicale du métal coordonné aux salphen, de plus on observe une parfaite planéité de l'ensemble  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$ . Ces observations permettent d'affirmer que l'élément cuivre reste présent au sein des unités salphen et qu'il n'y a pas d'échange avec le zinc. Le zinc est quant à lui dans une géométrie bipyramide trigonale et est pentacoordiné aux trois azotes de la terpyridine et à deux contre ions chlorures.

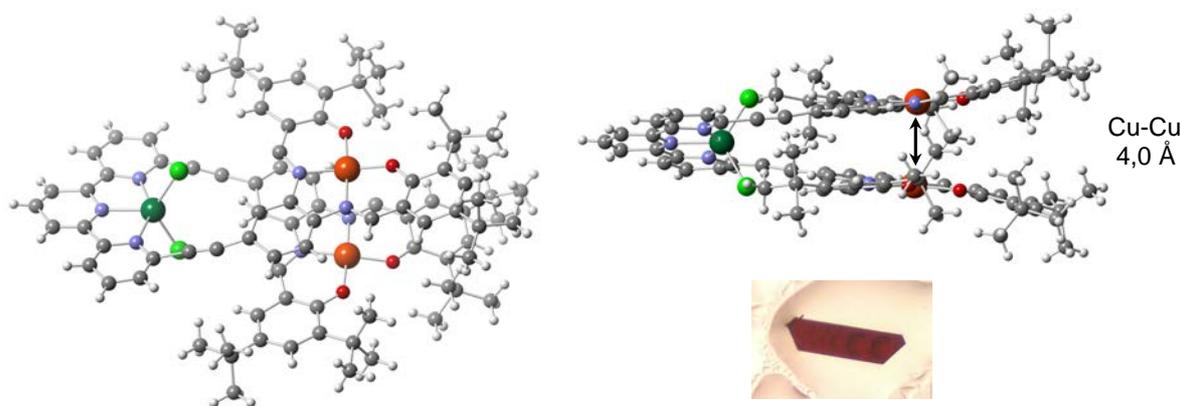


Figure 137 : Structure cristallographique de la pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$

Cette structure a l'avantage de montrer la forte modification de distance Cu-Cu intramoléculaire entre la forme ouverte de la pince et sa forme fermée. Ainsi le mouvement mécanique diminue la distance Cu – Cu intramoléculaire qui passe de 21,39 Å dans la forme ouverte à 4,025 Å dans la forme fermée. Une faible distance de cet ordre est rendue possible grâce à l'interaction  $\pi$  intramoléculaire entre salphen espacés de 3,48 Å (Cu – Cu(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)), et formant un angle entre plans moyens de 6,6°. De plus la neutralité des complexes Cu-salphen permet d'éviter une répulsion électrostatique. Cette distance cuivre – cuivre, bien que pas nécessairement représentative de la distance moyenne en solution, permet d'envisager l'établissement d'un couplage par interaction dipolaire à travers l'espace entre les deux spins  $\frac{1}{2}$  localisés sur chaque cuivre.

Afin de comprendre l'influence du mouvement mécanique sur les propriétés magnétiques du système une étude RPE a été menée.

### 3) ETUDE RPE

Afin de déterminer si une modification des propriétés magnétiques est induite par mouvement mécanique, les pincés ouvertes et fermées avec du Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ont été étudiées par RPE. Les mesures ont été faites en solutions cryodégazées et gelées à faible concentration ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>) dans le CHCl<sub>3</sub>, sur un spectromètre RPE en bande X.

Le spectre de la pince ouverte (Figure 138) s'avère être caractéristique d'un spin  $\frac{1}{2}$  localisé dans les orbitales d'un atome de cuivre en symétrie axiale.<sup>[258]</sup> En effet on observe globalement deux séries de transitions : un quadruplet (2754, 2952, 3200, 3403 G) correspondant à la transition  $M_S = -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe de quantification z, cette transition est affectée par le couplage avec le spin nucléaire du cuivre de 3/2, ce qui est à l'origine de la multiplicité du signal :  $2nI + 1 = 4$  (avec  $n = 2$  : nombre de spins nucléaires en interaction ; I spin nucléaire). La seconde transition correspondant à un singulet de plus forte intensité est attribuée aux transitions  $M_S = -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe z, celles-ci sont peu affectées par le couplage avec le spin nucléaire du cuivre ce qui implique la multiplicité apparente du signal de 1.

La modélisation du signal prend en compte le spin électronique  $\frac{1}{2}$  couplé avec le spin nucléaire du cuivre et avec les spins nucléaires ( $S = 1$ ) des deux azotes à proximité. Les facteurs de Landé associés à la transition parallèle ( $g_{\parallel} = 2,21$ ), et associés aux transitions perpendiculaires ( $g_{\perp} = 2,04$ ) ont ainsi pu être déterminés, de même que les constantes de couplage avec le spin nucléaire du cuivre ( $A_{xx}(\text{Cu}) = A_{yy}(\text{Cu}) = 10$  MHz;  $A_{zz}(\text{Cu}) = 600$  MHz), et avec les spins nucléaires des azotes ( $A_{xz}(\text{N}) = A_{yz}(\text{N}) = 20$  MHz ;  $A_{zz}(\text{N}) = 110$  MHz). On retrouve dans ces valeurs de constantes de couplage, la bien plus grande influence des spins nucléaires sur la transition parallèle au champ magnétique.

L'étude RPE de la pince ouverte a permis de confirmer que les deux spins  $\frac{1}{2}$  localisés sur les 2 atomes de Cu sont bien isolés et se comportent de manière indépendante.

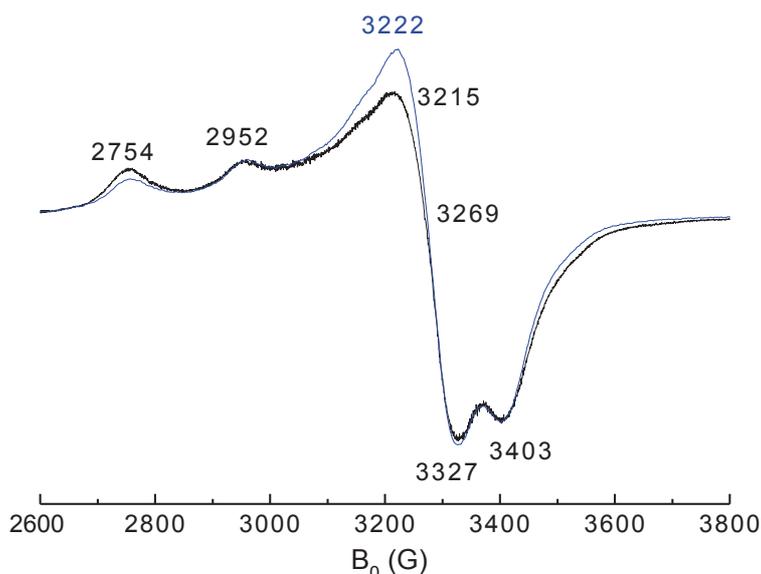


Figure 138 : Spectre RPE de la pince ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2$  en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans  $\text{CHCl}_3$  à 5 K (noir) ; modélisation (bleu)

Le spectre RPE de la pince fermée (Figure 139), soit le complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$ , a révélé un signal bien différent en forme de doublet qui indique un impact du mouvement mécanique sur le système de spin. En effet un doublet est le signal attendu pour un système de spin total 1 avec une levée de dégénérescence des états  $M_S$  en champ nul et un effet Zeeman prédominant.<sup>[258b, 259]</sup> Cela semble indiquer que les 2 spins  $\frac{1}{2}$  centrés sur les Cu sont en interaction d'échange et dipolaire dans la forme fermée donnant lieu à l'observation par RPE d'un état  $S = 1$ .

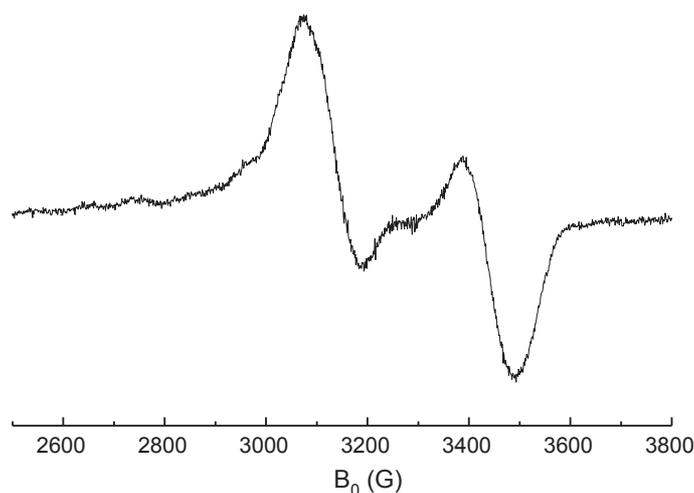


Figure 139 : Spectre RPE du complexe pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans  $\text{CHCl}_3$  à 5 K

De sorte confirmer que le signal est caractéristique d'un spin 1, il est possible d'attribuer les transitions du spectre ; pour ce faire il est nécessaire d'établir les expressions des énergies de chaque niveau  $M_S$  en fonction des paramètres du système : l'énergie d'interaction dipolaire (zero field splitting)  $D$ , et le champs magnétique appliqué  $B_0$ . Cette détermination est détaillée en Annexe 25, ainsi que l'établissement des diagrammes d'énergie des niveaux  $M_S$  qui en découlent.

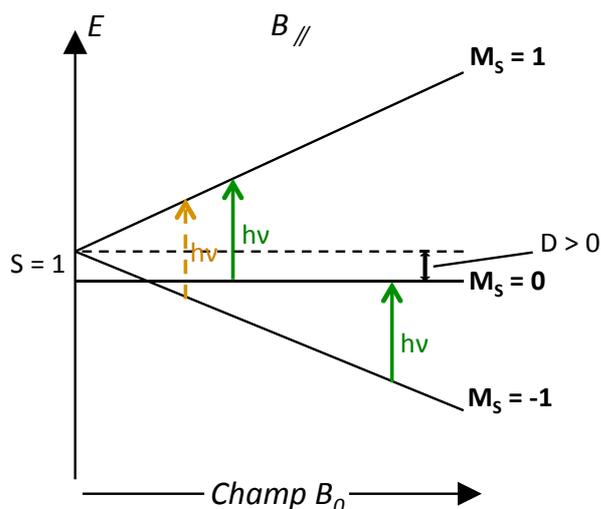


Figure 140 : Diagramme qualitatif des énergies en fonction du champ, des états d'un système triplet de spin en symétrie axiale, avec  $D > 0$ , lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction z ; transitions permises (vert), transitions interdites (jaune) à énergie de photon constante

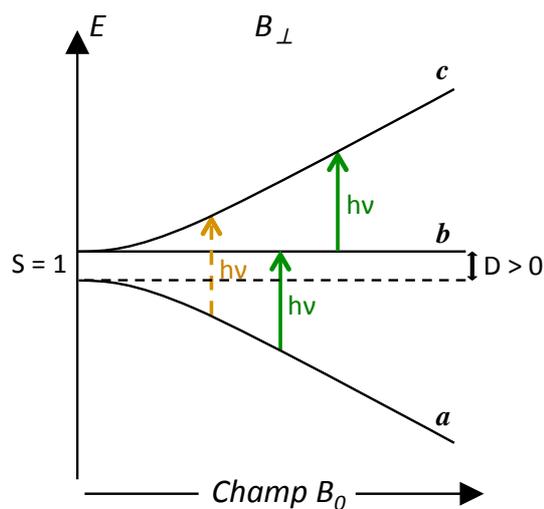


Figure 141 : Diagramme qualitatif des énergies en fonction du champ, des états d'un système triplet de spin en symétrie axiale, avec  $D > 0$ , lorsque le champ magnétique est appliqué dans les direction x ou y ; transitions permises (vert), transitions interdites (jaune) à énergie de photon constante

Afin de faciliter la compréhension et l'analyse du spectre RPE, on représente les diagrammes d'énergie du système triplet ( $S = 1$ ) des trois états résultants de l'interaction dipolaire et de l'effet Zeeman, en fonction du champ magnétique appliqué  $B_0$ , dans l'hypothèse  $D > 0$  (en supposant une plus grande stabilité de  $M_S = 0$  à champ nul), et lorsque le champ est parallèle (Figure 140), ou perpendiculaire à l'axe z (Figure 141).

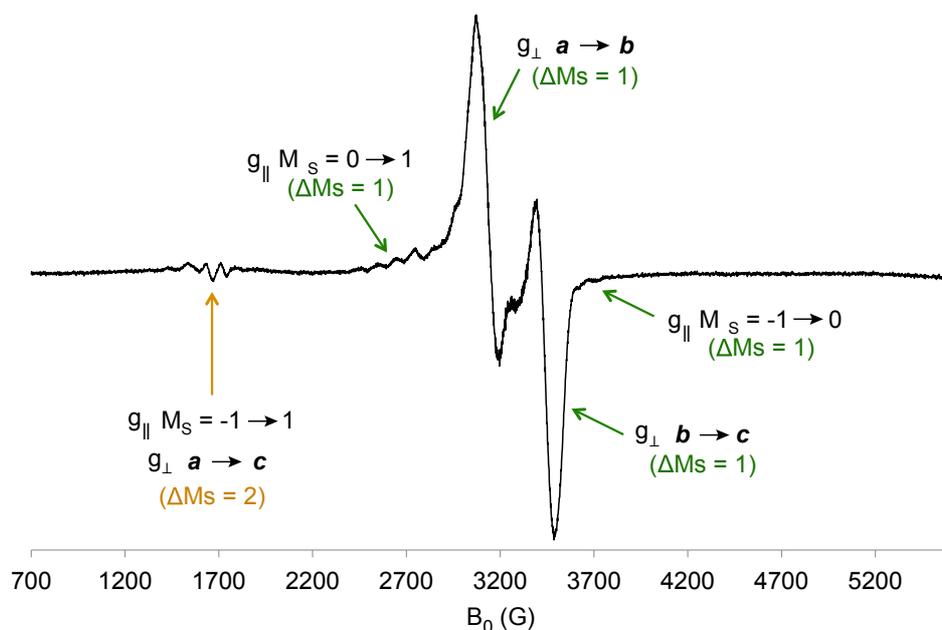


Figure 142 : Spectre RPE du complexe pincé fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans  $\text{CHCl}_3$  à 5 K ; avec les transitions permises (vert), et les transitions interdites (jaune)

Pour l'analyse du spectre RPE du complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (Figure 142), nous nous plaçons dans l'hypothèse  $D > 0$  et à effet Zeeman dominant, l'interaction dipolaire étant traitée comme une perturbation. Le spectre RPE de la pince fermée présente ainsi quatre transitions permises autour de  $g = 2$ . En ordre de champ croissant on a une première transition correspondant à un septuplet peu intense qui peut être attribué à la transition parallèle ( $M_S = -1 \rightarrow 0$ ), qui est très affectée par le couplage avec les spins nucléaires des cuivre, à l'origine de la multiplicité :  $2nI+1 = 7$  ( $n = 2$  ;  $I = 3/2$ ). La transition suivante est beaucoup plus intense et n'est pas affectée par le couplage avec des spins nucléaires, ce qui lui confère une apparente multiplicité de 1 ; elle correspond aux transitions perpendiculaires  $\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{c}$ . On observe symétriquement à plus haut champ, les transitions perpendiculaires ( $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ ), et un septuplet (difficilement visible à cause du rapport signal sur bruit) correspondant à la transition parallèle ( $M_S = 0 \rightarrow 1$ ). En outre une transition de très faible intensité est visible à mi-champ, elle correspond aux transitions interdites : parallèle,  $M_S = -1 \rightarrow 1$ , et perpendiculaires,  $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{c}$ , qui sont caractéristiques d'un système de spin  $S = 1$ .

Cette analyse a permis de confirmer que le complexe pince fermée présente une population significative dans un état de spin 1 issue d'une interaction d'échange à travers l'espace entre les deux électrons non appariés des orbitales  $dx^2-y^2$  des cuivre. Cette interaction entraîne dans la configuration fermée de la pince la formation de deux nouveaux états de spin  $S = 0$  et  $S = 1$ , espacés par une énergie de couplage  $J$ . L'étude RPE permet de visualiser l'état  $S = 1$ , et d'observer la levée de dégénérescence des états  $M_S$  en champ nul due à l'interaction dipolaire entre spins des électrons célibataires. L'énergie de cette interaction dipolaire peut en outre être déterminée à partir du spectre RPE.

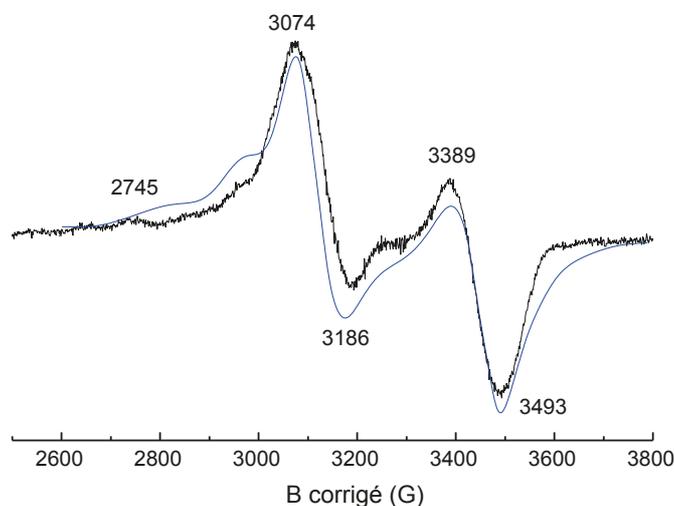


Figure 143 : Spectre RPE du complexe pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans  $\text{CHCl}_3$  à 5 K (noir) ; modélisation (bleu)

La modélisation de ce spectre à partir des valeurs de facteur de Landé ( $g_{\parallel} = 2,21$  et  $g_{\perp} = 2,04$ ) précédemment obtenues pour la pince ouverte, a permis de déterminer les constantes de couplages des spins électroniques avec les spins nucléaires des azotes ( $A_{zz}(\text{N}) = 80 \text{ MHz}$ ), et avec les spins nucléaires des deux cuivres ( $A_{zz}(\text{Cu}) = 500 \text{ MHz}$ ). En outre, l'écart en champ des deux transitions perpendiculaires ( $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ , et  $\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{c}$ )  $\Delta B = 314,5 \text{ G}$ , permet de déterminer l'énergie de l'interaction dipolaire  $D$  par l'équation suivante :

$$D = g\mu_B \Delta B$$

avec  $D$  en Joule,  $B$  en Gauss, et  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{G}^{-1}$

La modélisation précédente a permis de déterminer la valeur absolue d'énergie obtenue :  $D = 5,83 \times 10^{-25} \text{ J}$ . Cette valeur est couramment exprimée en fréquence ou en nombre d'onde ce qui donne 880 MHz, et  $2,94 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Cette modélisation ne donne pas accès au signe de  $D$ . Afin de le déterminer une expérience à plus haut champ (bande Q) peut être menée, de sorte à augmenter la différence d'énergie entre les niveaux  $M_S$ , et de modifier les populations respectives de ces niveaux. Une modification de ces populations devrait entraîner une modification des intensités relatives des transitions (par exemple  $-1 \rightarrow 0$  et  $0 \rightarrow 1$ ). En fonction de la transition qui diminue l'ordre de stabilité des états  $M_S$  peut être déterminé, induisant le signe de  $D$ . Toutefois des expériences en bande Q menées ne se sont pas révélées concluantes, principalement à cause de problématiques de saturation des transitions à basse température.

Cette valeur d'énergie d'interaction entre dipôles magnétiques décroît avec le cube de la distance entre spins électroniques.<sup>[254]</sup> En effet cette énergie peut être reliée à la distance entre porteurs de spins (ici les cuivres) par la formule suivante :

$$D = \frac{3 \cdot 10^6}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3}$$

avec :  $D$  en Joules,  $r$  (distance entre spins) en nm, et  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

D'autre part, cette formule peut être exprimée en unités cgs<sup>[260]</sup> et permet d'utiliser directement la valeur de  $D$  en Gauss, correspondant à la différence de champ résonnant mesurée  $\Delta B$  :

$$\Delta B = \frac{3}{2} \frac{g\mu_B}{r^3} = 1,39 \cdot 10^4 \frac{g}{r^3}$$

avec  $\Delta B$  en Gauss,  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{G}^{-1}$ , et  $r$  en Å

Ainsi ces formules ont permis de déterminer la distance Cu-Cu intramoléculaire au sein de la pince fermée en solution gelée :

$$r_{\text{Cu-Cu}} = 4,4 \text{ Å}$$

Cette distance peut être comparée avec la distance Cu-Cu de 4,0 Å observée dans la structure cristallographique. Le très faible décalage de 0,4 Å n'est pas surprenant car en solution la distance entre les bras de la pince doit être plus fluctuante, cela montre que la géométrie moyenne en solution est très proche de celle dans le cristal.

Ainsi cette pince cuivre a montré la possibilité de commuter réversiblement le spin total d'une molécule grâce à un effet mécanique, puisque la fermeture semble entraîner le passage d'une molécule comportant deux spins  $\frac{1}{2}$  isolés à un système de spin total 1 (Figure 144). Cette commutation est rendue possible grâce à une interaction d'échange réversible entre les électrons non appariés présents dans les orbitales  $dx^2-y^2$  des cuivres ; en outre l'interaction dipolaire a permis de remonter à la distance Cu-Cu intramoléculaire au sein de la pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)](\text{ClO}_4)_2$  en solution.

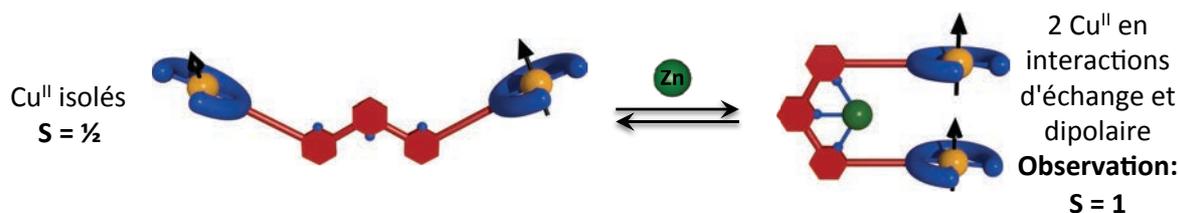


Figure 144 : Modification de spin par interaction d'échange observée par RPE

Toutefois, il faut garder à l'esprit que la RPE permet seulement l'observation de l'état  $S = 1$  et non du  $S = 0$ . Cette étude a certes permis la détermination d'énergie d'interaction dipolaire et la distance associée, mais elle ne donne pas accès à la valeur de l'énergie d'interaction d'échange  $J$ , ni même à son signe. En conséquence nous ne pouvons à ce stade discriminer si les électrons sont en interaction ferromagnétique ( $S = 1$  fondamental) ou antiferromagnétique ( $S = 0$  fondamental) dans la pince fermée.

Si  $J$  est suffisamment grand, la comparaison des intensités relatives des transitions RPE à différentes températures peut permettre la détermination de l'état fondamental. En effet même si à haute température les deux états de spin sont de population équivalente, à basse température l'état de plus haute énergie se dépeuple au profit du fondamental. Cette modification des populations relatives lors de la descente en température, entraîne si l'état fondamental est  $S = 1$  une augmentation du signal RPE, et s'il est  $S = 0$  une extinction de ce signal, ou du moins une diminution d'intensité. Les spectres enregistrés à différentes températures (5 K, 20K, 100K) n'ont montré aucune modification sensible et significative d'intensité de signal. Cela doit être simplement la conséquence d'une très faible énergie d'interaction  $J$  qui permet même à 5 K un peuplement des deux états de spin dans des proportions suffisamment similaires pour n'observer aucune variation significative d'intensité de signal. Ne disposant pas de RPE permettant une descente en dessous de 5 K, une autre méthode doit être trouvée.

#### 4) ETUDE PAR MAGNETOMETRIE SQUID

Afin de déterminer l'état fondamental de spin d'un système, ce qui correspond lors d'une interaction d'échange, à déterminer le caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique de l'interaction, la magnétoétrie SQUID est fréquemment utilisée. Ainsi une façon très visuelle de déterminer la nature de l'interaction d'échange, consiste à tracer la courbe  $\chi T = f(T)$  ; ( $\chi$  : susceptibilité magnétique,  $T$  : température). Ce tracé permet de s'affranchir de la contribution de la loi de Curie ( $\chi = C/T$  ;  $C$  : constante) qui relie la susceptibilité magnétique d'un système paramagnétique à la température. Ainsi sans cette contribution les variations de la courbe  $\chi T = f(T)$  ne sont dues qu'aux interactions entre électrons non appariés, puisqu'un système paramagnétique isolé doit donner une constante en fonction de la température. A haute température ( $k_B T \gg |J|$ ) tous les états de spin sont peuplés de façon équivalente et le système peut être représenté par deux spins isolés. La valeur de  $\chi T$  des systèmes purs en terme de population d'états, peut être calculée (pour  $g = 2$ ) par la formule :  $\sum S(S+1)/2$  ; ainsi à haute température pour deux spins ½ isolés  $\chi T = 0,75$ . A 0 K, seul l'état fondamental est peuplé et le spin doit correspondre à cet état ; ainsi si le couplage est antiferromagnétique :  $\chi T \rightarrow 0$ , et s'il est ferromagnétique :  $\chi T \rightarrow 1$ . Entre les deux valeurs extrêmes de température la valeur de  $\chi T$  correspond à la somme pondérée des populations des états. On comprend alors que l'évolution du  $\chi T$  en fonction de  $T$  peut donner accès à la population relative des états permettant d'après la statistique de Maxwell Boltzmann, de remonter à la valeur de  $J$  entre les deux états de spin. Les allures des courbes attendues

pour les différents couplages possibles pour deux spins  $\frac{1}{2}$  en interaction d'échange sont représentées Figure 145.

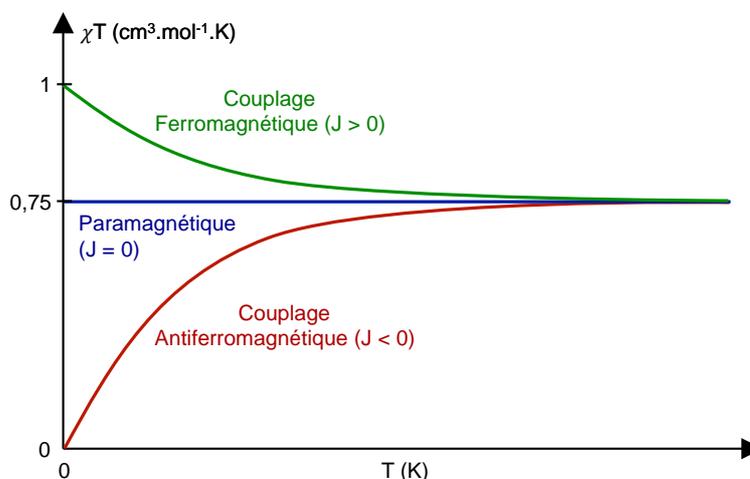


Figure 145 : Représentation qualitative des courbes  $\chi T = f(T)$  pour une interaction d'échange entre 2 spins  $\frac{1}{2}$ , en fonction du signe de  $J$

Les aimantations en fonction de la température des pincés ouvertes  $\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2$  et fermés  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$  en phase solide, ont été enregistrées par magnétométrie SQUID (de 1,8 à 300 K), et ont permis de tracer les courbes  $\chi T = f(T)$  de ces deux composés (Figure 146). L'interaction à travers l'espace étant très faible, la représentation est limitée de 0 à 50 K puisque les effets de couplage ne sont ici visibles qu'à partir de 20 K.

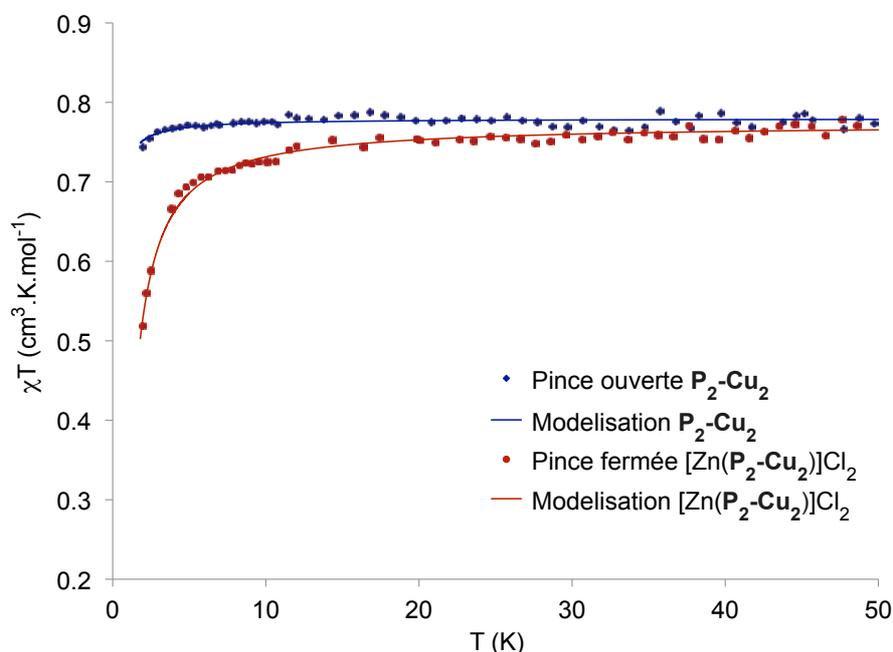


Figure 146 : Courbes  $\chi T = f(T)$  pour les pincés ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2$  (bleu) et fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$  (rouge) de 0 à 50 K ; mesures en point, modélisations en traits pleins

La courbe correspondant à la pince ouverte est constante avec la température, confirmant l'absence d'interaction pour la forme ouverte qui comporte simplement deux centres paramagnétiques de spin  $\frac{1}{2}$ .

La légère diminution de valeur de  $\chi T$  observée aux alentours de 2K est due aux interactions d'échange intermoléculaires qui commencent à être visibles à cette température extrême.

La courbe de la pince fermée révèle une diminution bien plus importante du  $\chi T$  à partir de 15 K environ. Cette courbe semble effectivement tendre vers 0, et nous indique la nature antiferromagnétique de l'interaction d'échange entre électrons célibataires des cuivre. Ainsi l'état fondamental du système couplé est l'état  $S = 0$ , et l'énergie de couplage  $J$  doit être négative. Afin de s'en assurer il est possible de modéliser cette courbe de sorte à extraire la valeur de l'énergie d'interaction.

Le modèle de Van Vleck permet de relier le  $\chi T$  à la température en faisant intervenir la valeur du facteur de Landé  $g$ , ainsi que l'énergie d'interaction d'échange  $J$  :

$$\chi T = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B} \frac{\sum_i p_i M_S^2 \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i p_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}$$

avec  $p_i$  dégénérescence de l'état  $S/M_S$ ,  $E_i$  l'énergie de chaque état  $S/M_S$ ,  $N_A$  nombre d'Avogadro,  $\mu_B$  magnéton de Bohr,  $g$  facteur de Landé

Dans le cas d'une interaction entre deux spins  $\frac{1}{2}$  entraînant la formation de seulement deux états de spin  $S = 0$  et  $S = 1$ , cette expression devient :

$$\chi T = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B} \frac{2 \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right)}$$

Cette expression a été utilisée pour modéliser la courbe  $\chi T = f(T)$  de la pince fermée en prenant  $g$  et  $J$  comme paramètres d'optimisation. La modélisation a permis la détermination du facteur de Landé :  $g = 2,03$ , ce qui reste en accord avec les valeurs déterminées par RPE ( $g_{\parallel} = 2,21$  et  $g_{\perp} = 2,04$ ). L'énergie d'interaction d'échange a en outre été déterminée, et exprimée en énergie et en nombre d'onde :

$$J = -2,9 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$J_{\text{nombre d'onde}} = -1,4 \text{ cm}^{-1}$$

Le signe négatif confirme le caractère antiferromagnétique de l'interaction d'échange. Quant à sa valeur elle apparaît effectivement faible, puisque les interactions d'échange à travers des ligands pontants pour des dimères de cuivre peuvent atteindre des valeurs de  $J$  de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . On observe que l'énergie de l'interaction d'échange est ici 48 fois supérieure à l'interaction dipolaire ( $D = 5,83 \times 10^{-25} \text{ J}$ ), elle prédomine donc par rapport à cette dernière, qui ne modifie que très peu la stabilité relative des états de spin. En outre le calcul de l'énergie de levée de dégénérescence des niveaux de  $S = 1$  due à l'effet Zeeman ( $\Delta E_{\text{Zeeman}} = g \mu_B B_0$ ) donne :  $\Delta E_{\text{Zeeman}}(1000 \text{ G}) = 1,85 \times 10^{-24} \text{ J}$  ( $0,093 \text{ cm}^{-1}$ ) ;  $\Delta E_{\text{Zeeman}}(3000 \text{ G}) = 5,55 \times 10^{-24} \text{ J}$  ( $0,28 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce calcul permet de se rendre compte que

contrairement à l'interaction dipolaire, l'effet Zeeman n'est pas toujours négligeable devant l'énergie  $J$ . En effet sous un champ de 1000 G, le rapport  $J / \Delta E_{\text{Zeeman}}$  vaut environ 15 qui montre que l'écart d'énergie entre niveaux  $S = 0$  et  $S = 1$  ( $M_S = -1$ ) n'est que peu affecté par l'effet Zeeman, toutefois sous le champs résonnant de RPE (3000 G) ce quotient est diminué à 5, ce qui montre que l'effet Zeeman n'est plus négligeable et peut potentiellement modifier les populations relatives des états  $S = 0$  et  $S = 1$  à température constante.

A la lumière de cette observation nous pouvons estimer les populations relatives des 4 états du système dans les conditions d'enregistrement du spectre RPE, de sorte à vérifier si les états de spin 1 sont bien peuplés de façon non négligeable comme observé sur le spectre RPE. En outre ce calcul permet de vérifier si l'absence de diminution significative d'intensité du signal RPE avec la température, est cohérente avec les valeurs déterminées. D'après la répartition de Maxwell Boltzmann, et si l'on néglige  $D$  devant  $J$ , le rapport de population d'un état  $i$  sur la population totale est donné par :

$$\frac{N_i}{N_{\text{Tot}}} = \frac{p_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_j p_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}$$

avec  $p_i$  la dégénérescence de l'état  $i$

Dans le cas du système pince fermée à quatre états :  $|S = 0 | M_S = 0 \rangle$  ,  $|S = 1 | M_S = -1 \rangle$  ,  $|S = 1 | M_S = 0 \rangle$  , et  $|S = 1 | M_S = 1 \rangle$  , dont les énergies sont tributaires de l'interaction d'échange et de l'effet Zeeman, ce quotient de population s'exprime, si l'on néglige  $D$  devant  $J$  :

$$\frac{N_i}{N_{\text{Tot}}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{|J| - g\mu_B B_0}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{|J|}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{|J| + g\mu_B B_0}{k_B T}\right)}$$

avec  $E_{|S=0|M_S=0\rangle} = 0$  ,  $E_{|S=1|M_S=-1\rangle} = |J| - g\mu_B B_0$  ,  $E_{|S=1|M_S=0\rangle} = |J|$  , et  $E_{|S=1|M_S=1\rangle} = |J| + g\mu_B B_0$

En appliquant cette formule avec  $B_0 = 3000$  G ont trouve les populations respectives suivantes :

Tableau 7 : Population calculées des états de spin de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]\text{Cl}_2$  sous 3000 G

Etats de spin	Moment de spin	T = 2 K		T = 5 K		T = 20 K	
		% $M_S$	% Spin	% $M_S$	% Spin	% $M_S$	% Spin
S = 0	$M_S = 0$	48 %	48 %	34 %	34 %	27 %	27 %
	$M_S = -1$	21 %		24 %		25 %	
S = 1	$M_S = 0$	17 %	52 %	22 %	66 %	24 %	73 %
	$M_S = 1$	14 %		20 %		24 %	

Dans un premier temps, on observe qu'à 5 K l'état de spin 1 est peuplé de façon non négligeable puisque la population totale est de 66 % ; ce qui justifie l'observation d'un signal RPE correspondant à l'état excité  $S = 1$  peuplé thermiquement. D'autre part on observe que les populations relatives des états de spin 0 et 1 varient seulement de 7 points de 20 K à 5 K, cela nous montre que dans les conditions de concentration et donc de sensibilité utilisées pour l'enregistrement des spectres RPE, il n'est pas surprenant de ne pas avoir observé de modification d'intensité de signal entre ces deux températures.

Afin de valider le calcul de répartition statistique des populations effectué, on réalise le même calcul pour les conditions d'enregistrement de la courbe  $\chi T = f(T)$  (1000 G), aux températures extrêmes 100 K et 2 K. A 100 K on retrouve une population de l'état  $S = 0$  de 25 % et 75 % pour les états  $S = 1$  ; cela correspond bien à la valeur de  $\chi T$  à haute température de 0,75. A 2 K on trouve une population de l'état  $S = 0$  de 49 % et 51 % pour le  $S = 1$  ; cela semble correspondre à la valeur de  $\chi T$  à 2 K qui est d'environ 0,52. Ainsi cette répartition statistique selon Maxwell Boltzmann ne semble pas très éloignée des populations réelles.

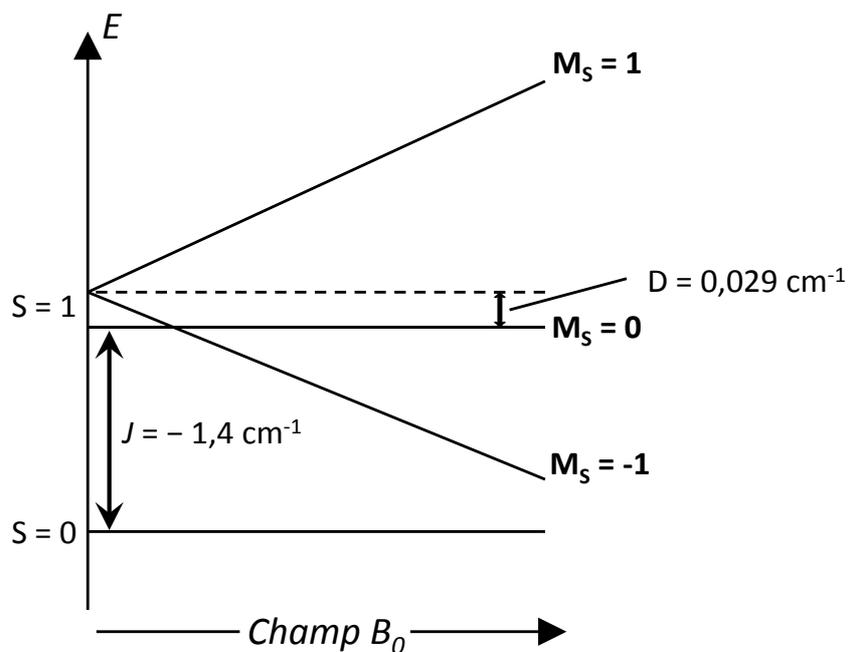


Figure 147 : Diagramme récapitulatif qualitatif des énergies en fonction du champ, des états d'un système triplet de spin en symétrie axiale, avec  $D > 0$ , lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction z

La pince moléculaire commutable à base de cuivre a donc démontré la possibilité de commuter réversiblement le spin global de la molécule, en passant de deux spins  $\frac{1}{2}$  isolés à un système de spins d'état fondamental 0, grâce à une interaction d'échange à travers l'espace, à l'origine d'un couplage antiferromagnétique (Figure 148). Le mouvement mécanique a aussi permis d'induire de façon réversible une interaction dipolaire entre spins (assimilés à des dipôles magnétiques), permettant la détermination de la distance intramoléculaire Cu-Cu dans la pince fermée en solution gelée.

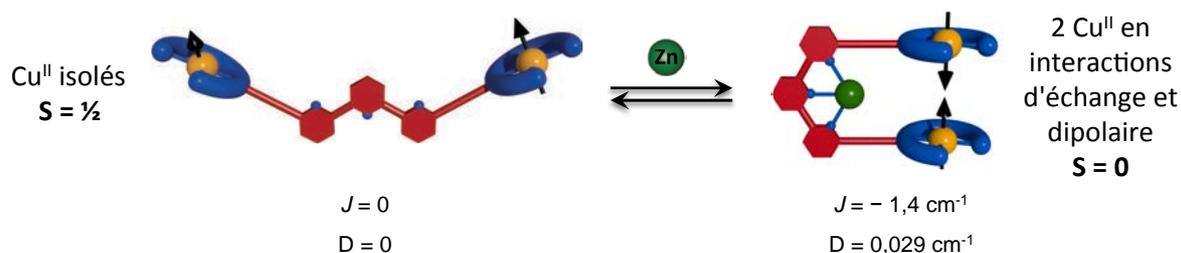


Figure 148 : Commutation de spin induit par mouvement mécanique : fonctionnement de la pince **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>**

Les énergies associées à l'interaction dipolaire et à l'interaction d'échange à travers l'espace se sont révélées particulièrement faibles, ce qui limite leurs observations à des conditions extrêmes notamment en terme de température. Afin d'augmenter l'énergie de couplage entre spins électroniques, le recours à l'interaction d'échange à travers un ligand pontant les deux métaux des salphen paraît plus judicieux. Ainsi la fermeture permettrait d'engendrer, via un effet allostérique, l'intercalation induisant l'interaction d'échange. La réouverture de la pince assurerait alors le relargage du ligand intercalé et la réversibilité de l'interaction.

Les essais d'intercalation, sur cette pince fermée, de ligands pontants susceptibles de communiquer l'interaction d'échange à travers un système  $\pi$  (CN<sup>-</sup>, Pyrazine), n'ont montré par spectroscopie UV-Visible aucun signe de coordination. Après consultation de la littérature, et de la base de données des structures cristallographiques CCDC, il est apparu qu'aucun exemple de Cu-Salphen comportant des ligands en positions apicales n'avait été reporté. Seul des dérivés Cu-salen, avec des ponts diamines flexibles présentent des ligands apicaux (H<sub>2</sub>O, MeOH...).

Cette rigidité du ligand est néanmoins nécessaire au design de la pince moléculaire pour garder le contrôle du mouvement. Il est donc judicieux d'envisager de changer le métal central du salphen pour permettre la coordination de ligands apicaux via utilisation d'un métal dont la structure électronique des orbitales d est plus favorable à une géométrie octaédrique ou pyramide à base carrée.

## II COMMUTATION VIA INTERACTION D'ÉCHANGE

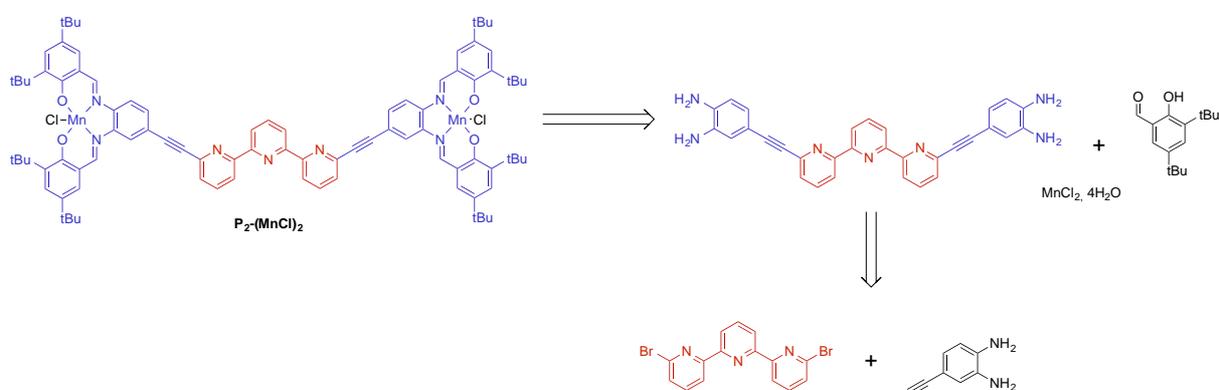
L'incorporation de complexes de salphen paramagnétiques en mesure de coordonner des ligands en position apicale est à cette étape indispensable. Le laboratoire ayant une expertise reconnue dans l'utilisation de ligands cyanure pontants pour induire des couplages forts entre centres métalliques nous nous sommes focalisés sur les métaux permettant la coordination de cyanure en position apicale. D'après les structures cristallographiques décrites dans la littérature, seulement cinq métaux permettent l'obtention de complexes M-salen comportant une ou deux positions apicales occupées : le manganèse (III), le chrome (III), le cobalt (III), le ruthénium (II) et (III), et l'osmium (III). Ces deux derniers présentent l'inconvénient d'être des métaux assez inertes, ce qui peut constituer un inconvénient pour accéder à la réversibilité des processus d'intercalation à température ambiante, et surtout ils sont diamagnétiques ce qui est rédhibitoire pour notre étude. Ainsi il paraît raisonnable de s'orienter dans un premier temps vers le Mn<sup>III</sup>-salphen qui est bien connu pour accepter des ligands en position apicale.<sup>[261]</sup>

1) SYNTHÈSE DE LA PINCE MANGANESE  $P_2-(MnCl)_2$ 

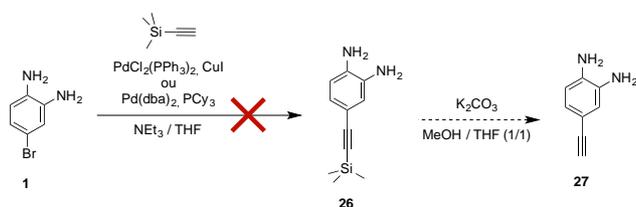
Si les complexes Mn-salphen sont en mesure d'adopter une géométrie pyramide à base carrée distordue, ils sont aussi plus labiles et moins stables que les complexes analogues de Ni, Cu, ou Pt. Par conséquent la stratégie « chimie sur le complexe » ne semble pas être appropriée.

Il nous faut alors opter pour une approche plus classique qui consiste à réaliser les étapes de couplage avant la formation des unités salphen. En effet si le Mn-salphen risque de se dégrader au cours des étapes de couplage, réaliser le couplage sur la base de Schiff libre ne constitue pas non plus à priori l'approche la plus judicieuse puisque la réversibilité de la réaction de formation des imines induit une forte propension de celles-ci à se dégrader.

Ainsi il a été envisagé de coupler la terpyridine au diaminobenzène fonctionnalisé par un alcyne vrai, pour réaliser en dernière étape la condensation du salphen associé à la métallation, comme décrit sur le schéma rétro-synthétique (Schéma 11).

Schéma 11 : Rétro-synthèse de la pince manganèse  $P_2-(MnCl)_2$ 

La formation de l'alcyne **27**, précurseur du couplage avec la terpy, a été dans un premier temps envisagée à partir du dibromodiaminobenzène **1**, via couplage de Sonogashira avec le TMSA, puis déprotection du TMS (Schéma 12). Les essais de réaction de Sonogashira se sont révélés infructueux dans les conditions classiques en utilisant  $PdCl_2(PPh_3)_2$  comme catalyseur. Cela n'est pas très surprenant car le réactif est très désactivé vis à vis de l'étape d'addition oxydante à cause des deux fonctions amine qui enrichissent le cycle en électrons. Un catalyseur plus riche en électrons a donc été utilisé par ajout de phosphines électro-enrichies ( $PCy_3$ ), mais malgré cela aucune évolution de réaction n'a pu être constatée.

Schéma 12 : Voie de synthèse de l'alcyne **27**

L'utilisation de phosphines encore plus donneuses d'électrons peut constituer une solution, toutefois il nous est apparu plus judicieux de réaliser la réaction de couplage sur un substrat moins enrichi en

électrons comme décrit dans la littérature,<sup>[262]</sup> ainsi le 4-iodo-2-nitroaniline **28** a été choisi comme point de départ de la synthèse (Schéma 13).

Le iodoaryl **28** contient un groupement nitro qui compense partiellement l'effet enrichissant de l'amine, d'autre part la liaison C-I est beaucoup plus activée vis à vis de l'addition oxydante du fait de la forte polarisabilité de l'iode. Ainsi un couplage de Sonogashira a permis la formation de l'alcyne **29** en conditions douces comme précédemment décrit. Le groupement nitro a ensuite été réduit en amine sur poudre de zinc pour former le composé **30** avec 89 % de rendement. La déprotection de l'alcyne a ensuite permis d'isoler quantitativement l'alcyne vrai **31** précurseurs du couplage avec la dibromo-terpyridine. Le couplage de Sonogashira entre la dibromo-terpyridine **11** et l'alcyne **31** n'a pas permis d'isoler le produit désiré **32** malgré la disparition des réactifs. Cela peut s'expliquer par la grande polarité du produit final qui rend impossible les purifications classiques (colonne chromatographique, recristallisation) nécessaires après un tel couplage. En outre les amines étant connues pour avoir de fortes affinités avec les phases stationnaires classiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) il paraît judicieux d'inverser les étapes de réduction du groupe nitro et de couplage de sorte à n'avoir sur le produit après Sonogashira que 2 groupements amine et 2 nitro.

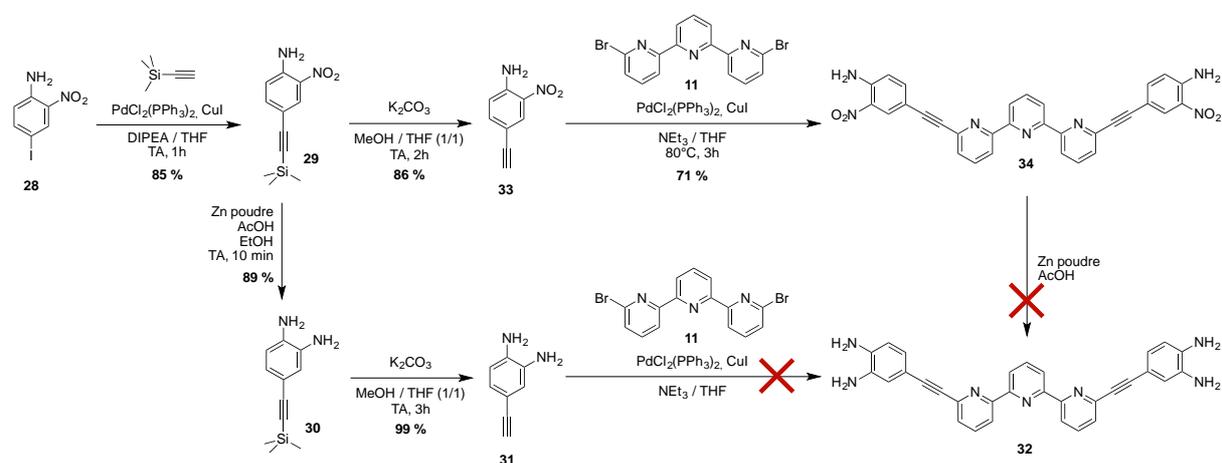


Schéma 13 Voies de synthèse envisagées du précurseur **32**

La synthèse a donc été reprise à partir de l'alcyne **29** qui fut déprotégé pour former l'alcyne vrai **33** (Schéma 13). Cet alcyne a été par la suite engagé dans le couplage avec la dibromo-terpyridine **11**, ce qui a permis d'isoler le produit **34** avec un bon rendement de 71 %. La présence de quatre fonctions amine semble donc bien avoir été la cause des difficultés de purification lors de la voie précédente. Les essais de réduction du composé **34** n'ont permis d'isoler aucun produit suite à la filtration du zinc, probablement en raison de la très faible solubilité de la cible **32**, due aux effets combinés des fonctions amines donneurs de liaisons hydrogènes, et du système aromatique étendu. Ainsi même l'ajout de différents solvants chauds n'a permis d'isoler le produit **32**.

La stratégie de formation du salphen en dernière étape ayant échoué pour des raisons de solubilité, la synthèse via stratégie « chimie sur le complexe » a été testée malgré l'anticipation des difficultés liées à la labilité du Mn-salphen (Schéma 14).

Le salphen libre **14** a donc été engagé dans une réaction de métallation avec  $\text{MnCl}_2$ , selon un protocole classique de coordination du manganèse au salphen décrit dans la littérature.<sup>[263]</sup> Le  $\text{Mn}^{\text{II}}$  est utilisé à la place du  $\text{Mn}^{\text{III}}$  car il est plus labile que ce dernier, en outre l'oxydation du  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -salphen en  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -salphen par l'oxygène de l'air se déroule spontanément au cours de la coordination. Toutefois la

métallation dans les conditions décrites ( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MeOH}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), n'a pas permis d'observer une coordination rapide, cette coordination a néanmoins été accélérée par ajout d'une base ( $\text{NEt}_3$ ) permettant la déprotonation partielle des phénols du ligand. Le complexe **35** a ainsi pu être isolé avec un rendement quantitatif, et a été engagé dans un couplage de Sonogashira avec le TMSA. Cette réaction a nécessité une forte charge catalytique ( $\text{Pd}$  15 mol%,  $\text{CuI}$  30 mol%) et un large excès d'alcyne (10 eq), afin d'obtenir le complexe **36** fonctionnalisé avec 59 % de rendement. La déprotection de l'alcyne a dans un premier temps été envisagée dans les conditions habituelles ( $\text{K}_2\text{CO}_3$   $\text{MeOH}/\text{THF}$ ) toutefois cela a conduit à un mélange de produits dont le salphen démétallé, éventuellement dû à la formation d'hydroxyde de manganèse en milieu basique, conséquence de la labilité du complexe. Comme il n'a pas été possible d'isoler l'alcyne vrai **37** dans ces conditions, la déprotection a été tentée en présence de fluorure (TBAF), mais de nouveau le produit **37** n'a pu être obtenu. Il semble donc que la labilité du manganèse soit à l'origine de la dégradation du complexe via interaction avec une base forte ou des fluorures.

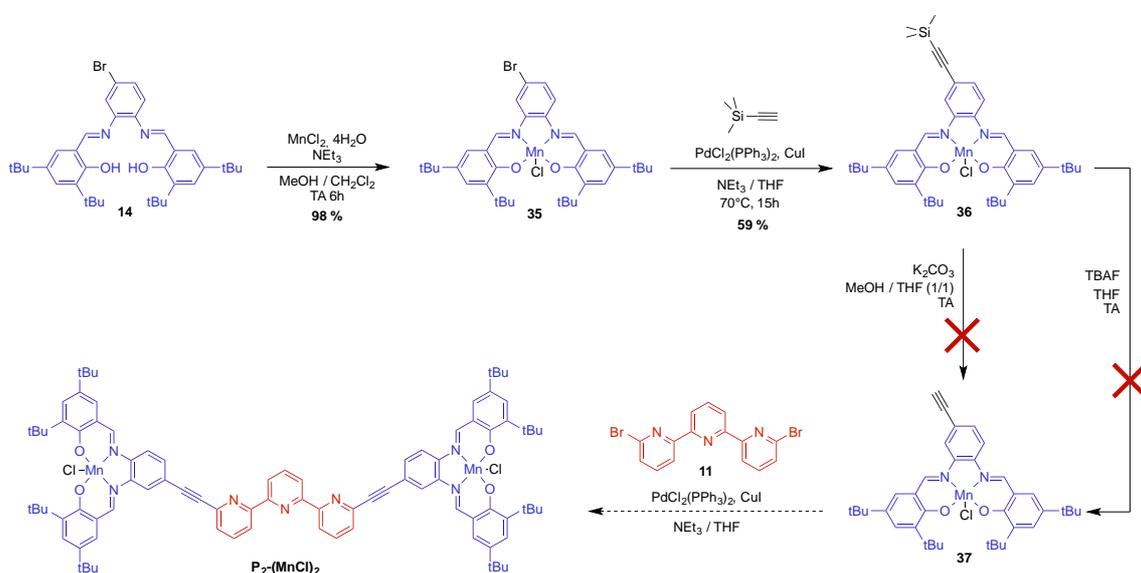


Schéma 14 : Voie de synthèse de la pince  $\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  via la stratégie « chimie sur le complexe »

Afin de surmonter cette difficulté, la coordination directe du manganèse au ligand libre fonctionnalisé par un alcyne vrai a été envisagée, mais pour ce faire les étapes de synthèse sont à réaliser sur le ligand libre (Schéma 15). Les salphen non métallés étant stables en milieu basique, les conditions de couplage et de déprotection ne devraient pas entraîner de dégradation. Toutefois la formation de Cu-salphen lors de la réaction de couplage risque de diminuer le rendement, en outre, cette nouvelle voie présente l'inconvénient de réaliser des étapes de couplage et de déprotection nécessitant des purifications sur colonne chromatographique alors que les imines se décomposent partiellement dans ces conditions de purification.

Néanmoins le couplage de Sonogashira a pu être réalisé sur le ligand **14** dans les conditions classiques précédemment utilisées. Le brut de la réaction a été purifié par chromatographie sur colonne de silice, (l'alumine n'étant pas assez polaire) ce qui a occasionné l'hydrolyse partielle des imines, et la contamination du produit en sortie de colonne par du salicylaldéhyde **8**. Le produit **38** a pu néanmoins être isolé pur suite à une recristallisation dans l'éthanol, avec un rendement de 56 %. Ce rendement moyen s'explique par la formation de Cu-salphen par coordination du catalyseur au cours de la réaction, de plus la dégradation des imines et la recristallisation occasionnent une perte additionnelle

de produit. Le ligand **38** a été déprotégé en conditions douces, et l'alcyne vrai **39** a été isolé après recristallisation avec un rendement de 81 %. La coordination du salphen a par la suite permis l'obtention du complexe **37** fonctionnalisé par l'alcyne vrai avec 71 % de rendement. Le couplage final de la dibromo-terpyridine **11** et du Mn-salphen **37** a finalement été tenté en conditions classiques ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , CuI), puis en présence de phosphine enrichie en électrons ( $\text{PdCl}_2(\text{Benzonitrile})_2$ ,  $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ , CuI),<sup>[264]</sup> mais dans les deux cas le couplage de Glaser semble bien plus rapide que la réaction de Sonogashira. Cela est certainement la conséquence de l'oxydation in situ du  $\text{Cu}^{\text{I}}$  par le  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Ainsi le  $\text{Mn}^{\text{II}}$  formé plus labile favorise la dégradation des complexes, et le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  accélère considérablement le couplage de Glaser. Cette réaction d'oxydoréduction est probablement la raison de la forte charge catalytique et l'excès d'alcyne nécessaires à la formation du complexe Mn-salphen **36** lors de la voie synthèse précédente. Le couplage du  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -salphen à la terpy via réaction de Sonogashira n'est donc pas la voie la plus favorable de formation de la pince finale  $\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2$ .

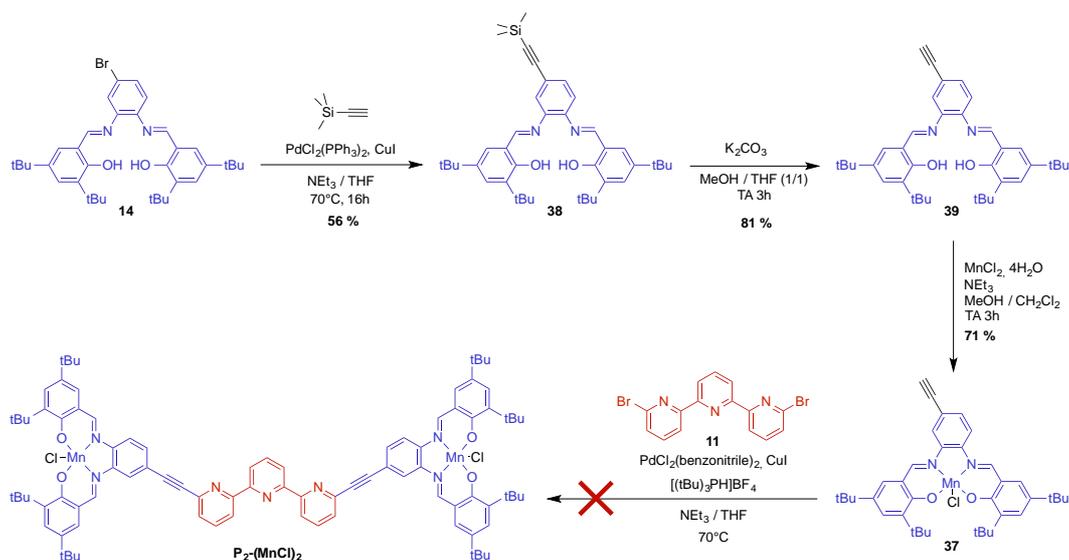


Schéma 15 : Voie de synthèse de  $\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  via réactions sur le ligand libre et métallation en avant dernière étape

Une alternative consiste alors en le couplage de la dibromo-terpyridine **11** au salphen libre **39** fonctionnalisé par l'alcyne vrai, de sorte à former la pince libre  $\text{P}_2$ , suivi de la coordination du manganèse (Schéma 16). Néanmoins cette voie présente le double inconvénient de la dégradation des imines lors de la purification de la pince libre  $\text{P}_2$ , ainsi que la difficulté de coordination sélective des salphen sans coordonner la terpyridine ; problème qui était évité par la stratégie « chimie sur le complexe ».

Le salphen alcyne **39** fut donc engagé dans un couplage de Sonogashira avec la dibromo-terpyridine **11** en utilisant une quantité de cuivre deux fois moins importante que pour les couplages réalisés sur des complexes stables (de Pt ou de Cu), de façon à éviter une perte trop importante de produit par coordination des salphen par le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  formé en fin de réaction. Après purification par colonne suivie de recristallisation dans l'éthanol, la pince libre  $\text{P}_2$  a pu être isolée pure avec 51 % de rendement. De façon non surprenante la formation de pince cuivre  $\text{P}_2\text{-Cu}_2$  a été observée. La coordination de manganèse a ensuite pu être réalisée, toutefois des difficultés de purification et d'isolation de la pince sans métal dans la terpyridine sont survenues, réduisant le rendement à 15 %. En effet, l'ajout d'un ligand compétitif permettant de décoordonner la terpyridine entraîne la décooordination partielle des salphen. Néanmoins le passage du produit sur colonne de silice permet de décoordonner la terpyridine,

mais la grande polarité du produit est à l'origine de la chute du rendement. La pince  $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  a finalement pu être caractérisée par spectrométrie de masse, révélant l'absence de manganèse dans la terpyridine.

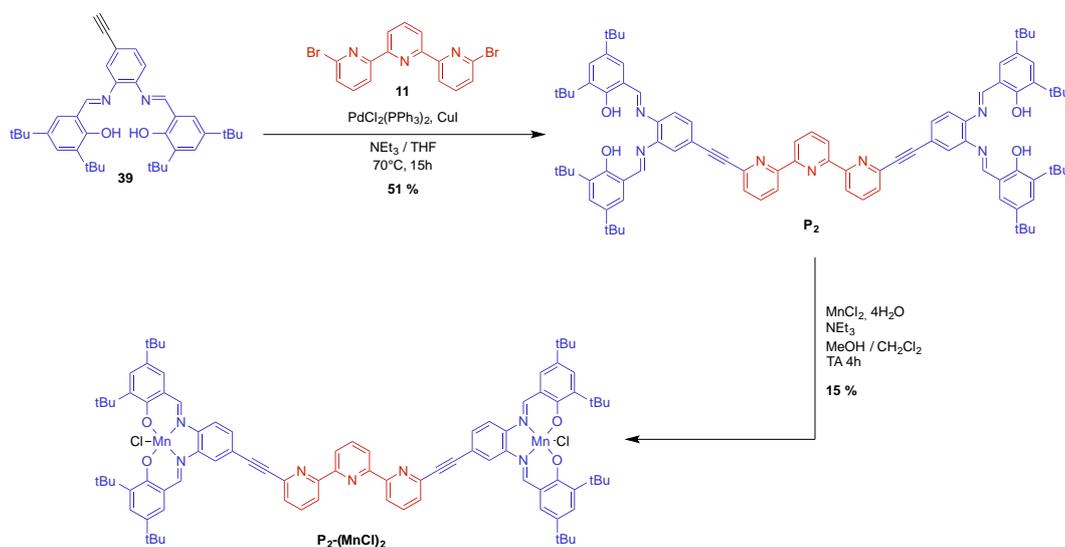


Schéma 16 : Synthèse de la pince  $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  par formation de la pince libre  $\mathbf{P}_2$

Malgré la nécessité de coordonner sélectivement les ligands salphen au détriment de la terpyridine, cette voie de synthèse présente l'avantage d'ouvrir en une étape l'accès à des pincés moléculaires contenant divers métaux de notre choix. Les métaux de la première ligne du bloc *d* sont notamment suffisamment labiles pour permettre d'envisager la décoordination de la terpyridine à la fin de la métallation, si la constante d'association avec le salphen est suffisamment différente de celle avec la terpy. En revanche pour les métaux des périodes plus élevées leur caractère relativement inerte rend la voie « chimie sur le complexe » définitivement plus appropriée, puisque la démétallation est très difficile. Ainsi une pince fermée à base de zinc  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Zn}_2)]^{2+}$  a pu être obtenue, toutefois les Zn-salphen ont des constantes de complexation trop proches des complexes Zn-terpy, du fait de l'absence de champ de ligand. Par conséquent la décoordination du Zn de la terpyridine par ajout d'un ligand compétitif a mené à la décoordination concomitante des Zn-salphen, et ce avec divers ligands azotés (tren, temen, tetren...).

## 2) ÉTUDE DE COMMUTATION MECANIQUE

L'étude de fermeture de  $(\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2)^{2+}$  a été suivie par spectroscopie UV-Visible puisque le paramagnétisme du manganèse(III) ( $S = 2$ ), ne permet pas de le suivre correctement par RMN. Le dosage de la pince par  $\text{ZnCl}_2$  a été conduit dans le méthanol car ce solvant s'est avéré être l'un des meilleurs en terme de solubilité pour ce système contrairement aux pincés neutres précédemment étudiées. Cette solubilité accrue dans un solvant polaire n'est pas surprenante car la dissociation de la liaison Mn-Cl, qui est possible en solvant polaire et dissociant, entraîne l'apparition d'une charge sur chaque manganèse qui doit être à l'origine d'une meilleure solubilité en solvant polaire.

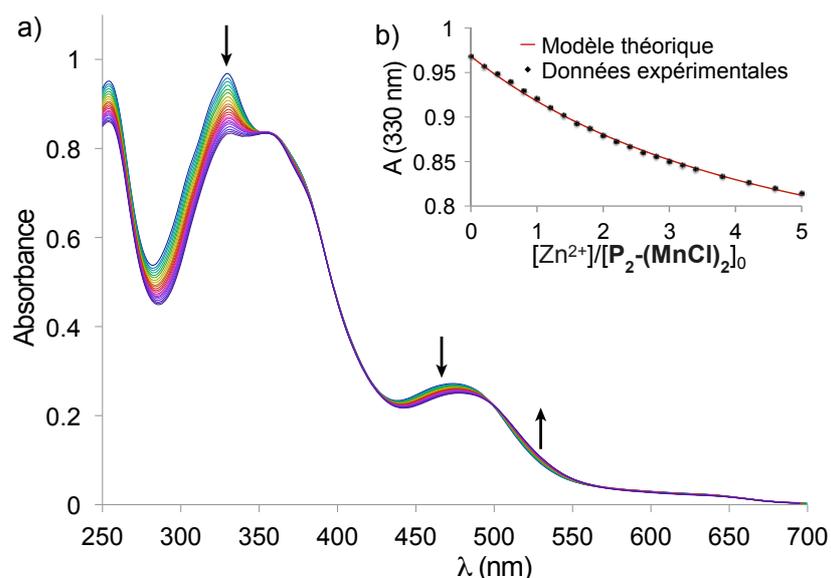


Figure 149 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par  $\text{ZnCl}_2$  dans MeOH à 298 K ;  
 b) Absorbance à 330 nm et modélisation (1:1)

Ainsi le dosage UV-Visible (Figure 149) a montré une seule évolution avec un point isobestique à 502 nm indiquant un équilibre entre seulement deux espèces absorbant sur la gamme de longueur d'onde. Toutefois la formation du complexe semble moins favorable que pour les systèmes précédents puisqu'à 5 équivalents de zinc le système continue à évoluer. Le tracé de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents montre en effet qu'aucun palier ne se profile, malgré l'incurvation légère de la courbe. A ce state, nous ne sommes pas en mesure de préciser si le complexe formé a une stœchiométrie 1 : 1 comme pour les systèmes précédents, ou 1 : 2 (complexe bisterpy). Afin de le discriminer, une courbe de Job devrait être tracée. Néanmoins à la vue des travaux précédent nous pouvons supposer une stœchiométrie 1 : 1, de plus cette stœchiométrie a pu être confirmée par le spectre de masse du produit révélant un massif à  $m/z$  1634,49 correspondant au complexe mono-chargé  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)\text{Cl}]^+$  et à 799.71 correspondant au complexe di-chargé  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)]^{2+}$  (Figure 150). L'évolution de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents a donc été modélisée. Le même modèle 1:1 que précédemment utilisé a été appliqué, et a permis de déterminer la constante de formation du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)]^{2+}$  qui s'avère bien plus faible que pour les autres pinces avec  $\log K = 4,7$ .

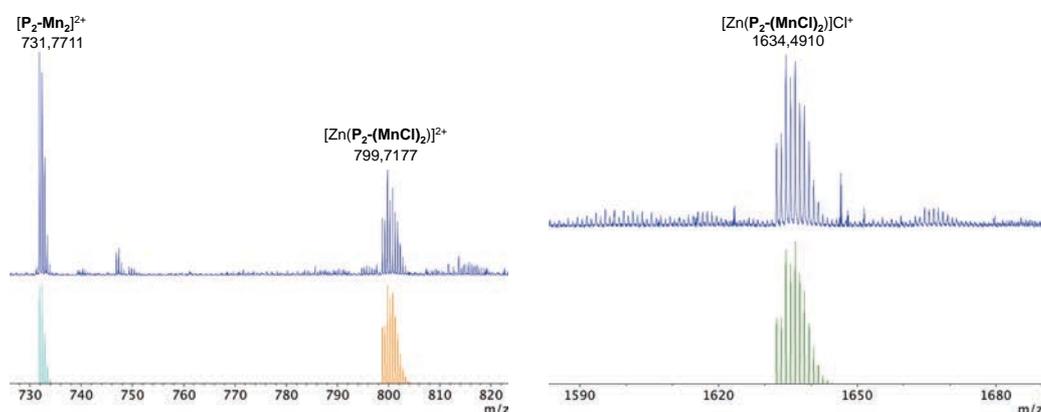


Figure 150 : Spectre de masse du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)\text{Cl}]_2$

Le fait que cette constante soit environ 2 ordres de grandeur en dessous des autres pinces décrites antérieurement n'est pas forcément surprenant puisque la fermeture a été réalisée dans un solvant coordonnant (méthanol). Précédemment les solvants utilisés étaient bien moins coordinants ( $\text{CHCl}_3$ , THF), ce qui permettait l'observation de constantes plus fortes. D'autre part si le MeOH substitue les chlorures coordonnés aux Mn, les salphen chargés pourraient défavoriser la fermeture par répulsion électrostatique.

Puisque nous n'arrivons pas à la fermeture quantitative de la pince, la réouverture n'a pas été réalisée. En effet on peut calculer que pour obtenir la pince manganèse fermée à 99 % il faudrait introduire 400 équivalents d'ions zinc à la concentration du dosage.

Toutefois cette fermeture a pu être confirmée, par l'obtention de cristaux de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)]\text{Cl}_2$  par évaporation lente d'une solution de MeOH, permettant l'obtention d'une structure cristallographique par diffraction des rayons X (Figure 151). On note dans un premier temps que cette structure semble confirmer l'obtention du complexe de stœchiométrie 1:1  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)]\text{Cl}_2$ . La pince fermée cristallise dans un groupe d'espace triclinique contenant un centre d'inversion :  $P_1$ . La maille élémentaire s'avère très petite en comparaison avec celles précédemment décrites, puisqu'elle ne contient que deux complexes pince fermée, dans un volume de  $5137,1 \text{ \AA}^3$  ( $a = 14,1640 \text{ \AA}$  ;  $b = 15,3018 \text{ \AA}$  ;  $c = 25,9904 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 88,144^\circ$  ;  $\beta = 84,228^\circ$  ;  $\gamma = 66,440^\circ$ ). En outre l'arrangement des molécules dans le cristal est très compact avec peu d'espace pour le piégeage de solvant, néanmoins on dénombre 10 molécules non liées de méthanol dans la maille élémentaire.

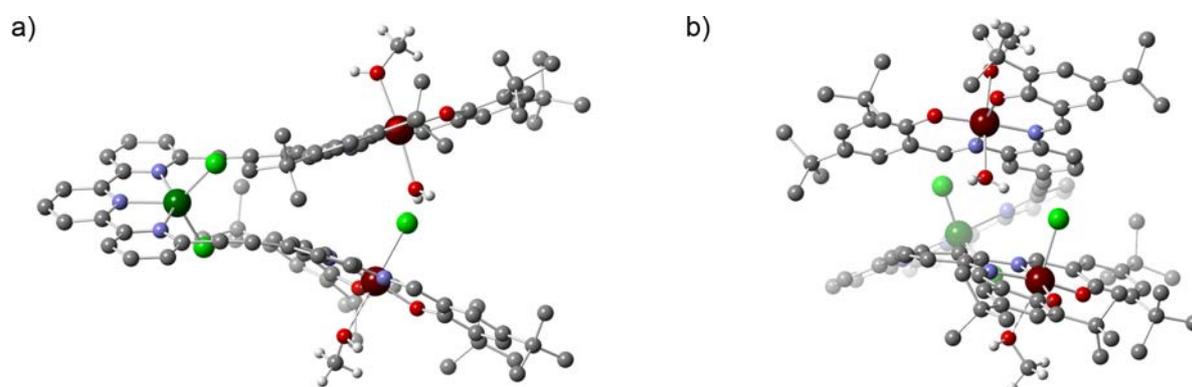


Figure 151 : Structure cristallographique de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-(MnCl)}_2)]\text{Cl}_2$

La molécule en elle-même adopte une géométrie légèrement différente de celles vues jusqu'à présent. En effet elle présente une géométrie hélicoïdale avec les deux énantiomères dans le cristal, mais cela n'impose pas une distance aussi courte entre centres métalliques que précédemment observée parce que les extrémités sont pliées vers l'extérieur. Cette structure reflète la flexibilité des alcynes qui adoptent des angles de  $174^\circ$  et  $166^\circ$ , pour permettre l'éloignement des deux manganèse l'un de l'autre malgré la coordination de la terpyridine qui tend à les rapprocher. Les ligands salphen s'avèrent eux aussi relativement distordus, de sorte à assurer une relative conjugaison du système  $\pi$  entre salphen et terpy, tout en permettant l'éloignement des manganèses à une distance de  $6,2 \text{ \AA}$ . Les deux Mn-salphen de la pince ont des sphères de coordination différentes ; le premier adopte une géométrie octaédrique avec une distorsion importante de type Jahn-Teller, avec un chlorure (Mn-Cl :  $2,483 \text{ \AA}$ ) en position apicale pointant vers l'intérieur de la cavité, et un méthanol à l'extérieur de la cavité (Mn-OMe :  $2,508 \text{ \AA}$ ) ; pour une distance moyennes métal ligand dans le plan du salphen de  $1,93 \text{ \AA}$ . Le

second adopte lui aussi une géométrie octaédrique avec une distorsion Jahn-Teller plus modérée, comportant une molécule de méthanol vers l'extérieur de la cavité (Mn-OMe : 2,292 Å), et une molécule d'eau vers l'intérieur (Mn-OH<sub>2</sub> : 2,284 Å). Le contre-ion chlorure permettant d'assurer l'électroneutralité de ce complexe se trouve dans la maille à une distance de 6,85 Å du manganèse. Ainsi cette structure permet de confirmer que les manganèses sont au degré d'oxydation +III. On comprend alors que la géométrie très distordue adoptée par la pince est potentiellement la conséquence de l'encombrement stérique dû aux ligands pointant vers l'intérieur de la cavité.

Cette structure permet de réaliser et de visualiser que la probabilité d'intercaler un ligand cyanure pontant entre deux manganèses, en positions apicales, est bien plus importante que pour la pince cuivre. En effet la grande flexibilité du système permet l'établissement d'une distance Mn-Mn intramoléculaire de 6,2 Å qui est suffisante pour l'intercalation d'un cyanure. D'autre part les sphères de coordination des manganèses confirment leurs préférences pour des géométries octaédriques et non plan carré comme précédemment. Ainsi l'éloignement des unités fonctionnelles est induit par la présence de ligands en positions apicales, ce qui montre que la liaison métal-ligand est suffisamment stabilisante pour rompre les interactions intramoléculaires entre les unités salphen. Cela nous indique qu'utiliser une liaison de coordination pour intercaler un ligand bidentate pontant est probablement plus prometteur que le recours aux interactions  $\pi$ . Ainsi quelques essais d'intercalation de cyanure ont été engagés.

### 3) ÉTUDE PREIMINAIRE D'INTERCALATION DE CYANURE

Afin de suivre les interactions et l'intercalation éventuelle des ions cyanure avec la pince moléculaire, un dosage suivi par spectroscopie UV-Visible de la pince « fermée » par 5 équivalents de zinc, a été réalisé par ajouts successifs de cyanure de tétrabutylammonium.

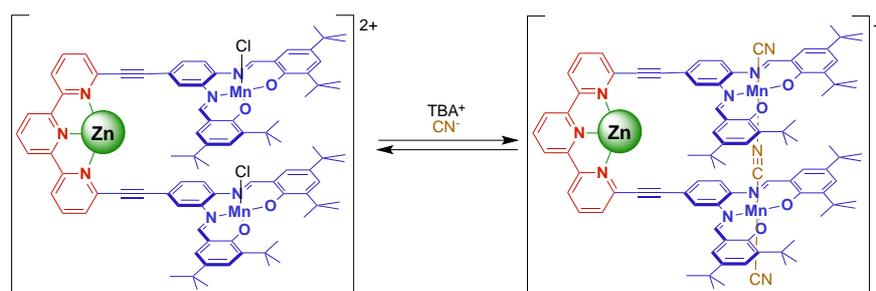


Schéma 17 : Représentation de l'intercalation attendue d'un cyanure apical pontant entre les manganèses

Ce dosage semble dans un premier temps montrer plusieurs équilibres plus ou moins successifs, ce qui n'est pas surprenant étant donné le nombre de sites de coordination possibles pour le cyanure : le zinc, les faces externes des Mn-salphen, les faces internes des Mn-salphen (Figure 152). Toutefois ce dosage peut être décomposé en deux parties avec une première évolution de 0 à 20 équivalents de CN<sup>-</sup> (Figure 153), et une seconde évolution de 20 à 50 équivalents (Figure 154). La première évolution comporte deux points isobestiques à 380 nm et 434 nm ; la modification des spectres n'est alors pas très importante, on peut alors imaginer que cette évolution correspond soit à la substitution des ligands chlorures dans la sphère de coordination du zinc, soit à la coordination des manganèses à l'extérieur de la cavité. Cette dernière substitution de ligand sur le manganèse semblerait plus probable car le

cyanure est un ligand à champ fort, qui entraîne lors de la coordination une forte stabilisation par une grande levée de dégénérescence des orbitales  $d$  des métaux ayant leur sous-couche  $d$  incomplète, tel que le manganèse. Il faut noter que le système de départ n'est pas totalement fermé, par conséquent cette première évolution peut correspondre à la coordination des faces externes des Mn-salphen, mais aussi à la coordination de Mn-salphen de pince ouverte.

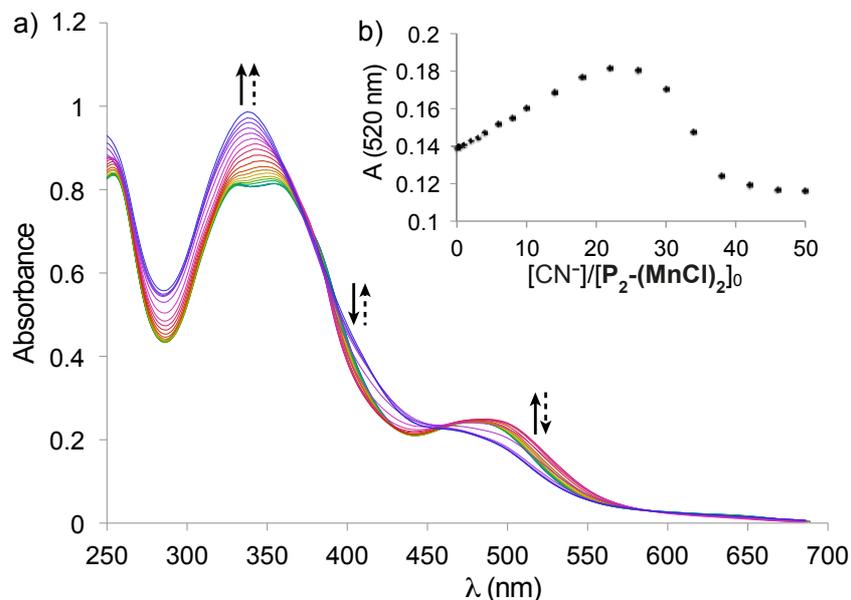


Figure 152 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) fermée avec 5 équivalent de  $\text{ZnCl}_2$ , par TBA CN dans MeOH à 298 K (flèches pleine : première évolution, flèches pointillés : seconde évolution) ;  
 b) Absorbance à 520nm

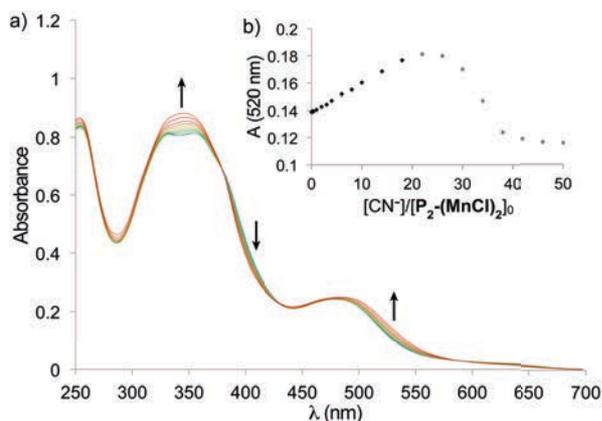


Figure 153 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  fermée avec 5 équivalents de  $\text{ZnCl}_2$ , par TBA CN dans MeOH à 298 K (0 à 18 équivalents);  
 b) Absorbance à 520nm

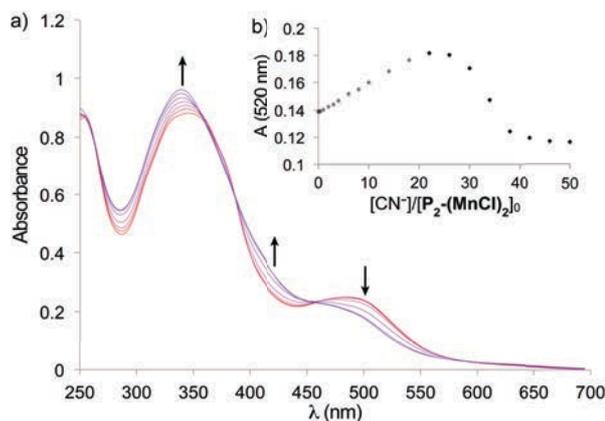


Figure 154 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  fermée avec 5 équivalents de  $\text{ZnCl}_2$ , par TBA CN dans MeOH à 298 K (22 à 50 équivalents);  
 b) Absorbance à 520nm

La seconde évolution révèle deux points isobestiques à 387 nm et 461 nm, toutefois on observe en dessous 360 nm des croisements de courbes sans point isobestique, ce qui signifie que plusieurs espèces sont en équilibre, ce qui n'est pas étonnant étant donné la multitude de sites de coordination accessibles. Cette évolution est plus impressionnante que la première d'autant plus qu'elle se produit relativement brutalement entre 25 et 35 équivalents. Ce type de comportement rappelle celui des systèmes coopératifs où il faut passer un seuil de concentration pour que deux interactions distinctes agissent de façon coopérative pour former l'architecture finale. Il est alors possible que cette évolution soit due à la fermeture de la pince concomitante avec l'intercalation de cyanure. En effet la coordination d'un cyanure pontant entraînerait une stabilisation additionnelle de la structure pince fermée. L'ajout de cyanure en présence de zinc pourrait alors permettre la fermeture de totale de la pince grâce à la coordination de la terpyridine par le zinc, et la coordination des manganèses de façon pontant par le cyanure. Ces résultats restent néanmoins très préliminaires et ces hypothèses nécessitent d'être vérifiées ; ainsi sans structure cristallographique, un dosage UV-visible d'un complexe de manganèse précurseur par du cyanure, nous permettrait de discriminer l'évolution due à la coordination du cyanure, et en outre de déterminer l'ordre de grandeur de la constante de complexation des cyanures sur le Mn-salphen. D'autre part un suivi du dosage de la pince par le cyanure, suivi par spectroscopie infrarouge en solution nous permettrait de vérifier s'il existe des cyanures coordonnés ou pontant car les fréquences des modes de vibration IR dépendent de la force de liaison. Elle est plus faible pour un CN<sup>-</sup> pontant que pour le ligand mono-coordiné ou libre. Enfin des mesures RPE permettraient de discriminer si une interaction d'échange à travers le ligand a lieu.

#### 4) ETUDE RPE

Le Mn<sup>III</sup> (d<sup>4</sup>) en géométrie octaédrique distordue ou pyramide à base carrée, est de spin 2. Il comporte ainsi à l'état haut spin, 4 électrons célibataires dans les orbitales d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> et d<sub>z<sup>2</sup></sub>. Du fait de la répulsion électrostatique entre ces électrons localisés autour du même noyau, une levée de dégénérescence en champ nul des états M<sub>S</sub> est observée. Cette levée de dégénérescence (appelée Zero Field Splitting), est associée à une énergie D par les mêmes expressions que pour l'interaction dipolaire, néanmoins cette énergie est bien plus grande que pour les interactions dipolaires, puisqu'elle est décrite en nombre d'onde de l'ordre de 2,1 à 2,5 cm<sup>-1</sup>.<sup>[265]</sup> Cet écart d'énergie entre les états M<sub>S</sub> est bien plus grand que l'énergie de l'onde électromagnétique utilisée en RPE bande X ; par conséquent les transitions entre niveaux de valeurs absolues de M<sub>S</sub> différentes sont impossibles. On observe sur le diagramme d'énergie des états du Mn<sup>III</sup> spin 2, avec D > 0 (Figure 155), que les seules transitions visibles en bande X sont les transitions attribuées au passage : M<sub>S</sub> = -2 → 2. Ces transitions étant affectées par le couplage avec le spin nucléaire (I = 5/2) du manganèse, le signal du Mn<sup>III</sup> doit avoir une multiplicité de 2nI+1 = 6. Ainsi le signal caractéristique du Mn<sup>III</sup> est un sextuplet avec un facteur de Landé de l'ordre de 2.

Le Mn<sup>III</sup> a été injustement considéré comme non observable en RPE, car les mesures les plus classiques en mode perpendiculaire (onde électromagnétique envoyée perpendiculairement au champ magnétique), ne permettent effectivement pas l'observation du signal attendu.<sup>[266]</sup> En effet le mode perpendiculaire permet principalement l'observation des spins demi-entiers, alors que le mode parallèle permet d'observer les spins entiers. C'est donc en mode parallèle que les spectres RPE du système ont été réalisés.<sup>[265]</sup>

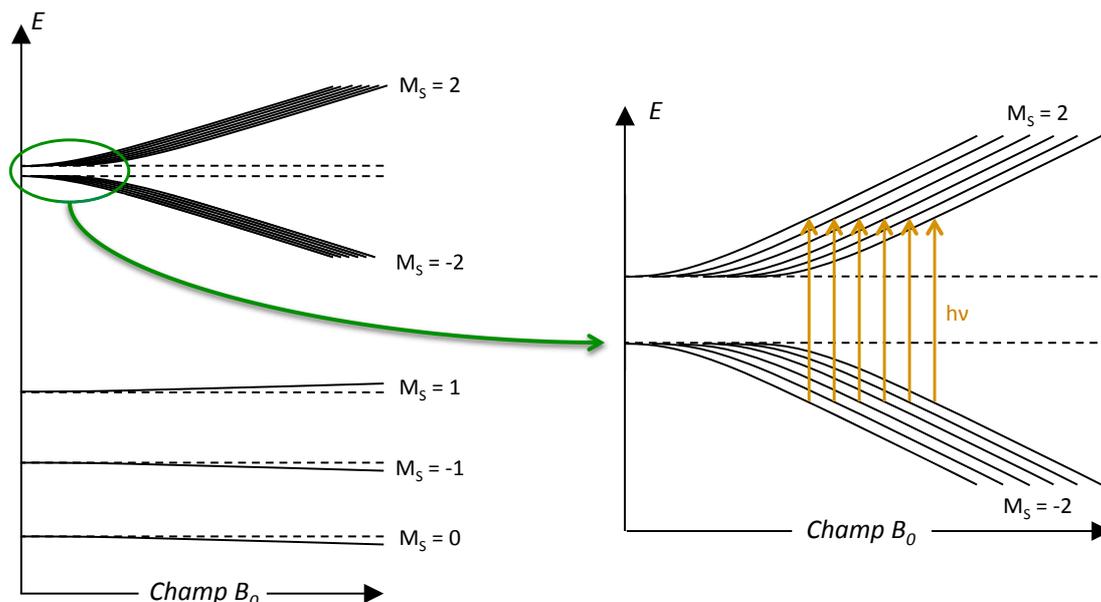


Figure 155 : Diagramme qualitatif des niveaux d'énergie des états d'un  $Mn^{III}$  ( $S = 2$ ) avec forte levée de dégénérescence en champ nul,  $D > 0$ ,  $E > 0$ , montrant dans le zoom les 6 transitions attendues.<sup>[265a]</sup>

L'effet de la fermeture sur les propriétés magnétiques a dans un premier temps été étudié, par RPE en mode parallèle (Figure 156). Le spectre de la pince ouverte  $P_2-(MnCl)_2$  révèle un signal correspondant à un sextuplet autour de  $g = 2$ , ce qui confirme l'absence d'interactions entre spins dans le système ouvert. L'ajout de 5 équivalents de zinc entraîne la perte apparente de la structuration. Cette perte de structuration est surprenante, il est possible qu'elle soit liée à l'apparition d'un couplage dipolaire entre manganèses. Néanmoins il est intéressant de remarquer que le signal évolue très peu entre 5 et 50 équivalents de zinc, ce qui indique une faible influence de la fermeture sur le système de spin.

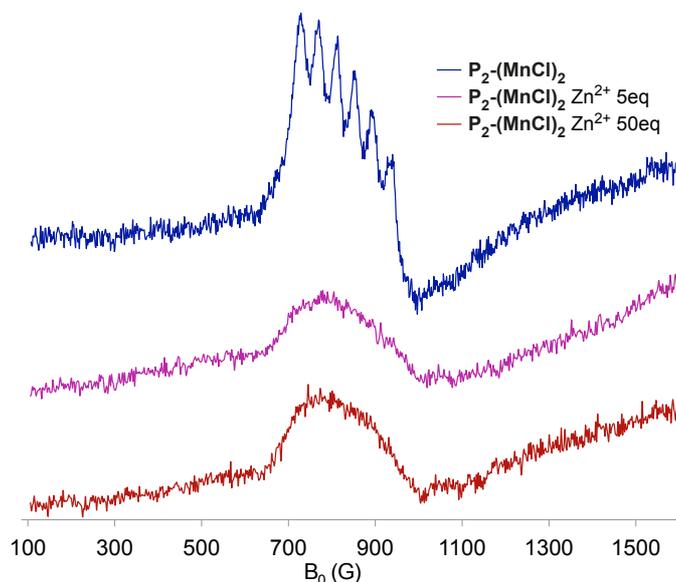


Figure 156 : Spectres RPE bande X mode parallèle des pinces ouverte  $P_2-(MnCl)_2$  (bleu), et « fermée » avec 5 (rose) et 50 équivalents de  $ZnCl_2$  (rouge) ; dans MeOH ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), à 4 K

Par la suite nous pouvons nous intéresser à l'influence de l'ajout de cyanure pouvant potentiellement agir comme ligand pontant entre les manganèses. Afin de comprendre les résultats RPE, il est bon de

se demander ce que la coordination d'un cyanure pontant entre manganèse peut induire comme modification des propriétés magnétiques. Ainsi on trouve dans la littérature quelques exemples de dimères liés par un cyanure au sein desquels une interaction d'échange à travers le ligand s'établit, correspondant à un couplage ferromagnétique.<sup>[267]</sup> Toutefois nous ne pouvons exclure la possibilité d'un couplage antiferromagnétique qui est favorisé lorsque le recouvrement orbitalaire métal-ligand-métal est non nul, ce qui est le cas pour un tel dimère de manganèse. L'interaction à travers ligand présente dans les deux cas l'avantage d'induire un écartement en énergie des niveaux de spin suffisamment grand pour permettre le peuplement quasi exclusif de l'état fondamental. Ainsi en fonction de la nature du couplage nous sommes censés observer un spin 0 ou 4.

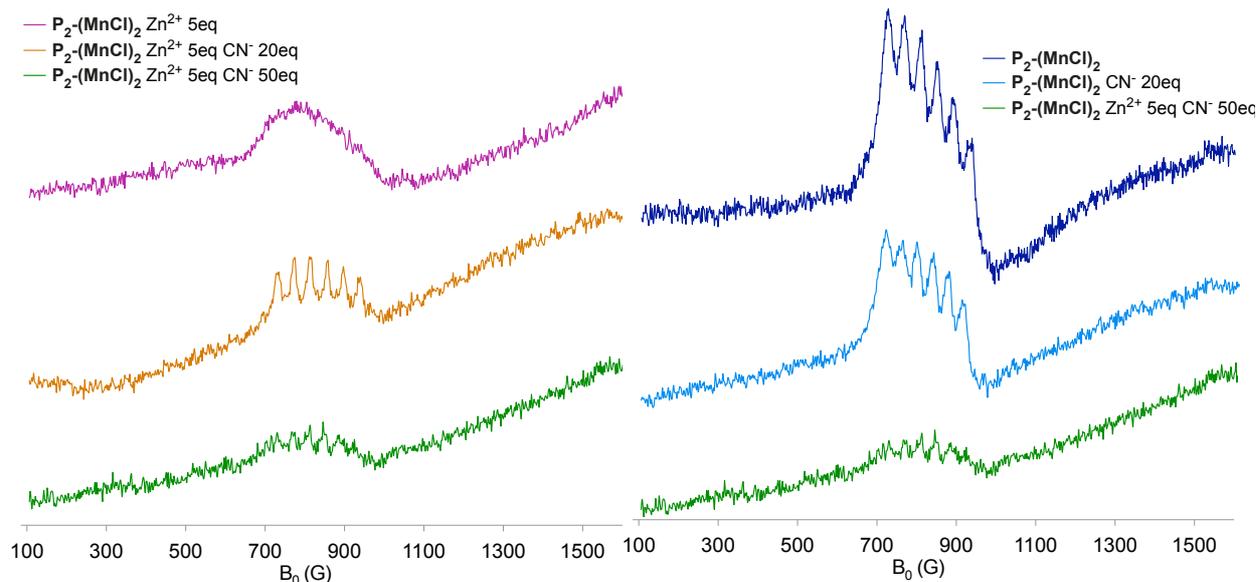


Figure 157 : Spectres RPE bande X en mode parallèle des pincés « fermée » avec 5 équivalent de  $ZnCl_2$  (rose), et ajout de  $CN^-$  20 (orange) et 50 équivalents (vert), dans MeOH ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), à 4 K

Figure 158 : Spectres RPE bande X en mode parallèle des pincés ouverte  $P_2-(MnCl)_2$  (bleu), ouverte avec  $CN^-$  20eq (bleu clair), et « fermée » avec 5 équivalent de  $ZnCl_2$  et 50 équivalents (vert), dans MeOH ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), à 4 K

La comparaison des spectres RPE de la pince « fermée » en présence de 5 équivalents de zinc à des concentrations en ions cyanure différentes a été réalisée (Figure 157) pour des concentrations en ligand correspondant à la fin des deux évolutions observées lors du dosage UV-Visible (20 et 50 équivalents). Dans un premier temps on observe la réapparition de la structuration du signal du manganèse avec 20 équivalents de  $CN^-$ , ce qui indique un effet du cyanure sur le manganèse, c'est-à-dire une interaction du ligand avec le manganèse pour la première évolution observée en UV-visible. Nous pouvons alors supposer que la coordination des Mn-salphen se produit sans intercalation pour les pincés fermées, de même que la coordination des Mn des molécules en configuration ouverte restantes. Le spectre à 50 équivalents de cyanure, soit après la seconde évolution observée en UV-Visible, montre une intensité du signal considérablement amoindrie. Cette observation irait dans le sens de la formation progressive d'un système de spin 0 entre 20 et 50 équivalents. L'observation d'un spin nul est possible par couplage antiferromagnétique entre les centres manganèses, avec une énergie de couplage suffisante pour éviter à 5 K le peuplement des états de spin de plus haute énergie. Ainsi cette observation semble plaider pour l'intercalation d'un ligand cyanure pontant en positions apicales des manganèses. Celle-ci serait la conséquence de la coopérativité entre la coordination de la

terpyridine par le zinc, et la coordination intramoléculaire d'un cyanure pontant entre manganèses, qui assiste la fermeture grâce à la stabilisation enthalpique par formation d'un maximum de liaisons métal-ligand. Il faut néanmoins vérifier si l'ajout de cyanure à la pince ouverte n'entraîne pas la fermeture elle-même, ainsi la comparaison entre spectres de pincés ouvertes avec et sans cyanure ne semble pas montrer une grande modification du signal (Figure 158, courbes en bleu). Toutefois il faut rester prudent car il eut été plus approprié de comparer avec 50 équivalents de cyanures et non 20.

Sur la base des expériences réalisées, il est difficile de conclure définitivement que la pince manganèse intercale un cyanure pontant. Toutefois l'ensemble de ces résultats préliminaires semblerait plaider en faveur d'une intercalation rendue possible grâce à l'énergie de stabilisation de la coordination de la terpyridine et des manganèses. Cette intercalation serait alors potentiellement à l'origine d'une interaction d'échange à travers le ligand  $\text{CN}^-$  pontant, menant au peuplement quasi exclusif d'un état de spin 0. Afin de comprendre plus précisément le système, certaines expériences complémentaires de dosages infra-rouge, UV-Visible (notamment de la pince ouverte par cyanure), de RPE (avec pince ouverte et  $\text{CN}^-$  50 eq), et surtout de magnétométrie SQUID, seront nécessaires.

### III VERS UNE MOLECULE-AIMANT COMMUTABLE MECANIQUEMENT

Nous avons finalement envisagé la commutation de la propriété de molécule-aimant via un mouvement mécanique par modification structurale d'unités porteuse de cette propriété. L'interaction entre deux molécules-aimants portées par les bras d'une pince moléculaire permettrait une réorganisation des sphères de coordination et d'induire une extinction de cette propriété. Ainsi une famille de molécules-aimants comportant un ligand de type base de Schiff a été décrite dans la littérature.<sup>[145b]</sup> En effet les complexes Valen-Cu-Tb se sont illustrés par cette propriété qui a été utilisée au sein de diverses architectures polymétalliques.<sup>[141, 145b, 268]</sup>

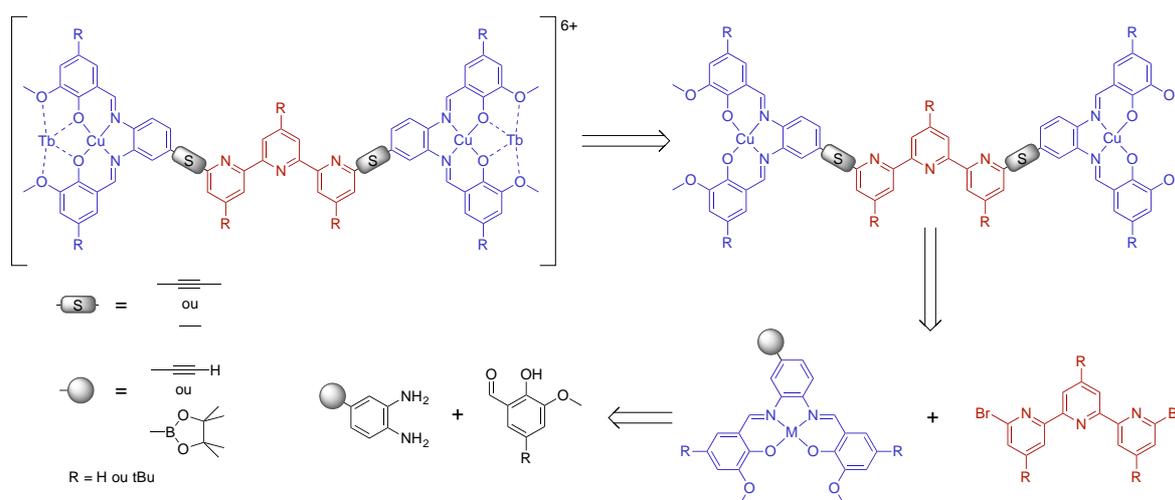


Schéma 18 : Analyse rétro-synthétique de la pince Cu-Tb-Valphen

Une synthèse d'une pince valphen dont la structure générique est présentée Schéma 18, a été envisagée. Cette synthèse permet l'utilisation des techniques de purification classique de chimie

organique si le lanthanide est introduit en dernier, puisqu'il est labile et à l'origine de la charge de la molécule. Ainsi la pince sans terbium constitue la première cible envisagée.

### 1) PREMIERES TENTATIVES DE SYNTHÈSE DES PINCES VALPHEN

Le Cu<sup>II</sup> étant paramagnétique, l'optimisation de la synthèse sans utilisation simple de la spectroscopie RMN risque d'être difficile. Par conséquent le parti a été pris de synthétiser dans un premier temps un analogue diamagnétique pour mettre au point les conditions des synthèses qui pourront être reproduites pour le cuivre. Ainsi le Cuivre est remplacé dans l'un premier temps par le Ni<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>) dont la géométrie plan carré au sein d'un valen est particulièrement stabilisée et qui forme en conséquence de cette géométrie des complexes diamagnétiques.

Les complexes de Ni-valen, et Cu-valen, étant particulièrement stables et inertes (particulièrement les valphen), la stratégie « chimie sur le complexe » paraît la plus appropriée. Le couplage entre deux complexes Ni-valphen et la terpyridine est donc planifié comme réaction clef en dernière étape.

La synthèse de la première molécule cible **V<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>**, a été envisagée par couplage de Suzuki entre un Ni-valphen fonctionnalisé par un ester boronique et la dibromoterpyridine (Schéma 19). Ainsi le Ni-valphen fonctionnalisé **41** a pu être obtenu par formation d'imine entre la diamine fonctionnalisée **7** et la vanilline **40**, autour du nickel qui peut jouer ici le rôle de template. La précipitation du produit dans l'éthanol a permis de l'isoler pur avec 71 % de rendement. Le couplage de Suzuki ensuite réalisé avec la dibromo-terpyridine **11** a permis d'isoler un solide rouge insoluble dans tous les solvants utilisés même à chaud (DCM, chloroforme, toluène, EtOH, MeOH, acétone, xylène...). Il est donc possible que le produit ait été formé, mais la faible solubilité due au large système aromatique conjugué ne permet pas de le vérifier. Toutefois la coordination d'un lanthanide au site vacant oxygéné des valphen permettrait d'obtenir une molécule chargée et d'augmenter la solubilité en solvant polaire. Ainsi le produit a été mis en réaction à chaud dans divers solvants (CHCl<sub>3</sub>, DMSO, MeOH, EtOH), en présence d'un large excès de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mais aucune solubilisation n'a été observée.

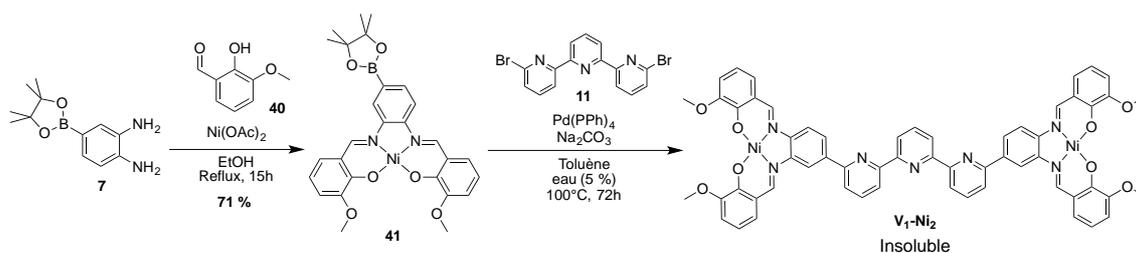


Schéma 19 : Première voie de synthèse d'une pince valphen : **V<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>**

Il est alors apparu judicieux de fonctionnaliser les valphen par des groupements solubilisant polaires tels que des chaînes glycoliques (puisque la pince a vocation à être étudiée dans des solvants polaires du fait de la charge des lanthanides). La synthèse de la nouvelle molécule cible **V<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>** a ainsi été planifiée en 5 étapes (Schéma 20).

Le triéthylèneglycol monométhyléther **42** a été engagé dans une réaction de tosylation pour former le composé **43** avec un rendement de 73 %.<sup>[269]</sup> Cette chaîne glycolique tosylée a été mise en réaction avec le dihydroxybenzaldéhyde **44** déprotoné par NaH de sorte à former **45** par une réaction de substitution nucléophile déjà décrite pour la synthèse d'un analogue dans la littérature.<sup>[270]</sup> Toutefois le

rendement de cette étape est médiocre du fait d'une réaction secondaire d'addition du DMSO. Cette réaction parasite conduisant à la formation du sous produit **46** a été permise par l'ajout d'un excès de NaH déprotonant le DMSO en  $\alpha$  et permettant son addition nucléophile sur la fonction aldéhyde.<sup>[271]</sup> Le dérivé de vanilline **45** a permis la synthèse du complexe Ni-valphen fonctionnalisé par un ester boronique **47** via la formation du ligand et la coordination du nickel en un pot. Néanmoins le rendement du produit isolé est très modeste du fait de la très grande polarité du produit obtenu qui limite la récupération du produit en fin de colonne chromatographique, et qui empêche d'autres modes de purification tels que la recristallisation. La réaction finale de couplage de Suzuki entre la terpyridine et le Ni-valphen a néanmoins pu être tentée, mais aucun produit n'a pu être isolé du fait des problèmes de trop forte polarité bloquant le produit sur la colonne de silice.

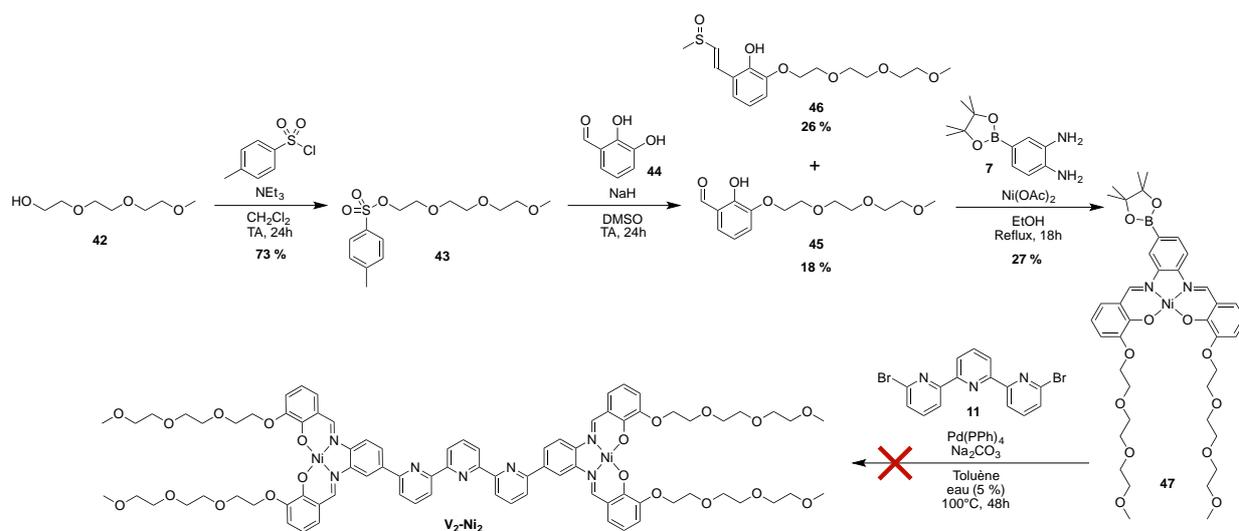


Schéma 20 : Voie de synthèse de la pince valphen  $V_2-Ni_2$  fonctionnalisée par des chaînes glycoliques

Cette synthèse peu fructueuse a eu le mérite de mettre en avant 3 points importants : premièrement, le couplage de Suzuki n'est pas l'approche qui permet l'accès à la pince le plus aisément du fait de la trop grande solubilité des esters boroniques qui ne favorise pas la précipitation lors de la synthèse du complexe qui est déjà fonctionnalisé par des groupements solubilisant indispensables à la pince finale. Deuxièmement, ces synthèses ont permis de montrer que les valphen, y compris sans chaîne glycolique, sont bien plus polaires que les salphen ; troisièmement, ils sont (sans substituants) tout aussi peu solubles que les salphen natifs.

## 2) SYNTHÈSE DE PINCES VALPHEN

La synthèse suivante a été pour partie réalisée au cours des stages de licence de Lorien Benda, et Morgane Lessault ; ainsi qu'au cours du stage volontaire de Victoria Kuchirka.

A la lumière de ces observations nous envisageons un nouveau design de pince  $V_3-Ni_2$  et  $V_3-Cu_2$  comportant un espaceur alcyne entre la terpy et le salphen, deux groupements tBu solubilisant apolaire sur chaque valphen, et trois tBu sur la terpyridine pour gagner en solubilité, qui pour les salphen était déjà faible malgré quatre tBu par salphen. En outre les tertiobutyles présentent l'avantage de faciliter la cristallisation des produits contrairement aux chaînes glycoliques, cristallisation dont nous sommes tributaire pour l'étude des propriétés de molécule-aimant. La stratégie « chimie sur le complexe » reste la plus judicieuse, ce qui entraîne une voie de synthèse convergente, avec formation séparée des

fragments Ni-valphen alcyne **49a** et **49b** et dibromoterpyridine **48** comme le montre la rétrosynthèse (Schéma 21). La terpyridine tertibutylée n'étant plus commerciale, il nous faut réaliser sa synthèse de même que celle du complexe Ni-valphen, alcyne précurseur du couplage de Sonogashira final.

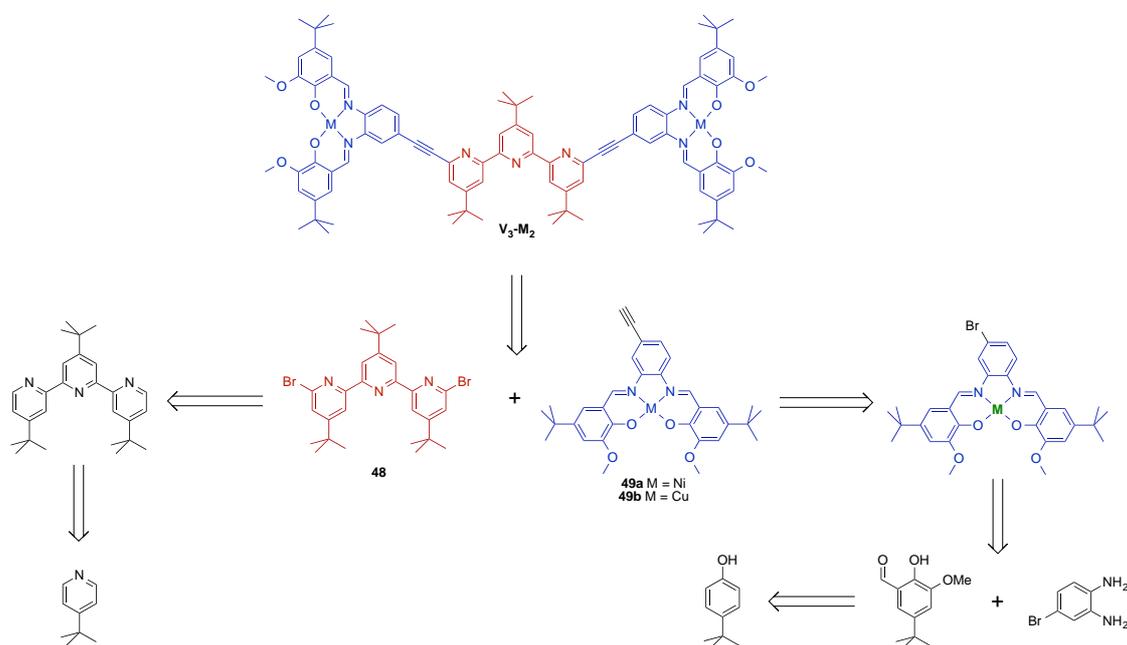


Schéma 21 : Rétrosynthèse des pincés  $V_3-Ni_2$  et  $V_3-Cu_2$

La dibromoterpyridine tertibutylée **48** a été synthétisée en quatre étapes à partir de la pyridine **50** (Schéma 22). Ainsi, la 4,4',4''-triterbutylterpyridine **51** a été obtenue par homocouplage de la 4-tBu-pyridine à 220°C sur Pd/C, de façon relativement analogue à la littérature.<sup>[272]</sup> Ces conditions drastiques ont permis d'isoler 21 % de produit pur après sublimation. Cette terpyridine a ensuite été engagée dans une oxydation par le m-CPBA, qui a permis la formation des N-oxydes sur les deux pyridines latérales de la terpyridine. Ainsi en suivant un protocole classique le produit **52** a été isolé avec 74 %.<sup>[273]</sup> La chloration en ortho de la 4-tBupyridine N-Oxyde ayant été décrite dans le  $POCl_3$  à reflux, ce protocole a été appliqué à la double chloration de la terpy **52**, et a permis de former la dichloroterpyridine **53** avec 56 % de rendement.<sup>[274]</sup> Les liaisons carbone-chlore étant beaucoup moins réactives vis à vis de l'addition oxydante (car moins polarisables) que leurs analogues bromé ou iodé, il est préférable, en vue du couplage de Sonogashira final entre terpyridine et valen, d'exalter la réactivité de la terpyridine en substituant les chlores du composé **53** par des bromes. Ainsi la  $S_NAr$  des chlorures par des bromures a été réalisée dans un mélange HBr / AcOH à reflux pour fournir 62 % de 6,6''-dibromo-4,4',4''-triterbutylterpyridine **48**. Cette synthèse de terpyridine étant réalisée, la synthèse des valphen a été engagée.

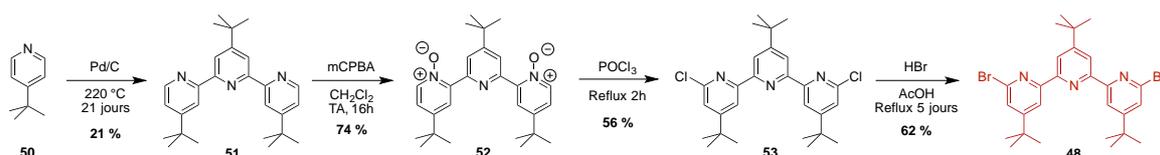


Schéma 22 : Synthèse du fragment 6,6''-dibromo-4,4',4''-triterbutylterpyridine **48**

Le Ni-valphen **49a** a été synthétisé dans un premier temps pour optimiser la voie de synthèse, et l'appliquer ensuite au Cu-valphen **49b**. Ainsi la voie de synthèse identique pour les deux complexes

est décrite par la suite de façon concomitante (Schéma 23). Le dérivé de vanilline **57** a pu être synthétisé en trois étapes à partir du *ter*butylphénol **54** via un protocole décrit dans la littérature.<sup>[275]</sup> Ainsi la bromation par Br<sub>2</sub> du phénol **54** a permis d'isoler le produit **55** avec 93 % de rendement.<sup>[276]</sup> Ce dérivé bromé a ensuite été engagé dans une réaction catalysée par le cuivre de substitution du brome par un groupement méthoxy.<sup>[277]</sup> Enfin une réaction de formylation de Duff a permis la formation de l'aldéhyde **57** avec un rendement correct de 65 %.<sup>[275]</sup> Le Ni-valphen bromé a par la suite été obtenu par condensation d'imine assistée par effet template du métal ; la coordination se déroule alors au cours de la même réaction. Ainsi la réaction de la diamine **1** et de l'aldéhyde **57** en présence de Ni<sup>II</sup> ou de Cu<sup>II</sup> a permis d'isoler les complexes de nickel **58a** et de cuivre **58b** avec 62 % et 77 % de rendement respectivement. Ces complexes ont ensuite été engagés dans des réactions de Sonogashira de sorte à introduire la fonction alcyne. Après purification par colonne chromatographique, les complexes de Ni **59a** et de Cu **59b** ont été isolés avec de bons rendements de 81 % et 85 % respectivement. Enfin la déprotection en conditions douces de ces derniers complexes en alcyne vrai a été obtenue de façon quantitative.

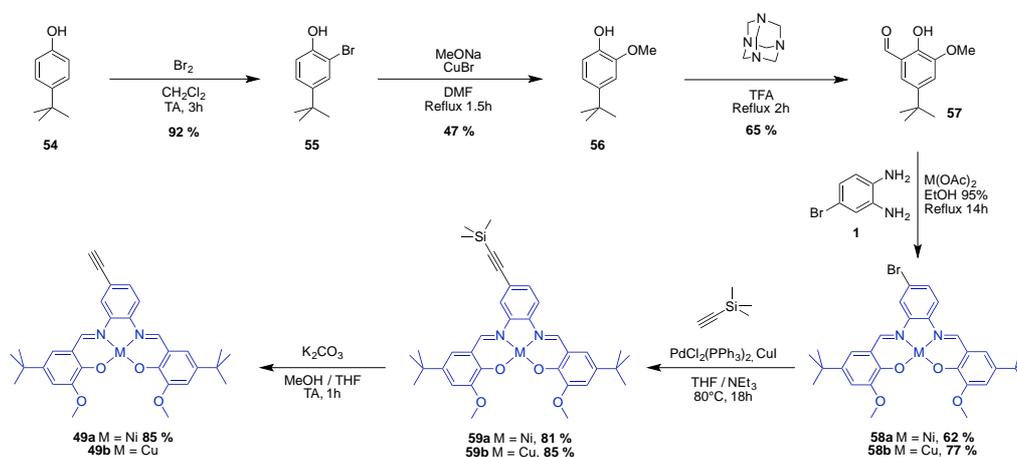


Schéma 23 : Synthèse des fragments Ni-valen et Cu-valen alcynes

Les deux précurseurs de couplage final terpyridine **48** et M-valphen **49a** et **49b** ayant été synthétisés, il ne reste qu'une étape avant l'obtention de la pince moléculaire. La réaction de couplage final n'a, à ce jour, été testée que pour la pince nickel **V<sub>3</sub>-Ni<sub>2</sub>**.

Les substrats **48** et **49a** ont donc été engagés dans une réaction de Sonogashira dans les conditions connues et bien établies précédemment utilisées (Schéma 24). Après 1 heures de chauffage de la réaction à 70°C, et après traitement au tren pour retirer toutes traces de catalyseurs, les premiers essais d'élution sur silice ou alumines ont été réalisés. Ces essais ont révélé une extrême polarité du produit qui ne migre sur aucune phase stationnaire classique. Par conséquent une double recristallisation dans EtOH et EtOH / CHCl<sub>3</sub>, a permis d'isoler la pince **V<sub>3</sub>-Ni<sub>2</sub>** avec 11 % de rendement. Ces doubles recristallisations qui sont à l'origine d'une chute de rendement, furent nécessaires à la séparation de la pince moléculaire et du produit Glaser issu de l'homocouplage de l'alcyne **49a** qui s'est avéré difficile. Cette pince a été caractérisée par RMN dans le DMSO-d<sub>6</sub> à 330 K puisque sa solubilité dans DMSO n'est pas suffisante à température ambiante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Le rendement de cette synthèse peut très certainement être amélioré puisque désormais les conditions de purification optimales sont connues.

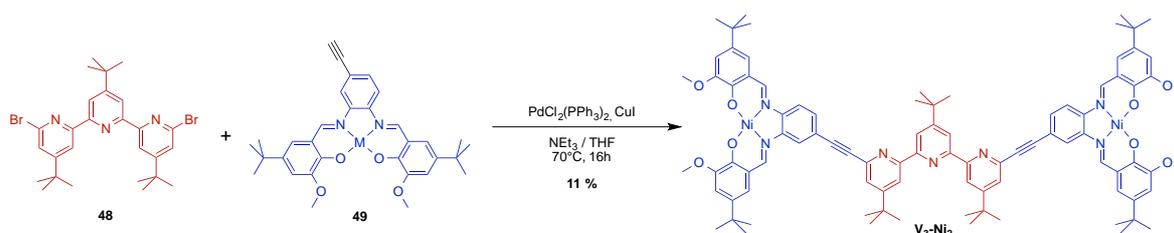


Schéma 24 : Dernière étape de couplage de Sonogashira entre fragments terpyridine et Ni-valphen

Ainsi cette synthèse a permis d'obtenir la pince  $\text{V}_3\text{-Ni}_2$  diamagnétique. Il ne reste qu'une étape pour former la pince  $\text{V}_3\text{-Cu}_2$  permettant d'accéder après coordination à un Tb à la commutation de la propriété de molécule aimant.

### 3) PERSPECTIVE VERS UNE MOLECULE-AIMANT COMMUTABLE

Suite à la coordination de terbium aux unités valphen de la pince  $\text{V}_3\text{-Cu}_2$  l'étude de l'impact de la commutation mécanique sur la propriété de molécule-aimant pourra commencer.

La forme ouverte devrait présenter la propriété de molécule-aimant dans la mesure où les unités CuTb éloignés n'entrent a priori pas en interaction l'une avec l'autre. Suite à la fermeture une interaction à travers l'espace pourrait s'établir, permettant potentiellement une modification de la propriété de molécule-aimant. D'autre part l'interaction électrostatique répulsive entre Tb pourrait éventuellement conduire à la décoordination d'un des deux lanthanides, avec la formation potentielle d'un système fermé contenant un Tb pontant entre les deux Cu-Valphen. L'ensemble de ces nouvelles structures fermées potentiellement accessibles pourrait permettre de modifier, d'exalter, voire d'éteindre la propriété de molécule-aimant, si l'anisotropie magnétique du système est modifiée, ou le spin total via diminution de l'intensité des interactions d'échange Cu-Tb.

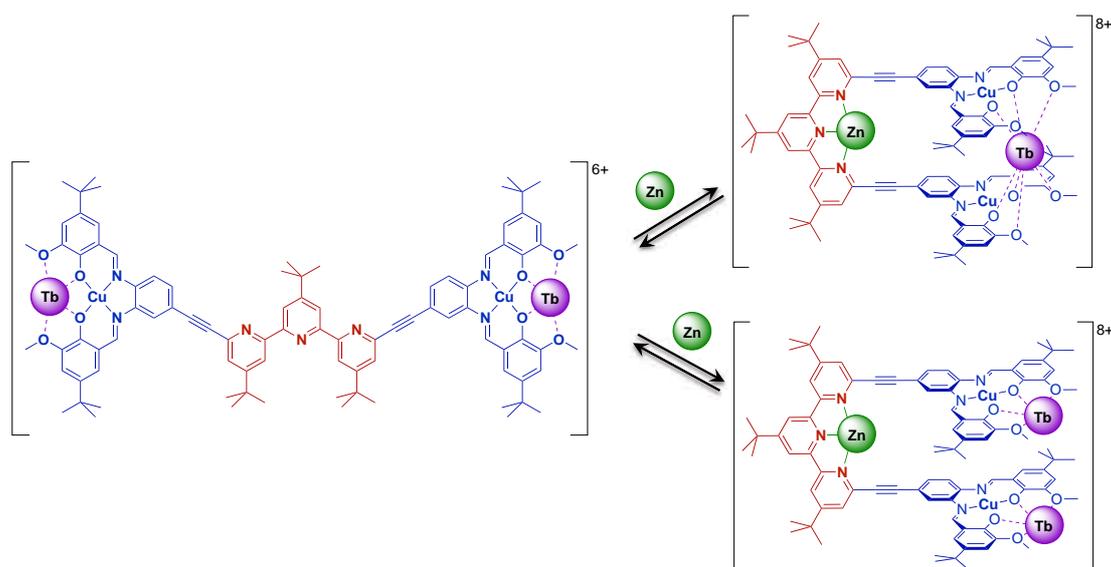


Schéma 25 : Commutation de la pince « molécule aimant »  $\text{V}_3\text{-Cu}_2\text{Tb}_2$

## IV CONCLUSION

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre qu'il était possible de réaliser une commutation d'état de spin, induite par mouvement mécanique, en passant de deux spins isolés à un spin total nul via interaction d'échange à travers l'espace dans le cas de la pince Cu (Figure 159). En outre la spectroscopie RPE permet d'avoir accès à des paramètres structuraux tels que la distance entre porteurs de spin.

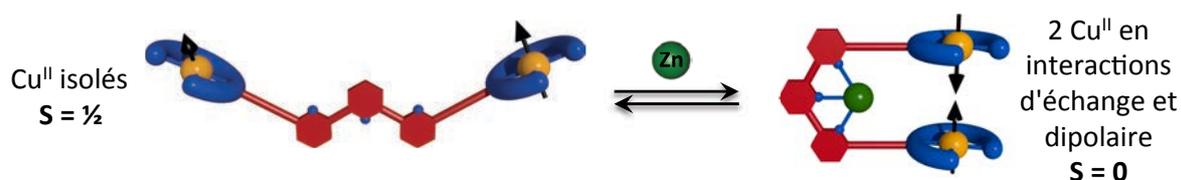


Figure 159 : Commutation d'état de spin mécano-induit

D'autre part, il semble possible d'augmenter le couplage entre spins par interaction à travers un ligand pontant induit par mouvement mécanique et reconnaissance de cyanure. Enfin un pas a été réalisé dans le sens de la commutation de propriété de molécule-aimant par mouvement mécanique. Si aucune étude magnétique n'a encore été réalisée, l'accessibilité des molécules a été démontrée.



**Chapitre IV :**  
**Pinces Moléculaires Redox**

---



# CHAPITRE IV : PINCES MOLECULAIRES REDOX

La commutation de propriétés redox de complexes ou plus généralement de molécules est un domaine dans lequel les pinces moléculaires peuvent être mises à profit. En effet une modification de distance entre deux unités fonctionnelles électroactives pourrait impliquer un changement du potentiel de demi-vague.

## INTRODUCTION

### 1) SYSTEMES A VALENCE MIXTE

La différenciation du potentiel redox de deux unités identiques a notablement été observée au sein de systèmes à valence mixte,<sup>[278]</sup> où la communication électronique à travers un système conjugué permet la délocalisation de la densité électronique entre les deux centres électroactifs par un transfert d'électron intramoléculaire représenté par un double puits selon la théorie de Marcus.<sup>[279]</sup> La formation d'un système fortement couplé est ainsi à l'origine de l'éclatement des deux potentiels redox.<sup>[280]</sup> Dans la suite nous prendrons comme exemple des systèmes à valence mixte générés par oxydation.

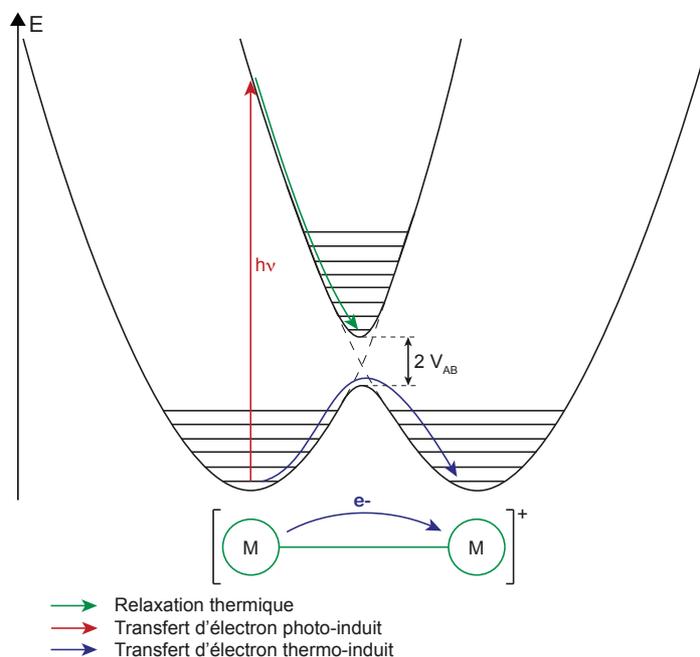


Figure 160 : Double puits d'un système valence mixte dimérique Classe II

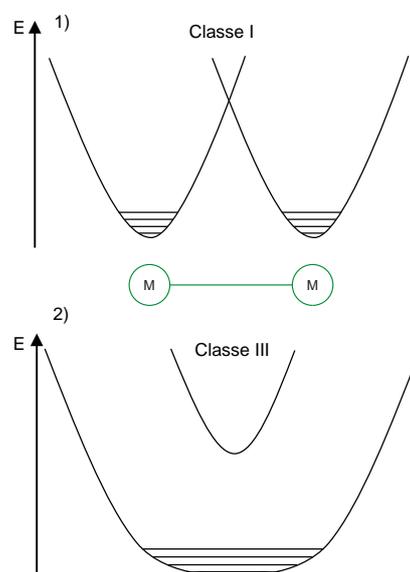


Figure 161 : Profil énergétique fondamental et excité d'un système valence mixte dimérique : 1) Classe I ; 2) Classe III

Le système à valence mixte est généré suite à la monooxydation du système dimétallique, ainsi l'électron célibataire restant, peut être transféré photochimiquement ou thermiquement sur l'autre

centre électro actif couplé (Figure 160). Ce transfert de charge se fait plus ou moins facilement selon la classe du système. Il existe en effet, selon la classification de Robin-Day,<sup>[281]</sup> trois classes de systèmes à valence mixte : la classe I qui correspond à l'absence de communication entre les puits de potentiel des centres électroactifs ; la classe II où l'ouverture du gap entre les 2 puits de potentiel permet un transfert d'électron thermique ou photo-induit ; et la classe III où le couplage est suffisamment important pour que la barrière d'énergie entre les deux puits disparaisse, impliquant une délocalisation totale de l'électron sur les deux centres électroactifs (Figure 161).<sup>[282]</sup>

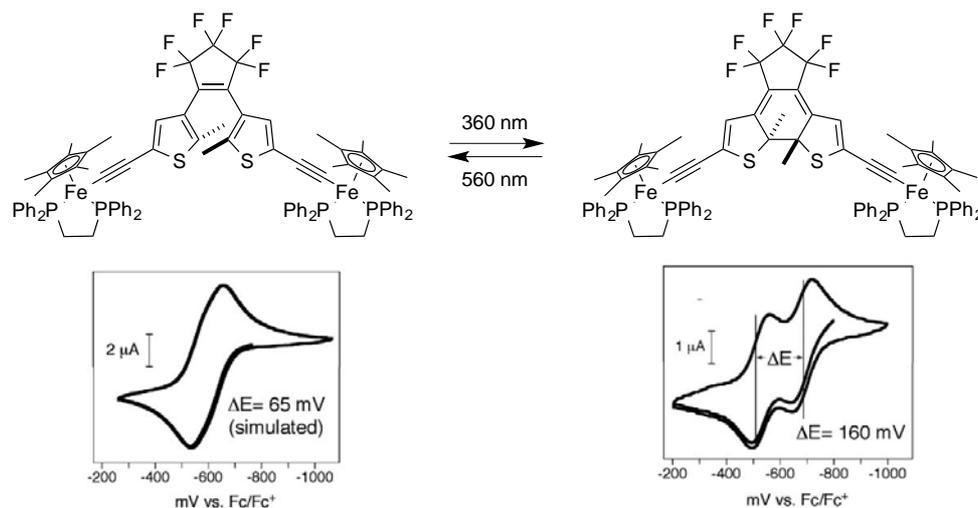
Dans les cas d'un système classe II ou III, l'apparition d'un nouvel état excité dû à la formation du système à valence mixte, est à l'origine de l'apparition d'une bande d'absorption large et à faible énergie. Cette bande située dans le proche infra-rouge, est nommée bande intervalence car elle correspond au passage du système à l'état excité induisant le transfert d'électron entre les deux centres électroactifs. Ainsi lors de l'oxydation du dimère à un potentiel supérieur à la seconde vague, une expérience de spectroélectrochimie permet d'observer l'apparition de la bande intervalence jusqu'à un électron échangé, puis cette bande disparaît lors de l'oxydation totale qui entraîne la disparition du système à valence mixte. Ainsi ce comportement est caractéristique de ce type de systèmes à valence mixte.

Il est donc possible d'obtenir un éclatement des potentiels d'oxydation par formation d'un système à valence mixte ayant un couplage fort, toutefois ce type d'éclatement est observable aussi par effet purement électrostatique. En effet, le groupe de D. Astruc a notamment montré un éclatement des potentiels indépendamment de la formation d'un système à valence mixte.<sup>[283]</sup> Cet éclatement est alors dû à la répulsion électrostatique entre centres électroactifs.

## 2) COMMUTATION DE LA COMMUNICATION ELECTRONIQUE

La commutation de la communication électronique entre centres électroactifs a donné lieu au développement de nombreux systèmes à valence mixte photocommutables obtenus en reliant deux unités électroactives par un système bistable dont l'étendue du système  $\pi$  peut être commuté.<sup>[284]</sup> Parmi les commutateurs utilisés, les diaryléthènes précédemment introduits prennent une part considérable. Initialement ces systèmes furent développés dans l'optique de réaliser des interrupteurs moléculaires, la propriété de valence mixte était mise à profit pour prouver la commutation électronique. Un des exemples pionniers fut reporté par l'équipe de J-P Launay qui a fonctionnalisé un diaryléthène ou un norbornadiène par deux complexes de ruthénium de sorte à photo-commuter la communication électronique entre les deux métaux.<sup>[285]</sup>

Ces systèmes ont également été utilisés pour moduler les propriétés redox, et notamment induire l'éclatement des potentiels d'oxydation. Ainsi le groupe de M. Akita a fonctionnalisé un diaryléthène par deux complexes de fer(II) (Figure 162).<sup>[286]</sup> Dans sa forme ouverte le système ne présente qu'une vague d'oxydation, toutefois suite à la fermeture du système par irradiation (360 nm), deux vagues d'oxydation successives sont observées du fait de la délocalisation du système  $\pi$  d'un complexe à l'autre. L'observation d'une bande intervalence a confirmé que cet éclatement de potentiels était bien dû à la formation d'un système valence mixte.


 Figure 162 : Commutation d'éclatement de potentiels d'oxydation par un diaryléthène<sup>[286]</sup>

Les pinces moléculaires ont à notre connaissance très peu été mises à contribution pour la commutation de propriétés redox, et plus précisément pour l'éclatement de potentiels de demi-vague. Néanmoins l'équipe de V. A. Azov a réalisé une pince moléculaire dont les unités fonctionnelles sont des TTF, qui montre une oxydation séquentielle des deux unités avec un éclatement des potentiels.<sup>[219b]</sup> Au sein de cette pince moléculaire la proximité spatiale des deux TTF est décrite comme l'origine de l'éclatement, ce qui montre l'intérêt d'utiliser l'architecture pince pour modifier les potentiels redox via un mouvement mécanique. Ainsi le mouvement de fermeture d'une pince moléculaire dont les bras seraient des unités électro-actives, pourrait permettre d'induire réversiblement une interaction entre ces unités. Cette interaction à travers l'espace ou à travers le ligand, pourrait être à l'origine de la formation d'un système à valence mixte, ou du moins induire un éclatement de potentiel par effet électrostatique.

### 3) COMPLEXES REDOX NON-INNOCENT NI-SALEN

Se pose désormais la question de quelles unités électroactives utiliser. En accord avec le design choisi pour les unités fonctionnelles, les Ni-salphen paraissent prometteurs par leurs diverses propriétés redox ou électroniques décrites dans la littérature. En effet les ligands salen étant non innocents, les complexes Ni-salen sont susceptibles d'être oxydés de manière réversible une première fois en radical cation localisé sur le phénoxide, puis une seconde fois à des potentiels relativement bas ( $\sim 1,0 - 1,6 \text{ V / ECS}$ ) (Schéma 26). De plus les complexes mono-oxydés de Ni-salen sont décrits comme relativement stables sur l'échelle de quelques jours.<sup>[287]</sup>

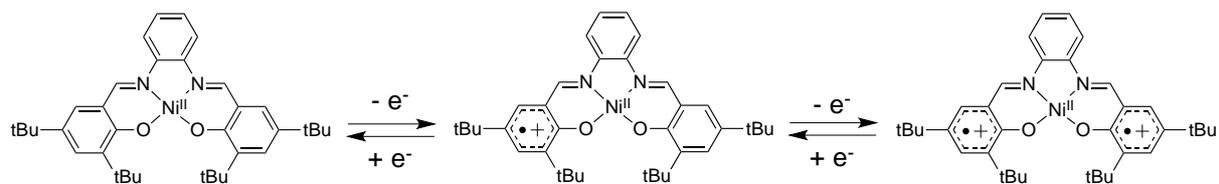


Schéma 26 : Oxydation d'un complexe de Ni-salphen

L'oxydation est ici successive car le complexe mono-oxydé est un système à valence mixte, il a d'ailleurs été montré que les Ni-salen, ne portant pas de groupement très électrodonneur, sont des

systèmes à valence mixte de classe III avec une délocalisation de l'électron célibataire et de la charge sur l'ensemble du système  $\pi$ .<sup>[288]</sup> De plus les calculs DFT ont montré que l'orbitale SOMO contenant le radical, est très majoritairement localisée sur le ligand, en particulier sur le phénoxyde, le carbone auquel il est lié et le carbone en para (Schéma 27). Toutefois il est à noter une légère contribution de l'orbitale  $d_{yz}$  du métal à cette orbitale SOMO.<sup>[287b, 287c, 289]</sup>

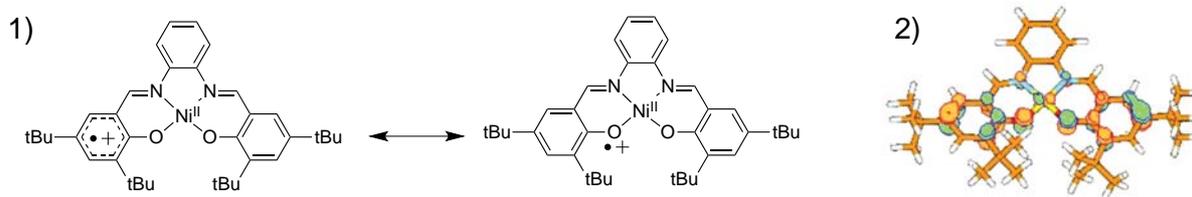


Schéma 27 : 1) Densité de spin localisée sur les phénoxyde et les carbones adjacents ; 2) Orbitale SOMO calculée par DFT

Ces complexes Ni-salen mono-oxydés à valence mixte sont particulièrement intéressants puisqu'un tautomérie de valence thermo-induit a pu être observé avec un transfert de charge du ligand vers le métal (ou un transfert d'électron du métal vers le ligand), en abaissant la température (Schéma 28).<sup>[290]</sup> Le mécanisme de tautomérie de valence est sensiblement identique à celui de la transition de spin précédemment introduite, puisqu'il s'agit du passage d'un électron d'une orbitale localisée sur le métal vers une orbitale localisée sur le ligand, là où la transition de spin correspondait à un transfert métal-métal. Cet effet est d'origine entropique, principalement dû à une plus grande densité d'états vibrationnels dans le radical centré sur le ligand.

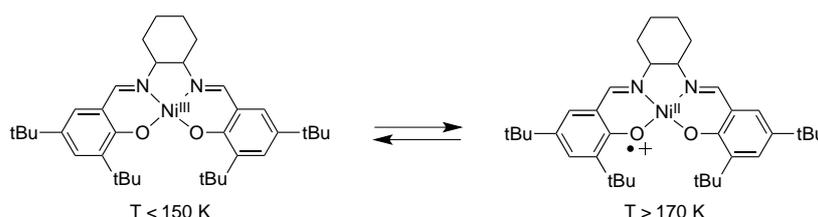


Schéma 28 : Tautomérie de valence thermo-induit<sup>[290a]</sup>

Une dernière caractéristique des systèmes Ni-salen mono-oxydés est l'influence de l'ajout d'un ligand de type pyridine susceptible de se coordonner en positions apicales. A température ambiante et en absence de ligand monodente ou de molécules coordinantes, la densité de spin reste délocalisée en partie sur le métal et le ligand. Toutefois la coordination de la pyridine entraîne la localisation de la densité de spin dans l'orbitale  $d_{z^2}$  du métal, qui passe formellement au degrés d'oxydation III et qui devient porteur d'un spin  $\frac{1}{2}$  (Schéma 29).<sup>[287a, 287c, 289c, 291]</sup> En effet dans la géométrie octaédrique l'orbitale  $d_{z^2}$  est suffisamment déstabilisée pour qu'un électron de cette orbitale soit transféré au ligand.

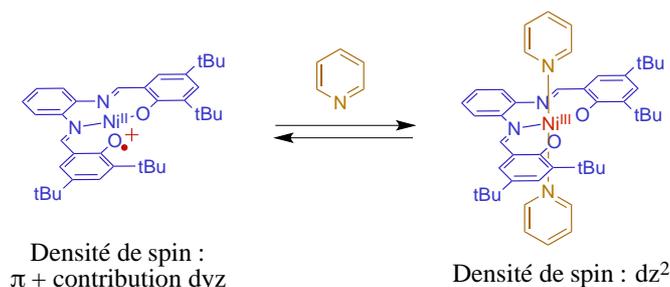


Schéma 29 : Coordination apicale de la pyridine sur le Ni et transfert de densité de spin

L'incorporation de complexes Ni-salen au sein d'une architecture pince moléculaire semble particulièrement intéressante à la vue de leurs propriétés redox et de la possibilité de coordiner des ligands en positions apicales du nickel.

## I SYNTHÈSES DES PINCES NICKEL-SALPHEN

Au cours de cette étude, deux pinces à base de nickel ont été synthétisées selon la stratégie « chimie sur le complexe » précédemment décrite. Cette stratégie se base sur l'étape finale clef de couplage  $sp^2$ - $sp^2$  palladocatalysée. Les couplages de Suzuki et Sonogashira ont été choisis pour réaliser ces étapes clés, menant respectivement à la synthèse d'une pince sans espaceur entre terpy et salphen **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>**, et d'une pince avec un espaceur alcyne **P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>** (Figure 163).

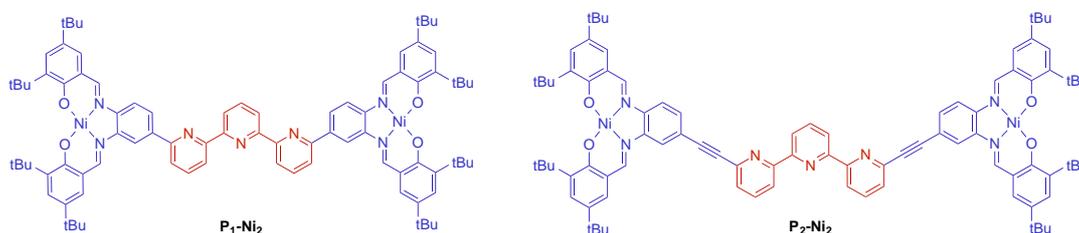
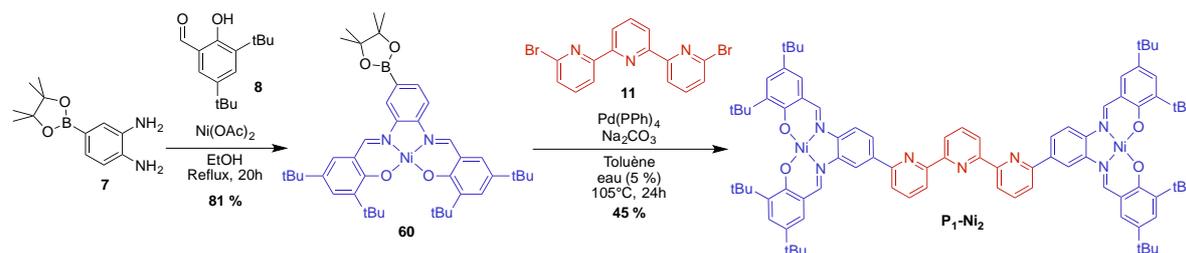


Figure 163 : Pinces Nickel cibles

### 1) SYNTHÈSE PAR VOIE SUZUKI

Ainsi la pince issue de la stratégie Suzuki **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>**, a été synthétisée en deux étapes à partir du diaminobenzène fonctionnalisé par un ester boronique **7** dont la synthèse a été présentée précédemment (Schéma 30). La diamine **7** est ainsi engagée dans une réaction « one pot » de formation du complexe Ni-salphen.<sup>[292]</sup> L'acétate de nickel, est suffisamment labile pour permettre à l'ion  $Ni^{2+}$  de jouer le rôle de template dans la réaction, à l'instar de la formation du complexe de cuivre précédemment présenté. La formation du ligand et la coordination du métal en une même réaction est important, car la coordination permet de déplacer les équilibres de formation d'imines, qui ne seraient pas déplacés par la précipitation habituelle des ligands salphen du fait de sa trop grande solubilité dans l'éthanol comme observé au chapitre II. Le Ni-salphen fonctionnalisé **60** a ainsi pu être isolé avec un rendement de 81 % après purification sur gel de silice. Le Ni-salphen fonctionnalisé **60** a par la suite été engagé dans un double couplage de Suzuki sur la dibromoterpyridine **11**, selon des conditions classiques décrites dans la littérature.<sup>[293]</sup> Après purification par chromatographie sur colonne de silice,

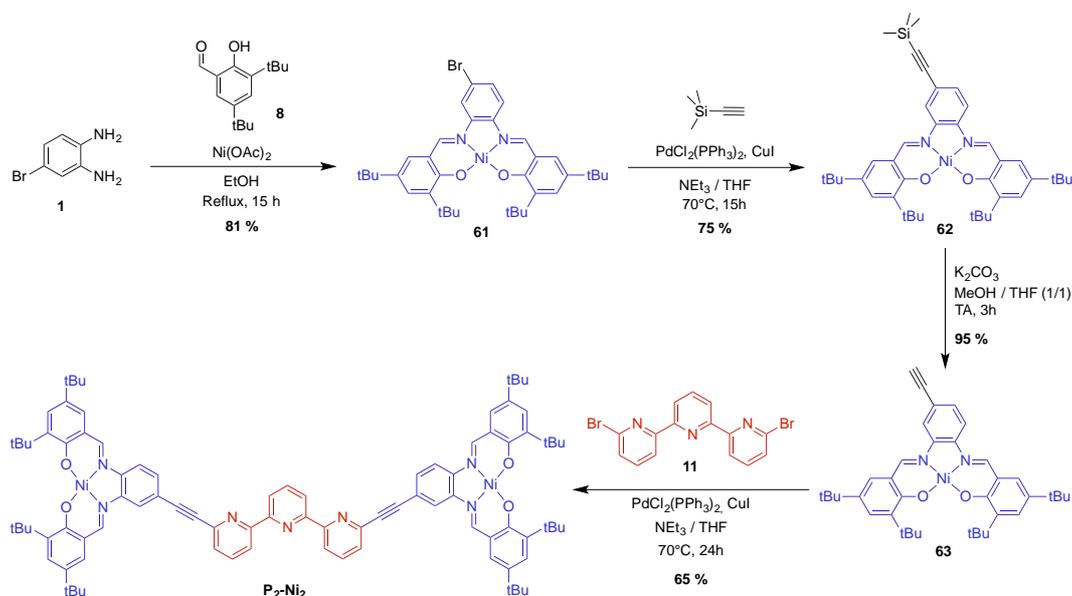
et sur plaque préparative, la pince **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>** a été isolée pure avec un rendement de 45 %, et caractérisée par RMN 2D, et spectrométrie de masse.

Schéma 30 : Synthèse de la pince **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>**

## 2) SYNTHÈSE PAR VOIE SONOGASHIRA

La pince **P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>**, a quant à elle été synthétisée selon une voie identique à la pince à base de cuivre précédemment présentée **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** (Schéma 31).

Ainsi le Ni-salphen fonctionnalisé par un brome a été synthétisé en « one pot » en présence d'acétate de nickel jouant le rôle de template, ce qui a permis d'isoler le salphen **61** avec 81 % de rendement. Ce complexe a par la suite été mis en réaction avec du TMSA dans les conditions de Sonogashira désormais bien connues, de sorte à le fonctionnaliser par un alcyne, ce qui a permis, après purification, l'obtention du complexe **62** pur avec 75 % de rendement. Ce même complexe a été déprotégé en conditions douces pour donner l'alcyne vrai **63**, précurseur de la pince ciblée. Finalement un double couplage de Sonogashira entre le complexe **63** et la dibromoterpyridine **11** a permis, après purification sur colonne de silice, d'isoler la pince ouverte **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** avec 65 % de rendement. La structure de la pince a été confirmée par une étude RMN 2D et par spectrométrie de masse.

Schéma 31 : Synthèse de la pince **P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>**

Au cours de l'optimisation de cette dernière étape de couplage de Sonogashira, la réaction avait été conduite avec un léger excès d'alcyne **63**, ce qui n'a pas permis l'achèvement de la réaction. Ainsi il

nous a été possible d'isoler une demi-pince **P<sub>2</sub>-Ni** où la terpyridine n'est fonctionnalisée que par un complexe de Ni-salphen (Figure 164).

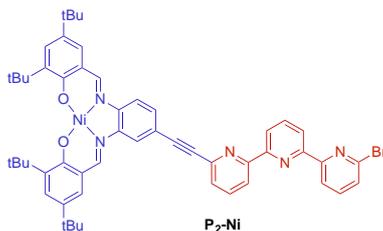


Figure 164 : Structure de la demi-pince **P<sub>2</sub>-Ni**

L'évaporation lente d'une solution de demi-pince **P<sub>2</sub>-Ni** dans le chloroforme a permis l'obtention de monocristaux de qualité suffisante pour une détermination de structure cristallographique par diffraction des rayons X (Figure 165). Ainsi ce complexe cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $P_{ca}2_1$ , au sein d'une maille élémentaire de volume  $5121,35 \text{ \AA}^3$  ( $a = 41,7130 \text{ \AA}$  ;  $b = 7,0905 \text{ \AA}$  ;  $c = 17,3156 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). La planéité globale de la molécule révèle la conjugaison du système  $\pi$  de la terpyridine jusqu'au Ni-salphen. De façon peu surprenante, la terpyridine est en conformation trans qui permet d'éviter la répulsion déstabilisante entre électrons des doublets des azotes. D'autre part on observe dans le cristal une forte interaction  $\pi$  intermoléculaire entre Ni-salphen et terpyridine, montrée par une distance inter-planaire d'environ  $3,38 \text{ \AA}$ . Le Ni ( $d^8$ ) est comme attendu en géométrie plan carré sans ligand en position apicale puisque sa configuration électronique stabilise cette géométrie. En outre les courtes distances Ni-O ( $1,853 \text{ \AA}$ ) et Ni-N ( $1,857 \text{ \AA}$ ) révèlent le fort recouvrement équatorial qui est à l'origine d'une grande déstabilisation de l'orbitale vacante  $dx^2-y^2$ , et surtout de la stabilisation de l'orbitale liante  $b_{1g}$ , ce qui favorise considérablement la géométrie plan carré.<sup>[294]</sup> On remarque d'ailleurs que ces liaisons métal-ligand sont plus courtes que pour les complexes de cuivre précédemment décrits (Cu-O / Cu-N :  $1,90 \text{ \AA}$  /  $1,94 \text{ \AA}$ ), ce qui indique que l'orbitale antiliante  $dx^2-y^2$  peuplée par un électron dans le Cu-salphen est bien vacante au sein du Ni-salphen qui est donc diamagnétique. Ceci a pu être confirmé par les spectres RMN caractéristiques d'un système diamagnétique.

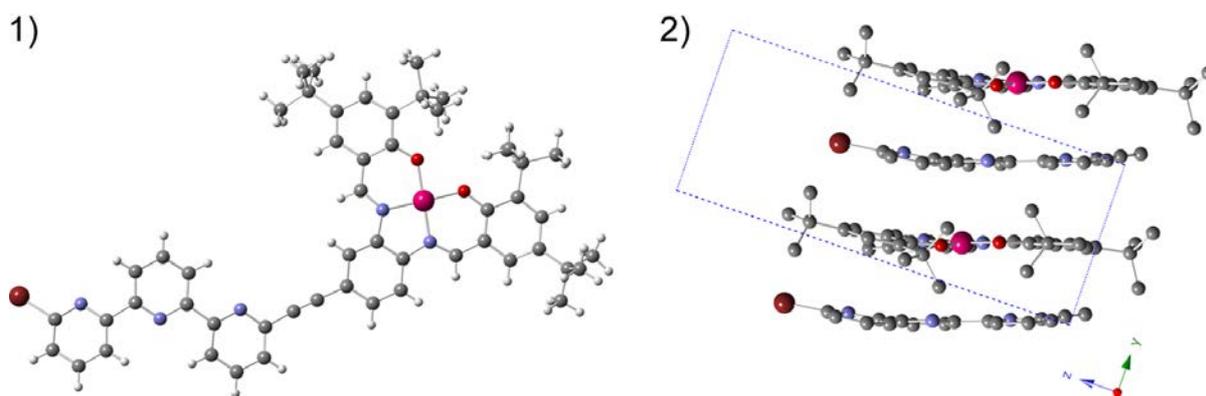


Figure 165 : 1) Structure cristallographique de la demi-pince **P<sub>2</sub>-Ni** ; 2)  $\pi$ -stacking dans le cristal

Une fois ces pinces synthétisées, les études de commutation mécanique via coordination de métal, ont pu être engagées.

## II ETUDE DE COMMUTATION

Les complexes de Ni-salphen plan carré étant diamagnétiques, l'étude de la commutation mécanique a pu être principalement menée grâce à la spectroscopie RMN.

### 1) FERMETURE DE LA PINCE SUZUKI $P_1-Ni_2$

Un dosage de la pince  $P_1-Ni_2$  par le triflate de zinc dans un mélange  $CHCl_3 / H_3CCN$  (8/2) a été suivi par RMN  $^1H$  (Figure 166).

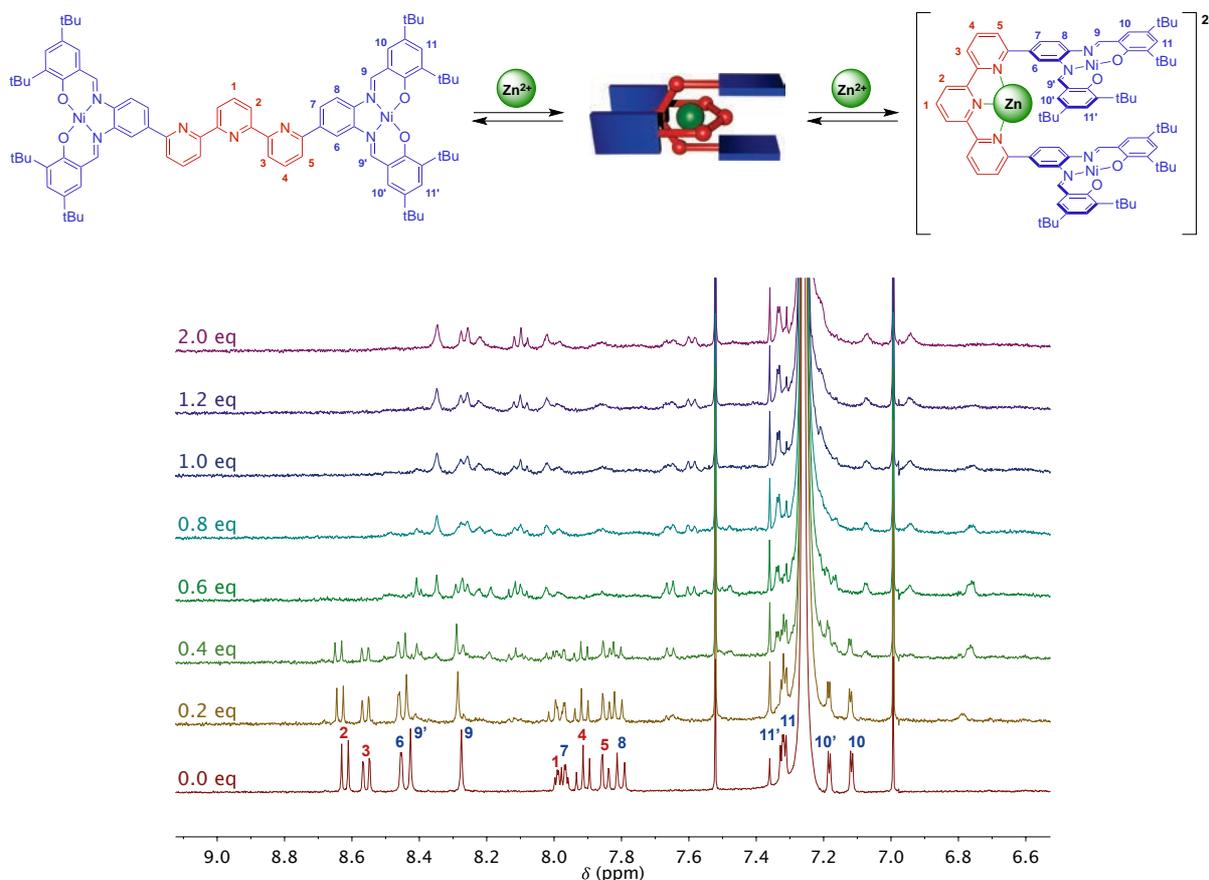


Figure 166 : Dosage RMN  $^1H$  (400 MHz) de la pince  $P_1-Ni_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M) par  $Zn(SO_3CF_3)_2$  dans  $CDCl_3 / D_3CCN$  (8/2) à 300 K

On observe la disparition progressive des signaux de la pince ouverte jusqu'à 0,6 équivalent de zinc, et l'apparition de nouveaux signaux assez larges jusqu'à 2 équivalents où le système ne semble plus évoluer. Toutefois on observe l'apparition d'un signal à 6,76 ppm dont l'intensité augmente jusqu'à 0,6 éq et qui disparaît progressivement jusqu'à 1,2 éq de zinc. Cela semble indiquer que contrairement à toutes les pincés étudiées jusqu'à présent, une espèce intermédiaire est formée, pouvant correspondre au complexe bis-terpyridine de stœchiométrie 1:2  $[Zn(P_1-Ni_2)_2]^{2+}$ . Les signaux de la pince fermée à 1,2 éq sont assez larges et ne sont pas mieux résolus suite à l'ajout d'un excès de zinc, cela pourrait être dû à l'équilibre conformationnel au sein de la pince fermée (inhérent à la dissymétrie des salphen), dont la vitesse d'échange pourrait être abaissée par rapport aux systèmes comportant un

espaceur alcyne qui augmente leur flexibilité. Toutefois une étude en température devrait être menée pour vérifier si une décoalescence est observée à basse température, ou un affinement à haute température.

Le même dosage a été réalisé dans  $\text{CHCl}_3$  pur (Figure 167). Cette fois-ci la disparition des signaux de la pince ouverte est plus progressive et se termine autour 1,1 équivalents de zinc. A 1,2 équivalents on observe très majoritairement les signaux qui peuvent être attribués à la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$  de stœchiométrie 1:1 et dont l'attribution a été possible par RMN 2D. Le déplacement des signaux de chaque proton est assez similaire à ce qui avait été observé pour les pinces à base de platine avec un déblindage attendu des protons 1 et 4 en para des azotes de terpyridine coordonnée, et un blindage de la plupart des signaux des salphen probablement dû au positionnement de ces protons dans les cônes d'anisotropie des aromatiques des Ni-salphen. Les signaux de la pince fermée sont bien mieux résolus que dans le mélange  $\text{CHCl}_3 / \text{H}_3\text{CCN}$  (8/2), indiquant un effet de la polarité du solvant sur la cinétique de l'équilibre d'isomérisation de conformations. D'autre part on observe l'apparition de signaux additionnels au cours du dosage qui tendent à disparaître avec un léger excès de zinc, ceux-ci peuvent correspondre, comme précédemment observé dans le mélange de solvant, au complexe 1:2. Les signaux de la pince fermée apparaissent dès l'ajout de 0,2 éq de  $\text{Zn}^{2+}$ , montrant ainsi le caractère plus simultané des équilibres dans le chloroforme qu'en présence d'acétonitrile. L'absence d'acétonitrile semble ainsi favoriser la formation du complexe 1:1 vis à vis du 1:2.

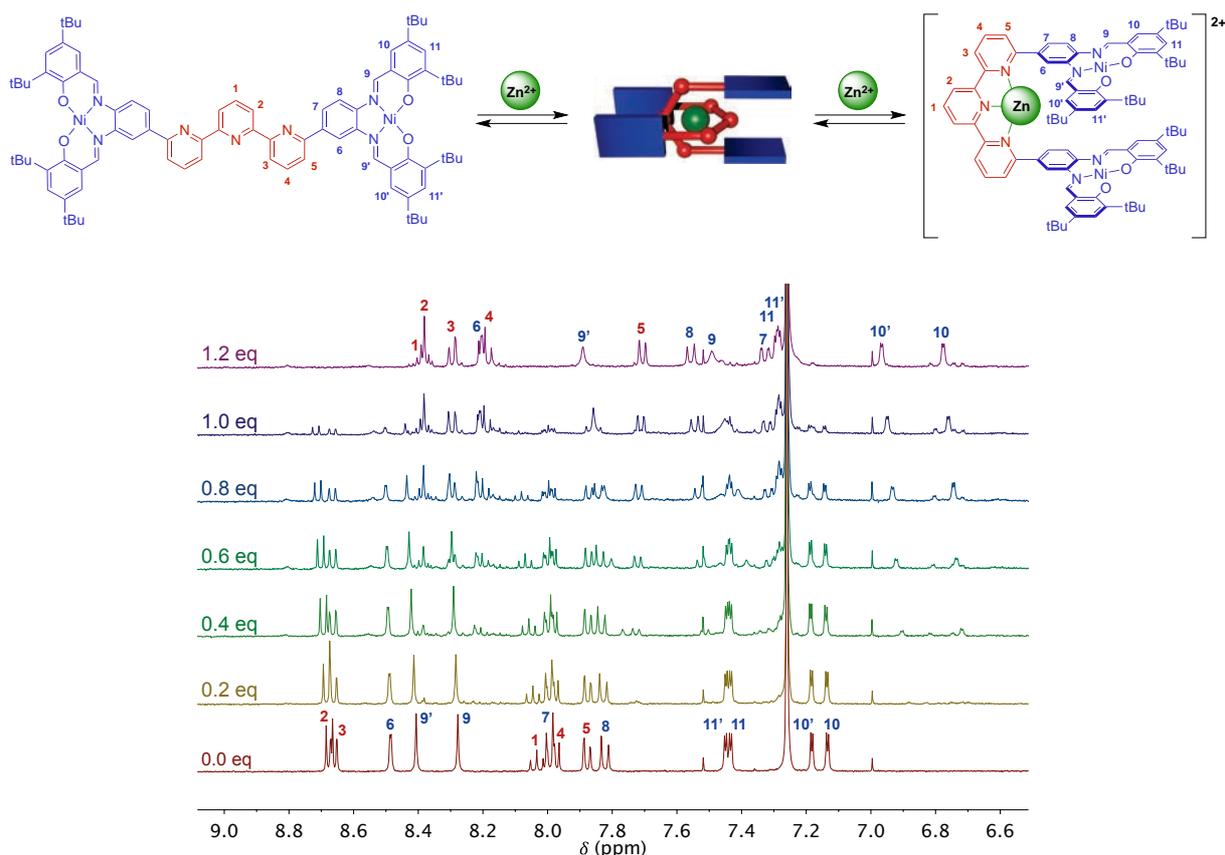


Figure 167 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de la pince  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M) par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 K

La formation du complexe de stœchiométrie 1:1 a pu être également mise en évidence par spectrométrie de masse. En effet les spectres de masse enregistrés pour un échantillon comportant un

excès d'ions zinc montrent, outre le signal de la pince ouverte, un massif comportant un pic moléculaire à  $m/z = 1524,54$  correspondant au complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)\text{Cl}]^+$  (Figure 168).

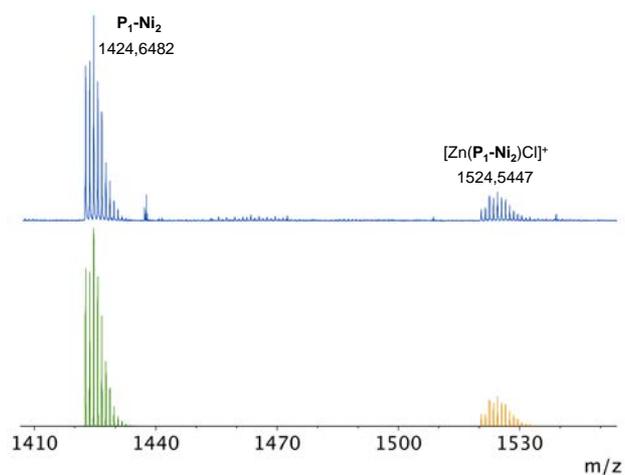


Figure 168 : Spectre de masse ESI d'une solution de pince  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$  en présence de  $\text{ZnCl}_2$

## 2) FERMETURE DE LA PINCE SONOGASHIRA $\text{P}_2\text{-Ni}_2$

Le dosage de la pince  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  suivi par RMN  $^1\text{H}$  a été, comme pour la pince précédente, dans un premier temps réalisée dans un mélange  $\text{CHCl}_3 / \text{H}_3\text{CCN}$  (8/2) (Figure 169).

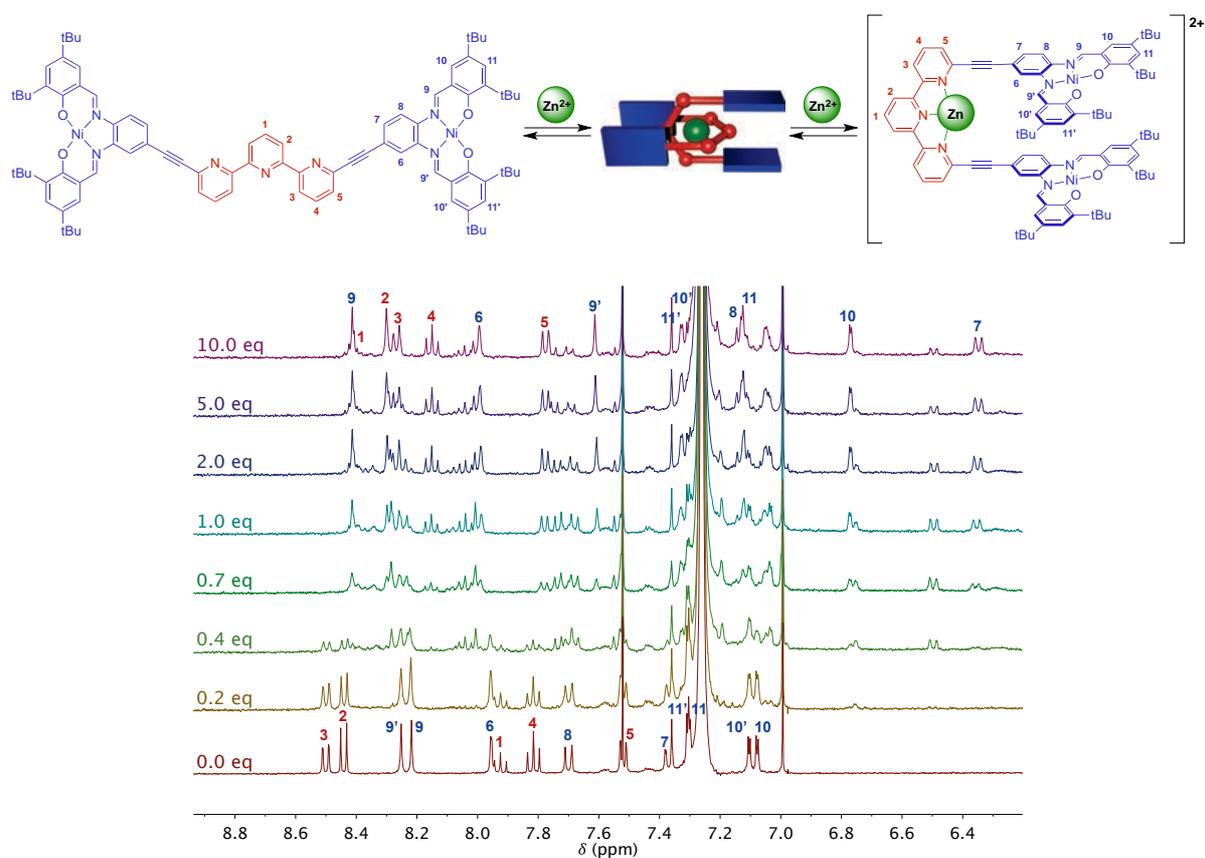


Figure 169 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de la pince  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M) par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  dans  $\text{CDCl}_3 / \text{D}_3\text{CCN}$  (8/2) à 300 K

Ce dosage montre la disparition progressive des signaux de la pince ouverte jusqu'à environ 0,6 éq de zinc. De façon relativement analogue à ce qui avait été observé pour la pince  $\mathbf{P}_1\text{-Ni}_2$  dans le mélange de solvants, une première série de signaux apparaît jusqu'à 0,4 éq correspondant au complexe bisterpyridine, puis leur intensité diminue au profit des signaux du complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  suite à l'ajout d'un large excès de zinc. Ainsi les équilibres semblent de façon analogue à la pince Suzuki dans ce solvant assez successif, en outre pour la formation du complexe de stœchiométrie 1:1 un large excès de zinc ( $> 10$  éq) est nécessaire.

Le même dosage a ensuite été conduit dans le chloroforme (Figure 170). Dans ce solvant la disparition des signaux de pince ouverte semble plus progressive puisqu'ils n'ont pas totalement disparus à 0,8 éq de zinc. Le complexe bisterpy est une fois de plus observé, notamment dès 0,2 éq de zinc (par exemple les signaux à 6,35 et 6,84 ppm), puis dès 0.4 éq le complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  est également observé en proportion supérieure. L'ajout de zinc jusqu'à 1,2 équivalents permet de déplacer l'équilibre vers la formation majoritaire du complexe pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$ . A la fin du dosage l'ensemble des signaux de ce complexe mono-terpy ont pu être attribués par RMN 2D. Cette attribution révèle le déblindage des protons 1 et 4 en para de l'azote dû à la coordination de la terpyridine. D'autre part les protons des Ni-salphen sont notablement blindés (7, 8, 9', 10, 11), ou déblindés (9, 6). Il est intéressant de voir que des protons très proches tel que 6 et 7 ou 9 et 9' voient leurs déplacements chimiques décalés dans des sens opposés, ce qui est la conséquence probable du positionnement dans les cônes de blindage ou déblindage des Ni-salphen. Ces effets de blindage et déblindage sont plus impressionnants que pour la pince  $\mathbf{P}_1\text{-Ni}_2$  ce qui indique une plus grande proximité des deux Ni-salphen avec probablement des interactions  $\pi$  plus intenses. Cela n'est pas surprenant puisque les espaceurs alcyne sont probablement dans ce cas aussi à l'origine d'une configuration repliée comme observée pour les autres pinces de structure similaire. A contrario la pince  $\mathbf{P}_1\text{-Ni}_2$  sans espaceur n'a probablement pas une structure permettant un repliement aussi important.

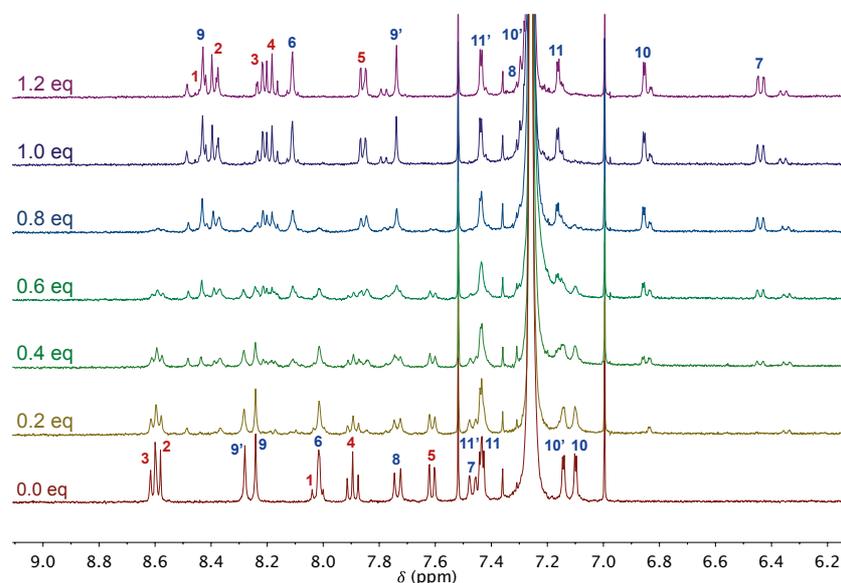


Figure 170 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de la pince  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M) par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 K

L'effet du solvant sur ces équilibres est notable, en effet pour les deux pinces à base de nickel, la présence d'un solvant polaire tel que l'acétonitrile augmente le rapport  $K_2 / K_1$  et favorise la formation du complexe bisterpy  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)_2]^{2+}$  alors que dans le chloroforme quasi pur il est possible de déplacer l'équilibre vers la formation du complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  sans un excès trop important de

zinc. Pour le but que nous nous sommes fixés, l'interaction entre unités fonctionnelles (Ni-salphen), ou avec un substrat est primordiale. Ainsi il est nécessaire de favoriser la formation du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  en ajoutant par la suite un léger excès de zinc et en réalisant les études dans le chloroforme dans lequel sa constante de formation semble plus importante.

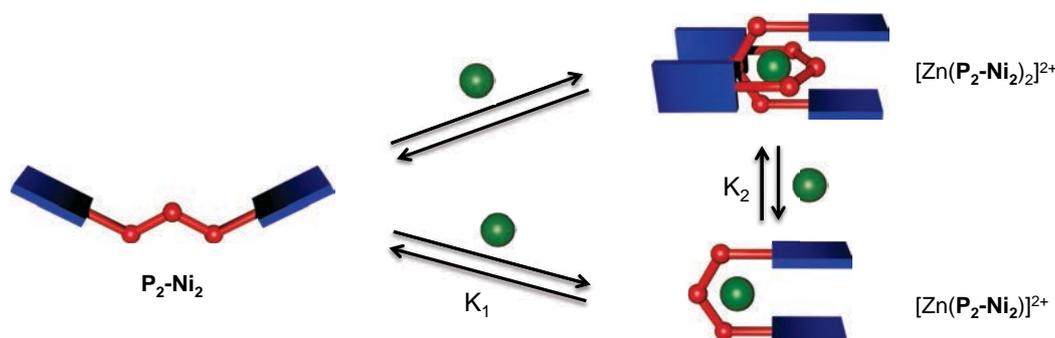


Figure 171 : Commutation des pincettes nickel par coordination du zinc

Les spectres de masse réalisés sur l'échantillon de fin de dosage RMN dans le chloroforme, a confirmé l'obtention du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  avec deux massifs correspondant à des espèces mono-chargées (Figure 172). En outre un spectre a pu être enregistré sur un échantillon de pince fermée par  $\text{ZnCl}_2$ , montrant un massif correspondant aussi au complexe mono-chargé de stœchiométrie 1:1 lié à un chlorure (Figure 173).

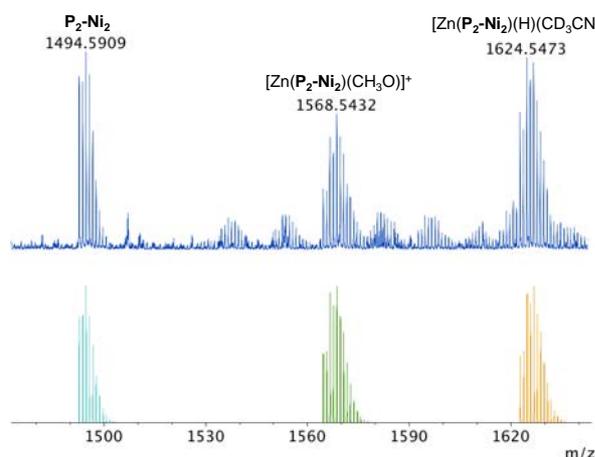


Figure 172 : Spectre de masse du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  (échantillon RMN  $^1\text{H}$ )

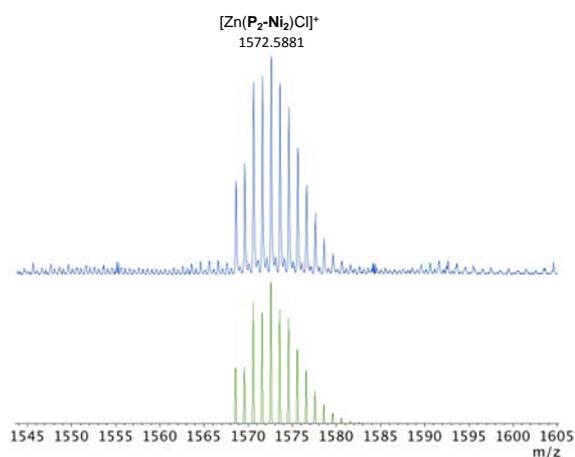


Figure 173 : Spectre de masse du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  fermé par  $\text{ZnCl}_2$

Afin de déterminer les valeurs des constantes de complexation successives de ces complexes un dosage suivi par spectroscopie UV-Visible a été réalisé (Figure 174). Le dosage peut être décomposé en deux parties avec une première évolution de 0 à 0,4 équivalents (Figure 175), montrant quatre points isobestiques (353, 386, 429, et 532 nm), ce qui indique une formation exclusive du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  à la concentration utilisée pour le dosage. Toutefois à partir de 0,4 équivalent de zinc on observe la perte de ces points isobestiques correspondant à l'apparition du complexe  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  (Figure 176). Le système comporte alors trois espèces en équilibre. L'ajout d'un excès de zinc permet de déplacer l'équilibre jusqu'à la formation quasi exclusive du complexe de stœchiométrie 1:1. La modélisation des courbes en admettant les trois espèces, ligand libre et complexes de stœchiométrie 2 : 1 et 1 : 1, n'a pas permis une détermination précise des constantes de complexation du fait de leurs

trop grandes valeurs. Toutefois il est possible de donner des valeurs approximatives :  $\log K_1 > 8$  ;  $\log K_2 \approx 7$ .

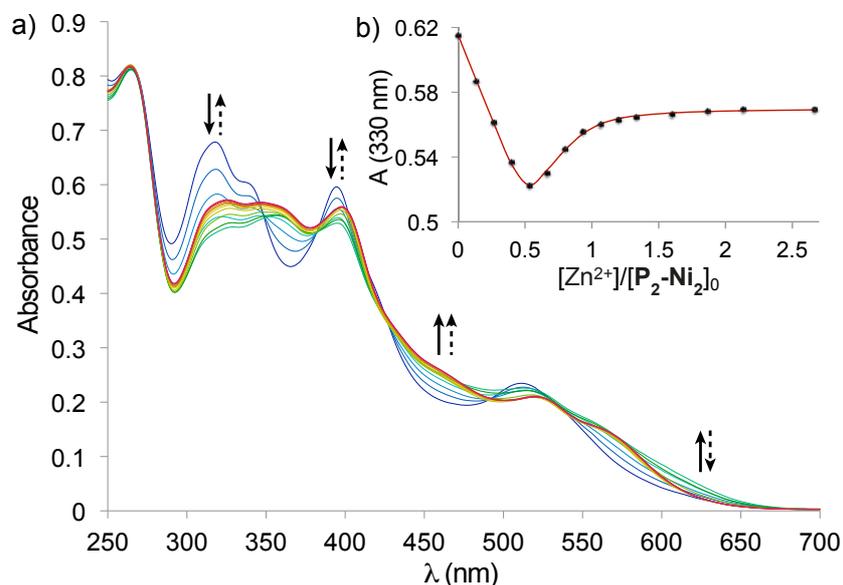


Figure 174 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K (flèches pleines : première évolution, flèches pointillées : seconde évolution) ; b) Absorbance à 330 nm et modélisation (2:1)

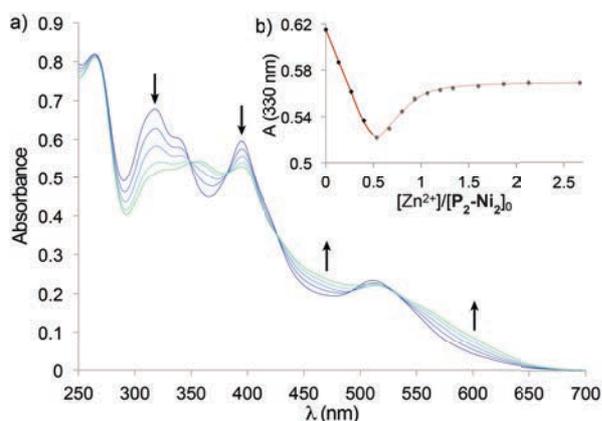


Figure 175 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (de 0 à 0,4 équivalent) dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 330nm et modélisation (2:1)

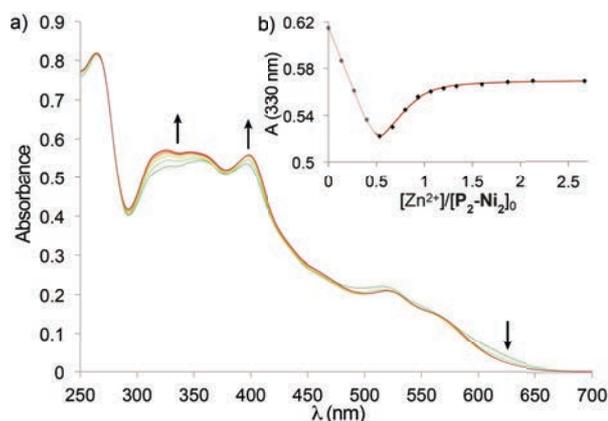


Figure 176 : a) Dosage UV-Visible de pince  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (de 0,5 à 2,7 équivalent) dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 330nm et modélisation (2:1)

L'obtention de la pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  a pu être finalement confirmée à l'état solide grâce à l'obtention d'une structure cristallographique par diffraction des rayons X sur monocristaux du complexe  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]\text{Cl}_2$  (Figure 177). Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $I_{2/a}$ , au sein d'une maille de volume  $20286,8 \text{ \AA}^3$  ( $a = 35,3839 \text{ \AA}$  ;  $b = 11,1376 \text{ \AA}$  ;  $c = 51,7427 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  ;  $\beta = 95,8060^\circ$ ). L'arrangement des complexes pinces fermées dans le cristal montre une

organisation en colonne des ligands terpyridine en interaction  $\pi$  (Annexe 26). D'autre part on observe des canaux dans le cristal le long de l'axe  $a$  probablement rempli de solvant désordonné. De façon analogue aux pincettes platine et cuivre, la pincette adopte une configuration repliée hélicoïdale avec les deux énantiomères P et M dans le cristal racémique. Toutefois la pincette semble encore plus distordue que pour les autres précédemment étudiées puisque les deux atomes de nickel ne sont pas superposés selon un axe perpendiculaire aux plans des salphen, même partiellement. Ainsi la distance intramoléculaire entre les deux Ni-salphen (définie comme Ni – Ni(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)), est environ de 3,38 Å révélant une interaction  $\pi$  intramoléculaire, alors que la distance Ni – Ni est bien plus grande, de l'ordre de 4,82 Å. Les distances Ni-O et Ni-N sont en moyenne respectivement de 1,851 Å et 1,854 Å, ce qui correspond aux valeurs caractéristiques de Ni-salphen décrites dans la littérature,<sup>[287a]</sup> et également observées dans la demi-pincette **P<sub>2</sub>-Ni** ci-dessus. Cela permet de confirmer qu'il n'y a pas d'échange entre Ni et Zn qui ne peuvent être discriminés par leur densité électronique. D'autre part les nickel sont en géométrie plan carré montrant une grande planéité du système Ni(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) avec des angles moyens de distorsion trans N-Ni-O de 176,3°, l'écart à l'angle idéal de 180° correspond à une distorsion hors du plan moyen du ligand. Cette planéité montre la grande stabilité du nickel(II) (d<sup>8</sup>) en géométrie plan carré corroboré par l'absence de ligands en positions apicales.

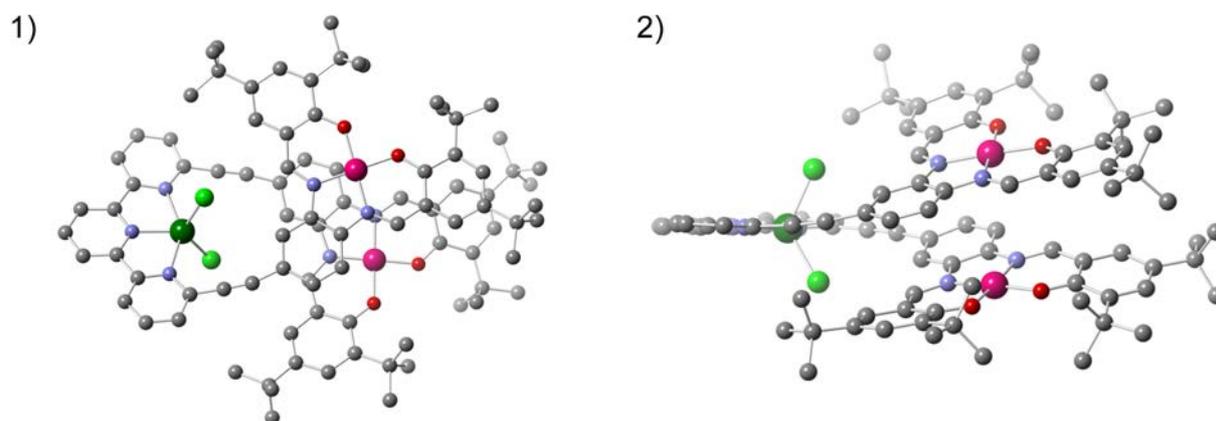


Figure 177 : Structure cristallographique de la pincette fermée [Zn(**P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>**)]Cl<sub>2</sub>

### 3) ETUDES DE REOUVERTURE

La réversibilité des processus de fermeture des pincettes nickel a été vérifiée par spectroscopie RMN dans le chloroforme (permettant l'obtention quasi quantitative du complexe 1:1). Ainsi de façon analogue aux études précédemment menées une solution de pincette fermée par 1 équivalent de zinc a été dosée par une solution du ligand compétitif tren, dans les mêmes conditions pour les pincettes **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>** (Figure 178) et **P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>** (Figure 179).

Pour les deux pincettes, la réouverture totale a été observée après ajout d'environ 1 équivalent de ligand compétitif. De plus on observe lors de la réouverture la formation intermédiaire du complexe de stoechiométrie 2:1 stabilisé en présence d'un défaut d'ion zinc libre. La réversibilité du processus de fermeture a ainsi été vérifiée pour les deux systèmes.

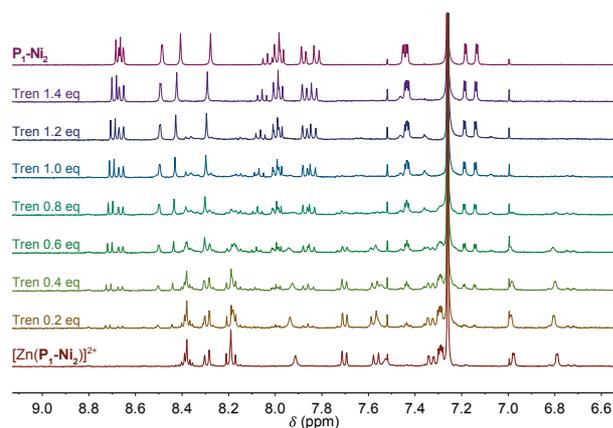


Figure 178 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de réouverture de la pince  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M) fermée par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (1 éq), par tren dans  $\text{CDCl}_3$  à 300K

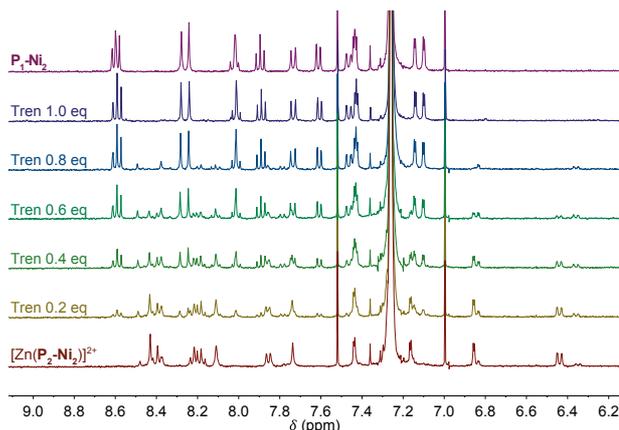


Figure 179 : Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) de réouverture de la pince  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M) fermée par  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (1 éq), par tren dans  $\text{CDCl}_3$  à 300K

Cette étude de commutation réalisée, nous pouvons envisager d'étudier les conséquences de ce mouvement de fermeture sur les propriétés rédox des unités fonctionnelles Ni-salphen.

### III ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Il est désormais temps de vérifier si la modification de la distance entre les deux unités fonctionnelles induite par le mouvement mécanique de la pince a un quelconque effet sur les propriétés redox du système. D'autre part l'influence de la présence de pyrazine dans le milieu sera étudiée. Pour ce faire des expériences de voltammétrie cyclique (CV) pour étudier la réversibilité des processus et de voltammétrie différentielle pulsée (DPV) pour déterminer plus aisément les potentiels d'oxydation ont été principalement utilisés.

#### 1) ETUDE DE LA PINCE SUZUKI $\text{P}_1\text{-Ni}_2$

##### a) Complexe Ni-salphen

Afin de décorrélérer les effets de fermeture par coordination de zinc, des effets de coordination de ligands pyrazine aux nickels, les potentiels d'oxydation du complexe de Ni-salphen précurseur **61** ont été mesurés.

La voltammétrie cyclique du complexe **61** montre deux vagues d'oxydation correspondant aux deux oxydations successives des Ni-salphen comme observé dans la littérature (Figure 181).<sup>[287a, 287c, 289b]</sup>

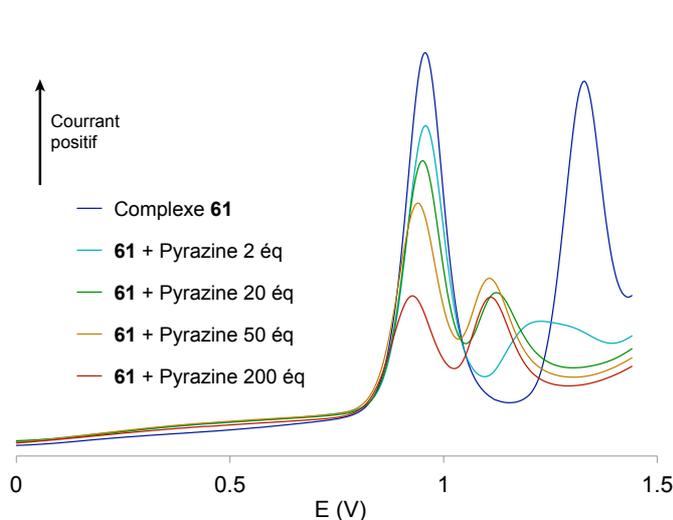


Figure 180 : DPV du complexe **61** avec ajouts de pyrazine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

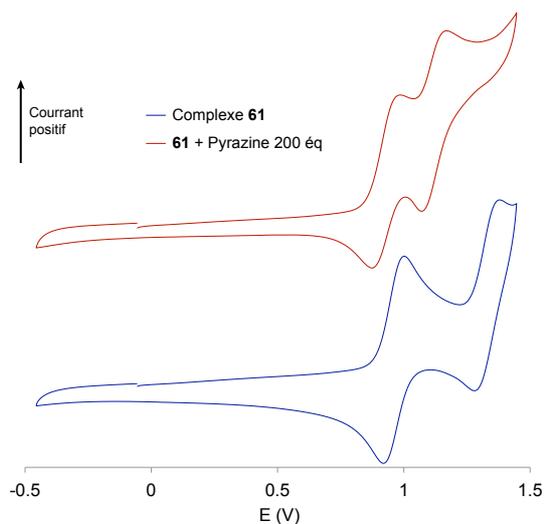


Figure 181 : Voltammétrie cyclique du complexe **61** avec ajouts de pyrazine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  M), 20 mV/s,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

La présence de deux vagues au lieu d'une confirme l'éclatement des potentiels observés au sein de ces systèmes qui forme après mono-oxydation un complexe à valence mixte décrit comme de classe III. La première vague d'oxydation semble quasi-réversible ( $\Delta E_{\text{pic}} = 80$  mV), la seconde vague semble quant à elle légèrement moins réversible ( $\Delta E_{\text{pic}} = 99$  mV). Une mesure de DPV a permis de déterminer plus précisément les potentiels de demi-vague de ces deux oxydations : 0,957 V, et 1,347 V (Figure 180).

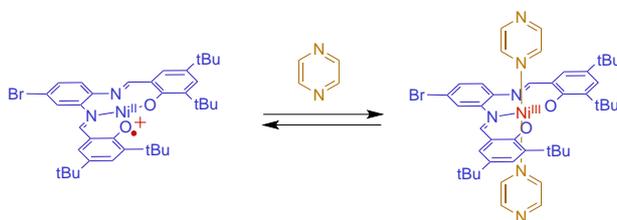


Schéma 32 : Coordination de la pyrazine au Ni-salphen **61** mono-oxydé

L'ajout de pyrazine à ce complexe entraîne un très léger déplacement de la première vague d'oxydation, ce qui pourrait indiquer une légère interaction avec le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avant oxydation. Toutefois l'effet le plus important est, outre la diminution globale d'intensité, le déplacement de la seconde vague d'oxydation vers les plus bas potentiels ( $E_{1/2} = 1,113$  V). Cela est peu surprenant puisque la pyrazine se coordine au nickel du complexe oxydé ce qui implique, comme décrit dans la littérature, un transfert d'électron du métal vers le ligand qui stabilise la géométrie octaédrique du Ni qui passe formellement au degré d'oxydation III. Ce transfert d'électron augmente la densité électronique sur le ligand par rapport au système sans pyrazine, ce qui est à l'origine de l'abaissement du potentiel d'oxydation. La voltammétrie cyclique montre une légère perte de réversibilité de la première vague d'oxydation par ajout de pyrazine ( $\Delta E_{\text{pic}} = 113$  mV), alors que la réversibilité de la seconde vague ne semble pas affectée par la présence de ce ligand ( $\Delta E_{\text{pic}} = 99$  mV). Cette perte relative de réversibilité de la première vague peut être la conséquence de la coordination de la pyrazine suite à la première oxydation ; ainsi le processus électrochimique – chimique modifie le potentiel de réduction du

complexe formé. Toutefois il est assez surprenant pour ce type de processus que l'oxydation ne devienne pas plus irréversible. La coordination sur le nickel avec un large excès de pyrazine avant oxydation pourrait être proposée, toutefois même avec seulement 2 équivalents de ligand le système reste tout autant réversible, alors qu'aucun effet de coordination n'a été observé en RMN  $^1\text{H}$  avec cette quantité de ligand. Nous pouvons alors imaginer que les équilibres de coordination soient rapides et donc déplacés au fur et à mesure de l'oxydation et de la réduction.

Tableau 8 : Potentiels de demi-vague des complexes pour l'étude de la pince Suzuki  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Complexe	Conditions	$E_{1/2 \text{ Ox}}$		$\Delta E_{\text{pic}}$ (mV)	
		(V / ECS)	(V / ECS)	Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>2</sub>
Ni-salphen <b>61</b> <sup>a</sup>	<b>61</b>	0,957	1,327	80	99
	<b>61</b> + Pz (200 éq)	0,922	1,113	113	99
Pince $\text{P}_1\text{-Ni}_2$	$\text{P}_1\text{-Ni}_2$	1,037	1,443	72	-
	$[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$	1,002	1,299	80	63
	$[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$ + Pz (100 éq)	0,906 1,077	1,319	80 65	120

<sup>a</sup> concentration des mesures :  $4,0 \times 10^{-4}$  M

### b) Pince $\text{P}_1\text{-Ni}_2$

Les effets de coordination de la pyrazine étant connus, il est possible d'étudier l'influence de la fermeture et de l'ajout de pyrazine sur la pince  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$ .

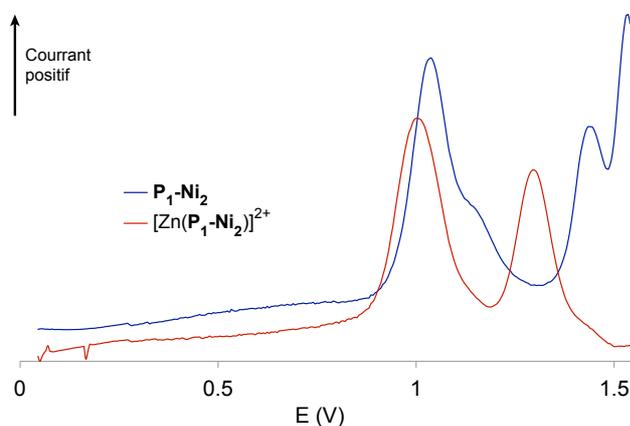


Figure 182 : DPV des pincés ouverte  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$  et fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

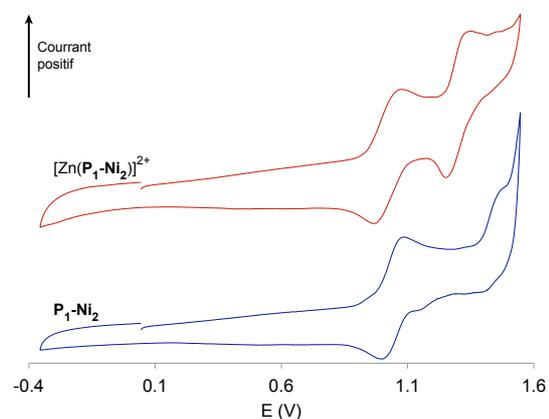


Figure 183 : Voltamétrie cyclique des pincés ouverte  $\text{P}_1\text{-Ni}_2$ , et fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$ , dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \cdot 10^{-4}$  M), 20 mV/s,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Les DPV des pincés ouverte et fermée par un léger excès de zinc (1,4 éq donnant le complexe 1:1 prédominant), montrent un léger décalage de la première vague d'oxydation vers les bas potentiels, de l'ordre de 35 mV (Figure 182). Ceci peut principalement être attribué à un effet de coordination du zinc qui modifie la structure électronique en enrichissant éventuellement le système  $\pi$  de la pince par rétro-donation, plutôt qu'à un effet de fermeture. La seconde vague d'oxydation est quant à elle considérablement déplacée de 144 mV vers les bas potentiels, ce qui est peut être aussi dû à un

phénomène de rétro-donation des orbitales d du zinc vers les système  $\pi$  de la pince. L'effet d'enrichissement en électrons est probablement plus important que pour la première vague puisque le système est avant la seconde oxydation chargée et son système  $\pi$  lacunaire.

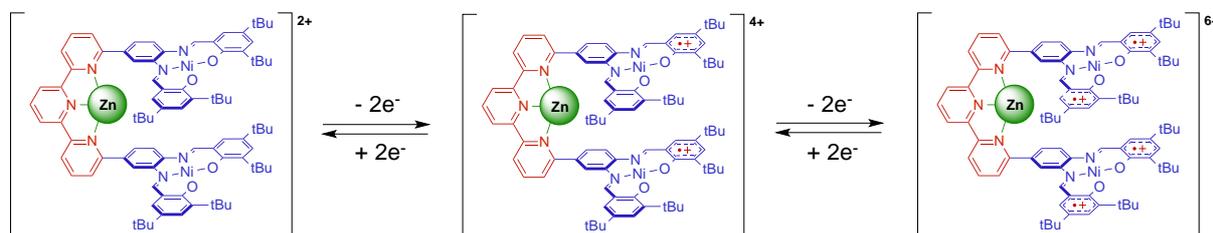


Schéma 33 : Oxydation de la pince fermée  $[Zn(P_1-Ni_2)]^{2+}$

D'après la voltammétrie cyclique (Figure 183) la réversibilité relative des processus d'oxydation ne semble pas être très affectée par la fermeture de la pince puisque les  $\Delta E_{pic}$  sont assez similaires pour la première vague d'oxydation : 72 mV, et 80 mV respectivement pour les formes ouverte et fermée.

La fermeture de la pince permet donc de modifier les potentiels d'oxydation en les abaissant de façon relativement significative, toutefois les Ni-salphen semblent être à trop grande distance pour observer un éclatement des potentiels. Les deux Ni-salphen de chaque pince sont donc oxydés ensemble.

L'ajout de pyrazine à la pince fermée entraîne, d'après la DPV un éclatement de la vague de première oxydation des Ni-salphen en deux processus, l'un à plus bas et l'autre à plus haut potentiel (Figure 184).

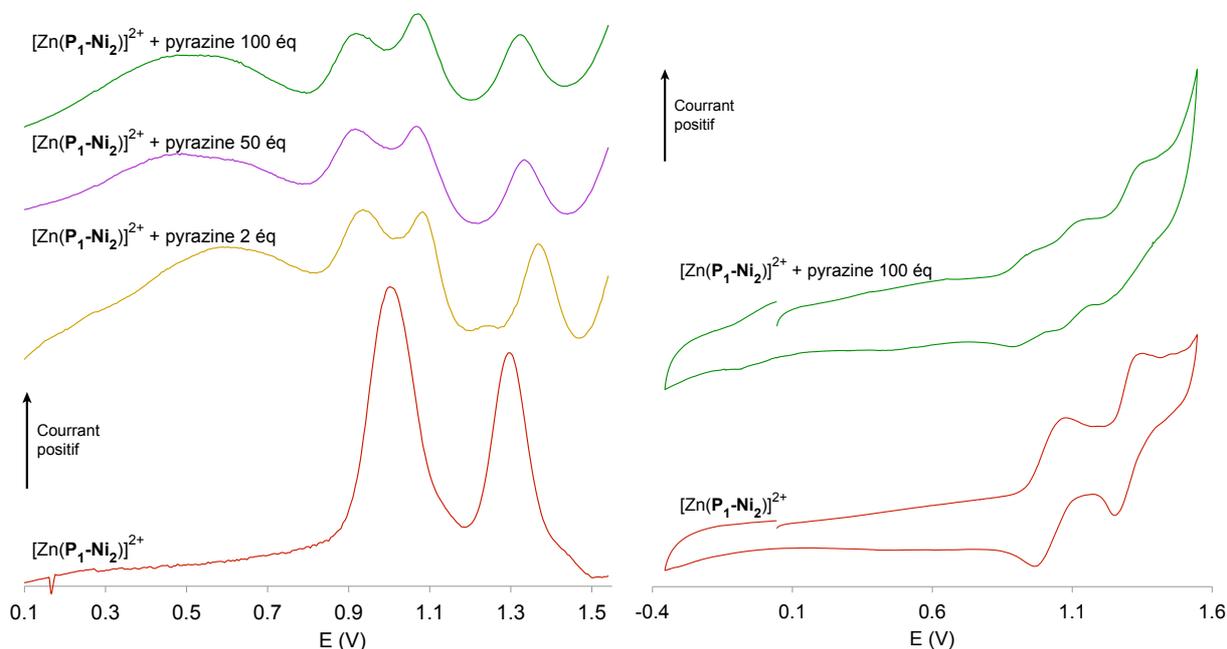


Figure 184 : DPV de la pince fermée  $[Zn(P_1-Ni_2)]^{2+}$  en présence de pyrazine dans  $CH_2Cl_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M),  $TBAPF_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Figure 185 : Voltammétrie cyclique de la pince fermée, et en présence de pyrazine, dans  $CH_2Cl_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M), 20 mV/s,  $TBAPF_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Ainsi la mono-oxydation d'un salphen semble défavoriser l'oxydation de l'autre unité fonctionnelle. Il semblerait donc que l'oxydation d'un des deux Ni-salphen permette la coordination d'une pyrazine, qui pourrait elle-même entrer en interaction avec l'autre unité fonctionnelle de la pince pour défavoriser son oxydation. Comme la fermeture n'a pas montré d'influence de l'oxydation d'un Ni-salphen sur l'autre, un effet électrostatique à travers l'espace semble exclu, au profit d'une interaction à travers ligand. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse qu'une fois une unité fonctionnelle oxydée, une pyrazine se coordine de façon apicale pour former un système à valence mixte entre les 2 Ni-salphen. Toutefois cette hypothèse nécessiterait d'être vérifiée notamment par spectroélectrochimie, pour vérifier l'apparition d'une bande intervalence additionnelle à celle déjà existante au sein du Ni-salphen.

Les voltammétries cycliques ont pour leur part montré la relative réversibilité de la première oxydation des pinces fermées avec et sans pyrazine (Figure 185). La seconde oxydation semble être moins réversible en présence de pyrazine puisque le décalage entre oxydation et réduction est de 63 mV pour la pince fermée et de 120 mV pour le système portant 100 éq de pyrazine.

Lors des ajouts de large excès de pyrazine, la décoordination du zinc par coordination de la pyrazine ne semble pas se produire puisque la première vague d'oxydation ne se déplace pas vers les potentiels plus élevés. Cela n'est pas surprenant étant donnée la constante de formation du complexe  $[Zn(Pyridine)_2]^{2+}$  décrit dans la littérature à  $\log K = 0,79$  dans le DMF,<sup>[295]</sup> qui est plus de 6 ordres de grandeur en dessous de celui déterminé pour la complexation du zinc au sein de la pince  $P_2-Ni_2$ , même si la différence de polarité du solvant est à prendre en compte. L'excès de pyrazine ne devrait donc pas trop influencer sur l'équilibre de fermeture. Nous pouvons donc considérer que le complexe de stœchiométrie 1:1 est toujours largement prédominant.

## 2) ETUDE DE LA PINCE SONOGASHIRA $P_2-Ni_2$

### a) Demi-pince $P_2-Ni$

L'influence de la coordination de la pyrazine au Ni-salphen a pu être identifiée séparément grâce à l'étude sur le complexe **61**. Désormais nous pouvons essayer de décorréler plus clairement l'effet direct de coordination du zinc de l'effet de rapprochement des deux Ni-salphen par la fermeture de la pince ; pour ce faire une étude électrochimique de la demi-pince  $P_2-Ni$  a été réalisée. Cette demi-pince est susceptible de coordonner le zinc indépendamment de tout effet lié à la proximité des Ni-salphen.

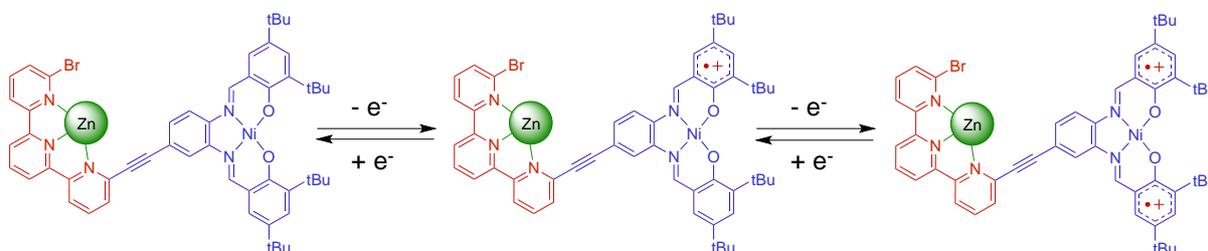


Schéma 34 : Oxydation de la demi-pince  $P_2-Ni$

Ainsi les DPV des demi-pinces libres  $P_2-Ni$  et coordonnées au zinc  $[Zn(P_2-Ni)]^{2+}$ , ont montré un comportement similaire à la pince Suzuki précédente  $P_1-Ni_2$ , c'est-à-dire un déplacement du premier potentiel d'oxydation à plus bas potentiel de l'ordre de 55 mV, probablement dû à la rétrodonation

d'électrons des orbitales d du zinc vers les orbitales  $\pi$  du ligand (Figure 186).<sup>[296]</sup> On observe aussi un déplacement plus important de l'ordre de 192 mV vers les bas potentiels, de la seconde vague d'oxydation. L'effet donneur du métal est plus important pour cette seconde vague car le système  $\pi$  est lacunaire. Ces observations permettent de confirmer que l'effet observé lors de la fermeture de la pince nickel précédente correspondait bien purement à un effet de coordination et non un effet de rapprochement par la fermeture.

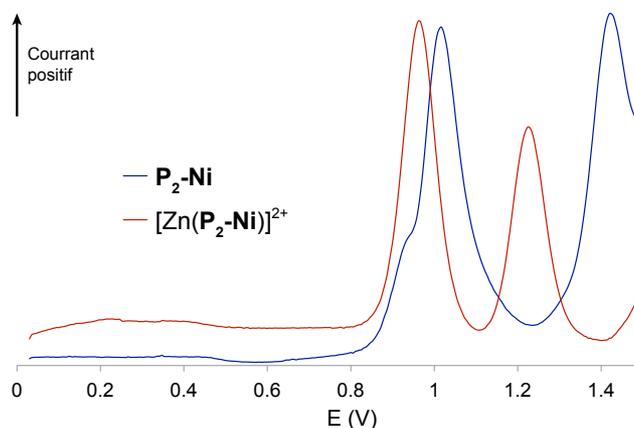


Figure 186 : DPV des demi-pinces libre  $\text{P}_2\text{-Ni}$  et coordonnée au zinc  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni})]^{2+}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \cdot 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

L'ajout de pyrazine à cette demi-pince complexée, permet d'observer son influence sur les potentiels d'oxydation mesurés par DPV (Figure 187).

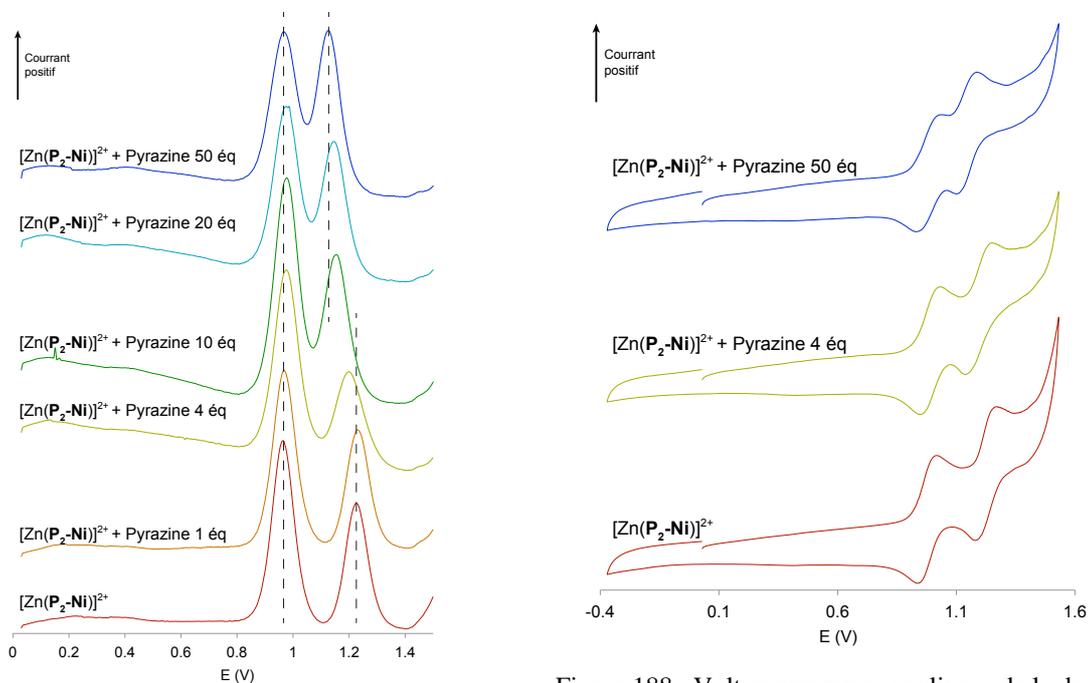


Figure 187 : DPV de la demi-pince coordonnée au zinc  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni})]^{2+}$ , et en présence de pyrazine, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Figure 188 : Voltammogrammes cycliques de la demi-pince coordonnée au zinc  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni})]^{2+}$ , et en présence de pyrazine, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M), 20 mV/s,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Ainsi on n'observe aucune modification du premier potentiel d'oxydation du Ni-salphen, ce qui semble indiquer l'absence de coordination de la pyrazine au nickel avant oxydation. D'autre part le potentiel de la seconde oxydation est déplacé vers les bas potentiels puisqu'il passe de 1,228 V dans  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni})]^{2+}$  à 1,128 V pour ce complexe en présence de 50 éq de pyrazine. On retrouve bien l'effet de la coordination de la pyrazine au Ni-salphen mono-oxydé qui induit un transfert de charge par tautomérie de valence, du métal vers le ligand ; ce ligand voit donc son potentiel d'oxydation abaissé additionnellement par rapport à l'effet de coordination.

Les effets séparés de la coordination du zinc à la terpyridine, et de la pyrazine au nickel mono-oxydé, étant désormais connus, il nous est possible de discriminer les effets spécifiques de fermeture de la pince  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  et de commencer son étude.

Tableau 9 : Récapitulatif des potentiels de demi-vague des complexes étudiés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \cdot 10^{-4}$  M), TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M), vs ECS, sur électrode de carbone vitreux

Complexe	Conditions	$E_{1/2 \text{ Ox}}$		$\Delta E_{\text{pic}}$ (mV)	
		(V / ECS)	(V / ECS)	Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>2</sub>
Ni-salphen <b>61</b> <sup>a</sup>	<b>61</b>	0,957	1,327	80	99
	<b>61</b> + Pz (200 éq)	0,922	1,113	113	99
Pince $\text{P}_1\text{-Ni}_2$	$\text{P}_1\text{-Ni}_2$	1,037	1,443	72	-
	$[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$	1,002	1,299	80	63
	$[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Ni}_2)]^{2+}$ + Pz (100 éq)	0,906 1,077	1,319	80 65	120
Demi-pince $\text{P}_2\text{-Ni}$	$\text{P}_2\text{-Ni}$	1,017	1,420	44	-
	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni})]^{2+}$	0,962	1,228	62	58
	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni})]^{2+}$ + Pz (50 éq)	0,967	1,128	60	58
Pince $\text{P}_2\text{-Ni}_2$ <sup>b</sup>	$\text{P}_2\text{-Ni}_2$	0,977	1,329	78	32
	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$	0,927 1,083	1,314	45 56	85
	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$ + Pz (100 éq)	0,891 1,098	-	-	-

<sup>a</sup> concentration des mesures :  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M ; <sup>b</sup> mesures sur électrode de platine

### b) Pince $\text{P}_2\text{-Ni}_2$

La DPV de la pince ouverte montre de façon attendue deux vagues d'oxydation successives à 0,977 V et 1,329 V correspondant aux deux oxydations de chaque Ni-salphen (Figure 189). L'ajout de 1,3 équivalents de zinc, révèle alors un éclatement du potentiel de première oxydation en deux potentiels : 0,927 V et 1,083 V. Il est à noter que le premier des deux potentiels est décalé de 50 mV par rapport à celui de la pince ouverte ce qui peut être attribué à l'effet de coordination et non à un effet de proximité des deux unités fonctionnelles, puisque ce décalage correspond à celui observé lors de la coordination de la demi-pince ( $\Delta E_{\text{demi-pince}} = E_{\text{Ouvert}} - E_{\text{Fermé}} = 55$  mV). Cet éclatement des potentiels n'ayant pas été observé pour la demi-pince, il est dû une interaction entre les deux Ni-salphen de la pince. En effet l'oxydation d'un premier Ni-salphen défavorise l'oxydation du second, soit par couplage électronique et établissement d'un système à valence mixte, soit par effet électrostatique. Ainsi la seconde vague de première oxydation est déplacée vers les plus hauts potentiels de 156 mV. La seconde oxydation ne semble quant à elle pas très affectée par la coordination / fermeture, puisque le potentiel ne diminue que de 15 mV. Cela peut être la double conséquence de la coordination et de l'interaction intramoléculaire à travers l'espace qui ont des effets de sens opposés. Nous avons vu que

la coordination entraînait un déplacement sensible de cette deuxième vague vers les bas potentiels. La proximité des deux Ni-salphen positivement chargés en interactions électrostatiques répulsives défavorise la seconde oxydation de chaque Ni-salphen, et déplace le potentiel d'oxydation vers les hauts potentiels. La compensation d'un phénomène par l'autre peut ainsi être à l'origine du faible déplacement de la seconde vague d'oxydation.

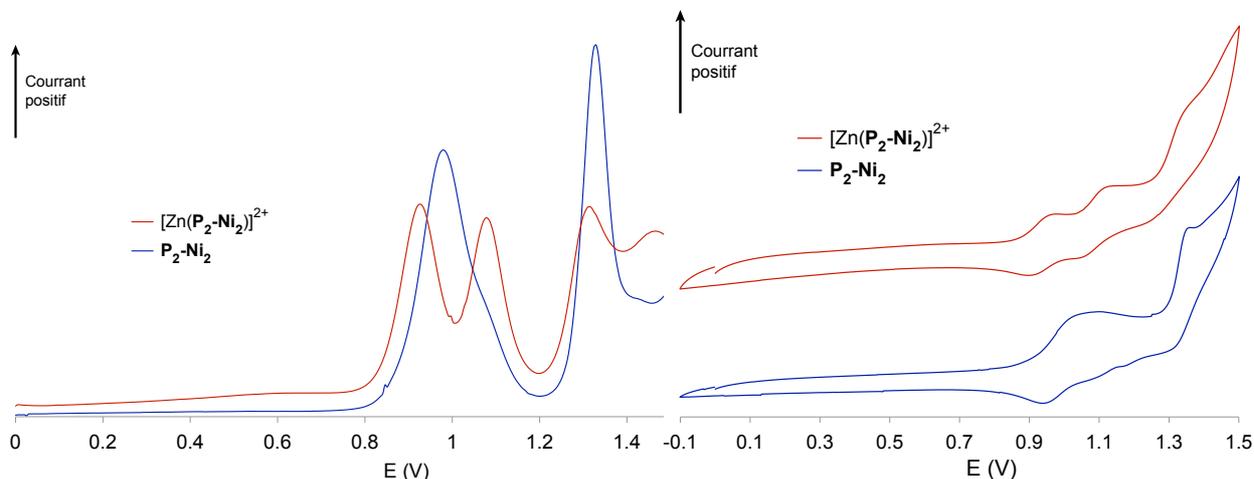


Figure 189 : DPV des pincés ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  et fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de platine

Figure 190 : Voltammétrie cyclique des pincés ouverte  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  et fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M), 20 mV/s,  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de platine

Ainsi le changement de conformation induit par le mouvement permet au sein de cette pince moléculaire  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  l'apparition d'un éclatement des potentiels d'oxydation. Cela n'était pas observé pour la pince Suzuki  $\mathbf{P}_1\text{-Ni}_2$ , ce qui met en lumière l'avantage de la flexibilité des alcynes pour permettre un rapprochement plus conséquent des unités fonctionnelles. En effet l'alcyne permet la délocalisation partielle du système  $\pi$  de la terpyridine au Ni-salphen ce qui est à l'origine de la forme repliée hélicoïdale observée dans la structure cristallographique. Cet arrangement est probablement la cause d'une grande proximité de ces deux unités y compris en solution, ouvrant la possibilité à la commutation des propriétés redox directement par mouvement. Au sein de la pince Suzuki  $\mathbf{P}_1\text{-Ni}_2$  précédente, le salphen est directement couplé à la terpyridine, ce qui ne permet pas la délocalisation du système  $\pi$  et l'obtention d'une pince fermée repliée. En outre l'absence d'espaceur flexible ne facilite pas l'interaction intramoléculaire entre Ni-salphen. La structure de cette pince est donc à l'origine de l'absence d'éclatement des potentiels.

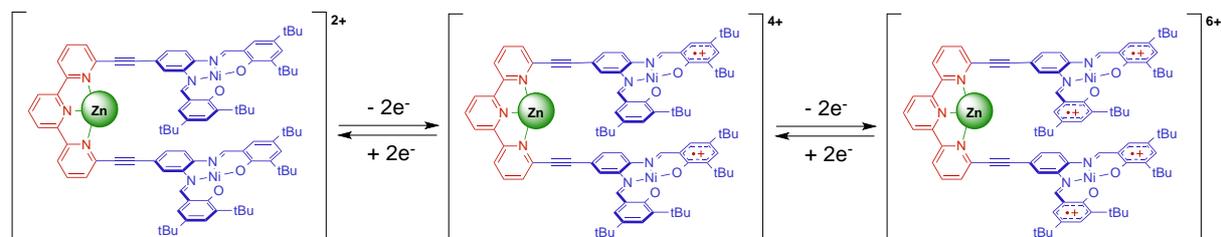


Schéma 35 : Oxydation de la pince  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$

L'influence de l'ajout de pyrazine sur les potentiels d'oxydation de la pince fermée par 1,3 éq de zinc  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$  a ensuite été étudiée par DPV (Figure 191). Les deux potentiels de première oxydation

des Ni-salphen semblent être assez peu affectés par la coordination de la pyrazine, toutefois l'écart entre ces deux potentiels est légèrement augmenté. Il est possible que l'intercalation de pyrazine augmente légèrement l'éclatement des potentiels. L'effet le plus important de ce ligand est observé sur la seconde vague d'oxydation, qui s'élargit et qui est surtout déplacée vers les potentiels plus bas. Cela est probablement dû à la tautomérie de valence qui induit un transfert électronique du métal vers le ligand, comme observé précédemment pour le Ni-salphen.

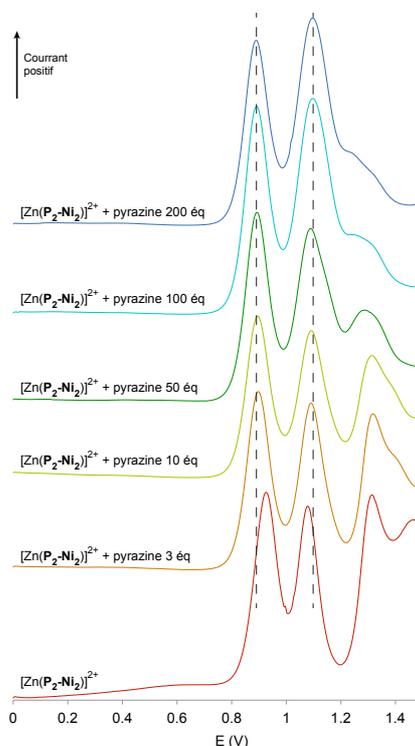


Figure 191 : DPV de la pince fermée par le zinc  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{2+}$ , et en présence de quantités croissantes de pyrazine, dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M),  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M), vs ECS, sur électrode de platine

L'interaction des deux unités fonctionnelles de la pince a permis la commutation des propriétés redox notamment l'éclatement du potentiel de première oxydation. Afin de déterminer la cause de cet éclatement, des mesures de spectroélectrochimie sont nécessaires.

### 3) SPECTROELECTROCHIMIE

Les systèmes à valence mixte se caractérisent par l'apparition d'une bande large d'absorption dans le proche infrarouge. Ainsi l'enregistrement des spectres d'absorption dans le proche infrarouge d'une solution de pince  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  au cours d'une électrolyse devrait permettre d'observer l'apparition d'une bande dans le proche infrarouge jusqu'à un électron échangé, puis sa disparition progressive jusqu'à deux électrons échangés.

Cette expérience de spectroélectrochimie a ainsi été menée sur la pince ouverte  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  au cours de l'électrolyse à 1,2 V par rapport à l'ECS (Figure 192). Les spectres d'absorption successifs au cours de l'expérience montrent l'apparition d'une bande intervalence correspondant au système à valence mixte localisé sur chaque Ni-salphen comme déjà décrit dans la littérature. On n'observe pas la

disparition de cette bande au cours de l'électrolyse car celle-ci a été réalisée à 1,2 V soit en dessous du potentiel de seconde oxydation, pour éviter l'oxydation du solvant.

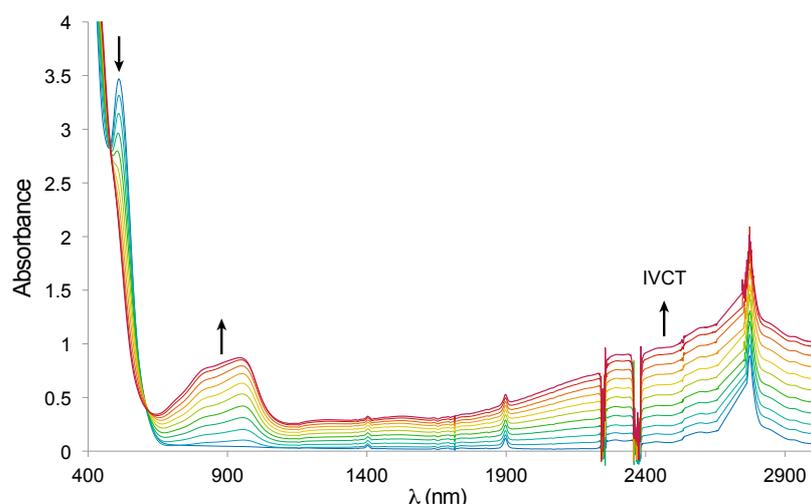


Figure 192 : Spectres d'absorption de la pince ouverte ( $1,0 \times 10^{-4}$  M) au cours de l'électrolyse ( $\text{TBAPF}_6$  0,1M) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; bleu : neutre, rouge : électrolysé

La même expérience a été réalisée avec la pince fermée. Dans ce cas, si un système à valence mixte délocalisé entre les deux Ni-salphen existe, la bande intervalence classique devrait apparaître jusqu'à 1 électron échangé, puis elle devrait de 1 à 2 électrons échangés augmenter à un rythme plus modeste ou diminuer. Toutefois aucune diminution même partielle de cette bande n'a été observée ce qui semble indiquer l'absence de bande intervalence entre Ni-salphen. L'absence de système à valence mixte entre les 2 Ni-salphen n'est pas forcément très étonnant étant donné que la longueur du chemin conjugué entre les deux Ni-salphen ne change pas entre les formes ouvertes et fermées de la pince même si leur proximité spatiale varie beaucoup. Or le couplage électronique à travers les liaisons dépend principalement de la longueur de conjugaison entre les 2 centres redox. Par ailleurs, aux vues des distances et positions relatives des deux Ni-salphen dans la forme fermée observée dans la structure cristallographique, l'établissement d'un couplage électronique par recouvrement des orbitales à travers l'espace semble peu favorisé. Tout cela converge vers une origine purement électrostatique de l'éclatement des potentiels d'oxydation dans la forme fermée.

Au cours de cette partie nous avons pu mettre en évidence un éclatement des potentiels d'oxydation mécano-induit, dont l'origine semble électrostatique (Figure 193). Toutefois des mesures complémentaires de spectroélectrochimie seraient nécessaires à une conclusion définitive.

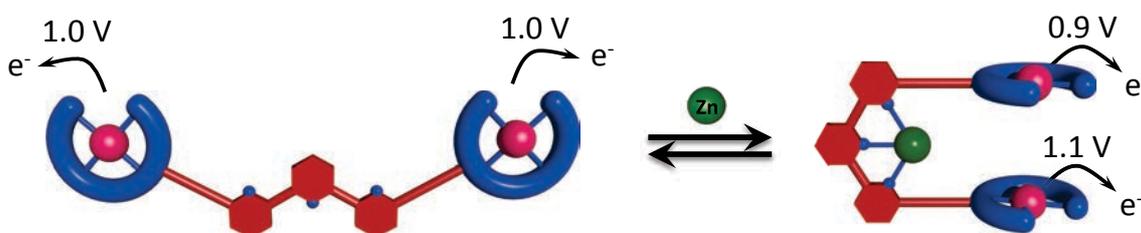


Figure 193 : Principe de la commutation de propriété redox par éclatement de potentiel d'oxydation mécano-induit

Au-delà de la commutation des propriétés redox, lorsque chaque Ni-salphen est mono-oxydé, ce système peut être particulièrement intéressant pour la commutation de propriétés magnétiques. En effet chaque unité fonctionnelle possède un électron non apparié (un spin  $1/2$ ) susceptible d'être couplé avec l'autre unité en configuration fermée, soit à travers l'espace ou éventuellement à travers un ligand pyrazine pontant.

## IV ETUDES RPE

La pince  $\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2$  a été électrolysée à 1,2 V dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de sorte à former la pince dichargée  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  dont les spectres RPE en solution dégazée et gelée en présence d'ion zinc et de pyrazine ont été enregistrés.

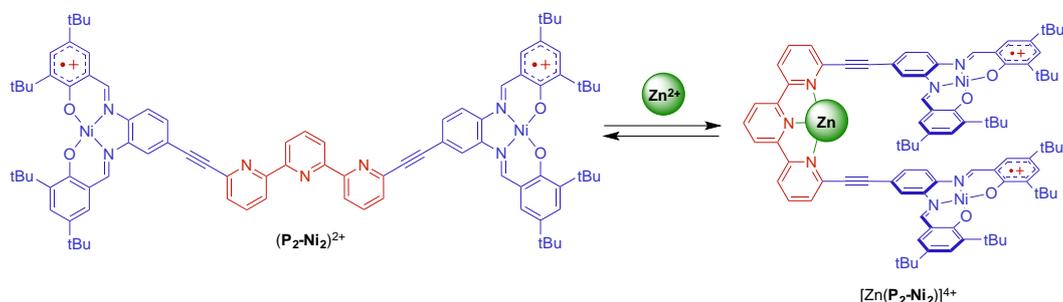


Figure 194 : Mouvement de fermeture de la pince oxydée (représentation spin localisé sur le ligand)

L'influence de la fermeture de la pince sur les propriétés magnétiques a dans un premier temps été étudiée (Figure 194). Ainsi le spectre RPE bande X de la pince ouverte oxydée  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  compte principalement deux signaux, l'un entre 2900 et 3000 G et l'autre entre 3400 et 3500 G (Figure 195). D'après la littérature, le premier correspond à un électron localisé dans une orbitale 3d du Nickel, alors que le second signal correspond au signal caractéristique d'un radical localisé sur le ligand salphen.<sup>[287a, 287c, 290b, 291b]</sup> Ainsi ce spectre montre bien qu'à 20K l'électron est à la fois localisé sur le métal et sur le ligand. En outre le signal correspondant au radical localisé sur le ligand, semble caractéristique du Ni-salen oxydé présent dans un environnement comportant des ions tétrabutylammonium.<sup>[287c]</sup>

Le spectre de la pince fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$ , est assez similaire, toutefois l'intensité du signal correspondant au spin centré sur le métal est bien plus faible que pour la pince ouverte. Cela signifie que l'interaction à travers l'espace qui donne lieu à l'éclatement des potentiels précédemment observé, stabilise probablement l'orbitale du ligand contenant l'électron célibataire (SOMO), ou déstabilise l'orbitale métal ( $d_{z^2}$ ), de sorte que la probabilité de présence de l'électron sur le ligand soit légèrement augmentée par rapport à celle sur le métal. Toutefois on n'observe aucun signe d'interaction entre spins à travers l'espace contrairement à ce qui avait été observé avec la pince cuivre  $\mathbf{P}_2\text{-Cu}_2$ . Il ne semble donc pas s'établir d'interaction d'échange à travers l'espace puisqu'aucune interaction dipolaire n'est observée. Cela peut s'expliquer d'une part, par une forte répulsion électrostatique entre les complexes chargés, d'autre part, l'électron célibataire étant délocalisé sur le système  $\pi$  et non localisé principalement sur un atome il est possible que l'interaction dipolaire soit très faible. Il est alors opportun de vérifier si une interaction d'échange ne serait pas favorisée par coordination d'un ligand pyrazine aux nickels, éventuellement de façon pontante.

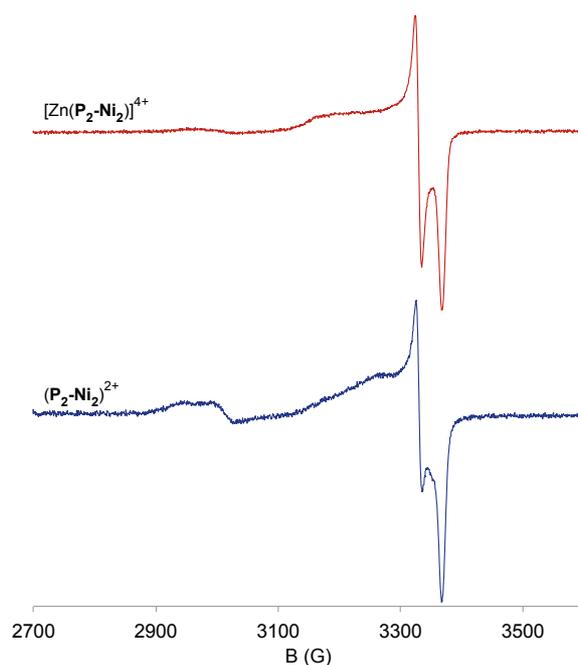


Figure 195 : Spectre RPE bande X des complexes oxydés pince ouverte  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  et fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$  (générées par électrolyse à 1,2 V dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M) en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4}$  M) à 20 K

Afin de discriminer l'influence de la coordination de la pyrazine sur le nickel associé à la tautomérie de valence, d'un éventuel effet de couplage (interaction dipolaire ou d'échange) par intercalation de pyrazine entre les unités fonctionnelles, le spectre RPE de la pince ouverte  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  en présence de pyrazine a été enregistré (Figure 197). Ce spectre est similaire à ceux des complexes Ni-salen en présence de pyridine décrits dans la littérature<sup>[287a, 287c]</sup> correspondant à un spin électronique  $\frac{1}{2}$  localisé sur un nickel coordonné à deux ligands azotés. En effet le grand singulet observé à 3041 G est caractéristique de l'électron localisé sur le métal. De plus la coordination du Ni-salphen à deux ligands pyrazine est confirmée par le quintuplet à 3312 G qui correspond au couplage du spin électronique avec les spins nucléaires ( $I = 1$ ) des 2 azotes liés ( $2nI + 1 = 5$ ). La modélisation réalisée permet de déterminer les valeurs du facteur de Landé selon chaque direction ( $g_x = 2,208$  ;  $g_y = 2,172$  ;  $g_z = 2,027$ ), ainsi que les valeurs des constantes de couplage hyperfin avec les azotes ( $A_{xx} = A_{yy} = 15,55 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ;  $A_{zz} = 20,04 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ).

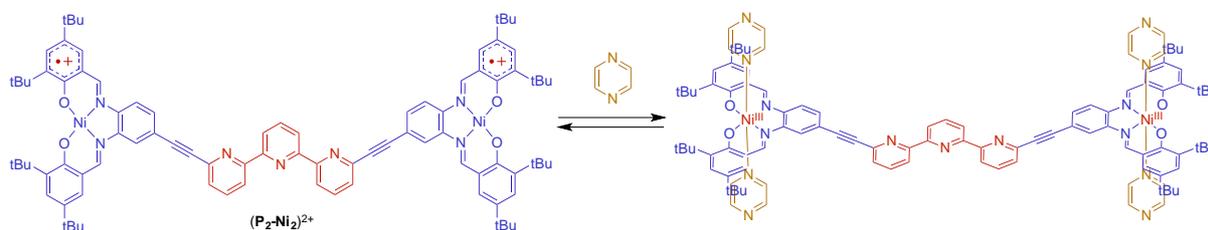


Figure 196 : Représentation de la coordination de pyrazines aux nickels de la pince oxydée  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  associée à la tautomérie de valence

Ainsi le spectre de  $(\mathbf{P}_2\text{-(Ni(Pz)}_2)_2)^{2+}$  ne montre aucun signe d'interaction entre spins électroniques. Les deux Ni-salphen sont donc isolés, ce qui exclut la possibilité de fermeture de la pince par la seule coordination pontante de la pyrazine aux deux Ni<sup>III</sup>. D'autre part la localisation du spin uniquement sur

le métal confirme la stabilisation de la géométrie pseudo-octaédrique par transfert d'électron du métal vers le ligand, conduisant à la formation d'un nickel au degré d'oxydation III.

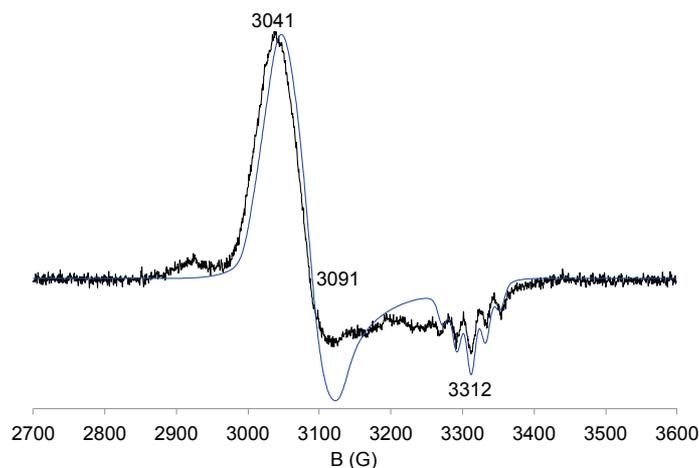


Figure 197 : Spectre RPE du complexe pince oxydée ouverte  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  (générée par électrolyse à 1,2 V dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M) en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à 20 K, en présence de 100 équivalents de pyrazine (noir) ; modélisation (bleu)

Le spectre de la pince oxydée, fermée, et en présence de pyrazine peut désormais être comparé aux précédents afin de voir s'il y a un effet d'intercalation. La Figure 198 représente le comparatif des spectres de pince fermée sans pyrazine, ouverte avec pyrazine, et fermée en présence de pyrazine.

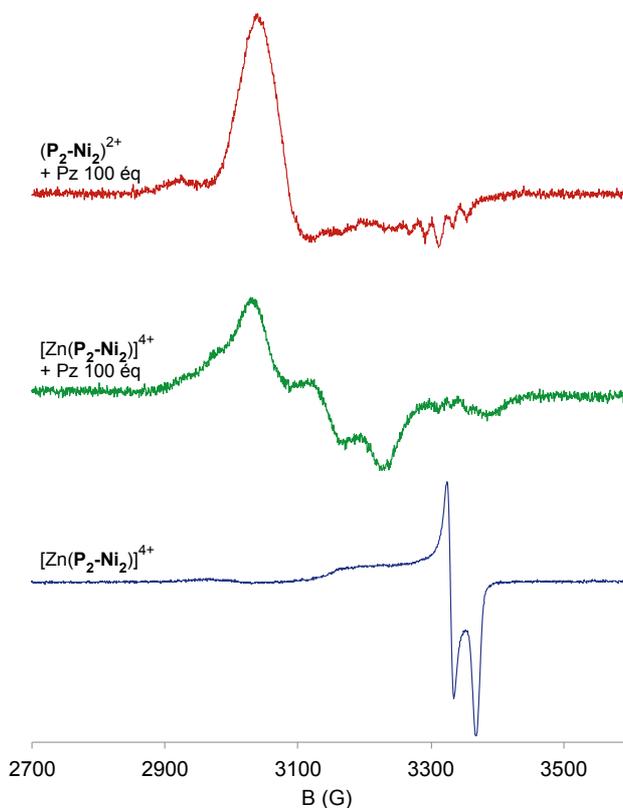


Figure 198 : Spectres RPE des pincés oxydée fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$  (bleu), oxydée fermée  $[\text{Zn}(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$  en présence de pyrazine (100 éq) (vert), oxydée ouverte  $(\mathbf{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  en présence de pyrazine (100 éq) (rouge), (oxydation par électrolyse à 1,2 V dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M) en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à 20 K

On observe que ce dernier est bien différent de celui en absence de pyrazine  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$ , ce qui indique que ce ligand est bien en interaction avec la pince fermée et probablement coordonné au nickel. Toutefois ce spectre s'avère aussi bien différent de la pince ouverte avec pyrazine, ce qui démontre aussi un effet de la fermeture. Il y a donc un effet combiné de fermeture et de coordination du ligand pyrazine sur le nickel.

Le spectre de la pince oxydée fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$  en présence de pyrazine, a pu être modélisé comme le spectre correspondant à un système de spin 1 (Figure 199). Ainsi cela indique que les deux spins  $\frac{1}{2}$  localisés sur les nickels sont en interaction d'échange (pour former un système  $S = 1$ ), en outre ces deux spins sont aussi en interaction dipolaire. La modélisation réalisée ici a aussi permis la détermination du facteur de Landé selon chaque direction ( $g_x = 2,230$  ;  $g_y = 2,160$  ;  $g_z = 2,027$ ), ainsi que l'énergie de l'interaction dipolaire :  $D = \pm 1,21 \times 10^{-25}$  J ; ( $\pm 183$  MHz ;  $\pm 65$  G ;  $\pm 6,09 \times 10^{-3}$  cm $^{-1}$ ).

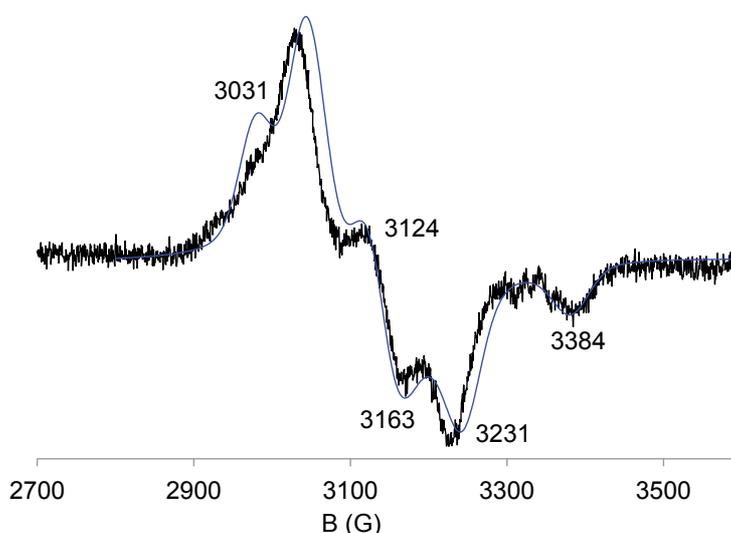


Figure 199 : Spectre RPE du complexe pince oxydée fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$  (générée par électrolyse à 1,2 V dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / TBAPF $_6$  0,1 M) en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol·L $^{-1}$ ), à 20 K, en présence de pyrazine 100 équivalents (noir) ; modélisation (bleu)

La fermeture de la pince en absence de pyrazine n'ayant pas montré ce type d'interaction d'échange, il y a deux possibilités pouvant expliquer cette interaction : premièrement, la pyrazine coordine les nickels uniquement à l'extérieur de l'espace inter-salphen, ce qui localise le spin dans l'orbitale  $d_{z^2}$  du métal, les spins sur les atomes de nickel sont alors en interaction d'échange à travers l'espace comme observé pour la pince cuivre (Schéma 36-1). La deuxième possibilité est que la pyrazine se coordine à l'extérieur de la cavité, ainsi que de façon pontante entre les deux métaux, cette intercalation permet alors l'apparition d'une interaction d'échange à travers le ligand (Schéma 36-2).

Afin de déterminer s'il s'agit d'une interaction à travers l'espace ou à travers le ligand, il est possible de réaliser le même enregistrement de spectre RPE de la pince oxydée fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Ni}_2)]^{4+}$ , mais cette fois en présence de pyridine. La pyridine ne peut être pontante car elle est monodente, par conséquent aucune intercalation ou interaction à travers le ligand ne pourra être observée. Si l'on observe un spectre similaire avec la pyridine et la pyrazine, montrant un système spin 1, alors nous pourrions a priori admettre que l'interaction se fait à travers l'espace.

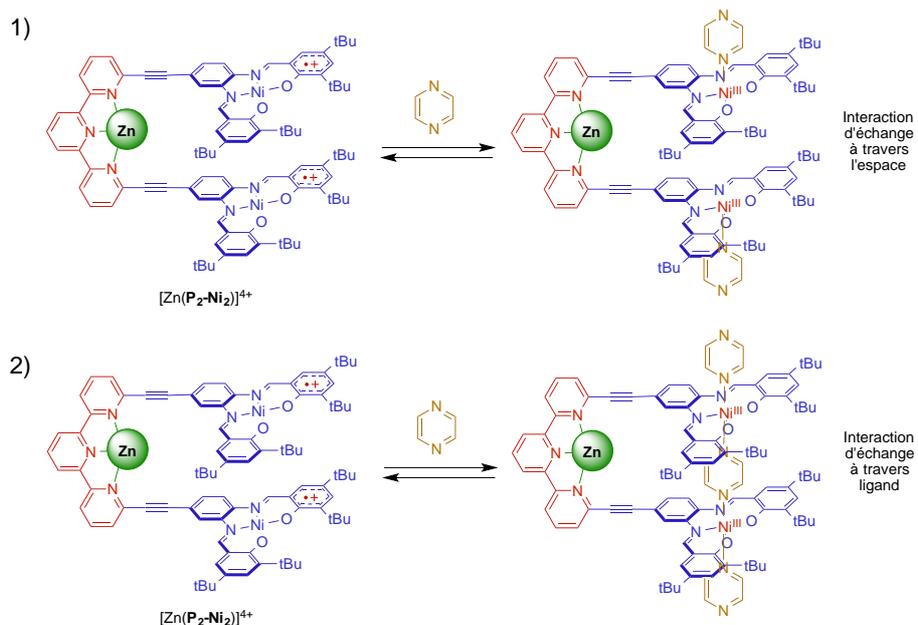


Schéma 36 : 1) Coordination de pyrazine aux nickels de la pince oxydée fermée  $[Zn(P_2-Ni_2)]^{4+}$  : 1) sans intercalation, impliquant une interaction d'échange à travers l'espace entre nickels (III) porteurs d'un spin  $\frac{1}{2}$  ; 2) avec intercalation de pyrazine en positions apicales, impliquant une interaction d'échange à travers le ligand entre nickels (III) porteurs d'un spin  $\frac{1}{2}$

La Figure 200 montre le comparatif entre spectres de la pince oxydée fermée en présence des deux ligands précédemment cités. On observe alors que le spectre avec pyridine est sensiblement différent de celui avec pyrazine, et ne montre aucune preuve d'interaction d'échange. En outre ce spectre est comparable à celui de la pince ouverte avec pyrazine, ce qui confirme qu'aucune interaction intramoléculaire n'a lieu entre les spins localisés sur les ions nickels.

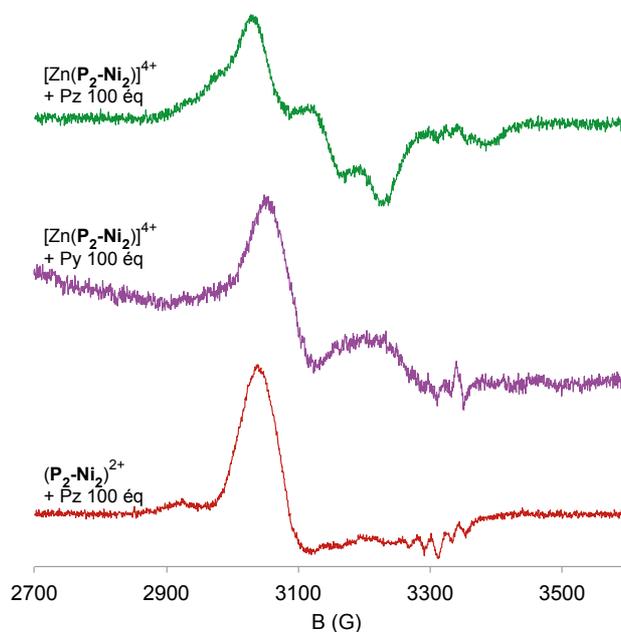


Figure 200 : Spectres RPE des pinces oxydées  $[Zn(P_2-Ni_2)]^{4+}$  en présence de pyrazine (100 éq) (vert), de pyridine (100 éq) (violet), et  $(P_2-Ni_2)^{2+}$  en présence de pyrazine (rouge), (générées par électrolyse à 1,2 V dans  $CH_2Cl_2$  / TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M) en solution gelée ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>) à 20 K

Il semble alors raisonnable de proposer que la pyrazine soit bien intercalée de façon pontante entre les deux nickels donnant lieu à une interaction d'échange à travers le ligand. Toutefois cela ne pourra être vérifié qu'avec des mesures de magnétométrie SQUID afin de déterminer la valeur de l'énergie d'interaction d'échange.

Ainsi ce système de pince nickel oxydée permettrait d'obtenir une modification du spin total de la molécule grâce à l'intercalation de pyrazine qui donne lieu à une interaction d'échange entre électrons non appariés des ions nickel(III). La pince sans  $Zn^{2+}$  en présence de pyrazine n'ayant montré aucun signe de fermeture, cette interaction serait alors commutable par mouvement mécanique, grâce à un contrôle allostérique de la coordination de  $Zn(II)$  (Figure 201).

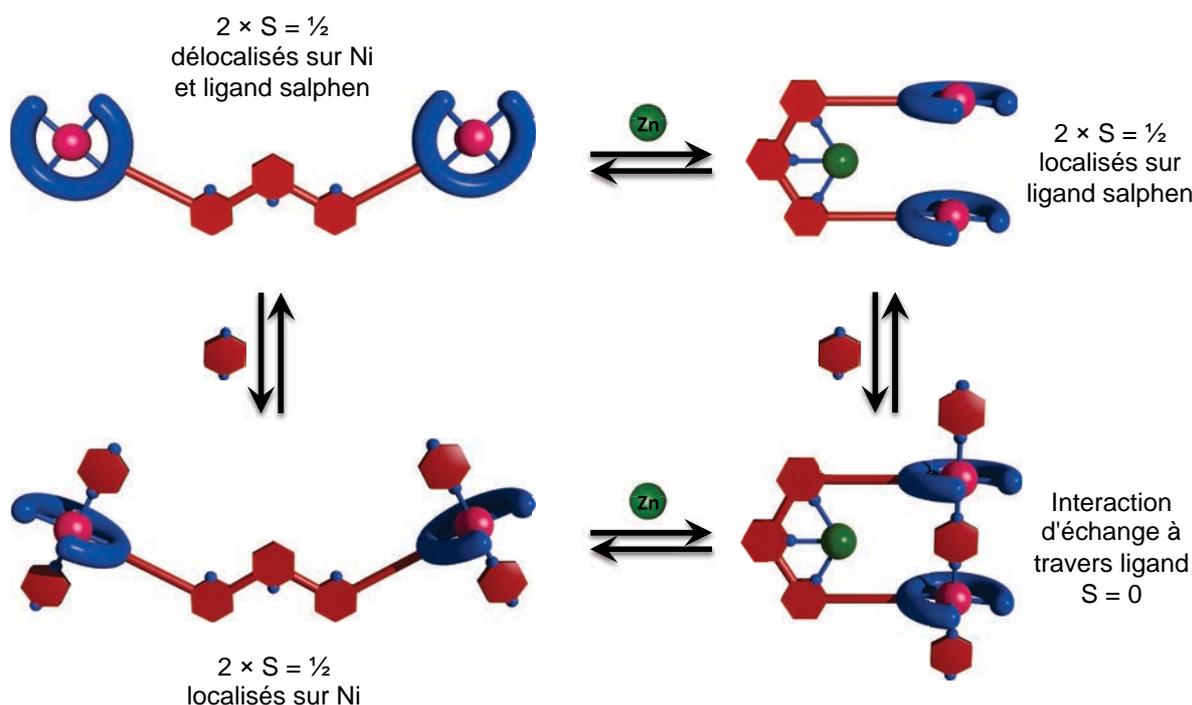


Figure 201 : Modification du spin total : Interaction d'échange à travers le ligand mécano-induite grâce à un effet allostérique (hypothèse couplage antiferromagnétique)

## V CONCLUSION

Les résultats préliminaires sur la pince  $P_1-Ni_2$  ont montré qu'elle pourrait potentiellement permettre la modification des potentiels redox par intercalation de pyrazine, toutefois des mesures électrochimiques complémentaires doivent être menées. En outre une étude des propriétés magnétiques pourrait s'avérer prometteuse.

La pince  $P_2-Ni_2$  a quant à elle montré sa grande capacité de commutation de deux propriétés. En effet le mouvement de fermeture de cette pince a permis d'induire un éclatement des potentiels de première oxydation, vraisemblablement grâce à un effet électrostatique. D'autre part la forme oxydée (mono-oxydation de chaque Ni-salphen) semble être en mesure d'intercaler, par effet allostérique mécano-

induit, une pyrazine coordonnée en positions apicales, et de commuter ainsi le spin global du système, grâce à une interaction d'échange à travers le ligand.

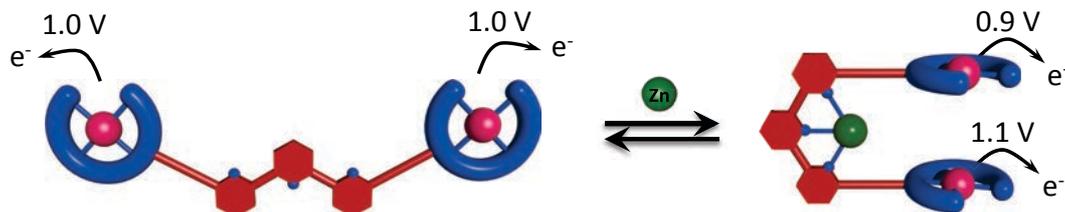


Figure 202 : Principe de la commutation de propriété rédox par éclatement de potentiel d'oxydation mécano-induit

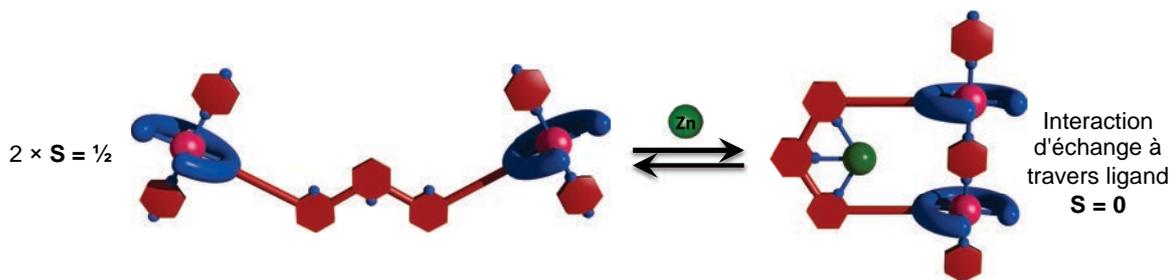


Figure 203 : Commutation du spin total par intercalation mécano-induite par effet allostérique (hypothèse couplage antiferromagnétique)

Toutefois une mesure complémentaire de spectroélectrochimie permettrait de s'assurer de la nature purement électrostatique de l'éclatement des potentiels d'oxydation ; de plus des mesures d'aimantation par magnétochimie SQUID en solution, devraient nous permettre de nous assurer que l'interaction d'échange est bien à travers le ligand, et d'extraire la valeur et le signe de l'énergie d'interaction  $J$ .



**Chapitre V :**  
**Ouverture vers les pinces  
moléculaires catalytiques**

---



# CHAPITRE V : OUVERTURE VERS LES PINCES MOLECULAIRES CATALYTIQUES

Les pinces moléculaires ont été très peu mises à profit pour réaliser des catalyseurs commutables dont l'accélération d'une réaction et / ou l'augmentation de la stéréosélectivité peuvent être réversiblement commutées via un mouvement. La conception de ce type de catalyseur commutable tire directement son inspiration des systèmes enzymatiques où une régulation allostérique permet de catalyser ou non une réaction. Quelques exemples de catalyseurs commutables via un mouvement ont été décrits,<sup>[163, 171a]</sup> mais il existe encore peu de systèmes utilisant le principe d'une catalyse coopérative accessible par un système de type pince moléculaire.

## I PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET DESIGN

Le principe de catalyse coopérative se base sur la proximité de deux centres réactifs dont les rôles catalytiques complémentaires sont à l'origine de l'accélération d'une des réactions possibles.<sup>[297]</sup>

### 1) CATALYSE COOPERATIVE

On peut distinguer deux effets dans une catalyse coopérative qui peuvent agir de manière concomitante. D'une part, la proximité de deux centres réactifs peut engendrer une accélération de la réaction, par diminution de l'enthalpie libre d'activation ; d'autre part la coopérativité catalytique permet pour certaines réactions stéréosélectives utilisant un catalyseur chiral, d'améliorer la sélectivité de la réaction par stabilisation relative, dans l'environnement chiral, d'un état de transition vis à vis d'un autre. Ainsi, lors d'une réaction catalytique stéréosélective, ces deux effets peuvent être observés de façon concomitante.

Le design d'un catalyseur coopératif dépend du type de réaction catalysée, toutefois on peut dégager des principes fondamentaux pour un catalyseur coopératif optimal. En effet lors d'une réaction chimique, on compte généralement deux principaux réactifs : un nucléophile et un électrophile. Le catalyseur coopératif doit être susceptible d'augmenter la réactivité de ces deux substrats par un mécanisme de double activation (Figure 204). Ceux-ci ayant des réactivités complémentaires, ils doivent être activés de façon opposée (un nucléophile doit être enrichi en électron, alors que la densité électronique d'un électrophile doit diminuer) ce qui implique un catalyseur dissymétrique. Cette double activation des réactifs permet de diminuer l'enthalpie d'activation de la réaction. Toutefois le catalyseur coopératif agit aussi sur l'entropie d'activation, puisque les deux substrats se lient au catalyseur, de sorte à les amener en proximité spatiale. Le coût entropique initial est alors contrebalancé par l'enthalpie d'interaction avec le catalyseur. Le développement de catalyseurs coopératifs dissymétriques est un défi synthétique encore plus complexe que celui des systèmes symétriques, c'est pourquoi beaucoup de catalyseurs coopératifs décrits sont symétriques et se distinguent des catalyseurs non coopératifs par leur action sur l'entropie d'activation de la réaction.

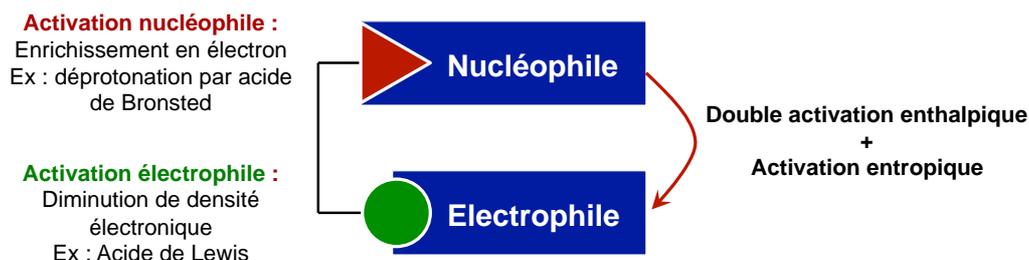


Figure 204 : Principe de fonctionnement d'un catalyseur coopératif optimal

Il existe quelques exemples d'architectures permettant d'accélérer une réaction par effet coopératif avec des catalyseurs de type salen ; ces catalyseurs ont été mis à profit pour le développement de cette catalyse coopérative car ces dérivés donnent accès à diverses réactions, et ont été considérablement étudiés depuis les travaux de E. N. Jacobsen.<sup>[298]</sup> Ainsi des nanoparticules porteuses d'un grand nombre de Co-salen attachés par liaison covalente permettent de catalyser une réaction d'ouverture d'époxyde asymétrique, grâce à la proximité des salen induite par la densité de greffage.<sup>[299]</sup> Des réseaux de coordination (Metal Organic Framework, MOF), contenant des Mn-salen ont permis de catalyser une réaction d'époxydation d'alcène par un dérivé d'iode hypervalent.<sup>[300]</sup> Des versions commutables permettant une régulation de la vitesse de réaction par effet allostérique ont été développées notamment par C. Mirkin et coll. qui ont décrit une accélération d'une réaction de transestérification d'un diester phosphate (Figure 205).<sup>[172b]</sup> Cette réaction est commutée via l'ouverture ou la fermeture de la cavité au sein de laquelle la réaction est accélérée.

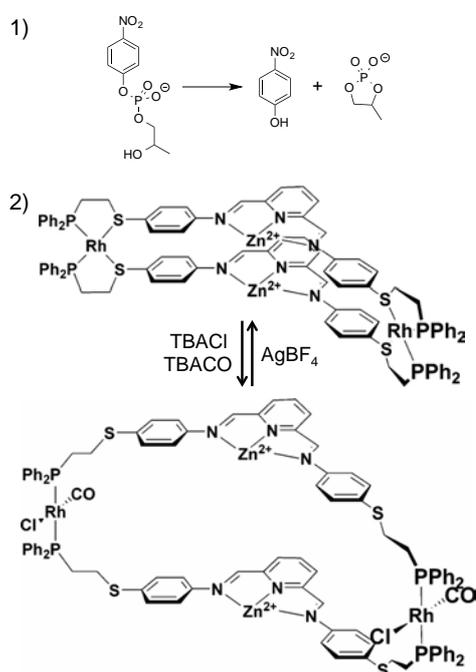


Figure 205 : 1) Réaction de transestérification d'un diester phosphate ; 2) Catalyseur commutable

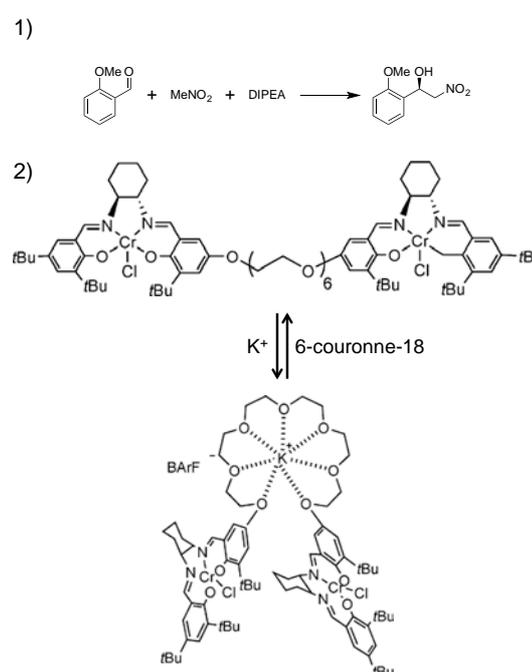


Figure 206 : 1) Réaction de Henry ; 2) Catalyseur commutable

Plus récemment le groupe de Q. H. Fan a développé une pince moléculaire commutable, dont les sites catalytiques sont des Cr<sup>III</sup>-salen, qui catalyse une réaction de Henry (Figure 206).<sup>[301]</sup> La proximité des deux sites actifs permet d'observer une augmentation de la conversion et de l'excès énantiomérique par rapport à un complexe mononucléaire.

Le fonctionnement de ces catalyseurs coopératifs est fondé sur l'accélération de l'étape cinétiquement déterminante par transformation de cette étape théoriquement intermoléculaire en une étape formellement intramoléculaire. En effet dans toutes les réactions précédemment citées, l'étape limitante correspond à l'attaque d'un nucléophile sur un électrophile. Ce dernier est, dans une catalyse standard par complexe de salen, activé par coordination au métal, ce qui permet la réduction de l'enthalpie d'activation de l'étape, et donc de la réaction. Dans les systèmes catalytiques coopératifs dinucléaires, le caractère électrophile d'un substrat est de la même façon exalté par coordination au métal dans l'espace inter salen ; toutefois le nucléophile entre aussi en interaction avec l'autre salen à proximité, permettant le positionnement de ce réactif en proximité du substrat.<sup>[302]</sup> Ainsi par cette interaction métal-nucléophile, l'étape cinétiquement déterminante devient unimoléculaire, puisque intramoléculaire (Schéma 37). En cela la stratégie bioinspirée de catalyse coopérative tire son originalité du fait qu'elle ne se contente pas d'agir sur l'enthalpie d'activation comme la plupart des catalyseurs, mais elle permet d'abaisser aussi l'entropie d'activation puisque le coût entropique lié à la molécularité de l'étape est compensé par le gain enthalpique correspondant à l'interaction du nucléophile avec la cavité.

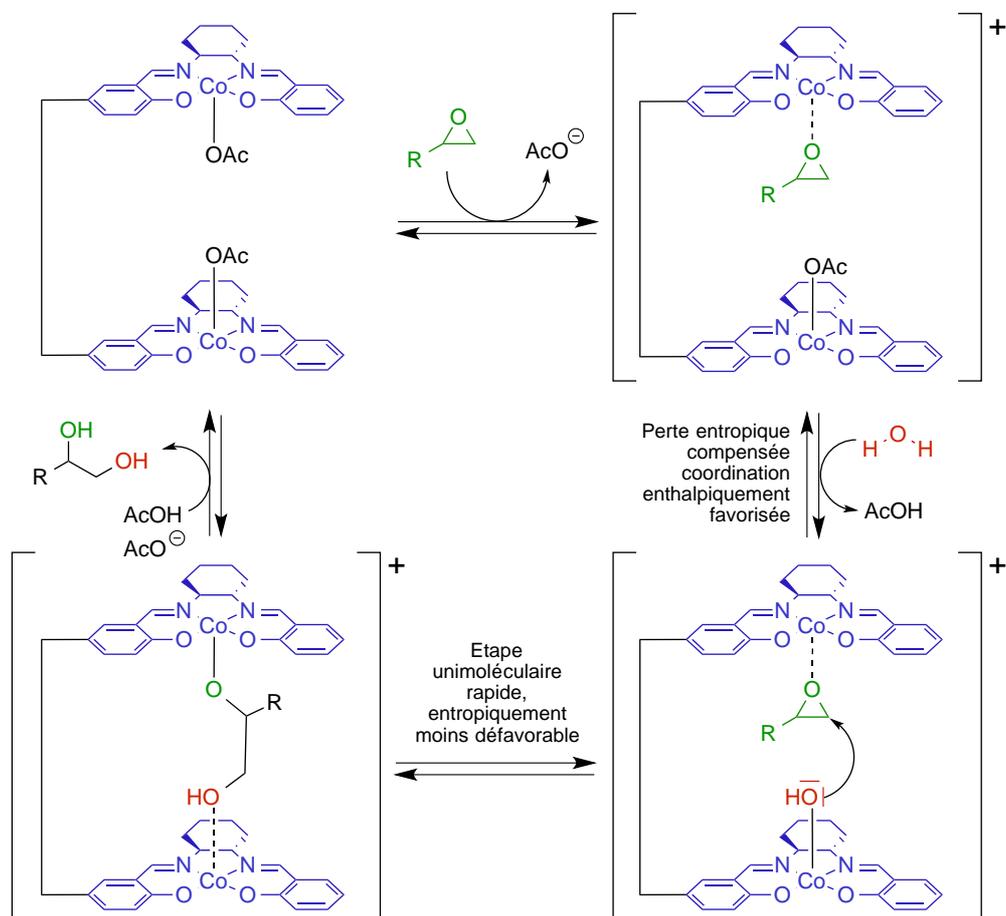


Schéma 37 : Mécanisme d'ouverture d'époxyde par un dimère de salen en catalyse coopérative

L'augmentation de la stéréosélectivité d'une réaction, grâce à la catalyse coopérative, a d'ores et déjà été décrite dans quelques systèmes dont l'architecture se rapproche des pinces moléculaires. Cette exaltation de la sélectivité est due au confinement de la réaction entre deux sites catalytiques, dans un environnement chiral, à la manière d'une poche enzymatique. Cet environnement chiral permet d'augmenter l'influence des centres asymétriques du catalyseur pour orienter la réaction. Ainsi au sein

de cet environnement un intermédiaire réactionnel ou état de transition chiral est plus stabilisé que l'autre. Quelques cavités, ou pinces moléculaires ont permis l'augmentation de la stéréosélectivité de réactions de Henry par de Co-salen,<sup>[303]</sup> ou d'ouverture d'époxyde par Cr-salen.<sup>[176]</sup> Mais ces exemples restent encore assez limités en nombre, particulièrement en version commutable.<sup>[301]</sup>

## 2) DESIGN DU CATALYSEUR COMMUTABLE

La coopérativité catalytique est un point clef du développement de catalyseurs commutables notamment basés sur des pinces moléculaires ; en effet, c'est l'accélération ou la sélectivité additionnelle dues à cette coopérativité qui permettront d'observer une différence d'activité catalytique entre une forme ouverte agissant comme un catalyseur non coopératif et une forme fermée ou la coopérativité s'exprime. Dans un système commutable idéal, la coopérativité devrait permettre d'induire une réaction lorsque le catalyseur est dans sa configuration active ; réaction qui serait cinétiquement bloquée avec le catalyseur dans sa forme inactive.

Dans notre cas il serait particulièrement intéressant de réaliser une pince moléculaire commutable par coordination, susceptible d'accélérer une réaction en exaltant sa stéréosélectivité. Pour ce faire la question du design se pose désormais, notamment en ce qui concerne l'introduction de centres stéréogènes. Usuellement l'asymétrie du catalyseur est introduite au niveau de la diamine du ligand salen, notamment sous forme de cyclohexanediamine énantiomériquement pure. Ceci présente en terme catalytique le double avantage d'induire la sélectivité lorsque le substrat approche par le coté diamine, mais aussi s'il approche par le coté salicylaldéhyde substitué par des groupements encombrants, car la distorsion du salen induite par la chiralité de la diamine, implique l'asymétrie au niveaux des groupements encombrants sur le salicylaldéhyde (Schéma 38).<sup>[304]</sup>

Ainsi si l'on suit cette stratégie décrite dans la littérature, le design de pince moléculaire utilisé jusqu'à présent paraît peu approprié, puisque la partie commutable est liée au salen par la diamine, ce qui d'une part limiterait l'approche du substrat par ce coté, et d'autre part réduirait la rigidité du système nécessaire au contrôle de la distance salen-salen en configuration pince fermée. Il faut alors envisager de substituer le salen par un des groupements salicylaldéhyde.

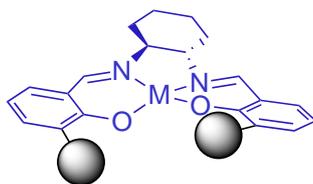


Schéma 38 : Distorsion des groupements encombrants induite par la cyclohexanediamine

Dans un premier temps, nous envisageons la synthèse d'un système symétrique homobimétallique qui permettrait une accélération et une exaltation de la sélectivité de réaction sans double activation enthalpique. Ainsi la structure de la pince moléculaire commutable permettant la modulation réversible de la catalyse est représentée Schéma 39 :

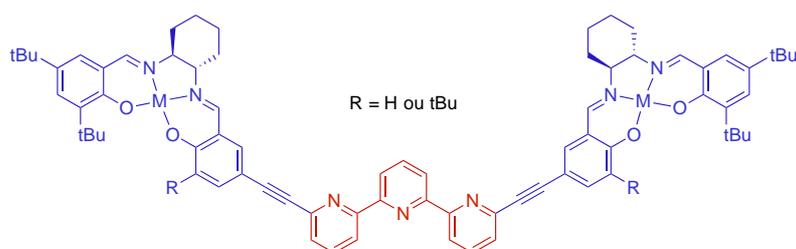


Schéma 39 : Structure générale de la pince moléculaire catalytique cible

Afin de mettre au point une nouvelle voie de synthèse pour cette cible qui s'écarte des structures précédemment réalisées, il est raisonnable de commencer par la synthèse d'une pince moléculaire achirale où la cyclohexdiamine est remplacée par l'aminoaniline.

## II SYNTHÈSE D'UNE PINCE MOLECULAIRE COMMUTABLE CATALYTIQUE

### 1) STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Grâce à l'expérience acquise, le couplage de Sonogashira a été envisagé pour coupler les différents fragments d'une pince catalytique.

La stratégie « chimie sur le complexe » ne semble pas a priori être la voie la plus appropriée pour la synthèse de cette nouvelle pince. En effet les différents M-salen que nous envisageons, à la lumière des catalyseurs décrits dans la littérature (M= Mn, Co, Cr, Zn), s'avèrent être relativement labiles. De plus leurs degrés d'oxydation stables et utilisés ne sont pas toujours compatibles avec les conditions de couplage de Sonogashira comme précédemment explicité pour le Mn-salen qui semblait oxyder le Cu<sup>I</sup>. Finalement, il paraît judicieux, étant donné la diversité des réactions pouvant être catalysées par divers métaux, de réaliser la coordination en fin de synthèse de sorte à permettre l'obtention de plusieurs pinces moléculaires en une étape partir d'un précurseur non métallé.

Cependant, la nouvelle structure de pince moléculaire présente la difficulté de nécessiter des ligands salen dissymétriques, ayant deux fragments salicylaldéhyde différents. Ainsi la réaction de formation de ligands directement à partir de la diamine et des deux salicylaldéhydes risque de conduire à la formation d'un mélange statistique de trois composés. Pour éviter ces désagréments, la synthèse de salen dissymétrique peut être réalisée en utilisant un intermédiaire héli-salen obtenu par la condensation d'une diamine et du premier salicylaldéhyde ; cet héli-salen peut ensuite être engagé dans une seconde condensation avec le second salicylaldéhyde température ambiante, en présence d'ions zinc (II) agissant comme template.<sup>[305]</sup> Dans ces conditions relativement douces, l'hydrolyse de l'imine déjà formée n'est pas favorisée car la réaction se déroule à température ambiante, grâce à l'effet catalytique du zinc agissant comme template. L'échange des salicylaldéhydes, et l'obtention d'un mélange statistique peuvent ainsi être évités.

Dans le respect de l'ensemble des principes de la stratégie énoncée, une voie rétrosynthétique a été mise au point pour la formation de pinces catalytiques (Schéma 40). Cette stratégie vise à former deux fragments pouvant être assemblés lors d'une dernière étape de condensation d'imine : la terpyridine

fonctionnalisée par deux salicylaldehydes, et un hémisalphen **65**. Le fragment terpyridine peut être lui-même obtenue par couplage de Sonogashira entre la dibromoterpyridine et le salicylaldehyde.

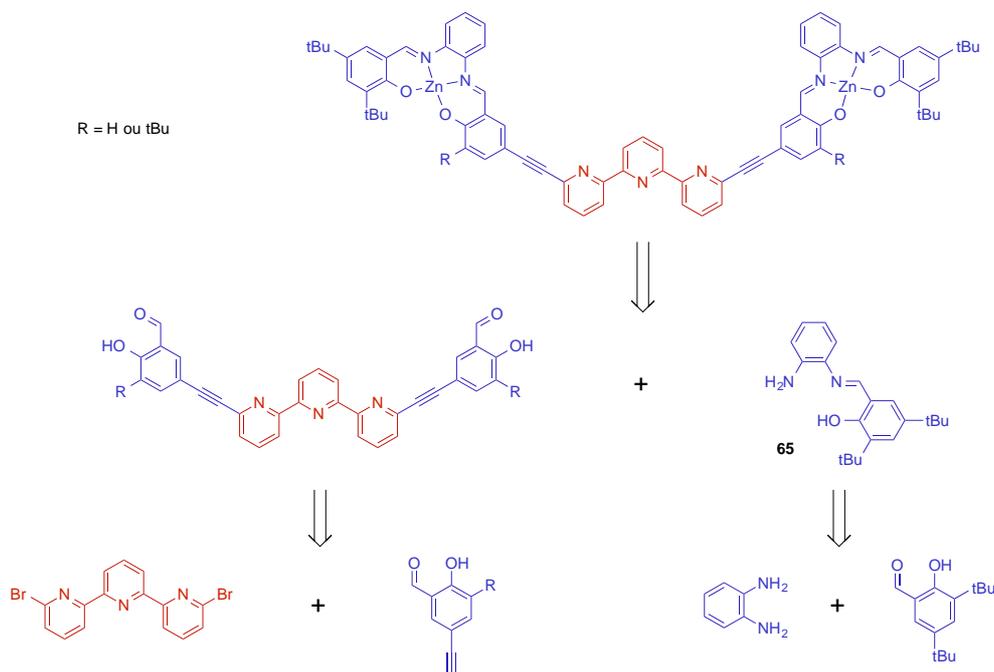


Schéma 40 : Rétrosynthèse générale de pinces catalytiques modèles

## 2) SYNTHÈSE DE LA PINCE $P_4-Zn_2$

La mise au point de cette synthèse a été en partie réalisée au cours du stage de Master 2 de Caroline Rossi-Gendron.

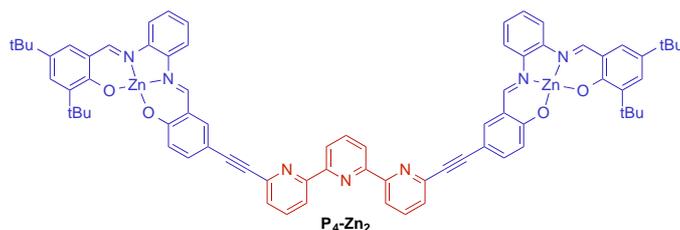


Schéma 41 : Pince molécule cible  $P_4-Zn_2$

La synthèse débute par la formation du fragment terpy-salicylaldehyde **64** (Schéma 42). Ainsi le 5-bromosalicylaldehyde **66**, a été engagé dans une réaction de Sonogashira avec le TMSA, de sorte à fonctionnaliser l'alcyne selon un protocole décrit dans la littérature.<sup>[306]</sup> L'aldéhyde **67** obtenu avec un bon rendement est alors déprotégé pour donner quantitativement l'alcyne vrai **68**. Cet alcyne a ensuite été mis en réaction de Sonogashira avec la dibromoterpyridine **11** selon diverses conditions. En effet la réaction a été tentée dans diverses proportions de solvant ( $NEt_3$  pur,  $NEt_3$  / THF), et de température, mais aucun produit de réaction n'a pu être isolé. La réaction a été suivie par spectroscopie RMN à divers temps jusqu'à 24 heures sans observation du produit désiré. Toutefois nous avons vu que les couplages de Sonogashira sur le composé **11** étaient tout à fait possibles dans les conditions utilisées

de solvant, de température et de catalyseur. Cela pourrait indiquer une fois de plus un problème de solubilité du produit obtenu.

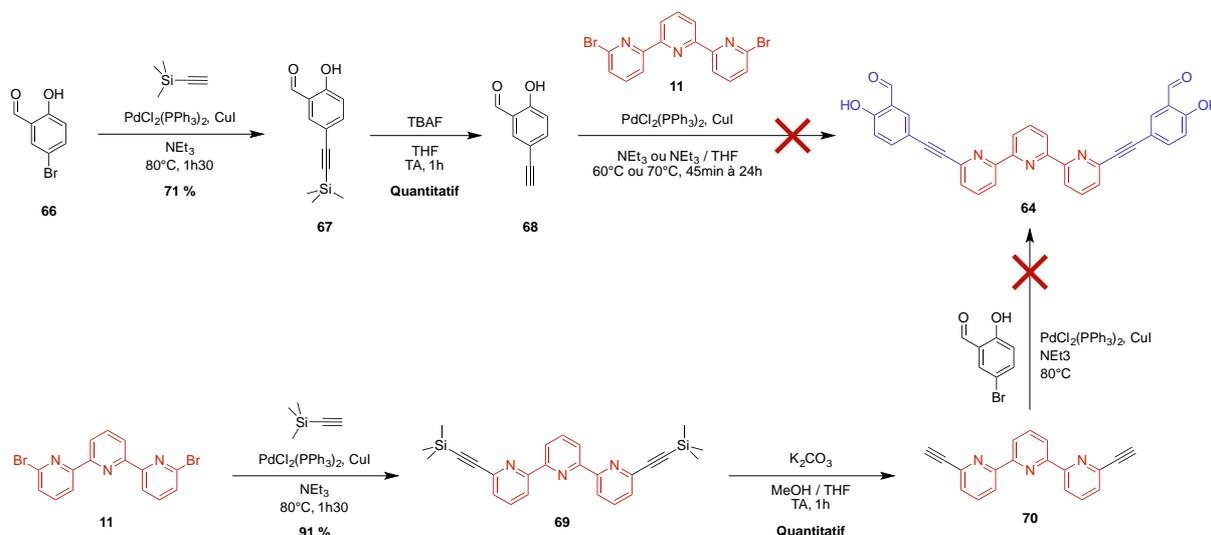


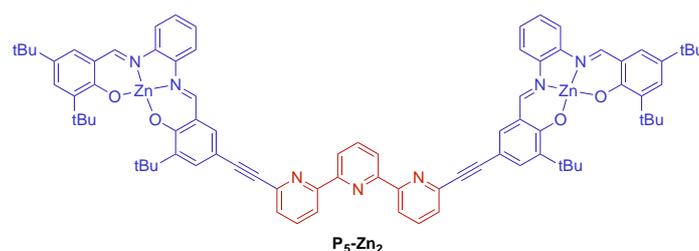
Schéma 42 : Voies de synthèse du fragment terpyridine difonctionnalisée par le salicylaldéhyde **64**

Néanmoins une stratégie inverse a été tentée, correspondant à la fonctionnalisation de la terpyridine par des alcynes. Cette stratégie ne semble en revanche pas être la plus subtile, puisque le couplage de Glaser observée de façon concomitante à la Sonogashira, risque d'entraîner une dimérisation, soit une perte de réactif que l'on ne peut, contrairement à précédemment, introduire en excès car la terpyridine doit être difonctionnalisée par le salicylaldéhyde. Néanmoins la terpyridine **11** a été engagée dans la réaction de Sonogashira avec le TMSA dans des conditions classiques, ce qui permit d'isoler la terpyridine difonctionnalisée **69** avec 91 % de rendement. Ce substrat a pu ensuite être déprotégé en conditions douces pour donner quantitativement le dialcynes vrai **70**. Le couplage final pour obtenir le fragment **64** a ensuite été tenté, toutefois le produit désiré n'a pu être isolé ou même détecté. L'incapacité à obtenir le fragment **64** par les deux voies tentées semble confirmer que ce fragment comportant un large système  $\pi$  conjugué sans groupements solubilisants, est probablement insoluble dans la plupart des solvants utilisés. Les essais de solubilisation à chaud du brut de réaction n'ont en effet pas non plus permis d'isoler le produit.

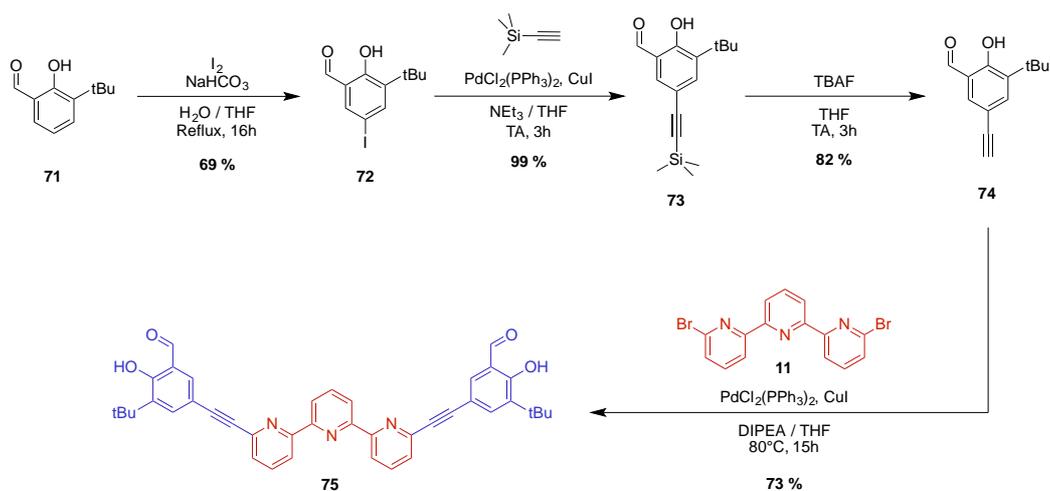
Il a alors été envisagé d'introduire sur ce fragment des groupements solubilisants en position 3 du salicylaldéhyde. En outre un groupement tertio-butyle encombrant en ortho du phénol permettrait d'augmenter la sélectivité de la catalyse dans la version chirale, si le substrat approche par le côté salicylaldéhyde.

### 3) SYNTHÈSE DE LA PINCE $P_5-Zn_2$

La synthèse de la nouvelle molécule cible  $P_5-Zn_2$  (Schéma 43) a alors été réalisée selon la stratégie précédemment développée, en commençant par la formation du fragment terpy-salicylaldéhyde **75** (Schéma 44).

Schéma 43 : Nouvelle molécule cible  $P_5-Zn_2$ 

Ainsi le 3-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde **71** a été engagé dans une réaction de iodation par  $I_2$ , selon un protocole décrit dans la littérature.<sup>[307]</sup> Cette substitution électrophile aromatique est évidemment orientée en para du phénol grâce à la forte activation de cette position par la fonction hydroxyle. Cela permet d'isoler le composé **72** avec un rendement correct de 69 %. Ce dérivé iodé est alors mis en réaction avec le TMSA dans un couplage de Sonogashira à température ambiante. On comprend ici l'intérêt du dérivé iodé plutôt que bromé, la liaison C-I étant plus réactive que la liaison C-Br, il n'est pas nécessaire de chauffer pour activer la réaction, contrairement au protocole reporté dans la littérature avec le dérivé bromé pour la synthèse du composé **73**.<sup>[308]</sup> Ce composé a ainsi été isolé avec 99 % de rendement, avant d'être déprotégé à température ambiante, par TBAF, pour former l'alcyne vrai **74** avec 82 % de rendement.<sup>[308b]</sup> Le double couplage de Sonogashira entre l'alcyne **74** et la dibromoterpyridine **11** a ensuite été réalisé à 80°C pendant 15 heures, ce qui a permis d'isoler le fragment **75** avec un rendement de 73 %.

Schéma 44 : Synthèse du fragment terpy-disalicylaldéhyde **75**

Le fragment **75** étant obtenu, il nous faut désormais synthétiser l'hémi-salphen **65** (Schéma 45). Ainsi selon un protocole décrit dans la littérature, cet hémi-salphen a pu être obtenu après 1 heure de reflux des deux réactifs dans l'éthanol, avec un rendement de 67 %.<sup>[309]</sup>

La dernière étape de formation de la pince moléculaire par formation d'imine entre les fragments **65** et **75**, assistée par effet template du zinc, a été réalisée dans le méthanol en présence de  $NEt_3$  à température ambiante pendant 3 jours. La triéthylamine permet ici d'assister la déprotonation du phénol de sorte à favoriser la coordination du zinc. Après recristallisation dans le chloroforme, la pince moléculaire fermée par du zinc  $[Zn(P_5-Zn_2)]^{2+}$  a pu être isolée avec un rendement de 80 %.

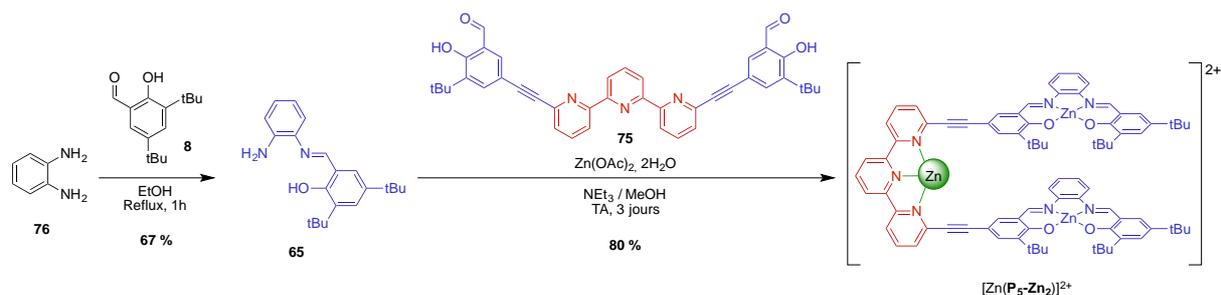
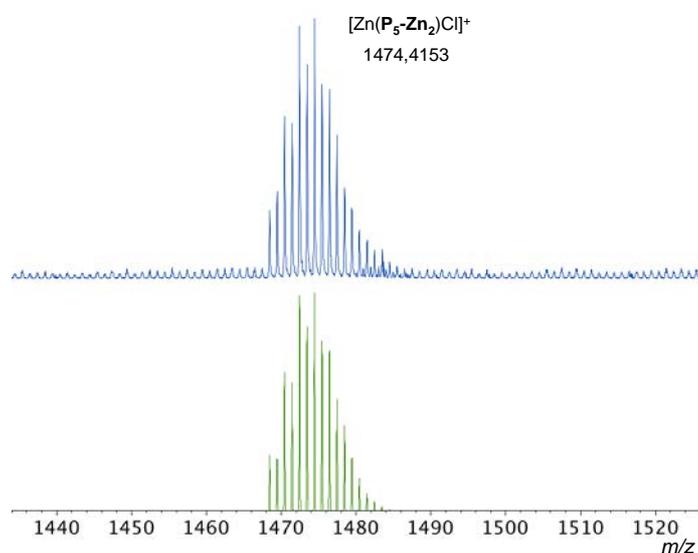


Schéma 45 : Formation de la pince fermée finale

La pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]^{2+}$  a été caractérisée par spectroscopie RMN, dont les signaux RMN  $^1\text{H}$  ont été attribués par RMN 2D, ainsi que par spectrométrie de masse qui a montré le pic d'intensité 100 % à  $m/z$  1474,4153 correspondant au complexe mono-chargé coordonné par un chlorure :  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)\text{Cl}]^+$ .


 Figure 207 : Spectre de masse expérimental (haut) et calculé (bas) de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]^{2+}$ 

Les divers essais de décooordination du zinc de la terpyridine par ajout de ligands compétitifs n'ont pas permis d'isoler la pince ouverte puisque l'on observe dans chaque cas la décooordination concomitante des salphens. Ceci indique la faible différence de constante de complexation du zinc entre la terpy et le salphen. Cette faible différence de stabilité doublée d'une grande labilité du zinc semblent être un inconvénient mais ces caractéristiques permettront d'envisager à partir de cette pince fermée, des réactions de transmétallation par les divers métaux (Mn, Co, Cr...), susceptibles d'être utilisés pour les applications catalytiques. <sup>[206c, 305]</sup>

Après transmétallation par des métaux de transition de la première ligne, une stabilisation par le champ de ligands plus important des M-salphen que des M-terpy, devrait permettre la décooordination de la terpyridine par ajout d'un ligand compétitif, comme cela a été réalisé jusqu'à présent.

D'autre part cette synthèse, plus précisément la dernière étape, devra être réalisée avec un héli-salen chiral de sorte à obtenir après transmétallation une pince moléculaire susceptible d'accélérer une réaction et de modifier sa stéréosélectivité.

4) STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PINCE  $[Zn(P_5-Zn_2)]^{2+}$ 

L'obtention de monocristaux de la pince  $[Zn(P_5-Zn_2)]^{2+}$  par évaporation lente d'un mélange MeOH /  $CH_2Cl_2$  a permis l'obtention d'une structure cristallographique par diffraction de rayon X (Figure 208).

La pince fermée  $[Zn(P_5-Zn_2)]^{2+}$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$ , au sein d'une maille assez large de 9898,63 Å ( $a = 21,0249$  Å ;  $b = 19,9792$  Å ;  $c = 23,592$  Å ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  ;  $\beta = 92,759^\circ$ ). La pince cristallise avec une grande quantité de méthanol désordonné. D'autre part cette pince s'arrange dans le cristal en dimères, la deuxième pince du dimère étant générée par symétrie. Les deux molécules du dimère sont reliées deux fois par un ion hydroxy pontant entre le zinc de la terpyridine et un zinc d'une unité salphen. Cela montre une fois de plus la grande labilité de la sphère de coordination du zinc qui fut modifiée au cours de la cristallisation pour former ce dimère ponté.

De façon habituelle le zinc coordiné à la terpyridine est pentavalent, toutefois la sphère de coordination est cette fois complétée par un acétate ou un chlorure de façon aléatoire dans le cristal. Ainsi ce zinc est coordiné à 3 azotes de la terpyridine, un oxygène du  $OH^-$  pontant, et un acétate ou chlorure. Les atomes de zinc au sein des ligands salphen, adoptent pour leur part une géométrie pyramide à base carrée distordue. Un des deux zinc coordiné au salphen est aussi coordiné à l'ion hydroxy pontant avec le zinc coordiné à la terpyridine de la deuxième molécule du dimère, l'autre zinc complète sa sphère de coordination par une molécule d'eau non pontante. Dans les deux cas la coordination du métal au sein du salphen est assez caractéristique du zinc car celui-ci sort de façon importante du plan  $N_2O_2$  du ligand (angles trans N-Zn-O :  $139,17^\circ$  ;  $146,85^\circ$  ;  $151,02^\circ$  ;  $161,83^\circ$ ) contrairement à la plupart des métaux utilisés jusqu'à présent (Pt, Cu, Ni, Mn), ce qui est cohérent avec l'absence de stabilisation par un champ de ligands. En outre les distances moyennes Zn- $OH_2$ , Zn-O, et Zn-N pour le complexe lié à une molécule d'eau non pontante, sont respectivement de 2,042 Å, 1,961 Å, et 2,076 Å, ce qui est caractéristique de telles distances pour les complexes Zn-salen.<sup>[257]</sup> On observe que la distance Zn-OH avec  $OH^-$  pontant est plus petite : 1,962 Å, ce qui a pour effet d'allonger les distances Zn-O et Zn-N du salphen correspondant à respectivement 2,022 Å et 2,110 Å.

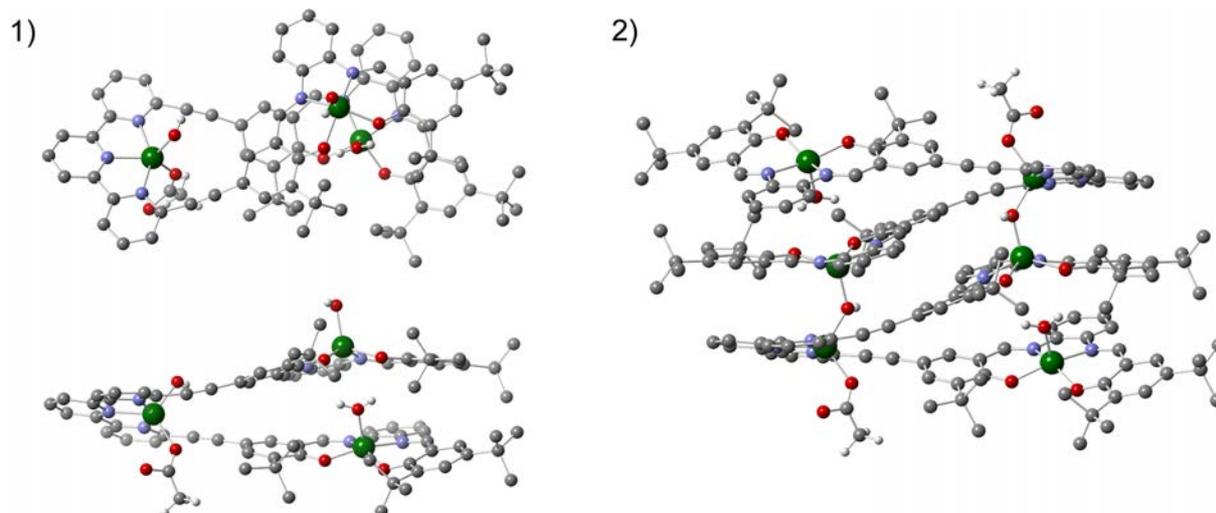


Figure 208 : Structure cristallographique du complexe  $[Zn(P_5-Zn_2)]OH(OAc)$

De façon intéressante les Zn-salphen de la même pince sont disposés avec les groupements tertibutyle du même coté. Cela est certainement un effet de cristallisation, puisqu'en solution

l'équilibre entre les deux conformations est rapide comme le montre la symétrie du spectre RMN  $^1\text{H}$ . En outre la distance Zn-Zn de 4,79 Å est supérieure aux distances M-M intramoléculaires observées jusqu'à présent dans les pinces présentées, ce qui est de bonne augure pour l'utilisation de la cavité entre unités fonctionnelles comme site catalytique. Compte tenu de la flexibilité du système en solution, cette espace inter-salphen devrait être suffisant pour permettre la coordination d'un électrophile et d'un petit nucléophile dans la cavité.

### III UN AVENIR PROMETTEUR EN CATALYSE

En conclusion, la synthèse d'une nouvelle architecture de pince a été développée ouvrant ainsi l'accès potentiel par transmétallation à une bibliothèque de pinces moléculaires catalytiques à base de divers métaux. La pince à base de zinc pourrait dans l'absolu être directement utilisée pour réaliser des réactions catalytiques coopératives par acide de Lewis, telles que l'ouverture d'époxyde racémique comme montré par C. Mirkin.<sup>[176]</sup> Il serait alors possible de déterminer l'accélération de la réaction par rapport à un salphen seul. Toutefois il ne s'agirait pas ici d'un catalyseur commutable car il semble difficile de décoordonner sélectivement le zinc de la terpyridine.

D'autre part une transmétallation sur cette pince devrait permettre l'obtention de pinces achirales contenant des métaux comme le Mn, Co ou Cr. Une accélération de vitesse entre la forme ouverte (accessible par ajout de ligand compétitif), et la forme fermée est attendue dans ce cas.

Enfin réaliser la même synthèse avec un fragment hémi-salen chiral, ne rajouterait pas beaucoup d'étapes à ce qui a été fait, et permettrait d'avoir accès à une pince moléculaire chirale qui après transmétallation serait une bonne base pour obtenir un système catalytique stéréosélectif coopératif commutable.



# **Conclusion générale**

---



## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à la problématique du contrôle et de la commutation de propriétés physiques et chimiques, par utilisation d'un mouvement moléculaire. La mise à profit d'un mouvement mécanique s'est avérée être une bonne stratégie pour commuter les propriétés de luminescence, de magnétisme et d'oxydoréduction, à partir d'une même architecture de type pinces moléculaires.

Dans un premier temps, des pinces à base de complexes luminescents de platine ont été synthétisées par une approche modulaire de type « chimie sur le complexe ». Un mouvement mécanique réversible d'ouverture et fermeture par coordination / décoordination avec une grande variété de cations métalliques a été réalisé. Les propriétés photophysiques ont été étudiées en détail et l'émission a pu être réversiblement quenchée grâce à l'interaction d'un ion mercure avec un site de reconnaissance spécifique, généré suite au mouvement de fermeture. Dans le cas de la pince à base de platine ayant des groupements tertio-butyle éloignés, ce contrôle allostérique a, en outre, permis un quenching différentiel de deux bandes d'émission modifiant ainsi la longueur d'onde du maximum d'émission.

D'autre part, l'effet du mouvement sur les propriétés magnétiques d'une pince moléculaire comportant deux spins électroniques  $\frac{1}{2}$  localisés sur deux cuivre(II) a été étudié par RPE et SQUID. Ainsi la diminution de la distance entre les unités fonctionnelles induite par la fermeture a permis d'engendrer une interaction d'échange antiferromagnétique à travers l'espace, à l'origine de la formation d'un système de spin total nul à l'état fondamental. Ce système s'inscrit ainsi dans les rares exemples de modification de spin total mécano-induite par coordination et non photo-induite.

Au sein d'une pince moléculaire fonctionnalisée par des Ni-salphen, l'influence du mouvement de fermeture sur les propriétés rédox a été étudiée par électro et spectroélectrochimie. Ainsi la diminution de la distance entre deux centres électroactifs Ni-salphen, a entraîné un éclatement de leurs potentiels d'oxydation par un effet électrostatique intramoléculaire. Ce système constitue ainsi l'un des seuls exemples d'éclatement de potentiel mécano-induit. Cette même pince moléculaire a également permis la commutation de propriétés magnétiques, par intercalation du ligand pontant pyrazine entre Ni-salphen oxydés, induisant une interaction d'échange à travers le ligand. Cette interaction est la résultante du mouvement moléculaire, qui est à l'origine du contrôle allostérique de l'intercalation. Ainsi ce système semblerait être le premier permettant la commutation de propriétés magnétiques par reconnaissance d'un substrat mécano-induit grâce à un effet allostérique.

Ces travaux ont démontré l'intérêt de l'utilisation du mouvement au sein d'une machine moléculaire pour commuter plusieurs types de propriétés physiques ou éventuellement chimiques. Nous avons ainsi montré qu'une architecture de type pince moléculaire permettait, par modulation de distance intramoléculaire et des interactions associées, d'avoir accès à la commutation de propriétés de luminescence, magnétiques ou électrochimiques à l'échelle moléculaire. La modularité de notre design permet de minimiser la nécessité de synthèses spécifiques pour chaque application, et de tirer profit de l'expérience acquise sur les premiers systèmes pour développer plus aisément les suivants. Parmi l'ensemble des machines moléculaires existantes, le choix d'une architecture de type pince moléculaire commutable, a en outre permis d'induire un double contrôle par mouvement et intercalation. Cette dernière peut être contrôlée réversiblement par un effet allostérique.

Ce projet conçu au commencement de cette thèse, est loin d'être achevé et reste extrêmement prometteur, tant dans la diversité des architectures envisageables que dans les multiples propriétés à commuter avec un même type d'architecture. La propriété de luminescence a d'ores et déjà été largement étudiée et mise à profit au sein de systèmes commutables décrits dans la littérature, toutefois il resterait intéressant d'utiliser cette architecture pour moduler des transferts d'énergie de type FRET entre deux unités fonctionnelles différentes.

Toutefois, à la lumière des travaux réalisés, et des projets entrepris, il apparaît que la commutation de propriétés de magnétisme est prometteuse et nécessite d'être poursuivie et approfondie. Ainsi la commutation d'interaction d'échange à travers un ligand mécano-induit est extrêmement novatrice et devra être optimisée, de même que la commutation de propriété de molécule aimant.

Finalement, l'utilisation des pinces moléculaires pour réaliser des catalyseurs commutables semble assez prometteur et dans l'air du temps. Bien que ce domaine soit d'ores et déjà l'objet de publications de quelques groupes, il reste assez récent et peu développé ; ainsi la majorité des catalyseurs commutables décrits étant symétriques, le design de systèmes permettant une double activation lors d'une catalyse coopérative reste un défi à part entière. Dans cette optique des travaux préliminaires réalisés au cours de cette thèse, concernant la mise au point d'une voie de synthèse efficace et modulable d'un prototype de pince moléculaire catalytique, représente un premier pas vers la réalisation de systèmes opérationnels.

A plus long terme ce projet pourrait s'inclure dans la réalisation de polymères supramoléculaires éventuellement hydrosolubles, en ajoutant la dimension de commutabilité, de sorte à ouvrir la voie à des matériaux répondant à un stimulus extérieur et à la transduction d'un mouvement de l'échelle nanoscopique vers le mésoscopique.

# **Experimental part**

---



# EXPERIMENTAL PART

## GENERAL ANALYTICAL AND SYNTHETIC METHODS.

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at 400 or 600 MHz on Bruker Avance III spectrometers. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in ppm from tetramethylsilane using residual solvent peaks for calibration. Electrospray ionisation (ESI) mass spectrometry was performed on a Bruker microTOF spectrometer. Reagent grade tetrahydrofuran was distilled from sodium and benzophenone. Tetrahydrofuran and triethylamine were degassed by three freeze-pump-thaw cycles before being used in the Sonogashira coupling reactions. 1,4-dioxane was dried over molecular sieves before use. All others chemicals were purchased from commercial suppliers and used without further purification. Flash column chromatography was performed using silica gel from Merck (40-63  $\mu\text{m}$ ) or GraceResolv High Resolution Flash Cartridges (particle size 40  $\mu\text{m}$ ). Thin layer chromatography was performed using aluminium plates pre-coated with silica gel 60 F254 0.20 mm layer thickness purchased from VWR. Melting point were measured on a Barnstead Electrothermal 9100 device. Absorption spectra were recorded on a JASCO V-670 spectrophotometer. Infrared spectra were recorded on a Bruker tensor 27 ATR spectrometer.

## $^1\text{H}$ NMR TITRATIONS

$\text{D}_3\text{CCN}$  was used without any purification;  $\text{CDCl}_3$  was dried over molecular sieves 4 $\text{\AA}$  and traces of acid were removed by a plug on neutral  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metal salts and tris(2-aminoethyl)amine were used without any purification. All solutions of tweezers, metal salts and ligands, used for titrations were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes.

The several titrations monitored by  $^1\text{H}$  NMR have been performed according to the following general procedures:

Tweezers closing: To 0.5 mL of open tweezers ( $4.0 \times 10^{-4}$  M) dissolved in  $\text{CDCl}_3$  or  $\text{D}_3\text{CCN} / \text{CDCl}_3$  (2 / 8) in an NMR tube (5 mm), were added 0.05 eq (2  $\mu\text{L}$  of solution  $5.0 \times 10^{-3}$  M), or 0.1 eq (2  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-2}$  M), or 0.2 eq (4  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-2}$  M), of metal salt dissolved in a mixture  $\text{D}_3\text{CCN} / \text{CDCl}_3$  (2 / 8). After each metal addition, the tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded (128 scans, 300 K).

Tweezers reopening: To 0.5 mL of open tweezers ( $4.0 \times 10^{-4}$  M) dissolved in  $\text{CHCl}_3$  in an NMR tube (5 mm) were added 1.0 eq (20  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-2}$  M), of metal salt dissolved in a mixture  $\text{D}_3\text{CCN} / \text{CHCl}_3$  (2 / 8). The tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded (128 scans). Then were added 0.1 eq (4  $\mu\text{L}$  of solution  $5.0 \times 10^{-3}$  M), or 0.2 eq (8  $\mu\text{L}$  of solution  $5.0 \times 10^{-3}$  M), of tris(2-aminoethyl)amine dissolved

in  $\text{CHCl}_3$ . After each metal addition, the tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded (128 scans, 300 K).

## UV-VISIBLE TITRATIONS

UV-visible absorption spectra were recorded in a JASCO V-670 spectrophotometer at  $25^\circ\text{C}$ .  $\text{H}_3\text{CCN}$  was distilled before using,  $\text{CHCl}_3$  was dried over molecular sieves  $4\text{\AA}$  and neutralized on neutral  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and THF was distilled by fractional distillation. Metal salts and tris(2-aminoethyl)amine were used without any purification. All solutions of tweezers, metals and ligands, used for titrations were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes. The metal salt solutions concentrations were checked by titration with a terpyridine solution. Binding constants for 1:1 and 2:1 association were obtained by a nonlinear least-squares fit of the absorbance versus the concentration of guest added using the Matlab program developed by P. Thordarson.<sup>[242]</sup>

The several titrations monitored by UV-Visible have been performed according to the following general procedures:

**P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub> Tweezers closing:** To 3.0 mL of open tweezers ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) dissolved in  $\text{CHCl}_3$  or  $\text{H}_3\text{CCN} / \text{CHCl}_3$  (2 / 8) in a quartz cell (10 mm), were added 0.1 eq (3  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of metal salt dissolved in a mixture  $\text{H}_3\text{CCN} / \text{CHCl}_3$  (2 / 8). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub> Tweezers closing:** To 3.0 mL of open tweezers ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in  $\text{CHCl}_3$  in a quartz cell (10 mm), were added 0.1 eq (1.5  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of metal salt dissolved in a mixture  $\text{H}_3\text{CCN} / \text{CHCl}_3$  (2 / 8). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub> Tweezers closing:** To 3.0 mL of open tweezers ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in THF in a quartz cell (10 mm), were added 0.1 eq (1.5  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of metal salt dissolved in THF. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub> Tweezers closing:** To 3.0 mL of open tweezers ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in MeOH in a quartz cell (10 mm), were added 0.2 eq (3  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of  $\text{ZnCl}_2$  dissolved in MeOH. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub> CN<sup>-</sup> intercalation:** To 3.0 mL of open tweezers ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in MeOH in a quartz cell (10 mm), were added 5 eq (75  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of  $\text{ZnCl}_2$  dissolved in MeOH. A UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) was recorded after 10 minutes. Then were added 1 eq (1.5  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-2}$  M) of TBACN dissolved in MeOH. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min,  $25^\circ\text{C}$ ) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

Tweezers reopening: To 3.0 mL of open tweezers ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in  $\text{CHCl}_3$  in a quartz cell (10 mm), were added 1.0 eq (15  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of metal salt dissolved in  $\text{CHCl}_3$ . A UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded after 10 minutes. Then were added 0.1 eq (1.5  $\mu\text{L}$  of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of tris(2-aminoethyl)amine dissolved in  $\text{CHCl}_3$ . After each metal addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

## EPR SPECTROSCOPY

The EPR measurements were performed in collaboration with Dr. Jean-Louis Cantin of the Institut des Nanosciences de Paris (INSP). EPR data of compounds were collected on a Bruker ESP 300 X band (9.375 GHz) spectrometer, on the temperature range: 4 K – 100 K. The magnetic field was modulated with a frequency of 100 kHz.

$\text{CHCl}_3$  was dried over molecular sieves 4 Å, neutralized on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and degased by argon bubbling. Distilled or spectrograde  $\text{H}_3\text{CCN}$  was used. Spectrograde MeOH was used without any purification.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was distilled over  $\text{CaH}_2$ . Solutions of tweezers, metals, or ligands, were prepared in volumetric flasks, then degased by argon bubbling for 20 min. Solution additions were performed with Hamilton syringes.

### *SAMPLE PREPARATION FOR PERPENDICULAR MODE EPR:*

The X band perpendicular mode EPR measurements have been performed in Suprasil quartz tube (diameter 2 mm), on frozen and degased solutions (150  $\mu\text{L}$ ,  $1.0 \times 10^{-4}$  M).

$\text{P}_2\text{-Cu}_2$ : In a volumetric flask under argon the tweezers  $\text{P}_2\text{-Cu}_2$  was dissolved in  $\text{CHCl}_3$  previously degased. The resulting solution was degased 20 additional minutes by argon bubbling. 150  $\mu\text{L}$  of this solution ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) were introduced in the EPR tube under argon, before freezing in liquid nitrogen.

$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]^{2+}$ : Same procedure than for  $\text{P}_2\text{-Cu}_2$  with additional 1.2 eq of  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  (9  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-3}$  M) added before freezing in liquid nitrogen.

$(\text{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$ : A solution of tweezers  $\text{P}_2\text{-Ni}_2$  (2.2 mg,  $1.0 \times 10^{-4}$  M) and TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL), was electrolyzed during 45 min on Pt grid electrode with an applied potential of 1.2 V vs SCE. The solution turned from red to orange, then it was degased, and 150  $\mu\text{L}$  of this solution was then introduced in an EPR tube under argon, before freezing in liquid nitrogen.

$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]^{4+}$ : Same procedure than  $(\text{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$  with additional 1.2 eq of  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  (9  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-3}$  M in  $\text{H}_3\text{CCN}$ ) added before freezing in liquid nitrogen.

Samples with pyrazine or pyridine: To a  $(\text{P}_2\text{-Ni}_2)^{2+}$ , or  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{-Cu}_2)]^{4+}$  sample previously prepared, 100 eq of Pyrazine or Pyridine (30  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-2}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) were added, before freezing in liquid nitrogen.

### SAMPLE PREPARATION FOR PARALLEL MODE EPR:

The X band parallel mode EPR measurements have been performed in Suprasil quartz tube (diameter 2 mm), on frozen and degassed solutions (150  $\mu\text{L}$ ,  $1.0 \times 10^{-4}$  M).

**P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>**: In a volumetric flask under argon the tweezers **P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>** was dissolved in MeOH previously degassed. The resulting solution was degassed 20 additional minutes by argon bubbling. 150  $\mu\text{L}$  of this solution ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) were introduced in the EPR tube under argon, before freezing in liquid nitrogen.

**P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub>**: To a sample prepared like the previous one, 5 eq (1.5  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-2}$  M), or 50 eq (15  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-2}$  M), of Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were added, before freezing in liquid nitrogen.

**Samples with cyanide**: To a **P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>** or **P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub>** sample prepared like previously, 20 eq (6  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-2}$  M), or 50 eq (15  $\mu\text{L}$  of solution at  $5.0 \times 10^{-2}$  M), of TBACN dissolved in MeOH were added, before freezing in liquid nitrogen.

## PHOTOPHYSICAL MEASUREMENTS

The photophysical measurements were performed in collaboration with Dr. Nathan McClenaghan of the Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux.

Solutions for spectroscopic studies were degassed ( $9 \times 10^{-6}$  bar) by multiple freeze-pump-thaw cycles and the cell was blowtorch sealed. Electronic absorption spectra were recorded on dilute solutions in 1 cm quartz cells using a Varian Cary-50 spectrometer. The picosecond transient absorption set-up was built as follows. The frequency-tripled Nd:YAG amplified laser system (30 ps, 30 mJ @1064 nm, 20 Hz, Ekspla model PL 2143) output was used to pump an optical parametric generator (Ekspla model PG 401) producing tunable excitation pulses in the range 420-2300 nm. The residual fundamental laser radiation was focused in a high pressure Xe filled breakdown cell where a white light pulse for sample probing was produced. All light signals were analyzed by a spectrograph (Princeton Instruments Acton model SP2300) coupled with a high dynamic range streak camera (Hamamatsu C7700). Accumulated sequences (sample emission, probe without and with excitation) of pulses were recorded and treated by HPDTA (Hamamatsu) software to produce two-dimensional maps (wavelength vs delay) of transient absorption intensity in the range 300-800 nm. Typical measurement error was better than  $10^{-3}$  O.D. This set-up was used to record luminescence decays, while steady-state luminescence spectra were recorded on a Horriba Jobin-Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with a R928P PMT and were corrected. Quantum yields ( $\Phi$ ) of complexes were determined on comparison with an optically dilute [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> standard ( $\Phi_r$ ) in air-equilibrated water ( $\Phi_{em} = 0.042$  according to the equation:  $\Phi = \Phi_r(I/I_r)(A_r/A)(\eta^2/\eta_r^2)$ , where r refers to the reference, I is the integrated emission intensity, A is the absorbance at the excitation wavelength and  $\eta$  is the refractive index of the solvent. Luminescence lifetimes were measured via time-correlated single photon counting spectrometry on the spectrofluorometer, exciting with a 560 nm NanoLED (FWHM = ca. 1 ns). Emission of the single crystal was recorded on a previously described confocal fluorescence microscope setup.

## ELECTROCHEMISTRY

Cyclic voltammetry (CV) and Differential pulse voltammetry (DPV) were performed on an Autolab potentiometer equipped with a differential electrometer amplifier PGSTAT100. Distilled or spectrograde H<sub>3</sub>CCN were used, and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was distilled over CaH<sub>2</sub>. Solutions of metal salts and ligands, were prepared in volumetric flasks. Solutions additions were performed with Hamilton syringes. Experiments were performed on 5 mL solutions of tweezers ( $2.0 \times 10^{-4}$  M), with TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M) as supporting electrolyte, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. For closing solutions of metals were added (1.5 eq, 15  $\mu$ L of 0.1 M solution in H<sub>3</sub>CCN). For intercalation solutions of pyrazine were added (1 eq  $\Leftrightarrow$  10  $\mu$ L, of 0.1 M solution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

## SQUID MAGNETOMETRY

The magnetic measurements were performed in the laboratory on a Superconducting QUantum Interference Device (SQUID): Quantum Design MPMS-XL. The applied maximum field is 70 kOe, and the sample temperature range is 1.8 – 300 K. The solid samples of **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** (3.2 mg), and [Zn(**P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>**)]Cl<sub>2</sub> (3.9 mg), were immobilized in a capsule, which was then locked in a straw. The samples were introduced in the SQUID under inert atmosphere of helium.

## X-RAY DIFFRACTION

### LABORATORY DIFFRACTOMETER:

A single crystal of each compound was selected, mounted onto a cryoloop, and transferred in a cold nitrogen gas stream. Intensity data were collected with a BRUKER Kappa-APEXII diffractometer with graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) or a microfocus copper source. Data collection were performed with APEX2 suite (BRUKER). Unit-cell parameters refinement, integration and data reduction were carried out with SAINT program (BRUKER). SADABS (BRUKER) was used for scaling and multi-scan absorption corrections.

In the WinGX suite of programs, the structure were solved with SUPERFLIP, Sir or SHELX programs and refined by full-matrix least-squares methods using SHELXL-2013.

### [Pb(**P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Single crystals were grown by slow evaporation of a mixture of chloroform/acetonitrile (8/2) of [Pb(**P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (500  $\mu$ L, 0.40 mM), and Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2.4 equivalent, 48  $\mu$ L of 10 mM solution in chloroform/acetonitrile (8/2)). C<sub>91</sub>H<sub>99</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub>PbPt<sub>2</sub>: tetragonal, space group *I*-4, *a* (Å) = 35.7700(5), *b* (Å) = *b* 35.7700(5), *c* (Å) = 42.0014(7),  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , *V* (Å<sup>3</sup>) = 53740.5(17), *Z* = 16. Intensity data

were collected on a Bruker Kappa-APEXII with Cu-K $\alpha$  micro-source radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) at 200 K. 32968 reflections having  $I > 2\sigma(I)$  were used for structure determination ( $1.62^\circ > \theta > 57.56^\circ$ ). Final results:  $R(F) = 0.074$ ,  $R_w(F) = 0.199$ ,  $Gof = 1.002$ . CCDC-988754 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### Complex **61**

Single crystals were grown by slow evaporation of DCM of **61**. Brown crystals were obtained:  $C_{40}H_{49}CuN_3O_2$ , monoclinic,  $P 2_1/c$ ,  $a = 14.9821(3)$ ,  $b = 27.9247(7)$ ,  $c = 18.0471(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 107.4200(10)^\circ$ ,  $V = 7204.1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $T = 200(1) \text{ K}$ . Intensity data were collected on a Bruker Kappa-APEXII with Cu-K $\alpha$  micro-source radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). 12681 reflections measured, 12053 observed [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 855 parameters, final R indices  $R_1$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] = 0.0365 and  $wR_2$  (all data) = 0.1042, GOF = 1.030.

### ***P*<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>**

Single crystals were grown by slow evaporation of chloroform/acetonitrile (8/2) of **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>**. Orange plate-like crystals were obtained:  $C_{91}H_{99}Cu_2N_7O_{10}$ , orthorhombic,  $Pbcn$ ,  $a = 11.3594(2)$ ,  $b = 40.7108(6)$ ,  $c = 19.0962(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8831.0(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 200(1) \text{ K}$ . Intensity data were collected on a Bruker Kappa-APEXII with Cu-K $\alpha$  micro-source radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). 7827 reflections measured, 5084 observed [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 510 parameters, final R indices  $R_1$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] = 0.0909 and  $wR_2$  (all data) = 0.2876, GOF = 1.102.

### ***[Zn(P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>***

Single crystals were grown by slow evaporation of chloroform/acetonitrile (8/2) of **[Zn(P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>**. Brown plate-like crystals were obtained:  $C_{94}H_{101}Cl_{11}Cu_2N_7O_4Zn$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 69.071(3)$ ,  $b = 14.7327(6)$ ,  $c = 19.7966(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.123(2)^\circ$ ,  $V = 19942.9(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $T = 200 \text{ K}$ . Intensity data were collected on a Bruker Kappa-APEXII with Cu-K $\alpha$  micro-source radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). 18504 reflections measured, 15500 observed [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 1178 parameters, final R indices  $R_1$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] = 0.0710 and  $wR_2$  (all data) = 0.2079, GOF = 1.052.

### ***P*<sub>2</sub>-Ni<sub>1</sub>**

Single crystals were grown by slow evaporation of  $CHCl_3$  of **P<sub>2</sub>-Ni<sub>1</sub>**. Red plates-like crystals were obtained:  $C_{54}H_{56}BrCl_2N_5NiO_2$ , orthorhombic,  $Pca2_1$ ,  $a = 41.7129(8)$ ,  $b = 7.09050(10)$ ,  $c = 17.3156(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5121.35(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 200(2) \text{ K}$ . Intensity data were collected on a Bruker Kappa-APEXII with Cu-K $\alpha$  micro-source radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). 6416 reflections measured, 6024 observed [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 571 parameters, final R indices  $R_1$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] = 0.0491 and  $wR_2$  (all data) = 0.1373, GOF = 1.057.

*[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)]OH(OAc)*

Single crystals were grown by slow evaporation of MeOH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) of [Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)]OH(OAc). Yellow crystals were obtained: C<sub>90.25</sub>H<sub>113.75</sub>Cl<sub>0.75</sub>N<sub>7</sub>O<sub>13.25</sub>Zn<sub>3</sub>, monoclinic, P 21/c, *a* = 21.0249(18), *b* = 19.9792(17), *c* = 23.592(2) Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.759(4)^\circ$ , *V* = 9898.6(15) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *T* = 200(2) K. Intensity data were collected on a Bruker Kappa-APEXII with Cu-K $\alpha$  micro-source radiation ( $\lambda = 1.54178$  Å). 18099 reflections measured, 15002 observed [*I*  $\geq$  2 $\sigma$ (*I*)], 1077 parameters, final *R* indices *R*<sub>1</sub> [*I*  $\geq$  2 $\sigma$ (*I*)] = 0.0621 and *wR*<sub>2</sub> (all data) = 0.2215, GOF = 1.058.

*SYNCHROTRON SOLEIL:*

A single crystal of the compound was selected in a drop of glue, mounted onto a glass fiber, and transferred in a cold nitrogen gas stream. The data collection for complexes were carried out on the 4-circle diffractometer at the CRISTAL beamline (SOLEIL synchrotron, Paris) using the synchrotron radiation source ( $\lambda = 0.66825$  Å) up to a maximum resolution of 0.8 Å<sup>-1</sup>. Data collection strategies were generated with the CrysAlisPro CCD package. Unit-cell parameters refinement, data reduction, scaling and absorption correction were carried out with CrysAlisPro. The sample was treated as a two domains twin for data reduction. In the WinGX suite of programs, the structure was solved with SHELXS-97 program and refined by full-matrix least-squares methods using SHELXL-2013 and a HKLF5 type hkl file.

*[Zn(P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>*

Single crystals were grown by slow vapour diffusion of acetonitrile into a solution of [Zn(P<sub>3</sub>-Pt<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> in THF. Red plate-like crystals were obtained: C<sub>90</sub>H<sub>76.50</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>10.5</sub>O<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>Zn, triclinic, *P-1*, *a* = 15.2042(4), *b* = 17.3084(4), *c* = 17.7406(4) Å,  $\alpha = 65.543(2)^\circ$ ,  $\beta = 89.942(2)^\circ$ ,  $\gamma = 88.527(2)^\circ$ , *V* = 4248.08(19) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *T* = 100(2) K, *m* = 3.125 mm<sup>-1</sup>, 38348 reflections measured, 19740 observed [*I*  $\geq$  2 $\sigma$ (*I*)], 1014 parameters, final *R* indices *R*<sub>1</sub> [*I*  $\geq$  2 $\sigma$ (*I*)] = 0.0919 and *wR*<sub>2</sub> (all data) = 0.2550, GOF on *F*<sup>2</sup> = 1.028, max/min residual electron density = 5.25/-3.91 e $\cdot$ Å<sup>-3</sup>. CCDC 1027603 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

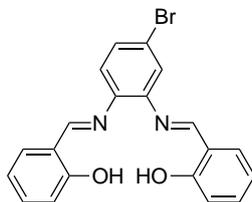
*[Zn(P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>*

Single crystals were grown by slow evaporation of MeOH of [Zn(P<sub>2</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>. Brown plates-like crystals were obtained: C<sub>98</sub>H<sub>129</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub>Zn, triclinic, *P-1*, *a* = 14.1647(2), *b* = 15.3020(2), *c* = 25.9901(4) Å,  $\alpha = 88.1420(10)^\circ$ ,  $\beta = 84.2230(10)^\circ$ ,  $\gamma = 66.4380(10)^\circ$ , *V* = 5137.24(13) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *T* = 100(2) K. 34853 reflections measured, 25877 observed [*I*  $\geq$  2 $\sigma$ (*I*)], 1246 parameters, final *R* indices *R*<sub>1</sub> [*I*  $\geq$  2 $\sigma$ (*I*)] = 0.0654 and *wR*<sub>2</sub> (all data) = 0.2087, GOF = 1.043.

**[Zn(P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>**

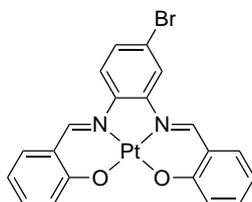
Single crystals were grown by slow evaporation of chloroform/acetonitrile (8/2) of [Zn(P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>. Brown plates-like crystals were obtained: C<sub>94</sub>H<sub>102.50</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>7.50</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn, monoclinic, I2/a,  $a = 35.3839(4)$ ,  $b = 11.1376(2)$ ,  $c = 51.7427(9)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.8060(10)^\circ$ ,  $V = 20286.8(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $T = 100(2)$  K. 28744 reflections measured, 19527 observed [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 1183 parameters, final R indices  $R_1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0.0967$  and  $wR_2$  (all data) = 0.3239, GOF = 1.033.

## SYNTHESIS

*Bromo-salphen 3*<sup>[206a]</sup>

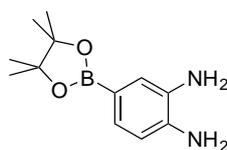
In a round bottom flask, were introduced 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (1.82 g, 9.73 mmol, 1eq), salicylaldehyde **2** (2.38 g, 19.5 mmol, 2eq), and EtOH (60 mL). The mixture was stirred at room temperature during 21 h. The yellow precipitate was collected by filtration; the filtrate was then evaporated and recrystallized in EtOH. Combined precipitated yielded 45 % (1.67 g) of pure product **3** as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.82 (s, 1H), 12.71 (s, 1H), 8.62 (s, 2H), 7.46 (dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, 1H), 7.42 – 7.36 (m, 5H), 7.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.07 – 7.03 (m, 2H), 6.96-6.91 (m, 2H)

*Pt-Bromo-salphen 4*<sup>[206a]</sup>

In a round bottom flask under argon were introduced K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (200 mg, 0.482 mmol, 1eq), Bromo-salphen **3** (191 mg, 0.482 mmol, 1eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (200 mg, 1.45 mmol, 3eq), and degassed DMSO (20 mL). The mixture was heated at 75 °C during 15 h, then the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt / EtOH (100/0/0) – (0/100/0) – (0/90/10)), yielding 37 % (104 mg) of pure product **4** as a dark red solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.78 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.67 – 7.42 (m, 5H), 7.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.82 – 6.64 (m, 2H)

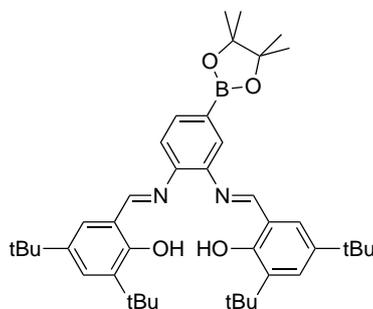
*1,2-diaminobenzene-4-boronic pinacol ester 7*<sup>[238]</sup>

In a Schlenk tube under argon were introduced Pd(dba)<sub>2</sub> (310 mg, 0.54 mmol, 5 mol%), PCy<sub>3</sub> (360 mg, 1.28 mmol, 12 mol%), and 1,4-dioxane (30 mL) previously dried over molecular sieves and degassed by Argon bubbling over 20 min. After 30 min stirring, 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (2.0 g, 10.7 mmol, 1 eq), bis(pinacolato)diboron (3.0 g, 11.8 mmol, 1.1 eq), and dried AcOK (1.57 g, 16.0 mmol, 1.5 eq) were added. The mixture was then heated at 80°C during 20 h. The solvent was removed under reduced pressure, the brown solid obtained was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (0-100%)) yielding 50% (1,25 g) of **7** as a slightly brown solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.22 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.16 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 1.32 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR: (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138.8, 133.3, 128.3, 123.6, 115.7, 83.50, 31.1, 25.0.

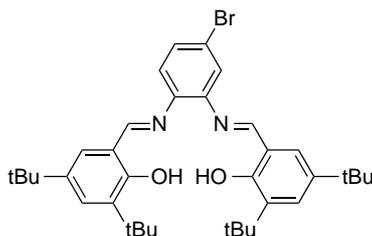
### Boronicester-*t*BuSalphen **9**



In a round bottom flask were introduced 1,2-diaminobenzene-4-boronic pinacol ester **7** (100 mg, 0.427 mmol, 1eq), 3,5-diterbutyl-2-hydroxybenzaldehyde **8** (210 mg, 0.895 mmol, 2.1 eq), and EtOH (7 mL). The mixture was heated under reflux during 3 days. After solvent evaporation crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 100 %)), yielding 23 % (65 mg) of product **9** as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.57 (s, 1H), 13.47 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 7.76 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.27 – 7.18 (m, 3H), 1.44 (s, 9H), 1.43 (s, 12H), 1.39 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 9H)

### Bromo-*t*BuSalphen **14**<sup>[240]</sup>



In a round bottom flask 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (760 mg, 4.06 mmol, 1 eq), 3,5-diterbutyl-2-hydroxybenzaldehyde **8** (2.0 g, 8.53 mmol, 2.1 eq) and absolute ethanol (50 mL) were introduced. After refluxing 15 h, the mixture was cooled in ice, and the orange precipitate was filtered. The filtrate was evaporated and recrystallized in absolute ethanol. By combining the two precipitates, compound **14** was obtained as an orange solid in a 64 % yield (1.58 g).

m. p. 206°C.

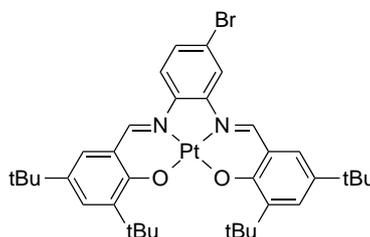
$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.33 (s, 1H), 13.23 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 7.47 – 7.45 (m, 2H), 7.42 (dd,  $J = 8.4, 2.1$  Hz, 1H), 7.38 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.23 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.11 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 9H);

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.59, 165.13, 158.80, 158.75, 144.06, 142.07, 140.75, 140.68, 137.47, 130.12, 128.88, 128.68, 127.19, 127.02, 122.93, 121.30, 120.28, 118.42, 118.34, 35.29, 34.34, 31.61, 29.60.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc ( $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{BrN}_2\text{O}_2$ ): 619.2894 (100), found: 619.2892 (100).

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{BrN}_2\text{O}_2$ : C 69.78, H 7.65, N 4.52; found: C 69.46, H 7.73, N 4.41.

### *Pt-Bromo-tBuSalphen 15*



In a Schlenk tube under argon **14** (800 mg, 1.29 mmol, 1 eq),  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (536 mg, 1.29 mmol, 1 eq) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (535 mg, 3.87 mmol, 3 eq) were dissolved in anhydrous and previously degassed DMSO with a stream of argon for 30 min. After heating the mixture at 80°C during 18 h, the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : Cyclohexane / AcOEt (0-5 %)) yielding **15** as a red solid (453 mg, 44 %).

m. p. 342°C.

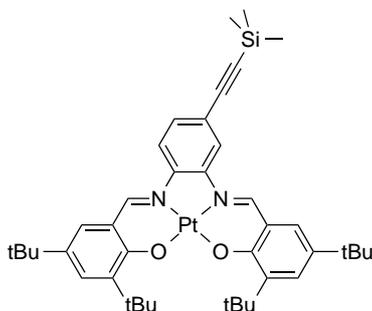
$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.76 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.06 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.83 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.67 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.38 (dd,  $J = 8.8, 1.9$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.27 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.58 (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 1.35 (s, 9H);

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.95, 164.63, 148.74, 148.55, 146.46, 144.56, 141.82, 141.70, 138.05, 137.90, 131.66, 131.48, 129.10, 128.06, 127.93, 120.87, 119.93, 118.10, 115.66, 36.38, 36.36, 34.20, 34.18, 29.85.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc ( $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Pt}$ ): 812.2385 (100), found: 812.2387 (100).

Elemental analysis calc (%) for  $C_{36}H_{46}BrN_2O_2Pt$ : C 53.20, H 5.58, N 3.45; found: C 52.91, H 5.56, N 3.37.

*Pt-Ethynyl(trimethyl)silane-tBuSalphen 16*



In a Schlenk tube under argon were introduced **15** (400 mg, 0.492 mmol, 1 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (52 mg, 0.074 mmol, 15 mol %), CuI (28 mg, 0.148 mmol, 30 mol %). A mixture of  $NEt_3$  (6 mL) and THF (12 mL) previously distilled and degased was then added. The mixture was heated at  $70^\circ C$ , and TMSA (0.56 mL, 3.94 mmol, 8 eq) was added. The mixture was heated under argon at  $70^\circ C$  for 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ : Cyclohexane / AcOEt (0-5 %)) yielding **16** as a red solid (406 mg, 99 %).

m. p.  $> 400^\circ C$ .

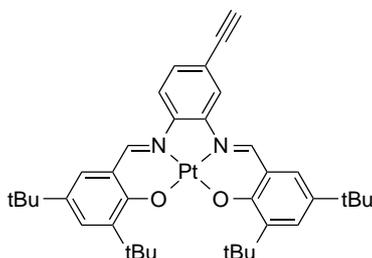
$^1H$  NMR: (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.79 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.02 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.68 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.67 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.37 (dd,  $J = 8.6, 1.5$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.26 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.58 (s, 9H), 1.55 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 0.31 (s, 9H);

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  164.76, 164.69, 148.80, 148.66, 145.35, 145.12, 141.79, 141.72, 137.88, 137.86, 131.44, 131.40, 130.19, 128.11, 127.87, 121.45, 120.96, 120.91, 118.34, 114.78, 103.92, 96.54, 36.37, 36.35, 34.19, 31.44, 29.85, 29.82, 0.10.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[M+Na]^+$  calc ( $C_{41}H_{54}N_2O_2PtSiNa$ ): 852.3495 (100), found: 852.3499 (100).

Elemental analysis calc (%) for  $C_{41}H_{54}N_2O_2PtSi$ : C 59.33, H 6.56, N 3.37; found: C 58.59, H 6.65, N 3.32.

*Pt-Ethynyl-tBuSalphen 17*



In a round bottom flask, **16** (350 mg, 0.423 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL) and  $K_2CO_3$  (117 mg, 0.846 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 30 min. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the red crude product was purified by plug filtration ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ). After evaporated, **17** was obtained as a red solid (318 mg, 99 %).

m. p. 231°C.

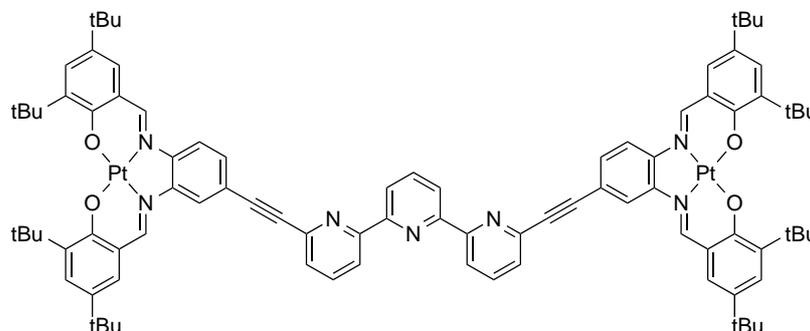
$^1H$  NMR: (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.85 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.10 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 7.94 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.68 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.40 (dd,  $J = 8.6, 1.5$  Hz, 1H), 7.33 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.30 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 3.22 (s, 1H), 1.58 (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

$^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  164.79, 164.70, 148.86, 148.82, 145.66, 145.19, 141.77, 141.70, 137.98, 137.93, 131.56, 131.51, 130.26, 128.09, 127.94, 120.96, 120.87, 120.40, 118.67, 114.86, 82.63, 79.01, 36.36, 34.18, 31.39, 29.81.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[M+H]^+$  calc ( $C_{38}H_{47}N_2O_2Pt$ ): 758.3280 (100), found: 758.3282 (100).

Elemental analysis calcd (%) for  $C_{38}H_{46}N_2O_2Pt$ : C 60.22, H 6.12, N 3.70; found: C 59.96, H 6.42, N 3.33.

### Tweezers $P_2-Pt_2$



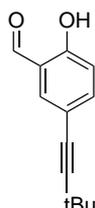
In a Schlenk tube under argon 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (32 mg, 0.083 mmol, 1eq), **17** (250 mg, 0.33 mmol, 4 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (12 mg, 0.017 mmol, 20 mol %) and CuI (6 mg, 0.033 mmol, 40 mol %) were introduced. A mixture of  $NEt_3$  (5 mL) / THF (10 mL) previously distilled and degassed by freeze pump thaw was then added. The mixture was heated at 70 °C under argon during 16 h. After solvent evaporation,  $CH_2Cl_2$  (30 mL) and 4 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The mixture was then washed with water (3 x 50 mL), dried over  $MgSO_4$ , filtrated, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ : Cyclohexane /  $CH_2Cl_2$  / AcOEt (100/0/0)-(0/100/0)-(0/90/10)), then recrystallized in  $CHCl_3$  yielding  $P_2-Pt_2$  as a dark pink solid (65 mg, 45 %).

$^1H$  NMR: (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.93 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.62 – 8.58 (m, 4H), 8.33 (s, 2H), 8.06 – 7.97 (m, 3H), 7.92 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.70 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 7.69 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.65 (dd,  $J = 7.6, 1.0$  Hz, 2H), 7.55 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.38 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 1.60

(s, 18H), 1.58 (s, 18H), 1.38 (s, 18H), 1.36 (s, 18H). The material was not soluble enough for  $^{13}\text{C}$  analysis.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc ( $\text{C}_{91}\text{H}_{100}\text{N}_7\text{O}_4\text{Pt}_2$ ): 1745.7128 (100), found: 1745.7134 (100).

### Salicylaldehyde **18b**



In a Schlenk tube under argon, 5-bromosalicylaldehyde **18a** (1.0 g, 4.97 mmol, 1 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (523 mg, 0.746 mmol, 15 mol%) and  $\text{CuI}$  (284 mg, 1.49 mmol, 30 mol%) were introduced. A mixture of  $\text{NEt}_3$  (10 mL) / THF (20 mL) previously distilled and degassed by freeze pump thaw was then added. 3,3-Dimethyl-1-butyne (1.22 mL, 9.94 mmol, 2 eq) was then added, and the mixture was heated at 70 °C under argon during 18 h. After solvent evaporation, the dark red solid was dissolved in dichloromethane and washed by HCl solution (1M), then by water. The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated. The crude dark solid was then purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : Cyclohexane / AcOEt - 0-8 %), yielding **18b** as a white solid (860 mg, 86 %).

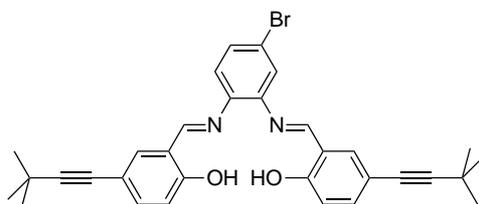
$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.01 (s, 1H), 9.85 (s, 1H), 7.61 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.53 (dd,  $J = 8.7, 2.1$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 1.31 (s, 9H);

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  196.30, 160.92, 140.11, 136.82, 120.51, 117.91, 116.22, 98.14, 31.15, 28.06;

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}-\text{H}]^-$  calc ( $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2$ ): 201.0921 (100), found: 201.0914 (100);

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C 77.20, H 6.98, N 0; found: C 77.18, H 7.06, N 0.

### Salphen **19**



In a round bottom flask were added 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (347 mg, 1.86 mmol, 1 eq), **18b** (788 mg, 3.90 mmol, 2.1 eq), and absolute ethanol (15 mL). After refluxing during 2 h, the mixture was put in the freezer during 15 h, then the resulting orange precipitate was filtered. After drying under vacuum, **19** was obtained as a yellow solid, with 69 % yield (715 mg).

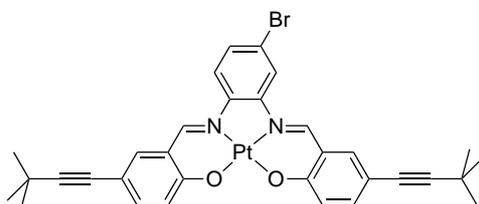
$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.88 (s, 1H), 12.77 (s, 1H), 8.54 (s, 2H), 7.48 – 7.35 (m, 5H), 7.36 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.09 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 6.94 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 1.31 (s, 9H), 1.31 (s, 9H);

$^{13}\text{C}$  NMR: (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.06, 163.47, 160.87, 143.68, 141.60, 137.18, 137.03, 135.83, 135.63, 130.77, 122.89, 121.05, 121.01, 118.95, 118.85, 117.90, 115.25, 115.16, 97.41, 97.35, 78.06, 78.02, 31.24, 28.07;

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc ( $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{BrN}_2\text{O}_2$ ): 557.1623 (100), found: 557.1628 (100);

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}_2$ : C 69.19, H 5.63, N 5.04; found: C 69.02, H 5.52, N 4.88.

### *Pt-Salphen 20*



In a Schlenk tube under argon were introduced **19** (600 mg, 1.08 mmol, 1 eq),  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (493 mg, 1.19 mmol, 1.1 eq),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (448 mg, 3.24 mmol, 3 eq), and anhydrous DMSO previously degassed (15 mL). The mixture was heated at  $80^\circ\text{C}$  during 16 h. After dilution with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the organic phase was washed with water (three times), dried on  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and evaporated. The crude product was purified by plug filtration ( $\text{SiO}_2$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  - 0-3%), filtrate evaporation and drying yielded **20** as a dark pink solid (88 %, 712 mg).

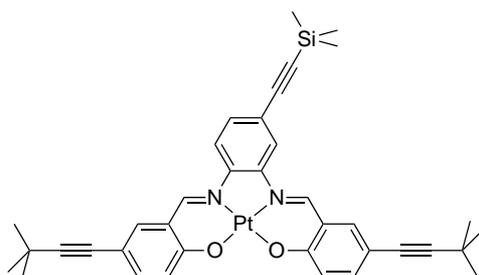
$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.21 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.55 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.45 – 7.30 (m, 4H), 7.15 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J = 8.7, 1.8$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 1.35 (s, 18H);

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.21, 164.79, 148.14, 147.99, 145.37, 143.57, 138.72, 138.59, 137.81, 137.52, 130.00, 122.71, 122.41, 121.23, 121.19, 121.07, 118.22, 115.92, 112.80, 112.65, 97.18, 97.10, 78.11, 78.05, 31.48, 31.43, 28.11;

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{PtNa}$ ): 771.0918 (100), found: 771.0947 (100);

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Pt}$ : C 51.34, H 3.90, N 3.74; found: C 51.63, H 4.40, N 3.68.

*Pt-Salphen 21*



In a Schlenk tube under argon were introduced **20** (500 mg, 0.668 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (70 mg, 0.100 mmol, 15 mol %), CuI (38 mg, 0.200 mmol, 30 mol %). A mixture of NEt<sub>3</sub> (10 mL) / THF (20 mL) previously distilled and degassed was then added. TMSA (0.76 mL, 5.34 mmol, 8 eq) was added and the mixture was then stirred under argon at 70°C during 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt, 100/0/0 – 0/100/0 – 0/96/4) yielding 92 % (468 mg) of **21** as a dark pink solid.

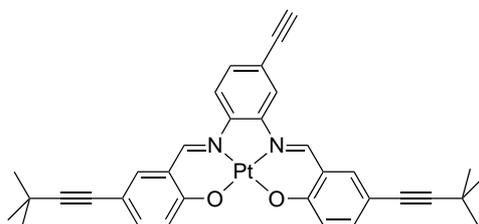
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.49 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.39 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 8.6, 1.5 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 0.33 (s, 9H);

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.14, 165.06, 148.32, 148.26, 144.45, 144.34, 138.69, 138.63, 137.72, 137.53, 130.77, 122.75, 122.66, 122.52, 121.40, 118.61, 115.28, 112.70, 112.67, 103.15, 97.29, 97.05, 97.03, 78.23, 78.17, 31.45, 31.43, 28.09, 0.17;

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PtSiNa): 788.2245 (100), found: 788.2235 (100);

Elemental analysis calc (%) for C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PtSi: C 58.02, H 5.00, N 3.66; found: C 58.18, H 5.28, N 3.34.

*Pt-Salphen 22*



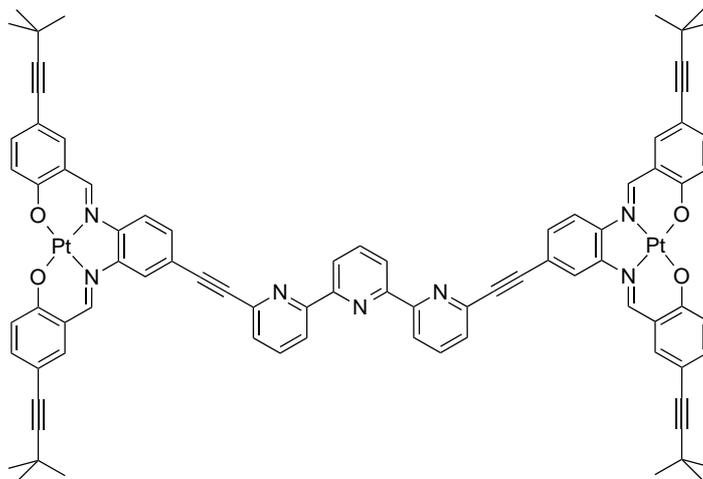
To complex **21** (375 mg, 0.490 mmol, 1eq) in a round bottom flask, were successively added K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (135 mg, 0.979 mmol, 2eq), THF (10 mL), and MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature during 90 min. After solvent evaporation under reduced pressure, the red solid was purified by plug filtration (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH, 10 %). The filtrate was evaporated yielding 93 % (316 mg) of **22** as a red solid.

$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.57 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.75 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 4H), 7.30 – 7.27 (m, 1H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 3.22 (s, 1H), 1.34 (s, 18H); The material was not sufficiently soluble for  $^{13}\text{C}$  analysis;

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtNa}$ ): 716.1850 (100), found: 716.1863 (100);

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$ : C 58.87, H 4.36, N 4.04; found: C 58.46, H 4.85, N 3.47.

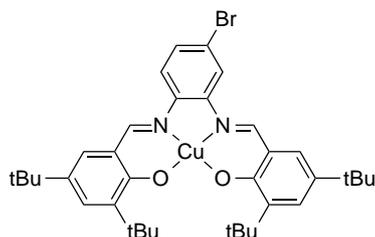
### Tweezers $\text{P}_3\text{-Pt}_2$



In a Schlenk tube under argon were introduced 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (14 mg, 0.036 mmol, 1eq), **22** (100 mg, 0.144 mmol, 4 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (5 mg, 0.0072 mmol, 20 mol%),  $\text{CuI}$  (3 mg, 0.014 mmol, 40 mol%). A mixture of  $\text{NEt}_3$  (4 mL) / THF (8 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was stirred at  $70^\circ\text{C}$  under argon during 15 h. After solvent evaporation, chloroform, and 10 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The mixture was then washed with water ( $3 \times 50$  mL), the organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ . The organic phase was filtered and the  $\text{MgSO}_4$  thoroughly washed with hot THF. After solvent evaporation the crude product was recrystallized from chloroform yielding 48 mg (83 %) of  $\text{P}_3\text{-Pt}_2$  as a dark pink solid.

$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 370K)  $\delta$  9.59 (s, 2H), 9.48 (s, 2H), 8.75 (s, 2H), 8.65 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 8.52 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 8.47 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 8.21 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.12 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 8.01 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 7.98 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.80 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.73 (dd,  $J = 8.7$ , 1.6 Hz, 2H), 7.52 – 7.49 (m, 4H), 7.09 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H), 1.36 (s, 18H), 1.35 (s, 18H). The material was not sufficiently soluble for  $^{13}\text{C}$  analysis;

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{83}\text{H}_{67}\text{N}_7\text{O}_4\text{Pt}_2\text{Na}$ ): 1638.4448 (100), found: 1638.4377 (100)

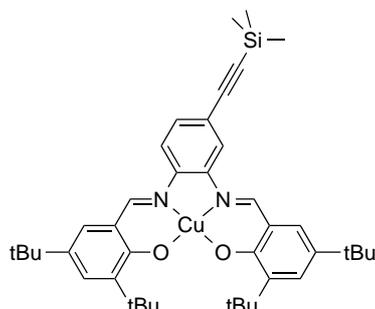
*Cu-Salphen 23*

In a round bottom flask were introduced 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (500 mg, 2.67 mmol, 1 eq), 3,5-diterbutyl-2-hydroxybenzaldehyde **8** (1.32 g, 5.61 mmol, 2.1 eq), Cu(OAc)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (639 mg, 2.94 mmol, 1.1 eq), and absolute ethanol (30 mL). After 15 h refluxing, the mixture was cooled down, a brown precipitate was filtered, then passed through a plug of silica gel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The solvent evaporation under reduced pressure yielded 75 % (1.39 g) of pure complex **23** as a brown solid.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>BrCuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 704.1834 (100), found: 704.1848 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>BrCuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 63.47, H 6.66, N 4.11; found: C 63.08, H 6.75, N 3.96.

IR (ATR; ν, cm<sup>-1</sup>): 2950, 2904, 2866, 1592, 1570, 1546, 1520, 1478, 1461, 1428, 1384, 1356, 1256, 1234, 1195, 1174, 1161, 1130, 1120, 1025, 954, 904, 867, 835, 802, 789, 745, 635, 532, 378, 334.

*Cu-Salphen 24*

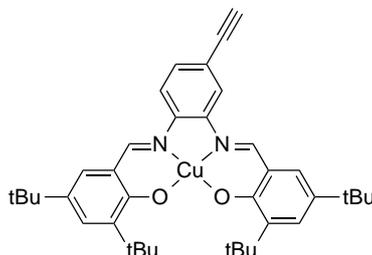
In a Schlenk tube under argon were introduced complex **23** (900 mg, 1.32 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (139 mg, 0.198 mmol, 15 mol %), CuI (75 mg, 0.396 mmol, 30 mol %). A mixture of NEt<sub>3</sub> (10 mL) and THF (20 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was heated at 70°C, and TMSA (1.49 mL, 10.57 mmol, 8 eq) was added. The mixture was heated under argon at 70°C for 15 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / AcOEt (0-5 %)) yielding pure product **24** as a dark orange solid (625 mg, 68 %).

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si): 720.3143 (100), found: 720.3143 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si: C 70.50, H 7.79, N 4.01; found: C 69.67, H 8.03, N 3.70.

IR (ATR;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953, 2904, 2867, 2151 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1598, 1576, 1546, 1521, 1495, 1462, 1427, 1384, 1357, 1250, 1194, 1172, 1130, 1110, 979, 855, 838, 811, 790, 758, 705, 633, 622, 531, 337.

### *Cu-Salphen 25*



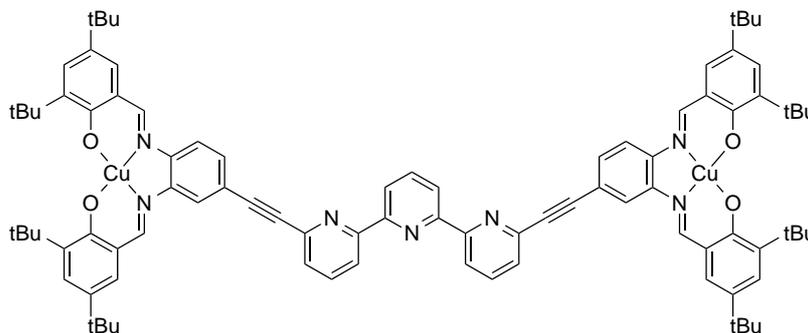
In a round bottom flask, complex **24** (400 mg, 0.573 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (12 mL) and MeOH (10 mL), then  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (158 mg, 1.15 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 90 min. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the brown crude product was purified by plug filtration ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). After evaporated, **25** was obtained as a dark orange solid (366 mg, 99 %).

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{CuN}_2\text{O}_2$ ): 648.2748 (100), found: 648.2751 (100).

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{CuN}_2\text{O}_2$ : C 72.87, H 7.40, N 4.47; found: C 72.59, H 7.51, N 4.22.

IR (ATR;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3316 ( $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), 2951, 2904, 2865, 1617, 1599, 1579, 1544, 1521, 1491, 1461, 1427, 1385, 1355, 1261, 1222, 1196, 1171, 1127, 1109, 1023, 865, 836, 812, 790, 636, 596, 567, 532, 493, 355.

### *Tweezers P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>*



In a Schlenk tube under argon 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (47 mg, 0.12 mmol, 1eq), **25** (300 mg, 0.479 mmol, 4 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (17 mg, 0.024 mmol, 20 mol %) and  $\text{CuI}$  (9 mg, 0.048 mmol, 40 mol %) were introduced. A mixture of  $\text{NEt}_3$  (6 mL) / THF (12 mL) previously distilled and degassed by freeze pump thaw was then added. The mixture was heated at 70 °C under argon during 15 h. After solvent evaporation,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) and 10 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The mixture was then washed with water (3 x 50 mL), dried over

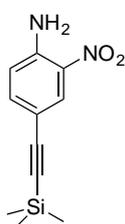
MgSO<sub>4</sub>, filtrated, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (100/0/0)-(0/100/0)-(0/80/20)), then recrystallized in CHCl<sub>3</sub> yielding tweezers **P<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>** as a dark orange solid (98 mg, 55 %).

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>91</sub>H<sub>99</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Na): 1504.6232 (100), found: 1504.6254 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>91</sub>H<sub>99</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>: C 73.76, H 6.73, N 6.62; found: C 72.98, H 6.80, N 6.50.

IR (ATR;  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 2950, 2905, 2867, 2212 (C≡C), 1600, 1576, 1562, 1521, 1497, 1462, 1424, 1384, 1358, 1255, 1195, 1172, 1129, 1110, 864, 812, 791, 743, 636, 527, 367.

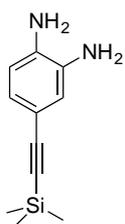
### 2-Nitro-4-(trimethylsilylethynyl)aniline **29**<sup>[262]</sup>



4-iodo-2-nitroaniline **28** (2.0 g, 7.6 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (585 mg, 0.83 mmol, 11 mol%) and CuI (316 mg, 1.7 mmol, 22 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon atmosphere and dissolved in a previously degassed mixture of *N,N*-diisopropylethylamine (4 mL) and distilled THF (8 mL). TMSA (1.2 mL, 8.3 mmol, 1.1 eq) was then added dropwise at room temperature and after complete addition, the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The crude product was then diluted by water and extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL), and the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and rotary evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by chromatography (SiO<sub>2</sub>: cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0-60 %)), and **29** was isolated as a yellow solid (85 %, 1.51 g).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.26 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.18 (s br, 2H), 0.24 (s, 9H).

### 2-amino-4-(trimethylsilylethynyl)aniline **30**



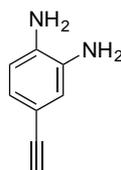
2-Nitro-4-(trimethylsilylethynyl)aniline **29** (400 mg, 1.7 mmol, 1 eq) was suspended in absolute ethanol (40 mL) in a round bottom flask and Zn dust (1.6 g, excess) was then added. After addition of acetic acid (4 mL), the reaction mixture was stirred at room temperature for 10 min and then filtrated under reduced pressure. The residue was then diluted in diethyl ether and the organic layer was washed with a saturated solution of NaHCO<sub>3</sub>, dried and evaporated under reduced pressure, yielding 89 % (310 mg) of **30** as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ 6.58 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.50 (dd, *J* = 7.9, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.42 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.87 (s br, 2H), 4.54 (s br, 2H), 0.17 (s, 9H).

ESI-MS *m/z* (%): [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Si): 205.1156 (100), found: 205.1151 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>: C 64.65, H 7.89, N 13.71; found: C 65.02, H 7.67, N 13.34.

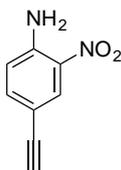
#### 4-Ethynyl-1,2-diaminobenzene **31**



2-amino-4-(trimethylsilylethynyl)aniline **30** (300 mg, 1.5 mmol, 1 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (415 mg, 3 mmol, 2 eq) were introduced in a round bottom flask and dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h and the solvent was then rotary evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (0-5 %)) and **31** was isolated as a yellow solid after evaporation (99 %, 210 mg).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.90 (dd, *J* = 7.9, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 3.46 (s br, 4H), 2.93 (s, 1H).

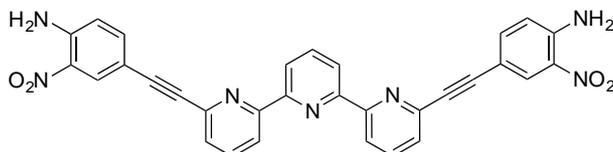
#### 4-Ethynyl-2-nitroaniline **33**<sup>[262]</sup>



2-Nitro-4-(trimethylsilylethynyl)aniline **29** (300 mg, 1.3 mmol, 1 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (359 mg, 2.6 mmol, 2 eq) were introduced in a round bottom flask and dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h and the solvent was then rotary evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) yielding 86 % (183 mg) of product **33** as a yellow solid after evaporation.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.02 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.69 (s br, 2H), 7.44 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.03 (s, 1H).

*Terpy-di(nitroaniline) 34*



4-Ethynyl-2-nitroaniline **33** (150 mg, 0.90 mmol, 4 eq), 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (88 mg, 0.23 mmol, 1 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (16 mg, 0.023 mmol, 10 mol%) and CuI (8.6 mg, 0.045 mmol, 20 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon atmosphere and dissolved in a previously degassed mixture of triethylamine (5mL) and distilled THF (10 mL). The reaction mixture was stirred at  $80^\circ\text{C}$  for 3 h. After evaporation of the solvent, the crude product was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and a few drops of Tris-(2-aminoethyl)amine were added to the mixture, which was later washed with water (3 x 50 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The red powder in suspension in the organic layer was isolated by filtration under reduced pressure and recrystallized in chloroform, yielding 71 % (89 mg) of **34** as a red solid.

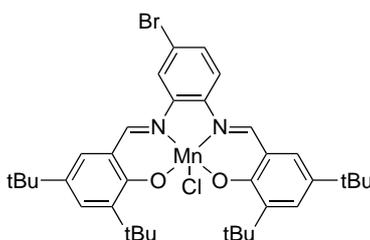
m.p.  $183^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.62 (dd,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.1$  Hz, 2H), 8.48 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 8.24 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 8.15 (t,  $J = 8.0$ , 1H), 8.06 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.83 (s br, 4H), 7.74 (dd,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.1$  Hz, 2H), 7.64 (dd,  $J = 8.8$ ,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  156.0, 154.6, 147.0, 142.6, 138.8, 138.5, 138.3, 130.4, 130.0, 128.1, 121.8, 120.7, 120.5, 108.0, 88.4, 88.2.

ESI-MS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_4\text{Na}$ ): 576.1397 (100), found: 576.1399 (100).

*Mn-Salphen 35*



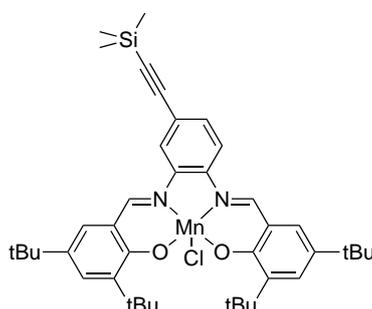
In a round bottom flask Salphen **14** (1.2 g, 1.94 mmol, 1eq) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). After addition of  $\text{NEt}_3$  (0.78 mL, 588 mg, 5.81 mmol, 3eq), a solution of  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.15 g, 5.81 mmol, 3eq) in MeOH (20 mL) was slowly added. The mixture was stirred at room temperature during 6 h.

Solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (100/0; 95/5)). Complex **35** was isolated after evaporation of the filtrate obtained by elution with 95/5 solvent ratio, in a yield of 98 % (1.341 g).

ESI-MS  $m/z$  (%): [M-Cl]<sup>+</sup> calc (C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>BrMnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 673.2021 (100), found: 673.2017.

Elemental analysis calc (%) for C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>BrClMnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 61.07, H 6.41, N 3.96; found: C 60.83, H 6.45, N 3.77.

### Mn-Salphen **36**

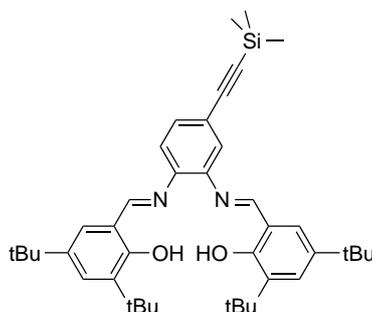


In a Schlenk tube under argon were introduced **35** (1.0 g, 1.41 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (148 mg, 0.212 mmol, 15 mol %), CuI (81 mg, 0.424 mmol, 30 mol%). A mixture of NEt<sub>3</sub> (10 mL) and THF (20 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was heated at 70°C, and TMSA (2.00 mL, 1.39 g, 14.1 mmol, 10 eq) was added. The mixture was heated under argon at 70°C for 15 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (100/0/0) – (0/100/0) – (0/90/10)) yielding pure product **36** as a brown solid (59 %, 603 mg).

ESI-MS  $m/z$  (%): [M-Cl]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si): 689.3330 (100), found: 689.3346 (100).

Elemental analysis calc (%) for (C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>ClMnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si + 2 CH<sub>3</sub>OH): C 65.42, H 7.92, N 3.55; found: C 64.98, H 7.18, N 3.48.

### Salphen **38**



In a Schlenk tube under argon were introduced **14** (2.0 g, 3.23 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (340 mg, 0.485 mmol, 15 mol %), CuI (185 mg, 0.970 mmol, 30 mol%). A mixture of NEt<sub>3</sub> (10 mL) and THF (20 mL) previously distilled and degased was then added. The mixture was heated at 70°C, and TMSA (3.65 mL, 2.54 g, 25.8 mmol, 8 eq) was added. The mixture was heated under argon at 70°C for 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100/0) – (50/50)). After solvent evaporation, the product was recrystallized in MeOH yielding 56 % (1.159 g) of product **38** after drying.

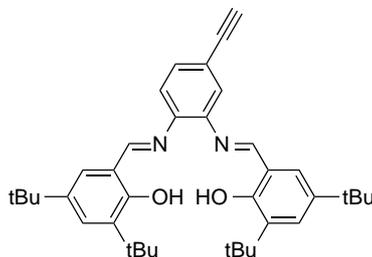
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.39 (s, 1H), 13.37 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.41 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.32 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 0.28 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.30, 165.07, 158.81, 158.76, 143.07, 142.81, 140.60, 140.57, 140.53, 137.42, 137.38, 131.00, 128.65, 128.58, 127.08, 127.04, 123.27, 122.15, 119.92, 118.44, 104.43, 95.52, 35.27, 34.33, 31.61, 29.58, 0.13.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiNa): 659.4003 (100), found: 659.4027 (100)

Elemental analysis calc (%) for C<sub>41</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si: C 77.31, H 8.86, N 4.40; found: C 77.15, H 9.02, N 4.35.

### Salphen **39**

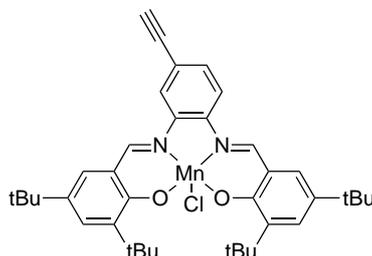


In a round bottom flask, **38** (1.30 g, 2.04 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (564 mg, 4.08 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 3 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the yellow crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). After solvent evaporation, the solid was recrystallized from MeOH. Pure product **39** was obtained after filtration and drying as an orange solid (714 mg, 81 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.36 (s, 1H), 13.33 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 7.45 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.8 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 3.15 (s, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.32 (s, 18H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.47, 165.25, 158.82, 158.75, 143.37, 142.95, 140.64, 137.45, 137.41, 131.09, 128.73, 128.67, 127.10, 127.06, 123.54, 121.07, 120.04, 118.42, 83.11, 78.26, 35.28, 34.32, 31.60, 29.58.

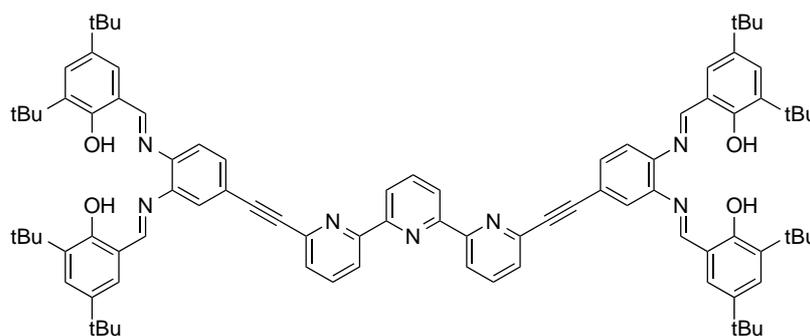
ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na): 587.3608 (100), found: 587.3619 (100)

*Mn-Salphen 37*

In a round bottom flask compound **39** (530 mg, 0.938 mmol, 1eq) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL). After addition of  $\text{NEt}_3$  (0.38 mL, 285 mg, 2.81 mmol, 3eq), a solution of  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (223 mg, 1.13 mmol, 1.2 eq) in MeOH (15 mL) was slowly added. The mixture was stirred at room temperature during 3h. Solvent was evaporated under reduced pressure, the crude product was purified by plug filtration ( $\text{SiO}_2$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH (100/0; 95/5)). Product **37** (71 %, 437 mg) was isolated after evaporation of the filtrate obtained by elution with 95/5 solvent ratio.

ESI-MS  $m/z$  (%):  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  calc ( $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{MnN}_2\text{O}_2$ ): 617.2934 (100), found: 617.2950 (100).

Elemental analysis calc (%) for ( $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{ClMnN}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ): C 68.36, H 7.36, N 4.09; found: C 68.97, H 7.14, N 4.11.

*Tweezers P<sub>2</sub>*

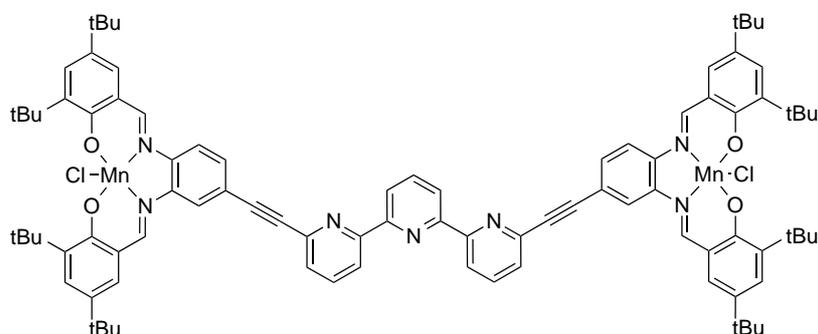
In a Schlenk tube under argon 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (35 mg, 0.089 mmol, 1eq), Salphen **39** (200 mg, 0.354 mmol, 4 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (9 mg, 0.013 mmol, 15 mol%) and  $\text{CuI}$  (2.5 mg, 0.013 mmol, 15 mol%) were introduced. A mixture of  $\text{NEt}_3$  (3 mL) / THF (6 mL) previously distilled and degassed by freeze pump thaw was then added. The mixture was heated at 70 °C under argon during 15 h. After solvent evaporation, the crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : Cyclohexane /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt (100/0/0)-(0/100/0)-(0/50/50)), then recrystallized from EtOH yielding **P<sub>2</sub>** as an orange solid (44 mg, 51 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.39 (s, 2H), 13.36 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.61 (dd,  $J = 8.1, 1.1$  Hz, 2H), 8.60 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 8.00 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.89 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.63 – 7.59 (m, 4H), 7.55 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2H), 7.47 (d,  $J = 2.4$  Hz, 4H), 7.28 – 7.23 (m, 6H), 1.44 (s, 36H), 1.34 (s, 18H), 1.33 (s, 18H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.52, 165.25, 158.88, 158.78, 156.86, 154.87, 143.53, 143.08, 142.84, 140.67, 138.13, 137.47, 137.43, 137.20, 131.08, 128.78, 128.70, 127.51, 127.15, 127.09, 123.50, 122.00, 121.33, 120.68, 120.18, 118.46, 90.10, 88.48, 35.30, 34.34, 31.61, 29.59.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{91}\text{H}_{103}\text{N}_7\text{O}_4\text{Na}$ ): 1381.7997 (100), found: 1381.7984 (100).

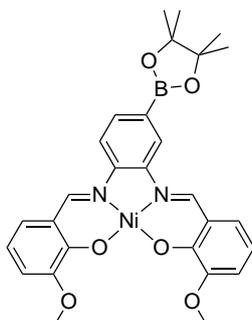
### Tweezers $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$



In a round bottom flask  $\mathbf{P}_2$  (66 mg, 0.049 mmol, 1eq) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). After addition of  $\text{NEt}_3$  (78  $\mu\text{L}$ , 60 mg, 0.58 mmol, 12eq), a solution of  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (58 mg, 0.292 mmol, 6 eq) in MeOH (15 mL) was slowly added. The mixture was stirred at room temperature during 4h. After solvent evaporation under reduced pressure,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 10 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The mixture was then washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtrated, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH (0 – 10 %)), then recrystallized in  $\text{CHCl}_3$  (previously neutralized on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yielding tweezers  $\mathbf{P}_2\text{-(MnCl)}_2$  as a brown solid (11 mg, 15 %).

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  calc ( $\text{C}_{91}\text{H}_{99}\text{ClMn}_2\text{N}_7\text{O}_4$ ): 1499.6236 (100), found: 1499.6219 (100).

### Ni-Valphen-boronic $\mathbf{4I}$



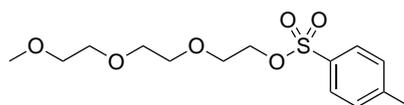
In a round bottom flask were introduced 1,2-diaminobenzene-4-boronic pinacol ester **7** (100 mg, 0.427 mmol, 1 eq), o-vaniline **40** (136 mg, 0.897 mmol, 2.1 eq), Ni(OAc)<sub>2</sub> (117 mg, 0.470 mmol, 1.1 eq), and absolute ethanol (7 mL). After 15 h refluxing, the mixture was cooled in ice. A red precipitate was then filtered over membrane, and dried, yielding 71 % (169 mg) of product **41** as red solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.39 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.71 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 1H), 6.78 – 6.70 (m, 2H), 6.61 – 6.56 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 1.39 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.65, 158.07, 154.78, 154.35, 151.30, 145.35, 142.42, 133.79, 127.32, 124.27, 120.89, 119.59, 115.28, 115.16, 114.96, 114.47, 113.01, 112.92, 84.53, 55.43, 55.40, 25.06.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub>Na): 581.1369 (100), found: 581.1385 (100).

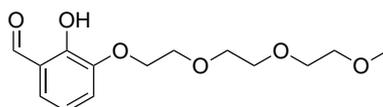
### *Toluene-4-sulfonic acid 2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethyl ester* **43**<sup>[269]</sup>



In a round bottom flask were successively introduced tosyl chloride (10.0 g, 52.5 mmol, 1 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL), triethylamine (11.0 mL, 78.8 mmol, 1.5 eq), and triethyleneglycol monomethyl ether **42** (9.24 mL, 57.8 mmol, 1.1 eq). The mixture was stirred at room temperature during 24 h. Then 100 mL of HCl (1M) was added, the aqueous layer was extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL), the combined organic layers were finally washed by water (2 X100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by chromaography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / AcOEt (0-100%)) yielding 73 % (12.2 g) of pure **43** as a colorless oil.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.17 – 4.11 (m, 2H), 3.72 – 3.65 (m, 2H), 3.63 – 3.59 (m, 2H), 3.58 (s, 4H), 3.54 – 3.48 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 2.44 (s, 3H).

### *3-triethyleneglycolmonomethylether-2-hydroxybenzaldehyde* **45**<sup>[270]</sup>

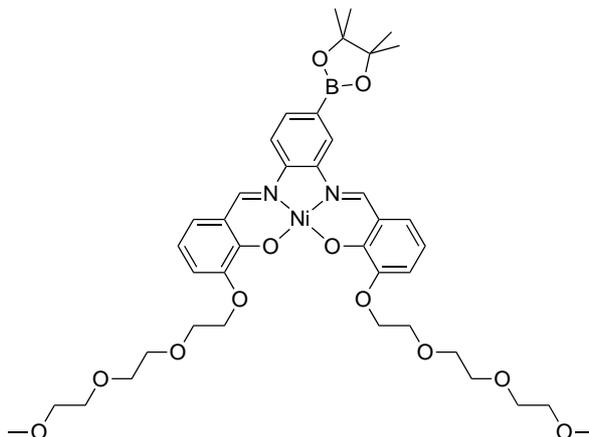


To a solution of 2,3-dihydroxybenzaldehyde **44** (1.74 g, 12.6 mmol, 1eq) in anhydrous DMSO (15 mL), was added under stirring NaH (60% dispersion in oil, 1.51 g, 37.8 mmol, 3 eq), and a solution of **43** (4.0 g, 12.6 mmol, 1 eq) in anhydrous DMSO (10 mL). After stirring 24 h at room temperature, 50 mL of water were added. The aqueous layer pH was adjusted to ~1 by adding HCl 37 %, then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL). The combined organic layers were washed by HCl 1M (3 x 100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated under reduced pressure. The crude

product was chromatographed (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (0-100%)) yielding 18 % (630 mg) of **45** as a yellow oil.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.84 (s, 1H), 9.97 (s, 1H), 7.22 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 6.93 (dd, *J* = 8.0, 7.8 Hz, 1H), 4.25 – 4.19 (m, 2H), 3.96 – 3.86 (m, 2H), 3.79 – 3.72 (m, 2H), 3.71 – 3.62 (m, 4H), 3.57 – 3.52 (m, 2H), 3.38 (s, 3H).

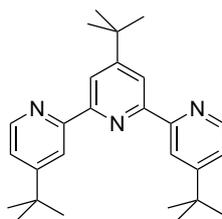
#### Ni-Valphen-boronic pinacol ester **47**



In a round bottom flask were introduced **45** (500 mg, 1.76 mmol, 2 eq), 1,2-diaminobenzene-4-boronic pinacol ester **7** (206 mg, 0.88 mmol, 1 eq), Ni(OAc)<sub>2</sub> (241 mg, 0.968 mmol, 1.1 eq), and absolute ethanol (15 mL). The mixture was refluxed during 18 h. After solvent evaporation the crude product was purified by column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (99/1)) yielding 27 % (194 mg) of **47** as a red oil.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.35 (s, 2H), 8.09 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.04 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H), 6.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.60 – 6.64 (m, 2H), 4.28 – 4.22 (m, 4H), 3.96 – 3.92 (m, 4H), 3.76 – 3.71 (m, 4H), 3.69 – 3.62 (m, 8H), 3.56 – 3.51 (m, 4H), 3.36 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 1.39 (s, 12H).

#### 4,4',4''-tris(*tert*-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine **51**<sup>[272a]</sup>

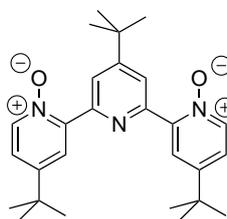


In a round bottom flask were introduced distilled 4-*tert*-butylpyridine **50** (7.6 mL, 7.0 g, 51.2 mmol, 1eq), and Pd/C (1.5 g, 1.41 mmol of Pd, 2.7 mol%) previously activated at 150°C during 6 h under air.

The mixture was heated at reflux during 21 days. THF was then added and the mixture was filtrated through silica plug (Eluent: THF). After solvent evaporation, the crude product was purified by sublimation under reduced pressure (~200 °C). The bipyridine byproduct was separated from terpyridine by sublimation, yielding 21 % (1.852 g) of 4,4',4''-Tris(tert-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine **51** as a white solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.74 (dd, *J* = 2.1, 0.7 Hz, 2H), 8.62 (dd, *J* = 5.2, 0.7 Hz, 2H), 8.47 (s, 2H), 7.33 (dd, *J* = 5.2, 2.1 Hz, 2H), 1.47 (s, 9H), 1.43 (s, 18H).

4,4',4''-tris(tert-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine-2,2''-bis(*N*-oxide) **52**<sup>[273]</sup>



In a round bottom flask, to a solution of 4,4',4''-tris(tert-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine **51** (2,0 g, 4.98 mmol, 1eq), in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), was added a solution of m-CPBA (3,44 g, 19,92 mmol, 4eq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The mixture was stirred at room temperature during 16h, then washed with NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution 5 %. The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (0 – 10 %)), yielding 74 % (1,60 g) of pure product **52** as a white solid.

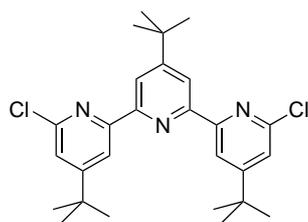
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.95 (s, 2H), 8.42 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H), 7.37 (dd, *J* = 6.8, 2.9 Hz, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.38 (s, 18H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.81, 150.23, 149.53, 146.48, 140.06, 124.95, 123.57, 122.56, 35.49, 34.76, 30.74, 30.62.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na): 456.2621 (100), found: 456.2634 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C 74.79, H 8.14, N 9.69; found: C 74.04, H 8.22, N 9.48.

*4,4',4''-tris(tert-butyl)-6,6''-dichloro-2,2':6',2''-terpyridine 53*



In a round bottom flask under argon, were introduced 4,4',4''-tris(tert-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine-2,2''-bis(N-oxide) **52** (1.2 g, 2.77 mmol, 1eq), and distilled POCl<sub>3</sub> (10 mL). The mixture was heated at reflux during 2 h, then POCl<sub>3</sub> was evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and quenched by an aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 %. The aqueous layer was extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, then the combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated. The product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 50 %)), yielding 56 % (732 mg) of pure **53** as a white solid.

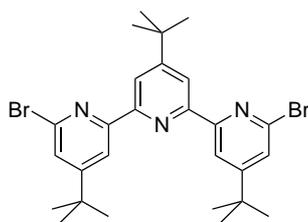
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.60 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.34 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.41 (s, 18H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 164.13, 162.73, 157.00, 154.18, 151.30, 121.36, 118.86, 117.17, 35.61, 35.44, 30.89, 30.59.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Na): 492.1944 (100), found: 492.1948 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: C 68.93, H 7.07, N 8.93; found: C 67.50, H 7.16, N 8.62.

*4,4',4''-tris(tert-butyl)-6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine 48*



In a round bottom flask were introduced 4,4',4''-tris(tert-butyl)-6,6''-dichloro-2,2':6',2''-terpyridine **53** (772 mg, 1.38 mmol, 1eq), HBr 48 % in water (15 mL), and glacial acetic acid (15 mL). The mixture was heated under reflux during 5 days, then an aqueous solution of NaOH was slowly added until neutralization. The aqueous layer was extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 100 %)) yielding 62 % (482 mg) of pure **48** as a white solid.

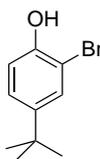
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.62 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 8.42 (s, 2H), 7.49 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.40 (s, 18H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.87, 162.72, 157.51, 154.05, 142.18, 125.21, 118.93, 117.54, 35.61, 35.41, 30.89, 30.58.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3\text{Na}$ ): 582.0915 (100), found: 582.0899 (100).

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3$ : C 57.97, H 5.95, N 7.51; found: C 57.41, H 6.02, N 6.92.

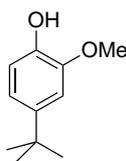
### 2-Bromo-4-tert-butylphenol **55**<sup>[276]</sup>



In a round bottom flask, 4-tert-Butylphenol **54** (20 g, 133 mmol, 1eq) was dissolved in dichloromethane (350 mL).  $\text{Br}_2$  (6.85 mL, 21.3 g, 0.133 mol, 1eq) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and added dropwise at  $0^\circ\text{C}$ . The mixture was stirred during 3 h at room temperature, and then washed with an aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$ , and 1M solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  to quench residual bromine. The organic layer was washed with  $\text{NaCl}$ , dried with  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated. The crude product was purified by filtration through a silica gel plug ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). The solvent was evaporated, and 2-bromo-4-tert-butylphenol **55** (92 %, 28.4 g) was obtained as a colorless oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 7.27 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.55 (s, 1H), 1.33 (s, 9 H).

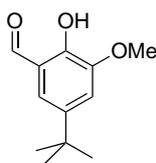
### 4-tert-Butyl-2-methoxyphenol **56**<sup>[277]</sup>



In a round bottom flask, 2-Bromo-4-tert-butylphenol **55** (5.0 g, 21.8 mmol, 1eq) was dissolved in DMF (150 mL). Sodium methoxide (12.0 g, 218 mmol, 10 eq) and  $\text{CuBr}$  (625 mg, 4.36 mmol, 20 mol%) were added to the solution. The mixture was heated under reflux for 1h30, filtered, and the filtrate was evaporated. Water was poured to the mixture, and  $\text{HCl}$  was added until neutralization. The mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and the combined organic layer was washed with  $\text{NaCl}$ , dried with  $\text{MgSO}_4$ , and evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : Cyclohexane /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1)) yielding 4-tert-butyl-2-methoxyphenol **56** (1.84 g, 47 %) as a white solid.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.94 – 6.81 (m, 3H), 5.45 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 1.30 (s, 9H).

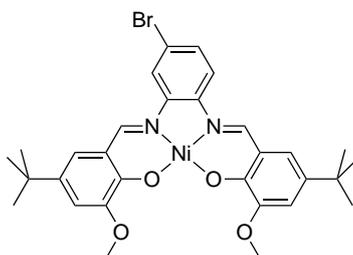
5-tert-Butyl-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde **57**<sup>[275]</sup>



In a round bottom flask, 4-tert-Butyl-2-methoxyphenol **56** (1.73 g, 9.59 mmol, 1eq) and hexamethyltetramine (1.48 g, 10.55 mmol, 1.1eq) were dissolved in trifluoroacetic acid (15 mL). The mixture was heated under reflux during 2 h, then hydrolyzed with hydrochloric acid solution (4 mol/L, 15 mL) during 1h30 at room temperature, and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layer was washed with brine, dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 100 %)), and 5-tert-butyl-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde **57** (65 %, 1.30 g) was obtained as a yellow liquid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.91 (s, 1H), 9.90 (s, 1H), 7.16 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 1.33 (s, 9H).

Ni-Valphen **58a**

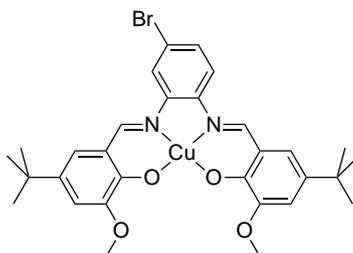


In a round bottom flask were introduced 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (275 mg, 1.47 mmol, 1 eq), **57** (641 mg, 3.08 mmol, 2.1 eq), Ni(OAc)<sub>2</sub> (401 mg, 1.61 mmol, 1.1 eq), and ethanol 95 % (20 mL). After refluxing the mixture during 14 h, a red precipitate was filtered, and dried yielding 62 % (568 mg) of pure product **58a** as a red solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.22 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.85 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 8.7, 1.8 Hz, 1H), 6.90 – 6.76 (m, 4H), 3.87 (s, 6H), 1.31 (s, 9H), 1.30 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.18, 156.75, 154.56, 154.38, 150.50, 143.92, 142.12, 137.92, 137.81, 129.50, 120.19, 119.20, 119.05, 118.76, 118.65, 117.91, 115.84, 112.79, 112.58, 112.40, 55.59, 55.54, 34.32, 34.27, 31.29.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BrN<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>Na): 647.0848 (100), found: 647.0853 (100).

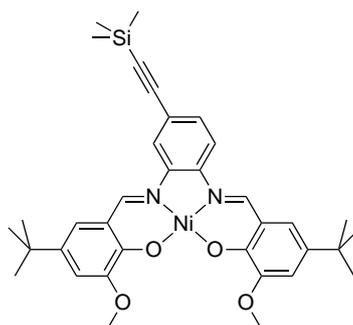
*Cu-Valphen 58b*

In a round bottom flask were introduced 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (359 mg, 1.92 mmol, 1 eq), **57** (800 mg, 3.84 mmol, 2 eq), Cu(OAc)<sub>2</sub> (460 mg, 2.11 mmol, 1.1 eq), and absolute ethanol 95 % (30 mL). After 14 h refluxing the mixture was put into freezing chamber (2h), then the brown precipitate was filtered. The filtrate was washed with NaOH, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated. The combined precipitate and treated filtrate yielded 77 % (926 mg) of complex **58b** as a brown solid.

ESI-HRMS  $m/z$  (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BrCuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na): 652.0793 (100), found: 652.0798 (100).

Elemental analysis calc (%) for (C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BrCuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O): C 55.69, H 5.45, N 4.33; found: C 55.52, H 5.47, N 4.24.

IR (ATR;  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3568, 3521, 3382, 2951, 1637, 1596, 1572, 1538, 1447, 1388, 1361, 1335, 1263, 1234, 1199, 1108, 993, 907, 855, 802, 767, 602, 526, 386, 325, 232.

*Ni-Valphen 59a*

In a Schlenk tube under argon were introduced complex **58a** (450 mg, 0.720 mmol, 1eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (76 mg, 0.108 mmol, 15 mol%), and CuI (41 mg, 0.216 mmol, 30 mol%). A mixture of NEt<sub>3</sub> (6 mL) / THF (12 mL) previously distilled and degassed was then added. TMSA (0.80 mL, 5.76 mmol, 8 eq) was then added. The mixture was then stirred under argon at 80°C during 18 h. The solvent was evaporated and the red solid was then dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and 10 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The organic layer was then washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (100/0/0) – (0/100/0) – (0/30/70)), yielding 81 % (374 mg) of complex **59a** as a red solid.

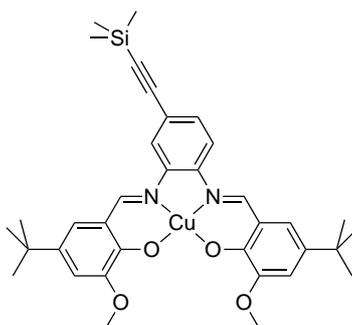
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.24 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.80 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.37 – 7.29 (m, 1H), 6.84 – 6.81 (m, 4H), 3.88 (s, 6H), 1.31 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 0.28 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154.48, 154.42, 150.52, 150.43, 142.97, 142.58, 137.67, 137.65, 130.45, 128.67, 128.55, 121.50, 119.09, 118.89, 118.73, 118.59, 117.88, 114.71, 112.47, 112.31, 104.15, 96.17, 55.49, 55.39, 34.27, 34.25, 31.31, 31.26, 0.08.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>SiNa): 663.2160 (100), found: 663.2183 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>Si: C 65.53, H 6.60, N 4.37; found: C 65.22, H 6.66, N 4.08.

### Cu-Valphen **59b**

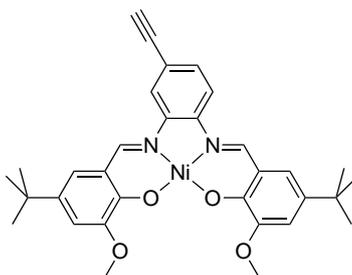


In a Schlenk tube under argon were introduced complex **58b** (550 mg, 0.874 mmol, 1eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (92 mg, 0.131 mmol, 15 mol%), and CuI (50 mg, 0.262 mmol, 30 mol%). A mixture of NEt<sub>3</sub> (6 mL) / THF (12 mL) previously distilled and degassed was then added. TMSA (0.99 mL, 687 mg, 7.0 mmol, 8 eq) was then added. The mixture was then stirred under argon at 80°C during 18 h. The solvent was evaporated and the brown solid was then dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and 5 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The organic layer was then washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cyclohexane / AcOEt (0 – 60 %), yielding 85 % (478 mg) of pure complex **59b** as a brown solid.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiNa): 668.2102 (100), found: 668.2110 (100).

Elemental analysis calc (%) for C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si: C 65.04, H 6.55, N 4.33; found: C 64.34, H 6.88, N 3.94.

IR (ATR; ν, cm<sup>-1</sup>): 3527, 2954, 2149 (C≡C), 1603, 1582, 1538, 1454, 1394, 1363, 1336, 1266, 1241, 1213, 1195, 1133, 996, 930, 857, 841, 772, 758, 633, 584, 526, 454, 337, 233.

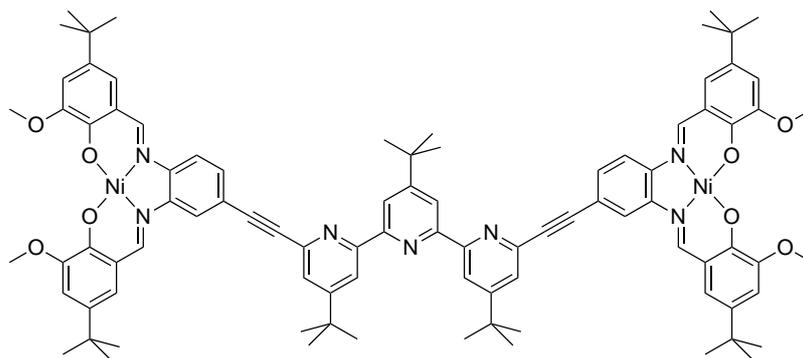
*Ni-Valphen 49a*

In a round bottom flask, **59a** (250 mg, 0.390 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) / MeOH (10 mL), and  $K_2CO_3$  (110 mg, 0.780 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 1 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by plug filtration ( $Al_2O_3$ :  $CH_2Cl_2$  / AcOEt (3/7)), yielding 85 % (189 mg) of **49a** as a red solid.

$^1H$  NMR: (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.67 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.07 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.47 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 6.99 – 6.81 (m, 3H), 4.14 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 3.23 (s, 1H), 1.30 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  156.15, 156.09, 155.02, 150.28, 150.07, 143.26, 142.40, 138.81, 131.54, 121.41, 120.10, 120.08, 119.51, 119.06, 118.66, 118.43, 115.87, 115.85, 112.98, 112.90, 82.41, 79.56, 55.79, 34.45, 31.32.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[M+Na]^+$  calc ( $C_{32}H_{34}N_2NiO_4Na$ ): 591.1764 (100), found: 591.1750 (100).

*Tweezers V<sub>3</sub>-Ni<sub>2</sub>*

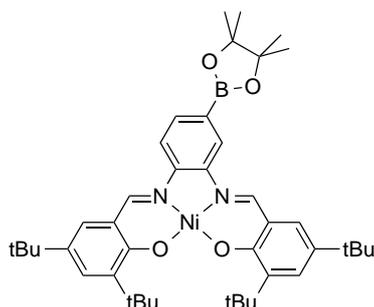
In a Schlenk tube under argon were introduced terpyridine **48** (54 mg, 96  $\mu$ mol), complex **49a** (202 mg, 0.355 mmol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (13 mg, 18  $\mu$ mol), and  $CuI$  (6.5 mg, 35  $\mu$ mol). A mixture of  $NEt_3$  (5 mL) and THF (10 mL) previously distilled and degazed was then added. The mixture was stirred at 70°C for 16 hours. The solvent was evaporated, the crude product was dissolved in  $CH_2Cl_2$  (30 mL) and 10 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The organic phase was washed with water, dried with  $MgSO_4$ , filtrated, and evaporated. A first recrystallization was performed in EtOH, then the

filtrate was evaporated, the residue was then recrystallized from  $\text{CHCl}_3$  / EtOH (1/1), the precipitate was this time collected, yielding tweezers **V<sub>3</sub>-Ni<sub>2</sub>** as a red solid (11 %, 16 mg).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 330 K)  $\delta$  9.00 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.73 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2H), 8.53 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.48 (s, 2H), 8.25 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.81 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2H), 7.64 (dd,  $J = 8.3$ , 1.6 Hz, 2H), 7.25 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.21 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.01 (d,  $J = 2.4$  Hz, 4H), 3.84 (s, 12H), 1.49 (s, 9H), 1.46 (s, 18H), 1.32 (s, 36H).

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{91}\text{H}_{99}\text{N}_7\text{Ni}_2\text{O}_8\text{Na}$ ): 1558.6160 (100), found: 1558.6097 (100).

### Ni-Valphen-boronic pinacol ester **60**

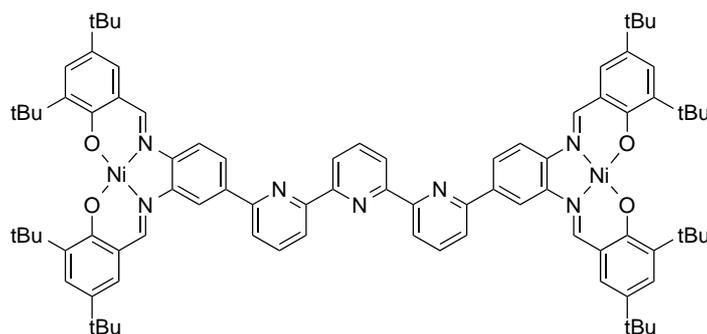


In a round bottom flask were successively introduced 1,2-diaminobenzene-4-boronic pinacol ester **7** (300 mg, 1.28 mmol, 1 eq), absolute ethanol (15 mL), 3,5-diterbutyl-2-hydroxybenzaldehyde **8** (631 mg, 2.69, 2.1 eq), and  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  (350 mg, 1.41 mmol, 1.1 eq). After 20 h refluxing a red precipitate was filtered, and passed through a plug of silica gel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). The filtrate was evaporated under reduced pressure, yielding 81 % of the complex **60** as a red solid.

$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.37 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.71 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.41 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H), 7.18 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.47 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 1.40 (s, 12H), 1.33 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.63, 164.87, 154.57, 145.52, 142.59, 141.02, 140.73, 137.21, 137.03, 133.13, 131.01, 130.71, 126.99, 126.73, 120.62, 119.71, 119.65, 114.05, 84.45, 36.06, 34.12, 34.10, 31.40, 31.33, 29.86, 25.06.

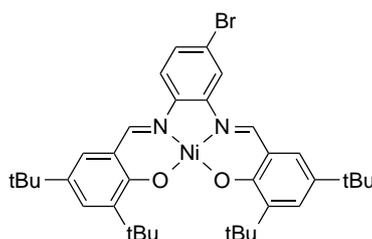
ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{BN}_2\text{NiO}_4\text{Na}$ ): 745.3664 (100), found: 745.3672 (100).

Tweezers **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>**

In a Schlenk tube under argon were introduced 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (39 mg, 0.099 mmol, 1 eq), complex **60** (150 mg, 0.207 mmol, 2.1 eq), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (42 mg, 0.395 mmol, 4 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (22 mg, 0.020 mmol, 20 mol%), Toluene (10 mL), and water (0.5 mL), both previously degassed. The mixture was then heated at reflux during 70 h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the red solid obtained was then chromatographed (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (100/0/0 – 0/100/0 – 0/90/10)), yielding impure product. The tweezers **P<sub>1</sub>-Ni<sub>2</sub>** were finally obtained after an additional purification by preparative chromatography (SiO<sub>2</sub>: CHCl<sub>3</sub>), with 45 % yield (58 mg).

<sup>1</sup>H NMR: (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.67 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 8.42 (s, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.05 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.02 – 7.95 (m, 4H), 7.88 (dd, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 1.50 (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calc (C<sub>87</sub>H<sub>100</sub>N<sub>7</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): 1424.6501 (100), found: 1424.6630 (100).

Ni-Salphen **61**

In a round bottom flask were introduced 4-bromo-1,2-diaminobenzene **1** (400 mg, 2.14 mmol, 1 eq), 3,5-ditertbutyl-2-hydroxybenzaldehyde **8** (1.05 g, 4.49 mmol, 2.1 eq), Ni(OAc)<sub>2</sub> (586 mg, 2.35 mmol, 1.1 eq), and absolute ethanol (20 mL). After heating the mixture at reflux during 15 h, a red precipitate was filtered, then dissolved in dichloromethane and passed through a plug of silica gel. The solvent was evaporated under reduced pressure yielding 81 % (1.17 g) of complex **61** as a red solid.

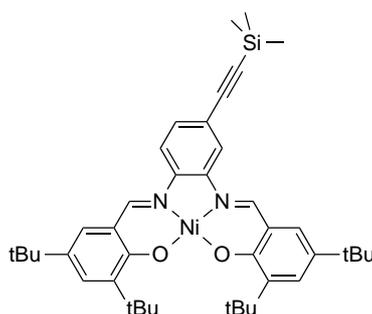
<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.18 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 7.30 (dd, *J* = 8.8, 1.8 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.46 (s, 18H), 1.31 (s, 9H), 1.30 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.69, 165.31, 154.38, 154.14, 144.09, 142.18, 141.06, 140.98, 137.48, 137.36, 131.36, 131.14, 129.08, 126.78, 126.62, 119.73, 119.57, 119.55, 117.68, 115.34, 36.08, 34.14, 34.11, 31.31, 29.84.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{NiO}_2\text{Na}$ ): 699.1889 (100), found: 699.1913 (100).

Elemental analysis calc (%) for  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{NiO}_2$ : C 63.93, H 6.71, N 4.14; found: C 63.80, H 6.79, N 4.16.

### Ni-Salphen **62**

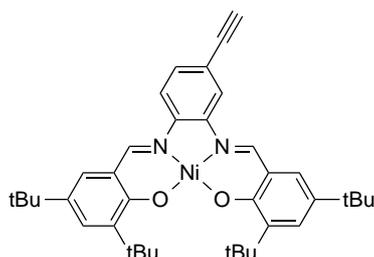


In a Schlenk tube under argon were introduced **61** (400 mg, 0.591 mmol, 1 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (62 mg, 0.089 mmol, 15 mol %),  $\text{CuI}$  (34 mg, 0.177 mmol, 30 mol %). A mixture of  $\text{NEt}_3$  (6 mL) and THF (12 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was heated at  $70^\circ\text{C}$ , and TMSA (0.67 mL, 4.73 mmol, 8 eq) was added. The mixture was heated under argon at  $70^\circ\text{C}$  for 15 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : Cyclohexane / AcOEt (0-5 %)) yielding **62** as a red solid (308 mg, 75 %).

$^1\text{H}$  NMR: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.22 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.79 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.41 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.29 (dd,  $J = 8.6, 1.6$  Hz, 1H), 7.11 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.08 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.46 (s, 9H), 1.45 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), .30 (s, 9H), 0.28 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.49, 165.34, 154.45, 154.28, 143.12, 142.76, 141.04, 140.96, 137.33, 137.29, 131.14, 131.08, 130.09, 126.81, 126.59, 121.13, 119.65, 119.59, 117.85, 114.31, 104.14, 96.13, 36.07, 34.11, 31.34, 29.84, 0.10.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{SiNa}$ ): 715.3200 (100), found: 715.3225 (100).

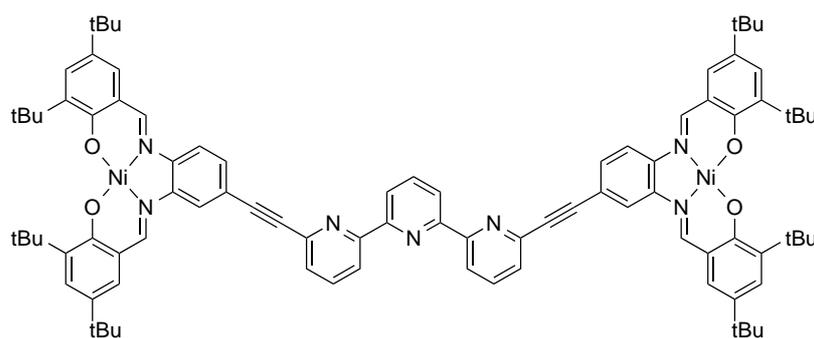
*Ni-Salphen 63*

In a round bottom flask, **62** (163 mg, 0.235 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL) and  $K_2CO_3$  (65 mg, 0.47 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 3 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the red crude product was purified by plug filtration ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ). After evaporated, **63** was obtained as a red solid (139 mg, 95 %).

$^1H$  NMR: (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.21 (s, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.83 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.66 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.43 – 7.42 (m, 2H), 7.31 (dd,  $J = 8.5, 1.5$  Hz, 1H), 7.11 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.08 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 3.17 (s, 1H), 1.46 (s, 18H), 1.31 (s, 9H), 1.30 (s, 9H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  165.56, 165.42, 154.43, 154.40, 143.41, 142.81, 141.05, 140.98, 137.39, 137.34, 131.22, 131.15, 130.12, 126.79, 126.63, 120.05, 119.65, 119.58, 118.12, 114.41, 82.88, 78.68, 36.07, 34.11, 31.31, 29.84.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[M+Na]^+$  calc ( $C_{38}H_{46}N_2NiO_2Na$ ): 643.2805 (100), found: 643.2784 (100). Elemental analysis calc (%) for  $C_{38}H_{46}N_2NiO_2$ : C 73.44, H 7.46, N 4.51; found: C 72.90, H 7.62, N 4.47.

*Tweezers P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>*

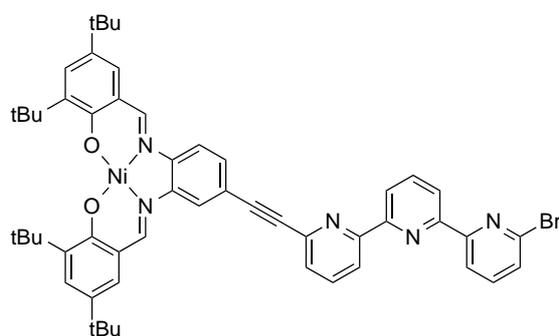
In a Schlenk tube under argon were introduced 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (24 mg, 0.060 mmol, 1eq), complex **63** (150 mg, 0.241 mmol, 4 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (8 mg, 0.012 mmol, 20 mol%),  $CuI$  (5 mg, 0.024 mmol, 40 mol%). A mixture of  $NEt_3$  (4 mL) / THF (8 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was stirred at 70°C under argon during 24 h. After solvent evaporation the crude product was dissolved in  $CH_2Cl_2$  and 4 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The mixture was then washed by water ( $3 \times 50$  mL), dried over  $MgSO_4$ , filtrated, and

evaporated. The red crude product was finally purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) yielding 65 % (58 mg) of tweezers **P<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>** as a red solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.61 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 8.59 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.28 (s, 2H), 8.24 (s, 2H), 8.09 – 7.98 (m, 3H), 7.90 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.61 (dd, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 1.48 (s, 18H), 1.47 (s, 18H), 1.33 (s, 18H), 1.32 (s, 18H).

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calc (C<sub>91</sub>H<sub>100</sub>N<sub>7</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): 1472.6502 (100), found: 1472.6545 (100)

### Half-tweezers **P<sub>2</sub>-Ni**

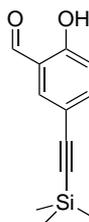


In a Schlenk tube under argon were introduced 6,6''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (34 mg, 0.086 mmol, 1eq), complex **63** (134 mg, 0.216 mmol, 2.5 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12 mg, 0.017 mmol, 20 mol%), CuI (7 mg, 0.035 mmol, 40 mol%). A mixture of NEt<sub>3</sub> (4 mL) / THF (8 mL) previously distilled and degased was then added. The mixture was stirred at 70°C under argon during 15 h. After solvent evaporation, the red crude products were separated by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 100 %)) yielding 31 % (25 mg) of **P<sub>2</sub>-Ni** as a red solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.58 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H), 8.57 (dd, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 2H), 8.48 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.00 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.98 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.88 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.72 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.47 (s, 18H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

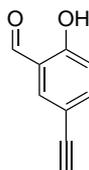
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.68, 165.46, 157.47, 156.76, 154.91, 154.58, 154.40, 153.93, 143.58, 143.00, 142.67, 141.78, 141.10, 141.02, 139.29, 138.20, 137.48, 137.41, 137.22, 131.29, 131.20, 130.15, 130.04, 128.22, 127.50, 126.83, 126.67, 122.19, 121.93, 120.75, 120.29, 119.91, 119.73, 119.65, 118.19, 114.51, 90.42, 88.21, 36.08, 34.12, 31.30, 29.85.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>53</sub>H<sub>54</sub>BrN<sub>5</sub>NiO<sub>2</sub>Na): 954.2687 (100), found: 954.2710 (100)

*2-hydroxy-5-ethynyl(trimethyl)silyl benzaldehyde 67*<sup>[306]</sup>

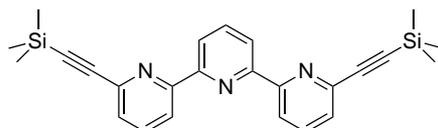
In a Schlenk tube under argon were introduced 2-hydroxy-5-bromobenzaldehyde **66** (1.0 g, 4.97 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (174 mg, 0.250 mmol, 5 mol%), CuI (95 mg, 0.497 mmol, 10 mol%), NEt<sub>3</sub> (10 mL) previously degased was then added. TMSA (2.11 mL, 1.47 g, 14.9 mmol, 3eq) was added and the mixture was heated under argon at 80°C for 3 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 50 %)) yielding 71 % (764 mg) of **67** as a white solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.09 (s, 1H), 9.85 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 0.25 (s, 9H).

*2-hydroxy-5-ethynyl benzaldehyde 68*<sup>[306]</sup>

In a round bottom flask, were introduced, **67** (545 mg, 2.51 mmol, 1eq), THF (15 mL), and TBAF 1M in THF (5.02 mL, 5.02 mmol, 2eq). The mixture was stirred at room temperature during 1h. The solvent was evaporated under reduced pressure and then the crude product was purified by a silica plug (Eluent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The solvent was evaporated yielding **68** in a quantitative yield (373 mg).

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.12 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 7.72 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 3.04 (s, 1H).

*6,6''-di(ethynyl(trimethyl)silyl)-2,2':6',2''-terpyridine 69*

In a Schlenk tube under argon were introduced 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **11** (150 mg, 0.380 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 mg, 0.038 mmol, 10 mol%), CuI (14 mg, 0.076 mmol, 20 mol%). A mixture of NEt<sub>3</sub> (6 mL) / THF (12 mL) previously distilled and degased was then added. TMSA (0.22 mL, 151 mg, 1.54 mmol, 4 eq) was then added and the mixture was heated under argon at 75°C

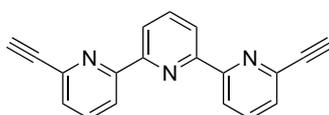
for 2 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, the solid was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and 10 drops of tris(2-aminoethyl)amine were added. The organic phase was washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / AcOEt (0 – 10 %)), yielding 91 % (148 mg) of **69** as a white solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.55 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.95 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.81 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 2H), 0.31 (s, 18H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.61, 154.71, 142.62, 137.99, 137.00, 127.73, 122.00, 120.74, 104.20, 94.67, -0.04.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Na): 448.1636 (100), found: 448.1621 (100).

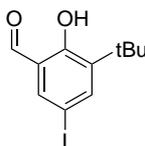
### 6,6''-di(ethynyl)-2,2':6',2''-terpyridine **70**



In a round bottom flask, **69** (124 mg, 0.291 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (8 mL) / MeOH (8 mL), and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (81 mg, 0.583 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 1 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (1/1)), yielding **70** quantitatively (85 mg) as a white solid.

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.60 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.95 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.84 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.54 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H), 3.20 (s, 2H).

### 2-hydroxy-5-iodo-3-tertbutylbenzaldehyde **72**<sup>[307]</sup>

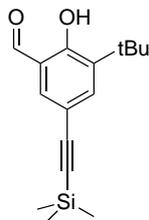


3-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde **71** (1.8 g, 10 mmol, 1 eq) and I<sub>2</sub> (3.8 g, 15 mmol, 1.5 eq) were introduced in a round bottom flask and solubilized in distilled THF (15 mL). A solution of NaHCO<sub>3</sub> (1.3 g, 15 mmol, 1 eq) in H<sub>2</sub>O (5 mL) was then added to the previous solution. The reaction mixture was refluxed 16 h, and the reaction was quenched by a saturated Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution (15 mL). The residue was then diluted in ethyl acetate, washed with a saturated Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution, brine twice, and extracted with ethyl acetate. The organic layer was then dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 – 100 %)) to yield 69 % (2.1 g) of **72** as a white solid.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.73 (s, 1H), 9.80 (s, 1H), 7.73 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 1.40 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  196.05, 161.00, 142.67, 141.50, 140.15, 122.64, 80.74, 35.19, 29.17.

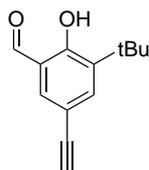
*5-ethynyl(trimethyl)silyl-2-hydroxy-3-tertbutylbenzaldehyde* **73**<sup>[308]</sup>



Compound **72** (600 mg, 2.0 mmol, 1 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (133.4 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and  $\text{CuI}$  (74.3 mg, 0.40 mmol, 20 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon atmosphere and dissolved in a previously degassed mixture of triethylamine (6 mL) and distilled THF (12 mL). TMSA (0.55 mL, 4.0 mmol, 2 eq) was then added dropwise at room temperature and after complete addition, the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The crude product was then purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : cyclohexane /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0-30%)), and **73** was isolated as a white solid (99 %, 536 mg).

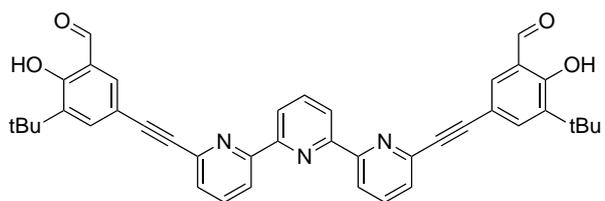
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.90 (s, 1H), 9.83 (s, 1H), 7.59 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.56 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 0.26 (s, 9H).

*5-ethynyl-2-hydroxy-3-tertbutylbenzaldehyde* **74**<sup>[308b]</sup>



Compound **73** (518 mg, 1.9 mmol, 1 eq) was introduced in a round bottom flask and dissolved in distilled THF (30 mL). After addition of TBAF 1M in THF (2.1 mL, 2.1 mmol, 1.1 eq), the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The solvent was then evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by plug filtration ( $\text{SiO}_2$ , Cyclohexane /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60/40)), yielding **74** as a yellow oil after evaporation (82 %, 314 mg).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.93 (s, 1H), 9.84 (s, 1H), 7.62 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.58 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 3.02 (s, 1H), 1.41 (s, 9H).

Compound **75**

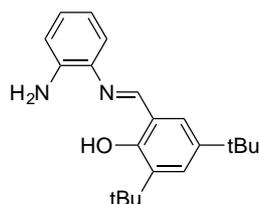
Compound **74** (300 mg, 1.5 mmol, 4 eq), 6,6''-Dibromo-2,2':6,2''-terpyridine **11** (145 mg, 0.37 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (39 mg, 0.055 mmol, 15 mol%) and CuI (21 mg, 0.011 mmol, 30 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon and dissolved in a previously degassed mixture of DIPEA (5 mL) and distilled THF (20 mL). The reaction mixture was stirred at 80°C for 15 h. After evaporation of the solvent, the crude product was purified chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (100/0/0)-(0/100/0)-(0/96/4)), yielding 73 % (172 mg) of **75** as an orange solid after evaporation.

m. p. 270°C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.99 (s, 2H), 9.90 (s, 2H), 8.64 – 8.52 (m, 4H), 7.99 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.87 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.58 (dd, *J* = 7.9, *J* = 1.1 Hz, 2H), 1.46 (s, 18H).

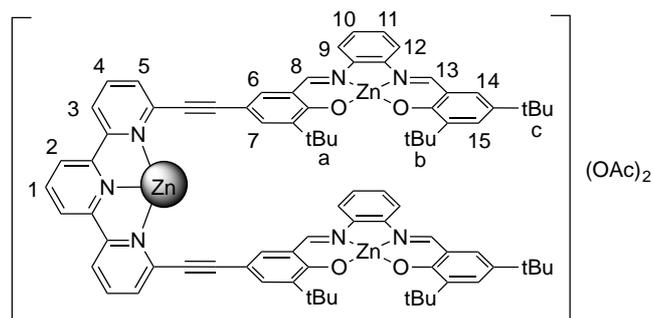
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 196.76, 161.91, 156.81, 154.86, 142.91, 139.25, 138.10, 137.60, 137.18, 135.96, 127.35, 121.95, 120.70, 120.55, 113.53, 88.23, 88.19, 35.23, 29.29.

ESI-HRMS *m/z* (%): [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na): 656.2520 (100), found: 656.2494 (100).

Hemi-salphen **65**<sup>[309]</sup>

1,2-diaminobenzene **76** (1.0 g, 9.3 mmol, 1 eq) and 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde **8** (2.2 g, 9.3 mmol, 1eq) were introduced in a round bottom flask and dissolved in absolute ethanol (20 mL). The reaction mixture was refluxed for 1 h and then concentrated to ~ 10 mL by evaporation under reduced pressure. The hemi-salphen **65** was isolated as a yellow solid after 3 days of storage at -20°C of the reaction mixture and after filtration (67 %, 2.0 g).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.40 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.13 – 6.99 (m, 2H), 6.84 – 6.76 (m, 2H), 4.02 (s br, 2H), 1.47 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

Tweezers  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$ 

Compound **75** (44 mg, 0.054 mmol, 1 eq), Hemi-salphen **65** (35 mg, 0.11 mmol, 2 eq) and  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (36 mg, 0.16 mmol, 3 eq) were introduced in a round bottom flask and dissolved in a mixture of MeOH (10 mL) and triethylamine (0.5 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 days and then the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was then recrystallized from chloroform and closed tweezers  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$  were isolated as an orange solid (80 %, 67 mg).

m. p. 320°C.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  9.12 (s, 2H,  $\text{H}_8$ ), 9.07 (s, 2H,  $\text{H}_{13}$ ), 8.58 (dd,  $J = 8.0$ ,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ), 8.50 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 8.18 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8.04 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ), 8.06-7.92 (m, 4H,  $\text{H}_{10,11}$ ), 7.78 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_7$ ), 7.68 (dd,  $J = 8.0$ ,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_5$ ), 7.45 – 7.36 (m, 6H,  $\text{H}_{6,9,12}$ ), 7.34 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{14}$ ), 7.27 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{15}$ ), 1.52 (s, 18H,  $\text{H}_b$ ), 1.50 (s, 18H,  $\text{H}_a$ ), 1.29 (s, 18H,  $\text{H}_c$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  172.7, 170.3, 163.1, 162.1, 155.4, 154.3, 143.0, 142.5, 140.8, 139.8, 139.3, 138.9, 138.7, 137.9, 133.5, 132.6, 129.7, 128.6, 127.5, 127.0, 126.7, 121.2, 119.8, 119.4, 118.2, 116.3, 116.2, 103.8, 91.4, 86.8, 35.2, 35.2, 33.6, 31.3, 29.6, 29.4.

ESI-HRMS  $m/z$  (%):  $[\text{M}+\text{Cl}]^+$  calc ( $\text{C}_{83}\text{H}_{83}\text{N}_7\text{O}_4\text{Zn}_3\text{Cl}$ ): 1474.4027 (100), found: 1474.4153 (100).



# **Liste des Abréviations**

---



# LISTE DES ABREVIATIONS

Ac	Acétyle
ACN	Acétonitrile
ADN	Acide Désoxyribonucléique
ADP	Adénosine DiPhosphate
ARN	Acide Ribonucléique
ATP	Adénosine TriPhosphate
bipy	2,2'-bipyridine
BODIPY	bore-dipyrométhane
BS	Bas Spin
bs	broad singlet
BV	Orbitale la plus basse vacante
Cp	Cyclopentadiényle
Cy	cyclohexyle
d	doublet
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
dba	dibenzylideneacetone
DCM	dichlorométhane
DFT	Density Functionnal Theory
DIPEA	Diisopropyléthylamine
DMAP	4-(Diméthylamino)pyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dppf	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
DRX	Diffraction des rayons X
éq	équivalent
ESI-TOF	Electrospray Ionization – Time Of Flight
Et	Ethyle
ETCST	Electron Transfert Coupled Spin Transition
EtOH	Ethanol
FRET	Förster Resonance Energy Transfert
h	heure
HO	Orbitale la plus haute occupée
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HS	Haut Spin
HSAB	Hard and Soft Acid and Base theory
ILCT	Intra Ligand Charge Transfert
IR	Infrarouge
LIESST	Light Induced Excited Spin State Trapping
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital

m	multiplet
m-CPBA	3-Chloroperbenzoic acid
MC	Métal Centered
MeOH	Méthanol
min	minute
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfert
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Ph	Phényle
phen	1,10-phénanthroline
PPEES	Piégeage Photoinduit d'un Etat Excité de Spin
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerisation
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
s	singulet
salen	N,N'-disalicylidene-o-ethylenediamine
salphen	N,N'-disalicylidene-o-phenylenediamine
SMM	Single Molecule Magnet
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
SQUID	Superconducting QUantum Interference Device
STM	Scanning Tunneling Microscopy
t	triplet
TA	Température ambiante
TBACN	Tetrabutylammonium cyanide
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride
TD-DFT	Time-dependant Density Fonctionnal Theory
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy
terpy	terpyridine
TFA	Trifluoroacetic acid
THF	Tétrahydrofurane
TMSA	triméthylsilylacétylène
TNF	Trinitrofluorénone
tren	tris(2-aminoethyl)amine
TTF	Tétrathiafulvalène
UV	Ultra-violet
valen	N,N'-disvanilidene-o-ethylenediamine
valphen	N,N'-disvanilidene-o-phenylenediamine

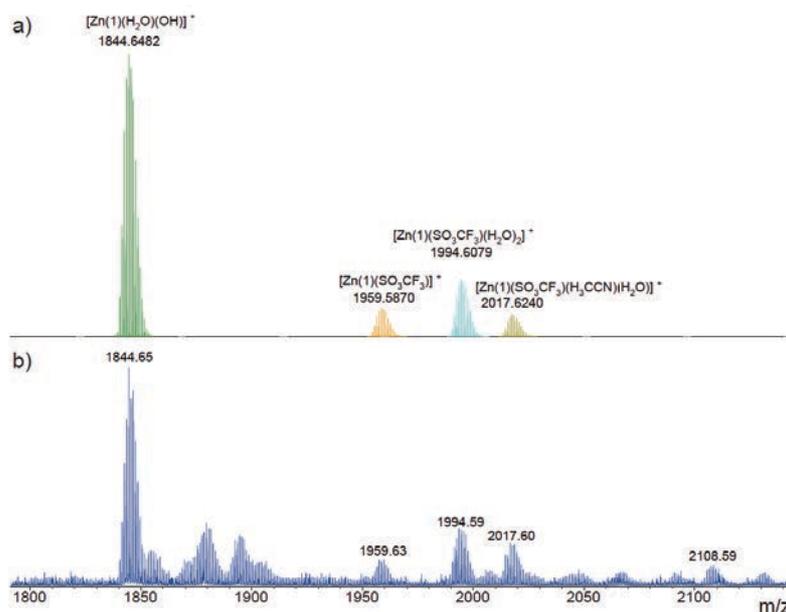
# **Annexes**

---



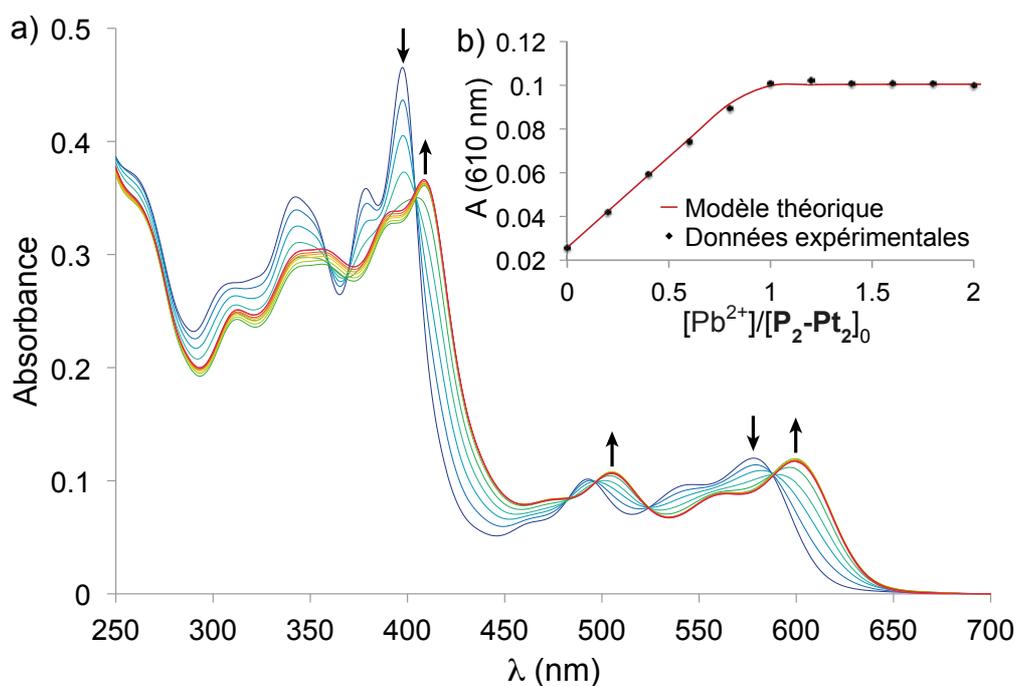
# ANNEXES

## SPECTRE DE MASSE DU COMPLEXE PINCE FERMÉE $[Zn(P_2-PT_2)]^{2+}$

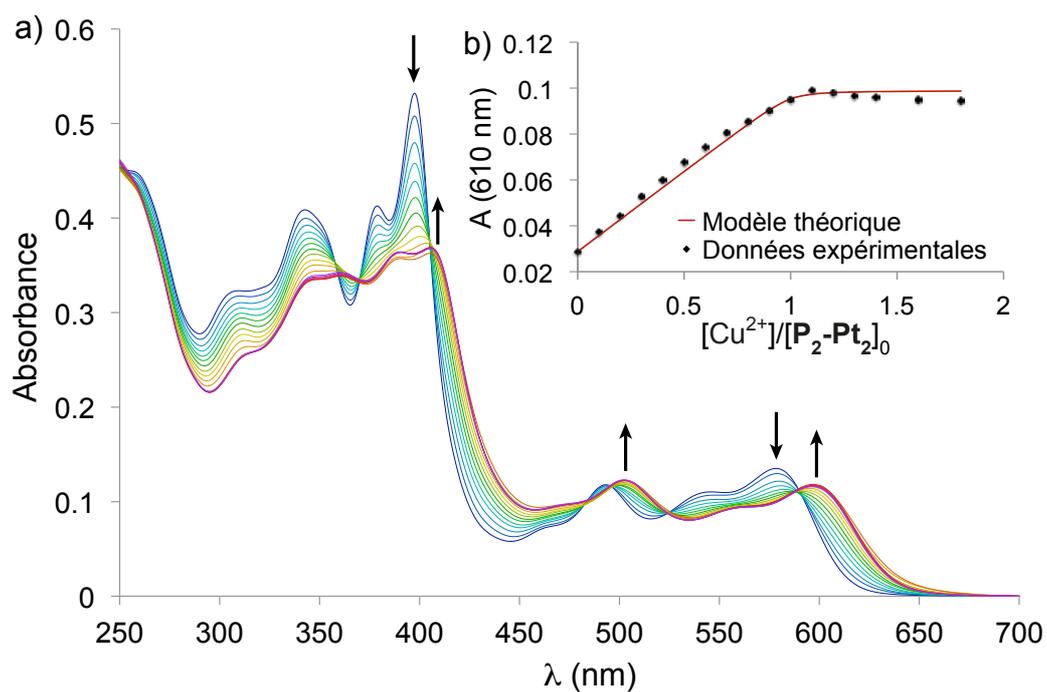


Annexe 1 : Spectre de masse du complexe pince fermée  $[Zn(P_2-PT_2)]^{2+}$  : a) modélisation ; b) expérimental

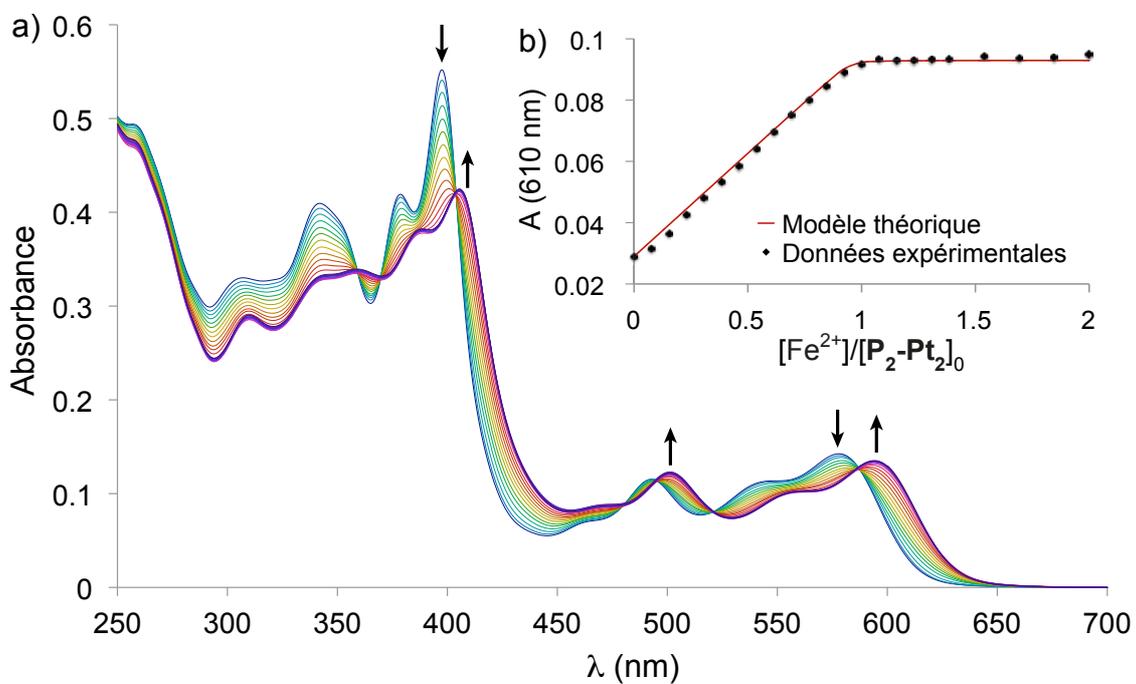
## DOSAGES UV-VISIBLE DE FERMETURE DE LA PINCE $P_2-PT_2$



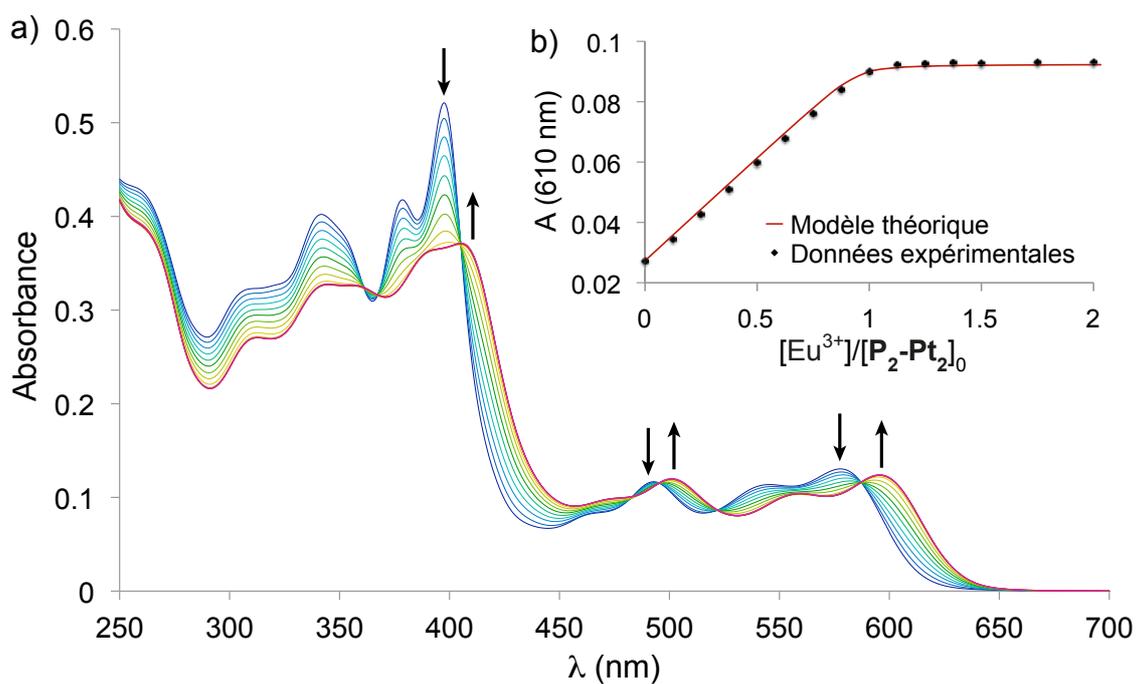
Annexe 2 : a) Dosage UV-Visible de pince  $P_2-PT_2$  ( $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Pb(ClO_4)_2$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)



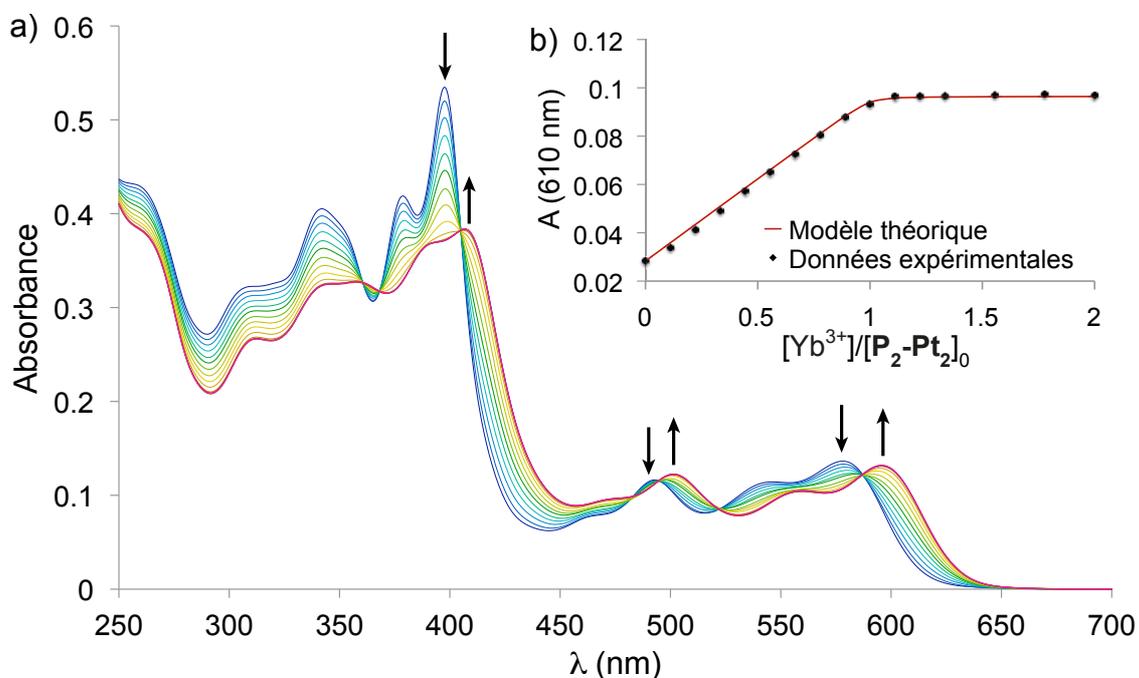
Annexe 3 : a) Dosage UV-Visible de pince  $P_2-Pt_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Cu(ClO_4)_2$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)



Annexe 4 : a) Dosage UV-Visible de pince  $P_2-Pt_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Fe(ClO_4)_2$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)

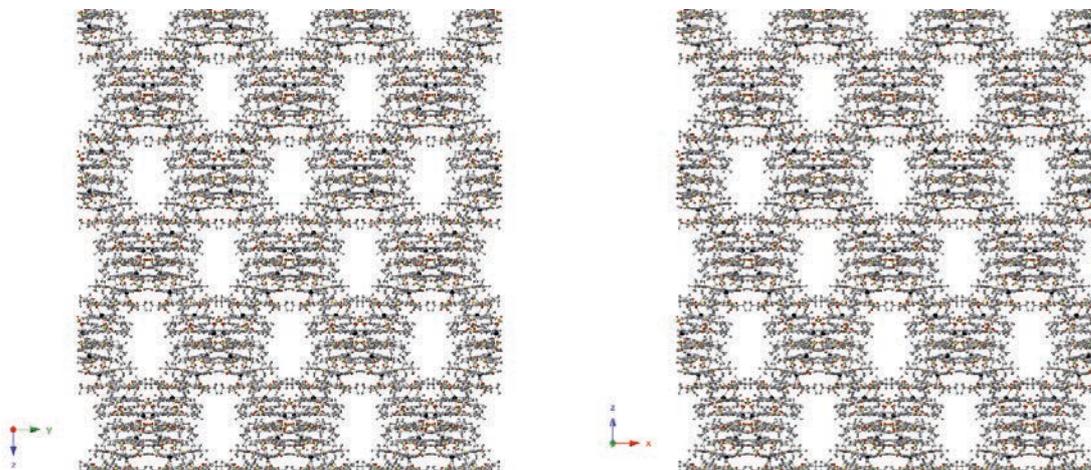


Annexe 5 : a) Dosage UV-Visible de pince  $P_2-Pt_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Eu(NO_3)_3$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)



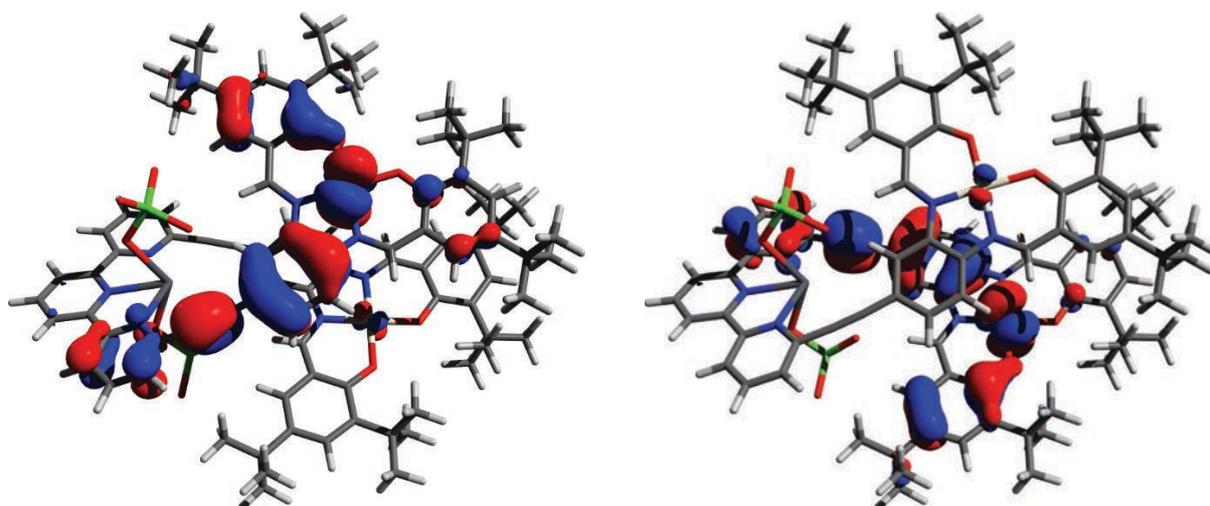
Annexe 6 : a) Dosage UV-Visible de pince  $P_2-Pt_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Yb(NO_3)_3$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)

*STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE [Pb(P<sub>2</sub>-PT<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*

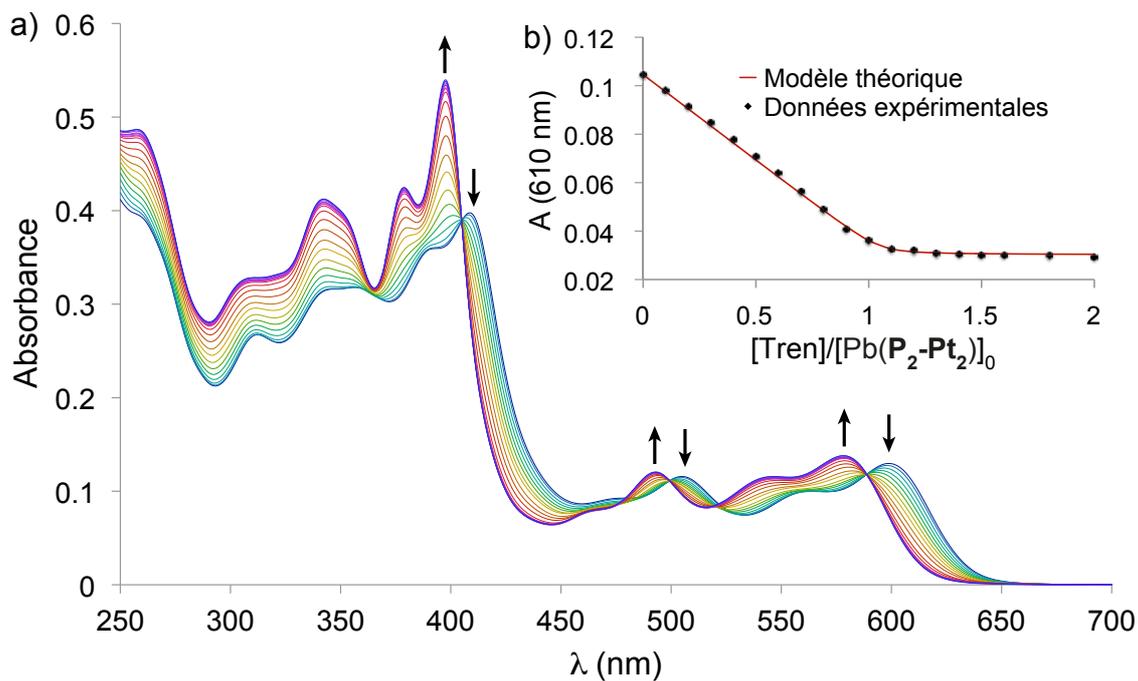


Annexe 7 : Structure cristallographique du complexe [Pb(P<sub>2</sub>-PT<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : selon les axes *a* (gauche) et *b* (droite)

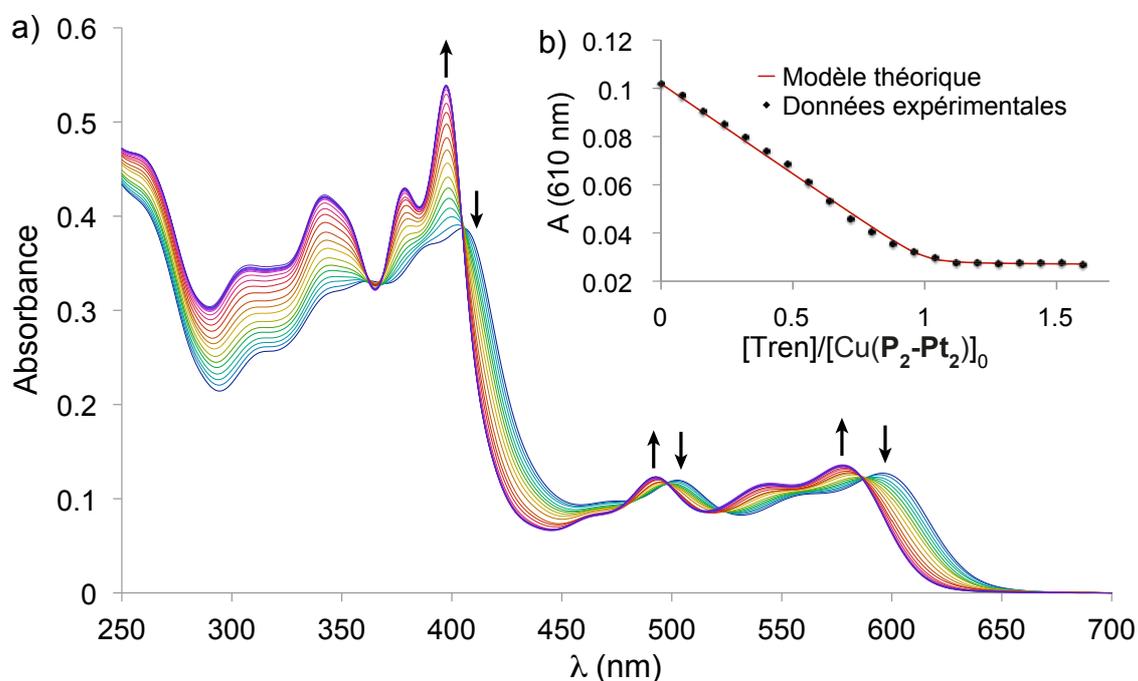
*ORBITALES MOLECULAIRES DU COMPLEXE [Pb(P<sub>2</sub>-PT<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*



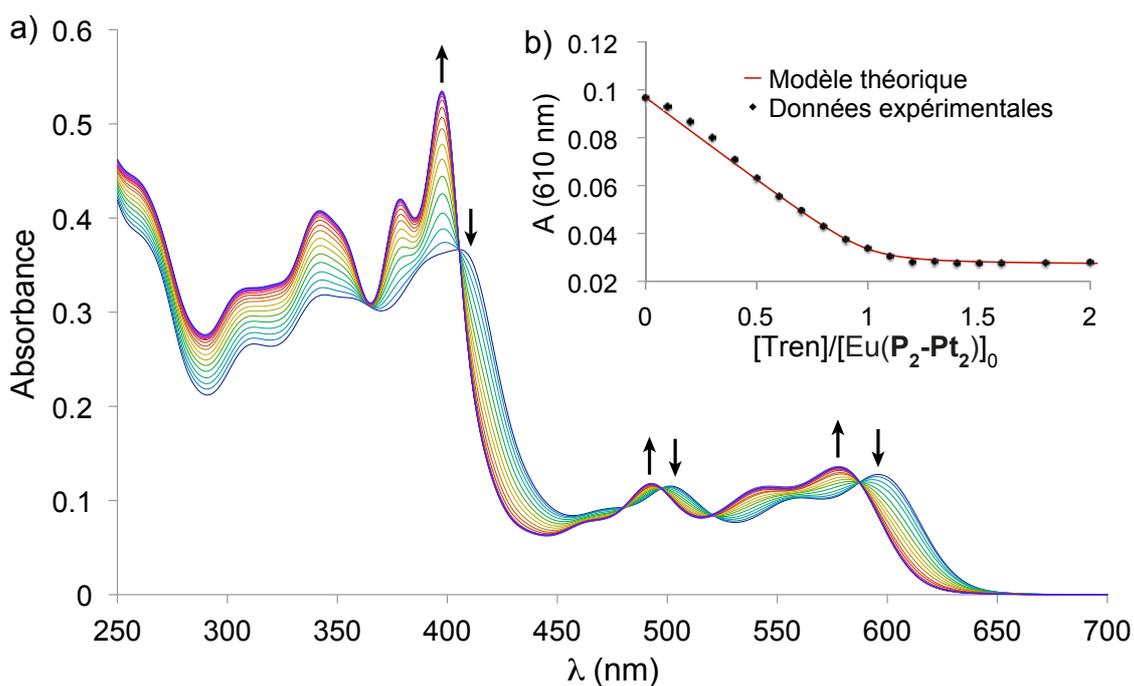
Annexe 8 : Orbitales moléculaires du complexe [Pb(P<sub>2</sub>-PT<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (HOMO-12 gauche et HOMO-13 droite), montrant la délocalisation entre ligands salphen et terpyridine (Optimisation de géométrie par DFT B3LYP/LANL2DZ, contour d'orbitales : 0,02)

DOSAGES UV-VISIBLE DE REOUVERTURE DES COMPLEXE DE LA PINCE  $P_2-PT_2$ 

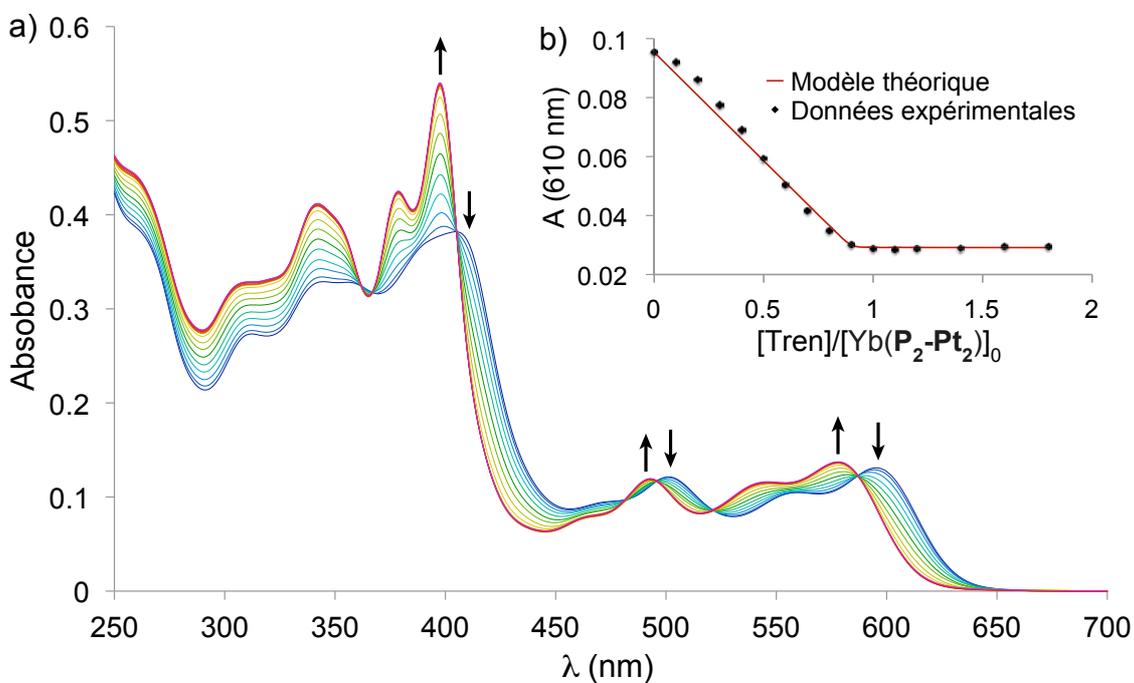
Annexe 9 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[Pb(P_2-Pt_2)]^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par le tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)



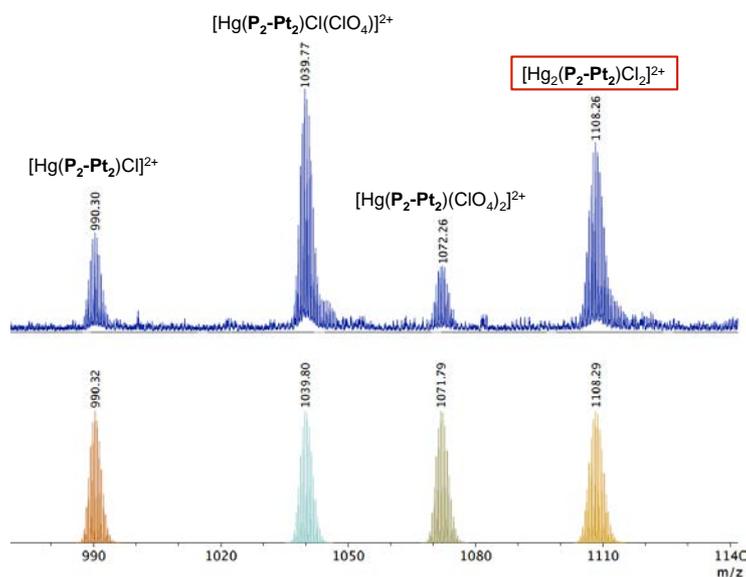
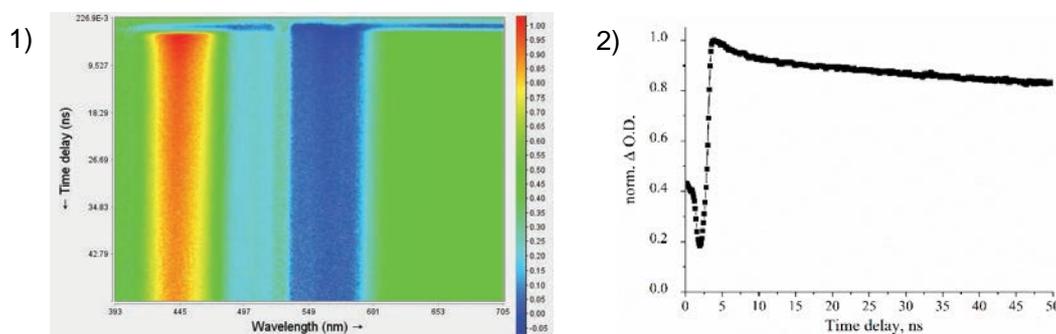
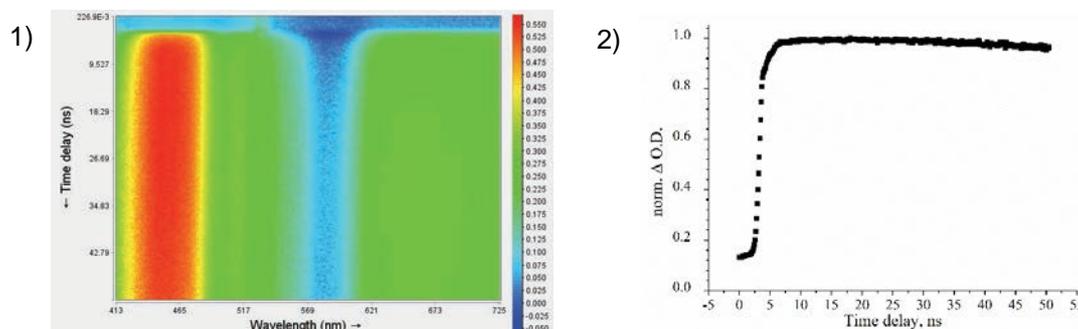
Annexe 10 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[Cu(P_2-Pt_2)]^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par le tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)



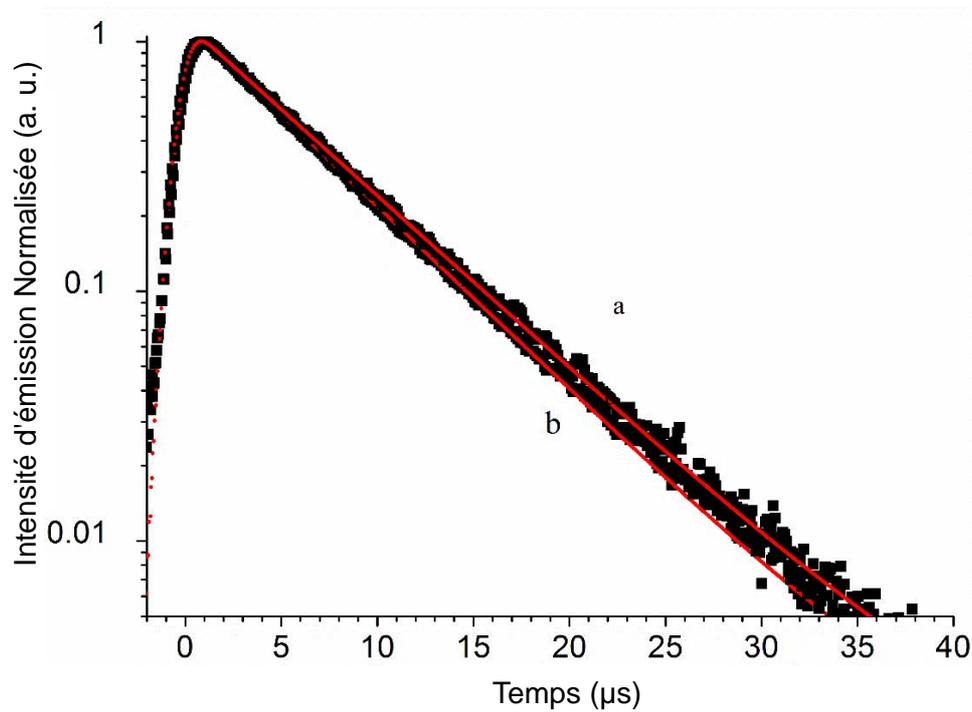
Annexe 11 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[\text{Eu}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{3+}$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par le tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)



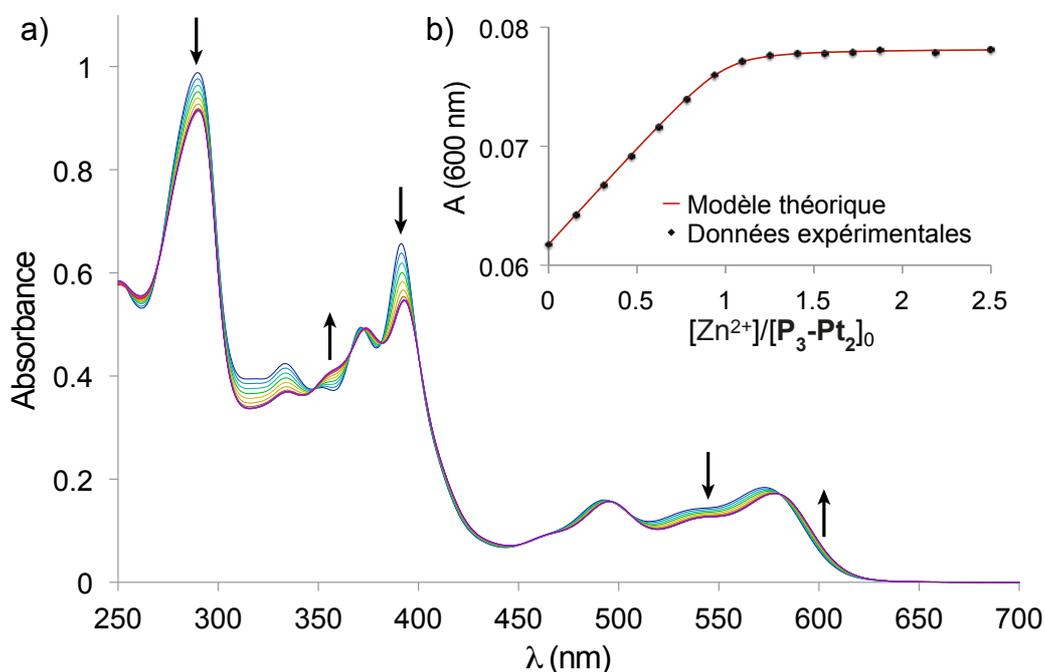
Annexe 12 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[\text{Yb}(\text{P}_2\text{-Pt}_2)]^{3+}$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par le tren dans  $\text{CHCl}_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 610 nm et modélisation (1:1)

SPECTRE DE MASSE DU COMPLEXE  $[Hg_2(P_2-PT_2)]^{4+}$ Annexe 13 : Zoom du spectre de masse du produit d'intercalation de  $Hg^{2+}$  :  $[Hg_2(P_2-PT_2)]^{4+}$ MESURES D'ABSORPTIONS TRANSITOIRE SUR LES COMPLEXES  $P_2-PT_2$ , ET  $[Hg(P_2-PT_2)]^{2+}$ Annexe 14 : 1) Spectre 2D d'absorption transitoire du complexe  $P_2-PT_2$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ( $\lambda_{ex} = 532$  nm) 2) Cinétique de décroissance d'émission à 440-450 nmAnnexe 15 : 1) Spectre 2D d'absorption transitoire du complexe  $[Hg(P_2-PT_2)]^{2+}$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ( $\lambda_{ex} = 532$  nm) 2) Cinétique de décroissance d'émission à 440-450 nm

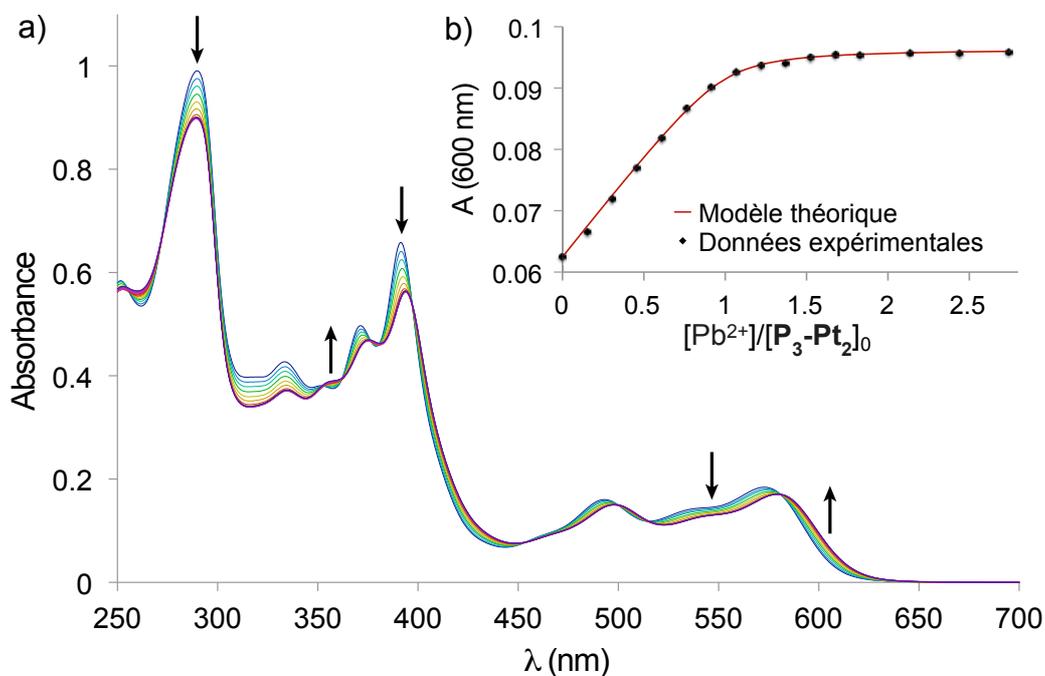
MESURE DE TEMPS DEVIE DE PHOSPHORESCENCE DES COMPLEXES  $P_2-Pt_2$ , ET  $[Hg(P_2-Pt_2)]^{2+}$



Annexe 16 : Décroissance de la phosphorescence au cour du temps de solutions dégazées dans  $CHCl_3$  à 77K ( $\lambda_{ex} = 532$  nm) : a)  $P_2-Pt_2$  ; b)  $[Hg(P_2-Pt_2)]^{2+}$

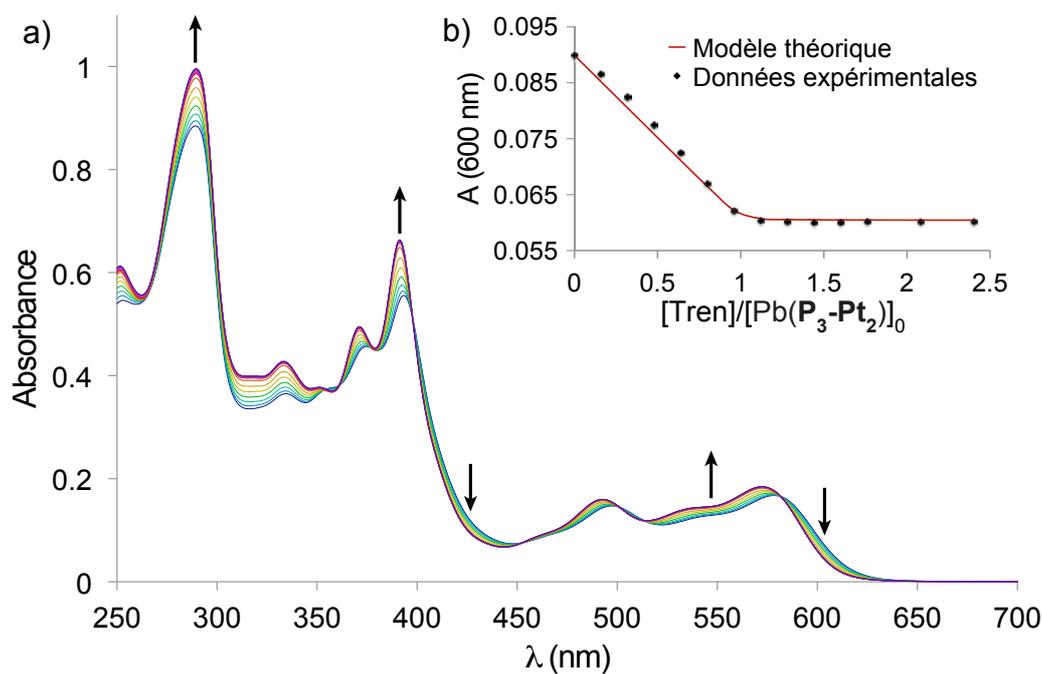
DOSAGES UV-VISIBLE DE FERMETURE DE LA PINCE  $P_3$ - $Pt_2$ 

Annexe 17 : a) Dosage UV-Visible de  $P_3$ - $Pt_2$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par  $ZnCl_2$  dans le THF à 298 K;  
b) Absorbance à 600 nm et modélisation (1:1)



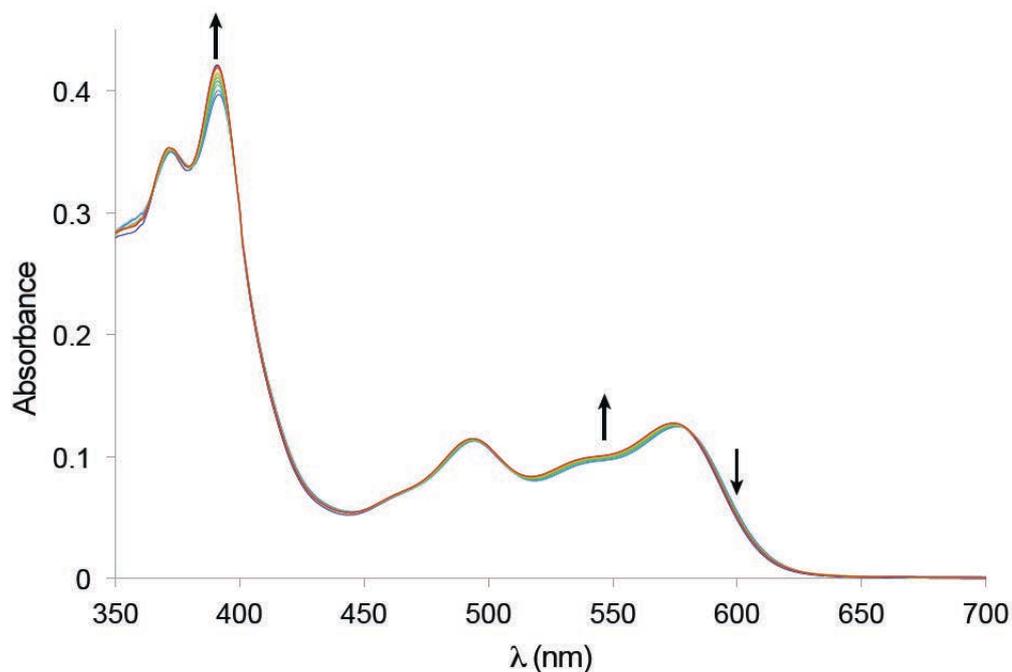
Annexe 18 : a) Dosage UV-Visible de  $P_3$ - $Pt_2$  ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par  $Pb(ClO_4)_2$  dans le THF à 298 K;  
b) Absorbance à 600 nm et modélisation (1:1)

### DOSAGE DE REOUVERTURE DU COMPLEXE $[Pb(P_2-PT_2)]$

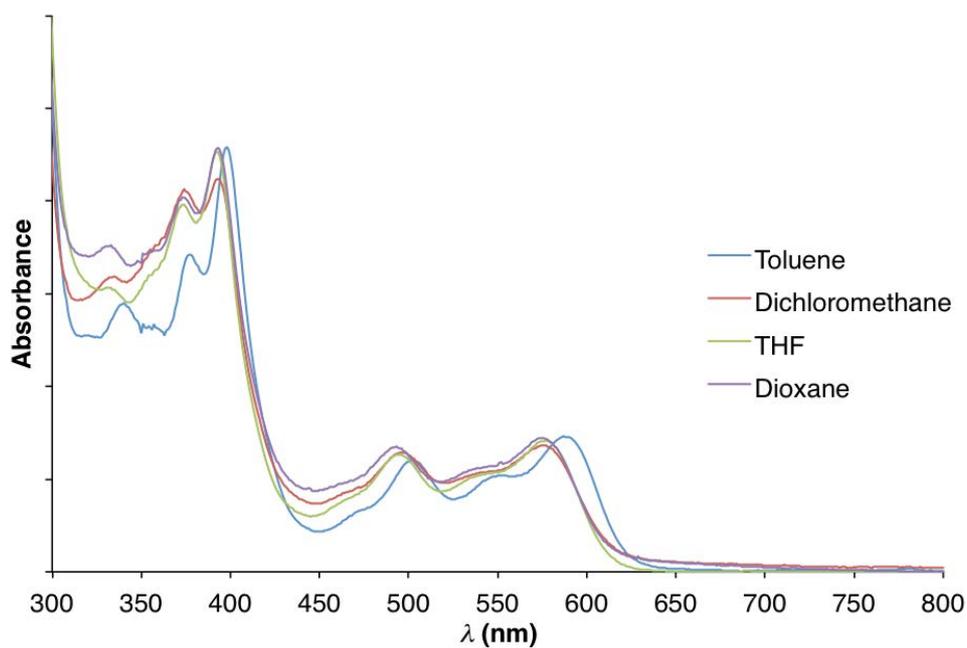
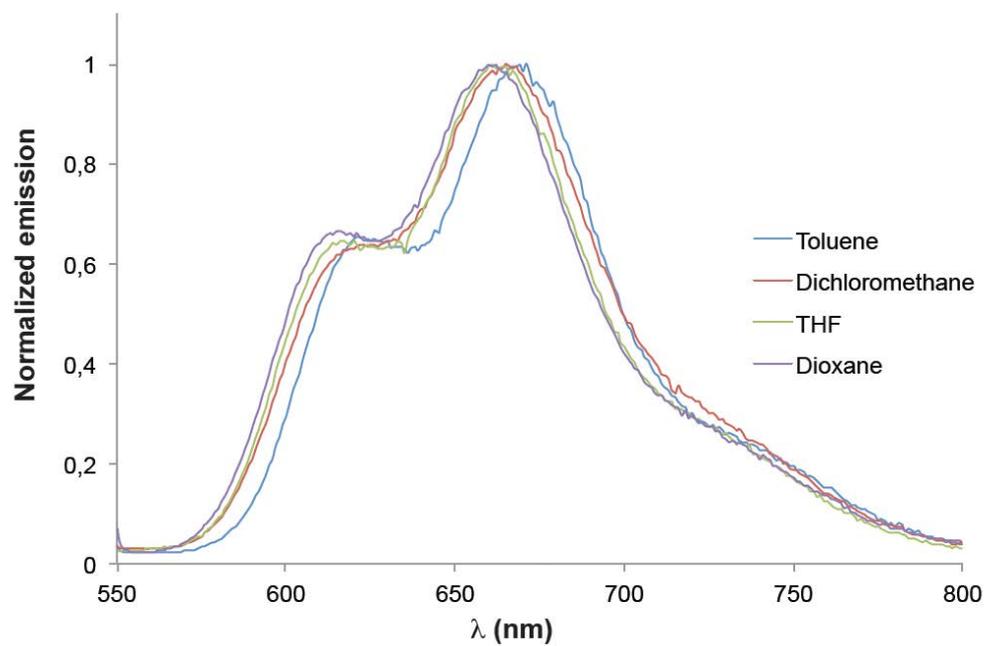


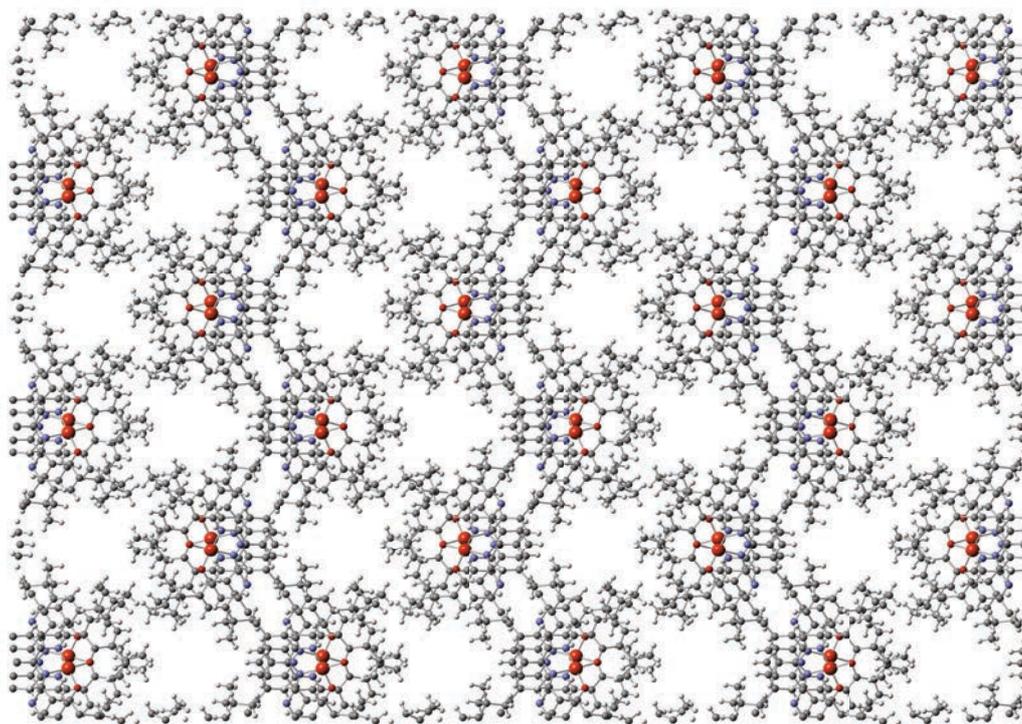
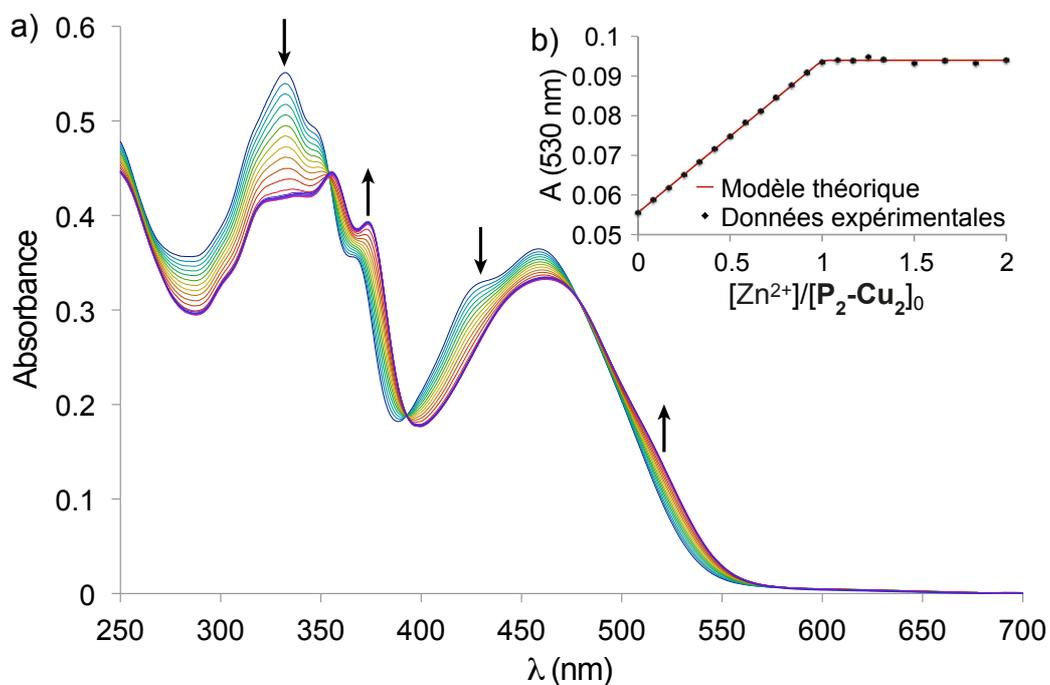
Annexe 19 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[Pb(P_3-PT_2)]^{2+}$  ( $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$ ) par Tren dans THF à 298 K ;  
b) Absorbance à 600nm et modélisation (1:1)

### DOSAGE DU COMPLEXE $[Zn(P_3-PT_2)]^{2+}$ PAR LE LIGAND PHEN



Annexe 20 : a) Dosage UV-Visible du complexe  $[Zn(P_3-PT_2)]^{2+}$  ( $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$ ) par la 1,10-phénanthroline dans THF à 298 K

ETUDES DES EFFETS SOLVATOCHROMES SUR LE COMPLEXE  $[Zn(P_3-Pt_2)]^{2+}$ Annexe 21 : Spectres d'absorption normalisés du complexe  $[Zn(P_3-Pt_2)]^{2+}$  dans différents solvantsAnnexe 22 : Spectres d'émissions normalisés du complexe  $[Zn(P_3-Pt_2)]^{2+}$  dans différents solvants

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PINCE OUVERTE  $P_2-Cu_2$ Annexe 23 : Structure cristallographique de la pince ouverte  $P_2-Cu_2$  montrant les canaux selon l'axe  $a$ DOSAGE UV-VISIBLE DE FERMETURE DE LA PINCE  $P_2-Cu_2$  PAR  $ZnCl_2$ Annexe 24 : a) Dosage UV-Visible de pince  $P_2-Cu_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $ZnCl_2$  dans  $CHCl_3$  à 298 K ; b) Absorbance à 530 nm et modélisation de complexation (1:1)

## ANNEXE 25 : ÉTABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D'ÉNERGIES DES ÉTATS $M_S$ POUR UN SYSTÈME DE SPIN 1

La levée de dégénérescence à champ nul peut être due à l'interaction entre deux électrons localisés au sein de deux orbitales différentes du même atome (zero field splitting), ou à une interaction dipolaire entre deux électrons localisés dans des orbitales de deux atomes différents, ce qui est le cas ici. Dans les deux cas cette levée de dégénérescence est caractérisée par le tenseur  $[D_S]$  :

$$[D_S] = \begin{bmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{3}D_S + E_S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D_S - E_S & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D_S \end{bmatrix}$$

Ce tenseur se simplifie dans notre cas puisque la symétrie axiale du système précédemment observée dans la pince ouverte implique  $E_S = 0$ , ce qui induit :  $D_{xx} = D_{yy} = -\frac{D_S}{3}$ , et  $D_{zz} = \frac{2}{3}D_S$

Ainsi, pour un état de spin électronique  $S$  donné, l'Hamiltonien de spin sous un champ magnétique  $B_0$  s'écrit :

$$\mathbf{H}_S = \underbrace{\mu_B B_0 \mathbf{g}_1 S_1}_{\text{Hamiltonien Zeeman}} + \underbrace{\mu_B B_0 \mathbf{g}_2 S_2}_{\text{Hamiltonien d'interaction dipolaire}} + S_1 \mathbf{D} S_2$$

avec  $\mu_B$  : magnéton de Bohr,  $B_0$  : vecteur champs magnétique appliqué,  $\mathbf{g}_S$  : facteur de Landé,  $S_i$  : vecteurs spin

Les deux premiers termes correspondent à la levée de dégénérescence des états  $M_S$  sous champ magnétique par effet Zeeman ; le dernier terme est à l'origine de la levée de dégénérescence à champ nul, dans notre cas due à l'interaction dipolaire.<sup>[253-254]</sup> L'écriture de cet Hamiltonien dans la base des trois vecteurs correspondant aux trois états  $M_S$  purs :  $|S=1, M_S=-1\rangle$ ,  $|S=1, M_S=0\rangle$ , et  $|S=1, M_S=1\rangle$ , permet de déterminer les trois valeurs propres et vecteurs propres associés aux trois états résultants de la levée de dégénérescence à champ nul (par interaction dipolaire) et à l'effet Zeeman, et ce lorsque le champ magnétique est appliqué dans chacune des trois directions canoniques. En symétrie axiale, comme c'est le cas ici ( $E = 0$ ), les états résultants de l'interaction dipolaire et de l'effet Zeeman, ont la même énergie lorsque le champ magnétique est appliqué selon  $x$  et lorsqu'il est appliqué selon  $y$ . Il est alors possible de réduire ces deux directions canoniques sous le terme de directions perpendiculaires à la direction de quantification ( $z$ ). On peut désormais écrire pour un système de spin 1 en symétrie axiale les vecteurs propres des trois états lorsque le champ est appliqué dans les directions perpendiculaires à  $z$  (Tableau 10), et lorsqu'il est appliqué selon l'axe  $z$  (Tableau 11) ; il est aussi possible d'écrire les expressions des valeurs propres, soit des énergies des trois états dans les deux possibilités d'orientations du champ.<sup>[253]</sup>

Tableau 10 : Valeurs et vecteurs propres du système triplet ( $S = 1$ ) en symétrie axiale ( $E = 0$ ) lorsque le champ magnétique est appliqué dans les directions perpendiculaires ( $x$  et  $y$ ) à la direction de quantification ( $z$ ). (L'ordre des états est par énergie croissante à effet Zeeman prédominant)

Etats	Valeurs propres (Energie d'état)	Vecteurs Propres
<b>a</b>	$-\frac{1}{6}D - \frac{1}{2}\sqrt{D^2 + 4(g\mu_B B_0)^2}$	$p_- \frac{1}{\sqrt{2}} ( S = 1, M_S = 1\rangle -  S = 1, M_S = -1\rangle) - p_+ i  S = 1, M_S = 0\rangle$
<b>b</b>	$\frac{1}{3}D$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  S = 1, M_S = 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  S = 1, M_S = -1\rangle$
<b>c</b>	$-\frac{1}{6}D + \frac{1}{2}\sqrt{D^2 + 4(g\mu_B B_0)^2}$	$p_+ \frac{1}{\sqrt{2}} ( S = 1, M_S = 1\rangle -  S = 1, M_S = -1\rangle) + p_- i  S = 1, M_S = 0\rangle$

avec :  $p_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \frac{D}{\sqrt{D^2 + 4(g\mu_B B_0)^2}}}$

Tableau 11 : Valeurs et vecteurs propres du système triplet ( $S = 1$ ) en symétrie axiale ( $E = 0$ ) lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction parallèle à la direction de quantification ( $z$ ). (L'ordre des états est par énergie croissante à effet Zeeman prédominant)

Etats	Valeurs propres (Energie d'état)	Vecteurs Propres
<b>a</b>	$\frac{1}{3}D - g\mu_B B_0$	$- S = 1, M_S = -1\rangle$
<b>b</b>	$-\frac{2}{3}D$	$ S = 1, M_S = 0\rangle$
<b>c</b>	$\frac{1}{3}D + g\mu_B B_0$	$ S = 1, M_S = 1\rangle$

Les expressions des vecteurs propres correspondant aux fonctions d'ondes des trois états résultantes de l'interaction dipolaire et de l'effet Zeeman, montrent que lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à  $z$ , les fonctions d'ondes des états sont une combinaison linéaire des trois vecteurs de base que sont les fonctions d'ondes des états  $M_S$  purs. Par conséquent nous ne pouvons assigner à ces états les trois valeurs de  $M_S$ , nous garderons donc la notation état **a**, **b** et **c** précédemment introduit dans le Tableau 10.

En revanche les expressions des fonctions d'ondes des trois états résultantes de l'interaction dipolaire et de l'effet Zeeman, en symétrie axiale, et lorsque le champ est appliqué parallèlement à  $z$ ,

correspondent aux fonctions d'ondes des états  $M_S$  purs (vecteurs de base). Par conséquent ces états peuvent être assignés aux niveaux  $M_S = -1, 0, \text{ et } 1$ .

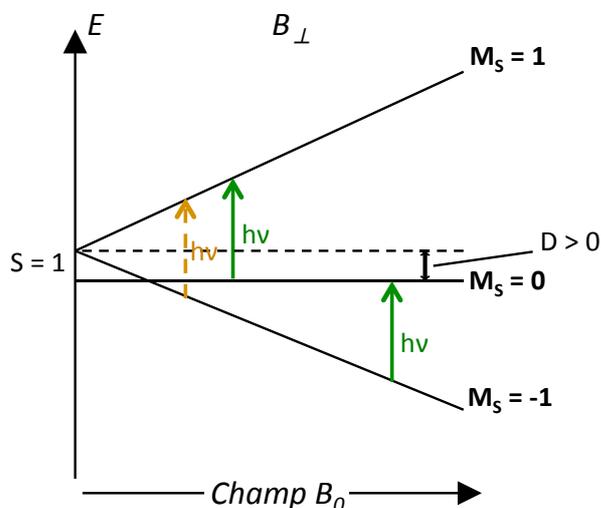


Figure 209 : Diagramme qualitatif des énergies en fonction du champ, des états d'un système triplet de spin en symétrie axiale, avec  $D > 0$ , lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction  $z$  ; transitions permises (vert), transitions interdites (jaune) à énergie de photon constante

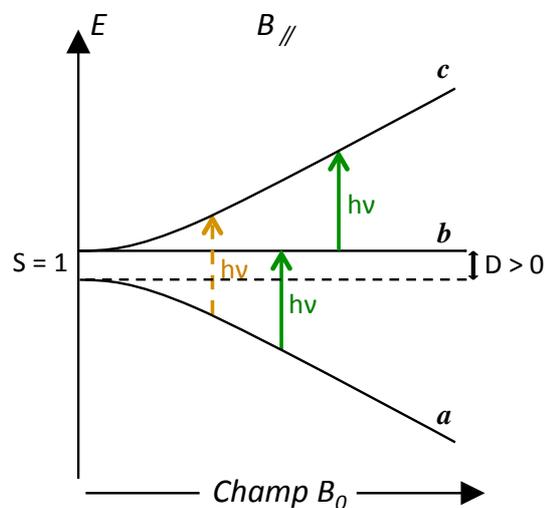
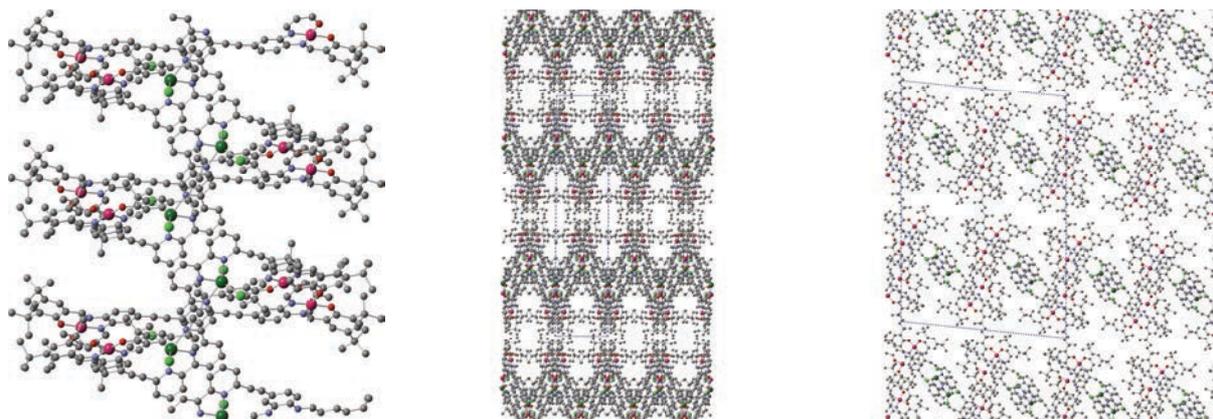


Figure 210 : Diagramme qualitatif des énergies en fonction du champ, des états d'un système triplet de spin en symétrie axiale, avec  $D > 0$ , lorsque le champ magnétique est appliqué dans les direction  $x$  ou  $y$  ; transitions permises (vert), transitions interdites (jaune) à énergie de photon constante

### STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PINCE FERMÉE $[Zn(P_2-Ni_2)]Cl_2$



Annexe 26 : Structure cristallographique de la pince fermée  $[Zn(P_2-Ni_2)]Cl_2$  : organisation colonnaire dans le cristal ; canaux le long de l'axe  $a$  (milieu)



# **Bibliographie**

---



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.
- [2] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [3] a) M. H. Saier, Jr., *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, *23*, 243-269; b) M. G. L. van den Heuvel, C. Dekker, *Science* **2007**, *317*, 333-336; c) K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377-1400.
- [4] J. P. Morth, B. P. Pedersen, M. S. Toustrup-Jensen, T. L. Sorensen, J. Petersen, J. P. Andersen, B. Vilsen, P. Nissen, *Nature* **2007**, *450*, 1043-1049.
- [5] J. C. Skou, *Biochim. Biophys. Acta* **1957**, *23*, 394-401.
- [6] W. Kuhlbrandt, *Nature reviews. Molecular cell biology* **2004**, *5*, 282-295.
- [7] C. Toyoshima, G. Inesi, *Annu. Rev. Biochem.* **2004**, *73*, 269-292.
- [8] P. Karagiannis, Y. Ishii, T. Yanagida, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3318-3334.
- [9] C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2186-2199.
- [10] a) R. D. Vale, *Cell* **2003**, *112*, 467-480; b) M. Schliwa, G. Woehlke, *Nature* **2003**, *422*, 759-765.
- [11] N. Hirokawa, Y. Noda, Y. Okada, *Curr. Opin. Cell Biol.* **1998**, *10*, 60-73.
- [12] N. Hirokawa, Y. Noda, Y. Tanaka, S. Niwa, *Nature reviews. Molecular cell biology* **2009**, *10*, 682-696.
- [13] M. P. Koonce, M. Samsó, *Trends Cell Biol* **2004**, *14*, 612-619.
- [14] N. Hirokawa, *Science* **1998**, *279*, 519-526.
- [15] A. Gennerich, R. D. Vale, *Curr. Opin. Cell Biol.* **2009**, *21*, 59-67.
- [16] M. von Delius, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3656-3676.
- [17] a) D. G. Nicholls, S. J. Ferguson, in *Bioenergetics (Third Edition)*, Academic Press, London, **2003**, pp. 195-218; b) P. D. Boyer, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 717-749; c) H. Noji, M. Yoshida, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 1665-1668.
- [18] R. H. Fillingame, *J. Exp. Biol.* **1997**, *200*, 217-224.
- [19] Paul D. Boyer, John E. Walker, J. C. Skou, Nobelprize.org Nobel Media 2014, p. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1997/illpres/illpres.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1997/illpres/illpres.html).
- [20] A. Křemen, *J. Theor. Biol.* **1994**, *170*, 231-238.
- [21] M. V. Rodnina, M. Beringer, W. Wintermeyer, *Trends Biochem. Sci.* **2007**, *32*, 20-26.
- [22] C. M. Dobson, *Semin Cell Dev Biol* **2004**, *15*, 3-16.
- [23] a) F. U. Hartl, M. Hayer-Hartl, *Science* **2002**, *295*, 1852-1858; b) A. Mashaghi, G. Kramer, D. C. Lamb, M. P. Mayer, S. J. Tans, *Chem. Rev.* **2013**, *114*, 660-676.
- [24] J. Zhang, M. L. Baker, G. F. Schroder, N. R. Douglas, S. Reissmann, J. Jakana, M. Dougherty, C. J. Fu, M. Levitt, S. J. Ludtke, J. Frydman, W. Chiu, *Nature* **2010**, *463*, 379-383.
- [25] D. Ishii, K. Kinbara, Y. Ishida, N. Ishii, M. Okochi, M. Yohda, T. Aida, *Nature* **2003**, *423*, 628-632.
- [26] a) D. Hoersch, S.-H. Roh, W. Chiu, T. Kortemme, *Nature Nanotech.* **2013**, *8*, 928-932; b) G. A. Woolley, *Nature Nanotech.* **2013**, *8*, 892-893.

- [27] a) D. A. Leigh, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 306-310; b) W. Zhou, S. Zhang, G. Li, Y. Zhao, Z. Shi, H. Liu, Y. Li, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2066-2072.
- [28] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222-1224.
- [29] Y.-L. Zhao, Z. Li, S. Kabehie, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13016-13025.
- [30] a) M. V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1904-1907; b) F. Coutrot, E. Busseron, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4784-4787; c) Y. Jiang, J.-B. Guo, C.-F. Chen, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4248-4251; d) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849.
- [31] a) W. Zhou, J. Li, X. He, C. Li, J. Lv, Y. Li, S. Wang, H. Liu, D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 754-763; b) S. A. Vignon, T. Jarrosson, T. Iijima, H.-R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9884-9885; c) T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarrosson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6375-6392.
- [32] a) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137; b) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *Chem. Commun.* **1994**, 829-830.
- [33] V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, F. i. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1924-1936.
- [34] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 333-337.
- [35] a) A. M. Albrecht-Gary, Z. Saad, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3205-3209; b) M. Barboiu, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Kyritsakas, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953-2959.
- [36] A. Ikeda, T. Tsudera, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3568-3574.
- [37] a) L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790-792; b) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114-12124.
- [38] T. Umehara, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13981-13988.
- [39] M. von Delius, E. M. Geertsema, D. A. Leigh, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 96-101.
- [40] D. A. Leigh, E. M. Perez, *Chem. Commun.* **2004**, 2262-2263.
- [41] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1668-1672.
- [42] a) P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. i. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951-3957; b) Q. Zhang, Y. Tu, H. Tian, Y.-L. Zhao, J. F. Stoddart, H. Ågren, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6561-6566.
- [43] a) A. Iordache, M. Oltean, A. Milet, F. Thomas, B. Baptiste, E. Saint-Aman, C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2653-2671; b) A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648-7653.
- [44] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [45] W. Zhou, D. Chen, J. Li, J. Xu, J. Lv, H. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3929-3932.
- [46] A. Altieri, G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2296-2300.

- [47] a) V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 459; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2413-2422; c) P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11190-11191.
- [48] S. Silvi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, M. Tomasulo, F. i. M. Raymo, M. Baroncini, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13378-13379.
- [49] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558-3574.
- [50] M. N. Chatterjee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4058-4073.
- [51] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512-515.
- [52] P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2392-2395.
- [53] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657-3658.
- [54] T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1866-1868.
- [55] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152.
- [56] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152-155.
- [57] a) J. Vicario, M. Walko, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5127-5135; b) N. Koumura, E. M. Geertsema, M. B. van Gelder, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5037-5051.
- [58] a) R. A. van Delden, M. K. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337-1340; b) G. T. Carroll, G. London, T. F. Landaluce, P. Rudolf, B. L. Feringa, *ACS Nano* **2011**, *5*, 622-630.
- [59] a) T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Macia, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K. H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208-211; b) E. C. Sykes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4277-4278.
- [60] L. Greb, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13114-13117.
- [61] Perera U G E, Ample F, Kersell H, Zhang Y, Vives G, Echeverria J, Grisolia M, Rapenne G, Joachim C, Hla S. W., *Nature Nanotech.* **2013**, *8*, 46-51.
- [62] K.-H. Ernst, *Nature Nanotech.* **2013**, *8*, 7-8.
- [63] a) A. Carella, J. P. Launay, R. Poteau, G. Rapenne, *Chem. Eur. J* **2008**, *14*, 8147-8156; b) A. Carella, J. Jaud, G. Rapenne, J.-P. Launay, *Chem. Commun.* **2003**, 2434-2435.
- [64] N. Zigon, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9740-9745.
- [65] a) T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5244-5248; b) T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3517-3523.
- [66] J. Leblond, A. Petitjean, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1043-1051.
- [67] S. Ulrich, A. Petitjean, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1913-1928.
- [68] J. Leblond, H. Gao, A. Petitjean, J.-C. Leroux, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8544-8545.
- [69] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802-1820.
- [70] R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434-5464.

- [71] J. P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*, Wiley-VCH ed., Weinheim, **1999**.
- [72] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *304*, 1308-1312.
- [73] J. Rotzler, M. Mayor, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 44-62.
- [74] A. R. Williams, B. H. Northrop, T. Chang, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6665-6669.
- [75] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1286-1290.
- [76] J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489-1499.
- [77] A. H. Flood, A. J. Peters, S. A. Vignon, D. W. Steuerman, H. R. Tseng, S. Kang, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J* **2004**, *10*, 6558-6564.
- [78] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174-179.
- [79] J. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532-1537.
- [80] U. Létinois-Halbes, D. Hanss, J. M. Beierle, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5753-5756.
- [81] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131-5133.
- [82] N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397-4408.
- [83] H.-R. Tseng, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491-1495.
- [84] R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3370-3371.
- [85] a) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284-3287; b) M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2003**, 1613-1616; c) J.-P. Collin, F. Durola, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10172-10175; d) J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6840-6850; e) C. J. Bruns, J. Li, M. Frasconi, S. T. Schneebeli, J. Iehl, H.-P. Jacquot de Rouville, S. I. Stupp, G. A. Voth, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1953-1958.
- [86] G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12504-12508.
- [87] S. Otto, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 75-76.
- [88] J.-S. Shin, N. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10834-10835.
- [89] M. J. Barrell, A. G. Campana, M. von Delius, E. M. Geertsema, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 285-290.
- [90] A. G. Campaña, D. A. Leigh, U. Lewandowska, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8639-8645.
- [91] J. E. Beves, V. Blanco, B. A. Blight, R. Carrillo, D. M. D'Souza, D. Howgego, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, M. D. Symes, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2094-2100.
- [92] P. Kovaříček, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9446-9455.
- [93] G. Vives, J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 473-487.
- [94] Grill L, K. H. Rieder, Moresco F, Rapenne G, Stojkovic S, Bouju X, Joachim C, *Nature Nanotech.* **2007**, *2*, 95-98.

- [95] a) C. Joachim, G. Rapenne, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11-14; b) H. P. Jacquot de Rouville, R. Garbage, F. Ample, A. Nickel, J. Meyer, F. Moresco, C. Joachim, G. Rapenne, *Chem. Eur. J* **2012**, *18*, 8925-8928; c) L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Jimenez-Bueno, C. Wang, G. Rapenne, C. Joachim, *Surf. Sci.* **2005**, *584*, L153-L158; d) H. P. Jacquot de Rouville, R. Garbage, R. E. Cook, A. R. Pujol, A. M. Sirven, G. Rapenne, *Chem. Eur. J* **2012**, *18*, 3023-3031.
- [96] a) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2330-2334; b) 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; c) J. Godoy, G. Vives, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1464-1467.
- [97] G. Rapenne, G. Jimenez-Bueno, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7018-7026.
- [98] G. Vives, J. Kang, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5602-5605.
- [99] T. Sasaki, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 897-900.
- [100] T. Sasaki, J. M. Guerrero, A. D. Leonard, J. M. Tour, *Nano Research* **2010**, *1*, 412-419.
- [101] J. Godoy, G. Vives, J. M. Tour, *ACS Nano* **2011**, *5*, 85-90.
- [102] a) J.-F. Morin, Y. Shirai, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1713-1716; b) P.-T. Chiang, J. Mielke, J. Godoy, J. M. Guerrero, L. B. Alemany, C. J. Villagomez, A. Saywell, L. Grill, J. M. Tour, *ACS Nano* **2011**, *6*, 592-597.
- [103] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22-36.
- [104] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH ed., **2001**.
- [105] a) A. P. de Silva, S. Uchiyama, in *Luminescence Applied in Sensor Science, Vol. 300* (Eds.: L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni), Springer Berlin Heidelberg, **2011**, pp. 1-28; b) B. Valeur, I. Leray, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 765-774; c) J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8551-8588.
- [106] a) C. M. G. dos Santos, A. J. Harte, S. J. Quinn, T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2512-2527; b) X.-F. Jiang, F. K.-W. Hau, Q.-F. Sun, S.-Y. Yu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10921-10929.
- [107] Z. Guo, H. Xu, S. Su, J. Cai, S. Dang, S. Xiang, G. Qian, H. Zhang, M. O'Keeffe, B. Chen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5551-5553.
- [108] S.-W. Yun, N.-Y. Kang, S.-J. Park, H.-H. Ha, Y. K. Kim, J.-S. Lee, Y.-T. Chang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1277-1286.
- [109] A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 574-586.
- [110] a) T. E. Glass, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4522-4523; b) J. Raker, T. E. Glass, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6113-6116.
- [111] J. P. Plante, T. E. Glass, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2163-2166.
- [112] I. Pochorovski, T. Knehans, D. Nettels, A. M. Müller, W. B. Schweizer, A. Caflisch, B. Schuler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2441-2449.
- [113] A. G. Campaña, A. Carlone, K. Chen, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, U. Lewandowska, K. M. Mullen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5480-5483.
- [114] A. Bencini, A. Bianchi, C. Lodeiro, A. Masotti, A. J. Parola, F. Pina, J. Seixas de Melo, B. Valtancoli, *Chem. Commun.* **2000**, 1639-1640.
- [115] E. Ishow, A. Credi, V. Balzani, F. Spadola, L. Mandolini, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 984-989.
- [116] E. M. Pérez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210-12211.

- [117] D. A. Leigh, M. Á. F. Morales, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, A. M. Brouwer, W. J. Buma, G. W. H. Wurpel, S. León, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3062-3067.
- [118] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152-2187.
- [119] a) A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353-4369; b) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062-2079.
- [120] a) O. Sato, *J. Photochem. Photobiol., C* **2004**, *5*, 203-223; b) A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathoniere, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3453-3466.
- [121] a) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268-297; b) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328-2341.
- [122] a) S. Bonnet, G. Molnár, J. Sanchez Costa, M. A. Siegler, A. L. Spek, A. Bousseksou, W.-T. Fu, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1123-1136; b) G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, H. J. Shepherd, M. Lopes, G. Molnar, A. Bousseksou, G. Aromi, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 729-737.
- [123] P. Gutlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419-427.
- [124] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024-2054.
- [125] G. J. Halder, J. K. Cameron, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1765-1764.
- [126] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15049-15054.
- [127] E. Coronado, M. C. Giménez-López, G. Levchenko, F. M. Romero, V. García-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4580-4581.
- [128] H. J. Shepherd, I. y. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nature Comm.* **2013**, *4*.
- [129] I. y. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, J. S. Costa, P. Demont, G. Molnar, L. Salmon, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2949-2955.
- [130] A. Hauser, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, Vol. 234*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 155-198.
- [131] A. Mondal, Y. Li, L. M. Chamoreau, M. Seuleiman, L. Rechinat, A. Bousseksou, M. L. Boillot, R. Lescouezec, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2893-2895.
- [132] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 692-700.
- [133] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1749-1758.
- [134] a) L. Egan, K. Kamenev, D. Papanikolaou, Y. Takabayashi, S. Margadonna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6034-6035; b) T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3864-3869; c) S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 270-277; d) S. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5320-5321.
- [135] Z. Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1092-1097.
- [136] a) C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3825-3828; b) D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11515-11528.
- [137] a) A. Mondal, L.-M. Chamoreau, Y. Li, Y. Journaux, M. Seuleiman, R. Lescouezec, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7682-7685; b) M. G. Hilfiger, M. Chen, T. V. Brinzari, T. M. Nocera, M. Shatruk, D. T. Petasis, J. L. Musfeldt, C. Achim, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1410-1413.

- [138] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5468-5471.
- [139] A. Cornia, M. Mannini, P. Saintavit, R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3076-3091.
- [140] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873-5874.
- [141] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 420-421.
- [142] M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, K.-Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9008-9009.
- [143] D. E. Freedman, D. M. Jenkins, A. T. Iavarone, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2884-2885.
- [144] M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I. P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6361-6364.
- [145] a) D. Li, S. Parkin, G. Wang, G. T. Yee, A. V. Prosvirin, S. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4903-4905; b) J. Long, L. M. Chamoreau, V. Marvaud, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2188-2190.
- [146] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195-7201.
- [147] T. Kaneko, H. Abe, M. Teraguchi, T. Aoki, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2583-2589.
- [148] J. Wang, L. Hou, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8162-8164.
- [149] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tucek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445-448.
- [150] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111-115.
- [151] 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.
- [152] J. Berna, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Perez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nature Mater.* **2005**, *4*, 704-710.
- [153] S. Iamsaard, S. J. Aßhoff, B. Matt, T. Kudernac, J. L. M. Cornelissen, S. P. Fletcher, N. Katsonis, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 229-235.
- [154] A. Bosco, M. G. M. Jongejan, R. Eelkema, N. Katsonis, E. Lacaze, A. Ferrarini, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14615-14624.
- [155] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163-163.
- [156] M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1734-1787.
- [157] P. Thordarson, E. J. A. Bijsterveld, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Nature* **2003**, *424*, 915-918.
- [158] R. G. E. Coumans, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 19647-19651.
- [159] C. Monnereau, P. H. Ramos, A. B. C. Deutman, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1529-1531.
- [160] S. F. M. van Dongen, J. Clerx, K. Nørgaard, T. G. Bloemberg, J. J. L. M. Cornelissen, M. A. Trakselis, S. W. Nelson, S. J. Benkovic, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 945-951.

- [161] B. Lewandowski, G. De Bo, J. W. Ward, M. Papmeyer, S. Kuschel, M. J. Aldegunde, P. M. Gramlich, D. Heckmann, S. M. Goldup, D. M. D'Souza, A. E. Fernandes, D. A. Leigh, *Science* **2013**, 339, 189-193.
- [162] Y. Takashima, M. Osaki, Y. Ishimaru, H. Yamaguchi, A. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7524-7528.
- [163] M. J. Wiestler, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 114-137.
- [164] P. Carlqvist, F. Maseras, *Chem. Commun.* **2007**, 748-750.
- [165] M. Guitet, P. Zhang, F. Marcelo, C. Tugny, J. Jiménez-Barbero, O. Buriez, C. Amatore, V. Mouriès-Mansuy, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, Y. Zhang, S. Roland, M. Ménand, M. Sollogoub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7213-7218.
- [166] D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2746-2747.
- [167] M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, 312, 251-254.
- [168] J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, 331, 1429-1432.
- [169] a) I. O. Fritsky, R. Ott, R. Krämer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3255-3258; b) L. Kovbasyuk, H. Pritzkow, R. Kramer, I. O. Fritsky, *Chem. Commun.* **2004**, 880-881; c) I. O. Fritsky, R. Ott, H. Pritzkow, R. Krämer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1221-1231.
- [170] S. De, S. Pramanik, M. Schmittel, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10977-10982.
- [171] a) V. Blanco, A. Carlone, K. D. Hänni, D. A. Leigh, B. Lewandowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5166-5169; b) V. Blanco, D. A. Leigh, V. Marcos, J. A. Morales-Serna, A. L. Nussbaumer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4905-4908.
- [172] a) S. Takebayashi, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2004**, 420-421; b) H. J. Yoon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14182-14183.
- [173] M. S. Masar, N. C. Gianneschi, C. G. Oliveri, C. L. Stern, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10149-10158.
- [174] N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10508-10509.
- [175] N. C. Gianneschi, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1644-1645.
- [176] N. C. Gianneschi, S.-H. Cho, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5503-5507.
- [177] M. Hardouin-Lerouge, P. Hudhomme, M. Salle, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 30-43.
- [178] C. W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4921-4922.
- [179] a) S. Zimmerman, in *Supramolecular Chemistry I - Directed Synthesis and Molecular Recognition*, Vol. 165, Springer Berlin Heidelberg, **1993**, pp. 71-102; b) F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 919-932; c) F.-G. Klärner, T. Schrader, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 46, 967-978; d) R. Sijbesma, R. M. Nolte, in *Supramolecular Chemistry II - Host Design and Molecular Recognition*, Vol. 175 (Ed.: E. Weber), Springer Berlin Heidelberg, **1995**, pp. 25-56; e) M. Harmata, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 862-873.
- [180] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985-2993.
- [181] a) S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7894-7896; b) S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, G. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1373-1381.
- [182] G. Fukuhara, S. Madenci, J. Polkowska, F. Bastkowski, F.-G. Klärner, Y. Origane, M. Kaneda, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2473-2479.
- [183] M. Harmata, C. L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5655-5657.
- [184] H. Yoon, C.-H. Lee, W.-D. Jang, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 12479-12486.

- [185] P. Talbiersky, F. Bastkowski, F.-G. Klärner, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9824-9828.
- [186] D. Bier, R. Rose, K. Bravo-Rodriguez, M. Bartel, J. M. Ramirez-Angueta, S. Dutt, C. Wilch, F.-G. Klärner, E. Sanchez-Garcia, T. Schrader, C. Ottmann, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 234-239.
- [187] F.-G. Klärner, B. Kahlert, A. Nellesen, J. Zienau, C. Ochsenfeld, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4831-4841.
- [188] Y. Kuroda, J. M. Lintuluoto, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 333-340.
- [189] a) H. Kurebayashi, T. Mine, K. Harada, S. Usui, T. Okajima, Y. Fukazawa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13495-13504; b) H. Kurebayashi, M. Sakaguchi, T. Okajima, T. Haino, S. Usui, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5545-5548; c) H. Kurebayashi, T. Haino, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 477-480; d) H. Kurebayashi, T. Haino, S. Usui, Y. Fukazawa, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8667-8674.
- [190] a) P.-N. Cheng, P.-T. Chiang, S.-H. Chiu, *Chem. Commun.* **2005**, 1285-1287; b) P.-T. Chiang, P.-N. Cheng, C.-F. Lin, Y.-H. Liu, C.-C. Lai, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 865-876; c) K. A. Nielsen, W.-S. Cho, J. O. Jeppesen, V. M. Lynch, J. Becher, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16296-16297; d) J. S. Park, F. Le Derf, C. M. Bejger, V. M. Lynch, J. L. Sessler, K. A. Nielsen, C. Johnsen, J. O. Jeppesen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 848-854; e) T. Poulsen, K. A. Nielsen, A. D. Bond, J. O. Jeppesen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5485-5488.
- [191] T. Haino, T. Fujii, Y. Fukazawa, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2572-2580.
- [192] a) H. M. Colquhoun, Z. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5040-5045; b) H. M. Colquhoun, Z. Zhu, D. J. Williams, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4353-4356.
- [193] a) Y. Tanaka, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 390-399; b) T. Nabeshima, Y. Hasegawa, R. Trokowski, M. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6182-6185.
- [194] a) M. Yanney, A. Sygula, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2604-2607; b) E. M. Perez, N. Martin, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 523-533.
- [195] A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3842-3843.
- [196] a) D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, M. Burgess, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10704-10705; b) Z.-Q. Wu, X.-B. Shao, C. Li, J.-L. Hou, K. Wang, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17460-17468.
- [197] E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7172-7173.
- [198] E. M. Perez, A. L. Capodilupo, G. Fernandez, L. Sanchez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Orti, M. Bietti, N. Martin, *Chem. Commun.* **2008**, 4567-4569.
- [199] F. Yang, P. Anilkumar, A. Anderson, L. Cao, M. J. Meziani, A. Parenzan, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6800-6804.
- [200] O. Molt, D. Rübeling, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12086-12087.
- [201] a) S. C. Zimmerman, W. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8054-8055; b) S. C. Zimmerman, W. Wu, Z. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 196-201.
- [202] a) A. J. Goshe, I. M. Steele, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 444-451; b) J. D. Crowley, A. J. Goshe, B. Bosnich, *Chem. Commun.* **2003**, 392-393.
- [203] Y. Tanaka, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Y. Yam, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1185-1191.
- [204] Y. Tanaka, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14117-14120.
- [205] M. J. Fuchter, J. Schaefer, D. K. Judge, B. Wardzinski, M. Weimar, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8238-8241.

- [206] a) Z. Guo, W.-L. Tong, M. C. W. Chan, *Chem. Commun.* **2009**, 6189-6191; b) Z. Guo, S.-M. Yiu, M. C. W. Chan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8937-8947; c) W.-L. Tong, S.-M. Yiu, M. C. W. Chan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7114-7124.
- [207] R. B. Murphy, D.-T. Pham, S. F. Lincoln, M. R. Johnston, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2985-2993.
- [208] V. Valderrey, G. Aragay, P. Ballester, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 258-259, 137-156.
- [209] J. Wu, Fang, W.-Y. Lu, J.-L. Hou, C. Li, Z.-Q. Wu, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, Y.-H. Yu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2897-2905.
- [210] F. Marchioni, A. Juris, M. Lobert, U. P. Seelbach, B. Kahlert, F.-G. Klarner, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 780-784.
- [211] a) B. Legouin, P. Uriac, S. Tomasi, L. Toupet, A. Bondon, P. van de Weghe, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 745-748; b) B. Legouin, M. Gayral, P. Uriac, J.-F. Cupif, N. Levoine, L. Toupet, P. van de Weghe, *Eur. J. Org. Chem.*, *2010*, 5503-5508; c) J. Graton, B. Legouin, F. Besseau, P. Uriac, J.-Y. Le Questel, P. van de Weghe, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23067-23074.
- [212] Z. Zhu, C. J. Cardin, Y. Gan, H. M. Colquhoun, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 653-660.
- [213] T. Haino, T. Fujii, A. Watanabe, U. Takayanagi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 10477-10481.
- [214] Y.-K. Tian, Y.-G. Shi, Z.-S. Yang, F. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6090-6094.
- [215] K.-W. Cheng, C.-C. Lai, P.-T. Chiang, S.-H. Chiu, *Chem. Commun.* **2006**, 2854-2856.
- [216] M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1024-1028.
- [217] M. Fathalla, J. Jayawickramarajah, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6095-6099.
- [218] T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612-5613.
- [219] a) V. A. Azov, R. Gómez, J. Stelten, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1909-1917; b) M. Skibiński, R. Gómez, E. Lork, V. A. Azov, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10348-10354.
- [220] A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648-7653.
- [221] Y. Tsuchido, Y. Suzuki, T. Ide, K. Osakada, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4762-4771.
- [222] C.-H. Lee, H. Yoon, W.-D. Jang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9972-9976.
- [223] B. Habermeyer, A. Takai, C. P. Gros, M. El Ojaimi, J.-M. Barbe, S. Fukuzumi *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10670-10681.
- [224] M. Barboiu, E. Petit, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2263-2270.
- [225] A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637-6647.
- [226] S. Ulrich, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5640-5645.
- [227] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
- [228] M. Barboiu, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953-2959.
- [229] M. Barboiu, Y.-M. Legrand, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, G. Vaughan, A. van der Lee, E. Petit, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2621-2628.
- [230] M. Linke-Schaetzel, C. E. Anson, A. K. Powell, G. Buth, E. Palomares, J. D. Durrant, T. S. Balaban, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1931-1940.
- [231] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185-2193.

- [232] M. Mauro, A. Aliprandi, D. Septiadi, N. S. Kehr, L. De Cola, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4144-4166.
- [233] J. A. G. Williams, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, Vol. 281, Springer Berlin Heidelberg, **2007**, pp. 205-268.
- [234] W. Lu, B.-X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- [235] a) C. M. Che, S. C. Chan, H. F. Xiang, M. C. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 1484-1485; b) J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W.-K. Wong, D. Ma, W.-Y. Wong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16448.
- [236] a) C. M. Che, C. C. Kwok, S. W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233-247; b) W. Wu, J. Sun, S. Ji, J. Zhao, H. Guo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11550-11561.
- [237] a) G. Vives, A. Gonzalez, J. Jaud, J. P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5622-5631; b) M. Zhu, Q. Wang, Y. Gu, X. Cao, C. Zhong, D. Ma, J. Qin, C. Yang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6409; c) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [238] a) T. Ishiyama, K. Ishida, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9813-9816; b) S.-Y. Liu, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5278-5279.
- [239] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470; b) R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922; c) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315.
- [240] M. Zintl, F. Molnar, T. Urban, V. Bernhart, P. Preishuber-Pflugl, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3458-3460.
- [241] R. Shunmugam, G. J. Gabriel, K. A. Aamer, G. N. Tew, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 784-793.
- [242] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305-1323.
- [243] a) A. Poater, S. Moradell, E. Pinilla, J. Poater, M. Sola, M. A. Martinez, A. Llobet, *Dalton Trans.* **2006**, 1188-1196; b) W. B. Connick, L. M. Henling, R. E. Marsh, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6261-6265; c) J. J. Novoa, G. Aullon, P. Alemany, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7169-7171.
- [244] G. Anderegg, V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 685-690.
- [245] a) S. Biswas, R. Saha, A. Ghosh, *Organometallics* **2012**, *31*, 3844-3850; b) L. K. Das, R. M. Kadam, A. Bauzá, A. Frontera, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12407-12418.
- [246] a) S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960; b) W.-L. Tong, L.-M. Lai, M. C. W. Chan, *Dalton Trans.* **2008**, 1412-1414.
- [247] a) I. E. Pomestchenko, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3485-3492; b) P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439-1478.
- [248] K. D. Glusac, S. Jiang, K. S. Schanze, *Chem. Commun.* **2002**, 2504-2505.
- [249] a) G. Ramakrishna, T. Goodson, J. E. Rogers-Haley, T. M. Cooper, D. G. McLean, A. Urbas, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 1060-1066; b) C. X. Sheng, S. Singh, A. Gambetta, T. Drori, M. Tong, S. Tretiak, Z. V. Vardeny, *Sci. Rep.* **2013**, *3*; c) Z. Abedin-Siddique, T. Ohno, K. Nozaki, T. Tsubomura, *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 663-673; d) R. M. van der Veen, A. Cannizzo, F. van Mourik, A. Vlček, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 305-315.
- [250] E. O. Danilov, I. E. Pomestchenko, S. Kinayyigit, P. L. Gentili, M. Hissler, R. Ziessel, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2465-2471.

- [251] a) S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055; b) V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507; c) W. Lu, M. C. W. Chan, N. Zhu, C.-M. Che, C. Li, Z. Hui, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639-7651; d) B. Ma, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 28-29.
- [252] O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH Publishers Inc., **1993**.
- [253] P. Bertrand, *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*, EDP Sciences, **2010**.
- [254] M. S. Anders Lund, Shigetaka Shimada *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Springer Netherlands, **2011**.
- [255] J.-P. Launay, M. Verdaguer, *Electrons in molecules from basic principles to molecular electronics*, Oxford, **2014**.
- [256] a) F. Thomas, O. Jarjayes, C. Duboc, C. Philouze, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Dalton Trans.* **2004**, 2662-2669; b) M. J. MacLachlan, M. K. Park, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5492-5499.
- [257] a) A. L. Singer, D. A. Atwood, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 157-162; b) E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4233-4237; c) A. Decortes, M. Martinez Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4580-4582.
- [258] a) K. Butsch, T. Günther, A. Klein, K. Stirnat, A. Berkessel, J. Neudörfl, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 237-246; b) G. Verquin, G. Fontaine, E. Abi-Aad, E. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, J.-L. Bernier, *J. Photochem. Photobiol., B* **2007**, *86*, 272-278; c) I. Caretti, E. Carter, I. A. Fallis, D. M. Murphy, S. Van Doorslaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20427-20434; d) S. Deshpande, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1999**, *188*, 261-269; e) D. M. Murphy, I. Caretti, E. Carter, I. A. Fallis, M. C. Göbel, J. Landon, S. V. Doorslaer, D. J. Willock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6944-6955; f) M. M. Bhadbhade, D. Srinivas, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6122-6130.
- [259] a) G. E. Selyutin, A. A. Shklyayev, A. M. Shul'ga, *B. Acad. Sci. USSR Ch+* **1985**, *34*, 1218-1223; b) R. Chitta, L. M. Rogers, A. Wanklyn, P. A. Karr, P. K. Kahol, M. E. Zandler, F. D'Souza, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6969-6978.
- [260] S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560-6567.
- [261] a) S. Biswas, K. Mitra, C. H. Schwalbe, C. Robert Lucas, S. K. Chattopadhyay, B. Adhikary, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2473-2481; b) S. H. Lee, L. Xu, B. K. Park, Y. V. Mironov, S. H. Kim, Y. J. Song, C. Kim, Y. Kim, S.-J. Kim, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4678-4685.
- [262] D. Ramsbeck, M. Buchholz, B. Koch, L. Böhme, T. Hoffmann, H.-U. Demuth, U. Heiser, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 6613-6625.
- [263] Jay D. Pike, Dell T. Rosa, D. Coucouvanis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 761-777.
- [264] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295-4298.
- [265] a) K. A. Campbell, E. Yikilmaz, C. V. Grant, W. Gregor, A.-F. Miller, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4714-4715; b) K. A. Campbell, M. R. Lashley, J. K. Wyatt, M. H. Nantz, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5710-5719.
- [266] W. Adam, C. Mock-Knoblauch, C. R. Saha-Möller, M. Herderich, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685-9691.

- [267] a) N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, H. Miyasaka, Y. Hashimoto, D. Luneau, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 171-173; b) N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5964-5965; c) H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitoh, N. Motokawa, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3942-3954.
- [268] a) J.-P. Costes, M. Auchel, F. Dahan, V. Peyrou, S. Shova, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1924-1934; b) N. Bridonneau, L.-M. Chamoreau, P. P. Laine, W. Wernsdorfer, V. Marvaud, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9476-9478.
- [269] I. Y. Song, S. H. Park, J. Lim, Y. S. Kwon, T. Park, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10395-10397.
- [270] O. Kocian, K. W. Chiu, R. Demeure, B. Gallez, C. J. Jones, J. R. Thornback, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 527.
- [271] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1345-1353.
- [272] a) T. B. Hadda, H. Le Bozec, *Polyhedron* **1988**, *7*, 575-577; b) T. Ben Hadda, H. Le Bozec, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 103-107.
- [273] M. K. Tse, H. Jiao, G. Anilkumar, B. Bitterlich, F. G. Gelalcha, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4419-4433.
- [274] C. Barolo, M. K. Nazeeruddin, S. Fantacci, D. Di Censo, P. Comte, P. Liska, G. Viscardi, P. Quagliotto, F. De Angelis, S. Ito, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4642-4653.
- [275] F. Michel, F. Thomas, S. Hamman, E. Saint-Aman, C. Bucher, J. L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4115-4125.
- [276] Z. Gao, Y. H. Lim, M. Tredwell, L. Li, S. Verhoog, M. Hopkinson, W. Kaluza, T. L. Collier, J. Passchier, M. Huiban, V. Gouverneur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6733-6737.
- [277] H. L. Aalten, G. van Koten, D. M. Grove, T. Kuilman, O. G. Pieksstra, L. A. Hulshof, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5565-5578.
- [278] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326-392.
- [279] a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978; b) R. Marcus, *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 599-610.
- [280] R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, *33*, 4517-4536.
- [281] M. B. Robin, P. Day, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. Volume 10*, Academic Press, **1968**, pp. 247-422.
- [282] M. Parthey, M. Kaupp, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5067-5088.
- [283] A. K. Diallo, C. Absalon, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 629-641.
- [284] O. S. Wenger, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3772-3779.
- [285] S. Fraysse, C. Coudret, J.-P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581-1590.
- [286] Y. Tanaka, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Commun.* **2007**, 1169-1171.
- [287] a) O. Rotthaus, O. Jarjayes, F. Thomas, C. Philouze, C. Perez Del Valle, E. Saint-Aman, J. L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2293-2302; b) A. Kochem, G. Gellon, N. Leconte, B. Baptiste, C. Philouze, O. Jarjayes, M. Orio, F. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16707-16721; c) T. Storr, E. C. Wasinger, R. C. Pratt, T. D. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5198-5201.
- [288] a) L. Chiang, A. Kochem, O. Jarjayes, T. J. Dunn, H. Vezin, M. Sakaguchi, T. Ogura, M. Orio, Y. Shimazaki, F. Thomas, T. Storr, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14117-14127; b) L. Lecarme, L. Chiang, C. Philouze, O. Jarjayes, T. Storr, F. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3479-3487.

- [289] a) L. Benisvy, R. Kannappan, Y.-F. Song, S. Milikisyants, M. Huber, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, L. Bernasconi, E. J. Baerends, F. Hartl, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 637-642; b) Y. Shimazaki, T. D. P. Stack, T. Storr, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8383-8392; c) O. Rotthaus, O. Jarjayes, C. Perez Del Valle, C. Philouze, F. Thomas, *Chem. Commun.* **2007**, 4462-4464.
- [290] a) Y. Shimazaki, F. Tani, K. i. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10512-10513; b) T. Glaser, M. Heidemeier, R. Fröhlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467-5482.
- [291] a) C. Freire, B. de Castro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1491-1498; b) O. Rotthaus, F. Thomas, O. Jarjayes, C. Philouze, E. Saint-Aman, J. L. Pierre, *Chem. Eur. J* **2006**, *12*, 6953-6962.
- [292] L. Gorski, A. Matusевич, P. Parzuchowski, I. Luciuk, E. Malinowska, *Anal. Chim. Acta* **2010**, *665*, 39-46.
- [293] a) S. Y. Brauchli, E. C. Constable, K. Harris, D. Haussinger, C. E. Housecroft, P. J. Rosel, J. A. Zampese, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10739-10748; b) A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924-8934.
- [294] H. B. Gray, C. J. Ballhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 260-265.
- [295] M. Kurihara, K. Ozutsumi, T. Kawashima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3379-3382.
- [296] H.-W. Shih, T.-Y. Dong, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 646-649.
- [297] a) S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1044-1057; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363-375.
- [298] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [299] a) T. Belser, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 967-971; b) C. W. Jones, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 942-952.
- [300] S. H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563-2565.
- [301] G.-H. Ouyang, Y.-M. He, Q.-H. Fan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16454-16457.
- [302] a) R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780-10781; b) G. M. Sammis, H. Danjo, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9928-9929.
- [303] J. Park, K. Lang, K. A. Abboud, S. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16484-16485.
- [304] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
- [305] a) A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4626-4634; b) A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 193-205.
- [306] C. Beyer, H. A. Wagenknecht, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2752-2755.
- [307] F. Song, X. Ma, J. Hou, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu, *Polymer* **2011**, *52*, 6029-6036.
- [308] a) H. Sellner, J. K. Karjalainen, D. Seebach, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2873-2887; b) M. Holbach, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1825-1836.
- [309] M.-A. Muñoz-Hernández, T. S. Keizer, S. Parkin, B. Patrick, D. A. Atwood, *Organometallics* **2000**, *19*, 4416-4421.



Université Pierre et Marie Curie

Thèse de Doctorat, Chimie Moléculaire

Benjamin DOISTAU

### **Pinces moléculaires commutables luminescentes et magnétiques**

Mots clés : Pince moléculaire commutable, machine moléculaire, luminescence, magnétisme, électrochimie, effet allostérique, chimie supramoléculaire, terpyridine, salen, coordination.

Une famille de pinces moléculaires commutables par coordination métallique basées sur une architecture modulaire de type bis(M-salphen)terpyridine (salphen = N,N'-disalicylidene-o-phenylenediamine) a été synthétisée dans le but de moduler, par un effet mécanique, des propriétés physiques ou chimiques à l'échelle moléculaire. Deux pinces fonctionnalisées par des complexes phosphorescents de platine(II) ont été synthétisées par une approche modulaire. Un mouvement réversible de fermeture et d'ouverture par coordination / décooordination a été obtenu ainsi qu'une extinction de la luminescence via un contrôle allostérique de la reconnaissance de Hg<sup>2+</sup>. Une pince comportant des complexes paramagnétiques de cuivre(II) a permis l'observation par RPE et SQUID d'une commutation réversible de l'interaction d'échange à travers l'espace entre les deux centres métalliques. Du manganèse(III) a également été utilisé afin de permettre la commutation de l'interaction d'échange via un ligand pontant cyanure grâce à un contrôle allostérique de l'intercalation. De manière similaire, la synthèse d'une pince moléculaire incorporant des unités molécule aimant a été mise au point. D'autre part les propriétés rédox d'une pince à base de nickel(II) ont aussi pu être contrôlées par le mouvement et l'intercalation de pyrazine dans la forme oxydée nickel(III). Finalement, la synthèse d'une pince catalytique a été mise au point, ouvrant la voie à des catalyseurs commutables biomimétiques fonctionnant par effet allostérique.

### **Luminescent and magnetic switchable molecular tweezers**

Keywords: Switchable molecular tweezers, molecular machines, luminescence, magnetism, electrochemistry, allosteric effect, Supramolecular chemistry, terpyridine, salen, coordination.

A family of switchable molecular tweezers based on a bis(M-salphen)terpyridine (salphen = N,N'-disalicylidene-o-phenylenediamine) structure has been developed to study the influence of a mechanical motion on physical properties at the molecular level. Two tweezers functionalized by phosphorescent platinum(II) complexes were synthesized using a modular approach. The reversible mechanical motion by coordination / decooordination of a first metal cation allowed reversible quenching of the luminescence thanks to mercury(II) intercalation with allosteric control. Similar tweezers bearing paramagnetic copper(II) permitted to reversibly switch through-space exchange interactions between the two metallic centers according to EPR and SQUID measurements. manganese(III) was also used in order to switch the exchange interaction through a cyanide bridging ligand whose intercalation can be controlled by allosteric effect. With a similar strategy, the synthetic route towards tweezers showing single-molecule-magnet behavior has been developed. The redox property of nickel(II) based tweezers was also controlled by the mechanical motion and the intercalation of pyrazine in the oxidized nickel(III) closed form. Finally, the synthesis of catalytic tweezers was developed, opening the way to switchable biomimetic catalysts operating with allosteric control.