



HAL
open science

Radicaux π -conjugués pour la construction et le contrôle redox d'assemblages moléculaires organisés

Christophe Kahlfuss

► **To cite this version:**

Christophe Kahlfuss. Radicaux π -conjugués pour la construction et le contrôle redox d'assemblages moléculaires organisés. Chimie organique. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2015. Français. NNT : 2015ENSL1030 . tel-01674189

HAL Id: tel-01674189

<https://theses.hal.science/tel-01674189v1>

Submitted on 2 Jan 2018

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.

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon

Discipline : Chimie

Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon

École Doctorale de Chimie de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 30 octobre 2015

par Monsieur **Christophe KAHLFUSS**

Radicaux π -conjugués pour la construction et le contrôle redox d'assemblages moléculaires
organisés

Directeurs de thèse : M. Christophe BUCHER et M. Éric SAINT-AMAN

Après l'avis de :

M. Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ
M. Gwénaél RAPENNE

Devant la commission d'examen formée de :

M. Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ	Directeur de recherche CNRS Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Christophe BUCHER	Directeur de recherche CNRS ENS de Lyon	Directeur
M. Jean-Pierre DUTASTA	Directeur de recherche CNRS ENS de Lyon	Examineur
M. Gwénaél RAPENNE	Professeur Université de Toulouse	Rapporteur
M. Éric SAINT-AMAN	Professeur Université de Grenoble	Co-Directeur
Mme Jennifer WYTKO	Chargée de recherche CNRS Université de Strasbourg	Examineur

*« Une civilisation sans la Science,
ce serait aussi absurde qu'un poisson sans bicyclette. »*

Pierre Desproges

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (UMR 5182), dirigé par le Docteur C. Andraud, ainsi qu'au Département de Chimie Moléculaire, rattaché à l'Université Joseph Fourier de Grenoble (UMR 5250), dirigé par le Docteur S. Cosnier.

Parmi les nombreuses personnes qui ont joué un rôle important au cours de mes trois années de doctorat, je souhaite en premier lieu remercier mes encadrants, le Docteur Christophe Bucher et le Professeur Éric Saint-Aman. J'ai eu la chance de bénéficier à la fois de leur confiance, de leur patience et de leurs conseils, qui ont été indispensables à la réalisation de ce projet doctoral.

Je tiens également à remercier le Docteur S. Bellemin-Lapponnaz et le Professeur G. Rapenne d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit, ainsi que les Docteurs J. Wytko, J.-P. Dutasta et M. Médebielle, qui ont bien voulu prendre part à l'évaluation de ma thèse.

Je souhaite remercier l'ensemble de l'équipe « Supramolécules, Matériaux et Stéréochimie » pour les précieux conseils prodigués au cours de ma thèse ; ainsi que l'équipe de « Chimie Inorganique Redox », pour leur accueil et leur aide lors de mes passages à Grenoble. Je souhaite à nouveau citer le Dr. Jennifer Witko, ainsi que le Dr. Jean Weiss et Mathilde Berville, qui ont été nos proches collaborateurs dans le cadre de cette thèse, et dont les conseils ont toujours été judicieux. Je tiens à remercier le Pr. Anne Milet, le Dr. Elise Dumont et le Dr. Raymond Gruber pour notre collaboration fructueuse en termes de calculs théoriques ; Sandrine Denis-Quanquin et Béatrice Gennaro pour leurs conseils en RMN ; Florian Molton et Lhoussain Khrouz pour leurs lumières en RPE ; ainsi que le Dr. Nicolas Taberlet, pour les études de rhéologie.

Comme un travail sain ne peut être produit que dans une atmosphère sereine, je me dois de remercier les membres du laboratoire, qui ont fortement contribué à rendre la tâche plus aisée. Je pense avant tout à Mathilde, Cristina et Sarah, mes coloc', que je remercie pour

leur soutien, les apéros, les bonnes bouffes, les jeux et la palinka. Merci également à Manue, pour les discussions souvent débiles mais indispensables ; à Thomas pour son authentique bizarrerie, à Laure-Lise, pour sa bonne humeur et son organisation des évènements du labo ; à Maëlle, pour ses histoires trépidantes ; à Sara et son grain de folie ; à Corentin et ses réunions de couloirs ... En écrivant ces lignes, je me rends compte que ce texte de remerciement est déjà très long et pourrait encore remplir quelques pages, je vais donc abréger en remerciant, d'un coup d'un seul, Jean-Christophe, Delphine, James, Sandra, Bastien, Christian ; les anciens : Maxime, Guillaume, Martin ; et les « jeunots » : Varga, Adérito, Nabil, Lilian, Nathan. Merci à tous pour la bonne ambiance que vous avez contribué à créer au laboratoire.

Je remercie également les amis et les potes qui ont su m'apporter leur soutien moral au cours des dernières années : Elsa, Maël, Louise, Lisa, Nico, Thom, Damien, Mike, Marc, Bertrand, Marjo, Nelly, Coralie ... Merci à vous et à tous ceux que j'ai pu oublier.

Je ne peux pas terminer cet avant-propos sans remercier ma famille, et en particulier mes parents, qui m'ont toujours apporté leur soutien sans lequel je n'aurais pas eu la chance de faire un si grand chemin.

Enfin, merci à toi, lecteur, qui a décidé de te plonger, de gré ou de force, dans ce manuscrit. Puisse-t-il apporter des réponses à certaines de tes questions et t'en faire poser de nouvelles.

Résumé

L'objectif de la thèse vise au développement d'architectures moléculaires et supramoléculaires commutables par contrôle rédox. La stratégie proposée repose sur l'exploitation du processus de π -dimérisation subi par les radicaux cations de dérivés du viologène comme force motrice pour la génération électro-induite de mouvements intramoléculaires. Nous décrivons la conception de nouvelles charnières organiques à squelette calixarène permettant d'accéder à des pinces moléculaires. Convenablement fonctionnalisée par des mâchoires de type pyridine-pyridinium, le mouvement de la pince est déclenché par la combinaison d'une activation chimique et électrochimique. Dans un deuxième exemple, nous montrons comment il est possible de verrouiller et déverrouiller les mouvements de la charnière calixarène en utilisant un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires. Nous décrivons également la conception d'une charnière inorganique originale fondée sur un complexe de palladium qui joue le rôle du pivot d'un carrousel moléculaire dont les bras à base de viologène sont mis en rotation sous l'effet d'une réduction électrochimique centrée sur les motifs viologènes. Le contrôle rédox des phénomènes d'auto-association au sein de polymères de coordination dynamiques est également abordé au travers de deux exemples de pinces moléculaires aux mâchoires fonctionnalisées soit par des briques auto-complémentaires, soit par des ligands bidentés. Dans un dernier exemple, un centre métallique palladium est utilisé à la fois comme vecteur de polymérisation et comme charnière pour la π -dimérisation intramoléculaire de ligands ditopiques à base de viologènes.

Abstract

The aim of the thesis is to develop new concepts in the design of redox-switchable molecular and supramolecular architectures. The strategies which have been implemented rely on the π -dimerization of viologen radical cations as a driving force for the generation of electron-triggered intramolecular movements. Upon studying a series of viologen-appended calixarenes, we have established that bipyridinium radicals can be reversibly π -dimerized under the joined effects of chemical (proton transfer) and electrochemical (electron transfer) stimulus. Our investigations also led to the discovery that a bis-pyridinyl appended calixarene intermediate is involved in a fully reversible redox-triggered sigma-dimerization process. We have also established that the ability of a phenol-containing calixarene to dimerize in its two electron reduced state depends on a subtle balance of weak interactions associated with hydrogen bond formation on the lower rim and orbital overlap between π -radicals on the upper rim.

We also demonstrate that inorganic hinges based on palladium complexes can be used as pivots in viologen-containing π -dimerizable architectures. The redox-controlled self-assembly of dynamic coordination polymers is also addressed through two examples of molecular tweezers, whose arms are functionalized by self-complementary complexing units or by bidentate ligands. In a last example, a palladium metal center is used both as a carrier of polymerization and as a hinge enabling the intramolecular π -dimerization of ditopic viologen-based ligands.

Abréviations et sigles utilisés

Å : Ångström (10^{-10} m)

Asc : ascorbate

BIN : binaphtyle

Boc : *tert*-butoxycarbonyle

Bu : butyle

BP : 4,4'-bipyridine

BV : orbitale la plus basse vacante

CB[n] : cucurbit[n]urile

COSY : correlation spectroscopy

Cp : cyclopentadiényle

DMF : N,N-diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

DOSY : diffusion-ordered spectroscopy

ε : coefficient d'extinction molaire

$E_{1/2}$: potentiel de demi vague ($(E_{pa}+E_{pc})/2$)

E_{app} : potentiel appliqué

E_{pa} : potentiel de pic anodique

E_{pc} : potentiel de pic cathodique

ΔE_p : différence entre les potentiels de pic anodique et cathodique ($|E_{pa} - E_{pc}|$)

en : éthylènediamine

éq. : équivalent molaire

EtOH : éthanol

Et₃N : thiéthylamine

ESI : ionisation par électrospray

Fc : ferrocène

HO : orbitale la plus haute occupée

HSAB : hard and soft acids and bases

IR : infra rouge

K_a : constante d'association

K_{Dim} : constante de dimérisation

K_{Disp} : constante de dismutation
 λ : longueur d'onde
Me : méthyle
NOESY : nuclear Overhauser effect spectroscopy
OM : orbitale moléculaire
PEG : polyéthylène glycol
Pr : propyle
RPE : résonance paramagnétique électronique
rpm : rotations par minute
RMN : résonance magnétique nucléaire
SO : orbitale simplement occupée
t.a. : température ambiante
TBAP : perchlorate de tétra-*n*-butylammonium
TCNQ : 7,7,8,8-tetracyanoquinodiméthane
TFA : acide trifluoroacétique
THF : tétrahydrofurane
TTF : tétrathiafulvalène
V : viologène
vdW : van der Waals
Vis : visible
UV : ultraviolet

Sommaire

ABREVIATIONS ET SIGLES UTILISES	2
SOMMAIRE	3
INTRODUCTION GENERALE	7
I. π-dimères et pimères : généralités et applications aux mouvements moléculaires	11
I.1 Introduction.....	13
I.2 Oligothiophènes	15
I.3 Naphtalènediimides.....	19
I.4 Tétrathiafulvalène	20
I.5 Radicaux pyridinyles	27
I.6 Dérivés viologènes.....	28
I.7 Conclusion	35
II. π-dimères de viologènes : vers de nouveaux modes d'activation intramoléculaire	41
II.1 Le calixarène comme charnière pour la π -dimérisation.....	43
II.1.1 Systèmes activés par protonation : cas des calixarènes flexibles 40R₂⁴⁺	44
II.1.1.1 Résultats et discussion.....	46
II.1.1.1.1 Synthèse de 40R₂⁴⁺	46
II.1.1.1.2 Suivi de la protonation par spectroscopie de RMN ¹ H.....	48
II.1.1.1.3 Caractérisations électrochimiques.....	49
II.1.1.1.4 π -dimérisation par protonation – réduction	54
II.1.1.1.5 π -dimérisation par réduction – protonation	56
II.1.1.1.6 Etude computationnelle.....	65
II.1.1.2 Conclusion.....	73
II.1.2 Contrôle de la π -dimérisation par des liaisons hydrogènes intramoléculaires : cas des calixarènes rigides 41(OR)₂⁴⁺	75
II.1.2.1 Résultats et discussion.....	76
II.1.2.1.1 Synthèse de 41(OH)₂⁴⁺ , 41(OPr)₂⁴⁺ , 58²⁺ et 59²⁺	76
II.1.2.1.2 Caractérisations par spectroscopie de RMN ¹ H.....	77
II.1.2.1.3 Caractérisations électrochimiques.....	78
II.1.2.1.4 Etudes par spectroscopies d'absorption UV/Vis et de RPE en milieu organique	81
II.1.2.1.5 Contrôle de la rigidité de la charnière.....	82
II.1.2.1.6 Etude théorique	86

II.1.2.2	Conclusion.....	88
II.2	Le palladium comme charnière pour la π -dimérisation intramoléculaire	91
II.2.1	Résultats et discussion	92
II.2.1.1	Synthèse de 67 ²⁺	92
II.2.1.2	Caractérisation de 67 Cl ₂ par diffraction des rayons X	94
II.2.1.3	Caractérisation et étude des assemblages par spectroscopie de RMN	95
II.2.1.4	Etudes électrochimiques des complexes de palladium à base de 67 ²⁺	99
II.2.1.5	Etudes spectro-électrochimiques des complexes de palladium à base de 67 ²⁺	104
II.2.1.6	Modélisation des complexes de Pd(II) à base de 67 ²⁺	107
II.2.1.7	Discussion sur les mouvements moléculaires	107
II.2.2	Conclusion	108
III.	Vers des polymères de coordination électrochimiquement commutables.....	115
III.1	Introduction : polymères commutables par transfert d'électrons.....	117
III.2	Pinces bis-viologènes à fonctionnalités complémentaires	123
III.2.1	Résultats et discussion	126
III.2.1.1	Synthèses de 81 ⁴⁺ et 91 ²⁺	126
III.2.1.2	Caractérisations par spectroscopie de RMN.....	127
III.2.1.3	Auto-assemblages de l'espèce tétracationique 81 ⁴⁺	128
III.2.1.4	Fermeture de la pince sous l'effet d'un stimulus électrochimique	132
III.2.1.4.1	Etude de la π -dimérisation de 81 ^{2(+)}} par méthodes électrochimiques.....	133
III.2.1.4.2	Etudes de la π -dimérisation de 81 ^{2(+)}} par spectro-électrochimie	135
III.2.1.4.3	Etude théorique : modélisation de 81 ^{2(+)}} et 81 ⁴⁺	138
III.2.1.5	Auto-assemblage de l'espèce quinonique neutre 81 ⁰	139
III.2.1.6	Capture et libération d'un ligand exogène.....	143
III.2.2	Conclusion	145
III.3	Polymères de coordination commutables à base de Pd(II)	147
III.3.1	Pince bis-viologène à ligands bidente triazole pyridine.....	147
III.3.1.1	Principe.....	147
III.3.1.2	Résultats et discussion.....	149
III.3.1.2.1	Synthèses de 97 ²⁺ et 98 ⁴⁺	149
III.3.1.2.2	Caractérisations par spectroscopie de RMN.....	150
III.3.1.2.3	Mise en évidence de la π -dimérisation par des méthodes électrochimiques	151
III.3.1.2.4	Mise en évidence de la π -dimérisation par spectro-électrochimie	153
III.3.1.2.5	Etude de la formation de polymères de coordination par spectroscopie de RMN	153
III.3.1.2.6	Etude de la formation de polymères de coordination par rhéologie.....	158
III.3.1.2.7	Etudes électrochimiques des polymères de coordination.....	159

III.3.1.2.8	Etudes spectro-électrochimiques des polymères de coordination.....	161
III.3.1.3	Conclusion.....	164
III.3.2	Le palladium comme vecteur de polymérisation et comme charnière pour la π - dimérisation : cas du viologène disubstitué 99^{2+}	165
III.3.2.1	Principe de l'étude.....	165
III.3.2.2	Résultats et discussion.....	166
III.3.2.2.1	Synthèse de 99^{2+}	166
III.3.2.2.2	Caractérisation de 99^{2+} par spectroscopie de RMN.....	167
III.3.2.2.3	Caractérisations électrochimiques de 99^{2+}	168
III.3.2.2.4	Etude spectro-électrochimique de 99^{2+}	168
III.3.2.2.5	Etude de la complexation du Pd(II) par RMN	169
III.3.2.2.6	Etudes électrochimiques des complexes de palladium à base de 99^{2+}	178
III.3.2.2.7	Etudes spectro-électrochimiques des complexes de Pd(II) à base de 99^{2+} ...	181
III.3.2.2.8	Etude computationnelle : modélisation des complexes de Pd(II) à base de 99^{+}	184
III.3.2.3	Conclusion.....	185
CONCLUSIONS GENERALES		189
IV.	Partie expérimentale	193
IV.1	General Synthesis.....	195
IV.1.1	Solvents and Reagents	195
IV.1.2	Apparatus and Spectroscopic Characterizations	195
IV.2	Electrochemical Studies.....	196
IV.2.1	Solvents and Electrolytes	196
IV.2.2	Apparatus and Spectroelectrochemical Characterization.....	197
IV.2.3	Curve Fitting	197
IV.3	Synthetic procedures.....	198
ANNEXES.....		211

Introduction générale

L'un des aspects de la chimie supramoléculaire ayant suscité le plus d'intérêt au cours des dernières décennies concerne la conception et l'exploitation de commutateurs moléculaires contrôlables par une impulsion externe. Ces systèmes peuvent trouver des applications variées en termes de stockage d'informations, de capture et libération contrôlée de molécules invitées, ou dans le domaine des machines moléculaires. Nous nous sommes intéressés à des systèmes moléculaires et supramoléculaires dont la structure ou l'organisation peuvent être contrôlées par une impulsion de nature électrique. Ce concept suppose de définir chacune des étapes du processus. Avant impulsion, l'architecture moléculaire doit exister dans une géométrie identifiée. L'impulsion, aisément accessible, active une interaction qui va déclencher un mouvement de grande amplitude au sein de l'architecture. La conformation finale doit être lisible par une signature physico-chimique non ambiguë. Notons que l'interaction, force motrice du mouvement déclenchée par l'impulsion, doit être assez faible afin de s'accompagner d'un mouvement réversible et rapide.

De nombreuses voies d'activation reposant sur des stimuli chimiques, photochimiques, thermiques ou électrochimiques ont été exploitées afin de contrôler des mouvements moléculaires. Le transfert d'électron constitue un mode d'activation particulièrement attractif puisqu'il permet un contrôle précis des processus mis en jeu en ajustant le choix du potentiel appliqué. De plus, le transfert d'électron retour, également contrôlable, permet d'envisager d'éteindre l'interaction et d'observer le mouvement inverse.

Plusieurs stratégies ont été exploitées pour élaborer des commutateurs moléculaires activés par contrôle redox. La stratégie la plus couramment employée consiste à contrôler le degré d'oxydation d'un centre métallique au sein d'un complexe de coordination, les mouvements moléculaires étant alors dus à un réarrangement des ligands au sein de la sphère de coordination du métal. Une autre stratégie, que nous avons exploitée, consiste à transférer un électron sur un fragment organique, les mouvements moléculaires étant alors déclenchés par la mise en place d'interactions faibles. Pour notre part, nous avons porté notre attention sur les interactions de type π -dimères ou π - π interactions.

Le concept que nous avons exploré suppose que l'entièreté du processus se déroule au sein d'une même architecture moléculaire ou supramoléculaire. Un des enjeux de notre travail a donc consisté à concevoir des systèmes moléculaires pour lesquels les interactions déclenchées ou éteintes par transfert d'électrons se développent de façon intramoléculaire,

entre deux fragments de la molécule. La notion de charnière autour de laquelle les mouvements vont avoir lieu est ainsi un élément important dans l'architecture du système.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous présentons plusieurs briques élémentaires électro-actives pour lesquelles le transfert d'électron s'accompagne de mouvements de grande ampleur par formation de π -dimères ou de dimères intramoléculaires électrogénérés. Une attention particulière est portée aux systèmes basés sur les fragments 4,4'-bipyridinium, également appelés viologènes, dans la mesure où c'est sur cette unité que nous avons bâti l'ensemble des architectures présentées dans ce travail.

Dans le second chapitre de ce mémoire, nous décrivons les résultats que nous avons obtenus avec des systèmes commutables dont les mouvements intramoléculaires sont déclenchés par une combinaison de stimuli. Nous proposons des exemples de commutateurs à activations multiples ainsi que l'exploration de nouvelles stratégies de pré-organisation des fragments électro-actifs. La partie II.1 traite des phénomènes de π -dimérisation dans des systèmes à base de charnières calixarènes. Ainsi, nous décrivons la synthèse et les propriétés physico-chimiques d'une charnière calixarène substituée sur sa petite couronne par deux bras pyridine-pyridinium et pour laquelle la formation d'un π -dimère intramoléculaire est déclenchée par l'effet cumulé d'un transfert de proton et d'électron. Nous montrons que l'activation est possible par une voie CE (chimique-électrochimique) ou EC (électrochimique-chimique). C'est en empruntant cette seconde voie que nous avons mis en lumière la formation réversible d'un intermédiaire de type σ -dimère. Dans la partie suivante, nous montrons comment il est possible de verrouiller et déverrouiller la charnière calixarène. Ainsi, nous décrivons une série de dérivés calixarènes substitués directement par des groupements viologènes sur leur grande couronne et pour lesquels la présence ou non d'une liaison hydrogène intramoléculaire au niveau de la petite couronne va permettre de contrôler des mouvements moléculaires au niveau de la grande couronne par formation d'un π -dimère intramoléculaire. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus avec une charnière inorganique reposant sur un complexe de palladium dont les ligands portent le bras viologène.

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à l'application de l'interaction π -dimère au contrôle de l'auto-assemblage et du désassemblage de polymères supramoléculaires. L'objectif principal que nous avons poursuivi consiste à obtenir une nouvelle famille de matériaux dont les propriétés physico-chimiques puissent être contrôlées par un simple transfert d'électrons. Les exemples que nous développons reposent sur des systèmes associant des unités viologènes et des ligands ditopiques capables de s'auto-

assembler, en présence d'ions métalliques, sous la forme d'oligomères ou de polymères de coordination dynamiques et dont la capacité à former des π -dimères permet le désassemblage contrôlé par transfert d'électrons. La partie III.1 est consacrée à une synthèse bibliographique sur le thème des systèmes polymériques commutables par transferts d'électrons. La partie III.2 traite de la synthèse et de la caractérisation physico-chimique d'une pince moléculaire dissymétrique, chaque mâchoire de la pince étant substituée par des groupements donneurs et accepteurs auto-complémentaires. Nous montrons la capacité de cette pince à bras viologènes à capturer et à libérer une molécule invitée sous contrôle redox ainsi que l'intervention à haute concentration de phénomènes d'auto-assemblages sous la forme de polymères supramoléculaires qui peuvent être désassemblés par transfert d'électrons. La partie III.3 est constituée de deux paragraphes distincts ayant comme point commun l'utilisation de palladium (II) comme point d'ancrage pour la formation de polymères de coordination. Le paragraphe III.3.1 traite de l'utilisation du palladium (II) comme assembleur de polymères de coordination dont la chaîne est fonctionnalisée par des pinces bis-viologènes à charnière propyle et substituées par des ligands bidentates. Les phénomènes d'auto-assemblages sont discutés sur la base de résultats d'études réalisées par spectroscopie de RMN (^1H et DOSY), d'électrochimie et d'analyses rhéologiques. Le désassemblage et les réorganisations consécutives à la formation de π -dimères intramoléculaires par transfert d'électrons sont discutés sur la base de résultats de spectro-électrochimie. Le dernier paragraphe III.3.2 est une extension de cette stratégie qui repose sur l'utilisation de complexes de palladium (II) à la fois comme vecteur de polymérisation et comme charnière pour la π -dimérisation de radicaux viologènes électrogénérés.

I. π -dimères et pimères : généralités et applications aux mouvements moléculaires

I.1 Introduction

Les π -dimères et les pimères sont des dénominations usuelles désignant des dimères non covalents de composés organiques π conjugués caractérisés par des structures de type « sandwich ». Dans les π -dimères, la liaison chimique non covalente résulte du recouvrement entre deux orbitales frontières occupées par un électron célibataire (SO) centrées sur deux radicaux π , ioniques ou neutres. Les pimères, qui sont les analogues à valence mixte des π -dimères, impliquent des recouvrements entre l'orbitale la plus basse en énergie non occupée d'un système organique π -conjugué (BV) et l'orbitale frontière occupée par l'électron célibataire (SO) du radical (Schéma 1). Une particularité de ces complexes supramoléculaires réside dans la faible stabilisation de l'édifice qui doit cependant être suffisante pour contrebalancer la répulsion coulombienne mise en jeu dès lors que des radicaux ioniques sont impliqués dans le processus.

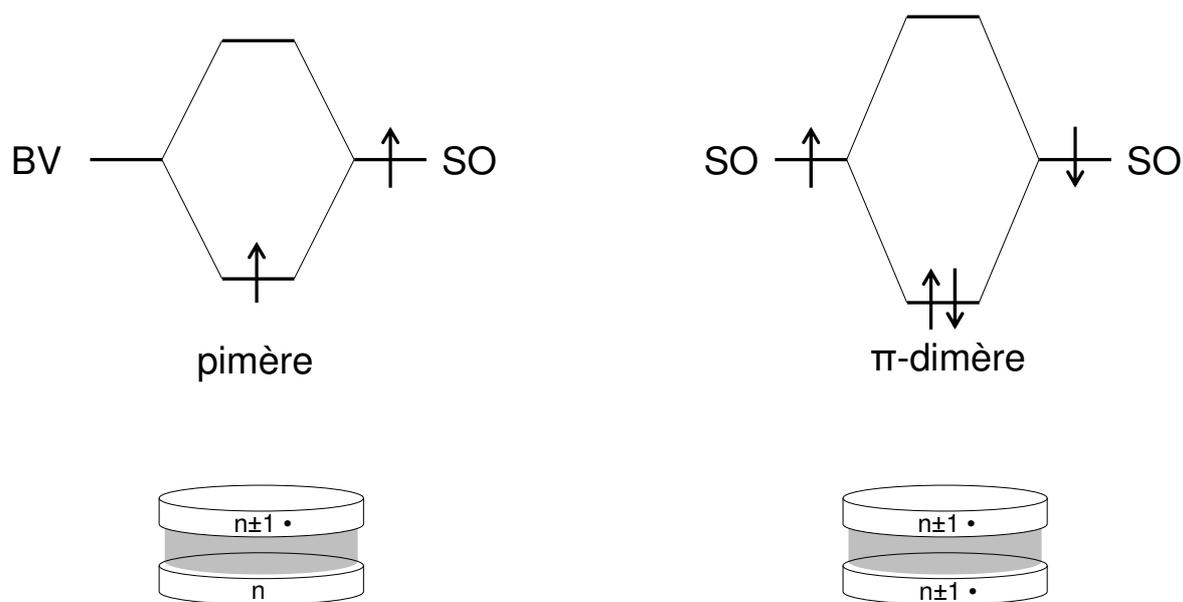


Schéma 1. Diagramme d'orbitales moléculaires et représentation schématique correspondant à la formation de pimères et de π -dimères (n = charge portée par le système π initial).

La grande majorité des pimères et des π -dimères décrits dans la littérature impliquent des systèmes π -conjugués liés de façon intermoléculaire et obtenus à l'état solide par empilement, ou en solution mais à basse température ou pour des concentrations élevées en radicaux. Une des stratégies développées pour promouvoir la formation de pimères et de π -dimères en solution dans des conditions usuelles de température et de concentration repose sur l'utilisation de molécules hôtes, telles que les cyclodextrines ou les cucurbit[n]uriles, capables

d'accueillir deux monomères π -conjugués au sein de leur cavité et de "forcer" leur assemblage.^[1-2] Une autre façon d'organiser le rapprochement des deux partenaires de la dimérisation consiste à les connecter par une charnière ou par un espaceur de longueur et de rigidité appropriées. Le travail que nous allons présenter dans ce mémoire repose sur cette stratégie d'ingénierie moléculaire.

L'un des intérêts principaux de ce type de composés réside dans la possibilité de contrôler leur formation par transfert d'électrons. Dans des conditions expérimentales *ad hoc*, une simple oxydation ou réduction, réalisée par voie homogène ou par voie électrochimique, centrée sur un système π -conjugué donné peut en effet déclencher la formation de pimères ou de π -dimères impliquant au moins une sous-unité π -radicalaire électrogénérée. Ce processus est rapide et totalement réversible, puisque la forme initiale peut être restaurée intégralement par un transfert d'électron dans l'autre sens. La structure et les propriétés générales de cette classe de complexes non covalents ont récemment fait l'objet d'une attention particulière dans le but de concevoir des objets et des matériaux moléculaires doués de propriétés mécaniques sous contrôle redox.

Par ailleurs, les espèces de type pimère ou π -dimère présentent des signatures spectroscopiques caractéristiques permettant d'accéder très simplement à une lecture de l'état du système, condition nécessaire à la conception de commutateurs moléculaires. Le spectre d'absorption des complexes pimères présente une bande large d'absorption de type transfert de charge dans le proche IR, entre 1500 et 2500 nm, alors que celui des π -dimères est caractérisé par une bande large d'absorption, de type HO-BV, à plus haute énergie dans la gamme 800-1000 nm. L'énergie de ces bandes d'absorption caractéristiques est évaluée par l'équation $h\nu = (\Delta^2 + 4H_{ab}^2)^{1/2}$, où Δ correspond à la différence d'énergie entre les orbitales en interaction (ψ_a et ψ_b) et où le terme de couplage électronique H_{ab} est relié à l'intégrale de résonance $\int \psi_b H^{\text{eff}} \psi_a$.^[3] Dans le cas des π -dimères, Δ est nul et l'énergie de la transition $h\nu$ est directement liée au terme de couplage électronique H_{ab} entre les deux orbitales SO.

D'autres bandes d'absorption UV/Vis des π -dimères sont observées à des longueurs d'ondes plus basses que celles des radicaux π non associés équivalents. Ce déplacement hypsochrome est appelé « déplacement de Davidov » et résulte de l'interaction entre les moments dipolaires des sous-unités impliquées dans le π -dimère.^[4]

D'autre part, les espèces π -dimérisées, résultant du recouvrement des orbitales SO centrées sur les deux radicaux mis en jeu, sont diamagnétiques et leur formation s'accompagne donc d'une extinction du signal RPE correspondant aux radicaux non associés.

La formation d'espèces de type π -dimères ou pimères peut également être mise en évidence par des études de voltamétrie cyclique. En effet, la stabilisation que représente le processus de dimérisation se traduit généralement par un déplacement du potentiel de réduction (dans le cas d'un dimère formé par réduction des monomères π -conjugués), ou d'oxydation (dans le cas d'un dimère formé par oxydation des monomères π -conjugués) vers des valeurs moins élevées que celles correspondant à la réduction ou à l'oxydation des mêmes monomères en l'absence de processus couplés.

Les propriétés générales et la réactivité des radicaux π organiques ainsi que leur aptitude à former des dimères intermoléculaires non covalents dans des solutions concentrées, dans des polymères, des dendrimères ou dans des environnements confinés, ont fait l'objet de plusieurs revues bibliographiques.^[3, 5-14]

Notre objectif dans la suite du chapitre est de décrire les approches d'ingénierie moléculaire qui ont été mises en œuvre avec succès pour promouvoir les processus de dimérisation intramoléculaires, entre groupements π -conjugués portés par une même molécule. L'accent sera porté sur les processus de dimérisation associés à des mouvements moléculaires de grande amplitude. Ces mouvements ont pour force motrice la formation stabilisante de π -dimères ou pimères intramoléculaires et se caractérisent généralement par un repliement ou une contraction des édifices moléculaires par rapport à leur état non dimérisé, pour lequel la conformation est principalement imposée par des contraintes stériques et, selon le cas, par des interactions électrostatiques répulsives. Dans ces commutateurs moléculaires contrôlés par voie redox, l'amplitude du mouvement provoqué par le transfert d'électron dépend également de la flexibilité de la charnière covalente qui connecte les deux systèmes π impliqués dans le dimère non covalent.

Dans les paragraphes suivants, les π -dimères et les pimères intramoléculaires engendrés à partir d'une espèce \mathbf{X} seront respectivement notés $[\mathbf{X}]_{\text{Dim}}^z$ et $[\mathbf{X}]_{\text{MV}}^{z\bullet}$, z étant la charge globale de la molécule. Le caractère radicalaire de l'espèce à valence mixte apparaît dans la notation.

I.2 Oligothiophènes

Les oligothiophènes constituent des briques organiques π -conjuguées prometteuses pour le développement de l'électronique et de la photonique organique.^[15] Leur synthèse et leurs propriétés ont été exposées dans de nombreuses revues.^[16-17] Nous ne détaillerons dans

cette partie que les stratégies qui conduisent à la formation de pimères et π -dimères intramoléculaires formés à partir d'oligothiophènes.

De façon générale, les oligothiophènes peuvent subir deux oxydations successives conduisant respectivement à la formation d'un radical cation et d'un diradical. La stabilité des formes oxydées des oligothiophènes dépend principalement du nombre de cycles thiophènes au sein de l'oligomère et de leur substitution, les cations radicaux d'oligomères courts étant par exemple sujets à des réactions d'auto-condensation conduisant à des polymères conducteurs.^[16] L'augmentation de la longueur de chaîne, c'est-à-dire du nombre de cycles thiophènes, permet de stabiliser les trous électroniques et d'accéder à des radicaux stables.^[18] L'extension du système π avec la taille de l'oligothiophène s'accompagne d'une diminution de l'intervalle HO-BV et d'un déplacement des potentiels d'oxydation vers des valeurs moins positives.^[19] La substitution des atomes d'hydrogène des motifs thiophènes par des groupes alkyles constitue une autre stratégie largement utilisée permettant de stabiliser efficacement les radicaux cations des oligothiophènes et d'empêcher leur oligo/polymérisation.

La plupart des dimérisations intramoléculaires décrites dans la littérature impliquent des radicaux cations, produits par voie chimique ou électrochimique, d'oligomères relativement longs, c'est-à-dire comportant au moins quatre cycles thiophènes, cette longueur étant considérée comme suffisante pour garantir une bonne stabilité des formes oxydées.

Plusieurs dérivés de type cyclophane ont été synthétisés pour accéder aux signatures spectroscopiques de dimères non covalents impliquant des radicaux cations de polythiophène. Otsubo *et coll.* ont étudié les interactions intramoléculaires mises en jeu dans des dérivés de type [n.n]quinquethiophénophane, au sein desquels deux pentathiophènes sont maintenus à des distances proches grâce à des chaînes alkyles de différentes longueurs ($n = 2-6$) introduites sur les deux côtés des oligomères **1-5** (Schéma 2).^[20-21] Pour toutes ces architectures, l'oxydation à deux électrons par molécule, effectuée par FeCl_3 en milieu CH_2Cl_2 , s'accompagne sur le spectre d'absorption UV/Vis de l'émergence de bandes larges dans le proche infrarouge attribuées à la transition HO-BV caractéristique des π -dimères. Pour ces espèces, les complexes à valence mixte formés par oxydation à un électron par molécule ne sont observés qu'avec les systèmes les plus longs ($n \geq 3$). Par ailleurs, l'augmentation de la longueur de chaîne défavorise la formation de π -dimères dans l'état oxydé à deux électrons. Pour le composé **1** ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$), les bandes d'absorption observées à 704, 920 et 1390 nm après une oxydation à deux électrons, sont attribuées à un π -dimère stériquement contraint par les courtes chaînes éthyles introduites sur les deux extrémités. La délocalisation de la charge

dans les espèces à valence mixte et dans les π -dimères, engendrés par oxydation chimique de **3** ($R = C_6H_{13}$), a été étudiée de manière plus approfondie par spectroscopie Raman.^[22] Pour l'espèce à valence mixte $[3]_{MV}^{+\bullet}$, une transition de type Robin Day de la classe III à la classe II est observée au cours du refroidissement de la solution. La flexibilité conformationnelle des dérivés **1-5** et leur capacité à dimériser dépendent donc essentiellement du nombre d'atomes de carbone présents dans les deux chaînes alkyles pontantes. Malheureusement, les réarrangements structuraux, liés à la contraction de la structure macrocyclique lors de la dimérisation induit par transfert d'électron, n'ont pas été étudiées plus avant pour ces composés.

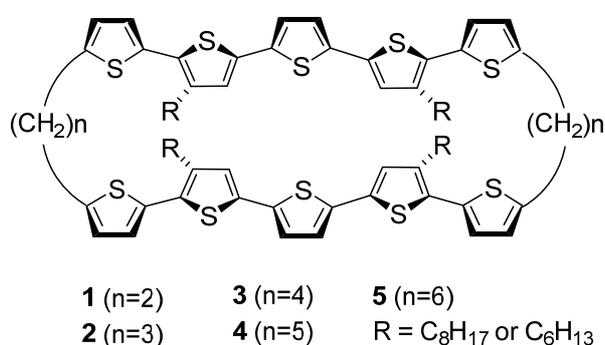


Schéma 2.

La plupart des dimères intramoléculaires non covalents de la littérature présentent cependant beaucoup plus de degrés de liberté que ceux décrits ci-dessus. C'est le cas des complexes formés à partir d'unités oligothiophènes reliés par un seul espaceur. Les dérivés flexibles **6-10** (Schéma 3, $R_1 = C_8H_{17}$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$) bis-pentathiophènes reliés par un unique pont alkyle adoptent des arrangements non empilés, voire allongés, sous leur forme neutre en milieu CH_2Cl_2 . Contrairement à ce qui a été observé avec l'analogue rigide **1**, l'oxydation chimique du dérivé **6** conduit à la formation successive de l'espèce mono- et bis-radicalaire sans aucune indication expérimentale suggérant l'éventuelle formation de dimères non covalents. L'espaceur éthylène est donc trop court pour permettre le repliement de la molécule nécessaire à la formation de complexes homovalents ou à valence mixte. Le coût énergétique pour dépasser ces contraintes conformationnelles semble être trop élevé lorsqu'une seule charnière à deux atomes de carbone est introduite entre les deux oligothiophènes. L'oxydation des espèces de la série homologue **7-10** conduit à la formation de π -dimères sans qu'il soit possible de mettre en évidence des intermédiaires à valence mixte. La longueur de la chaîne alkyle a néanmoins un effet significatif sur la longueur d'onde

de la bande d'absorption observée dans le proche IR, la bande caractéristique du π -dimère dérivé de **10** (pont hexyle) apparaissant à la même longueur d'onde que celle observée dans le cas de π -dimères intermoléculaires analogues. Elle influence également la valeur du rapport de concentration en solution entre la forme π -dimère (associée) et la forme bis-polaronique (non associée), l'espaceur le plus favorable à la dimerisation étant le pont propyle.^[23-24] L'étude électrochimique détaillée en milieu CH_2Cl_2 du bis-quinquethiophène à espaceur propyle **7** portant de longues chaînes alkyles ($\text{R}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$) montre que le caractère irréversible de la première vague d'oxydation à deux électrons enregistrée à basse température est lié à l'existence d'un processus intramoléculaire de σ -dimerisation couplé au transfert d'électron et impliquant les noyaux de thiophène voisins de la chaîne propyle pontante.^[25]

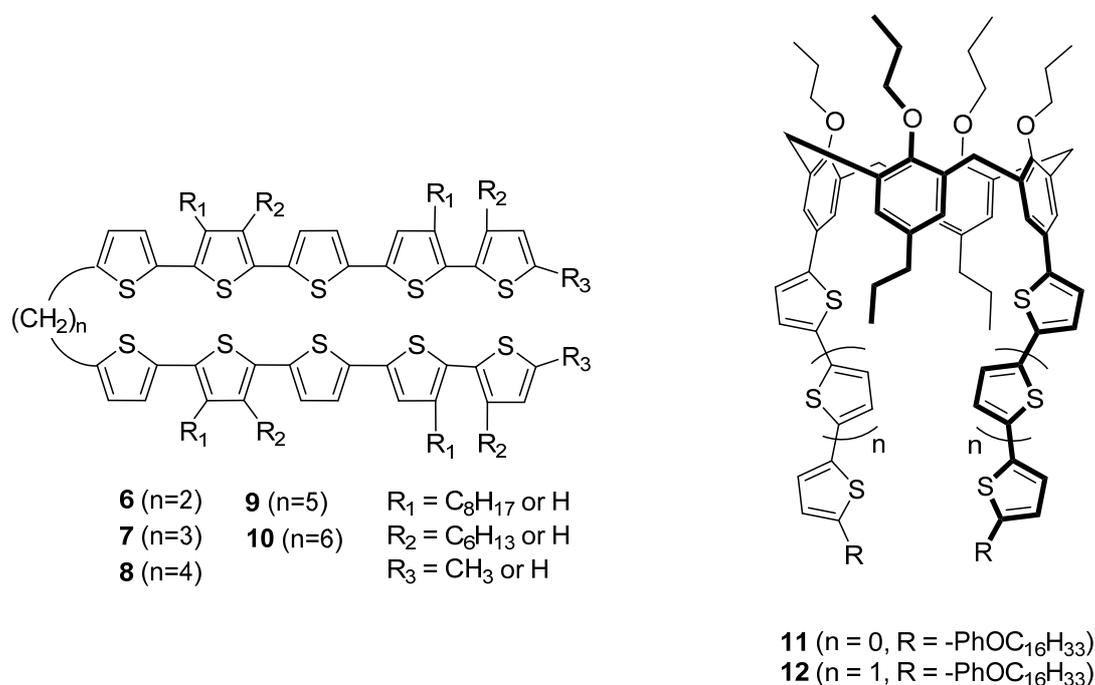


Schéma 3.

Les changements conformationnels associés à la dimerisation induite par oxydation de fragments oligothiophènes introduits sur un squelette calix[4]arène ont fait l'objet de nombreuses études. Ces travaux ont été essentiellement motivés par la volonté de développer des polymères conducteurs commutables par stimulation électrochimique. Les interactions entre deux oligothiophènes oxydés et liés de manière covalente à une charnière calixarène ont été initialement caractérisées en utilisant des méthodes de calcul *ab initio*.^[26-28] La première mise en évidence expérimentale du déclenchement d'un mouvement moléculaire impliquant l'isomérisation d'une charnière calixarène contrôlée par un potentiel redox a été publiée par

Song *et al.*^[29] Par exemple, un π -dimère stable est formé à température ambiante et en milieu CH_2Cl_2 lors de l'oxydation de deux bis- ou ter-thiophènes connectés à une plateforme calixarène centrale qui peut adopter soit une conformation cône soit une conformation 1,3-alternée (**11** et **12** dans le Schéma 3).

I.3 Naphtalènediimides

Les naphthalènediimides (NDIs) sont des dérivés π -aromatiques électro-déficients fréquemment utilisées comme briques élémentaires de la chimie supramoléculaire ou pour élaborer des matériaux moléculaires semi-conducteurs de type n.^[30] Les propriétés photochimiques des poly-NDIs ont également été étudiées en vue de leur application dans des cellules solaires, dans des OLED ou mises en jeu dans des processus de type photosynthèse artificielle.

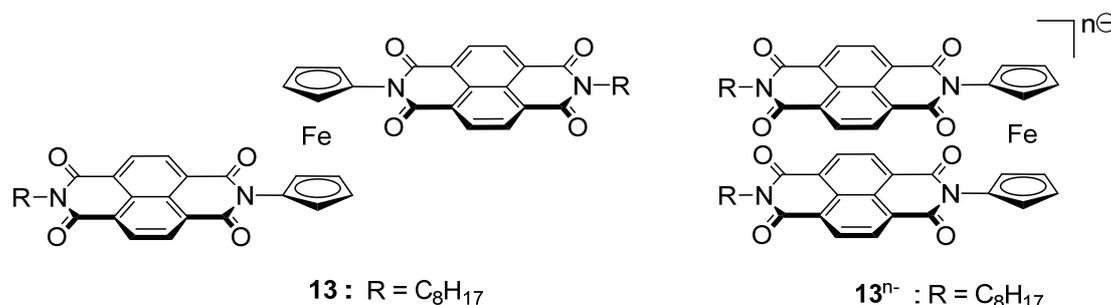


Schéma 4.

En termes d'activité électrochimique, les NDIs subissent une réduction réversible à un électron vers $-1,10 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ en milieu CH_2Cl_2 conduisant à des radicaux anions stables dont les spectres d'absorption présentent des bandes d'absorption intenses dans les régions du visible et du proche infrarouge. La capacité des NDIs à former des complexes par transfert de charge avec une grande variété de π -donneurs a stimulé le développement de diverses architectures moléculaires commutables dans lesquelles les mouvements mécaniques sont déclenchés par la réduction des unités NDIs. On ne trouve cependant dans la littérature qu'un nombre limité d'articles concernant des dimères intramoléculaires non covalents à base de radicaux anions dérivés de NDIs.

En s'inspirant d'une stratégie initialement développée dans notre laboratoire avec des viologènes^[31] (*vide infra*), Takai *et al.* ont exploité les interactions électroinduites entre deux radicaux anions du NDI pour contrôler le mouvement relatif de rotation des sous unités cyclopentadiényles au sein du ferrocène-naphtalènediimide **13** (Schéma 4).^[32] La bande large de type transfert de charge centrée à 2500 nm sur le spectre d'absorption de l'espèce réduite à

un électron a été attribuée au complexe à valence mixte intramoléculaire $[13]_{MV}^{\bullet-}$ résultant du recouvrement orbitalaire des motifs NDI^{\bullet} et NDI. La réduction ultérieure en 13^{2-} , suivie par spectroscopie RPE et d'absorption UV/Vis, conduit à une solution caractérisée par un équilibre entre le bis-radical ouvert $13^{2(\bullet-)}$ et une espèce diamagnétique π -dimérisée présentant une bande large d'absorption centrée à 1250 nm. Cependant, cet équilibre est déplacé à température ambiante en faveur de la forme ouverte (79%) en raison de la faible énergie de stabilisation de seulement 5,7 kcal/mol de la forme π -dimérisée.

I.4 Tétrathiafulvalène

Les dérivés tétrathiafulvalènes (TTF) subissent deux oxydations réversibles successives conduisant respectivement à des espèces de type radical-cation et dication. La formation de pimères ou de π -dimères impliquant des radicaux de TTF en solution et à température ambiante requiert généralement leur arrangement sur des plates-formes appropriées permettant de maintenir les deux sous-unités TTF à proximité. De nombreux composés de type poly-TTF ont été synthétisés et caractérisés,^[15, 33-36] mais leur capacité à former des dimères non covalents dans leur état oxydé n'a été que peu étudiée.

L'oxydation à un électron par molécule des dérivés méthylènedithio-(**14**, n = 1)^[37-40], éthylènedithio-(**14**, n = 2)^[37, 41-42] et propylènedithio-(**14**, n = 3)^[43-44] bis-TTF (Schéma 5) en solutions organiques conduit à la formation d'espèces à valence mixte. L'utilisation de solvants relativement polaires (benzonitrile, acétonitrile) s'est avérée nécessaire pour stabiliser les pimères intramoléculaires. Un autre paramètre déterminant est la balance entre les forces attractives et répulsives qui se développent entre les radicaux cations de TTF. Le comportement du dérivé **14** (n = 2), présentant deux sous-unités TTF reliées par une chaîne flexible à quatre atomes, est une bonne illustration de cet équilibre subtil entre forces d'attraction et de répulsion. Le pimère $[14]_{MV}^{\bullet+}$, formé après repliement intramoléculaire de la forme oxydée à un électron, est produit facilement en milieu organique tandis qu'aucune interaction n'est observée dans la forme doublement oxydée entre les deux motifs $TTF^{\bullet+}$, le diradical cation $14^{2(\bullet+)}$ adoptant vraisemblablement une conformation ouverte imposée par la répulsion électrostatique entre les deux unités cationiques.^[41]

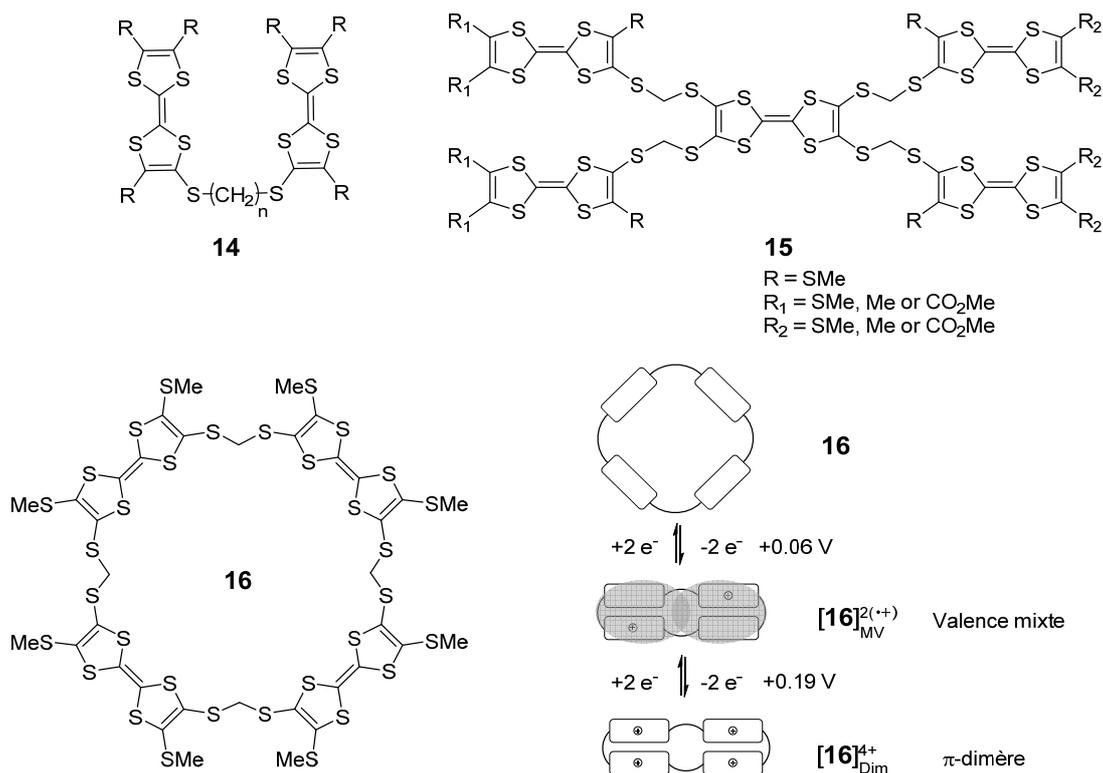


Schéma 5.

Des analyses structurales par diffraction des rayons X sur monocristaux montrent que les composés méthylènedithio dérivés de **14** ($n = 1$) peuvent adopter des conformations cofaciales aussi bien à l'état neutre^[39] qu'à l'état mono-oxydé.^[38] La distance entre les plans moyens formés par les deux unités TTF est néanmoins beaucoup plus courte dans les espèces oxydées à valence mixte que dans les espèces neutres initiales (respectivement de 3,1 Å et 3,6 Å). L'oxydation des espèces à valence mixte conduit à la disparition de la bande d'absorption centrée à 1800 nm, signature du pimère, au profit d'une nouvelle bande à plus haute énergie (850-950 nm), attribuée aux espèces π -dimères intramoléculaires correspondantes.^[39]

Des structures plus complexes telles que les systèmes dendritiques et macrocycliques **15** et **16** (Schéma 5), également à espaceurs méthylènedithio, ont été décrites par Misaki *et coll.*^[45-46] L'existence de dimères intramoléculaires impliquant principalement les formes oxydées à un ou deux électrons des branches TTF «extérieures» a été proposée pour rendre compte des caractéristiques électrochimiques et spectroscopiques des composés dérivés de **15**.^[45] Le comportement de type valence mixte résulte de la délocalisation du radical sur plusieurs sous-unités TTF. La bande de résonance de charge correspondante observée à environ 1850 nm disparaît lorsque toutes les sous-unités TTF atteignent leur état oxydé à un

électron. Mais le grand nombre d'unités de TTF impliquées et l'absence de données structurales n'ont pas permis d'établir avec précision le schéma des interactions.

Les changements structuraux susceptibles de se produire à la suite de quatre oxydations successives du dérivé macrocyclique **16** sont illustrés sur le Schéma 5.^[46] Les deux premiers transferts d'électron déclenchent un mouvement de contraction du macrocycle conduisant à une paire de complexes à valence mixte $[\mathbf{16}]_{MV}^{2(+\bullet)}$, qui évolue vers le bis(π -dimère) $[\mathbf{16}]_{Dim}^{4+}$ après une nouvelle oxydation. Divers dérivés flexibles de type bis-TTF comportant des charnières *ortho*-, *méta*- ou *para*-xylyl (**17X** dans le Schéma 6) se sont également révélés être précurseurs de complexes à valence mixte^[42] ou de π -dimères^[47].

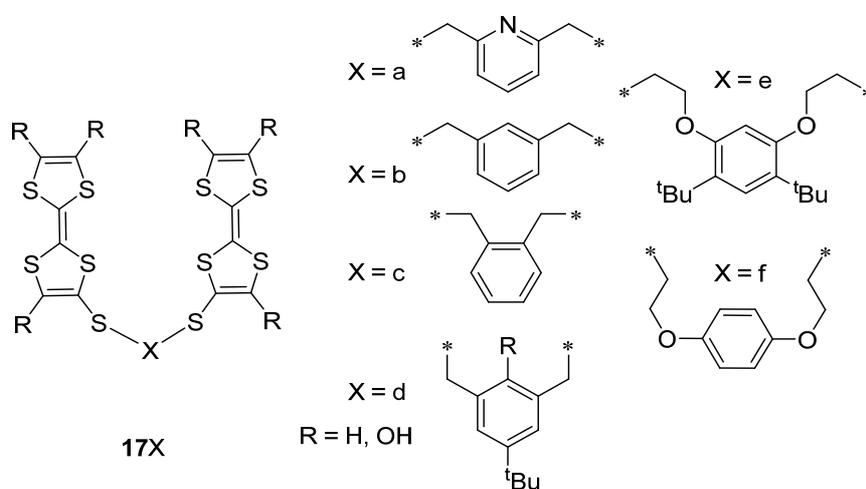


Schéma 6.

L'augmentation du nombre de lien covalent entre les deux sous unités TTF, pour former des architectures macrocycliques ou des cryptands, peut favoriser la dimérisation par diminution du nombre de degré de liberté. Par exemple, la première vague d'oxydation du dérivé **18** (Schéma 7), construit sur une charnière flexible 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, apparaît dédoublée suite à la formation du composé à valence mixte intramoléculaire $[\mathbf{18}]_{MV}^{2(+\bullet)}$.^[48-49]

Par ailleurs, la longueur et la flexibilité des charnières, ainsi que la position relative des unités TTF dans les composés à espaceur de type xylyle **19** à **22**^[47] déterminent la force et la nature (inter ou intra) des interactions entre les deux unités TTF dans leurs formes neutre et oxydée à un électron. Pour ces composés, la formation de π -dimères et pimères a pu être détectée par spectroscopie d'absorption UV/Vis. Le spectre présente des bandes d'absorption à environ 800 nm et 2300 nm attribuées respectivement aux complexes π -dimères et pimères. Il a été établi, sur la base d'expériences de spectro-électrochimie, que les espaceurs les plus

rigides (par exemple **20b**) favorisent la formation de pimères et de π -dimères intermoléculaires dont l'existence est révélée par le dédoublement ou l'élargissement de la première vague d'oxydation, à deux électrons par molécule, centrée sur les unités TTF. Des charnières flexibles (par exemple **19** ou **20a**) permettent à l'inverse aux sous-unités TTF d'adopter des arrangements face à face, avec une distance proche de 3,5 Å, favorable à la formation de π -dimères intramoléculaires, au détriment des interactions intermoléculaires ou des pimères intramoléculaires.

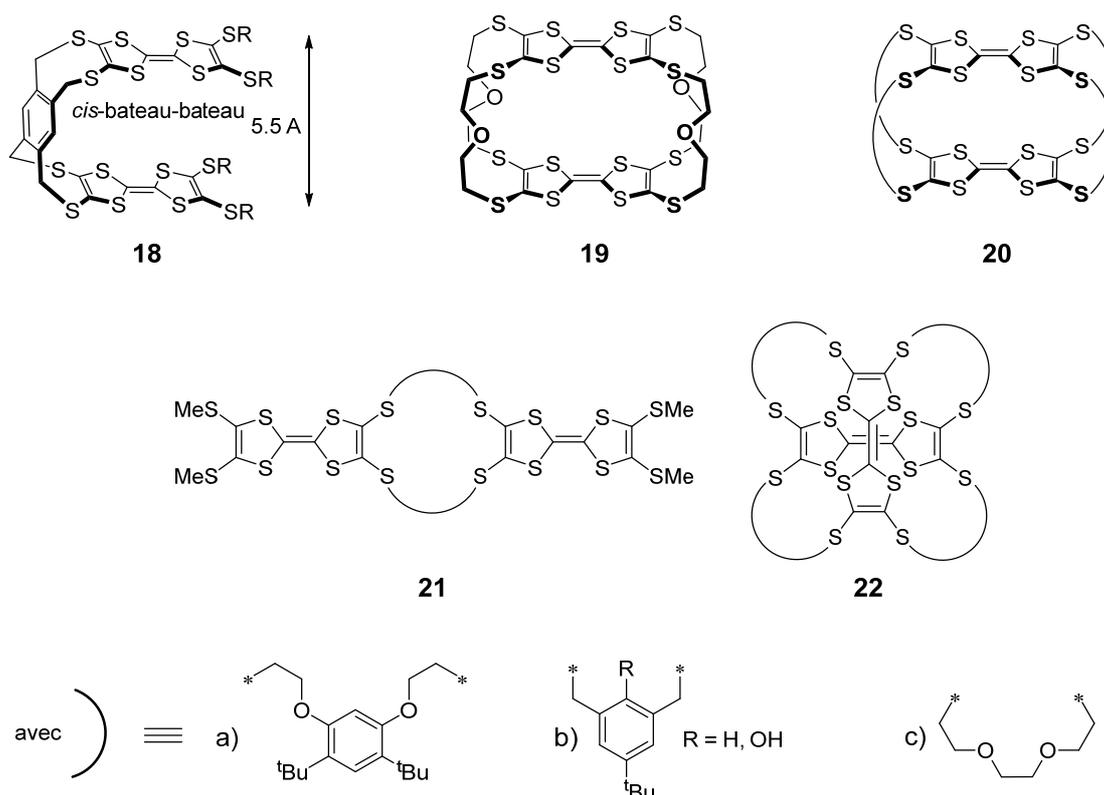


Schéma 7.

La formation du π -dimère intramoléculaire [**21c**]_{Dim}²⁺ dans le 1,2-dichloroéthène, qui résulte de l'oxydation à deux électrons de l'éther couronne bis-annelée **21c**, a été mise en évidence à l'état solide par diffraction des rayons X.^[50] La longueur et la flexibilité des espaceurs PEG permettent un repliement de la molécule mais le recouvrement entre les deux radicaux cations du TTF n'implique que les cycles 1,3-dithiole intérieurs inclus dans le macrocycle éther couronne. Notons que la distance de 3,4 Å mesurée entre les deux cycles 1,3-dithiole est en dessous de la valeur calculée du rayon vdW.

La réorganisation associée à la pimérisation de fragments TTF a également été exploitée pour développer des commutateurs redox chiroptiques, c'est-à-dire des molécules

dont les propriétés de chiralité peuvent être modulées par transfert d'électron. Ces systèmes sont basés sur des squelettes de type BINOL (1,1'-binaphtalène-2,2'-diol) **23**, dont on peut suivre les distorsions par dichroïsme circulaire.^[51-53]

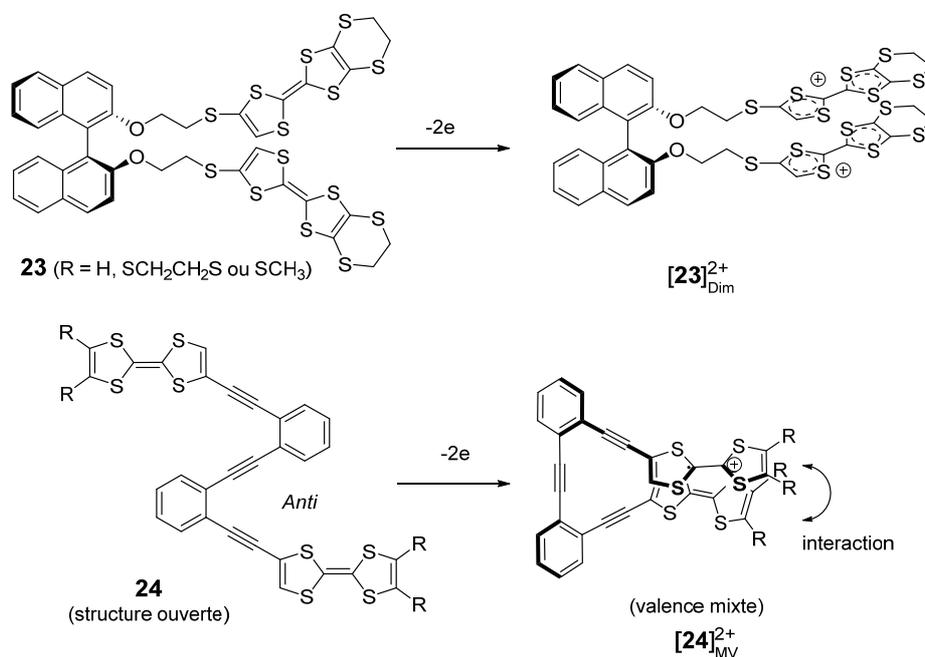


Schéma 8.

La structure du dérivé bis-TTF **24** ponté par un espaceur phénylène-éthynylène représente un compromis intéressant entre rigidité et flexibilité.^[54] Le repliement des unités TTF dans leur forme oxydée est favorisé par la rigidité de l'ossature entièrement conjuguée, tandis que la présence d'une triple liaison centrale autorise des mouvements de grande amplitude. Les structures des composés neutres et bis(dicationiques) **24** et **24**⁴⁺ peuvent être vues comme des dérivés à chaîne ouverte, tandis que les dérivés aux états d'oxydation intermédiaires adoptent une conformation hélicoïdale imposée par la formation de dimères intramoléculaires. La formation du pimère **[24]**_{MV}²⁺ ($\lambda_{\max} \sim 2000$ nm) et du π -dimère **[24]**_{Dim}²⁺ ($\lambda_{\max} \sim 880$ nm) peut donc être décrite comme un changement de conformation dynamique contrôlé par les oxydations successives à un électron des sous-unités TTF.

La balance entre les interactions inter- et intra-moléculaires dans les dérivés de type poly-TTF est évidemment aussi gouvernée par les positions relatives des sous-unités TTF sur un squelette donné, au-delà de la question de la flexibilité et de la taille de la charnière. Une pré-organisation appropriée des unités de TTF est un préalable requis pour parvenir à une stabilisation des pimères ou π -dimères intramoléculaires dans des systèmes flexibles. À titre

d'illustration, la formation du π -dimère intramoléculaire $[25]_{\text{Dim}}^{2+}$ à partir du composé **25**, *a priori* trop grand et trop souple, est rendue possible par la stabilisation d'une conformation repliée imposée par un réseau de liaisons hydrogène impliquant les fonctions amides (Schéma 9).^[55] L'augmentation de la polarité du solvant ou la diminution du nombre de liaisons hydrogène au niveau de la charnière flexible favorisent la formation du π -dimère intermoléculaire $[1 + 1]$ correspondant $[25_2]_{\text{Dim}}^{4+}$.^[55]

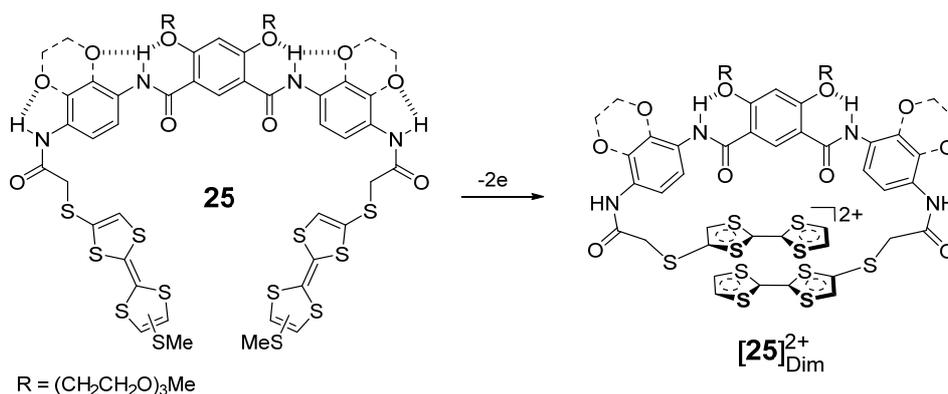


Schéma 9.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la taille et la rigidité relative du squelette calixarène permettent de favoriser la formation de dimères intra-moléculaires. Sallé *et al.* ont étudié les propriétés de dimérisation des calixarènes-TTF **26** et **27** (Schéma 10).^[56-57] L'oxydation électrochimique à un électron de **26** conduit à la formation du pimère intramoléculaire $[26]_{\text{MV}}^{+\bullet}$ qui peut à son tour être oxydé en complexe π -dimère $[26]_{\text{Dim}}^{2+}$. Ces composés présentent une signature spectroscopique caractérisée par une bande large d'absorption centrée dans la région du proche IR, respectivement à 1750 nm et 765 nm. Cette étude a trouvé un prolongement intéressant dans le contexte de la mise au point de systèmes commutables à commande multiple. En effet, la complexation d'un cation sodium dans la cavité du calixarène conduit à la dissociation du π -dimère pour former le bis-radical ouvert $26^{2(+\bullet)}.Na^+$ (Schéma 10). Des expériences similaires effectuées avec le dérivé calix[4]arène **27**, portant quatre sous-unités TTF,^[57] ont confirmé la capacité de telles architectures flexibles à être impliquées dans des processus de pimérisation intramoléculaires, illustrés électrochimiquement par un dédoublement de la première vague anodique.

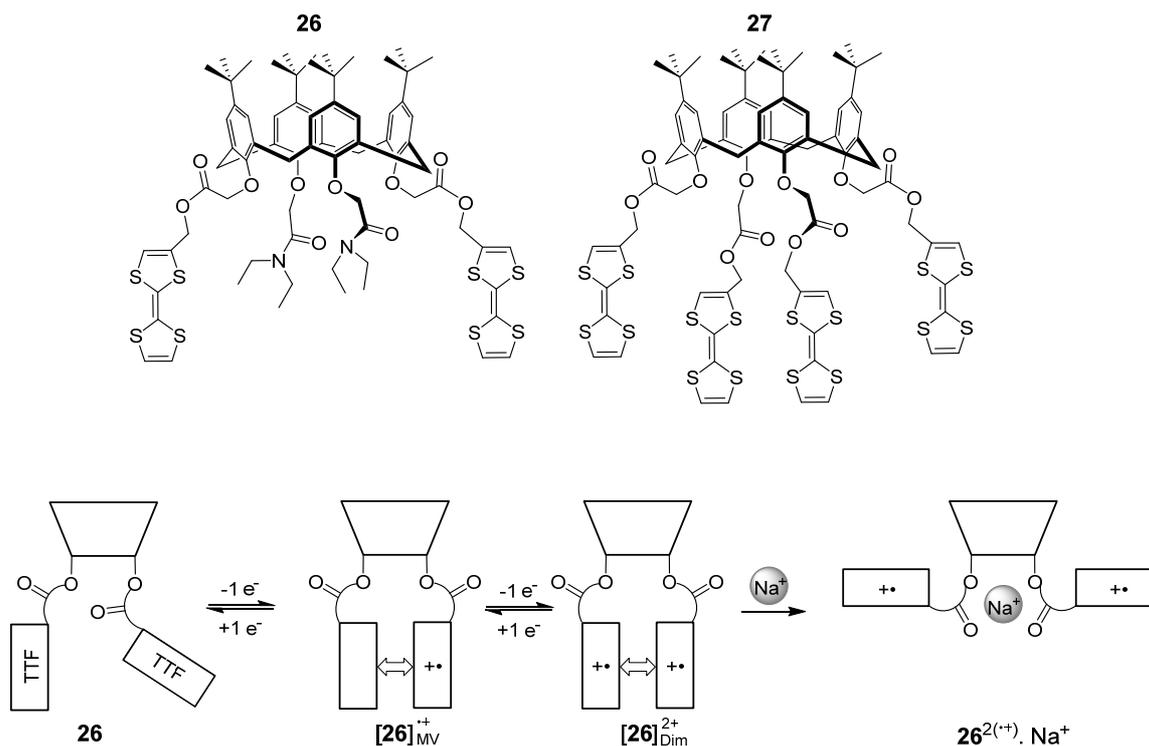


Schéma 10.

La réversibilité et la cinétique rapide des réactions de π -dimérisation et de pimérisation impliquant des radicaux TTF ont été mises à profit pour développer et contrôler des composés entrelacés. Une série de [3]caténanes comportant trois anneaux entrelacés (Schéma 11) a été développée par Stoddart et Novoa.^[58-59] Ces composés impliquent un accepteur d'électron (MS^{4+}), dérivé de la « blue box »^[60-63], et deux anneaux riches en électrons constitués d'un TTF et d'une sous-unité dioxonaphtalène ($\mathbf{28}^{4+}$), ou d'un TTF et d'une sous-unité butadiyne ($\mathbf{29}^{4+}$). Les oxydations successives des caténanes $\mathbf{28}^{4+}$ et $\mathbf{29}^{4+}$ conduisent à la formation d'un pimère de TTF puis d'un π -dimère silencieux en RPE, ce dernier étant plus stable dans le caténane $[\mathbf{29}]_{\text{Dim}}^{6+}$, contenant le butadiyne, que dans l'analogue à base de dioxonaphtalène $[\mathbf{28}]_{\text{Dim}}^{6+}$. Différents mécanismes de commutation ont ainsi pu être observés pour chaque caténane en fonction de la nature des groupements donneurs. La forme oxydée à un électron par TTF du caténane $\mathbf{28}^{4+}$, contenant deux unités dioxonaphtalène, existe sous forme d'un mélange de deux espèces différentes en équilibre: la forme π -dimérisée $[\mathbf{28}]_{\text{Dim}}^{6+}$, dans laquelle les deux radicaux TTF interagissent à l'intérieur de la cavité du cyclophane tétracationique, et la forme non-associée $\mathbf{28}^{6+(2\bullet)}$ résultant du positionnement des deux radicaux à l'extérieur du dérivé de type « blue box ». Le remplacement des unités

dioxonaphtalènes par des groupements butadiynes « moins riches en électrons » permet de stabiliser la forme dimérisée $[29]_{\text{Dim}}^{6+}$, seule espèce oxydée observée en solution.^[58-59]

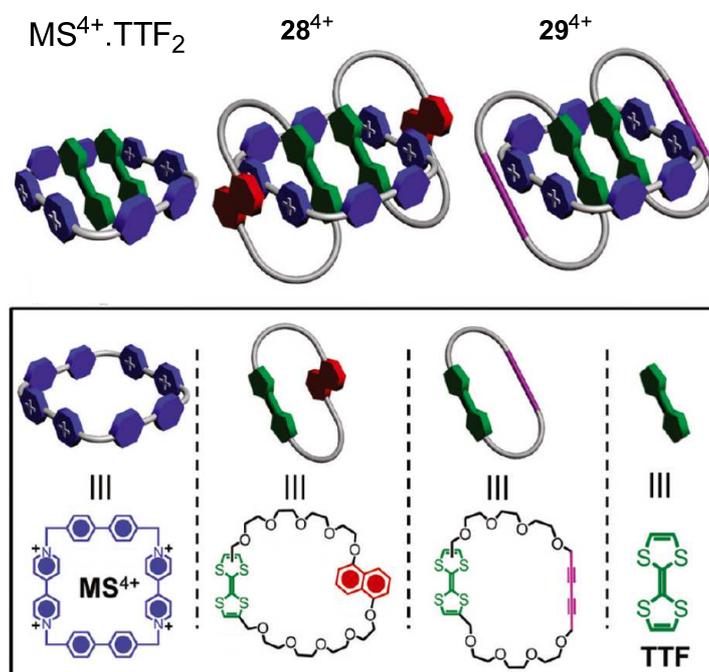


Schéma 11. Schéma issu de la référence^[58].

I.5 Radicaux pyridinyles

La réactivité des radicaux bis-pyridinyles reliés par un espaceur alkyle a fait l'objet de controverses depuis les premiers travaux de Kosower et Itoh publiés au début des années soixante-dix. À partir de données de spectroscopie d'absorption UV/Vis et de RPE, ces auteurs ont suggéré que la réduction à un ou à deux électrons d'une série de dications bis-pyridinium conduit à un mélange d'espèces radicalaires non associées et de π -dimères^[64-66] ou de pimères.^[67] Ces études ont été menées pour des longueurs de chaînes alkyles, pontant deux cations pyridinium identiques^[64, 68-69] ou différents^[65, 70], variant de deux à cinq atomes de carbone (**30**²⁺ et **31**²⁺, Schéma 12). Elles ont également concerné des radicaux bis-pyridinyles engendrés par réaction avec un métal approprié (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Er, Yb, Gd), utilisé à la fois comme agent réducteur et comme élément précurseur de complexation.^[66, 71-72]

Les propriétés de ces radicaux ont fait l'objet d'un réexamen dans les années quatre-vingt, motivé par la découverte que de simples radicaux pyridinyles incorporés dans des couches minces subissent des réactions de σ -dimérisation. Ces nouveaux travaux ont permis d'établir que la réduction à deux électrons des bis-pyridiniums à espaceur alkyle produit en réalité un mélange de σ -dimères intramoléculaires (isomères *dl* et *méso* **32** et **33**), dénommés

"cyclomères", formés par cyclisation intramoléculaire du diradical π -dimerisé (Schéma 12).^[73] Les intermédiaires π -dimères sont rapidement convertis en dérivés "cyclomères" selon une réaction réversible mais ils peuvent être stabilisés par des interactions avec des cations alcalins ou alcalino-terreux comme Li^+ ou Mg^{2+} .^[66] Des analyses polarographiques^[74-75] et spectroscopiques^[73, 76] détaillées des équilibres impliqués en solution montrent par ailleurs que les cyclomères de configuration *cis* et *trans* peuvent être interconvertis par voie thermique ou photochimique.

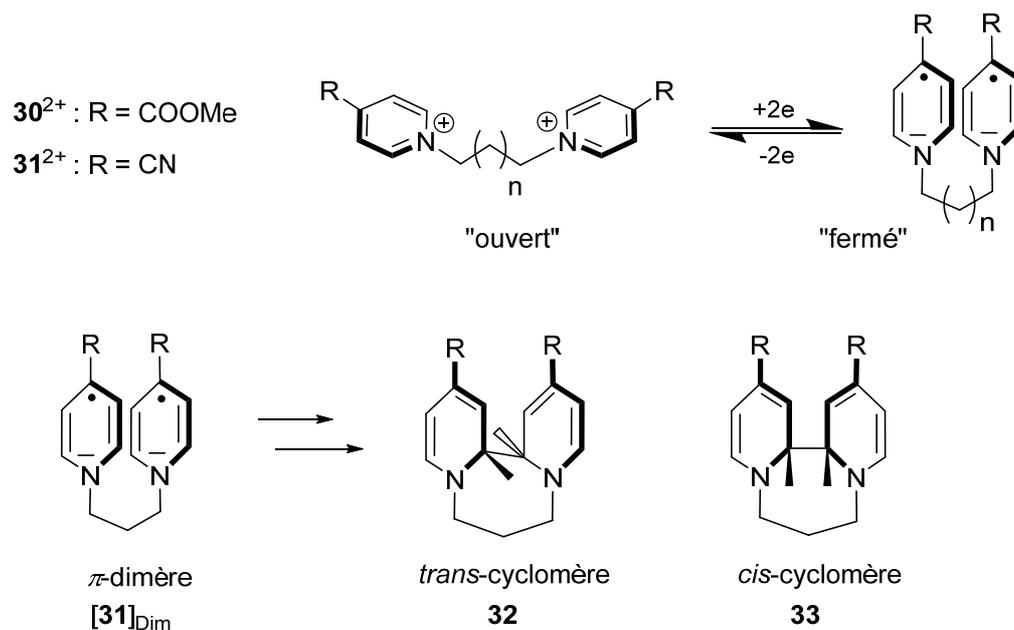


Schéma 12.

I.6 Dérivés viologènes

L'extension du système π -conjugué, des simples pyridiniums (PyR^+) aux dérivés 4,4'-bispyridinium (RPy-PyR^{2+}), s'accompagne d'une modification importante des propriétés des formes réduites de ces composés. Nous avons vu dans le paragraphes précédent que la signature électrochimique des simples pyridiniums se limite généralement à une seule vague de réduction quasi-réversible à un électron par pyridinium conduisant à des espèces radicalaires neutres PyR^\bullet peu stables. Les sels de 4,4'-bipyridiniums, également connus sous le nom de viologène, présentent une activité électrochimique très différente caractérisée par deux vagues réversibles de réduction à un électron^[77] conduisant à la formation successive du radical cation $\text{RPy-PyR}^{+\bullet}$ et de la forme quinonique neutre RPy-PyR^0 . La forme réduite à un électron, $\text{RPy-PyR}^{+\bullet}$, est stabilisée par la délocalisation de l'électron célibataire sur les deux hétérocycles. L'écart en potentiel de l'ordre de 0,4 V entre les deux vagues de réduction

assure un vaste domaine de stabilité au π -radical cation **RPy-PyR^{•+}** vis-à-vis de la dismutation.

L'intérêt pour les dérivés du viologène n'a fait que croître depuis la découverte de Kosower^[78] suggérant que les radicaux cations des sels de bipyridinium peuvent s'auto-assembler en solution pour former un complexe sandwich violet. De nombreux travaux ont confirmé cette hypothèse initiale formulée au début des années soixante et les conditions expérimentales autorisant ce phénomène d'auto-assemblage ont pu être précisées : les π -dimères intermoléculaires de radicaux cations de dérivés bipyridiniums ne peuvent être observés que dans des solvants fortement polaires, ou à basse température, dans des solutions très concentrées ou en confinant ces espèces dans des complexes d'inclusion. Ces limitations expérimentales ont cependant été surmontées en reliant deux bipyridiniums par une charnière flexible adaptée, sélectionnée pour sa capacité à permettre le recouvrement orbitaire intramoléculaire entre les deux sous-unités π -radicalaires. Les premières études portant sur des systèmes incorporant des espaceurs alkyles flexibles ont montré que la chaîne propyle est la mieux adaptée pour promouvoir le repliement associé à la dimérisation intramoléculaire. Ce résultat est conforme à la règle « $n = 3$ » définie dans les années soixante par Hirayama^[79], qui résulte de l'observation que seuls des fluorophores reliés par un espaceur à trois atomes de carbone forment des excimères intramoléculaires. Il faut également souligner qu'il existe une littérature abondante concernant les π -dimères de viologènes alors qu'un seul exemple de pimère de viologène a été décrit à ce jour. Il met en jeu une structure particulièrement contrainte de type caténane.^[80]

Différentes approches expérimentales ont été décrites pour étudier la π -dimérisation intramoléculaire de radicaux cations de viologènes. Par exemple, la photoréduction des deux fragments viologènes du 1',1''-triméthylène-bis(1-méthyl-4,4'-bipyridinium) **34⁴⁺** (avec R = Me et $n = 1$, Schéma 13) en présence de 2-propanol utilisé comme donneur d'électrons conduit à la formation du π -dimère [**34**]_{Dim}²⁺.^[81-82] Les dérivés bis-viologènes incorporant une chaîne alkyle (**34⁴⁺** avec $n = 0-4$, Schéma 13) ont fait l'objet de nombreuses études électrochimiques sur électrode à goutte de mercure^[83-84], d'oxyde d'étain^[85], de carbone vitreux^[86-87] ou de platine.^[88-90] Tous ces travaux montrent que la dimérisation intramoléculaire couplée au premier transfert d'électron (deux électrons par molécule, un par fragment viologène) provoque un déplacement du potentiel de la première vague de réduction vers des valeurs moins négatives, ce qui revient à dire que les centres viologènes sont plus faciles à réduire dans les dérivés π -dimérisables que dans leurs analogues monomères. Cette différence fondamentale s'explique par l'existence de deux phénomènes couplés aux

transferts d'électrons : la réaction de dimérisation permettant d'engendrer l'espèce $[34]_{\text{Dim}}^{2+}$ à partir de $34^{2(+)}$ (K_{Dim} sur le Schéma 13), et l'équilibre de dismutation qui permet de générer l'espèce doublement réduite à partir de l'espèce réduite à un électron ($34^{(3+)} \leftrightarrow 34^{(4+)} + 34^{2(+)}$), et qui est déplacé vers la droite suite à la consommation de l'espèce réduite à deux électrons $34^{2(+)}$ dans la réaction de dimérisation. L'implication de ces réactions chimiques couplées, la dismutation et la dimérisation, peut être illustrée par leur influence sur quelques paramètres expérimentaux obtenus simplement par voltamétrie cyclique, par exemple la différence de potentiel pic à pic (ΔE_p) mesurée sur la première vague de réduction à deux électrons centrée sur les viologènes (un électron par viologène). Une dimérisation efficace se traduit par un second transfert d'électron (E_2°) plus facile à réaliser que le premier (E_1°), par une constante de dismutation $K_{\text{Disp}} > 1$ (uniquement si $E_2^\circ > E_1^\circ$) et par des valeurs de ΔE_p inférieures aux 58 mV attendus pour un processus Nernstien à un électron ou pour un échange de n électrons subi par une molécule portant n groupes rédox chimiquement équivalents sans interactions.^[91] Par exemple, des valeurs de ΔE_p voisines de 35 mV sont généralement mesurées pour les composés dérivés de 34^{4+} incorporant un espaceur propyle.^[83-84, 86-89, 92-94]

De plus, la stabilisation du radical cation du viologène par π -dimérisation se traduit par une extension de son domaine de stabilité électrochimique d'environ 0,1 – 0,2 V comparé à celui d'une espèce non dimérisable.

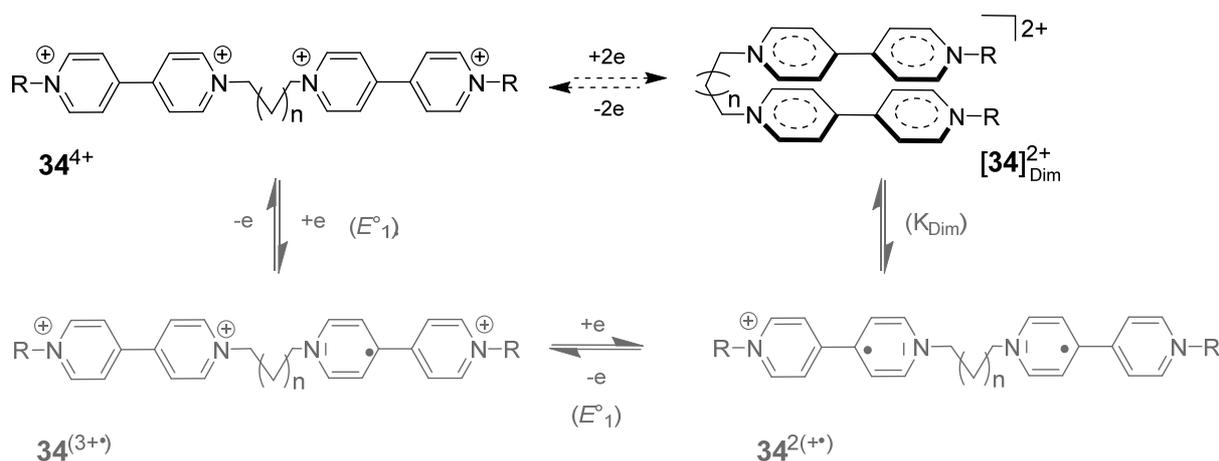


Schéma 13.

Les spectroscopies d'absorption UV/Vis/proche IR et de RPE sont également très utiles pour mettre en évidence et caractériser ce processus de dimérisation. La signature spectroscopique des dimères n'est pas dépendante de la concentration, comme attendu pour un processus intramoléculaire, mais elle peut dépendre dans une certaine mesure du solvant

ou du contre-ion. Le spectre d'absorption UV/Vis/proche IR typique des π -dimères produits à partir de $\mathbf{34}^{4+}$ ($n = 1$) présente trois bandes principales d'absorption vers 360-365 nm, 530-535 nm et 840-860 nm, la bande large d'absorption située dans le proche IR étant caractéristique de la formation de π -dimères.

Le caractère silencieux des espèces π -dimères de type $[\mathbf{34}]_{\text{Dim}}^{2+}$ en spectroscopie de RPE s'explique par leur état électronique singulet. La spectroscopie de RPE est ainsi un outil de choix pour juger du déplacement de l'équilibre de dimérisation. L'absence de signal souligne une conversion quantitative de la forme diradical en conformation « ouverte », imposée par des répulsions électrostatiques entre les sous-unités viologènes dicationiques, en π -dimère singulet de conformation « repliée ».

Les résultats obtenus par électrochimie et spectroscopies d'absorption UV/Vis/Proche IR et de RPE pour la série de composés $\mathbf{34}^{4+}$ ($n = 0 - 4$) ont permis de mettre en lumière l'effet de la longueur de la chaîne centrale sur l'efficacité du processus de dimérisation. Par exemple, il a été observé par électrochimie que la constante de dimérisation (K_{Dim}) diminue à mesure que le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne augmente de $n = 1$ à $n = 4$, et qu'aucune dimérisation intramoléculaire n'est observée lorsque $n = 0$.^[90, 95] La longueur de la chaîne est également un paramètre clé de la réaction associée de dismutation. Des constantes de dismutation dans l'eau d'environ 260, 40 et 1 ont ainsi été déterminées pour les dérivés bisviologènes $\mathbf{34}^{4+}$ présentant respectivement un espaceur propyle, butyle et méthyle.^[89] Le pourcentage de diradicaux π -dimérisés $[\mathbf{34}]_{\text{Dim}}^{2+}$ en solution dans le DMF, calculé par rapport à la quantité initiale de $\mathbf{34}^{4+}$, varie de 90% à 33% et 2% respectivement pour $n = 1, 2$ et 4 ,^[96] confirmant que l'espaceur propyle ($n = 1$) est particulièrement adapté pour la formation de π -dimères intramoléculaires et que l'efficacité des processus de dimérisation décroît avec la longueur de la chaîne.^[83, 89] L'efficacité de ce processus de dimérisation est aussi contrôlée par l'encombrement des substituants introduits sur les cycles pyridiniums.^[92]

Notons que le rapport de concentration entre les deux espèces impliquées dans l'équilibre de dimérisation, $[\mathbf{34}]_{\text{Dim}}^{2+}$ et $\mathbf{34}^{2(+)}$, est égale à la constante de dimérisation qui est dépendante de la température. Geraskina *et al.* ont montré par spectroscopie de RPE qu'il est possible de moduler dans une certaine mesure le paramagnétisme d'une solution du composé réduit $[\mathbf{34}]_{\text{Dim}}^{2+}$ ($n = 1, R = \text{Me}$), mais que le diradical paramagnétique non associé est toujours présent à température ambiante.^[97] Une autre stratégie reposant sur l'utilisation du cucurbit[7]urille (CB[7]) comme molécule hôte a été mise en place par ces mêmes auteurs pour exercer un contrôle chimique sur le paramagnétisme des solutions de $[\mathbf{34}]_{\text{Dim}}^{2+}$ (Schéma

14).^[98-99] L'inclusion des radicaux cations du viologène dans la cavité de la molécule hôte provoque la dissociation du π -dimère par formation d'un complexe d'inclusion de stoechiométrie 1:2 ($34^{2(+)}$: CB[7]), la cavité ne pouvant accueillir qu'une seule unité viologène. On passe ainsi du dimère diamagnétique au complexe formé entre le CB[7] et le diradical non associé paramagnétique. Selon une approche équivalente, des zéolites^[100-101] et des cyclodextrines^[102] ont également été utilisées comme composés hôtes pour empêcher ou favoriser la dimérisation des dérivés de type bis-viologènes reliés par un espaceur alkyle (34^{4+}).

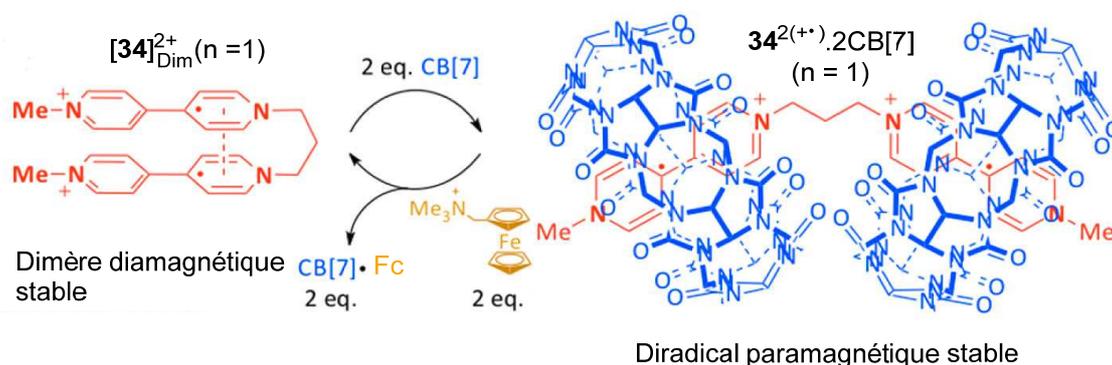


Schéma 14. Schéma issu de la référence ^[98].

La capacité des architectures bis-viologènes à osciller entre une conformation «ouverte» et «fermée» sous l'effet d'un transfert de deux électrons (un électron par viologène) a été exploitée dans notre laboratoire pour développer un prototype de pince moléculaire à commande électrochimique et dont les mâchoires sont constituées de macrocycles métalloporphyriniques (Schéma 15).^[93] En combinant les résultats des études d'électrochimie, de spectro-électrochimie, de spectroscopie de RPE et de chimie computationnelle, il a été montré que la conformation étendue du dérivé $35Zn_2^{4+}$ (forme "ouverte" sur le Schéma 15) peut être quantitativement et réversiblement convertie en une conformation repliée (forme "fermée" sur le Schéma 15) stabilisée par la formation du π -dimère intramoléculaire. Ce mouvement moléculaire d'ouverture/fermeture, déclenché par un transfert d'électrons centré sur les sous-unités bipyridinium π -dimérisables a trouvé une application intéressante en chimie hôte-invité en permettant la complexation d'un ligand hétérocyclique bidentate exogène entre les deux mâchoires métalloporphyrines dans l'état fermé du système. Cette action de pince moléculaire est illustrée en particulier par la modulation du couplage excitonique entre les porphyrines.

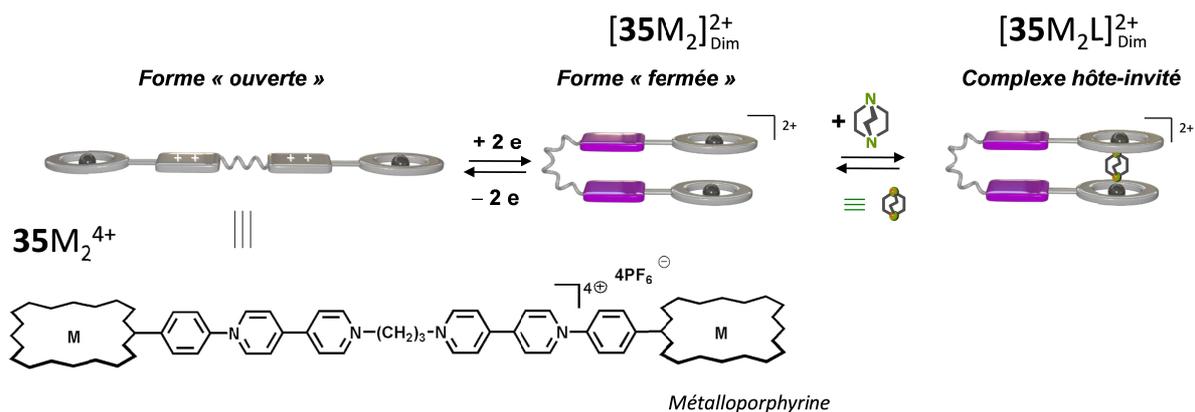


Schéma 15.

Dans cet exemple, la fonctionnalité est apportée par la mâchoire, les fragments viologènes ne servant que de « moteur » du mouvement. Cette approche a également été exploitée pour élaborer le premier exemple de carrousel moléculaire déclenché par un transfert d'électrons (36^{4+} , Schéma 16). Le pivot est à base de ferrocène et le mouvement de rotation autour de l'axe principal de la molécule est provoqué par réduction des fragments bipyridiniums introduits sur les deux ligands cyclopentadiényles (Cp). L'aptitude de ce type de composé à former un π -dimère intramoléculaire $[36]_{Dim}^{2+}$ dépend en grande partie de la nature de l'espaceur reliant les ligands Cp à l'unité viologène. Seuls des groupes rigides, peu encombrants, de type éthyne ou phényle permettent au mouvement de se déployer.^[31]

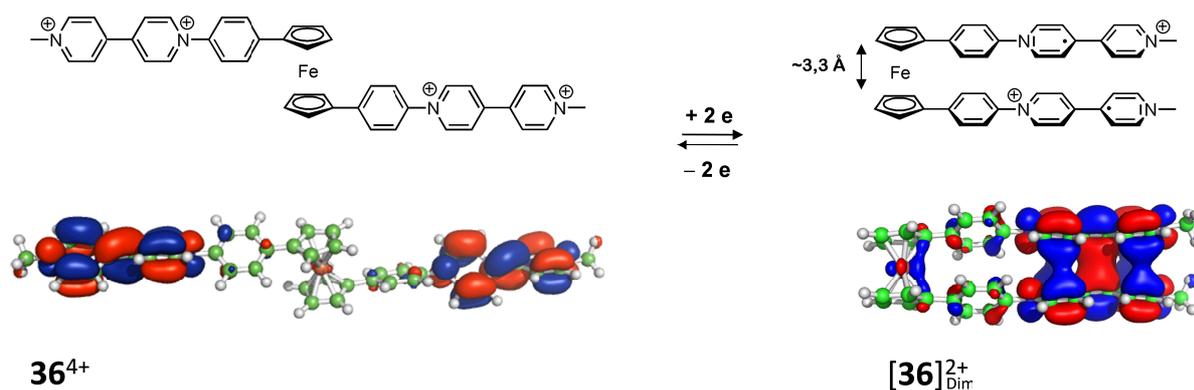


Schéma 16.

La chiralité de dimères non covalents à base de viologènes n'a que rarement été abordée. Les seuls exemples d'interrupteurs moléculaires chiroptiques décrits à ce jour reposent sur une unité 1,1'-binaphtyle comme centre chiral. La π -dimérisation de deux radicaux viologènes reliés par une chaîne alkyle à une unité 1,1'-binaphtyle (37^{4+} , Schéma 17)

s'accompagne d'une modulation importante de l'hélicité du centre BIN illustrée par une augmentation des valeurs de l'angle dièdre. La formation de composé d'inclusion dans des cucurbit[n]uriles conduit également à une augmentation ou une diminution de ces valeurs d'angle dièdre selon la taille de la cavité (n = 7 et 8) autorisant des stœchiométries 1:1 ou 1:2 avec les espèces dicationiques ou π -dimères.^[103-106]

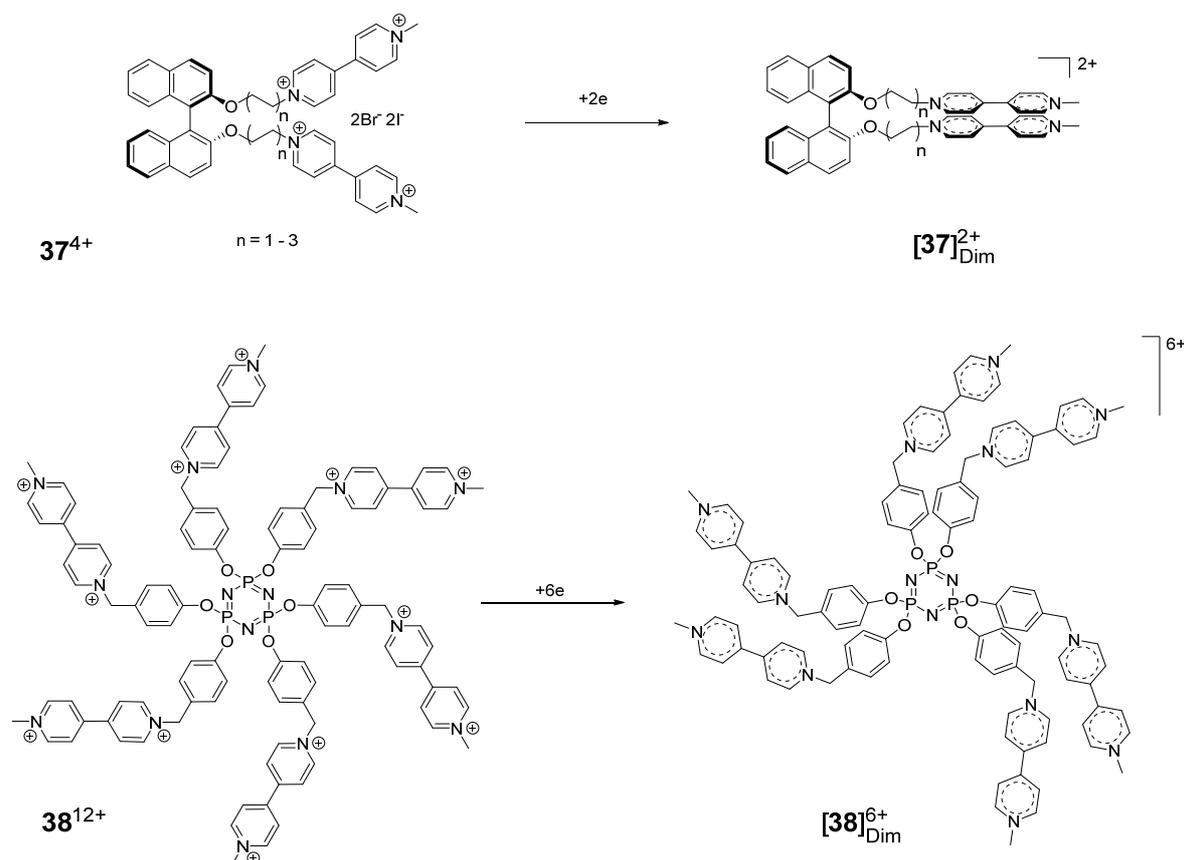


Schéma 17.

Les structures comportant un grand nombre de systèmes π liés à une seule charnière soulèvent systématiquement la question de la balance entre associations intramoléculaires et intermoléculaires. L'évaluation précise du poids respectif de chacune de ces associations est d'autant plus difficile à réaliser lorsque des polymères ou des dendrimères flexibles sont impliqués mais il existe quelques exemples de structures bien définies organisées sur une charnière rigide pour lesquels ce problème a été résolu. Par exemple, le cyclophosphazène hexavalent **38**⁴⁺ (Schéma 17) ou encore des C₆₀ hexasubstitués ont été utilisés comme charnières pour réaliser un agencement spatial 3D de 6 ou 12 unités viologènes périphériques.^[107-108] La réduction des sous-unités viologènes de ces édifices moléculaires a

conduit à la formation de π -dimères dont la nature intramoléculaire a été établie sans ambiguïté.

I.7 Conclusion

Les processus de pimérisation et de π -dimérisation se sont révélés particulièrement efficaces pour contrôler des mouvements moléculaires de grande amplitude ou pour organiser des systèmes moléculaires en solution ou à l'état solide. Les propriétés physico-chimiques singulières des pimères et des π -dimères ont été exploitées dans de nombreux domaines, par exemple dans les nanosciences avec le développement de dispositifs de détection, de matériaux moléculaires commutables «intelligents» ou de matériaux moléculaires conducteurs, et même en tant que gabarit en chimie organique. Ces dimères non covalents présentent des distances inter-atomiques sub-van der Waals, et ils peuvent être facilement formés ou dissociés en solution par une simple oxydation ou réduction réalisée par voie homogène (chimique) ou hétérogène (électrochimique). La cinétique de formation et de dissociation de ces dimères non covalents impliquant des radicaux π est généralement élevée. Ces espèces sont en outre aisément caractérisables par leurs signatures électrochimiques et spectroscopiques identifiables. Ainsi, l'existence d'une réaction de dimérisation consécutive à un transfert d'électron facilite d'un point de vue électrochimique l'oxydation ou la réduction du système π -conjugué. De plus, la formation de π -dimères en solution est détectée par spectroscopie UV/Vis par l'apparition d'une nouvelle bande large d'absorption dans la région du proche IR, généralement entre 700 et 1000 nm, et par le déplacement hypsochrome des bandes principales attendues pour le radical isolé correspondant. La bande d'absorption caractéristique de la formation de pimères est observée à des énergies beaucoup plus faibles, entre 1200 et 2500 nm. Le recouvrement entre les deux SO des radicaux qui interagissent dans le π -dimère le rend diamagnétique, donc silencieux en RPE mais caractérisable par spectroscopie RMN. Enfin, d'un point de vue structural, dans ces complexes face-à-face pimères et π -dimères, les distances mesurées à l'état solide entre les deux systèmes π sont toujours dans la gamme de 3-3,5 Å. Le développement en solution des interactions intermoléculaires requièrent toutefois des conditions expérimentales particulières (basse température, concentrations élevées ...) ce qui a sans doute limité l'applicabilité de ces systèmes. Nous avons montré dans ce chapitre que ces limitations expérimentales peuvent être facilement surmontées par ingénierie moléculaire, en introduisant des charnières appropriées entre les deux partenaires impliqués dans la dimérisation. Le paramètre clé déterminant

l'amplitude des mouvements moléculaires associés est un compromis entre longueur, encombrement, rigidité et flexibilité de la charnière. Cette pimérisation et cette π -dimérisation électro-activable se déroulent alors de façon intramoléculaire dans des conditions expérimentales usuelles, ce qui ouvre la voie à la conception d'architectures multifonctionnelles commutables.

Bibliographie relative au chapitre I

- [1] Y. H. Ko, E. Kim, I. Hwang, K. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 1305-1315.
- [2] J. W. Lee, S. Samal, N. Salvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*.
- [3] J.-M. Lu, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161-12171.
- [4] A. Otto, R. Keller, A. Rahman, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 145-147.
- [5] D.-W. Zhang, J. Tian, L. Chen, L. Zhang, Z.-T. Li, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 56-58.
- [6] C. Tepper, G. Haberhauer, *Antioxid. Redox Signal.* **2013**, *19*.
- [7] J. M. Spruell, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2281-2294.
- [8] K. E. Preuss, *Polyhedron* **2014**, *79*, 1-15.
- [9] T. Nishinaga, K. Komatsu, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 561-569.
- [10] L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423.
- [11] J. S. Miller, J. J. Novoa, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 189-196.
- [12] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321-1338.
- [13] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 326 - 392.
- [14] J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5138-5178.
- [15] M. Iyoda, T. Nishinaga, M. Takase, *Top. Heterocycl. Chem.* **2009**, *18*, 119-154.
- [16] P. Blanchard, A. Cravino, E. Levillain, in *Handbook of Thiophene-Based Material: Applications in Organic Electronics and Photonics, Vol. 2* (Eds.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.
- [17] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bauerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141-1276.
- [18] K. Meerholz, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1839-1854.
- [19] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *121*, 355-361.
- [20] T. Sakai, T. Satou, T. Kaikawa, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8082-8089.
- [21] T. Kaikawa, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4197-4199.
- [22] J. Casado, K. Takimiya, T. Otsubo, F. J. Ramírez, J. J. Quirante, R. P. Ortiz, S. R. Gonzalez, M. M. Oliva, J. T. Lopez Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14028-14029.
- [23] T. Satou, T. Sakai, T. Kaikawa, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 997-1000.
- [24] M. Narutaki, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Harima, H. Zhang, Y. Araki, O. Ito, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1761-1768.
- [25] M. Pagel, G. Götz, T. Fischer, P. Bäuerle, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3419-3428.
- [26] D. A. Scherlis, N. Marzari, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3207-3212.
- [27] J. Casanovas, D. Zanuy, C. Aleman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1103-1105.
- [28] D. Zanuy, J. Casanovas, C. Aleman, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9876-9881.
- [29] C. Song, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3575-3578.
- [30] Sheshanath V. Bhosale, Chintan H. Janiab, Steven J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.
- [31] A. Iordache, M. Oltean, A. Milet, F. Thomas, B. Baptiste, E. Saint-Aman, C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2653-2671.
- [32] A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 9167-9171.
- [33] D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245-2269.
- [34] M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5085-5113.

- [35] J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1372-1409.
- [36] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398-1438.
- [37] M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5684-5688.
- [38] A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 285-288.
- [39] K.-i. Nakamura, T. Takashima, T. Shirahata, S. Hino, M. Hasegawa, Y. Mazaki, Y. Misaki, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3122-3125.
- [40] K.-i. Nakamura, T. Hashimoto, T. Shirahata, S. Hino, M. Hasegawa, Y. Mazaki, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 883-885.
- [41] L.-H. Cao, Y. Zhang, J. Dai, H.-H. Lin, W. Lu, W.-J. Guo, *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 153-157.
- [42] C. Jia, D. Zhang, X. Guo, S. Wan, W. Xu, D. Zhu, *Synthesis* **2002**, *15*, 2177-2182.
- [43] C. Carcel, J.-M. Fabre, *Synth. Met.* **2002**, *130*, 99-109.
- [44] I. V. Sudmale, G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neilands, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1355-1358
- [45] H. Kimura, K. Konishi, S.-y. Muraoka, T. Shirahata, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 843-845.
- [46] K.-i. Nakamura, Y. Okada, T. Shirahata, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 708-710.
- [47] H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9486-9494.
- [48] M. Skibinski, R. Gomez, E. Lork, V. A. Azov, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10348-10354.
- [49] V. A. Azov, R. Gomez, J. Stelten, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *64*, 1909-1917.
- [50] T. Akutagawa, Y. Abe, Y.-i. Nezu, T. Nakamura, M. Kataoka, A. Yamanaka, K. Inoue, T. Inabe, C. A. Christensen, J. Becher, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2330-2331.
- [51] Y. Zhou, D. Zhang, L. Zhu, Z. Shuai, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2123-2130.
- [52] G. Yang, Y. Sib, Z. Su, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8418-8425.
- [53] G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, M. Salle', F. Le Derf, M.-J. Blesa, M. Allain, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9096-9103.
- [54] M. Hasegawa, Y. Kobayashi, H. Kenji, H. Enozawa, M. Iyoda, *Heterocycles* **2009**, *77*, 837-842.
- [55] W.-K. Wang, Y.-Y. Chen, H. Wang, D.-W. Zhang, Y. Liu, Z.-T. Li, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1039-1044.
- [56] J. Lyskawa, M. Sallé, J.-Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Commun.* **2006**, 2233-2235.
- [57] J. Lyskawa, D. Canevet, M. Allain, M. Sallé, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5868-5872.
- [58] A. Coskun, J. M. Spruell, G. Barin, A. C. Fahrenbach, R. S. Forgan, M. T. Colvin, R. Carmieli, D. Benítez, E. Tkatchouk, D. C. Friedman, A. A. Sarjeant, M. R. Wasielewski, W. A. Goddard III, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4538-4547.
- [59] M. Capdevila-Cortada, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5335-5344.
- [60] R. J. Fonseca, J. T. Colina, D. K. Smith, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 341-348.
- [61] R. R. Lilienthal, D. K. Smith, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3733-3739.
- [62] A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19-30.
- [63] A. C. Fahrenbach, S. C. Warren, J. T. Incorvati, A.-J. Avestro, J. C. Barnes, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 331-348.
- [64] M. Itoh, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1843-1849.
- [65] M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1034-1035.
- [66] E. M. Kosower, A. Teuerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1182-1185.
- [67] M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4750-4754.

- [68] E. M. Kosower, Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 461-462.
- [69] M. Mohammad, A. Y. Khan, M. Iqbal, R. Iqbal, M. Razzaq, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7658-7660.
- [70] M. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 821-825.
- [71] E. M. Kosower, J. Hajdu, J. B. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1186-1193.
- [72] E. M. Kosower, J. Hadju, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2534-2535.
- [73] J. Hermolin, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4813-4816.
- [74] J. Hermolin, D. Talmor, E. Kirowa-Eisner, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 148-153.
- [75] J. Hermolin, S. Kashti-Kaplan, E. Kirowa-Eisner, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *123*, 307-322.
- [76] T. Maramatsu, Y. Ikegami, K. Hanaya, *Heterocycles* **1990**, *630*, 1307-1317.
- [77] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49-82.
- [78] E. M. Kosower, J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5524-5527.
- [79] F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3163-3171.
- [80] J. C. Barnes, A. C. Fahrenbach, D. Cao, S. M. Dyar, M. Frasconi, M. A. Giesener, D. Benítez, E. Tkatchouk, O. Chernyashevskyy, W. H. Shin, H. Li, S. Sampath, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, K. J. Hartlieb, Z. Liu, R. Carmieli, Y. Y. Botros, J. W. Choi, A. M. Z. Slawin, J. B. Ketterson, M. R. Wasielewski, W. A. Goddard III, S. J. F., *Science* **2013**, *339*, 429-433.
- [81] M. Furue, S.-I. Nozakura, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 821-824.
- [82] M. Furue, S.-I. Nozakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 513-516.
- [83] A. Deronzier, B. Galland, E. Viera, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 97-100.
- [84] A. Deronzier, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 805-811.
- [85] J. Bruinink, C. G. A. Kregting, J. J. Ponjeé, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1854-1858.
- [86] R. Kannappan, C. Bucher, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, A. Milet, M. Oltean, E. Métay, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, C. Chaix, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1373-1386.
- [87] M. Mohammad, *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 417-419.
- [88] M. I. Attalla, N. S. McAlpine, L. A. Summers, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 74-78.
- [89] S. J. Atherton, K. Tsukahara, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3380-3385.
- [90] B. Gorodetsky, N. R. Branda, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6761-6763.
- [91] F. Ammar, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 215-221.
- [92] K. Tsukahara, J. Kaneko, T. Miyaji, K. Abe, M. Matsuoka, T. Hara, T. Tanase, S. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 139-149.
- [93] A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648-7653.
- [94] P. Neta, M.-C. Richoux, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1427-1443.
- [95] S.-I. Imabayashi, N. Kitamura, S. Tazuke, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 397-403.
- [96] S.-I. Imabayashi, N. Kitamura, S. Tazuke, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 143-160.
- [97] M. R. Geraskina, A. T. Buck, A. H. Winter, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7723-7727.
- [98] A. T. Buck, J. T. Paletta, S. A. Khindurangala, C. L. Beck, A. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10594-10567.
- [99] M. J. Juetten, A. T. Buck, A. H. Winter, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5516-5519.
- [100] K. Lee, C. Lee, J. W. Park, Y. S. Park, K. B. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1365-1367.
- [101] Y. S. Park, K. Lee, C. Lee, K. B. Yoon, *Langmuir* **2000**, *16*, 4470-4477.
- [102] A. Yasuda, H. Kondo, M. Itabashi, J. Seto, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *210*, 265-275.

- [103] C. Gao, S. Silvi, X. Ma, H. Tian, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16911-16921.
- [104] C. Gao, S. Silvi, X. Ma, H. Tian, M. Venturi, A. Credi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7577-7579.
- [105] J. Deng, N. Song, Q. Zhou, Z. Su, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5393-5396.
- [106] H. T. Takashima, M.; Hasegawa, Y.; Tsukahara, K., *J. Biomol. Inorg. Chem.* **2003**, *8*, 499-506.
- [107] K. Nchimi-Nono, P. Dalvand, K. Wadhwa, S. Nuryyeva, S. Alneyadi, T. Prakasam, A. C. Fahrenbach, J. C. Olsen, Z. Asfari, C. Platas-Iglesias, M. Elhabiri, A. Trabolsi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7334-7344.
- [108] J. Lehl, M. Frasconi, H.-P. Jacquot de Rouville, N. Renaud, S. M. Dyar, N. L. Strutt, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, J.-F. Nierengarten, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1462-1469.

**II. π -dimères de viologènes : vers de
nouveaux modes d'activation
intramoléculaire**

II.1 Le calixarène comme charnière pour la π -dimérisation

De nombreuses charnières organiques ont été conçues pour pré-organiser des radicaux organiques π -dimérisables ou pimérisables.^[1] La taille, la flexibilité et la nature de ces charnières sont des paramètres importants à prendre en compte pour le déploiement éventuel d'un processus de dimérisation efficace impliquant des mouvements moléculaires de rotation ou de translation de large amplitude. Les dérivés calix[4]arènes, dont les propriétés structurales et la réactivité chimique sont désormais bien connues, ont été utilisés avec succès dans de tels systèmes, après fonctionnalisation de la grande ou de la petite couronne par des sous-unités π -dimérisables ou pimérisables de type oligothiophène^[2], tétrathiafulvalène (TTF)^[3-4], pyrolo-TTF^[5-6], porphyrine^[7] et viologène.^[8] Certains de ces résultats ont été discutés dans le chapitre précédent. La grande flexibilité du squelette calixarène, qui peut être modulée par le choix des substituants introduits sur la grande ou sur la petite couronne (respectivement R_1 et R_2 sur le Schéma 18), permet d'envisager le déploiement de mouvements moléculaires de grande ampleur par stimulation d'un bras fonctionnel.



Schéma 18.

Les propriétés structurales de cette plateforme organique sont également adaptées au développement de molécules hôtes pour de nombreux substrats.^[9] À titre d'exemple, Düker *et al.* ont mis à profit la distance imposée par la forme du macrocycle pontant deux sous-unités pyrolo-TTF pendantes pimérisables (**39**) pour complexer une molécule neutre invitée de 7,7,8,8-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) avec des constantes d'association K_a allant jusqu'à 3000 M^{-1} dans le dichlorométhane (Schéma 19).^[10]

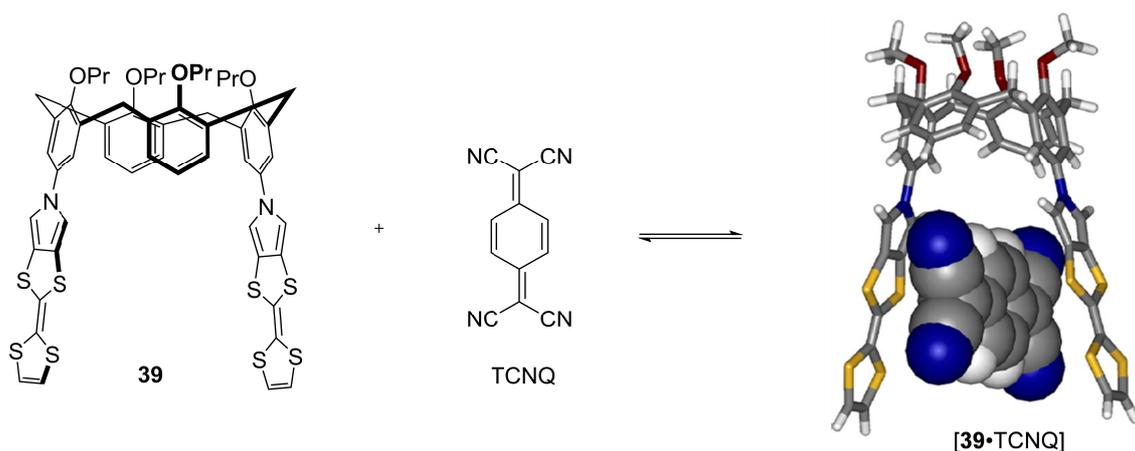


Schéma 19. Schéma issu de la référence ^[10].

Dans la suite, nous allons décrire la synthèse et les propriétés de deux séries de commutateurs moléculaires à base de 4,4'-bipyridiniums reliés à la petite couronne (**40R₂⁴⁺** dans le Schéma 20) ou à la grande couronne (**41(OR)₂⁴⁺** dans le Schéma 20) d'une charnière calixarène. Ces architectures spécifiques ont permis la formation de complexes π -dimères intramoléculaires entre les deux radicaux viologènes pendants, induits par un transfert d'électrons couplé à un transfert de protons (**40R₂⁴⁺**) ou par le contrôle d'un réseau de liaisons hydrogènes intramoléculaires (**41(OR)₂⁴⁺**).

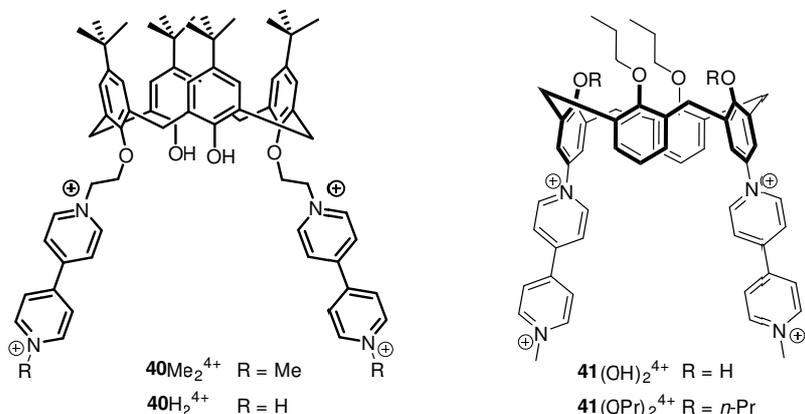


Schéma 20.

II.1.1 Systèmes activés par protonation : cas des calixarènes flexibles **40R₂⁴⁺**

Lors de précédents travaux effectués au laboratoire sur des dérivés calix[4]arènes présentant des bras bipyridiniums reliés par des chaînes alkyles flexibles (**40Me₂⁴⁺** (n = 1) et **42Me₂⁴⁺** (n = 2) sur le Schéma 21), Iordache *et al.* ont montré que la longueur de l'espaceur flexible avait un impact sur le processus de π -dimérisation, sur la stabilité et sur la signature

du complexe formé.^[8] Le dérivé 40Me_2^{4+} ($n = 1$) présente une géométrie favorable à un recouvrement optimal des orbitales SO des radicaux viologènes électrogénérés pour donner le π -dimère $[40\text{Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. Des calculs théoriques effectués au niveau BLYP-D3/DZVP sur les formes π -dimérisées $[40\text{Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ et $[42\text{Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ indiquent que le recouvrement orbitalaire implique soit toutes les unités bipyridiniums, soit un seul hétérocycle pyridinium de chaque viologène. Cette différence est traduite sur les spectres d'absorption UV/Vis des espèces réduites pour lesquels la bande d'absorption en proche IR, caractéristique des π -dimères, est décalée vers les plus hautes énergies pour $[40\text{Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 860 \text{ nm}$) par rapport à $[42\text{Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 960 \text{ nm}$).

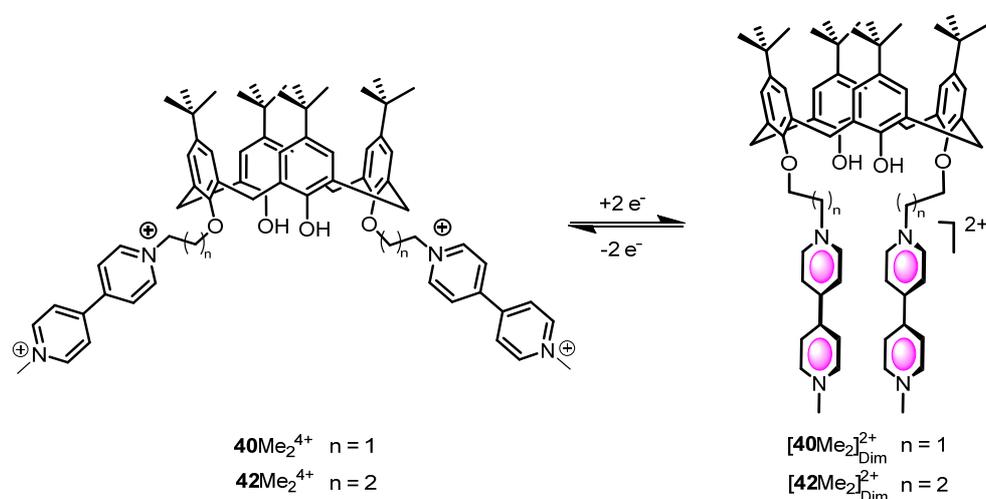


Schéma 21.

Dans le prolongement de ce travail, nous avons développé des systèmes à commandes multiples associant une charnière structurante calixarène et des sous-unités motrices dérivées du viologène, c'est-à-dire des architectures commutables dont les propriétés et les fonctions peuvent être modulées ou activées par une combinaison de différents stimuli. Un tel comportement s'apparente à celui d'interrupteurs moléculaires multi-états, trouvant des applications potentielles dans des dispositifs de traitement d'informations et pour la construction de machineries moléculaires multi-stations.^[11-13]

La première approche que nous avons développée repose sur un contrôle mixte, de nature chimique et électrochimique, du processus de dimérisation de radicaux viologènes. Pour atteindre cet objectif, nous avons conçu une architecture formée d'une charnière calixarène et de deux bras précurseurs de viologène de type pyridinium-pyridine (Schéma 22). Contrairement aux π -dimères décrits jusqu'à présent dans la littérature, qui font appel à une simple activation redox de dérivés bipyridiniums *N*-alkylés, notre stratégie implique

l'utilisation de protons comme agents de quaternarisation. La capacité de dérivés pyridine-pyridiniums *N*-protonés, liés de façon covalente à une charnière calixarène flexible, à former des σ - ou des π -dimères sous l'effet conjugué de stimuli chimique et électrochimique a été étudiée par spectroscopies et électrochimie, appuyées par des calculs théoriques. Nous montrons dans les paragraphes suivant que la *N*-protonation des pyridinium-pyridines est un processus clé déterminant la nature, covalente ou non covalente, de la dimérisation intramoléculaire consécutive au transfert d'électrons (Schéma 22).

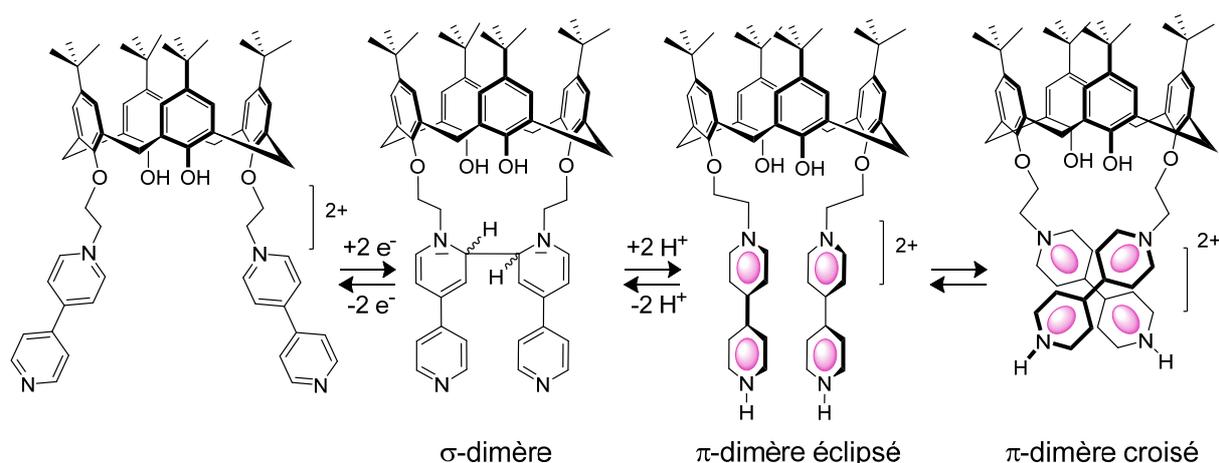


Schéma 22.

II.1.1.1 Résultats et discussion

II.1.1.1.1 Synthèse de $40R_2^{4+}$

La synthèse des dérivés calixarènes pyridinium-pyridine 40^{2+} et bipyridinium $40Me_2^{4+}$ et $40H_2^{4+}$ est résumée sur le Schéma 23. La méthode de préparation du dérivé $40Me_2^{4+}$ a été mise au point par Iordache *et al.*^[8] Une substitution régiosélective du *p-tert*-butylcalix[4]arène commercial **43** par un excès de 1,2-dibromoéthane (**44**) conduit à l'intermédiaire dibromé **45** qui est mis en réaction avec un excès de 1-méthyl-4-(4'-pyridyl)-pyridinium **46**⁺ ou de 4,4'-bipyridine **47** pour obtenir les molécules cibles 40^{2+} et $40Me_2^{4+}$ avec un rendement global respectivement de 39% et 20%.

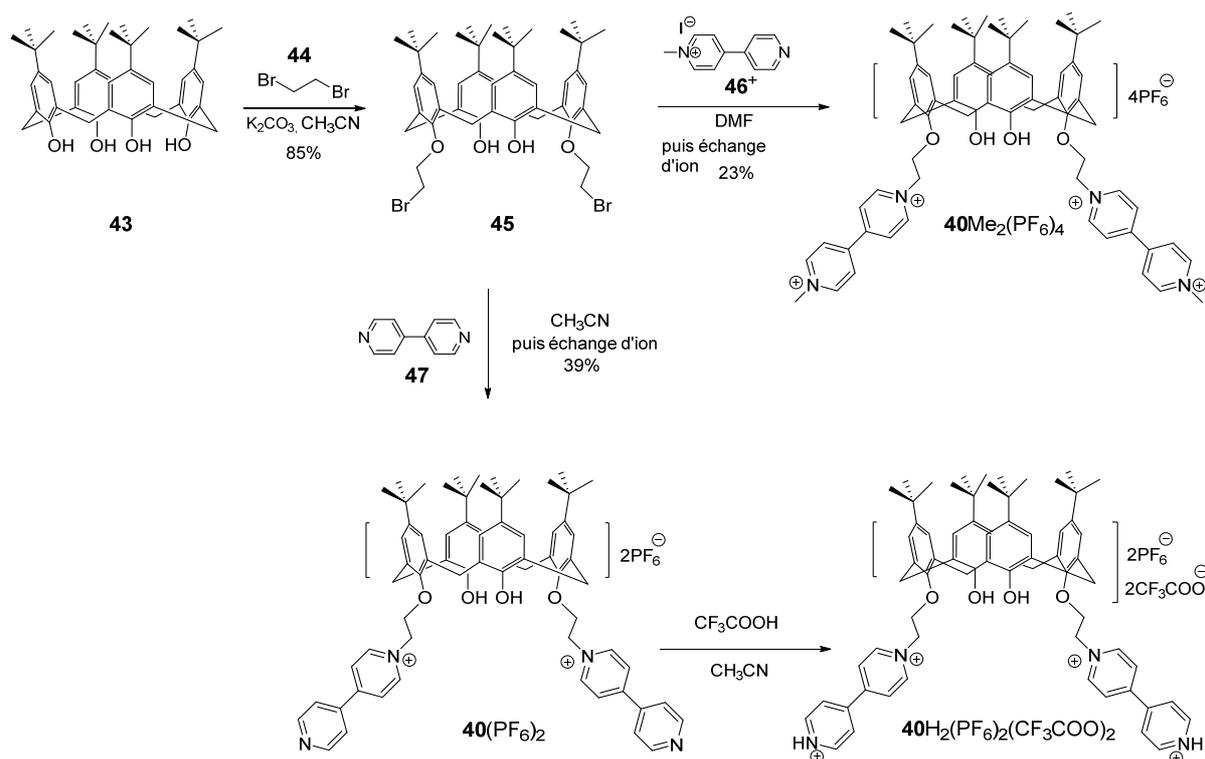


Schéma 23.

Les spectres partiels de RMN ^1H de 40Me_2^{4+} et 40^{2+} enregistrés dans l'acétonitrile deutéré, ainsi que celui de 40H_2^{4+} , obtenu par addition d'un excès d'acide trifluoroacétique (TFA) dans la solution de 40^{2+} dans CD_3CN , sont représentés sur la Figure 1. L'attribution exacte des signaux a été effectuée par analyse des données de spectroscopie de RMN 2D. Dans tous les cas, la conformation en cône du squelette calixarène est conservée au cours des différentes étapes de synthèse. Dans le cas de 40^{2+} , cette conformation est confirmée par l'observation de deux doublets, entre 3 et 4 ppm, attribués aux protons non équivalents du méthylène pontant, Ha et Hb (Figure 1). Les protons de la chaîne alkyle flexible introduite entre les groupes phénol et pyridinium apparaissent sur les spectres de RMN ^1H sous la forme de deux triplets, Hc et Hd, le plus déblindé étant attribué aux groupes méthylènes reliés directement aux atomes d'azote chargés positivement. Dans la région des résonances caractéristiques des protons aromatiques, les protons He et Hf apparaissent sous la forme de deux singulets à environ 7,2 ppm. Notons que l'ensemble des signaux décrits ci-dessus ne sont pas affectés de manière significative par la quaternarisation de l'atome d'azote terminal, que ce soit par un méthyle ou par un proton pour donner respectivement 40Me_2^{4+} et 40H_2^{4+} . La quaternarisation induit cependant un déplacement de plus de 0,5 ppm vers les bas champs du doublet attribué aux atomes d'hydrogène Hi, situés en position bêta de l'atome d'azote terminal tandis que les signaux relatifs aux autres protons aromatiques Hh, Hj et Hg, trois

doublets résonant entre 8,5 et 9,5 ppm dans les spectres de 40^{2+} , $40H_2^{4+}$ et $40Me_2^{4+}$, ne sont que peu affectés.

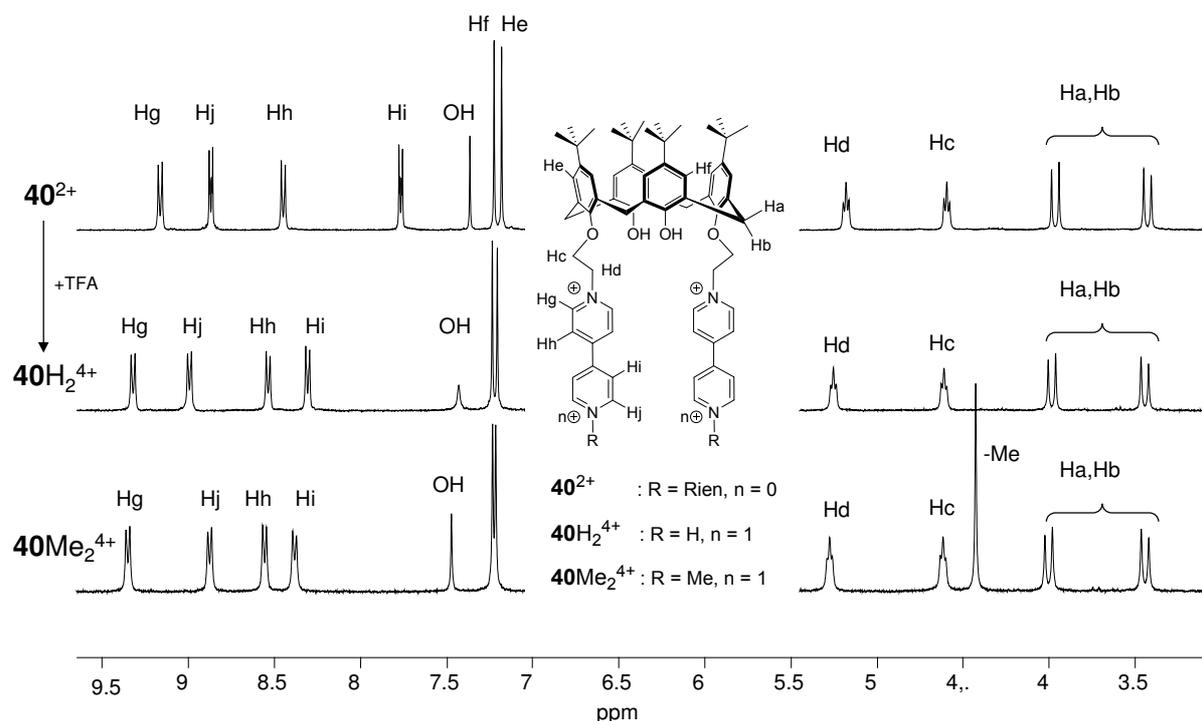


Figure 1. Spectres de RMN 1H (CD_3CN , 300 MHz) de $40(PF_6)_2$, $40H_2(PF_6)_2(CF_3COO)_2$ et $40Me_2(PF_6)_4$.

II.1.1.1.2 Suivi de la protonation par spectroscopie de RMN 1H

Les informations concernant la basicité du dérivé 40^{2+} dans CD_3CN ont été obtenues par spectroscopie de RMN 1H , par suivi du déplacement chimique du signal correspondant à Hi en fonction de la quantité de TFA ajoutée au milieu (Figure 2). L'addition de TFA s'accompagne du déblindage progressif du doublet initialement situé à $\delta = 7,75$ ppm dans le spectre de 40^{2+} , jusqu'à $\delta = 8,3$ ppm, atteint en présence d'un excès de plus de 20-25 équivalents en TFA. La forme de la courbe de titrage ainsi que la concentration en TFA nécessaire pour déplacer totalement l'équilibre en faveur de la forme protonée $40H_2^{4+}$ suggèrent que les atomes d'azote des deux pyridines terminales ne sont que faiblement basiques dans nos conditions expérimentales. Un tel comportement est relié à l'effet électroattracteur du cycle pyridinium N-alkyle, ainsi qu'à la « basicité » relative et à la constante diélectrique relativement faible de l'acétonitrile ($\epsilon_r=35,688$).^[14] Ce comportement est en accord avec des études antérieures rapportant de faibles valeurs de pK_a , voisins de 3,4-3,6, pour une série de dérivés 4,4'-bipyridiniums N-protonnés.^[15-16]

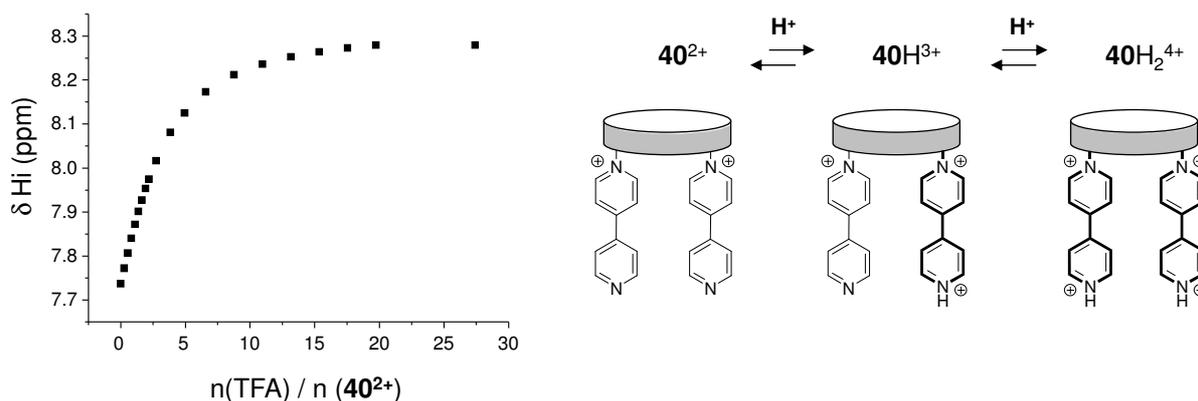


Figure 2. Titration par spectroscopie de RMN ^1H (t.a., 300 MHz) de $40(\text{PF}_6)_2$ (ca. 5 mM) dans CD_3CN par le TFA, de 0 à 30 équivalents molaires. Tracé de δHi en fonction de la quantité de TFA ajoutée.

II.1.1.1.3 Caractérisations électrochimiques

Dans les paragraphes suivants, les comportements physico-chimiques de 40^{2+} seront systématiquement comparées à ceux du composé de référence 46^+ , que nous noterons MeBP^+ (**BP** pour bipyridine).

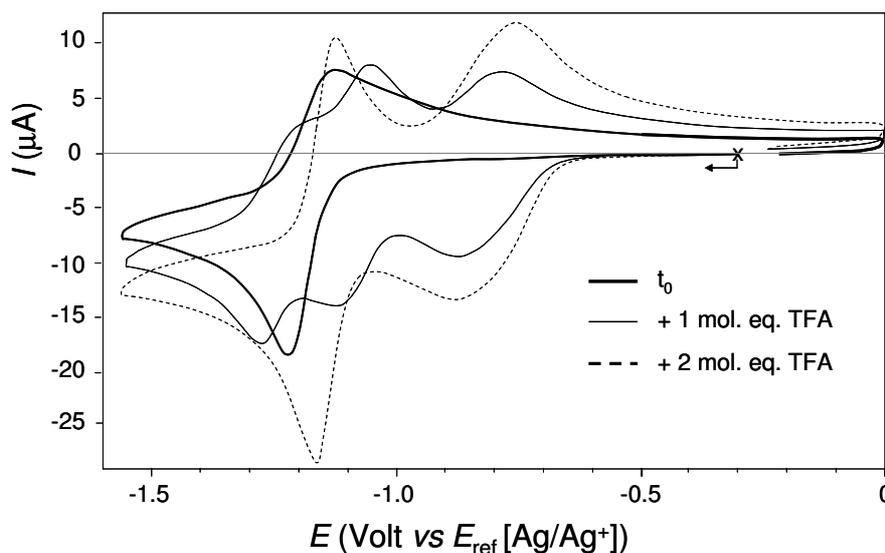


Figure 3. Courbes de voltamétrie cyclique d'une solution à 0,5 mM en $40(\text{PF}_6)_2$, dans CH_3CN + TBAP 0,1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3$ mm, E vs Ag/Ag^+ 10^{-2} M, $\nu = 0,1$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) avant (trait épais) et après addition d'un équivalent molaire (trait plein) puis de 2 équivalents molaires de TFA (pointillés).

Les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées pour 40^{2+} en milieu acétonitrile électrolytique (TBAP 0,1 M) sont caractérisées par une seule vague cathodique (Figure 3, trait gras), quasi-réversible ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} < 1$, $\Delta E_p = 100$ mV) à toutes les vitesses de balayage étudiées (0,1 – 1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$). Cette réduction, centrée sur le fragment pyridinium, est observée à une valeur

de potentiel bien plus négative ($E_{pc} = -1,21$ V pour $\mathbf{40}^{2+}$ et $-1,31$ V pour MeBP^+) que la réduction centrée sur le motif 4,4'-bipyridinium, observée respectivement à $E_{pc} = -0,684$ et $-0,776$ V sur les voltamogrammes de $\mathbf{40Me}_2^{4+}$ et MeBPMe^{2+} .

L'addition progressive de TFA à la solution de $\mathbf{40}^{2+}$ a été suivie par voltamétrie. Le voltamogramme enregistré après addition d'un équivalent molaire de TFA est caractérisé par la disparition de la vague quasi-réversible à $-1,21$ V correspondant au transfert d'électron centré sur le pyridinium au profit de trois vagues cathodiques successives observées à $E_{pc} \sim -0,85$; $-1,1$ et $-1,25$ V (trait plein, Figure 3). L'addition d'un équivalent supplémentaire de TFA conduit à un ensemble de signaux électrochimiques encore différents. Après addition de 2 équivalents molaires de TFA, il ne subsiste plus que deux vagues cathodiques réversibles observées à des valeurs de potentiels $E_{pc} \sim -0,85$ et $-1,25$ V (pointillés, Figure 3), chaque transfert impliquant le même nombre d'électrons comme le montre l'intensité comparable des vagues voltampérométriques enregistrées en régime stationnaire à l'électrode à disque tournant (courbe c, Figure 4). En augmentant davantage la concentration de TFA, l'intensité de ces signaux électrochimiques reste inchangée, tandis que les potentiels de pic associés sont progressivement décalés vers des valeurs moins négatives, le déplacement maximal n'étant atteint qu'en présence d'un large excès d'acide (Figure 5 et Figure 6). L'ensemble des données électrochimiques pour les dérivés pyridine-pyridiniums (MeBP^+ , MeBPH^{2+} , $\mathbf{40}^{2+}$, $\mathbf{40H}_2^{4+}$) et bipyridiniums (MeBPMe^{2+} et $\mathbf{40Me}_2^{4+}$) sont compilés dans le Tableau 1.

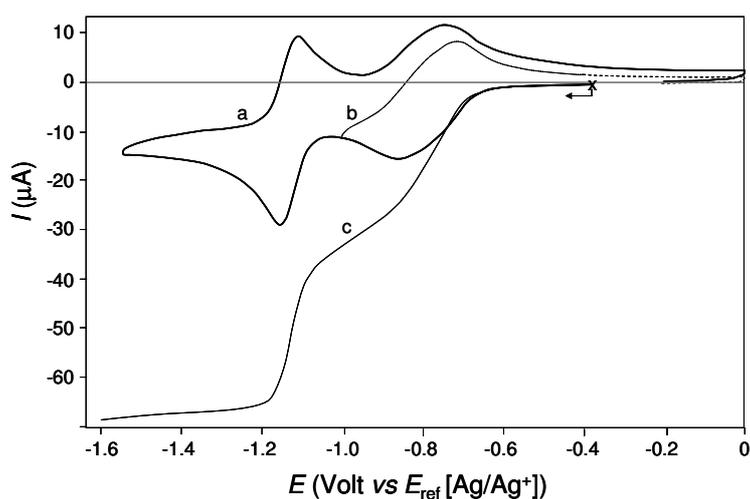


Figure 4. Voltamogrammes enregistrés a,b) sur électrode de carbone vitreux ($\nu = 0,1$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) et c) sur électrode à disque tournant de carbone ($\nu = 10$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 500 rpm) dans CH_3CN (+ TBAP 0,1 M, $\varnothing = 3$ mm, E vs. Ag/Ag^+ 10^{-2} M) après addition de 2 équivalents molaires de TFA dans une solution à 0,5 mM de $\mathbf{40}(\text{PF}_6)_2$.

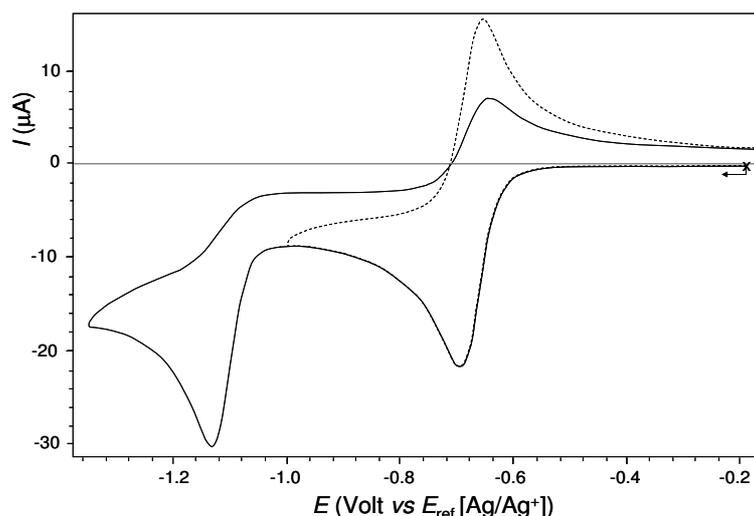


Figure 5. Courbes de voltamétrie cyclique d'une solution 0,5 mM en $\mathbf{40}(\text{PF}_6)_2$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ 0,1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3\text{ mm}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, E vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$) après addition d'un large excès de TFA.

Tableau 1. Valeurs de potentiels de pic (E_{pc} et E_{pa} , mV vs Ag/Ag^+) et $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ (mV) mesurées par voltamétrie cyclique pour $\mathbf{40}\text{Me}_2(\text{PF}_6)_4$, $\mathbf{40}(\text{PF}_6)_2$, $\mathbf{40}\text{H}_2^{4+}$, MeBP^+ , MeBPH^{2+} et $\text{MeBPMe}(\text{PF}_6)_2$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ 0.1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3 \text{ mm}$, $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

	E_{pc}^1	E_{pa}^1	ΔE_p^1	E_{pc}^2	E_{pa}^2	ΔE_p^2
MeBPMe^{2+}	-776	-718	58	-1183	-1122	61
MeBP^+	-1313	-1249	64	-	-	-
MeBPH^{2+}	-788 ^a	-719 ^a	69	-1137 ^a	-	-
$\mathbf{40}\text{Me}_2^{4+}$	-684	-646	38	-1169	-1129	40
$\mathbf{40}^{2+}$	-1209	-1112	97	-	-	-
$\mathbf{40}\text{H}_2^{4+}$	-706 ^a	-664 ^a	42	-1150 ^a	-	-

^a Mesuré après addition de 5 équivalents molaires de TFA par pyridine.

En rapprochant ces résultats de ceux déduits du titrage par spectroscopie de RMN ^1H , les modifications du comportement électrochimique en présence de TFA peuvent être attribuées à la protonation progressive de $\mathbf{40}^{2+}$ conduisant à l'accumulation, dans la solution électrolytique, des formes partiellement puis totalement protonées du dérivé calixarène, $\mathbf{40}\text{H}^{3+}$ et $\mathbf{40}\text{H}_2^{4+}$. Les trois vagues cathodiques successives observées sur le voltamogramme enregistré en présence d'un équivalent molaire de TFA (Figure 3) résultent d'un mélange contenant l'espèce monoprotonée $\mathbf{40}\text{H}^{3+}$ comme espèce majoritaire. L'existence de trois vagues de réduction d'intensité voisine est en accord avec la réponse électrochimique attendue pour une telle espèce dissymétrique possédant deux centres redox-actifs non équivalents reliés au même squelette calixarène. La courbe de voltamétrie cyclique

enregistrée pour 40H^{3+} peut en effet être décrite en prenant en compte deux réductions mono-électroniques réversibles successives centrées sur l'unité bipyridinium *N*-protonée ($\text{HBP}^{2+}\text{-BP}^+/\text{HBP}^{+}\text{-BP}^+/\text{HBP}^0\text{-BP}^+$), suivies d'une réduction mono-électronique centrée sur le bras pyridine-pyridinium ($\text{HBP}^0\text{-BP}^+/\text{HBP}^0\text{-BP}^+$), qui reste non protoné en présence de quantités sub-stœchiométriques de TFA. L'addition supplémentaire de TFA produisant l'espèce totalement protonée symétrique 39H_2^{4+} conduit à un voltamogramme plus simple, qui ne présente que deux vagues cathodiques successives bi-électroniques (déterminé par voltamétrie sur électrode à disque tournant et par coulométrie), attribuées aux transferts d'électrons centrés sur les unités pyridine-pyridiniums protonées, chimiquement équivalentes. La forme inhabituelle de la première vague de réduction est attribuée à l'existence d'équilibres acido-basiques multiples, présents tout au long du titrage.

L'addition de TFA en excès a également un effet important sur la réversibilité des vagues observées. Par exemple, la différence de potentiel pic à pic (ΔE_p), mesurée sur la première vague de réduction centrée sur le bipyridinium, diminue à mesure que la concentration en protons augmente. La courbe $\Delta E_p = f(|\text{H}^+|/|\text{40}^{2+}|)$ de la Figure 6 montre que ΔE_p ($\nu = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) varie de 100 mV, mesuré en présence de deux équivalents molaires en protons, à environ 40 mV mesuré en présence d'un excès de protons. Par ailleurs, l'irréversibilité du second transfert d'électron suggère l'existence de réactions chimiques couplées consommant l'espèce quinonique neutre $\text{HBP}^0\text{-BPH}^0$ (40H_2), formée à l'électrode. La sensibilité des formes réduites des ions bipyridiniums mono-*N*-substitués vis-à-vis des protons et/ou de l'oxygène a déjà été observée mais la nature des produits de réaction fait toujours l'objet de débats.^[17-22]

La valeur de ΔE_p mesurée pour la première vague de réduction des dérivés viologènes constitue une donnée fondamentale dans la compréhension des processus chimiques couplés aux transferts d'électrons. En effet, dans des systèmes composés de deux centres redox totalement indépendants et dans le cas où le transfert électronique n'entraîne pas de réorganisation moléculaire ou de changement important de la sphère de solvation, les courbes voltamétriques présentent des vagues réversibles et les processus redox répondent au critère de réversibilité $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 59 \text{ mV}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.^[23] Dans le cas des systèmes π -dimérisables à base de sous-unités viologènes, l'existence de processus de dimérisation (K_{Dim}) et de dismutation (K_{Disp}) couplés aux transferts d'électrons entraîne un déplacement du potentiel de première réduction vers des potentiels moins négatifs ainsi qu'une diminution de l'écart de potentiels de pic à pic (ΔE_p) (Schéma 24). L'efficacité du processus de π -dimérisation et la valeur de la constante de dismutation (K_{Disp}) peuvent être appréhendées par

les valeurs de ΔE_p mesurées. La constante de dismutation K_{Disp} est aisément calculée grâce à la relation $\log_{10}(K_{\text{Disp}}) = -\Delta E^\circ / 0,059$ où $\Delta E^\circ = E^\circ_{1,2} - E^\circ_{1,1}$ peut être estimé par voltamétrie cyclique à partir de la valeur expérimentale de ΔE_p .^[24] Si $K_{\text{Disp}} > 0$, alors $\Delta E^\circ < 0$, en d'autres termes, le deuxième transfert d'électron ($E^\circ_{1,2}$) est réalisé plus facilement que le premier ($E^\circ_{1,1}$), et les processus de dismutation sont favorisés.

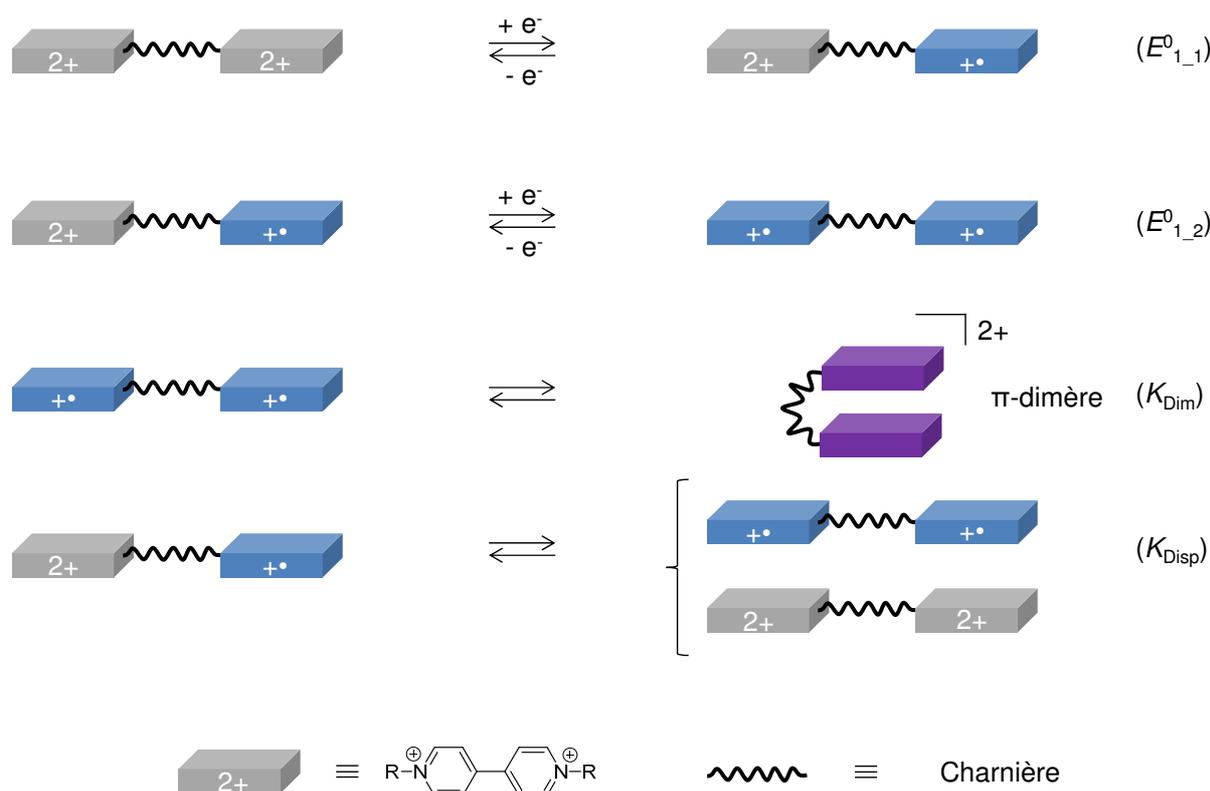


Schéma 24.

La faible valeur de ΔE_p , environ 40 mV, mesurée pour la première vague de réduction de 40H_2^{4+} en présence d'un excès de TFA, suggère l'intervention d'un processus de π -dimérisation impliquant les deux cations radicalux bipyridiniums électrogénérés reliés au même squelette calixarène ($40\text{H}_2^{2(+)} \leftrightarrow [40\text{H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$). Des indices appuyant le caractère intramoléculaire de la π -dimérisation pour ce type de structures proviennent de l'étude du comportement électrochimique de 40Me_2^{4+} , pour lequel la valeur de ΔE_p reste inférieure à 59 mV sur une large gamme de concentrations (0,4 – 4 mM).

Le comportement électrochimique, étudié par voltamétrie cyclique, du composé de référence MeBP^+ en présence d'un excès de TFA est similaire à celui de 40H_2^{4+} formé *in situ*. Deux vagues cathodiques successives sont observées à $\sim -0,80$ V et $-1,14$ V, la première étant réversible et la seconde irréversible. Comme pour 40^{2+} , la valeur de ΔE_p mesurée sur la

première vague de réduction diminue lorsque la concentration en protons augmente (Figure 6), mais la valeur minimale mesurée après l'addition d'un excès de TFA n'atteint que 64 mV, valeur proche des 59 mV attendus théoriquement pour une réduction nernstienne mono-électronique. Le transfert d'électron cathodique subie par $\text{MeBP}^{\text{H}^{2+}}$ est donc rapide et l'espèce réduite MeBP^{H^+} n'est impliquée dans aucune réaction chimique couplée, contrairement à l'analogue bis-bipyridinium $\text{HBP}^{\text{H}^+}\text{-BP}^{\text{H}^+}$ ($40\text{H}_2^{2(++)}$) qui est spontanément impliqué dans une π -dimérisation non covalente pour donner $\text{H}[\text{BP} - \text{BP}]_{\text{Dim}}^{2+}$ ($[40\text{H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$).

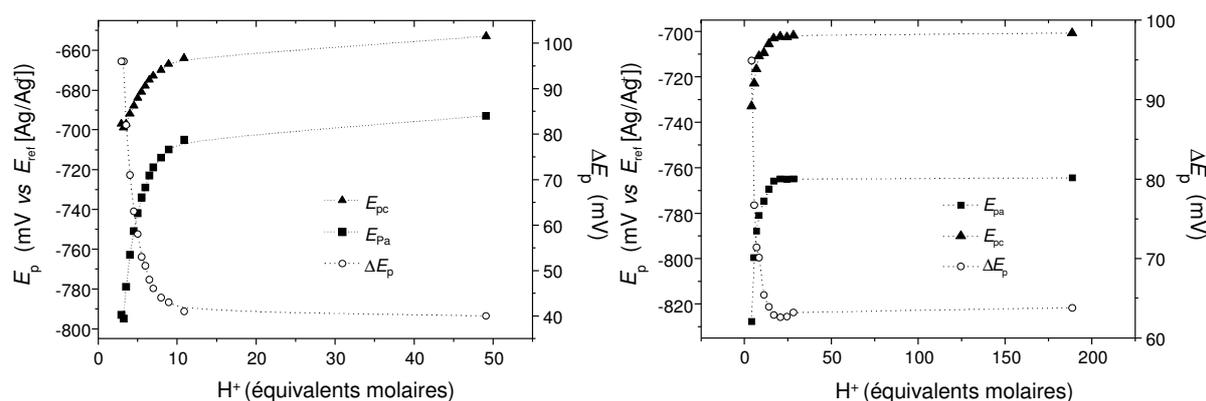


Figure 6. Potentiel de pic (E_{pa} , E_{pc}) et différence de potentiels pic à pic (ΔE_p) mesurés pour $40(\text{PF}_6)_2$ (gauche) et pour $\text{MeBP}(\text{PF}_6)_2$ (droite) (1 mM en unités **BP**) en fonction de la quantité de TFA ajoutée. Données mesurées par CV (carbone vitreux, $\varnothing = 3\text{mm}$, $\nu = 0,1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, E vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{ M}$).

II.1.1.1.4 π -dimérisation par protonation – réduction

Les conclusions du paragraphe précédent concernant le processus de π -dimérisation, mettant en jeu l'espèce réduite à deux électrons $40\text{H}_2^{2(++)}$ obtenue en présence d'un excès de TFA, sont confirmées par des résultats expérimentaux d'études spectro-électrochimiques effectuées dans les mêmes conditions sur les composés protonés $\text{MeBP}^{\text{H}^{2+}}$ et 40H_2^{4+} . Les spectres d'absorption UV/Vis de solutions de $\text{MeBP}^{\text{H}^{2+}}$ et 40H_2^{4+} ont été enregistrés périodiquement (Figure 7) durant l'électrolyse exhaustive à un électron par pyridine-pyridinium protoné (un électron/molécule de MeBP^{H^+} et deux électrons/molécule de 40H_2^{4+}).

Le spectre UV/Vis de la solution bleue obtenue après réduction de $\text{MeBP}^{\text{H}^{2+}}$ présente des bandes d'absorption à 388 nm ($30900\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à 595 nm ($11900\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) attribuées à la forme non associée du radical cation MeBP^{H^+} , semblables aux signatures spectroscopiques du radical cation diméthylviologène $\text{MeBPMe}^{\text{H}^+}$. En revanche, la réduction de 40H_2^{4+} conduit dans les mêmes conditions expérimentales à un spectre totalement différent présentant des bandes d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 357\text{ nm}$ ($43100\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 517 nm ($19800\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), ainsi qu'une bande large centrée à 833 nm ($9700\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), signature de la

présence du π -dimère $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ en solution.^[25] Les similitudes entre les empreintes spectroscopiques de $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ et de $[\mathbf{40Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$,^[8] qui présente des bandes d'absorption dans le DMF centrées vers 530 nm et 860 nm, suggèrent que le terme de couplage électronique H_{ab} entre les deux orbitales en interaction dans les dimères^[26] est identique (voir chapitre I), et que les structures des dimères *N*-protonés et *N*-méthylés sont similaires. Le recouvrement orbitalaire entre les unités dimérisables s'étend sur toute la longueur du système π . Cependant, le processus de dimérisation de $\mathbf{40H}_2^{2(+)}$ n'est sans doute pas quantitatif. En effet, la présence d'une certaine quantité de bis-(radical cation) non associé $\mathbf{40H}_2^{2(+)}$ dans le milieu électrolytique est détectée par la présence de bandes d'absorption résiduelles, plus fines, centrées autour de 600 nm, voisines de celles attribuées au radical cation MeBPH^+ .

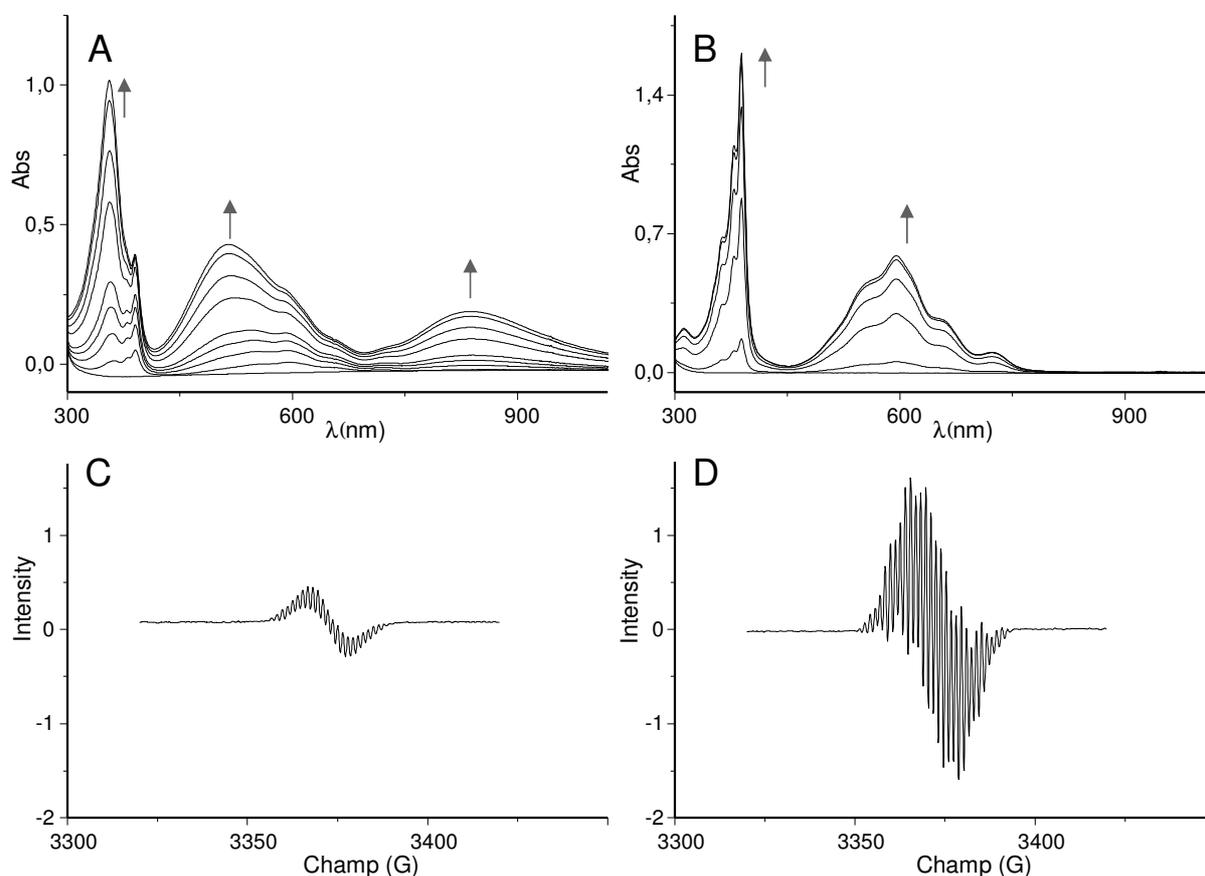


Figure 7. Spectres UV/vis enregistrés pendant la réduction exhaustive (un électron par viologène) de A) $\mathbf{40H}_2^{4+}$, et B) MeBPH^{2+} dans CH_3CN (0,1 M TBAP) ($E_{\text{app}} = -0,9$ et $-1,0$ V resp., électrode de travail = Pt, 0,5 mM en unités viologènes, 15 mL, $l = 1$ mm, $t = 30$ min). Les espèces protonées ont été produites *in situ* par addition d'un excès de TFA. Spectres RPE de bande X enregistrés après réduction à un électron par bipyridinium de C) $\mathbf{40H}_2^{4+}$, et D) MeBPH^{2+} , enregistrés à température ambiante (puissance = 2,2 mW, fréquence = 9,44 Hz, ModAmpl = 0,1 mT).

L'existence d'un équilibre entre les formes associées et non associées ($40\text{H}_2^{2(+)} \leftrightarrow [40\text{H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$) est également mise en évidence par l'observation d'un signal résiduel sur le spectre de RPE enregistré après la réduction à deux électrons de 40H_2^{4+} (Figure 7 C). En effet, ce signal résolu ne peut être attribué qu'au bis-(radical cation) paramagnétique $40\text{H}_2^{2(+)}$, l'espèce π -dimère, diamagnétique, étant silencieuse. La position du signal et sa forme correspondent totalement à celles du composé de référence MeBPH^{+} (Figure 7 D), produit *in situ* par une réduction exhaustive de MeBPH^{2+} .

En conclusion, le π -dimère intramoléculaire $[40\text{H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ est engendré *in situ* par effet conjugué d'un stimulus chimique et électrochimique (Voie CE dans le Schéma 25). Notons qu'il existe dans la littérature quelques exemples traitant de l'électrochimie de dérivés pyridine-pyridiniums protonés,^[19, 27-28] mais la formation de dimères non covalents impliquant ces espèces n'a à ce jour pas été décrite. La protonation a principalement été utilisée pour exercer un contrôle chimique sur des interactions de type donneur-accepteur telles que celles impliquant des dérivés du viologène et du TTF au sein de cucurbituriles.^[29-31] Pour notre part, nous avons mis en évidence la possibilité de jouer sur cette protonation pour concevoir des matériaux moléculaires à commande multiple à base de viologène.

II.1.1.1.5 π -dimérisation par réduction – protonation

Le caractère réversible des étapes chimique (C) et électrochimique (E) impliquées dans la formation de $[40\text{H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ à partir 40^{4+} nous a conduit à considérer l'approche inverse, permettant de générer le même π -dimère suivant une séquence d'activation inversée, l'étape chimique (protonation) venant après l'étape électrochimique (Voie EC dans le Schéma 25).

Nous nous sommes donc penchés sur le comportement électrochimique du dérivé non protoné 40^{2+} ainsi que sur les propriétés de l'espèce doublement réduite $40^{2\bullet}$ correspondante. L'allure de la courbe de voltamétrie cyclique présentée sur la Figure 3 (t_0) suggère que le transfert d'électron centré sur les unités pyridiniums dans 40^{2+} n'est pas totalement réversible ($\Delta E_p = 100$ mV, $|I_{pa}/I_{pc}| \approx 0,55$ à $\nu = 0,1$ mV.s⁻¹). La stabilité de l'espèce réduite $40^{2\bullet}$ a été évaluée à l'échelle de temps de l'électrolyse par réduction électrochimique exhaustive de 40^{2+} sur électrode de platine en milieu électrolytique d'acétonitrile (TBAP 0,1 M). Les courbes voltampérométriques enregistrées à l'électrode à disque tournant (RDE) avant électrolyse (t_0), après une réduction à deux électrons/molécule (t_1) à $E_{\text{app}} = -1,5$ V et après ré-oxydation (t_2) à $E_{\text{app}} = -0,2$ V sont représentées sur la Figure 8 A. On observe que la signature électrochimique et le spectre d'absorption UV/Vis (*vide infra*) de 40^{2+} sont intégralement restaurés après la ré-

oxydation à deux électrons/molécule de 40^{2+} . Le processus global de réduction/ré-oxydation est donc réversible à l'échelle de temps de l'électrolyse.

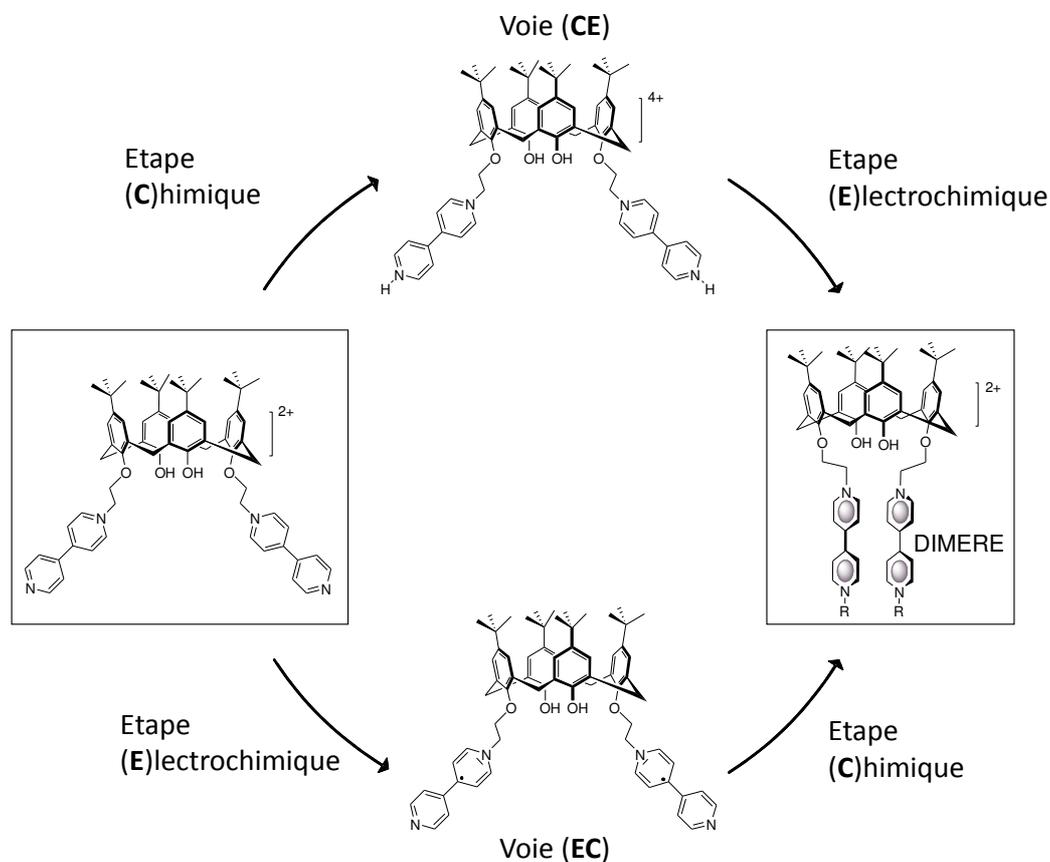


Schéma 25.

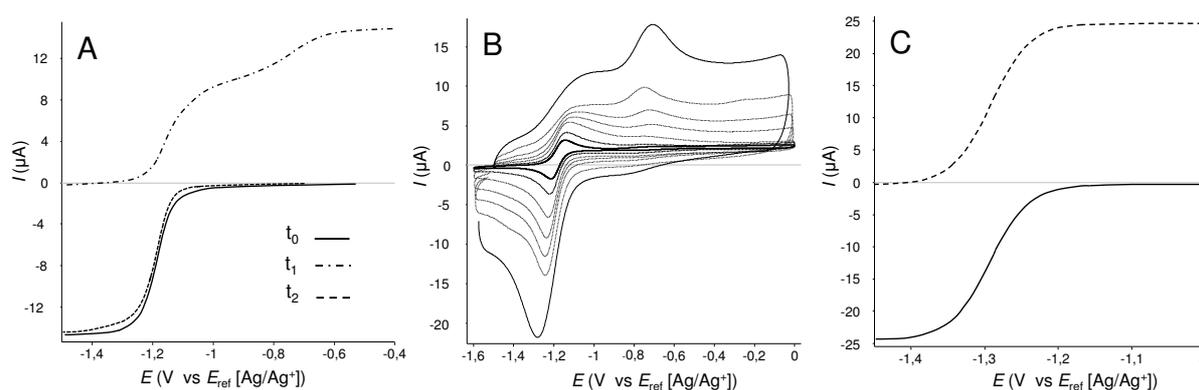


Figure 8. Voltamogrammes de A) 40^{2+} (t_0), 40^{2+} (t_1) et 40^{2+} après ré-oxydation à $E_{app} = -0,2$ V (t_2) ; et C) $MeBP^+$ (trait plein), $MeBP^{\cdot}$ (pointillés) enregistrés sur électrode à disque tournant de carbone ($v = 10$ $mV \cdot s^{-1}$, 500 rpm) dans CH_3CN (+ TBAP 0,1 M, $\varnothing = 3$ mm, E vs. Ag/Ag^+ 10^{-2} M). D) Voltamogrammes de 40^{2+} enregistrés à plusieurs vitesses de balayage ($v = 0,02$ à 1 $V \cdot s^{-1}$) sur électrode stationnaire de carbone (0,5 mM en sous-unités pyridine-pyridinium, CH_3CN + TBAP 0,1 M, $\varnothing = 3$ mm, E vs. Ag/Ag^+).

La courbe de voltamétrie enregistrée en régime stationnaire à l'électrode à disque tournant après la réduction à un électron des deux unités pyridinium montre cependant que deux processus d'oxydation successifs (t_1 dans la Figure 8 A) sont mis en jeu. On observe en effet une vague d'oxydation à environ -1,2 V correspondant à la ré-oxydation de $40^{2\bullet}$ en 40^{2+} , ainsi qu'une vague d'oxydation inattendue observée à plus haut potentiel, à environ -0,7 V. L'analyse de la solution électrolysée par voltamétrie cyclique révèle le caractère irréversible de ce deuxième processus d'oxydation ainsi que l'influence importante de la vitesse de balayage sur la valeur relative du courant de pic associée (Figure 8 B). À faibles vitesses de balayage ($< 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), la vague d'oxydation centrée à -0,7 V est à peine observable tandis que la vague observée à $E = -1,2 \text{ V}$, attribuée à $40^{2\bullet}/40^{2+}$, semble être parfaitement réversible. À l'inverse, quand la vitesse de balayage est augmentée jusqu'à $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, la première vague d'oxydation ($40^{2\bullet}/40^{2+}$) adopte les caractéristiques d'un système irréversible tandis que l'oxydation centrée à -0,7 V apparaît sous la forme d'une vague irréversible d'intensité relative plus importante que la première. Notons que le comportement électrochimique enregistré dans les mêmes conditions pour le composé de référence MeBP^+ est complètement différent puisqu'il est caractérisé par une simple réduction réversible (Figure 8 C). L'ensemble de ces observations suggère donc l'existence d'une réaction chimique intramoléculaire réversible, impliquant les deux radicaux pyridinyles électrogénérés au sein de $40^{2\bullet}$, dont la cinétique comparée à l'échelle de temps de l'analyse électrochimique est responsable du comportement particulier observé par voltamétrie cyclique.

En s'appuyant sur des études antérieures portant sur la réactivité des radicaux pyridinyles^[32-35], nous avons envisagé que cette réaction chimique couplée puisse être la formation d'un σ -dimère résultant d'une liaison intramoléculaire entre les deux unités radicalaires portées par le calixarène. De façon générale, la σ -dimérisation de radicaux est l'une des réactions les plus communément rencontrées et les premiers articles portant sur la dimérisation de radicaux pyridinyles datent du début du dix-neuvième siècle.^[36-37] Par la suite, de nombreuses études ont établi que ces espèces peuvent subir un processus de σ -dimérisation, principalement en positions *ortho* et *para* du cycle pyridinyle, mais la régiosélectivité et la stéréosélectivité exactes du processus de couplage sont essentiellement déterminées par des facteurs stériques et par la distribution de la densité électronique sur chaque cycle.^[32-33, 35, 38-40] La plupart des couplages décrits dans la littérature sont totalement irréversibles mais la réversibilité des processus de σ -dimérisation a cependant été postulée pour plusieurs types de radicaux^[41-50] dont des dérivés pyridinyles.^[35, 43, 51-56]

Les différentes structures dimères envisageables à partir de 40^{2+} , produites par couplage entre les positions 2-4', 2-2' ou 4-4' des deux hétérocycles, sont représentées sur le Schéma 26 (**48**, **49** et **50**). En formulant l'hypothèse de la formation sélective du σ -dimère **49**, le comportement électrochimique de 40^{2+} décrit au paragraphe précédent peut être analysé et discuté sur la base du schéma carré présenté sur le Schéma 26.

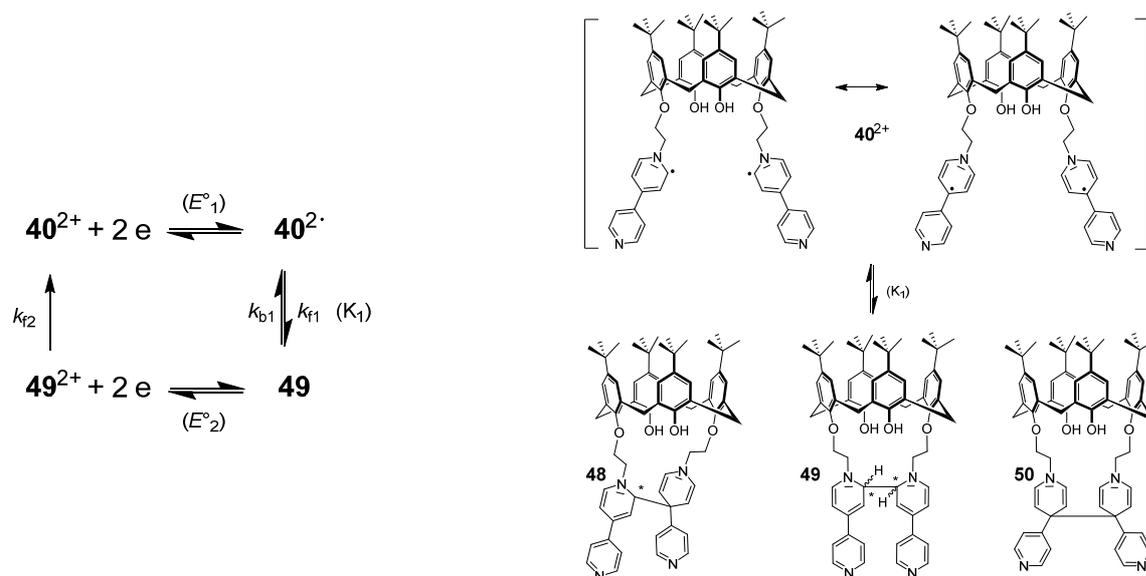


Schéma 26.

La première étape est la réduction à deux électrons de 40^{2+} ($E^{\circ}_1 = -1,2V$, un électron par pyridinium) qui engendre le di-radical bis-pyridinyle correspondant $40^{2\cdot}$. Cette espèce est alors engagée dans un équilibre impliquant la formation d'une ou plusieurs formes « cyclomères »^[35, 57] neutres **48**, **49** et/ou **50** (Schéma 26) qui s'avèrent plus difficiles à oxyder que $40^{2\cdot}$ ($E^{\circ}_2 = -0,75 V$ vs $E^{\circ}_1 = -1,2 V$). Soulignons que l'observation d'une seule vague d'oxydation irréversible dans cette gamme de potentiels suggère qu'un seul σ -dimère est produit à partir de $40^{2\cdot}$. De plus amples informations sur ce produit de réaction ont été obtenues par chimie computationnelle. Des calculs de DFT révèlent en effet que le dimère 4-4' **50** ne peut pas être formé, et que les dimères 2,2' **49** sont plus stables d'environ 8 kcal.mol⁻¹ que les isomères 2-4' **48**. Nous détaillons les résultats de cette étude dans un paragraphe suivant.

D'un point de vue expérimental, les spectres d'absorption UV/Vis enregistrés au cours de l'électrolyse montrent une évolution singulière : l'intensité de la bande principale d'absorption de 40^{2+} ($\lambda_{max} = 266 \text{ nm}$, $37700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) décroît en début d'électrolyse, jusqu'à un électron transféré par molécule (soit 0,5 électron par pyridinium, calculé par suivi

coulométrique), au profit de deux nouvelles bandes d'absorption de faible intensité à 370 nm ($9200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à 529 nm ($3400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 9 A). L'addition d'un second électron par molécule entraîne une décroissance de ces bandes d'absorption et l'apparition d'épaulements à ~ 315 et 425 nm (Figure 9 B). Nous avons attribué les bandes d'absorption à 370 et 529 nm (Figure 9 B) au di-radical $\mathbf{40}^{2\bullet}$, par analogie avec le spectre du composé de référence MeBP^\bullet engendré dans les mêmes conditions présentant des bandes d'absorption à 368 nm ($27500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 536 nm ($11000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 9 C). Nous expliquons l'apparition d'épaulements sur les spectres UV/Vis au cours de l'électrolyse (entre 1 et 2 électrons/mole) par la présence d'un équilibre entre le di-radical $\mathbf{40}^{2\bullet}$, et des espèces de type σ -dimère (**48**, **49** et **50**).

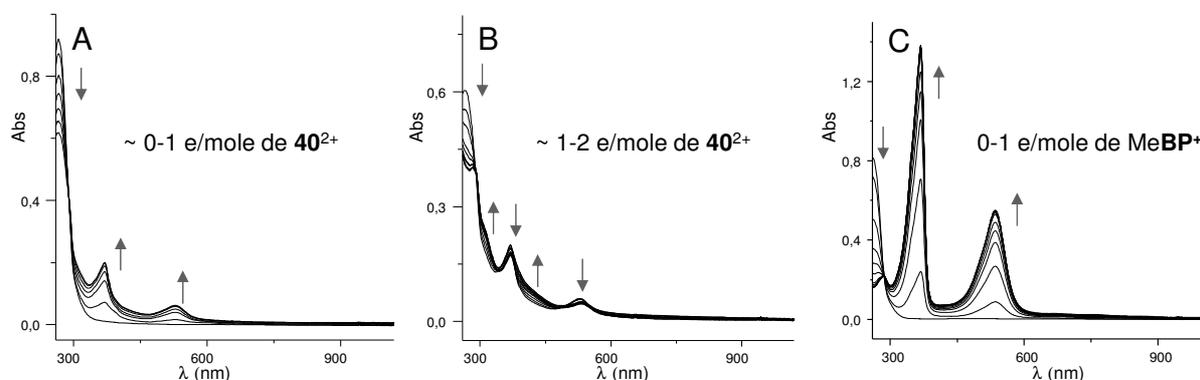


Figure 9. Spectres UV/Vis enregistrés pendant la réduction de A) $\mathbf{40}^{2+}$ (un électron par mole), B) $\mathbf{40}^{2+}$ (deux électrons par mole) et C) MeBP^+ (un électron par mole) dans CH_3CN (0,1 M TBAP) (électrode de travail = Pt, $E_{\text{app}} = -1,5 \text{ V}$, 0,5 mM en unités pyridine-pyridinums, 15 mL, $l = 1 \text{ mm}$, $t < 30 \text{ min}$).

La réversibilité de l'étape de σ -dimérisation intramoléculaire (K_1 dans le Schéma 26) a été établie à partir des résultats de voltamétrie cyclique de la Figure 8 B, montrant l'effet de la vitesse de balayage sur les valeurs de courant de pic, enregistrées après la réduction exhaustive à deux électrons de $\mathbf{40}^{2+}$. À de faibles vitesses de balayage, la vague de voltamétrie cyclique observée à $-1,2 \text{ V}$ (E_1° [$\mathbf{40}^{2\bullet}/\mathbf{40}^{2+}$]) semble réversible et l'oxydation de l'espèce σ -dimère n'est pas observée. Pour ces échelles de temps d'expérience, la transformation par oxydation de $\mathbf{40}^{2\bullet}$ présent au voisinage de l'électrode se fait suffisamment lentement pour permettre une complète conversion du σ -dimère en radical bis-pyridinyle $\mathbf{40}^{2\bullet}$ par déplacement de l'équilibre réversible $\mathbf{49} \leftrightarrow \mathbf{40}^{2\bullet}$. En conséquence, quand le potentiel d'électrode atteint E_2° ($\mathbf{49}/\mathbf{49}^{2+}$), le σ -dimère n'est plus présent dans la couche de diffusion et la vague d'oxydation correspondante n'est pas observée. L'augmentation graduelle de la

vitesse de balayage permet d'observer la vague d'oxydation du σ -dimère ($E_{pa} = -0,7$ V), le temps d'expérience étant alors trop court pour permettre la dissociation complète du σ -dimère en son di-radical bis-pyridinyle $40^{2\bullet}$. L'existence de l'équilibre $40^{2\bullet} \leftrightarrow 49$ est appuyée par la comparaison des spectres RPE résultant de l'électrolyse de 40^{2+} et $MeBP^+$ (Figure 10). Pour des concentrations en sous-unités pyridiniums identiques, l'existence d'un signal de RPE sur le spectre de la solution obtenue par réduction à deux électrons de 40^{2+} , que l'on retrouve bien moins intense que pour la référence $MeBP^{\bullet}$, semble indiquer l'existence d'un mélange entre l'espèce paramagnétique $40^{2\bullet}$ et le σ -dimère diamagnétique 49 .

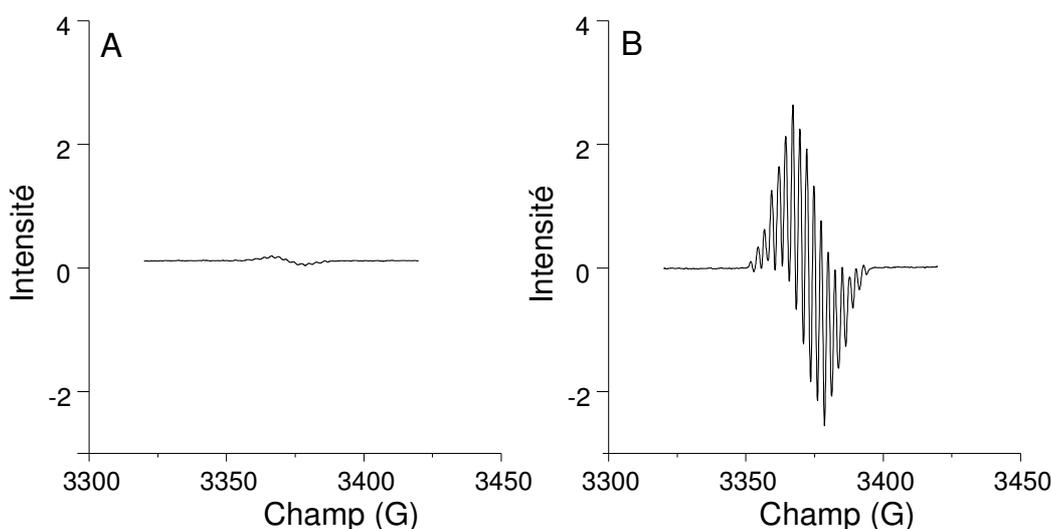


Figure 10. Spectres de RPE de bande X enregistrés après réduction à un électron par pyridinium de A) 40^{2+} , et B) $MeBP^+$ (température ambiante, puissance = 2,2 mW, fréquence = 9,44 Hz, ModAmpl = 0,1 mT).

Tous les résultats expérimentaux de cette étude indiquent par ailleurs que la conversion chimique du σ -dimère oxydé 49^{2+} en 40^{2+} est irréversible. Cette hypothèse est corroborée par la nature irréversible (dans la gamme $0,1-10$ V.s⁻¹) de la vague observée à $E_{pa} = -0,7$ V ($49/49^{2+}$) ou par le fait que l'électrolyse exhaustive retour (oxydation à deux électrons à $E_{app} = -0,5$ V) permet de régénérer quantitativement le composé de départ 40^{2+} . De plus, des analyses par spectroscopie de RMN et d'absorption UV/Vis menées avec 40^{2+} n'ont apporté aucun indice suggérant la coexistence des espèces 49^{2+} en 40^{2+} en solution. Notons également que le caractère intramoléculaire de la σ -dimérisation ($40^{2\bullet} \leftrightarrow 49$) est confirmé par des études analogues menées sur le composé de référence $MeBP^+$. Celles-ci démontrent en particulier le caractère totalement réversible de la réduction mono-électronique de $MeBP^+$ et

l'absence de réaction chimique couplée au transfert d'électron à l'échelle de temps de l'électrolyse (Figure 8 C et Figure 9 C) .

En résumé, nous avons montré que la réduction électrochimique exhaustive de $\mathbf{40}^{2+}$ conduit au radical bis-pyridinyle $\mathbf{40}^{\bullet}$ qui est impliqué dans un équilibre avec le produit σ -dimérisé $\mathbf{49}$, dont la structure a été établie par chimie théorique. Cette réaction de couplage radical-radical intramoléculaire est totalement réversible, ce qui permet une régénération quantitative du bispyridinium de départ $\mathbf{40}^{2+}$ après un cycle d'électrolyse réduction/ré-oxxydation.

Nous avons par la suite examiné le processus de protonation de $\mathbf{40}^{\bullet}$ pour déterminer si le mécanisme EC proposée sur le Schéma 26 pouvait représenter une voie d'accès alternative au π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. Les effets de la protonation sur ce type de structure ont d'abord été examinés avec le composé de référence MeBP^+ . Les courbes de voltamétrie représentées sur la Figure 11 D, enregistrées en régime transitoire et stationnaire, indiquent que le radical pyridinyle MeBP^{\bullet} peut être produit quantitativement par réduction électrochimique de MeBP^+ . Ce processus est réversible à l'échelle de temps de l'électrolyse, et aucun indice suggérant l'existence d'une réaction chimique couplée impliquant MeBP^{\bullet} n'a été observée dans ces conditions. L'addition de quantités croissantes de TFA à une solution de MeBP^{\bullet} , généré *in situ* par réduction électrochimique exhaustive de MeBP^+ , a été suivie par spectroscopie d'absorption UV/Vis (Figure 11 B). De 0 à 0,5 équivalent en TFA ajouté, l'intensité des bandes d'absorption attribuées à MeBP^{\bullet} ($\lambda_{\text{max}} = 368$ et 536 nm) décroît progressivement, mais la signature du radical cation $\text{MeBPH}^{\bullet+}$ n'apparaît clairement qu'après l'addition de 0,5 équivalent molaire de TFA. L'addition de quantité supplémentaire de TFA conduit en effet au développement progressif de signaux à 379 nm et 600 nm attribués à l'espèce radicalaire $\text{MeBPH}^{\bullet+}$ (spectre en trait pointillé sur la Figure 11 B).

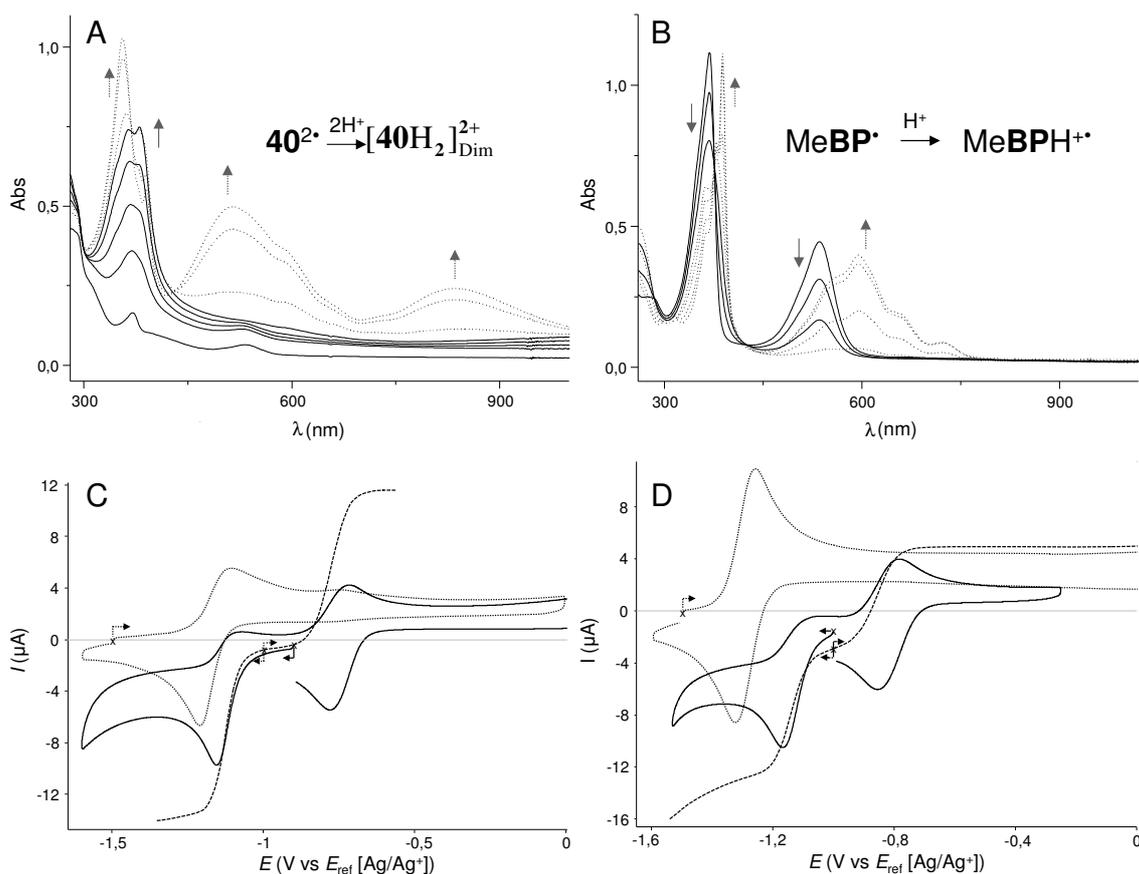


Figure 11. Spectres UV/Vis enregistrés pendant le titrage de A) 40^{2+} , et B) $MeBP^{\bullet}$ avec 0 à 0,5 équivalents de TFA par unité viologène (trait plein) et avec 0,5 à 1 équivalent de TFA par viologène (pointillés) (0,5 mM en unités viologène, 15 mL, $l = 1$ mm). Voltammogrammes de C) 40^{2+} (pointillés), $40H_2^{2(++)}$ (trait plein), et D) $MeBP^{\bullet}$ (pointillés), $MeBPH^{+\bullet}$ (trait plein) enregistrés sur électrode stationnaire de carbone dans CH_3CN (+ TBAP 0,1 M, $\varnothing = 3$ mm, E vs. $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M). Voltammogrammes de C) $40H_2^{2(++)}$ et D) $MeBPH^{+\bullet}$ (tirets) enregistrés sur électrode à disque tournant de carbone ($v = 10$ mV.s $^{-1}$, 500 rd.s $^{-1}$) dans CH_3CN (+ TBAP 0,1 M, $\varnothing = 3$ mm, E vs. $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M).

L'évolution observée dans la première partie du titrage, entre 0 et 0,5 équivalent molaire de TFA ajouté, est attribuée à l'existence de réactions redox couplées déclenchées par la protonation de $MeBP^{\bullet}$. Le Schéma 27 résume la cascade de réactions conduisant à $MeBPH^{+\bullet}$: l'addition de TFA à une solution de $MeBP^{\bullet}$ produit le radical cation protoné $MeBPH^{+\bullet}$, qui se réduit à un potentiel moins négatif que $MeBP^{\bullet}$ ($E^{\circ}(MeBP^{\bullet}/MeBP^+) < E^{\circ}(MeBPH^{+\bullet}/MeBPH)$). $MeBPH^{+\bullet}$ est donc spontanément oxydé par $MeBP^{\bullet}$ pour former l'espèce quinonique neutre $MeBPH$, ainsi que l'espèce pyridinium non réduite $MeBP^+$. Etant donné les basicités relatives de $MeBP^{\bullet}$ ($pK_{a1}[MeBPH^{+\bullet}/MeBP^{\bullet}] = 13,47$ estimée par calcul, cf paragraphe suivant) et $MeBP^+$ ($pK_{a2}[MeBPH^{2+}/MeBP^+] = 3,42$)^[15], l'unité pyridine dans l'espèce non réduite $MeBP^+$ ne se protone pas tant que $MeBP^{\bullet}$ est présent en solution. Ainsi, en deçà de 0,5 équivalent molaire en TFA ajouté, seuls $MeBP^+$ et $MeBPH$ sont produits dans

le milieu. À 0,5 équivalent molaire en TFA, toutes les molécules de MeBP^\bullet ont été consommées et les additions ultérieures conduisent à la protonation de MeBP^+ , qui réagit avec MeBPH dans une réaction de dismutation pour produire deux molécules du radical pyridinium $\text{MeBPH}^{\bullet+}$ dont la signature UV-Vis n'est donc observable qu'au-delà de 0,5 équivalent molaire en TFA. Ce schéma réactionnel permet d'expliquer le titrage UV/Vis de MeBP^\bullet par l'acide trifluoroacétique. Les courbes voltamétriques enregistrées en régime stationnaire et transitoire avant et après protonation sont également représentées dans la Figure 11 D.

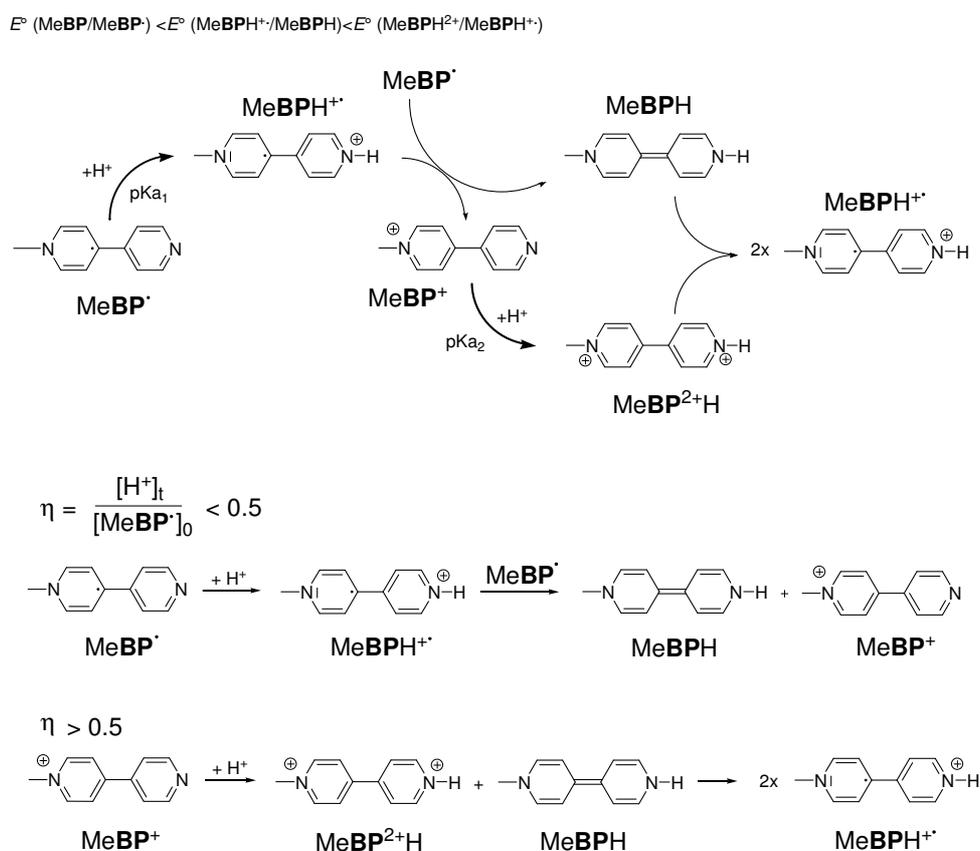


Schéma 27.

La protonation de $\mathbf{40}^{2+}$ a été étudiée dans les mêmes conditions, en milieu de CH_3CN électrolytique et en utilisant le TFA comme source de protons. L'addition de quantités croissantes de TFA à une solution de $\mathbf{40}^{2+}$ au préalable soumise à une réduction exhaustive à deux électrons ($\mathbf{40}^{2+} \rightarrow \mathbf{40}^{2\bullet}$) s'accompagne d'un changement net de la couleur de la solution qui passe de rouge pâle à violet foncé. Comme le montrent les spectres UV/Vis de la Figure 11 A, les additions successives de TFA, entre 0 et 1 équivalent molaire, s'accompagnent de l'émergence progressive d'une bande d'absorption à environ 370 nm. Au-delà de 1 équivalent ajouté, le spectre subit de nouvelles modifications avec la disparition de cette bande et

l'apparition de bandes d'absorption à 357 nm ($41000 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et 517 nm ($19900 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ainsi que d'une bande d'absorption dans le proche IR ($\lambda_{\text{max}} = 833 \text{ nm}$, $9700 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) caractéristique de la formation de $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$.

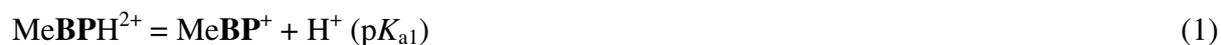
La formation de $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ par protonation de $\mathbf{40}^{2\bullet}$ est également confirmée par des mesures électrochimiques effectuées avant et après protonation de la solution électrolysée. Les courbes voltamétriques enregistrées après l'addition d'un excès de TFA (Figure 11 C) dans la solution électrolytique de $\mathbf{40}^{2\bullet}$ sont superposables à celles obtenues par la voie CE (Schéma 25), c'est-à-dire après réduction électrochimique de l'espèce doublement protonée $\mathbf{40H}_2^{4+}$. Les voies CE et EC conduisent donc à la même solution de $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$.

Le schéma réactionnel menant à $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ par protonation du radical pyridinyle $\mathbf{40}^{2\bullet}$ est analogue à celui proposé sur le Schéma 27 pour le composé de référence MeBP^\bullet . On doit cependant considérer que les deux radicaux pyridinyles sont portés par la même charnière. Ce composé di-radicalaire $\mathbf{40H}_2^{2(+)}$, qui ne peut, dès lors, être formé qu'après l'addition de plus d'un équivalent molaire de proton, est impliqué dans une réaction chimique supplémentaire provoquant la formation du dérivé π -dimérisé $[\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$.

II.1.1.1.6 Etude computationnelle

Calculs de pK_a

L'acidité comparée de MeBPH^{2+} et MeBPH^{+} a été évaluée par des méthodes computationnelles par le Pr. Anne Milet (UJF-Grenoble). L'objectif principal de cette étude ne consiste pas à calculer les valeurs absolues des pK_a , difficilement accessibles,^[58] mais plutôt de comparer la basicité des cycles pyridine dans MeBP^\bullet et MeBP^+ définie par les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} des équations (1) - (3):



Les cycles thermodynamiques du Schéma 28 ont été utilisés pour calculer les énergies libres associées à la déprotonation de MeBPH^{2+} et MeBPH^{+} (AH) en solution (ΔG_{solv}) et en phase gaz (ΔG_{gas}). Les valeurs de pK_a recherchées ont été calculées en fonction de ΔG_{gas} et ΔG_{solv} selon l'équation (6) obtenue à partir des équations (4) et (5).

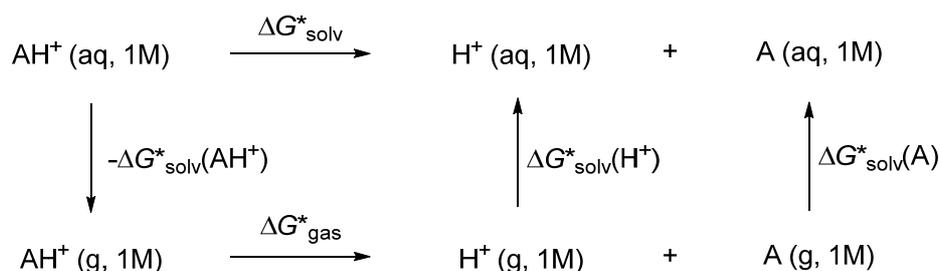


Schéma 28.

$$\Delta G_{\text{gas}}^* = \left(G_{\text{gas}}^*(\text{A}) + G_{\text{gas}}^*(\text{H}^+) \right) - G_{\text{gas}}^*(\text{AH}^+) \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{solv}}^* = \left(\Delta G_{\text{solv}}^*(\text{A}) + \Delta G_{\text{solv}}^*(\text{H}^+) \right) - \Delta G_{\text{solv}}^*(\text{AH}^+) \quad (5)$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = \frac{\left(\Delta G_{\text{gas}}^* + \text{RTln}(24.46) \right) + \Delta G_{\text{solv}}^*}{\text{RTln}(10)} \quad (6)$$

Toutes les structures impliquées dans ces équilibres acido-basiques ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31+G(2d,2p). Les valeurs de ΔG ont pu être estimées par des calculs de fréquence, et les effets de solvants ont été introduits en utilisant le modèle SMD développé par Marenich, Cramer et Truhlar^[59] et les valeurs de $G_{\text{gas}}^*(\text{H}^+)$ et $G_{\text{solv}}^*(\text{H}^+)$, respectivement de $-6.28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-265.90 \text{ kcal.mol}^{-1}$.^[60-62]

Des valeurs de $\text{p}K_{\text{a}}$ respectivement de 13,47 et 3,51 ont pu alors être estimées pour $\text{MeBPH}^{+\bullet}$ ($\text{p}K_{\text{a}2}$) et MeBPH^{2+} ($\text{p}K_{\text{a}1}$). Ces valeurs appuient les conclusions exposées dans le paragraphe précédent, basées sur des résultats expérimentaux. MeBP^{\bullet} est une base beaucoup plus forte que MeBP^+ : la réduction de MeBP^+ a donc un effet important sur la basicité de l'atome d'azote terminal.

Etude du processus de σ -dimérisation

Des calculs théoriques ont également été menés pour mieux appréhender les structures électrogénérées à partir de $\mathbf{40}^{2+}$, $\mathbf{40H}_2^{4+}$ et $\mathbf{40Me}_2^{4+}$. Cette étude s'avère particulièrement utile pour identifier des espèces σ -dimères produites *in situ* à partir du di-radical électrogénéré $\mathbf{40}^{2\bullet}$. De façon générale, la stéréosélectivité des réactions de couplage radical-radical est influencée par une combinaison de facteurs électroniques, comme la densité de spin associée à chaque atome des radicaux π impliqués dans la réaction de couplage, ainsi que par des contraintes stériques, qui découlent par exemple de l'introduction de substituants encombrants sur chaque radical. Les premières informations sur le processus de couplage ont été obtenues en effectuant des calculs de densité de spin et d'orbitale moléculaire (OM) sur l'espèce de

référence **MeBP[•]**. La représentation schématique de la Figure 12 montre que la plus forte densité de spin, et les orbitales SO associées, sont principalement localisées en positions 2 et 4 du cycle pyridinyle.

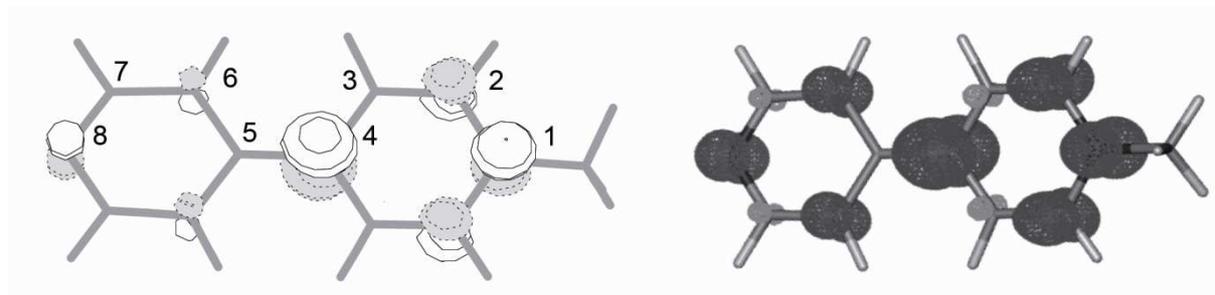


Figure 12. Représentation schématique des orbitales SO (gauche) et des densités de spin (droite) calculées pour **MeBP[•]**.

Nous avons alors effectué des calculs sur les σ -dimères **48**, **49**, **49'** et **50** produits à partir de **40^{2•}** (Figure 13), **49** et **49'** représentant les diastéréoisomères résultant d'un couplage entre les positions 2 et 2' des cycles pyridiniums. Notons que les réactions impliquant les cycles pyridiniques non quaternarisés dans **40^{2•}**, qui présentent une densité de spin résiduelle en position 6, ne sont pas discutées dans ce paragraphe, l'énergie du σ -dimère résultant, calculé à un niveau BLYP-D33/DZVP, se situant systématiquement au-delà de 30 kcal.mol⁻¹.

Les structures des σ -dimères de la Figure 13 ont d'abord été optimisées à un niveau BLYP-D33/DZVP par l'ensemble CP2K. Ces calculs montrent que l'énergie de stabilisation associée à ces dimères décroît selon la séquence **49**>**49'**>**48** (Tableau 2). Au niveau de calcul BLYP-D3/DZVP, l'énergie calculée pour le (2,2')- σ -dimère **49** est inférieure de 2,5 et 8,5 kcal.mol⁻¹ à celles obtenues respectivement pour **49'** et **48**. Une structure du (4,4')- σ -dimère **50** n'a pas pu être obtenue par minimisation, sauf par application d'une contrainte sur la liaison σ 4,4'. L'énergie de la structure résultante, calculée avec une longueur de liaison fixée à 1,65 Å, est supérieure de 27,4 kcal.mol⁻¹ à celle obtenue pour le (2,2')- σ -dimère **49**. Les σ -dimères **49** et **49'**, qui résultent du couplage entre les positions 2 et 2' des cycles pyridinyles, sont donc les structures les plus stables en termes d'énergie. Le (2,2')- σ -dimère **49'** ne peut être produit que sous forme *meso* (RS = SR), alors que **49** peut potentiellement exister sous la forme d'un mélange d'énantiomères (RR et SS).

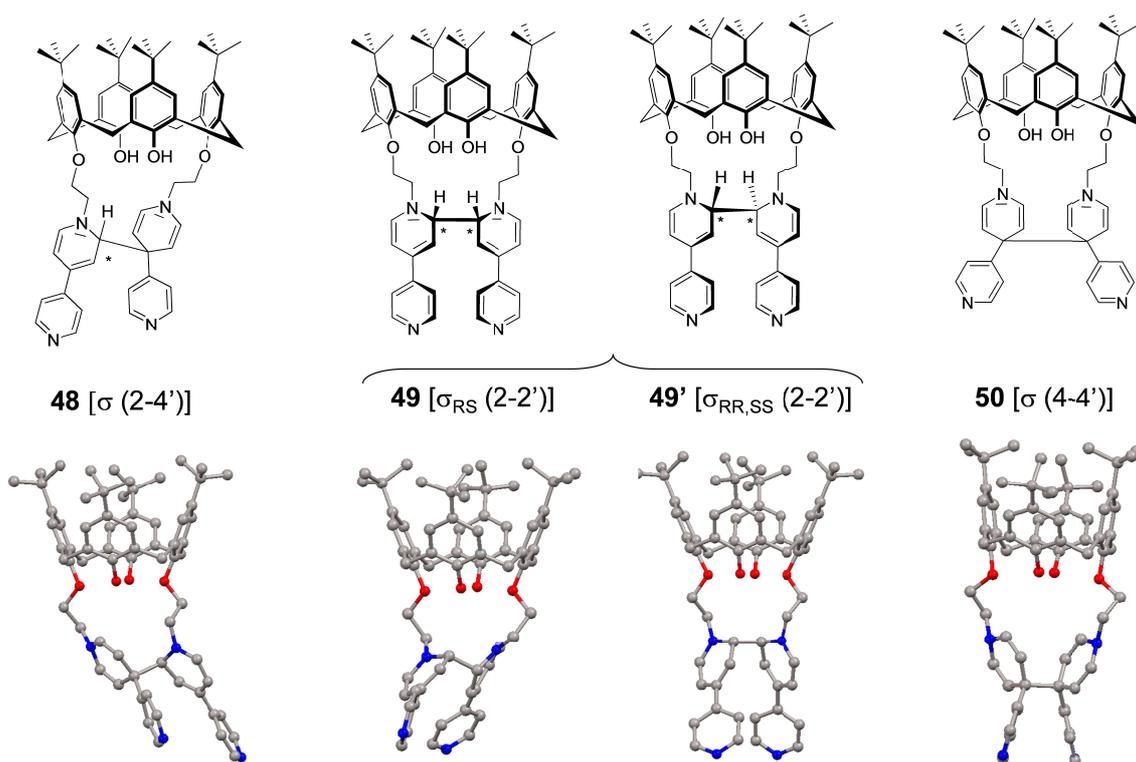


Figure 13. Représentations schématiques et structures optimisées (BLYP-D3/DZVP) des σ -dimères **48**, **49**, **49'** et **50**.

Tableau 2. Différence d'énergie (kcal.mol^{-1}) calculée entre chaque σ -dimère. L'énergie du σ -dimère 2-2' a été utilisée comme référence. Chaque géométrie a été optimisée au niveau BLYP-D3/DZP et les calculs points par points ont été réalisés à différents niveaux en utilisant le jeu de bases 6-31 + G**. Différents solvants ont été mimés par inclusion d'un modèle de continuum polarisable (PCM) : D pour dichlorométhane, A pour acétonitrile et F pour formamide.

	48	49	49'	50
	$\sigma - (2,4')$	$\sigma - (2,2')$	$\sigma - (2,2')$	$\sigma - (4,4')$
BLYP-D3/DZVP	8,46	0,00	2,51	27,43
B3LYP	10,36	0,00	1,09	41,41
B3LYP-D3	7,06	0,00	0,46	30,52
B3LYP-DCP	6,94	0,00	1,28	25,33
B3LYP-D3-PCM-A	6,57	0,00	-0,12	30,21
M06-2X	5,90	0,00	0,63	26,70
M06-2X PCM-A	5,43	0,00	0,20	26,34
B3LYP-D3-PCM-A/6-311+G**	6,33	0,00	0,06	29,06

Les énergies de stabilisation calculées pour ces espèces à différents niveaux de calculs sont compilées dans le Tableau 2. Les différents niveaux de calculs conduisent à des résultats

similaires : **49** et **49'** sont systématiquement les espèces les plus stables, suivies par **48**, pour lequel on trouve une différence d'énergie d'environ 7 kcal.mol⁻¹. Les effets de solvant ne semblent avoir qu'une influence limitée sur les énergies calculées, en cohérence avec un processus conduisant à la formation d'une liaison σ avec peu d'implication des interactions π - π et avec des valeurs de moments dipolaires (calculées au niveau B3LYP/6-31+G**) estimées à 8,40, 10,66 et 10,23 Debye respectivement pour **49**, **49'** et **48**.

L'hypothèse que le σ -dimère **49**, produit sous forme d'un unique isomère (forme *meso*), est en équilibre à température ambiante avec le diradical **40**^{2•}, comme suggérée par les résultats expérimentaux, est confirmée par l'estimation de l'énergie d'activation nécessaire pour rompre la liaison carbone-carbone formée entre les deux radicaux pyridinyles. La courbe représentée en Figure 14, calculée par une méthode d'incrément basée sur des longueurs de liaison C-C figées, montre qu'une énergie d'activation de seulement 8,0 kcal.mol⁻¹ est requise pour rompre la liaison (2,2')- σ du dimère **49**, et que 12,5 kcal.mol⁻¹ sont nécessaires pour former cette même liaison à partir de **40**^{2•}. Ces faibles valeurs de barrière d'activation sont aisément franchissables en solution à température ambiante et compatibles avec l'existence d'un équilibre **40**^{2•} ↔ **49**.

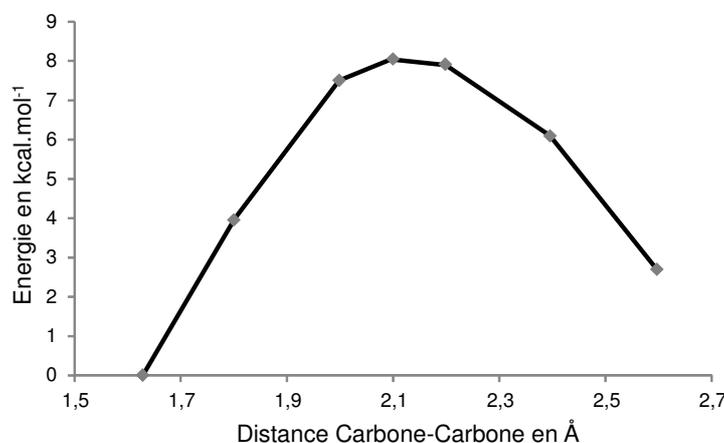


Figure 14. Variation d'énergie (kcal.mol⁻¹) calculée par incrément de la longueur de liaison C2-C2'. L'énergie de **49**, avec une longueur de liaison C2-C2' de 1,63 Å, a été utilisée comme référence.

Protonation des σ -dimères et π -dimérisation conduisant à $[\mathbf{40H}]_{\text{Dim}}^{2+}$ et $[\mathbf{40Me}]_{\text{Dim}}^{2+}$.

L'évaluation précise de l'énergie d'interaction associée à la formation de complexes π -dimères produits à partir de deux radicaux viologènes demeure un défi, principalement en raison de la nature non covalente de la « liaison π » et de l'existence d'un important effet de solvant pour ces espèces très polaires.^[8, 63-64]

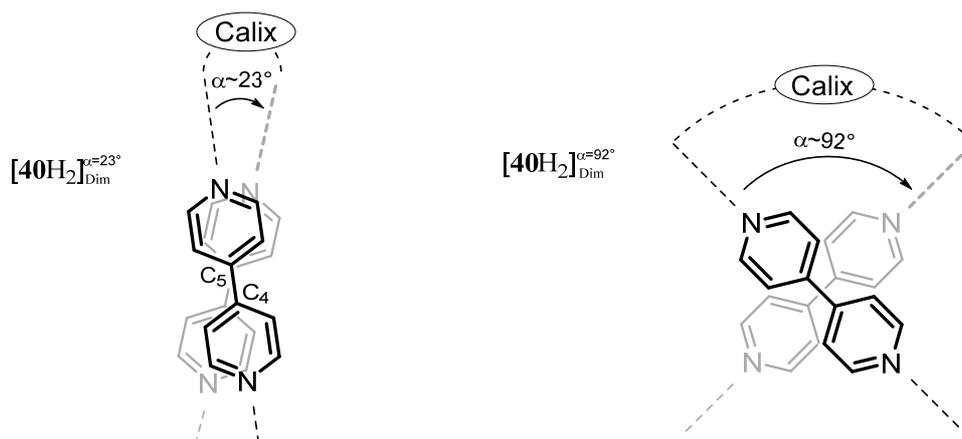


Schéma 29.

L'addition de protons sur les cycles pyridines terminaux du σ -dimère le plus stable **49** a fait l'objet de calculs. La protonation des deux pyridines conduit bien à la rupture de la liaison (2,2')- σ puis à la π -dimérisation. Cependant, les calculs de DFT effectués en phase gaz révèlent l'existence de deux conformations stables du π -dimère sur la surface d'énergie potentielle (Schéma 29). Dans ces espèces, les deux radicaux π adoptent un arrangement coplanaire « face-à-face », mais l'angle entre les axes principaux des deux radicaux viologènes (angle α dans le Schéma 29) varie de 23° dans la structure de l'isomère « parallèle » $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=23}$ à 92° dans celle de l'isomère « perpendiculaire » $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=92}$. L'énergie du π -dimère « perpendiculaire » $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=92}$ se trouve à 11 kcal.mol^{-1} en dessous du niveau d'énergie calculé pour l'isomère « parallèle » $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=23}$ (Tableau 3, BLYP-D3/DZVP). La distance calculée entre les deux plans moyens des unités bipyridiniums est respectivement de $3,0$ et $3,4 \text{ \AA}$, ce qui se situe bien dans la gamme usuelle des π -dimères. La structure de la conformation la plus stable du π -dimère produit à partir de $40H_2^{2(+)}$, $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=92}$, est très différente de la structure « parallèle » identifiée comme étant la plus stable pour le π -dimère du di-radical $40Me_2^{2(+)}$, $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$, dans lequel les deux radicaux viologène ne sont que très légèrement décalés ($\alpha = 19^\circ$).^[8, 65] À la lumière des résultats obtenus avec $40H_2^{2(+)}$, nous avons réexaminé les calculs effectués avec $40Me_2^{2(+)}$.^[8] Nous avons pu établir qu'un isomère « perpendiculaire » du π -dimère de $40Me_2^{2(+)}$ tient également lieu de minimum local sur la surface d'énergie potentielle, avec $\alpha = 96^\circ$, mais dont le niveau d'énergie se situe à 15 kcal.mol^{-1} (BLYP-D3/DZVP, Tableau 3) au-dessus de celui de l'isomère le plus stable $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$. La structure et le recouvrement orbitalaire des conformations les plus stables $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$ et $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=92}$ sont représentées respectivement sur les Figure 15 et Figure 16.

Tableau 3. Différence d'énergie (kcal.mol^{-1}) calculée entre les conformations « parallèles » et « perpendiculaires ». Chaque géométrie a été optimisée au niveau BLYP-D3/DZP et les calculs points par points ont été réalisés à différents niveaux en utilisant le jeu de bases 6-31 + G**. Différents solvants ont été mimés par inclusion d'un modèle de continuum polarisable (PCM) : D pour dichlorométhane, A pour acétonitrile et F pour formamide.

	$\Delta E =$ $E([\mathbf{40Me}_2]_{\text{Dim}}^{\alpha=19}) - E([\mathbf{40Me}_2]_{\text{Dim}}^{\alpha=96})$	$\Delta E =$ $E([\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{\alpha=23}) - E([\mathbf{40H}_2]_{\text{Dim}}^{\alpha=92})$
BLYP-D3/DZVP	15.40	-11.03
B3LYP	2.43	-11.06
B3LYP-D3	5.92	-13.87
B3LYP-DCP	5.40	-14.75
B3LYP-PCM-F	8.29	-5.10
B3LYP-D3-PCM-D	10.94	-9.02
B3LYP-D3-PCM-A	11.60	-8.17
B3LYP-D3-PCM-F	11.78	-7.92
M06-2X-PCM-A	15.59	-7.44
B3LYP-D3-PCM-A/6-311+G**	11.75	-8.28

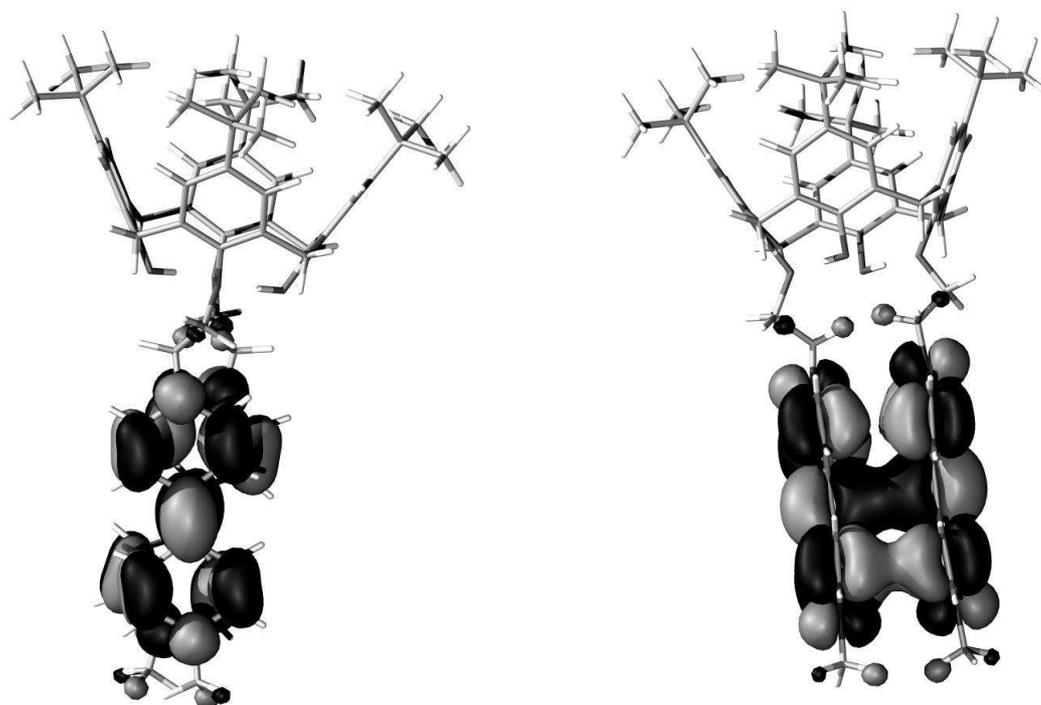


Figure 15. Interactions stabilisantes dans la structure optimisée de $[\mathbf{40Me}_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. Vue de face et de côté.

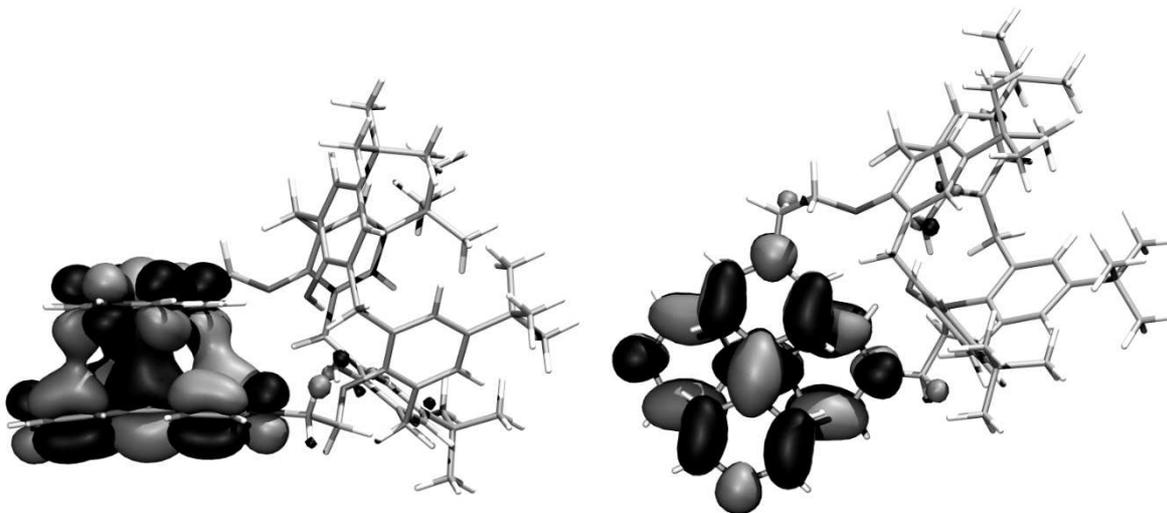


Figure 16. Interactions stabilisantes dans la structure optimisée de $[40H_2]_{Dim}^{2+}$. Vue de face et de côté.

Les différences d'énergies estimées à plusieurs niveaux de calculs entre les isomères « parallèles » et « perpendiculaires » de $[40H_2]_{Dim}^{2+}$ et $[40Me_2]_{Dim}^{2+}$ sont compilées dans le Tableau 3. Ces résultats de calculs théoriques suggèrent que l'isomère « parallèle » est systématiquement plus stable que l'isomère perpendiculaire pour $40Me_2^{2(+)}$ tandis que l'inverse est observé pour $40H_2^{2(+)}$. Cette étude montre également que la prise en compte d'un solvant de polarité croissante (dichlorométhane, acétonitrile, formamide) tend à stabiliser les structures « parallèles » $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=23}$ et $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$ d'environ 5-6 kcal.mol⁻¹, la stabilisation la plus marquée étant observée avec le solvant le plus polaire, sans doute en raison de la polarité plus grande des isomères «parallèles» comparée à celle des isomères « perpendiculaires ». Le moment dipolaire calculé pour ces deux conformations sont en effet respectivement de 51,3 D et 41,1 D pour $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=23}$ et $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=92}$ ou de 50,8 D et 42,9 D pour $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$ et $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=96}$.

La prise en compte d'interactions faibles en utilisant les méthodes développées par Grimme (B3LYP-D3)^[66-67] ou DiLabio (B3LYP-DCP)^[68] a aussi conduit à une augmentation des valeurs de ΔE impliquant une stabilisation des formes « parallèles » $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=23}$ et $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$, alors qu'un changement d'une base double zêta à triple zêta n'a pas de conséquence sur la stabilité relative de chaque isomère.

En conclusion, les calculs menés sur $[40Me_2]_{Dim}^{2+}$ et $[40H_2]_{Dim}^{2+}$ montrent que, pour chaque espèce, deux conformations tiennent lieu de minimums locaux sur la surface d'énergie potentielle et que le substituant introduit sur les pyridines terminales détermine la conformation la plus stable, parallèle ou perpendiculaire, du dimère. La protonation semble en

effet stabiliser l'arrangement « perpendiculaire » alors que la méthylation conduit à la stabilisation de la géométrie « parallèle », la plus usuelle.

L'existence d'orientations multiples au sein d'associations de radicaux ioniques a déjà été proposée à partir de données expérimentales de diffraction des rayons X. Des complexes à conformation décalée ont, par exemple, été décrits avec les dérivés du thianthrène, de la tétracyanopyrazine et du naphthalène.^[69-71]

Malheureusement, d'un point de vue expérimental, aucun des résultats obtenus en solution avec les composés $[40Me_2]_{Dim}^{2+}$ et $[40H_2]_{Dim}^{2+}$ ne permet de conclure définitivement sur l'existence de deux conformations stables en solution et différentes pour ces deux espèces. En particulier, les spectres d'absorption UV/Vis des solutions produites par réduction électrochimique de $40H_2^{4+}$ et $40Me_2^{4+}$ présentent des caractéristiques identiques, avec la présence d'une bande large d'absorption à 833 nm, alors que la signature spectroscopique UV/Vis des π -dimères dépend fortement de la nature du recouvrement orbitalaire entre les systèmes π .^[8] Ce désaccord apparent entre les résultats expérimentaux et les calculs peut trouver son explication dans la nature du milieu utilisé pour l'étude expérimentale. En effet, les expériences ont systématiquement été menées en milieu électrolytique hautement polaire, dans le DMF ou dans l'acétonitrile en présence d'une grande concentration en électrolyte support (0,1 M TBAP) alors nous avons montré que la polarité du solvant a une influence sensible en conduisant à une stabilisation des isomères les plus polaires "parallèles", $[40H_2]_{Dim}^{\alpha=23}$ et $[40Me_2]_{Dim}^{\alpha=19}$.

II.1.1.2 Conclusion

Nous avons mis en évidence la formation réversible de π -dimères intramoléculaires à partir de radicaux bipyridiniums portés par un gabarit calixarène, sous l'effet conjugué d'une activation chimique (protonation) et électrochimique (transfert d'électron). L'architecture calixarène confirme qu'elle présente la flexibilité suffisante pour s'adapter à la géométrie d'un π -dimère intramoléculaire.

Même si l'état initial (calixarène-bis-pyridinium-pyridine) et l'état final (π -dimère) sont indépendants du chemin parcouru (protonation puis transfert d'électron ou l'inverse), chaque voie met en jeu des intermédiaires qui lui sont propres. En particulier, nous avons montré que le composé intermédiaire calixarène bis-pyridinyl-pyridine est impliqué dans un processus de σ -dimérisation totalement réversible, déclenché par un transfert d'électron sur le

composé calixarène-bis-pyridinium-pyridine. Ce processus s'accompagne d'un comportement électrochimique riche et original.

Les résultats des calculs effectués sur les structures π -dimères des composés calixarène-bis-pyridinium-pyridinium *N*-protoné et calixarène-bis-pyridinium-pyridinium *N*-méthylés suggèrent l'existence d'orientations multiples des radicaux cations des bis-pyridiniums au sein des dimères. Pour chacun de ces composés, deux configurations distinctes caractérisées par un arrangement quasi-parallèle et quasi-perpendiculaire des bras radicalaires portés par le calixarène représentent des minimums locaux sur la surface d'énergie potentielle, le substituant introduit sur le cycle pyridine terminal déterminant la conformation, parallèle ou perpendiculaire, la plus stable. Cependant, à ce stade, il est difficile de conclure définitivement, faute d'indices expérimentaux décisifs, sur l'existence très originale en solution de ce nouvel arrangement « perpendiculaire » dans la classe des π -dimères à base de viologène.

Nous pensons que cette étude peut trouver son prolongement dans la conception de matériaux moléculaires commutables à commande multiple.

II.1.2 Contrôle de la π -dimérisation par des liaisons hydrogènes intramoléculaires : cas des calixarènes rigides $41(\text{OR})_2^{4+}$

Le greffage direct de sous-unités viologènes sur la grande couronne de charnières calixarènes donne accès à des molécules beaucoup plus rigides que celles que nous avons décrites dans le paragraphe précédent. La formation de π -dimères intramoléculaires dans ce type de structures implique des changements conformationnels relativement importants au niveau du squelette calixarène. En d'autres termes, la capacité de ces systèmes à former des complexes de type π -dimère dépend de l'énergie de stabilisation associée au processus de π -dimérisation intramoléculaire, qui doit être suffisamment importante pour permettre de contrebalancer la barrière d'activation correspondant aux réarrangements structuraux de cette charnière. En outre, la rigidité de cette charnière permet d'envisager l'association de deux dérivés calixarènes par formation de π -dimères intermoléculaires entre les sous-unités viologènes pendantes (à droite sur le Schéma 30).

Dans le paragraphe qui suit, nous décrivons la synthèse et les propriétés des dérivés calix[4]arène-bipyridiniums $41(\text{OH})_2^{4+}$ et $41(\text{OPr})_2^{4+}$ (Schéma 30), présentant tous deux une connexion directe de deux sous-unités viologènes sur la grande couronne de la charnière. Ces molécules diffèrent néanmoins par la nature des substituants introduits sur la petite couronne : deux unités hydroxyles et deux unités propoxyles pour $41(\text{OH})_2^{4+}$ et quatre unités propoxyles pour $41(\text{OPr})_2^{4+}$.

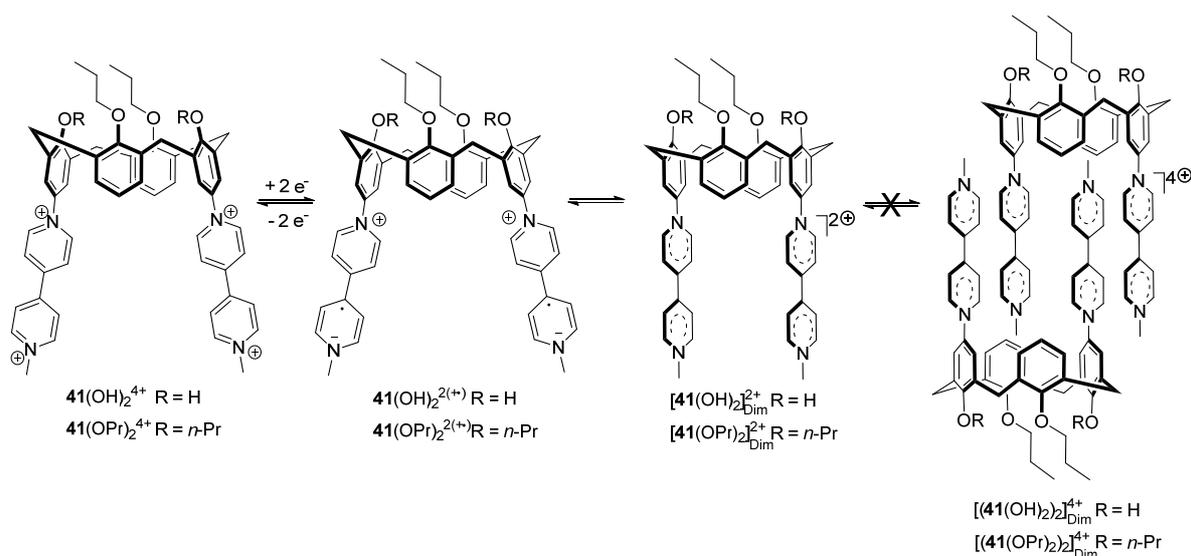


Schéma 30.

À partir d'études d'électrochimie, de spectroscopies de RPE et d'absorption UV/Vis, appuyées par des calculs de chimie théorique, nous montrons que les motifs de substitution

sur la petite couronne de la charnière calixarène sont déterminants pour le développement du processus de π -dimérisation des radicaux cations viologènes positionnés au niveau de la grande couronne. En effet, la flexibilité de la plateforme calixarène exigée par ce processus est ici modulée, selon les conditions expérimentales, par des liaisons H intramoléculaires entre substituants de la petite couronne. Notons dès à présent que l'étude de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ n'a conduit à l'observation que de π -dimères intramoléculaires, malgré la rigidité de la charnière qui pourrait *a priori* favoriser des assemblages intermoléculaires (Schéma 30).

II.1.2.1 Résultats et discussion

II.1.2.1.1 Synthèse de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$, $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$, $\mathbf{58}^{2+}$ et $\mathbf{59}^{2+}$

Les voies de synthèse conduisant à $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ sont basées sur la réaction de Zincke.^[72] Cette réaction consiste en l'addition à haute température d'une amine primaire sur un sel de 2,4-dinitrophénylpyridinium provoquant l'ouverture du cycle pyridinium (Schéma 31). L'addition d'un second équivalent d'amine primaire s'accompagne de l'élimination d'une molécule de 2,4-dinitroaniline, et une dernière étape de cyclisation impliquant l'élimination d'une amine primaire conduit à la formation du dérivé pyridinium désiré.

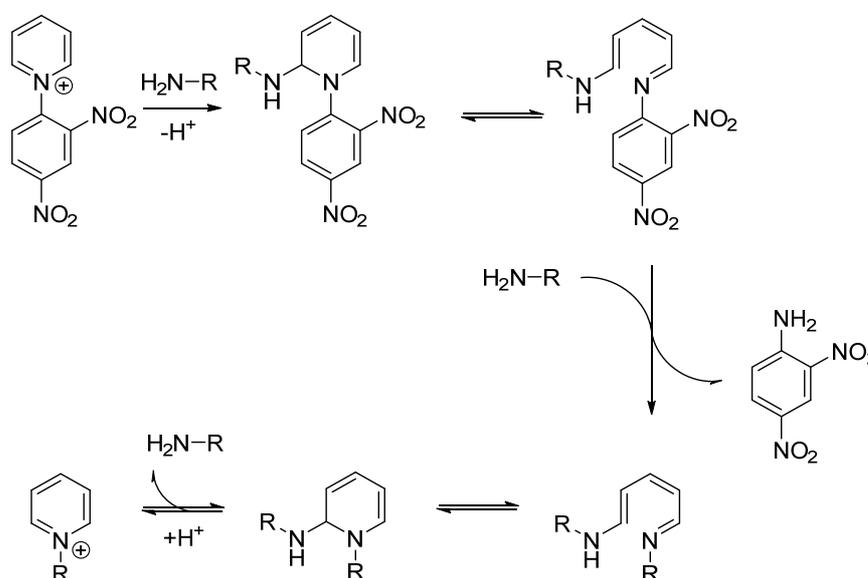


Schéma 31. Mécanisme de la réaction de Zincke.^[73-74]

Les calix[4]arènes **51** et **52** nous ont été fournis par les Dr. Jennifer Wytko et Jean Weiss de l'Université de Strasbourg, et ils ont été synthétisés suivant une procédure connue impliquant l'O-alkylation du calix[4]arène suivie par une nitration à l'acide nitrique et une

réduction par SnCl_2 .^[75-78] Les unités amines primaires de **51** et **52** réagissent à haute température avec un excès des dérivés dinitrophényl-pyridiniums **53**²⁺ ou **54**⁺ pour former respectivement **41(OH)₂**⁴⁺ et **55**²⁺ (Schéma 32).^[79-80] Le composé **41(OPr)₂**⁴⁺ a été obtenu par quaternarisation de **55**²⁺ en présence d'un excès de CH_3I . La réaction de Zincke a également permis de synthétiser les composés de référence **58**²⁺ et **59**²⁺ à partir du 4-aminophénol **56** et de la 4-propoxyaniline **57**, disponibles commercialement.

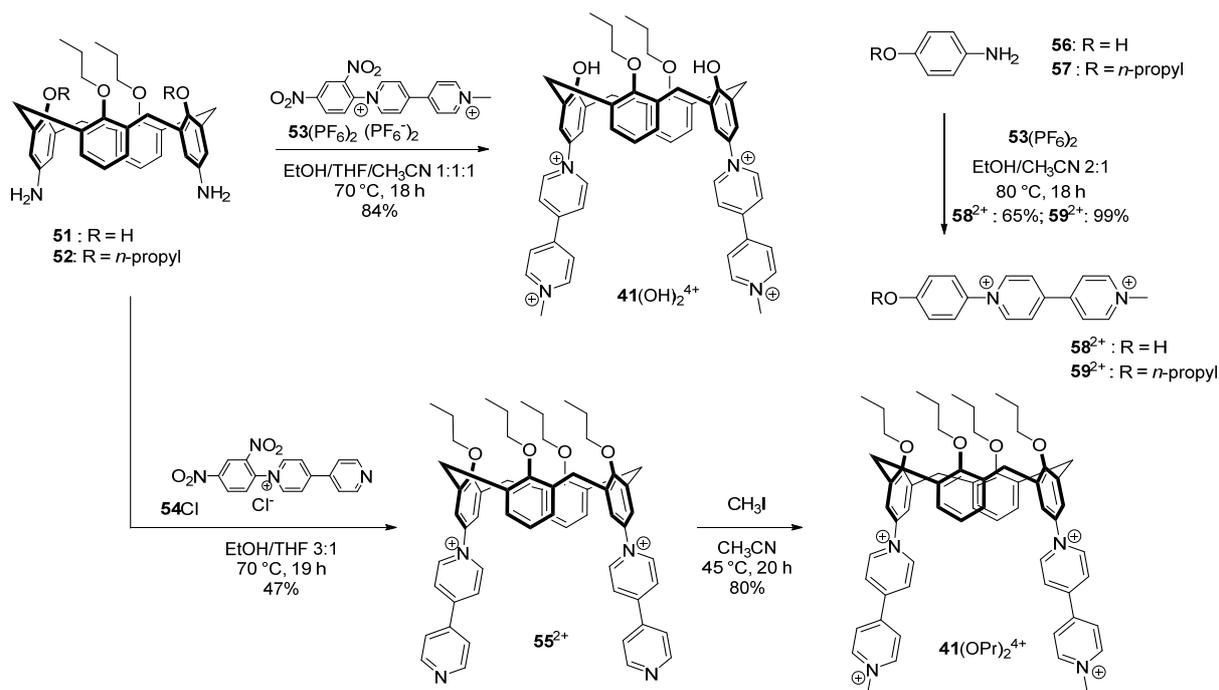


Schéma 32.

II.1.2.1.2 Caractérisations par spectroscopie de RMN ¹H

Les spectres de RMN ¹H de **41(OH)₂(PF₆)₄** et de **41(OPr)₂(PF₆)₄** enregistrés dans l'acétonitrile deutéré sont représentés sur la Figure 17. L'attribution des signaux a été effectuée en s'appuyant sur l'analyse des spectres de RMN 2D correspondants. La conformation cône du squelette calixarène est confirmée dans les deux composés par l'observation de deux doublets, à environ 3,5 et 4,5 ppm, attribués aux protons méthyléniques pontants non équivalents Hc. Les protons Ha, correspondant aux groupes hydroxyles de **41(OH)₂(PF₆)₄**, apparaissent sous la forme d'un singulet résonant à 9,48 ppm, ce signal étant bien évidemment absent dans le spectre de RMN de **41(OPr)₂(PF₆)₄**. Sur le spectre du composé de référence **58(PF₆)₂**, le pic de résonance du proton phénolique apparaît à 7,86 ppm. Le déblindage de ce signal, qui passe de 7,86 ppm pour **58(PF₆)₂** à 9,48 ppm pour **41(OH)₂(PF₆)₄**, est attribué à l'existence de liaisons hydrogènes impliquant les protons phénoliques au niveau de la petite couronne de **41(OH)₂(PF₆)₄**. Nous observons également

une différence notable au niveau des déplacements chimiques du triplet et du doublet attribués respectivement aux protons en position *para* et *mé*ta des groupements propoxyles, He et Hf, sans doute en raison d'une conformation différente des deux charnières calixarène en solution. Les déplacements chimiques associés sont $\delta(\text{He}) = 6,94$ ppm et $\delta(\text{Hf}) = 7,22$ ppm pour $\mathbf{41}(\text{OH})_2(\text{PF}_6)_4$, et $\delta(\text{He}) = 6,48$ ppm et $\delta(\text{Hf}) = 6,56$ ppm pour $\mathbf{41}(\text{OPr})_2(\text{PF}_6)_4$.

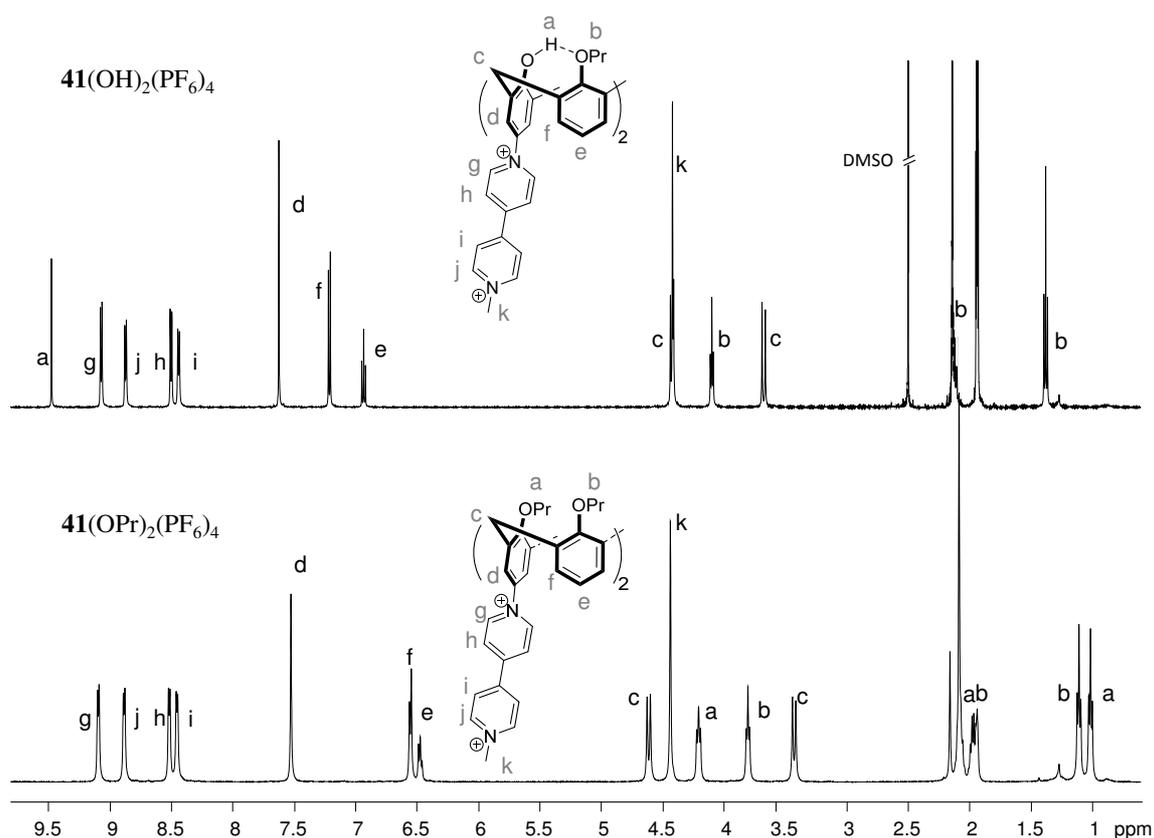


Figure 17. Spectres de RMN ^1H de $\mathbf{41}(\text{OH})_2(\text{PF}_6)_4$ et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2(\text{PF}_6)_4$ (CD_3CN , 500 MHz)

II.1.2.1.3 Caractérisations électrochimiques

La capacité des radicaux cations bipyridiniums à former des complexes de type π -dimère en solution peut être directement estimée par des mesures électrochimiques. Les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées pour $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ en milieu électrolytique de DMF (**Figure 18**) présentent deux vagues réversibles de réduction entre -0,5 et -1,5 V. Chaque vague correspond à un transfert de deux électrons centré sur les motifs bipyridiniums (un électron par unité bipyridinium, déterminé par coulométrie) conduisant à la formation successive des di-radicaux di-cations et des dérivés neutres quinoniques. Les résultats des études électrochimiques conduites avec $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$, $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$, et avec les composés de référence $\mathbf{58}^{2+}$ et $\mathbf{59}^{2+}$, sont résumés dans le Tableau 4.

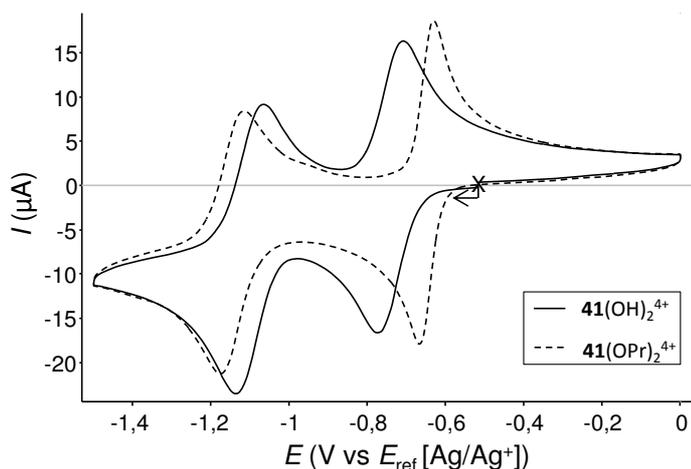


Figure 18. Courbes de voltamétrie cyclique de $\mathbf{41(OH)_2^{4+}}$ et $\mathbf{41(OPr)_2^{4+}}$ 1 mM dans le DMF + TBAP 0,1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3\text{mm}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, E vs. $\text{Ag/Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$).

Tableau 4. Potentiels^a de demi-vague ($E_{1/2}$), $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ et $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2$ (mV) mesurées par VC pour $\mathbf{41(OH)_2^{4+}}$, $\mathbf{41(OPr)_2^{4+}}$, $\mathbf{58^{2+}}$ et $\mathbf{59^{2+}}$ dans le DMF + TBAP 0,1 M (carbone vitreux, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, E vs. $\text{Ag/Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$ ^b).

	$E_{1/2}^1$	ΔE_p^1	$E_{1/2}^2$	ΔE_p^2	$\Delta E_{1/2}$
$\mathbf{58^{2+}}$	-727	60	-1071	64	344
$\mathbf{59^{2+}}$	-718	57	-1062	63	344
$\mathbf{41(OH)_2^{4+}}$	-740	59	-1100	67	360
$\mathbf{41(OPr)_2^{4+}}$	-650	37	-1146	58	496

^a Erreur expérimentale estimée = $\pm 5 \text{ mV}$

^b $E_{1/2}(\text{Ferrocene/Ferrocenium}) = +86 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$

Les comportements électrochimiques de $\mathbf{41(OH)_2^{4+}}$, $\mathbf{58^{2+}}$ et $\mathbf{59^{2+}}$ sont similaires. La première vague de réduction de $\mathbf{41(OH)_2^{4+}}$ est observée à un potentiel $E_{1/2}^1 \approx -0,74 \text{ V}$, proche de celui déterminé pour les composés de référence $\mathbf{58^{2+}}$ et $\mathbf{59^{2+}}$. Pour ces espèces, l'écart pic à pic ΔE_p mesuré sur la première vague de réduction est d'environ 60 mV à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et la réduction suivante, conduisant à l'espèce quinonique, est observée à des potentiels plus négatifs d'environ 0,35-0,36 V. Ces résultats permettent donc de conclure que dans nos conditions expérimentales de concentration, solvant et température, aucun π -dimère inter- ou intra- moléculaire n'est observé à partir des espèces réduites $[\mathbf{41(OH)_2}]^{2(+)}$, $\mathbf{58^{+}}$ et $\mathbf{59^{+}}$.

Des résultats différents ont été obtenus lors de l'étude de $\mathbf{41(OPr)_2^{4+}}$. En premier lieu, la vague de réduction, observée à $E_{1/2}^1 \approx -0,65 \text{ V}$, est déplacée de +0,11 V par rapport à celle de $\mathbf{41(OH)_2^{4+}}$. Par ailleurs, l'écart pic à pic $\Delta E_p = 37 \text{ mV}$ mesuré à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ sur la première réduction de $\mathbf{41(OPr)_2^{4+}}$ est très inférieur à la valeur classique de 59 mV attendue pour un transfert nernstien d'un électron par centre redox sur une molécule portant un ou plusieurs

centres redox indépendants et chimiquement équivalents. De plus, le domaine de stabilité de la forme réduite à deux électrons $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{2(++)}$ est augmenté d'environ 0,14 V par rapport à celui de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(++)}$ (**Figure 18**). Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec l'existence d'une réaction de π -dimérisation couplée au transfert d'électron, stabilisant la forme diradical-dicationique électrogénérée $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{2(++)}$ sous la forme du complexe $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$, au contraire de ce qui a été établi avec $[\mathbf{41}(\text{OH})_2]^{2(++)}$.

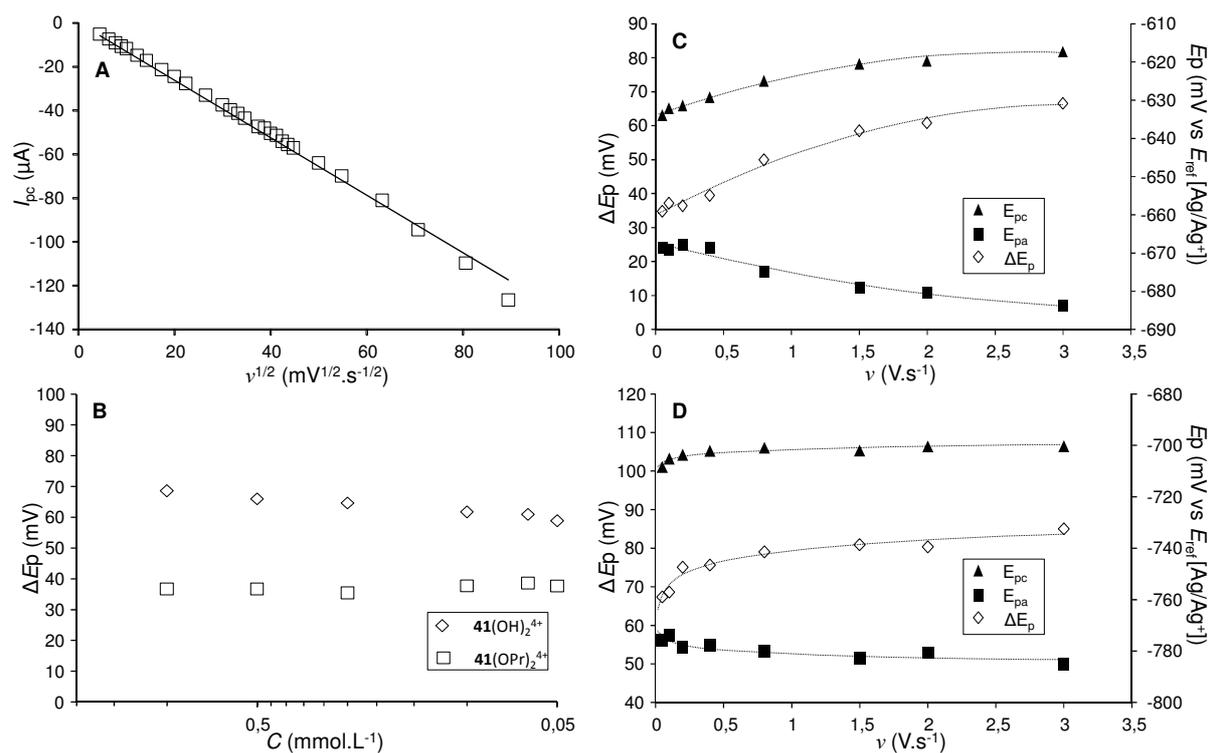


Figure 19. A) Intensité du pic de première réduction de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ (1 mM) en fonction de $v^{1/2}$. B) Différence de potentiel pic à pic (ΔE_p) mesurées pour $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ en fonction de la concentration. Potentiels anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et différence de potentiel pic à pic (ΔE_p) en fonction de la vitesse de balayage (v), mesurées pour C) $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ et D) $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$, 1 mM. (VC, DMF + TBAP 0,1 M, carbone vitreux, $\varnothing = 3$ mm, E vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}$ M).

La réponse électrochimique des deux composés est contrôlée par la diffusion pour des vitesses de balayage inférieures à $3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En effet, l'intensité du premier pic cathodique varie linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 19 A), tandis que la valeur de ΔE_p n'est que peu affectée par la vitesse de balayage (Figure 19 C et D).^[81] Le caractère intramoléculaire du processus de π -dimérisation couplé à la réduction de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ est en outre montré par le fait que les caractéristiques électrochimiques de la première vague

de réduction ne varient pas sur une large gamme de concentrations (0,5 – 5 mM) (Figure 19 B).

II.1.2.1.4 Etudes par spectroscopies d'absorption UV/Vis et de RPE en milieu organique

Les hypothèses formulées au paragraphe précédent ont été confirmées par les résultats d'une étude de spectro-électrochimie (Figure 20). La réduction exhaustive à un électron par sous-unité bipyridinium d'une solution de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ dans le DMF ($E_{\text{app}} = -0,9 \text{ V}$) s'accompagne de l'apparition progressive des bandes d'absorption UV/Vis classiquement observées lors de formation de radicaux cations dérivés du viologène (Figure 20 B), principalement à 615 nm ($29900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 450 nm ($35300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 386 nm ($29900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le spectre de RPE de l'espèce électrogénérée $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(+)}$ (Figure 21, tirets) correspond à la réponse caractéristique de radicaux cations viologènes paramagnétiques. Ces caractéristiques spectroscopiques de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(+)}$ sont proches de celles observées dans les mêmes conditions pour le composé de référence réduit à un électron $\mathbf{58}^{2(+)}$ (Figure 20 B, pointillés).

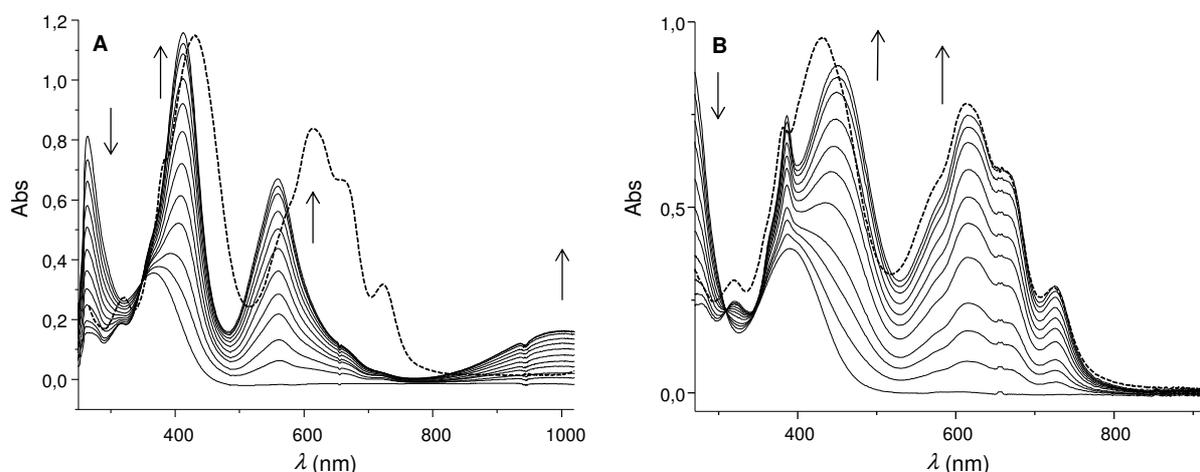


Figure 20. Evolution des spectres d'absorption UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de A) $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ et B) $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ dans le DMF (0,1 M TBAP) (électrode de travail = Pt, $E_{\text{app}} = -0,9 \text{ V}$, 0,25 mM, 15 mL, $l = 1 \text{ mm}$, $t \approx 30 \text{ min}$). Courbes en pointillés : spectres UV/Vis de A) $\mathbf{59}^{2+}$ et B) $\mathbf{58}^{2+}$, 0,5 M dans le DMF (0,1 M TBAP).

En revanche, la réduction exhaustive à un électron par sous-unité viologène de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ ($E_{\text{app}} = -0,9 \text{ V}$) se traduit par l'émergence progressive de bandes d'absorption caractéristiques des π -dimères^[1, 26] à 422 nm ($46300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 560 nm ($26800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à environ 1000 nm ($6500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'hypothèse de la formation du π -dimère $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ est également appuyée par le caractère silencieux du spectre de RPE

de la solution électrolysée (Figure 21, trait plein). À nouveau, le caractère intramoléculaire de la π -dimérisation est confirmé par comparaison de ces résultats expérimentaux avec ceux obtenus dans les mêmes conditions avec les composés de référence $\mathbf{58}^{2+}$ et $\mathbf{59}^{2+}$. Notons également que les bandes d'absorption UV/Vis diagnostiques de la formation du π -dimère de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ sont inchangées à haute dilution (10^{-5} M), au facteur de normalisation près.

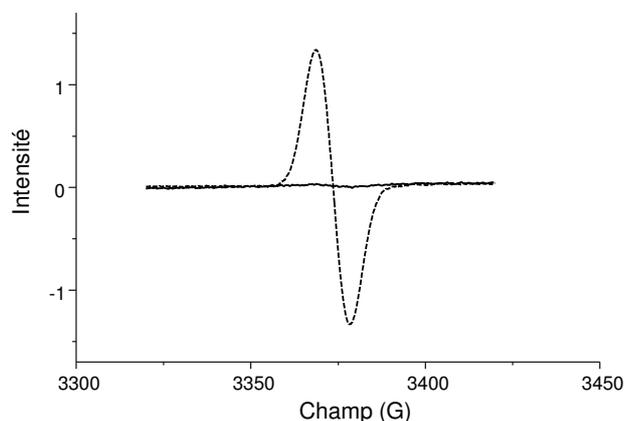


Figure 21. Spectres de RPE enregistrés après réduction à un électron par viologène de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ (tirets) et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ (trait plein) enregistrés en bande X à température ambiante (puissance = 2,2 mW, fréquence = 9,44 Hz, ModAmpl = 0,1 mT).

Deux comportements différents ont donc été observés avec $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ et $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$. La réduction à deux électrons de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$, présentant quatre groupes propoxyles sur la petite couronne de la plateforme calixarène, conduit au π -dimère intramoléculaire paramagnétique $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. La charnière calixarène dans ce composé est suffisamment flexible pour permettre le recouvrement des orbitales SO des sous-unités viologènes radicalaires positionnées sur la grande couronne. Au contraire, aucune association n'est observée entre les deux sous-unités radicalaires pendantes au sein de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(+)}$. L'analogie structurale entre ces deux composés nous a conduits à formuler l'hypothèse que l'existence de liaisons H (O-H...OPr) impliquant les groupes hydroxyles et propoxyles adjacents sur la petite couronne de la charnière calixarène empêche la déformation du cône lui permettant d'adopter une conformation favorable à la formation d'un π -dimère intramoléculaire.

II.1.2.1.5 Contrôle de la rigidité de la charnière

Des travaux antérieurs ont permis de démontrer que l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires impliquant les sous-unités phénol peut conduire à une rigidification importante du squelette calixarène.^[82] Dans le cas du dérivé $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$, cette rigidification peut potentiellement faire obstacle à la π -dimérisation intramoléculaire déclenchable

électrochimiquement. Pour valider cette hypothèse, nous avons cherché à vérifier si la présence d'un compétiteur de liaisons H dans le milieu pouvait permettre la formation du π -dimère $[\mathbf{41}(\text{OH})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$, en relâchant la contrainte exercée au niveau de la petite couronne. Une première approche a consisté à suivre sur le spectre de RMN ^1H le déplacement du singulet attribué aux protons phénoliques du calixarène lors de l'addition de quantités croissantes d'un compétiteur. Nous avons notamment étudié l'effet de l'addition de plusieurs cations alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cs^+) ainsi que de l'anion fluorure susceptibles d'intervenir sur les liaisons H en interagissant respectivement avec les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la petite couronne.^[83-85] Dans notre cas, même en présence d'un large excès de ces différents ions, aucune modification notable des spectres de RMN ^1H enregistrés dans l'acétonitrile ou dans le DMSO deutéré n'est observée, sans doute en raison de liaisons hydrogènes intramoléculaires au niveau de la petite couronne de la charnière calixarène relativement fortes.

Une autre stratégie envisagée pour moduler la force de ces interactions H a consisté à déprotoner les groupements hydroxyles sur la petite couronne de la charnière calixarène par addition dans le milieu d'une base forte telle que le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU). L'étude a été menée par spectroscopie d'absorption UV/Vis directement sur l'espèce $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(+)}$, obtenue par réduction exhaustive de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ dans une solution de DMF ($E_{\text{app}} = -0,9 \text{ V}$). Les spectres enregistrés avant et après addition d'un large excès de DBU sont représentés sur la Figure 22 A. Les principales modifications consistent en l'évolution de la bande d'absorption à 615 nm ($29900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et en la disparition de la bande à 450 nm ($35300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) observées en absence de base au profit de bandes d'absorption à 622 nm ($34300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 398 nm ($36400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). En particulier, la bande large d'absorption dans la région du proche infra-rouge, diagnostique de la formation du π -dimère, n'est pas détectée en présence de DBU. De plus, le caractère paramagnétique de la solution est maintenu en présence de base comme le montre le signal de RPE de la solution résultante (Figure 22 B).

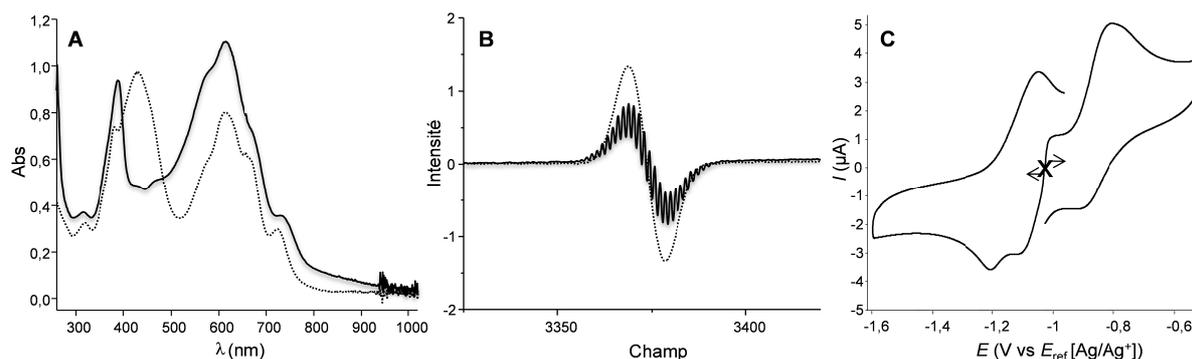


Figure 22. A) Spectres UV/Vis et B) spectres de RPE (puissance = 2,2 mW, fréquence = 9,44 Hz, ModAmpl = 0,1 mT) de $\mathbf{41(OH)_2^{2(+)}}$ enregistrés avant (pointillés) et après addition d'un excès de DBU. C) Courbe de voltamétrie cyclique de $\mathbf{41(OH)_2^{2(+)}}$ (0,25 mM dans le DMF + TBAP 0,1 M) après addition d'un large excès de DBU (carbone vitreux, $\varnothing = 3$ mm, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹, E vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M).

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces résultats. D'une part, le DBU, dont le pK_a est estimé à 24,3 dans l'acétonitrile,^[86] n'est peut-être pas suffisamment basique pour effectuer les deux déprotonations nécessaires pour rendre sa flexibilité au calixarène et autoriser la formation ultérieure d'un π -dimère. En effet, Cunningham *et al.* ont étudié les réactions de déprotonation de différents calix[n]arènes dans l'acétonitrile.^[87] Lorsque le *tert*-butylcalix[4]arène est mis en présence de DBU, ces auteurs observent une modification du spectre d'absorbance UV/Vis jusqu'à seulement un équivalent de base ajouté, et l'addition ultérieure d'un excès de base n'entraîne pas de modifications supplémentaires. Le pK_a de première déprotonation calculé pour le *tert*-butylcalix[4]arène dans l'acétonitrile est de $19,06 \pm 0,22$, tandis que le pK_a de seconde déprotonation est supposé supérieur à 33, puisqu'aucun indice expérimental de la double déprotonation n'a été observé après addition d'une superbase de Verkade (pK_a \approx 33,5). Il est donc envisageable que la présence d'un excès de DBU dans une solution de $\mathbf{41(OH)_2^{2(+)}}$ ne conduise qu'à la formation du dérivé mono-déprotoné, $\mathbf{41^{2(+)}}(\text{OH})(\text{O}^-)$ et que la liaison hydrogène impliquant le groupe hydroxyle restant maintienne une rigidité encore trop importante pour former le π -dimère $[\mathbf{41(OH)_2}]_{\text{Dim}}^{2+}$. Il convient de souligner que le dérivé mono-déprotoné, $\mathbf{41^{2(+)}}(\text{OH})(\text{O}^-)$ est caractérisé par deux viologènes mono-réduits non équivalents électrochimiquement. Par voie de conséquence, les deux vagues de réduction successives observées en deçà de -1 V sur le voltamogramme enregistré pour la solution de $\mathbf{41(OH)_2^{2(+)}}$ en présence d'un excès de DBU (Figure 22 C) pourraient correspondre à la formation de la forme quinonique des deux viologènes non équivalents.

L'autre hypothèse formulée repose sur la nature du radical électrogénéré après réaction de déprotonation, $\mathbf{41}^{2(+)}(\text{OH})(\text{O}^-)$. Le groupe phénolate et l'unité bipyridinium étant conjugués, il est possible que le radical soit délocalisé sur l'ensemble du système π (Schéma 33). Dans ce cas, la rigidité du squelette calixarène ne devrait pas permettre un recouvrement optimal des orbitales SO étendues sur toute la longueur du système π . À ce stade, il n'est pas possible de conclure avec certitude sur l'une ou l'autre des hypothèses que nous venons de formuler.

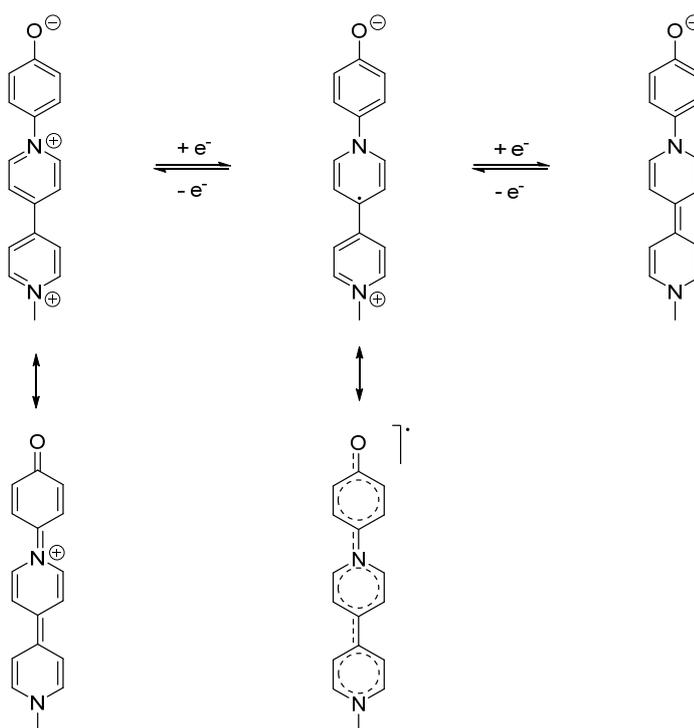


Schéma 33.

Une autre façon d'aborder cette question des liaisons H intramoléculaires en tant qu'obstacle à la π -dimérisation a consisté à utiliser l'eau en tant que compétiteur. Nous avons donc effectué un suivi par spectroscopie UV/Vis de la réduction de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ en solution aqueuse. La réduction a été réalisée par voie homogène en utilisant une solution concentrée de tétrakis(diméthylamino)éthylène dans le DMSO. Le spectre UV/Vis de la solution résultante (Figure 23, trait plein) présente une bande d'absorption dans la proche IR à 910 nm, caractéristique des π -dimères. La formation du π -dimère en présence d'eau peut être attribuée à une combinaison de plusieurs facteurs : à l'augmentation de l'énergie de stabilisation du dimère lié au caractère hydrophobe du radical électrogénéré, et à l'affaiblissement des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Notons que l'espèce de référence $\mathbf{58}^{2+}$ ne forme pas de π -dimères dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 23, pointillés).

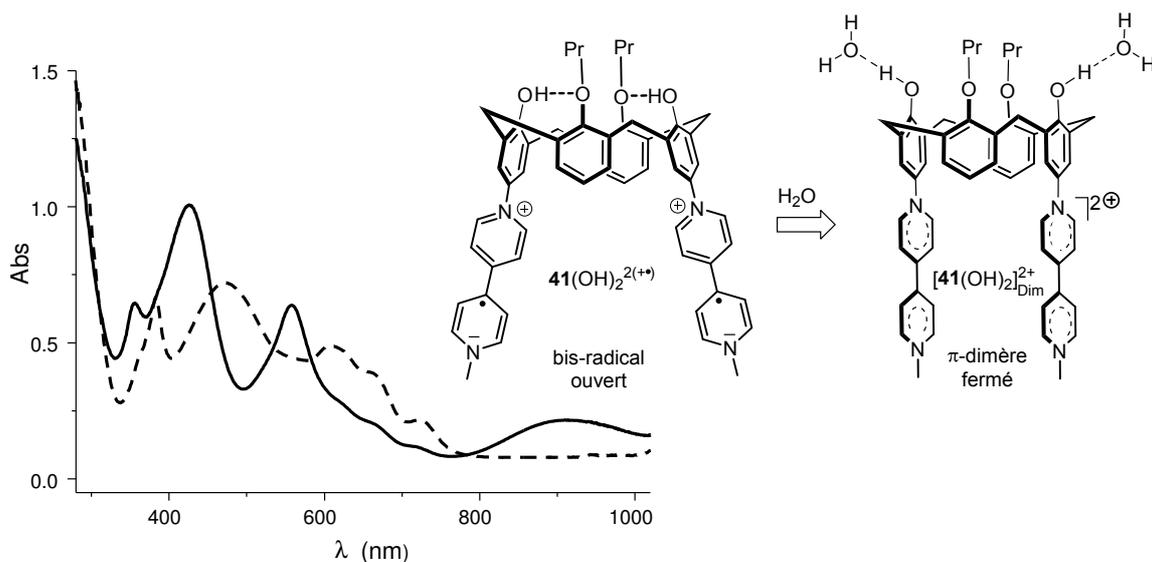


Figure 23. Spectres UV/Vis d'une solution aqueuse (0,05 mM en unités viologènes) de $41(\text{OH})_2^{4+}$ (trait plein) et 58^{2+} (pointillés) enregistrés après réduction par du tétrakis(diméthylamino)éthylène ($l = 1$ cm).

II.1.2.1.6 Etude théorique

Trois structures modèles ne portant pas de sous-unités viologènes ont été étudiées en collaboration avec le Pr. Anne Milet de l'Université Joseph Fourier de Grenoble afin d'obtenir plus d'informations sur l'effet des groupes hydroxyles de la plateforme calixarène sur le processus de π -dimérisation induit électrochimiquement. Les molécules étudiées, $60(\text{OH})_4$, $60(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$ et $60(\text{OPr})_4$, diffèrent par le nombre de substituants propoxyles introduits sur la petite couronne du calixarene (Figure 24). La distance mesurée entre deux carbones terminaux opposés de la grande couronne (en position *para* des atomes d'oxygène) est de 8,57 Å pour $60(\text{OH})_4$ (de symétrie C_4), 9,58 et 6,73 Å pour $60(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$, et 9,97 et 4,72 Å pour $60(\text{OPr})_4$. Ces distances calculées pour $60(\text{OH})_4$ et $60(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$, dont les conformations bloquées sont en partie imposées par des liaisons H entre groupes adjacents sur la petite couronne (O-H...OH ou O-H...OPr), sont trop grandes pour envisager des interactions entre des radicaux cations de viologènes qui seraient introduits sur la grande couronne. Au contraire, la conformation non-bloquée de $60(\text{OPr})_4$ semble *a priori* favorable à l'établissement de « liaisons » π - π dans un complexe de type π -dimère, puisque la distance entre deux unités viologènes attachées à la grande couronne serait proche des valeurs classiques de 3 – 3.5 Å. Une estimation du coût énergétique de la déformation de la charnière calixarène nécessaire au rapprochement des deux systèmes π placés sur la grande couronne a pu être obtenue par calcul de la différence d'énergie entre deux formes de $41(\text{OH})_2^{4+}$,

construites à partir des structures optimisées de $\mathbf{60}(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$ et $\mathbf{60}(\text{OPr})_4$ (en remplaçant deux OH par deux OPr). Une optimisation de la structure de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ a été effectuée sous contrainte (B3LYP/6-31d(d,p)) à partir de la conformation de $\mathbf{60}(\text{OPr})_4$, en maintenant figées les deux distances C-C entre les noyaux benzènes. L'énergie de la structure résultante est supérieure de $15,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à celle calculée pour la structure basée sur une géométrie de type $\mathbf{60}(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$. Ce résultat permet d'estimer que le gain d'énergie résultant des interactions entre les viologènes réduits doit excéder 16 kcal.mol^{-1} pour permettre la déformation nécessaire à la formation du π -dimère $[\mathbf{41}(\text{OH})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$.

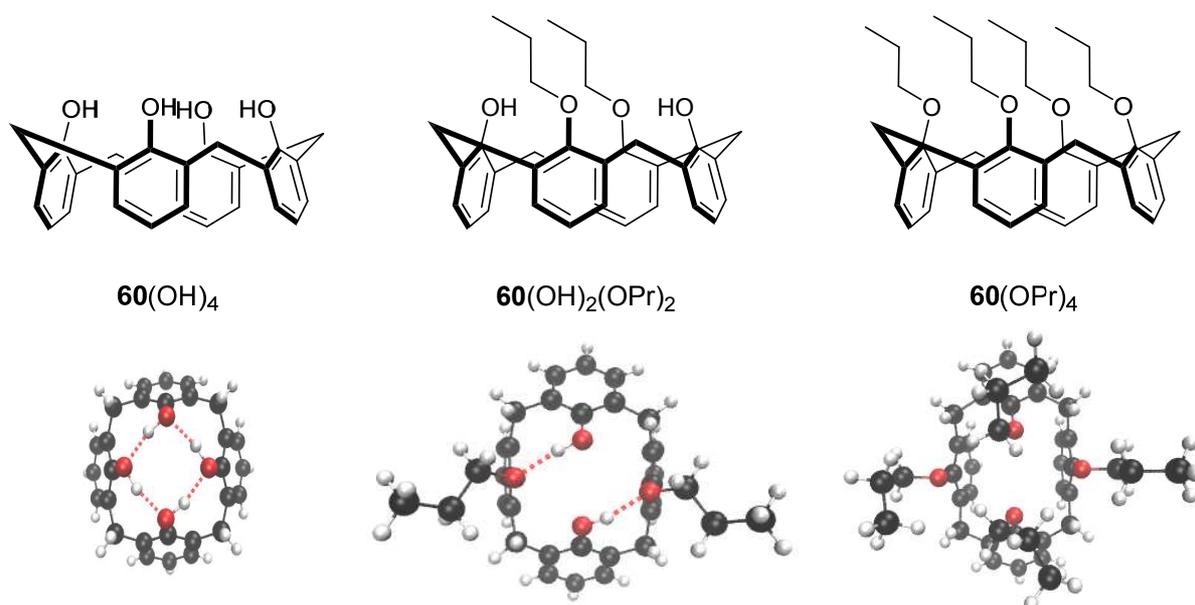


Figure 24. Structure des différents motifs $\mathbf{60}(\text{OH})_4$, $\mathbf{60}(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$, $\mathbf{60}(\text{OPr})_4$, optimisées au niveau B3LYP/6-31d(d,p).

Les structures des formes oxydée et réduite de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ ont également été optimisées à un niveau de calcul BLYP-D3/DZVP, mettant en évidence une interaction entre les radicaux cations de viologènes dans $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{2(+)}$. La structure optimisée de $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ présente une légère distorsion au niveau de la charnière, avec une distance de $4,2 \text{ \AA}$ entre les carbones du calixarène qui sont directement connectés aux viologènes, et les distances mesurées entre les atomes équivalents des deux unités viologènes se situent dans la gamme $3,3 - 3,8 \text{ \AA}$ (Figure 25). Le passage de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{2(+)}$ à $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ conduit à une ouverture de la structure associée à une déformation importante de la charnière calixarène. Les formes oxydée et réduite diffèrent également par la valeur de l'angle de torsion entre les deux cycles pyridiniums de chaque viologène (40° dans $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ et 10° dans

$[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$), et par la longueur de la liaison C-C entre cycles pyridiniums (1,48 Å dans $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ et 1,34 Å dans $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$).

Au contraire, la structure optimisée de $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(+)}$ au niveau BLYP-D3/DZVP peut être décrite comme une forme « ouverte » pour laquelle aucune interaction attractive entre les radicaux cations viologènes n'est impliquée, et la conformation de la charnière est similaire à celle de $\mathbf{51}(\text{OH})_2(\text{OPr})_2$.

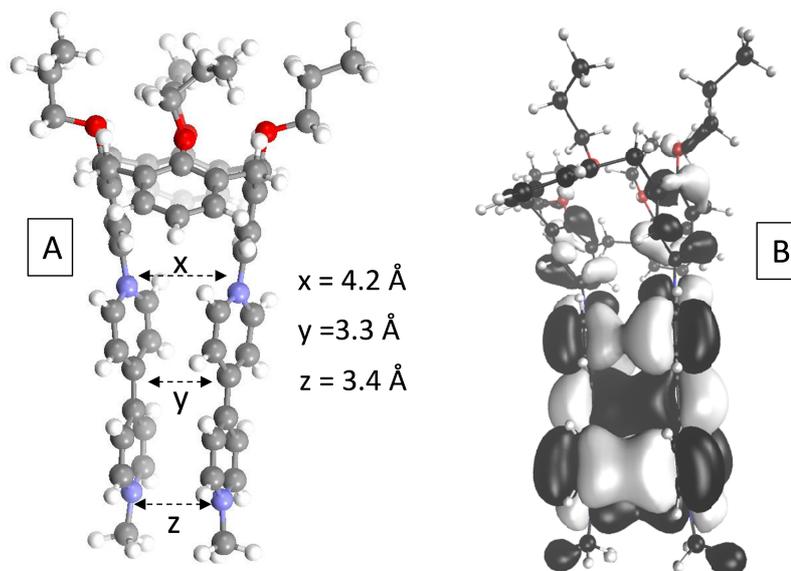


Figure 25. Représentation schématique des interactions entre les deux radicaux cations dans $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$, distances exprimées en Å.

En accord avec les expériences effectuées en milieux aqueux, l'addition de molécules d'eau au niveau de la petite couronne de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{2(+)}$ provoque la rupture des liaisons H impliquant les sous-unités phénol, autorisant ainsi la formation du π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{41}(\text{OH})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$.

II.1.2.2 Conclusion

Deux unités viologènes ont été directement connectées à deux charnières calixarènes au niveau de la grande couronne. Ces composés diffèrent par leur substitution sur la petite couronne : deux sous-unités hydroxyles et deux propoxyles pour $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$ contre quatre sous-unités propoxyles pour $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$. La plateforme calixarène de $\mathbf{41}(\text{OPr})_2^{4+}$ est suffisamment flexible pour autoriser un recouvrement des orbitales SO dans les formes réduites à un électron par viologène, conduisant au π -dimère intramoléculaire diamagnétique $[\mathbf{41}(\text{OPr})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. Ce dimère intramoléculaire présente les signatures caractéristiques des

π -dimères : absence de réponse de RPE, extension du domaine de stabilité électrochimique de l'espèce réduite et émergence d'une bande caractéristique dans la région du proche IR sur le spectre d'absorption. Cependant, la formation d'un π -dimère intramoléculaire peut être empêchée par rigidification de la charnière calixarène résultant de l'existence de liaisons H intramoléculaires sur la petite couronne dans $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{4+}$, entre groupes OH et OPr adjacents. Les deux électrons non appariés de l'espèce diradical dication électrogénérée $\mathbf{41}(\text{OH})_2^{2(+\bullet)}$ n'interagissent pas. La flexibilité de la charnière est rétablie dans un environnement aqueux qui est compétiteur de la formation de liaisons H, rendant possible la formation du π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{41}(\text{OH})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$.

II.2 Le palladium comme charnière pour la π -dimérisation intramoléculaire

La stratégie consistant à pré-organiser des sous-unités répondant à une activation par transfert d'électron afin de promouvoir un processus de π -dimérisation intramoléculaire a été exploitée essentiellement en considérant des charnières purement organiques. Il existe quelques exemples de structures organiques composées de deux sous-unités dimérisables pyridinyles^[88] ou TTF^[89-91], pour lesquelles la présence d'ions métalliques (Pd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} ...) permet la fermeture de la charnière, indispensable à la formation de π -dimères intramoléculaires. Les seules structures π -dimérisables basées sur des charnières inorganiques ont été construites autour du ferrocène, utilisé en tant que pivot, substitué au niveau des cyclopentadienyles par des motifs π -dimérisables de type naphthalènediimide,^[92] verdazyle (π -dimère uniquement observé à l'état solide),^[93] et viologène.^[94] À notre connaissance, il n'existe aucun autre exemple de systèmes mettant en jeu des charnières à base de complexes inorganiques dont les ligands portent des groupements π -dimérisables. Nous décrivons dans ce chapitre la synthèse d'un nouveau dérivé de viologène substitué par un motif imidazole utilisé en tant que point d'ancrage pour un centre métallique Pd(II) (Schéma 34).

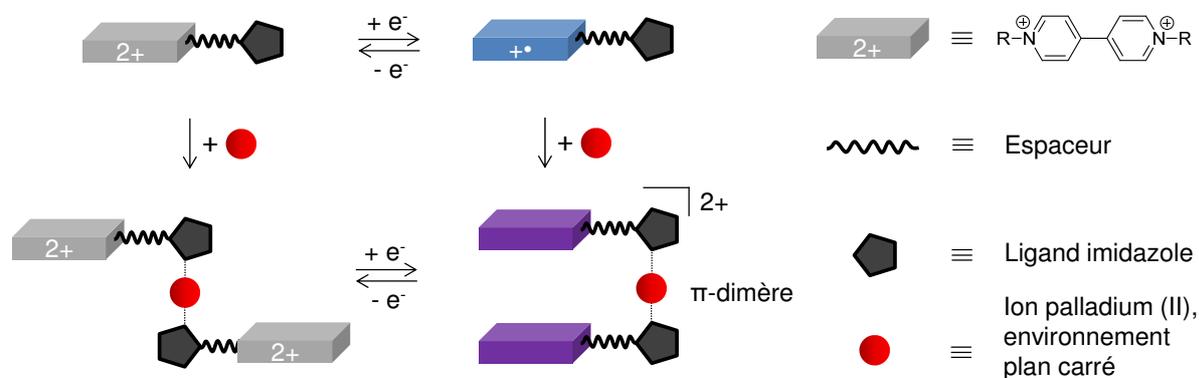


Schéma 34.

Cette approche originale doit trouver son bénéfice dans le caractère dynamique des équilibres de complexation. On peut en effet envisager la formation de π -dimères intramoléculaires selon deux voies (Schéma 34) : soit à partir de la forme oxydée du ligand qui devrait former un complexe de stœchiométrie 2 : 1 (L :M) de géométrie ouverte et dont la réduction s'accompagne de la π -dimérisation engendrant un mouvement de rotation autour du pivot métallique, soit directement à partir du ligand réduit portant le radical cation du

viologène. La stabilisation amenée par la formation du π -dimère laisse envisager le déplacement favorable des équilibres de complexation.

Les complexes de palladium à ligands échangeables ont été largement utilisés dans la littérature pour construire des assemblages supramoléculaires.^[95-96] Le caractère réversible de l'association entre le palladium et des ligands de type imidazole devrait permettre une réorganisation aisée des ligands autour du centre métallique sous l'action d'un stimulus externe, réorganisation impliquant des équilibres d'assemblages et de désassemblages accompagnant la construction des systèmes dynamiques. D'autre part, la géométrie plan-carré des complexes de Pd(II) constitue un facteur favorable puisque les distances imposées par une coordination de deux ligands en position adjacente (*cis*) ou opposée (*trans*) par rapport au centre métallique, estimées à 3-5 Å, sont adaptées à l'établissement d'interactions de type π -dimères intramoléculaires faisant intervenir les deux ligands du même complexe. Les propriétés de π -dimérisation des radicaux viologènes électrogénérés au niveau des bras du complexe de palladium, et la géométrie adoptée par ce complexe selon l'état redox des unités viologènes seront discutées sur la base d'études (spectro-)électrochimiques, spectroscopiques et de calculs théoriques.

II.2.1 Résultats et discussion

II.2.1.1 Synthèse de 67^{2+}

Les étapes clés de la synthèse du ligand viologène-imidazole 67^{2+} sont représentées Schéma 35. Elles impliquent une série de couplages au palladium de type Sonogashira, ainsi qu'une réaction de Zincke. La 4-éthynylaniline **61** commerciale est protégée sous forme de carbamate par un groupement *tert*-butoxycarbone (Boc)^[97] avant de subir une réaction d'iodation sur le carbone terminal de l'alcyne vrai. La protection de l'aniline s'est avérée indispensable pour assurer la stabilité du composé halogéné **63**. Le 2-éthynyl-1-méthylimidazole **64** est préparé selon une méthode connue, par iodation du 1-méthylimidazole,^[98] suivie d'un couplage de Sonogashira avec le triméthylsilyl acétylène et d'une dé-silylation au fluorure de tétrabutylammonium.^[98-99] Les composés **63** et **64** sont soumis à un couplage croisé de type Sonogashira pour former le dérivé 1,3-diyne **65**. Le faible rendement de cette réaction, 40%, résulte en grande partie de l'instabilité thermique de l'imidazole **64**. Des modifications des conditions expérimentales (température, temps de réaction, nature et charge du catalyseur) n'ont pas permis d'améliorer les rendements de ce couplage. La déprotection de l'amine terminale est réalisée en présence d'acide

trifluoroacétique dans le dichlorométhane. L'aniline résultante **66** réagit selon une réaction de Zincke avec le dérivé dinitrophényl-pyridinium **53**²⁺ [79] pour donner le composé cible **67**²⁺. L'insertion d'un espaceur de type 1,3-diyne, dont la présence ici ne semble pas indispensable, sera justifiée ultérieurement dans le paragraphe III.2.

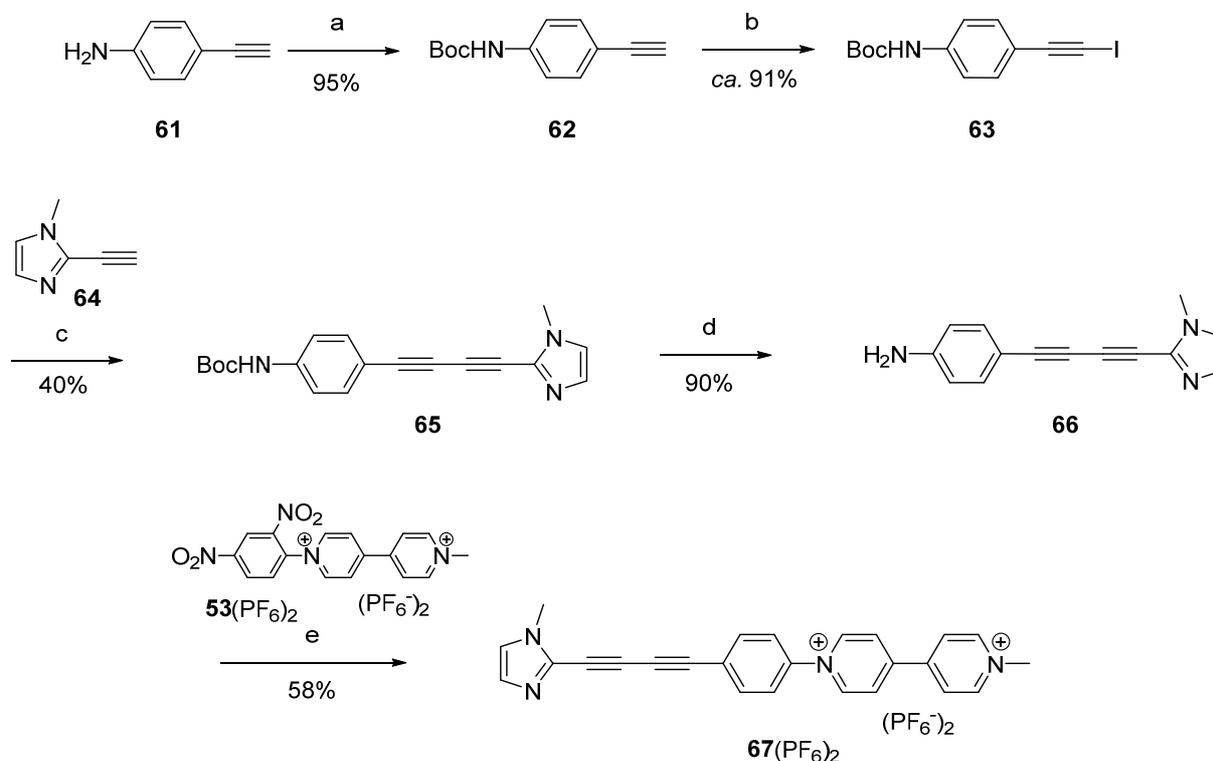


Schéma 35. (a) Boc₂O, THF, reflux, 6 h, 95%. (b) KOH, N-iodosuccinimide, MeOH, 0 °C puis t.a., 2 h, ca. 91%. (c) **64**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF, Et₃N, 45 °C, 30 min, 40%. (d) CF₃CO₂H, CH₂Cl₂, t.a., 30 min, 90%. (e) **53**(PF₆)₂, EtOH, CH₃CN, reflux, 18 h, 58%.

Deux complexes de palladium (II) présentant deux ligands labiles en position *cis* ou *trans* du centre métallique, le dinitratoéthylènediaminepalladium(II) noté *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)],^[100] et le *trans*-dichlorobisacétonitrilepalladium (II) noté *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂],^[101] (Schéma 36) ont été utilisés comme précurseurs de la charnière de π-dimérisation. Ces complexes ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature.^[100-101]

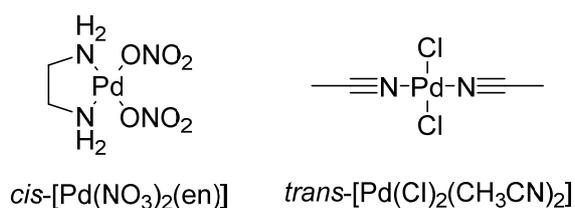


Schéma 36.

II.2.1.2 Caractérisation de 67Cl_2 par diffraction des rayons X

Le composé 67Cl_2 a pu être cristallisé sous la forme de monocristaux exploitables par diffraction des rayons X. Ces cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'une solution aqueuse de chlorure de tétra-*n*-butylammonium dans une solution de $67(\text{PF}_6)_2$ dans l'acétonitrile (environ 2 mM).

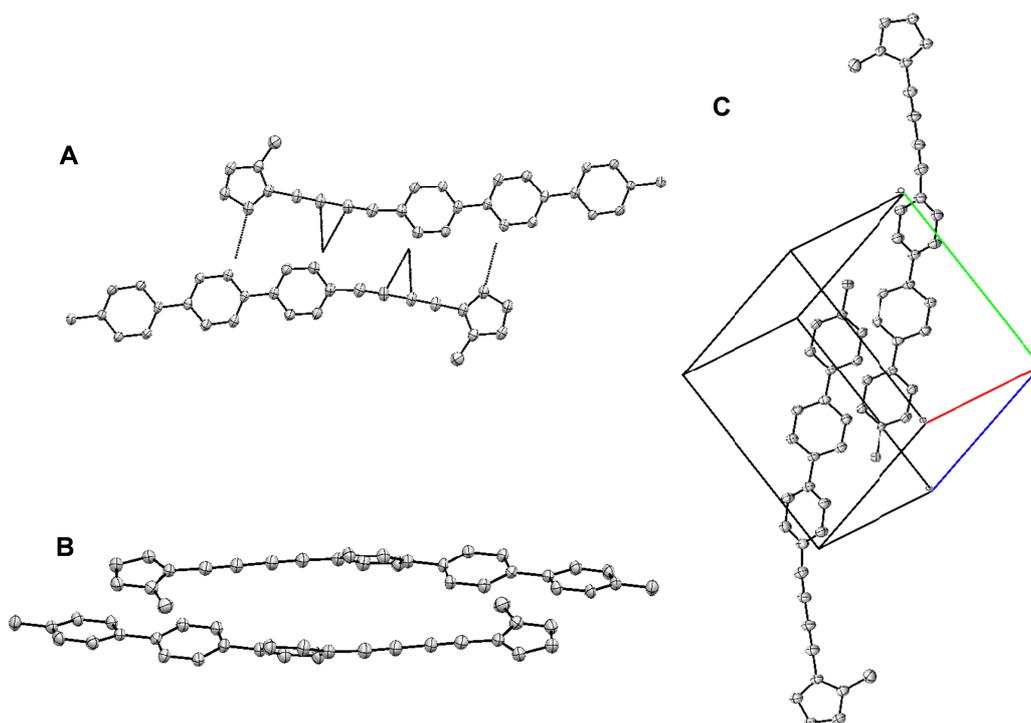


Figure 26. Vues ortep de l'espèce 67Cl_2 : A) vue de face avec les interactions impliquant le plus proche voisin, B) vue de profil d'un empilement, C) vue de la maille élémentaire. Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène et les contre-anions n'ont pas été représentés. Les ellipsoïdes de probabilités sont représentés au seuil de 50%.

Des vues ortep^[102] de la structure à l'état solide de 67Cl_2 sont représentées sur la Figure 26. Les deux cycles pyridiniums forment un angle dièdre de $11,8^\circ$, et l'angle mesuré entre les cycles phényle et pyridinium adjacents est de 37° . À l'état solide, la molécule de 67Cl_2 n'est pas totalement linéaire puisqu'un angle de $169,7^\circ$ est mesuré entre l'axe formé par l'enchaînement du phényle et du bipyridinium et l'axe formé par le dialcynes. Cette déformation est due à des interactions de type liaison hydrogène et liaison H- π entre deux plus proches voisins (Figure 26 A), avec une distance minimale de $2,5 \text{ \AA}$ calculée entre l'atome d'azote de l'imidazole et un des protons de la sous-unité viologène. La structure cristallographique montre un empilement de 67Cl_2 dans un enchaînement de type « tête bêche » (Figure 26 B). Les distances calculées entre deux molécules dans cet empilement sont

comprises entre 3,3 et 3,5 Å. Dans la maille élémentaire (Figure 26 C), les plans moyens des sous-unités viologènes sont parallèles, mais elles sont décalées, avec une distance minimale de 3,0 Å mesurée entre deux cycles pyridiniums de deux entités moléculaires.

II.2.1.3 Caractérisation et étude des assemblages par spectroscopie de RMN

Le spectre de RMN ^1H du composé **67**(PF₆)₂ enregistré dans l'acétonitrile deutéré est représenté sur la Figure 27. Les signaux correspondant aux protons du viologène, Hf-i, apparaissent sous la forme de quatre doublets entre 8,4 et 9,2 ppm. Ces derniers ont été attribués sans ambiguïté par RMN 2D. Les singulets observés à 4,43 et 3,76 ppm ont été attribués aux protons des substituants méthyles Hj et Hc. L'analyse des spectres RMN 1D et 2D n'a pas permis de distinguer les protons du cycle phényle, Hd et He, résonnant entre 7,7 et 8,0 ppm, ni ceux du cycle imidazole, Ha et Hb, qui résonnent sous la forme de deux singulets à 7,03 et 7,16 ppm.

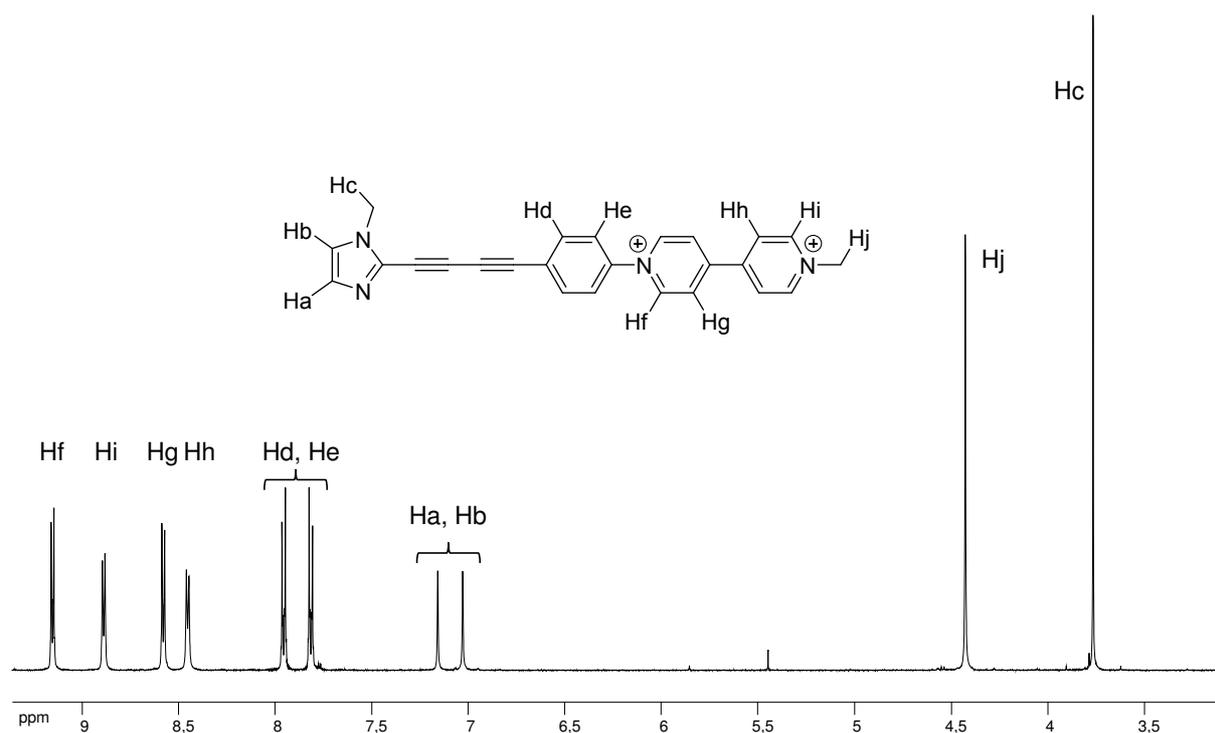


Figure 27. Spectre de RMN ^1H (CD₃CN, 500 MHz) de **67**(PF₆)₂.

L'évolution des spectres de RMN ^1H de **67**(PF₆)₂ enregistrés lors de l'addition progressive du complexe *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] dans le DMSO-*d*₆ est représentée sur la Figure 28. La zone située entre 4,6 et 6,5 ppm, où apparaissent les signaux correspondant au ligand éthylènediamine, a été volontairement supprimée par souci de clarté, ces signaux ne permettant pas de sonder efficacement la complexation. Au cours du titrage, les signaux qui

correspondent aux protons du noyau imidazole (Ha, Hb et Hc) sont fortement déplacés comparativement à tous les autres signaux, ce qui suggère que cet hétérocycle est bien mis en jeu dans la complexation du Pd(II). Les échanges entre les différentes espèces au cours du dosage se font avec une cinétique relativement lente à l'échelle de temps de la RMN puisque nous observons l'émergence de signaux attribués aux différents complexes formés. Par exemple, dès les premières additions du complexe *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], l'intensité du singulet à 3,77 ppm correspondant aux protons Hc diminue au profit d'un second signal émergent à 3,84 ppm, puis d'un troisième singulet à 3,85 ppm qui est clairement observable à partir de 0,3 équivalent en Pd(II). Le chauffage de la solution contenant 0,5 équivalent molaire de Pd(II) à 70 °C pendant trois jours n'a conduit à aucune modification du rapport des intensités des trois singulets. L'addition ultérieure de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], jusqu'à 5 équivalents molaires, conduit à la disparition quasi-totale des singulets à 3,77 et 3,84 ppm, le signal à 3,85 ppm devenant largement prédominant.

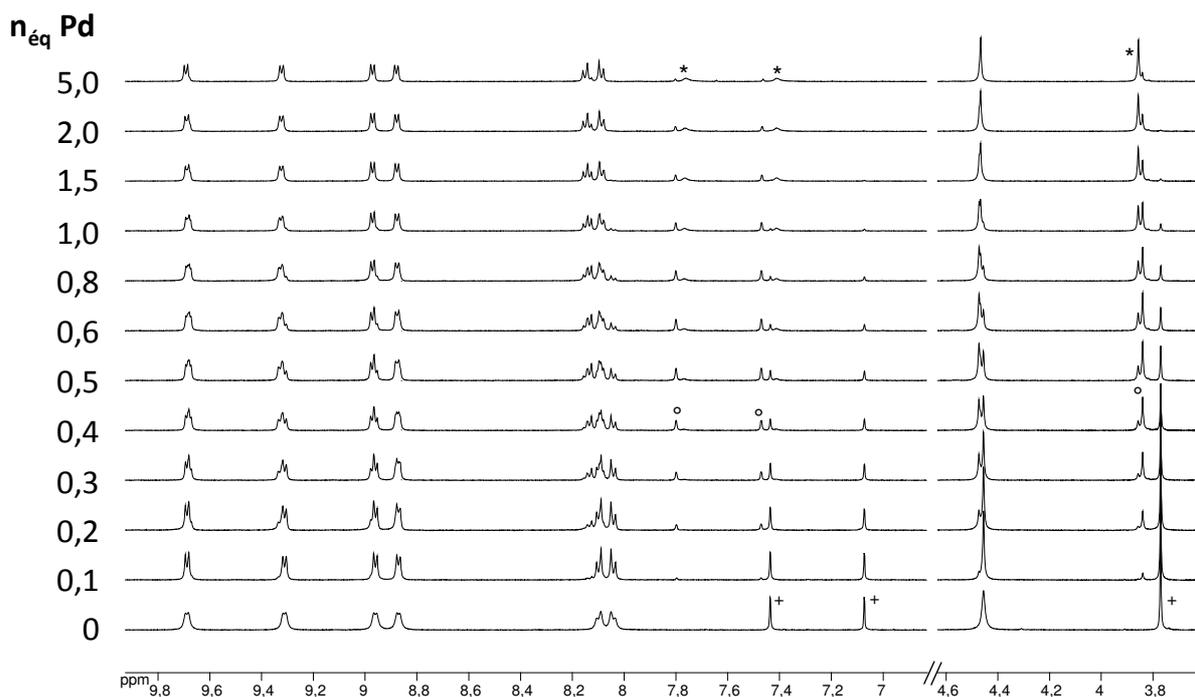


Figure 28. Spectres de RMN ¹H partiels de **67**(PF₆)₂ (2 mM, DMSO-*d*₆, 500 MHz) enregistrés au cours de l'addition de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] (nombre d'équivalents, *n*_{eq} Pd, indiqué à gauche). Les signaux correspondant aux imidazoles des espèces **67**²⁺, *cis*-[Pd(en)(**67**²⁺)₂]⁶⁺ et *cis*-[Pd(en)(S)(**67**²⁺)]⁴⁺ sont marqués respectivement par +, ° et *.

La coexistence en solution de complexes de différentes stœchiométries permet de rendre compte de l'évolution des spectres de RMN au cours du dosage. En début de dosage, la présence du ligand **67**²⁺ en excès par rapport au Pd(II) conduit à la formation du complexe de

stœchiométrie 2 : 1 (L :M) $cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{2+})_2]^{6+}$ (Schéma 37). L'augmentation du nombre d'équivalent en Pd(II) favorise ensuite la formation du complexe 1:1 $cis-[Pd(en)(S)(\mathbf{67}^{2+})]^{4+}$ qui devient majoritaire en présence d'un excès en Pd(II). Les équilibres impliquant ces complexes ne sont cependant déplacés qu'en présence d'un excès d'un des réactifs et, par exemple, même le chauffage prolongé de la solution au point de stœchiométrie 2:1 ne permet pas d'obtenir quantitativement $cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{2+})_2]^{6+}$ suggérant que les constantes d'association K_{a1} et K_{a2} ne sont pas très élevées et du même ordre de grandeur.

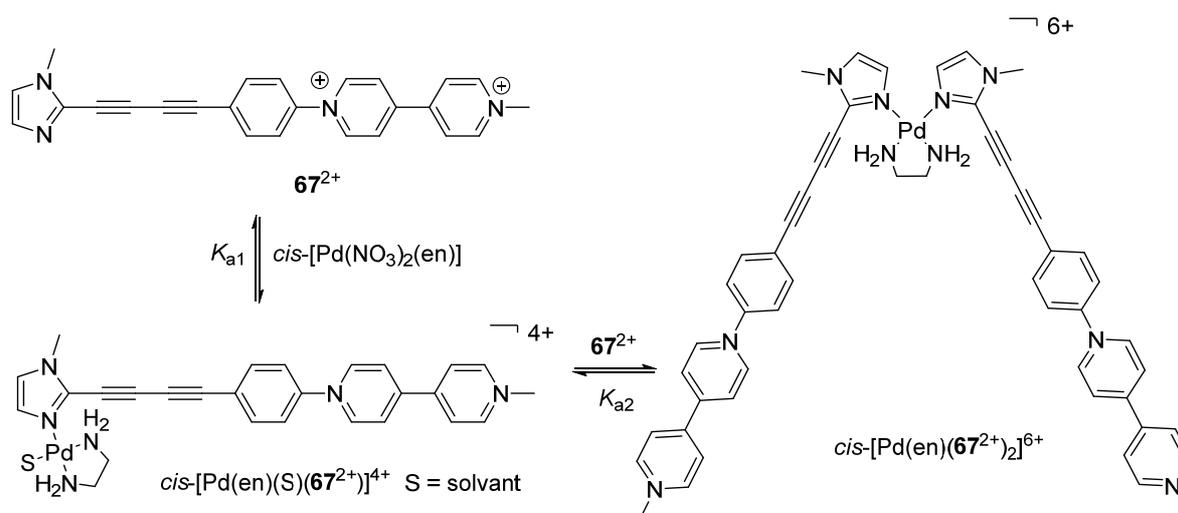


Schéma 37.

Une étude similaire a été conduite en utilisant le complexe $trans-[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$. L'évolution des spectres de RMN 1H enregistrés lors de l'addition progressive de ce complexe à une solution de $\mathbf{67}^{2+}$ dans le DMSO- d_6 est représentée sur la Figure 29. Comme dans le cas précédent, les modifications les plus importantes impliquent les signaux correspondant aux protons du motif imidazole. Cependant, l'évolution générale des spectres en fonction de la quantité en Pd(II) ajoutée est différente de celle observée lors de l'addition de $cis-[Pd(NO_3)_2(en)]$. Par exemple, l'addition de quantités croissantes du complexe $trans-[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ entraîne la diminution progressive de l'intensité du singulet à 3,77 ppm, attribué à Hc, au profit d'un seul nouveau signal à 3,85 ppm. Au-delà de 1 équivalent molaire de Pd(II), le singulet à 3,77 ppm disparaît totalement et le singulet à 3,85 ppm atteint son intensité maximale. Notons qu'au point de stœchiométrie 2 : 1 (L :M), ces deux singulets ont une intensité voisine, et que le chauffage de la solution pendant 3 jours à 70 °C ne conduit à aucune modification de l'allure du spectre de RMN 1H correspondant.

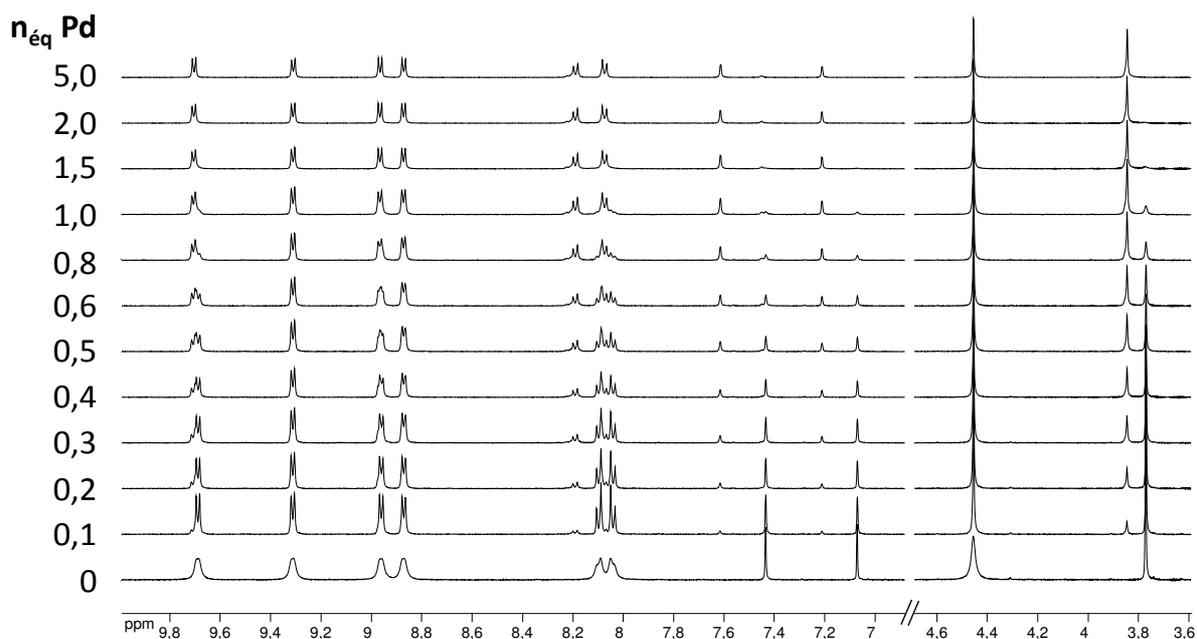


Figure 29. Spectres de RMN ^1H partiels de $\mathbf{67}(\text{PF}_6)_2$ (2 mM, $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) enregistrés lors de l'addition de quantités croissantes de $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (nombre d'équivalents molaires, $n_{\text{eq Pd}}$, indiqué à gauche).

Ces résultats suggèrent que l'addition de $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ à une solution de $\mathbf{67}^{2+}$ dans le DMSO ne conduit qu'à un seul complexe identifié comme étant le dérivé $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{S})(\mathbf{67}^{2+})]^{2+}$ (Schéma 38). Contrairement au cas précédent, le complexe de stoechiométrie 2 : 1 $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]^{4+}$ n'est pas détecté dans nos conditions expérimentales. Dans une première analyse basée sur les principes HSAB, ce comportement peut *a priori* s'expliquer par la modulation du caractère acide de Lewis du centre métallique induite par la présence de deux ligands chlorures ($\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$) comparée à une diamine ($\text{cis-}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$) dans sa première sphère de coordination. L'affaiblissement du caractère accepteur du centre métallique consécutif au remplacement du ligand éthylènediamine (en) par deux anions chlorures permet de justifier la faible constante de formation du complexe de stoechiométrie 2 : 1 $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]^{4+}$ dans un solvant relativement compétitif comme le DMSO. Un complexe équivalent de palladium présentant à la fois une coordination de deux ligands chloro en *trans*, un ligand DMSO et un hétérocycle azoté (acridine) a déjà été décrit à l'état solide. Ce complexe résulte de la dissociation en milieu DMSO du complexe de géométrie plan-carré symétrique *trans*-dichlorobisacridinepalladium (II).^[103]

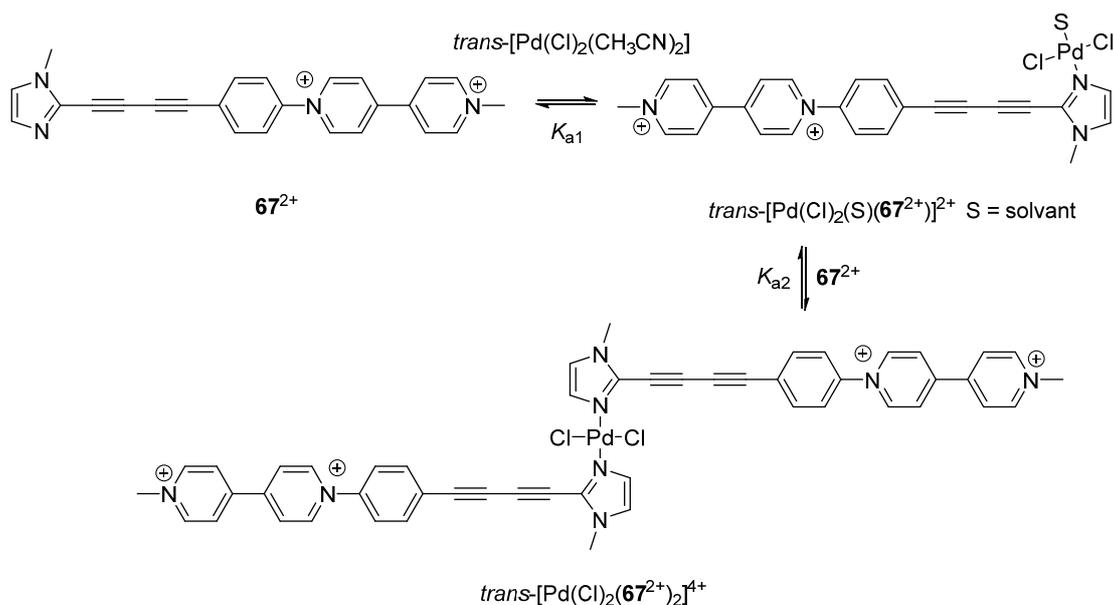


Schéma 38.

II.2.1.4 Etudes électrochimiques des complexes de palladium à base de 67^{2+}

Le comportement voltampérométrique de l'espèce 67^{2+} en milieu électrolytique de DMF (Figure 30) est caractérisé par deux vagues réversibles de réduction mono-électroniques (déterminé par coulométrie), à des potentiels de demi-vague $E_{1/2}^1 = -0,652$ mV ($\Delta E_p^1 = 60$ mV, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) et $E_{1/2}^2 = -0,946$ mV ($\Delta E_p^2 = 58$ mV, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹). Le caractère nernstien ($I_{pa}/I_{pc} \approx 1$, $\Delta E_p^1 = 60$ mV) de la première vague de réduction suggère l'absence de réaction chimique couplée au transfert d'électron à la concentration étudiée (1 mM).

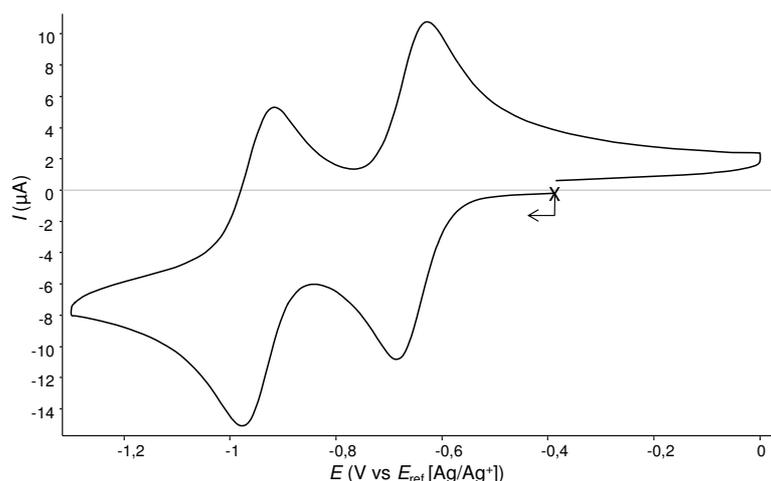


Figure 30. Courbe de voltamétrie cyclique de $67(PF_6)_2$ (1 mM) en milieu DMF + TBAP 0,1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3$ mm, E vs Ag/Ag^+ 10^{-2} M, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹).

L'influence de l'addition des complexes de palladium *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] sur le comportement électrochimique de 67^{2+} a été étudiée par voltamétrie

cyclique en se limitant au domaine de potentiels correspondant à la première vague de réduction centrée sur le viologène.

L'addition du complexe *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], jusqu'à 0,5 équivalent molaire, provoque la disparition progressive de la vague initiale attribuée au couple **67**²⁺/**67**^{•+} ($E_{1/2}^1 = -0,652$ mV, $\Delta E_p^1 = 60$ mV, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) (en trait gras sur la Figure 31 A) au profit d'une nouvelle vague réversible observée à des potentiels moins négatifs ($E_{1/2}^1 = -0,595$ V, $\Delta E_p^1 = 38$ mV, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) (en trait plein sur la Figure 31 A). Au-delà de 0,5 équivalent en Pd(II), on observe l'apparition d'une nouvelle vague (en pointillés sur la Figure 31, $E_{1/2}^1 = -0,632$ V, $\Delta E_p^1 = 138$ mV, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹), avec une valeur de potentiel de pic cathodique ($E_{pc} = -0,701$ V) proche de celle mesurée pour **67**²⁺ seul ($E_{pc} = -0,680$ V), et une valeur de potentiel de pic anodique ($E_{pa} = -0,563$ V) proche de celle mesurée après addition de 0,5 équivalent molaire de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] ($E_{pa} = -0,576$ V).

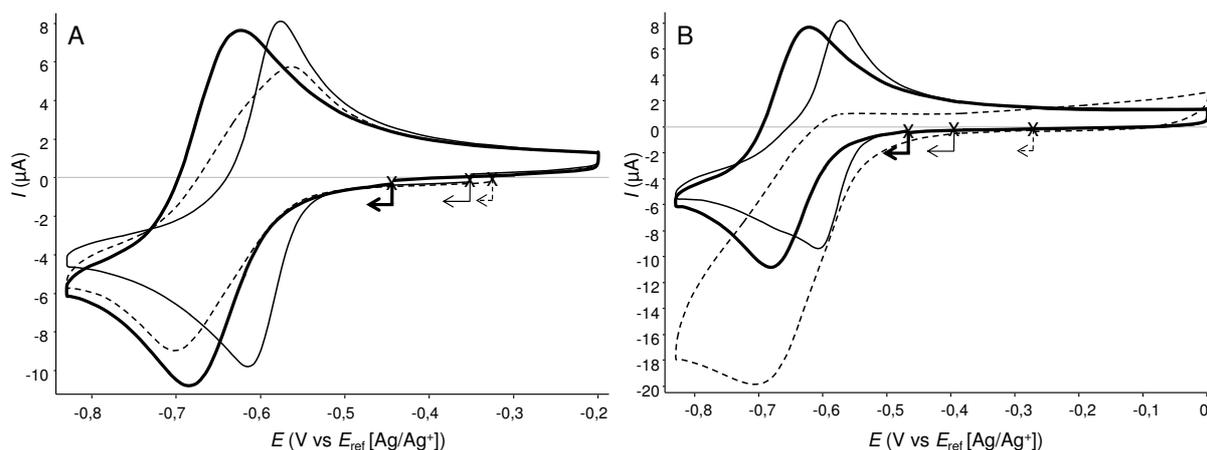


Figure 31. Courbes de voltamétrie cyclique de **67**(PF₆)₂ 0,4 mM dans le DMF + TBAP 0,1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3$ mm, E vs Ag/Ag⁺ 10^{-2} M, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) avant addition de Pd(II) (trait gras), et après addition de 0,5 équivalent molaire (trait plein) de A) *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et de B) *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂], et après addition de A) 3 équivalents molaires de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et de B) 2 équivalents molaires de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] (pointillés).

L'interprétation de l'évolution des voltammogrammes enregistrés au cours de l'addition des complexes de palladium a été effectuée en se basant sur le Schéma 39, qui présente, à travers une notation simplifiée, la totalité des équilibres chimiques et électrochimiques mis en jeu lors du titrage. Le dosage suivi par spectroscopie de RMN de **67**(PF₆)₂ par le complexe *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] a permis de caractériser les espèces présentes en solution avant réduction (*vide supra*). Nous avons établi que l'addition de 0,5 équivalent molaire de Pd(II) conduit à un mélange d'espèces en équilibre (Schéma 39) au sein duquel le complexe *cis*-[Pd(en)(**67**²⁺)₂]⁶⁺ est légèrement majoritaire. Le voltammogramme représenté sur la Figure 31 A indique par

ailleurs que la réduction à un électron par viologène de ce mélange produit le π -dimère intramoléculaire $[cis-Pd(en)(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{4+}$. L'hypothèse de la formation de ce π -dimère s'appuie sur des observations expérimentales clés que nous avons développées de façon générale dans le chapitre d'introduction, comme le déplacement du potentiel de réduction vers des valeurs moins négatives, en accord avec une stabilisation par π -dimérisation du radical électrogénéré, et la faible valeur de ΔE_p mesurée sur la première vague de réduction. Celle-ci se situe à un potentiel $E_{1/2}^1 = -0,595$ V qui n'est compatible qu'avec un transfert d'électron impliquant le complexe $cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{2+})_2]^{6+}$, la réduction de $cis-[Pd(en)(S)(\mathbf{67}^{2+})]^{4+}$ étant attendue à un potentiel plus négatif. L'aspect bien défini de cette vague de réduction suggère que les seuls processus qui ont lieu ici correspondent aux deux réductions successives du complexe $cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{2+})_2]^{6+}$ (E_3^o et E_4^o sur le Schéma 39), avec $|E_4^o| > |E_3^o|$ (voir paragraphe II.1.1). Le point clé du mécanisme proposé est que le processus de π -dimérisation couplé au transfert d'électron, qui consomme l'espèce doublement réduite $cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{+})_2]^{4+}$, déplace tous les équilibres impliquant $\mathbf{67}^{2+}$ (ligand seul), $cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{2+})_2]^{6+}$ (complexe 2 :1) et $cis-[Pd(en)(S)(\mathbf{67}^{2+})]^{4+}$ (complexe 1 :1) vers la formation de l'espèce majoritaire $[cis-Pd(en)(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{4+}$, caractérisée par la vague de réduction représentée en trait plein sur la Figure 31.

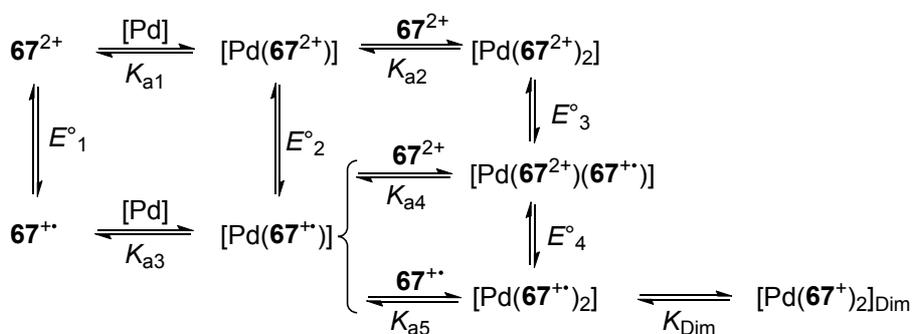


Schéma 39.

À partir du suivi par RMN 1H de l'addition de Pd(II), nous avons également montré qu'un excès de Pd(II) dans la solution conduit à la formation majoritaire du complexe de stoechiométrie 1 :1 $cis-[Pd(en)(S)(\mathbf{67}^{2+})]^{4+}$. Du point de vue électrochimique, la formation de cette espèce en solution se traduit par un déplacement du potentiel de réduction (E_{pc}) vers des valeurs plus négatives, jusqu'à une valeur proche de celle mesurée dans les mêmes conditions pour le ligand seul $\mathbf{67}^{2+}$ ($E_{pc} = -0,680$ V) et par l'observation d'un pic de ré-oxydation à un potentiel $E_{pa} = -0,563$ V proche de celui correspondant à la ré-oxydation du dimère

$[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$ ($E_{pa} = -0,576$ V). Les caractéristiques de la vague de réduction de $cis-[Pd(en)(S)(67^{2+})]^{4+}$ sont donc compatibles avec l'hypothèse de la formation de l'espèce radicalaire non associée $cis-[Pd(en)(S)(67^{\bullet})]^{3+}$ alors que la vague de ré-oxydation observée lors du balayage retour est attribuée à l'oxydation du dimère $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$. Ce comportement implique que la forme réduite $cis-[Pd(en)(S)(67^{\bullet})]^{3+}$, électrogénérée à l'interface électrode-solution lors du balayage aller, est convertie à l'échelle de temps de l'expérience ($v = 0,1$ V.s⁻¹) en l'espèce dimerisée $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$. Ces résultats s'expliquent par la stabilisation apportée par le processus de π -dimérisation, entraînant un déplacement des équilibres chimiques de coordination/décoordination vers la formation de l'espèce la plus stable, $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$. Le comportement électrochimique de 67^{2+} en présence de $cis-[Pd(NO_3)_2(en)]$ est résumé de manière simplifiée (sans les processus d'association/dissociation) sur le Schéma 40.

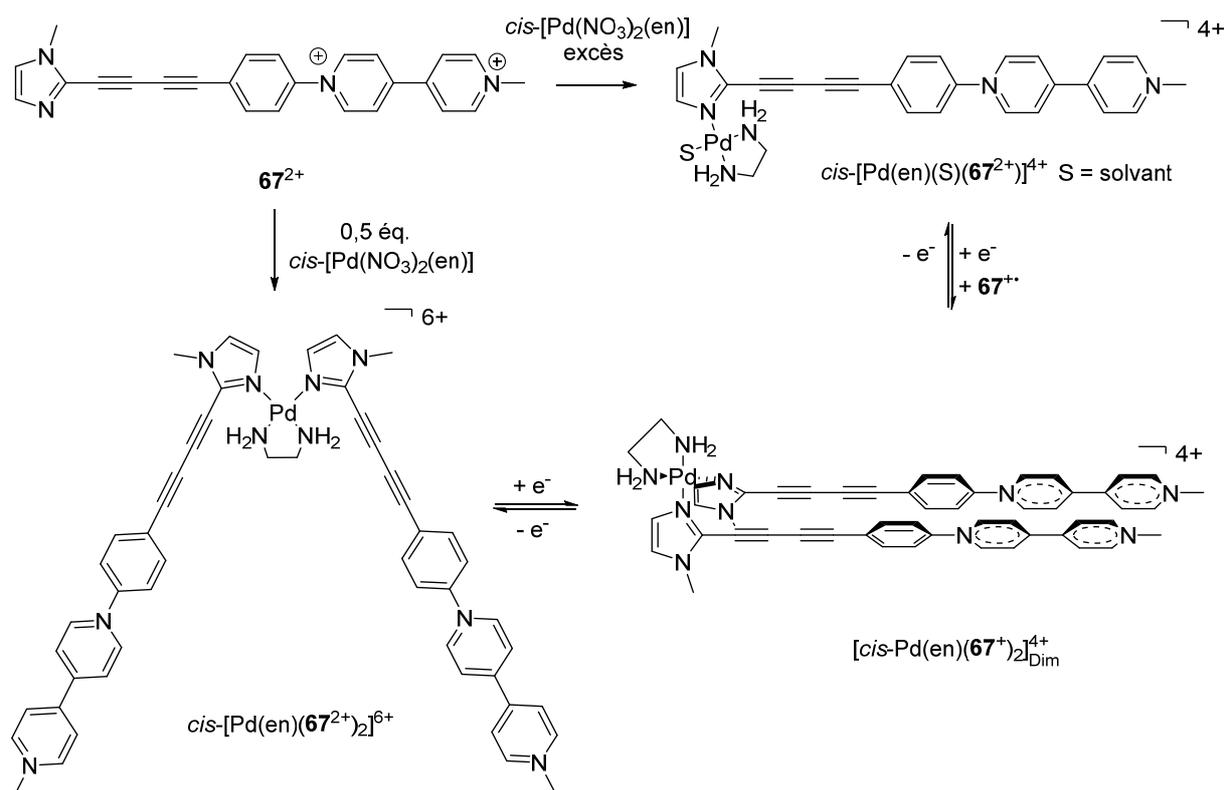


Schéma 40.

Un comportement semblable est observé lors de l'addition du complexe *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$. Nous avons établi précédemment, sur la base du suivi par RMN ¹H, que l'addition de *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ à une solution de 67^{2+} conduit à la formation du seul

complexe $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{S})(\mathbf{67}^{2+})]^{2+}$ (complexe 1 : 1). Par exemple, en présence de 0,5 équivalent molaire en Pd(II), la vague de réduction du ligand libre $\mathbf{67}^{2+}$ (en trait gras sur la Figure 31 B, $E_{1/2}^1 = -0,652 \text{ mV}$, $\Delta E_p^1 = 60 \text{ mV}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) disparaît au profit d'une nouvelle vague centrée à un potentiel moins négatif (en trait plein sur la Figure 31 B, $E_{1/2}^1 = -0,590 \text{ V}$, $\Delta E_p = 37 \text{ mV}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). En revanche, l'addition d'un excès de Pd(II) entraîne l'apparition d'une vague de réduction irréversible à $E_{pc} = -0,709 \text{ V}$ (en trait pointillés sur la Figure 31 B). Des balayages successifs en potentiel réalisés entre -0,87 et 0 V ont permis d'attribuer cette irréversibilité au dépôt d'une espèce conductrice sur l'électrode de travail. La nature de ce dépôt, observée à l'échelle macroscopique sous la forme d'un film d'aspect cuivré, n'a pas été identifiée.

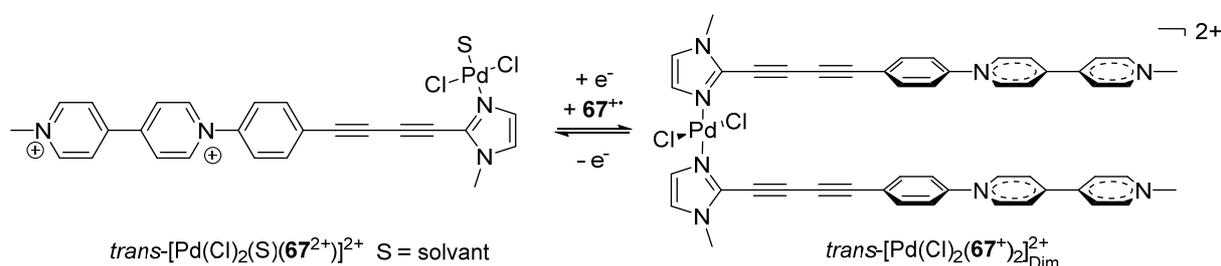


Schéma 41.

En termes de stabilisation électrochimique du radical électrogénéré et de données caractéristiques (ΔE_p voisin de 35 mV à $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), les comportements électrochimiques observés en début de dosage avec $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ou $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ sont similaires jusqu'à 0,5 équivalent en Pd(II). Nous proposons donc à nouveau la formation d'un complexe de type π -dimère intramoléculaire $[trans\text{-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ qui implique que le transfert d'électron centré sur la sous-unité viologène conduit, à l'échelle de temps de l'expérience ($\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), à une réorganisation autour du centre métallique. Notons que, pour les mêmes raisons que dans le cas du complexe $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$, le potentiel de la première vague de réduction ($E_{1/2}^1 = -0,590 \text{ V}$) ne peut être attribué qu'à la réduction du complexe 2 : 1 $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]^{4+}$. Cette observation met en évidence un équilibre $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{S})(\mathbf{67}^{2+})]^{2+} \leftrightarrow trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]^{4+}$ qui, bien que n'étant pas observé par RMN ^1H , est déplacé par la formation stabilisante du π -dimère $[trans\text{-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. Cependant, le voltamogramme enregistré en présence de 0,5 équivalent molaire de $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ n'est pas bien résolu et laisse apparaître une vague de réduction de faible intensité vers -0,7 V qui peut correspondre à un transfert d'électron impliquant l'espèce $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{S})(\mathbf{67}^{2+})]^{2+}$.

Le comportement électrochimique de 67^{2+} en présence de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] est résumé de manière simplifiée (sans les processus d'association/dissociation) sur le Schéma 41.

II.2.1.5 Etudes spectro-électrochimiques des complexes de palladium à base de 67^{2+}

L'évolution des spectres d'absorption UV/Vis enregistrés au cours de l'électrolyse exhaustive de 67^{2+} en milieu électrolytique de DMF ($E_{app} = -0,8$ V) est représentée sur la Figure 32. Les bandes d'absorption caractéristiques des radicaux cations de viologène se développent à 449 nm ($\epsilon = 44700$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), 673 nm ($\epsilon = 28100$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 722 nm ($\epsilon = 24500$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). Aucune bande large d'absorption dans la région du proche IR n'est observée, confirmant que dans ces conditions expérimentales (température, solvant et concentration), les radicaux cations 67^{+} ne subissent pas de π -dimérisation intermoléculaire.

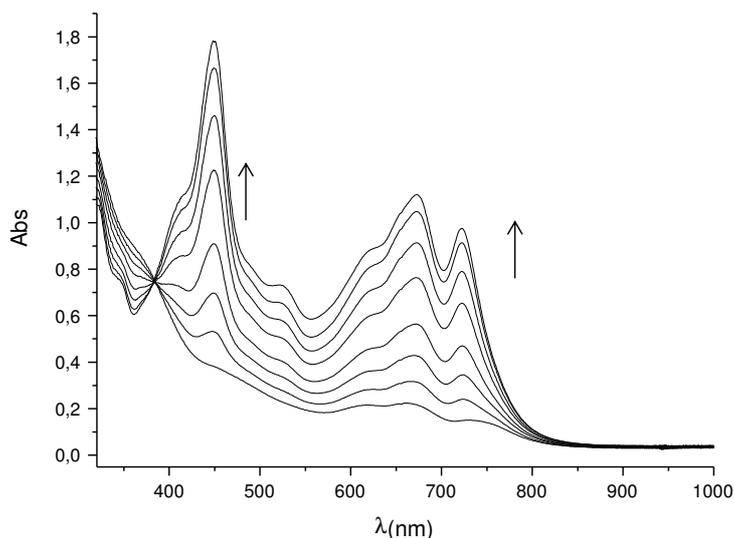


Figure 32. Superposition des spectres d'absorption UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de 67^{2+} (DMF + 0,1 M TBAP, 0,4 mM, 15 mL, $E_{app} = -0,8$ V, $l = 1$ mm, $t \approx 30$ min, électrode de travail = Pt).

L'évolution des spectres d'absorption UV/Vis enregistrés en cours de l'électrolyse de 67^{2+} en présence de 0,5 équivalent molaire en Pd(II) est similaire avec *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] (Figure 33 A) ou *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] (Figure 33 B). Les bandes principales apparaissent à 443 nm ($\epsilon = 29300$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), 624 nm ($\epsilon = 20000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) et environ 960 nm ($\epsilon = 2900$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) avec *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et à 442 nm ($\epsilon = 27600$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), 615,5 nm ($\epsilon = 18200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) et environ 960 nm ($\epsilon = 2300$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) avec *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂]. Les coefficients d'absorption molaire donnés dans le texte sont déterminés en fin d'électrolyse sur la base de la concentration initiale en 67^{2+} . La présence

d'une bande large d'absorption centrée à 960 nm signe la formation des complexes π -dimères $[cis-Pd(en)(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{4+}$ et $[trans-Pd(Cl)_2(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{2+}$, ce qui confirme l'hypothèse formulée au paragraphe précédent. Cependant, la présence de bandes d'absorption fines vers 450, 670 et 720 nm, attribuées aux bandes d'absorption de $\mathbf{67}^{2+}$, suggère l'existence en solution d'un équilibre entre les formes associées de type $[Pd(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}$ et non associées de type $Pd(\mathbf{67}^{2+})_2$.

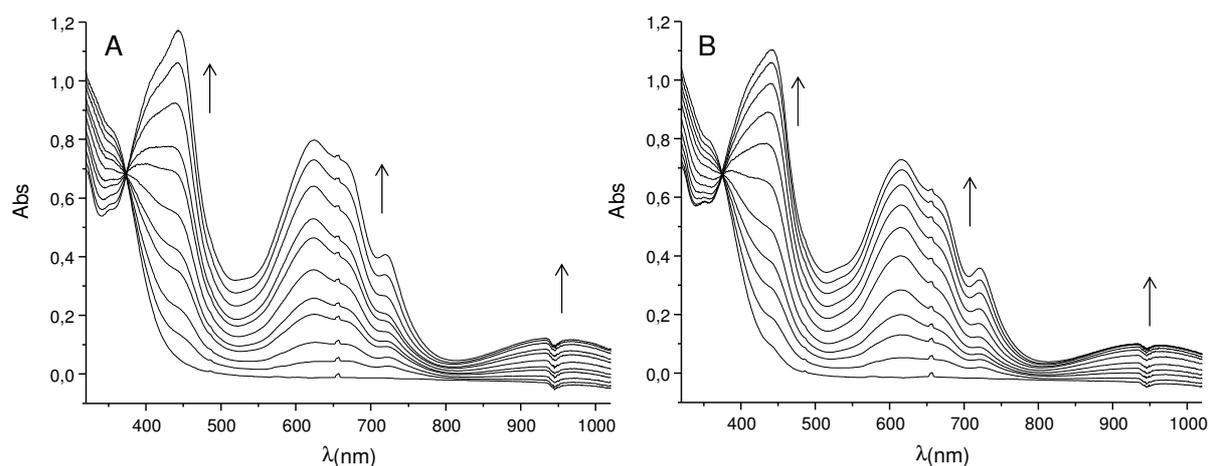


Figure 33. Superposition des spectres d'absorption UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{67}^{2+}$ en présence de 0,5 équivalent molaire de A) *cis*- $[Pd(NO_3)_2(en)]$ et B) *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ (DMF + 0,1 M TBAP, 0,4 mM, 15 mL, $E_{app} = -0,8$ V, $l = 1$ mm, $t \approx 30$ min, électrode de travail = Pt).

Ces résultats de spectro-électrochimie sont en accord avec le mécanisme proposé sur le Schéma 39. Les spectres enregistrés au cours de la réduction de $\mathbf{67}^{2+}$ réalisée en présence des deux complexes précurseurs de Pd(II) montrent en effet que la formation des π -dimères $[cis-Pd(en)(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{4+}$ et $[trans-Pd(Cl)_2(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{2+}$ déplace les l'équilibres *cis*- $[Pd(en)(S)(\mathbf{67}^{2+})]^{4+} \leftrightarrow cis-[Pd(en)(\mathbf{67}^{2+})_2]^{6+}$ et *trans*- $[Pd(Cl)_2(S)(\mathbf{67}^{2+})]^{2+} \leftrightarrow trans-[Pd(Cl)_2(\mathbf{67}^{2+})_2]^{4+}$ dans le sens de la formation des complexes de stœchiométrie 2 :1 (L :M). Ce phénomène est particulièrement marqué pour le mélange formé à partir de $\mathbf{67}^{2+}$ et de *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ puisque le complexe de stœchiométrie 2 :1 (L :M) est exclusivement observée dans sa forme réduite sous la forme du dimère $[trans-Pd(Cl)_2(\mathbf{67}^+)_2]_{Dim}^{2+}$. Rappelons également que l'étude portant sur $\mathbf{67}^{2+}$ seul en solution et conduite dans les mêmes conditions expérimentales nous permet d'exclure la formation de π -dimères intermoléculaires. Notons également que l'électrolyse de $\mathbf{67}^{2+}$ effectuée en présence d'un excès de *cis*- $[Pd(NO_3)_2(en)]$ (4 équivalents molaires) conduit à l'émergence d'un spectre UV/Vis identique à celui obtenu avec seulement 0,5 équivalent molaire, ce qui confirme l'hypothèse élaborée à

partir des résultats de voltamétrie cyclique, qui implique un réarrangement cis - $[\text{Pd}(\text{en})(\text{S})(\mathbf{67}^{2+})]^{4+} \leftrightarrow [\text{cis-Pd}(\text{en})(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{4+}$ consécutif au transfert d'électrons.

Les spectres d'absorption UV/Vis enregistrés en fin d'électrolyse des solutions de $\mathbf{67}^{2+}$ contenant 0,5 équivalent molaire en cis - $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ ou en $trans$ - $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ sont quasiment superposables (Figure 33). La bande d'absorption caractéristique des π -dimères, observée dans le proche IR aux mêmes longueurs d'onde sur les deux spectres, suggère en particulier que les termes de couplages électroniques (H_{ab} , voir chapitre I) entre les deux orbitales SO centrées sur les sous-unités radicaux cations de viologènes sont équivalents.^[26] Ce résultat est surprenant dans la mesure où les différences structurales et notamment les distances entre les bras viologènes, imposées par la géométrie du schéma de coordination autour du centre métallique, devraient conduire à des recouvrements orbitaux différents pour les complexes $[\text{cis-Pd}(\text{en})(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{4+}$ et $[\text{trans-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. L'optimisation de la structure de ces dimères par chimie computationnelle (*vide infra*) conduit en effet à des recouvrements différents entre les sous-unités radicaux cations de viologènes qui s'organisent dans une conformation parallèle pour $[\text{cis-Pd}(\text{en})(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{4+}$ ou croisée pour $[\text{trans-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ (Figure 34). La similitude des spectres d'absorption UV/Vis des deux espèces nous a conduits à formuler l'hypothèse d'une isomérisation $trans \rightarrow cis$ autour du centre Pd(II) consécutive au transfert d'électrons (Schéma 42). Ce type d'isomérisation $trans \rightarrow cis$ a été décrit, par exemple, par Lu *et al.* pour un complexe de palladium(II) constitué de deux ligands chlorures et de deux phosphines. Dans ce cas particulier, l'isomérisation est facilitée par la formation de liaisons hydrogènes pontantes entre les ligands phosphines.^[104] Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être étayée plus avant dans le cas du complexe $[\text{trans-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{2+}$, faute d'études expérimentales complémentaires.

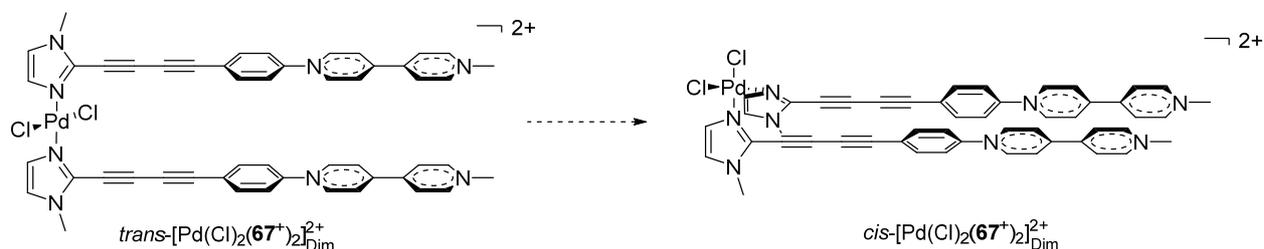


Schéma 42.

Par ailleurs, la présence d'un excès du complexe précurseur cis - $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ dans le milieu ne modifie pas le nombre et la position des bandes d'absorption observées sur les

spectres UV/Vis successifs enregistrés au cours de l'électrolyse (4 équivalents molaires ; $E_{app} = -0,8$ V). En revanche, la réduction exhaustive de 67^{2+} effectuée en présence d'un excès de $trans$ -[Pd(Cl) $_2$ (CH $_3$ CN) $_2$] (un équivalent molaire) s'accompagne de l'adsorption d'un dépôt à la surface de l'électrode qui entraîne une diminution de l'intensité de la réponse électrochimique stationnaire enregistrée en fin d'électrolyse sur électrode à disque tournant.

II.2.1.6 Modélisation des complexes de Pd(II) à base de 67^{+}

Les géométries optimisées des complexes π -dimérisés $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$ et $[trans-Pd(Cl)_2(67^+)_2]_{Dim}^{2+}$, obtenues par chimie computationnelle à un niveau de calcul BP86/6-31G*+LANL2DZ, sont représentées sur la Figure 34. Ces études ont été réalisées par le Dr. Elise Dumont et le Dr. Raymond Gruber du Laboratoire de Chimie de l'ENS-Lyon. La structure optimisée de $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$ est caractérisée par un positionnement face-à-face quasi-optimal des sous-unités radicaux cations de viologènes, avec une distance inter-plan de 3,6 Å. En revanche, la structure optimisée de $[trans-Pd(Cl)_2(67^+)_2]_{Dim}^{2+}$ met en lumière le croisement des bras coordonnés sur le métal et le recouvrement partiel des sous-unités radicaux cations de viologènes (distance inter-plan de 3,4 Å). Ces dissemblances devraient se traduire expérimentalement par des différences significatives au niveau des signatures spectroscopiques des complexes $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$ et $[trans-Pd(Cl)_2(67^+)_2]_{Dim}^{2+}$ (*vide supra*).

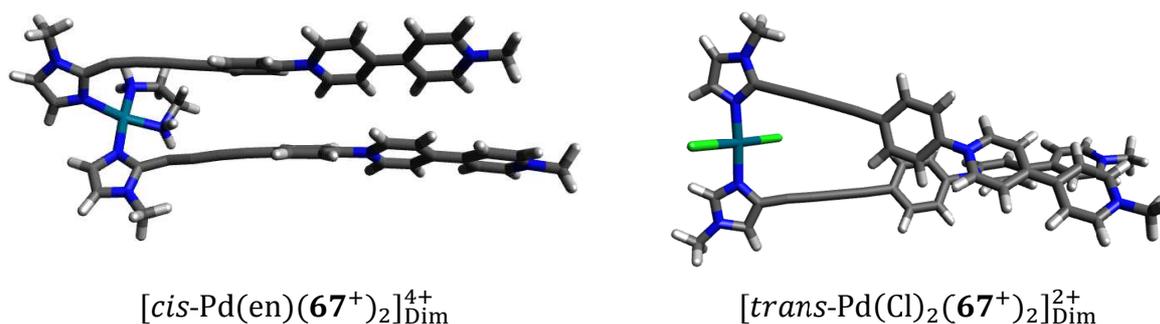


Figure 34. Structure des complexes $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$ et $[trans-Pd(Cl)_2(67^+)_2]_{Dim}^{2+}$ optimisées au niveau BP86/6-31G*+LANL2DZ.

II.2.1.7 Discussion sur les mouvements moléculaires

Les études effectuées par voltamétrie cyclique en présence de Pd(II) ont mis en évidence la formation des π -dimères $[cis-Pd(en)(67^+)_2]_{Dim}^{4+}$ et $[trans-Pd(Cl)_2(67^+)_2]_{Dim}^{2+}$ après transfert d'électrons sur les complexes 2:1 cis -[Pd(en)(67^{2+}) $_2$] $^{6+}$ et $trans$ -

$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^{2+})_2]^{4+}$. Il semble raisonnable de proposer pour ces deux complexes à l'état oxydé une géométrie imposée par les contraintes stériques et les répulsions électrostatiques, dans laquelle les sous-unités viologènes sont éloignées au maximum, avec un angle proche de 180° entre les axes des deux bras. Cette géométrie peut être décrite simplement comme une structure « ouverte ». Lors du transfert d'électrons centré sur les bras, le centre Pd(II) joue le rôle de pivot autour duquel il y a rotation des bras portant les sous-unités radicaux cations de viologènes. La force motrice de cette rotation est l'interaction π -dimère intramoléculaire qui conduit à un arrangement face à face des viologènes dans une structure que l'on peut qualifier de « fermée ». Ce comportement est proche au mouvement de rotor décrit par Iordache *et al.* par utilisation d'une charnière de type ferrocène.^[94]

II.2.2 Conclusion

Nous avons synthétisé et étudié les propriétés d'un nouveau dérivé à base de viologène substitué à son extrémité par un ligand imidazole. Ce ligand réagit avec des complexes de Pd(II) tétracoordonnés présentant deux ligands labiles dans une géométrie plan carré pour conduire à des complexes de Pd(II) à bras viologènes. Plusieurs stœchiométries ont été obtenues à partir des complexes précurseurs pour lesquels la coordination de $\mathbf{67}^{2+}$ peut se faire en *cis* ou en *trans* : *cis*- $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ conduit à la formation de complexes de stœchiométrie 1 :1 ou 2 :1 (L :M), alors que seul le complexe de stœchiométrie 1 :1 (L :M) est obtenu à partir de *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

La réduction électrochimique des sous-unités viologènes déplace les équilibres de complexation mis en jeu en solution vers la formation des formes réduites π -dimérisées de stœchiométrie 2 :1 (L :M) $[\text{cis-Pd}(\text{en})(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{4+}$ et $[\text{trans-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{2+}$. Il s'agit du premier exemple de systèmes pour lesquels l'association réversible de ligands électro-activables à un centre métallique permet la formation de π -dimères intramoléculaires. Les études expérimentales et théoriques du composé $[\text{trans-Pd}(\text{Cl})_2(\mathbf{67}^+)_2]_{\text{Dim}}^{2+}$ suggèrent l'existence d'une réaction d'isomérisation *trans*→*cis* autour du centre métallique couplée aux transferts d'électrons sous l'effet de la formation d'un π -dimère intramoléculaire. À ce stade, nos données expérimentales ne nous permettent pas de confirmer avec certitude cette hypothèse. Néanmoins, ces premiers résultats ouvrent la voie vers l'élaboration de systèmes hybrides commutables par transfert d'électrons. Par exemple, nous décrirons dans le chapitre III.3.2 une extension directe de cet exemple, appliquée à la formation de polymères de coordination dynamiques, commutables par transferts d'électrons. À court terme, cette étude

peut également trouver son prolongement vers la conception de charnières à base de complexes de métaux proches du palladium comme le platine.^[105]

Bibliographie relative au chapitre II

- [1] C. Kahlfuss, E. Saint Aman, C. Bucher, in *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications* (Ed.: T. Nishinaga), John Wiley and sons, New York, **In press**.
- [2] C. Song, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3575-3578.
- [3] J. Lyskawa, M. Salle, J.-Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Commun.* **2006**, 2233-2235.
- [4] J. Lyskawa, D. Canevet, M. Allain, M. Sallé, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5868-5872.
- [5] M. H. Düker, R. Gómez, C. M. L. V. Velde, V. A. Azov, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2881-2884.
- [6] M. H. Düker, H. Schäfer, M. Zeller, V. A. Azov, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4905-4912.
- [7] G. Pognon, C. Boudon, K. J. Schenk, M. Bonin, B. Bach, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3488-3489.
- [8] A. Iordache, R. Kanappan, E. Métafay, M.-C. Duclos, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, A. Milet, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4383-4389.
- [9] A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713-1734.
- [10] M. H. Düker, H. Schäfer, M. Zeller, V. A. Azov, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4905-4912.
- [11] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [12] A. Coskun, J. M. Spruell, G. Barin, W. R. Dichtel, A. H. Flood, Y. Y. Botrosghi, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4827-4859.
- [13] K. Szaciłowski, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3481-3548.
- [14] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625-632.
- [15] J. W. Park, Y. Kim, J. M. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 174-175.
- [16] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3487-3493.
- [17] J. Y. Kim, C. Lee, J. W. Park, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *504*, 104-110.
- [18] K. K. Park, S. Y. Han, Y.-H. Park, J. W. Park, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4231-4234.
- [19] J. W. Park, Y. Kim, C. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 896-900.
- [20] M. Mohammad, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2779-2782.
- [21] J. W. Park, J. H. Kim, B. K. Hwang, K. K. Park, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 2075-2078.
- [22] M. Mohammad, R. Iqbal, A. Y. Khan, M. Bhatti, K. Zahlr, R. Jahan, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2816-2820.
- [23] F. Ammar, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47* 115-125.
- [24] D. E. Richardson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278-1285.
- [25] C. Lee, Y. M. Lee, M. S. Moon, S. H. Park, J. W. Park, K. G. Kim, S.-J. Jeon, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *416*, 139-144.
- [26] J.-M. Lu, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161-12171.
- [27] L. Rouiller, E. Laviron, *Electrochim. Acta* **1977**, 669-673.
- [28] J. Ichikawa, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2923-2936.
- [29] G. Bergamini, A. Fermi, M. Marchini, M. Locritani, A. Credi, M. Venturi, F. Negri, P. Ceroni, M. Baroncini, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7054-7060.
- [30] H. Yang, H. Chen, Y. Tan, *RSC Advances* **2013**, *3*, 3031-3037.
- [31] Z.-J. Zhang, Y.-M. Zhang, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4682-4685.
- [32] V. Carelli, F. Liberatore, A. Casini, S. Tortorella, L. Scipione, B. Di Rienzo, *New J. Chem.* **1998**, 999-1004.
- [33] J.-C. Leprêtre, D. Limosin, G. Pierre, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2237-2243.

- [34] F. T. McNamara, J. W. Nieft, J. F. Ambrose, E. S. Huyser, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 988-993.
- [35] E. M. Kosower, *Stable Pyridinyl Radicals, Vol. 112* **1983**.
- [36] O. Mumm, W. Beth, *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 1591-1603.
- [37] S. G. Majranovskij, *Dokl. Nauk. SSSR* **1956**, *110*, 593.
- [38] C. O. Schmamel, K. S. V. Santhanam, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5083-5092.
- [39] P. Hapiot, J. Moiroux, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1337-1343.
- [40] S. Labouille, F. Nief, X.-F. Le Goff, L. Maron, D. R. Kindra, H. L. Houghton, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2012**, *31*, 5196–5203.
- [41] X. Chen, X. Wang, Z. Zhou, Y. Li, Y. Sui, J. Ma, X. Wang, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 589 -592.
- [42] P. D. Astudillo Sánchez, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 91-96.
- [43] N. A. Macías-Ruvalcaba, J. P. Telo, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 294-302.
- [44] N. A. Macías-Ruvalcaba, G. A. N. Felton, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 338-345.
- [45] C. Amatore, D. Garreau, M. Hammi, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *184*, 1-24.
- [46] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *137*, 143-148.
- [47] I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, N. Vila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 1321 -1325.
- [48] A. Boni, T. Funaioli, F. Marchetti, G. Pampaloni, C. Pinzino, S. Zacchini, *Organometallics* **2011**, *30*, 4115-4122.
- [49] R. E. Del Sesto, J. S. Miller, P. Lafuente, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4894-4908.
- [50] A. Staško, K. Lušpai, Z. Barbieriková, J. n. Rimarčík, A. Vagánek, V. Maroš Bella, V. Milata, M. Zalibera, P. Rapta, V. Brezová, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9919–9927.
- [51] L. Zhang, A. Macias, R. Isnin, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *19*, 361-370.
- [52] N. A. Macías-Ruvalcaba, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 243-246.
- [53] F. Teplý, M. Čížková, P. Slavíček, V. Kolivoška, J. n. Tarábek, M. n. Hromadová, L. Pospíšil, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3779–3786.
- [54] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, G. J. Christian, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, S. Ye, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20352–20364.
- [55] S. Tero-Kubota, Y. Sano, Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3711-3714.
- [56] K. Akiyama, S. Tero-Kubota, Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3601-3604.
- [57] J. Hermolin, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4813-4816.
- [58] J. Ho, M. L. Coote, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *125*, 3-21.
- [59] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [60] M. D. Liptak, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7314–7319.
- [61] M. D. Tissandier, K. A. Cowen, W. Y. Feng, E. Gundlach, M. H. Cohen, A. D. Earhart, J. V. Coe, J. T. R. Tuttle, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7787–7794.
- [62] C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16066–16081.
- [63] R. Kannappan, C. Bucher, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, A. Milet, M. Oltean, E. Métay, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, C. Chaix, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1373-1386.
- [64] A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648-7653.

- [65] C. Kahlfuss, E. Métay, M.-C. Duclos, M. Lemaire, M. Oltean, A. Milet, E. Saint-Aman, C. Bucher, *C. R. Chim.* **2014**, *17*, 505-511.
- [66] J. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [67] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-154119.
- [68] G. A. DiLabio, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 348-353.
- [69] S. V. Rosokha, J. Lu, T. Y. Rosokha, J. K. Kochi, *Acta Crystallogr. C* **2007**, *C63*, o347-o349.
- [70] P. Le Maguerès, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, **2000**, *2*, 3567-3570.
- [71] S. V. Rosokha, J. Lu, B. Han, J. K. Kochi, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 545-553.
- [72] T. Zincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361-374.
- [73] S. Kunugi, T. Okubo, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2282-2287.
- [74] E. N. Marvell, G. Caple, I. Shahidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5641-5645.
- [75] W. Verboom, S. Datta, Z. Asfari, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5394-5398.
- [76] K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4325-4342.
- [77] E. Kelderman, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, G. J. T. Heesink, N. F. van Hulst, L. Derhaeg, A. Persoons, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1075-1077.
- [78] A. M. A. van Wageningen, E. Snip, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, H. Boerrigter, *Liebigs Ann.* **1997**, *1997*, 2235-2245.
- [79] V.-A. Constantin, L. Cao, S. Sadaf, L. Walder, *physica status solidi (b)* **2012**, *249*, 2395-2398.
- [80] B. J. Coe, J. L. Harries, M. Helliwell, L. A. Jones, I. Asselberghs, K. Clays, B. S. Brunshwig, J. A. Harris, J. Garín, J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12192-12204.
- [81] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [82] D. M. Rudkevich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2679-2686.
- [83] S. R. Izatt, R. T. Hawkins, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 63-66.
- [84] R. M. Izatt, J. D. Lamb, R. T. Hawkins, P. R. Brown, S. R. Izatt, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1782-1785.
- [85] J. H. Clark, J. E. Johnstone, C. J. Locke, M. S. White, *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 479-484.
- [86] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028.
- [87] I. D. Cunningham, M. Woolfall, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9248-9256.
- [88] E. M. Kosower, A. Teuerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1182-1185.
- [89] C. Bejger, C. M. Davis, J. S. Park, V. M. Lynch, J. B. Love, J. L. Sessler, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4902-4905.
- [90] Y. Zeng, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4375-4378.
- [91] G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, M. Salle', F. Le Derf, M.-J. Blesa, M. Allain, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9096-9103.
- [92] A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 9167-9171.
- [93] B. D. Koivisto, A. S. Ichimura, R. McDonald, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, R. G. Hick, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 690-691.
- [94] A. Iordache, M. Oltean, A. Milet, F. Thomas, B. Baptiste, E. Saint-Aman, C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2653-2671.

- [95] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378.
- [96] S. Mukherjee, P. S. Mukherjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2239-2248.
- [97] C. P. Allen, T. Benkovics, A. K. Turek, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12560-12561.
- [98] A. Satake, O. Shoji, Y. Kobuke, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 635-644.
- [99] Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, Z. S. Yoon, D. Y. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, A. Muranaka, N. Kobayashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4119-4127.
- [100] M. Morell Cerdà, B. Costisella, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1485-1488.
- [101] M. A. Andrews, T. C. T. Chang, C. W. F. Cheng, T. J. Emge, K. P. Kelly, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5913-5920.
- [102] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst* **1997**, *30*, 565.
- [103] K. Ha, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2011**, *226*, 323.
- [104] X.-X. Lu, H.-S. Tang, C.-C. Ko, J. Ka-Yan Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.* **2005**, 1572-1574.
- [105] J. Reedijk, J. K. de Ridder, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1976**, *12*, 585-590.

III. Vers des polymères de coordination électrochimiquement commutables

III.1 Introduction : polymères commutables par transfert d'électrons

L'auto-assemblage de petites molécules sous forme de « dynamères » supramoléculaires, contrôlé par des liaisons labiles entre motifs ditopiques complémentaires, a fait l'objet de nombreuses publications compilées dans plusieurs ouvrages et revues.^[1-5] Les associations non covalentes stabilisées par liaison hydrogène, liaison de coordination, ou encore par des interactions entre donneur et accepteur, constituent les véritables « forces motrices » de la formation de ces architectures polymères. Ces édifices auto-assemblés présentent un caractère dynamique qui permet d'envisager un contrôle des interactions intermoléculaires par un stimulus extérieur, qui peut être de nature chimique, thermique, photochimique ou électrochimique.^[6-7] Une voie possible d'application de ces systèmes réside dans la mise au point de matériaux « intelligents » dont les propriétés physico-chimiques (viscosité, conductivité) pourraient être modulées par l'action d'un stimulus externe ou encore ayant des propriétés d'auto-réparation.

Par exemple, il a été possible de contrôler des interactions inter-chaînes au sein de systèmes polymères par un transfert d'électrons agissant sur des interactions de type hôte-invité entre cyclodextrines et ferrocènes,^[8] ou sur l'intensité des forces de répulsion électrostatique entre des ions métalliques de cobalt, nickel ou cuivre chélatés par des monomères macrocycliques.^[9-10] Il en résulte des modifications réversibles des propriétés physico-chimiques des matériaux correspondants. Le contrôle direct des processus d'assemblage et de désassemblage de polymères supramoléculaires par transfert d'électrons n'a cependant été décrit que dans de rares exemples que nous proposons de détailler ici.

Miller *et al.* ont décrit la formation de métallo-polymères de cuivre à partir du monomère **68**, constitué de deux unités coordinantes 2,6-(*N*-méthylbenzimidazolyl)pyridine (MeBip) reliées entre elles par une chaîne poly(tetrahydrofurane) (Schéma 43).^[11] En présence de Cu(II), on observe la formation de complexes de stœchiométrie 2:1 (ligand:métal) avec l'unité MeBip, alors que des complexes 2:2 sont formés en présence de Cu(I). Il en résulte la possibilité de contrôler le « degré de polymérisation » du monomère **68** en jouant sur l'état d'oxydation du centre métallique. En présence d'un équivalent molaire de cuivre (ce qui correspond à un ratio MeBip:métal de 2:1), la formation de polymères à haut poids moléculaire est favorisée lorsque le centre métallique est au degré d'oxydation +2 (Schéma 43 B). La réduction du centre métallique en Cu(I) conduit à la formation de complexes dinucléaires ; le cuivre se trouve alors en proportions sous-stœchiométriques, ce qui provoque

une diminution de la longueur des chaînes polymères et la solution contient alors un mélange de dimères et d'oligomères. Au contraire, en présence de deux équivalents molaires de cuivre (ratio MeBip:métal = 2:2), la formation d'un métallo-polymère de haut poids moléculaire basée sur un complexe di-nucléaire est favorisée en présence de Cu(I) (Schéma 43 A). L'oxydation des centres métalliques en Cu(II) s'accompagne de la formation de complexes mono-nucléaires : le cuivre se trouve alors en excès dans le milieu, ce qui a pour conséquence une diminution de la longueur des chaînes polymères et l'obtention d'un mélange de monomères et d'oligomères.

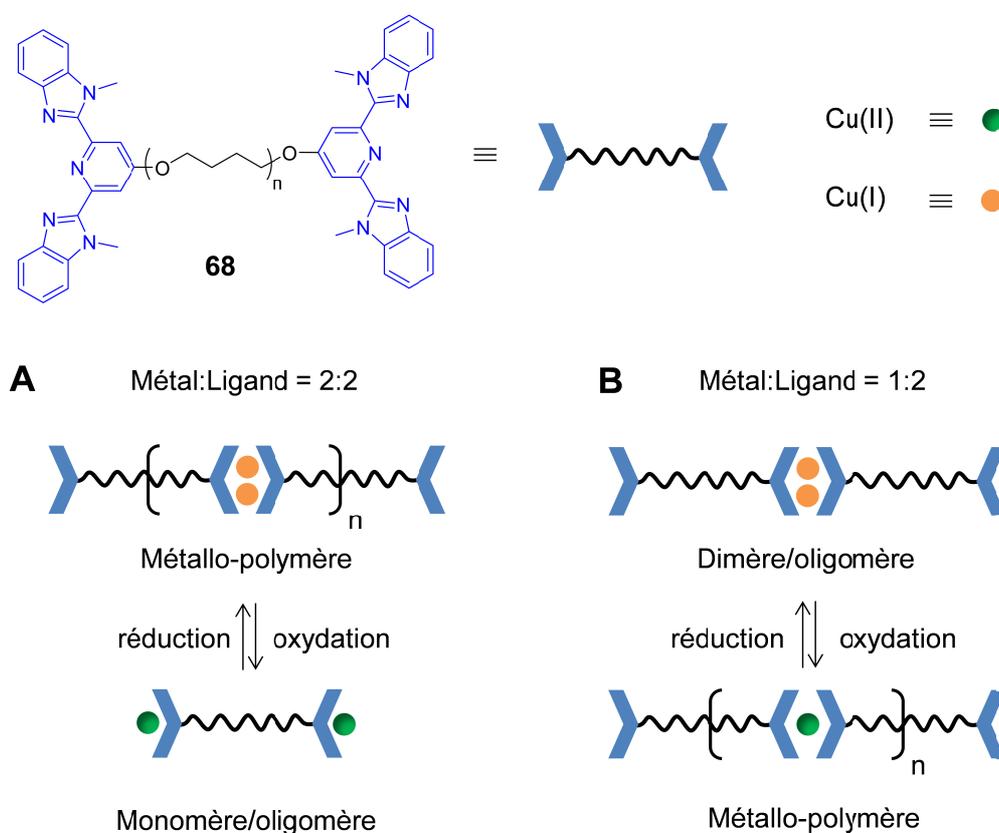


Schéma 43.

De nombreux systèmes permettant un contrôle redox des phénomènes d'assemblages et de désassemblages de polymères supramoléculaires reposent sur la modulation d'interactions hôte-invité mettant en jeu des macrocycles de type cyclodextrines ou calixarènes. Yan *et al.* ont étudié les processus de polymérisation entre l'hôte bis- β -cyclodextrine **69** et la molécule invitée bis-ferrocène **70** (Schéma 44).^[12] L'association entre les motifs ferrocène et cyclodextrine ($K_a = 4,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) en solution aqueuse permet la formation de polymères supramoléculaires dont la longueur est dépendante de la

concentration. L'oxydation des sous-unités ferrocènes en ferriciniums provoque une diminution de l'intensité des interactions hôte-invité ($K_a = 0,1 \text{ M}^{-1}$) et s'accompagne de la dissociation des chaînes polymères.

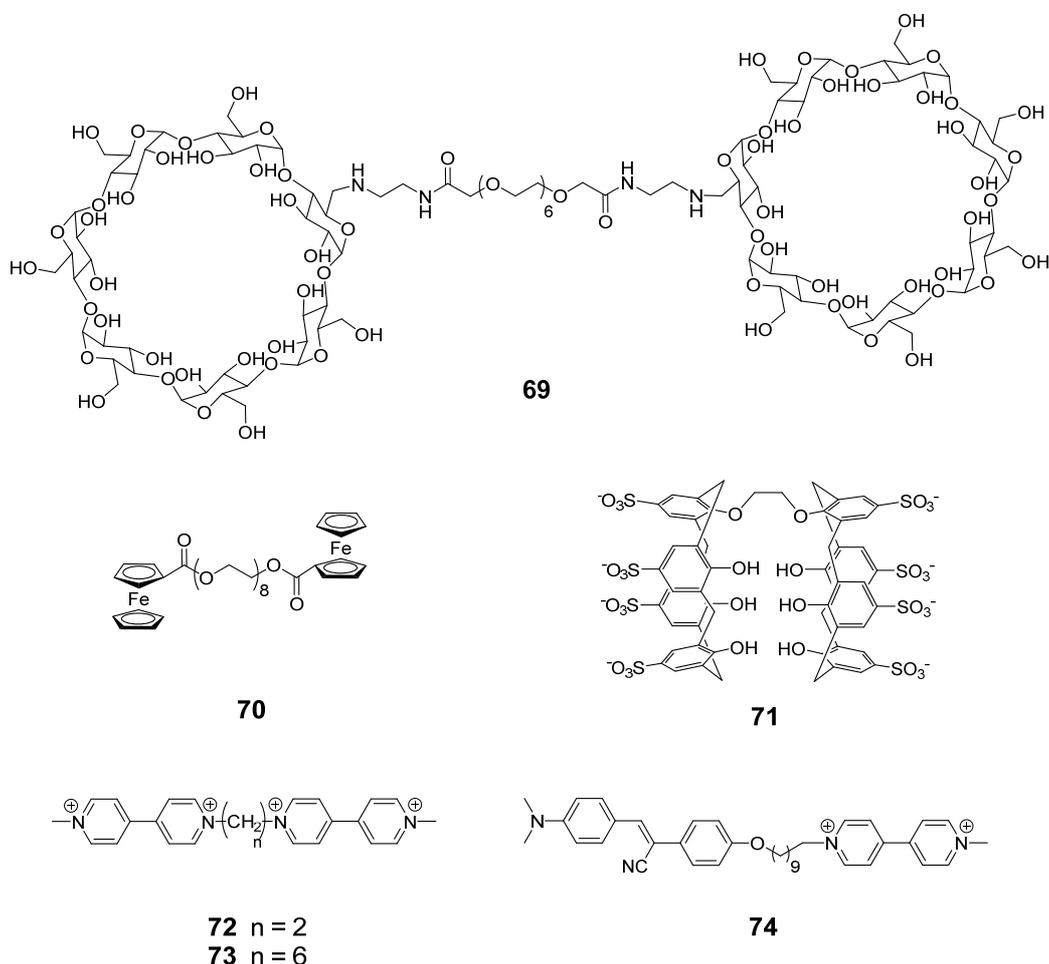


Schéma 44.

Liu *et coll.* ont développé des systèmes basés sur un principe similaire, à partir de la molécule hôte bis-sulfonatocalix[4]arène **71** et des dérivés bis-viologènes **72** ou **73**, pour lesquels des constantes d'association de l'ordre de $1,1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ont été mesurées.^[13-14] L'étude du composé **72** par voltamétrie cyclique montre que la réduction mono-électronique des sous-unités viologènes en radicaux cations ne conduit pas à la dissociation des polymères supramoléculaires, la stabilisation du radical cation par le macrocycle sulfonatocalixarène étant suffisamment importante pour assurer l'auto-assemblage des briques élémentaires en solution. Au contraire, la réduction di-électronique des sous unités viologènes en leur forme quinonique neutre conduit à la dissociation des édifices supramoléculaires. Par ailleurs, la molécule hôte bis-sulfonatocalix[4]arène **71** mise en présence du dérivé bis-viologène flexible

73 conduit à la formation d'oligomères macrocycliques (Schéma 45). Ces derniers ne sont pas observés en présence du cucurbit[8]urile **75** qui rigidifie la structure du monomère de bis-viologène **73** par formation d'un pseudorotaxane, favorisant ainsi la formation de polymères linéaires. La réduction mono-électronique des sous unités viologènes en radicaux cations provoque la dissociation des polymères supramoléculaires par association des radicaux cations sous forme de π -dimère au sein de la cavité du cucurbiturile.

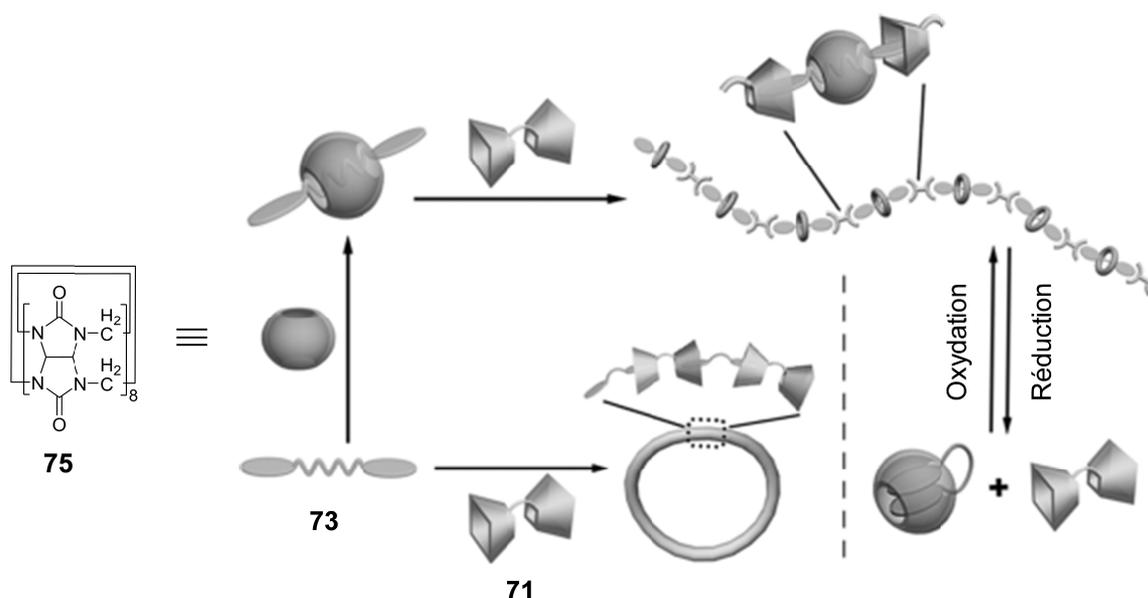


Schéma 45. Schéma issu de la référence ^[14].

Un système à activation multiple basé sur la molécule hôte **71** et la molécule invitée dissymétrique **74**, présentant une sous-unité viologène et un fluorophore substitué par une amine tertiaire, constitue une extension intéressante de ce concept (Schéma 44).^[15] Les interactions mises en jeu entre **74** et **71** sont identiques à celles observées entre **72** et **71** : le couple hôte-invité, relativement stable en milieu aqueux, peut être dissocié par réduction di-électronique des centres viologènes sous la forme d'espèces quinoniques neutres. L'amine tertiaire sous sa forme neutre n'a aucune affinité pour le sulfonatocalixarène, mais une complexation efficace entre ces deux fragments peut être obtenue par simple protonation de l'amine. L'assemblage et le désassemblage du polymère supramoléculaire obtenu dans un mélange stœchiométrique de **71** et **74** peut donc être contrôlé par une double activation, de nature chimique et électrochimique.

Zhang *et al.* ont récemment décrit la synthèse et les propriétés d'assemblages du dérivé tri-viologène **76** (Schéma 46).^[16] La réduction à un électron par sous-unité 4,4'-bipyridinium provoque l'auto-assemblage de ce composé sous la forme de structures

organisées à deux dimensions. Les constantes d'association mesurées dans l'eau pour ce type de complexe sont de l'ordre de $1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. L'addition de cucurbit[8]urile (CB[8]) dans le milieu accroît la stabilité de la structure supramoléculaire, avec des constantes d'association estimées à $4,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. L'introduction de substituants amides sur la charnière benzyle centrale permet d'augmenter la solubilité du composé **76** et d'éviter la formation d'empilements discotiques linéaires suite à la réduction des viologènes.

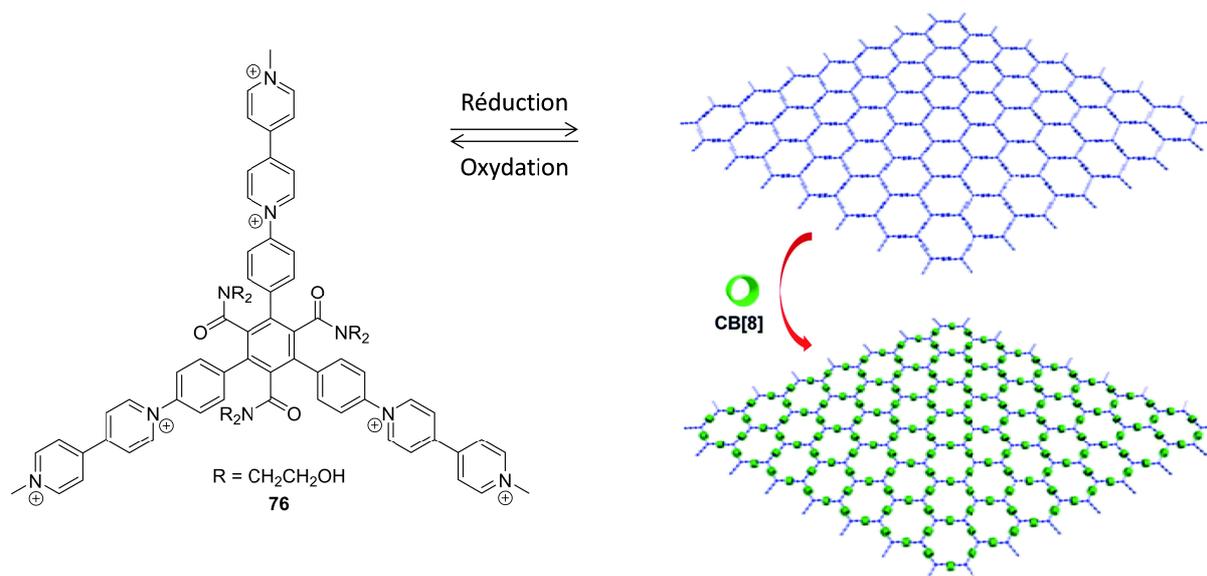


Schéma 46. Schéma issu de la référence ^[16].

Les mêmes auteurs ont également décrit le comportement en solution des espèces tétraédriques substituées par des groupements TTF **77-80** (Schéma 47).^[17-18] L'oxydation des sous-unités TTF s'accompagne de l'apparition progressive sur les spectres UV/Vis/Proche IR d'une bande d'absorption vers 1600 nm, attribuée à la formation de pimères, dont l'intensité maximale est atteinte lorsque deux électrons par molécule ont été échangés. L'oxydation ultérieure jusqu'à 1 électron par sous-unité TTF (4 électrons par molécule) entraîne la disparition de cette bande au profit d'une bande large d'absorption vers 850 nm, attribuée à la formation de π -dimères intermoléculaires. Ces interactions supramoléculaires entre sous-unités TTF oxydées permet la formation de réseaux 3D stables qui ont pu être observés sous la forme de nanoparticules par microscopie électronique à balayage.

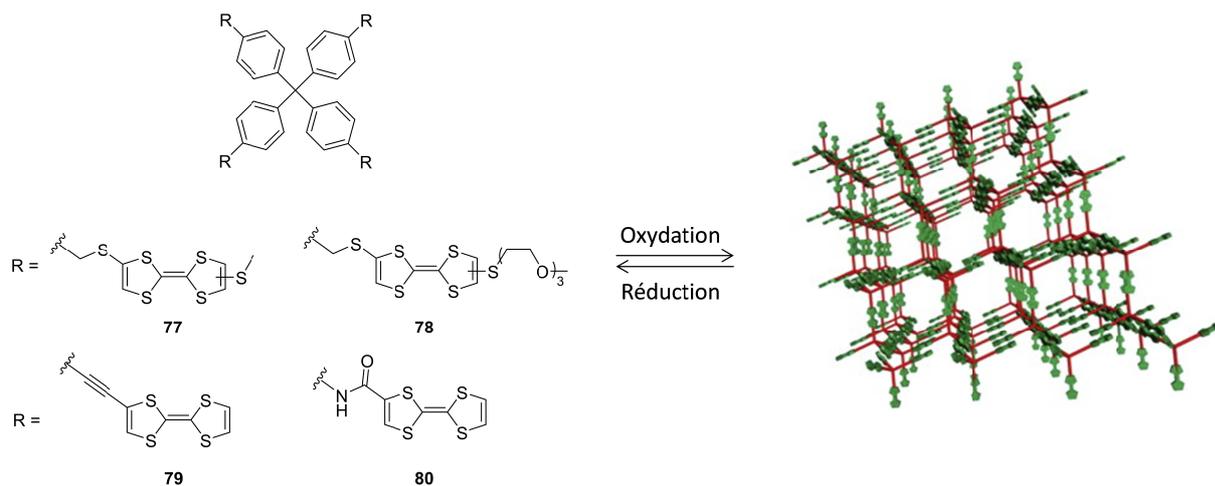


Schéma 47. Schéma issu de la référence ^[18].

À notre connaissance, ces systèmes représentent les seuls exemples d'auto-organisations de polymères supramoléculaires contrôlées par transfert d'électrons. Les stratégies mises en œuvre pour contrôler ces assemblages consistent soit à modifier le schéma de coordination d'un centre métallique en agissant sur son état d'oxydation, soit à moduler l'affinité d'un couple hôte-invité par modification de l'état redox de l'invité. Le processus de π -dimérisation intermoléculaire a cependant été exploité pour la conception de structures polymères commutables dans des réseaux 2D ou 3D.

III.2 Pinces bis-viologènes à fonctionnalités complémentaires

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent que les interactions faibles mises en jeu entre radicaux π peuvent être utilisées pour développer des polymères supramoléculaires commutables. L'unique approche décrite à ce jour dans la littérature consiste à contrôler la formation de complexes π -dimères intermoléculaires entre des molécules branchées.^[16-18]

Une des stratégies que nous avons développées est illustrée dans le Schéma 48. Cette approche repose sur la pré-organisation autour d'une charnière flexible de sous-unités dimérisables fonctionnalisées par un groupement accepteur (un complexe de coordination à ligands échangeables) et donneur (un ligand libre). Cette substitution donne accès à une nouvelle famille de monomères homocomplémentaires, capables de s'auto-assembler dans leur conformation ouverte (O) selon des interactions donneur-accepteur sous forme de polymères de coordination $(O)_n$. Le contrôle du processus de polymérisation, c'est à dire l'assemblage et le désassemblage, s'effectue par voie électrochimique, le transfert d'électron conduisant au repliement de la molécule commutable par formation d'un complexe π -dimère (F) stabilisé par la création du couple donneur-accepteur intramoléculaire.

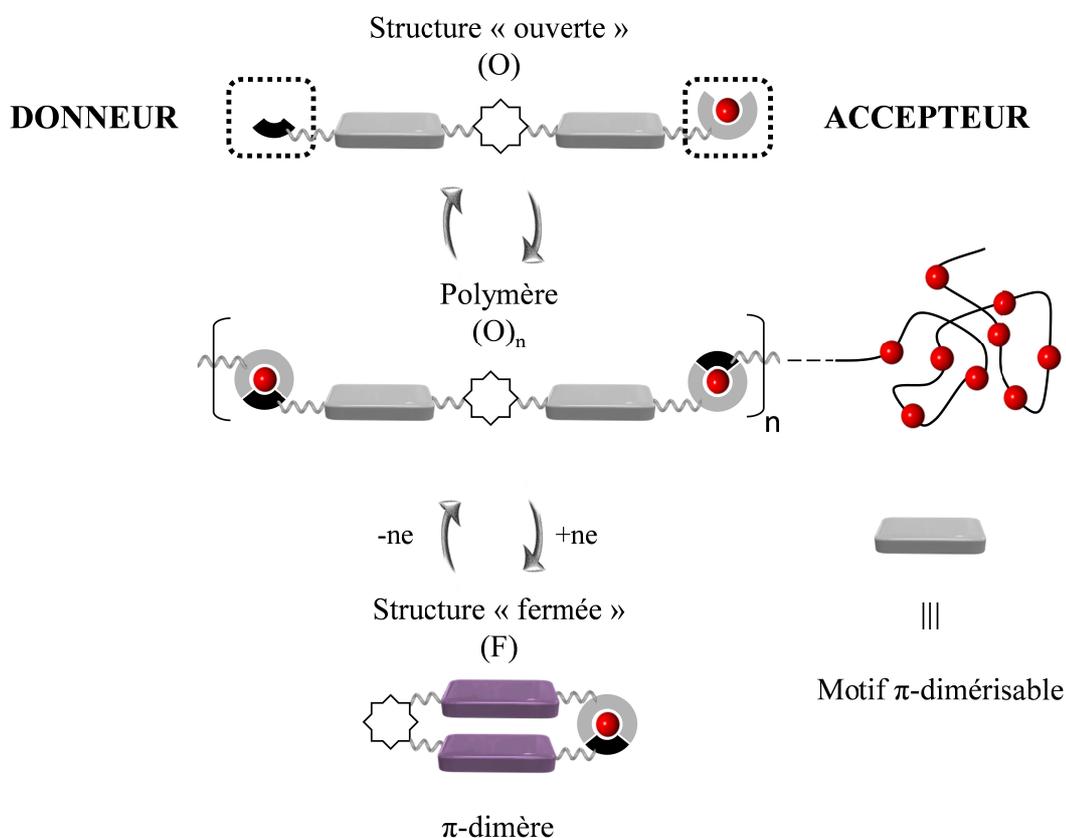


Schéma 48.

Ce type d'architecture peut trouver une application dans le domaine du relargage d'espèces chimiques. La libération contrôlée de molécules d'intérêt (ici le donneur) ou d'un complexe métallique (ici l'accepteur) permet éventuellement d'exercer un contrôle redox sur un processus catalytique ou sur la libération d'espèces organiques complexes. En effet, sous sa forme ouverte (O), l'une ou l'autre des extrémités de cette pince moléculaire peut potentiellement interagir avec une molécule exogène de type donneur ou accepteur (Schéma 49). Le processus de π -dimérisation induit par transfert d'électron peut alors conduire à la formation préférentielle du couple donneur-accepteur intramoléculaire, entraînant la libération de la molécule invitée.

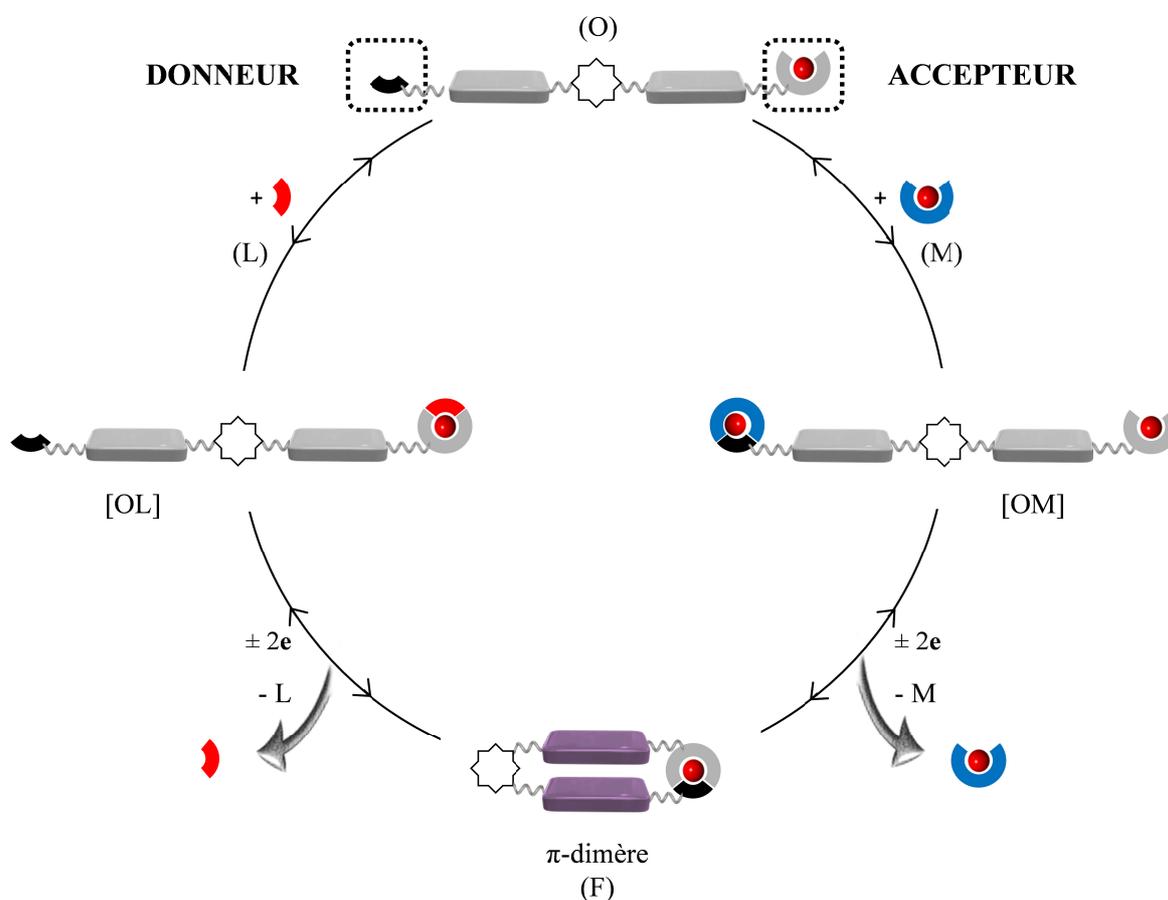


Schéma 49.

L'architecture moléculaire que nous avons conçue, synthétisée et étudiée dans ce cadre repose sur l'association entre une métalloporphyrine (accepteur) et un cycle 1-méthylimidazole (donneur) (Schéma 50). Un pont propyle tient lieu de charnière organique flexible autorisant le repliement de la molécule pour former un π -dimère intramoléculaire entre les deux sous-unités viologènes réduites. Cette charnière a été choisie

en raison d'une synthèse aisée et de son efficacité pour promouvoir la commutation de systèmes moléculaires à base de bis-viologènes.^[19-33] Le choix d'une porphyrine de zinc comme groupe accepteur repose principalement sur la capacité du centre métallique à accepter un seul ligand en position axiale. Notons cependant que quelques exemples de porphyrines de zinc présentant deux ligands axiaux ont été décrits dans la littérature, mais uniquement à l'état solide.^[34-38] La substitution de la porphyrine par des chaînes alkyles permet d'assurer la solubilité de la molécule cible, tout en réduisant la gêne stérique qui pourrait représenter un frein voire un empêchement au repliement de la molécule dans sa forme réduite. Les ligands de type imidazole sont par ailleurs connus pour leur affinité pour les porphyrines de zinc.^[39-40] Quelques exemples de la littérature traitent de l'utilisation conjuguée de sous-unités imidazole et porphyrine de zinc en vue de l'élaboration de polymères de coordination.^[41-45] Les espaceurs organiques situés entre les unités viologènes et porphyrine ou imidazole répondent à deux critères de choix : ils doivent être rigides et de longueur adaptée afin de permettre le repliement optimal de la pince sur toute sa longueur pour favoriser la formation du complexe donneur-accepteur intramoléculaire.

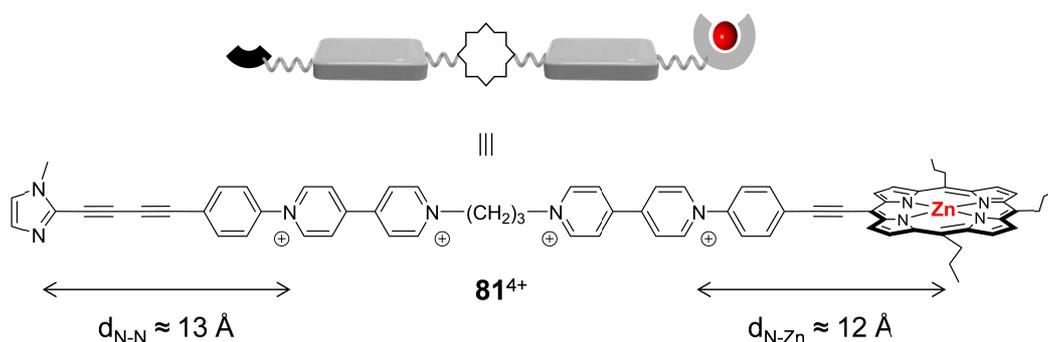


Schéma 50.

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire la synthèse de la pince bis-viologène **81⁴⁺** et nous discuterons des phénomènes d'auto-association et de capture de molécule invitée, contrôlés par transfert d'électrons, en nous appuyant sur des études d'électrochimie, de spectroscopies (UV/Vis, RMN, RPE) et de chimie computationnelle.

bromosuccinimide en milieu basique, puis elle est métallée en présence d'acétate de zinc pour donner **87**. Ce composé est soumis à un couplage de type Sonogashira avec l'éthynylaniline **61** pour donner le synthon porphyrine-aniline **21**.

La préparation du dérivé imidazole-aniline **66** a été décrite dans le chapitre précédent. Deux réactions de Zincke successives impliquant la pince « activée » **89**⁴⁺ [33] avec des quantités sous-stœchiométriques du synthon **66**, puis avec un excès de **88**, permettent d'obtenir le composé cible **81**⁴⁺. Les aspects limitants de cette synthèse sont liés au faible rendement de cyclisation de la porphyrine **85** (24%) et à la relative instabilité des intermédiaires conduisant au dérivé imidazole-aniline **66**.

La réaction de Zincke a également permis de préparer les composés de référence **91**²⁺ et **67** par réaction du viologène « activé » **53** [48] avec les synthons **88** ou **66**.

III.2.1.2 Caractérisations par spectroscopie de RMN

La superposition des spectres de RMN ¹H des composés **81**(PF₆)₄, **91**(PF₆)₂ et **67**(PF₆)₂ enregistrés dans le DMSO deutéré est représentée sur la Figure 35. L'attribution des signaux du spectre de **81**(PF₆)₄ a été effectuée sur la base d'une étude de RMN 2D et par comparaison avec les spectres de **91**(PF₆)₂ et **67**(PF₆)₂. Il n'a malheureusement pas été possible d'attribuer sans ambiguïté la totalité des signaux situés au-delà de 9 ppm, mais nous avons pu différencier les signaux correspondant aux sous-unités porphyrine et viologène. Seuls les protons Hi et Hj du cycle porphyrinique résonnant sous la forme de deux doublets à 9,77 ppm et 9,69 ppm ont pu être attribués en se fondant sur le spectre NOESY de **81**(PF₆)₄. Les protons du cycle imidazole résonnent sous la forme de singulets Haa et Hab situés à 7,41 et 6,99 ppm, et les protons du groupe méthyle de l'imidazole Hz apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,75 ppm. Notons qu'aucun signal n'apparaît à des déplacements chimiques négatifs, jusqu'à -3 ppm, où apparaissent les protons NH internes des porphyrines, confirmant la présence d'un centre métallique au sein du macrocycle.

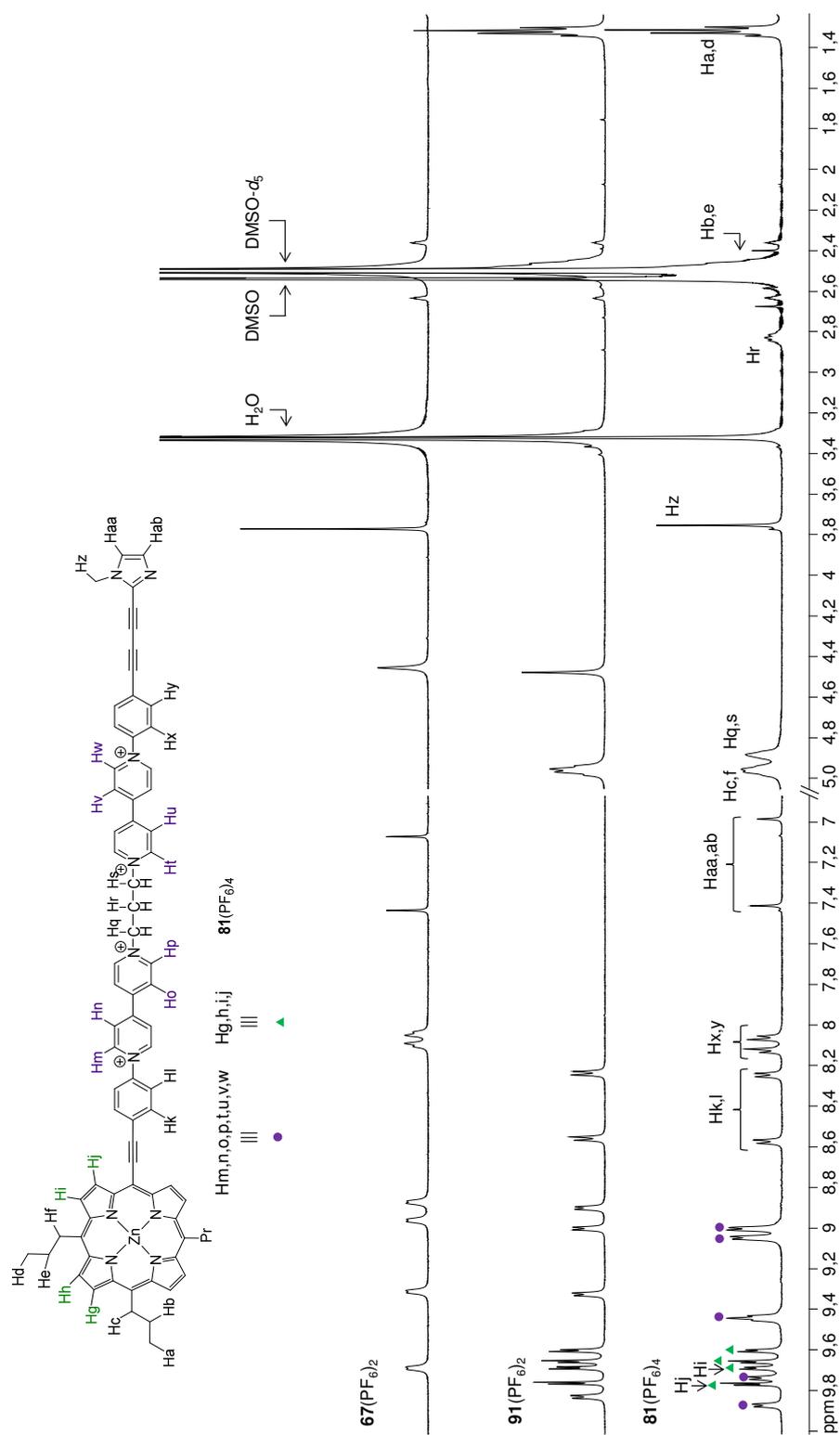


Figure 35. Spectres de RMN ^1H de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_4$, $\mathbf{91}(\text{PF}_6)_2$ et $\mathbf{67}(\text{PF}_6)_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz).

III.2.1.3 Auto-assemblages de l'espèce tétracationique $\mathbf{81}^{4+}$

L'aptitude de la pince bis-viologène $\mathbf{81}^{4+}$ à former des assemblages supramoléculaires en solution a été évaluée en estimant la force de l'association entre deux composés modèles : le dérivé conjugué viologène-porphyrine $\mathbf{91}(\text{PF}_6)_2$ et le dérivé imidazole-viologène $\mathbf{67}(\text{PF}_6)_2$.

En effet, cette première approche s'est avérée nécessaire pour apprécier l'effet du groupement électroattracteur viologène sur les propriétés de coordination du ligand imidazole. Nous avons étudié par spectroscopie UV/Vis le déplacement d'une bande Q (641 nm, 38300 L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans le DMF) du spectre de la molécule de référence **91**(PF₆)₂ (0,1 mM) au cours de son dosage par l'imidazole de **67**(PF₆)₂. Notons que ce niveau de concentration ne permet pas de sonder la formation du complexe à partir de la bande de Soret qui est bien trop intense. Aucun déplacement notable n'est observé en milieu DMSO ou DMF, probablement à cause du caractère compétiteur relativement important de ces solvants. Ce point a été étudié par Gutmann, qui a introduit le concept de donicité (DN) qui reflète le caractère de base de Lewis d'un solvant donné.^[49] Le DMSO et le DMF présentent respectivement des DN de 29,8 kcal.mol⁻¹ et 26,6 kcal.mol⁻¹. En revanche, en milieu acétonitrile, pour lequel la valeur de donicité est estimée à 14,1 kcal.mol⁻¹, l'addition progressive de **67**(PF₆)₂ dans la solution de **91**(PF₆)₂ s'accompagne d'un déplacement bathochrome de la bande Q, de 638 nm à environ 648 nm, atteint après addition d'environ 30 équivalents molaires de **67**(PF₆)₂ (Figure 36 A). Au-delà, plus aucun changement n'est observé. Ce comportement montre que le dérivé imidazole **67**(PF₆)₂ a la capacité de se coordonner au centre métallique de la porphyrine **91**(PF₆)₂ en dépit de la substitution des deux partenaires par des sous-unités viologènes.

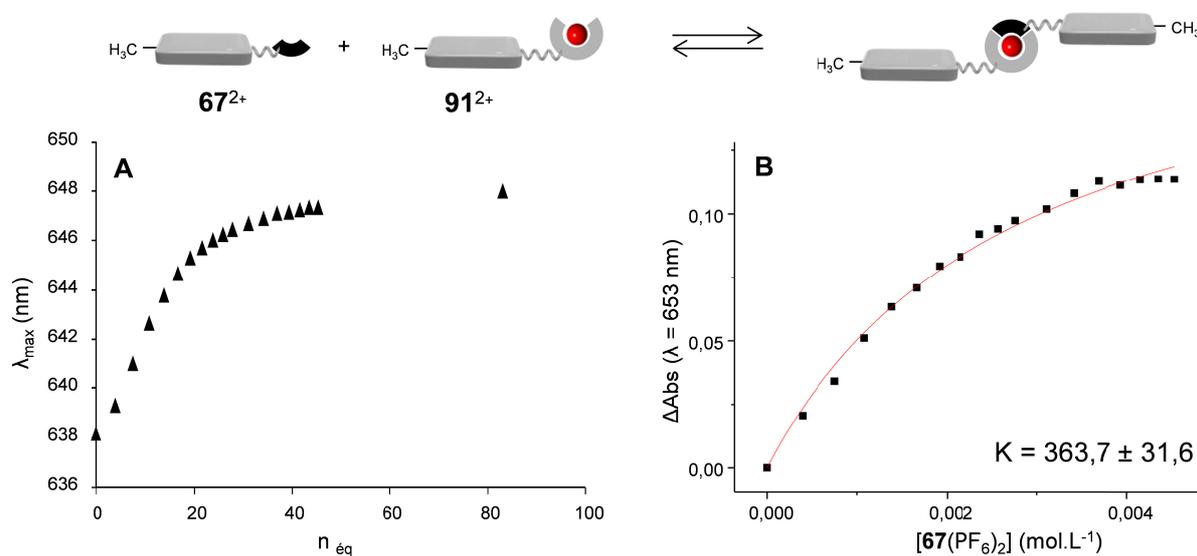


Figure 36. A) Longueur d'onde de l'absorption maximale (λ_{\max}) correspondant à la deuxième bande Q de **91**(PF₆)₂ (10⁻⁴ M, CH₃CN) en fonction de la quantité de **67**(PF₆)₂ ajouté ($n_{\text{éq}}$); B) Ajustement paramétrique du titrage suivi à 653 nm ($l = 1$ mm).

Une constante d'association 1 :1 de 360 M⁻¹ dans l'acétonitrile a pu être déterminée pour le couple **91**(PF₆)₂/**67**(PF₆)₂ par ajustement paramétrique de la courbe représentant

l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde fixe ($\lambda = 653$ nm, longueur d'onde pour laquelle la variation d'absorbance est de plus grande ampleur) en fonction de la concentration en **67**(PF₆)₂ (Figure 36 B). Cette faible valeur de la constante d'association est attribuée à un appauvrissement du cycle imidazole par conjugaison au groupement électroattracteur viologène, à une probable gêne stérique imposée par la sous-unité viologène de **67**(PF₆)₂ ainsi qu'au caractère relativement compétiteur de l'acétonitrile. À titre de comparaison, le titrage de **91**(PF₆)₂ par le 1,5-dicyclohexylimidazole effectué dans les mêmes conditions de concentration dans le DMF a permis de calculer une constante d'association 1:1 de 120 M⁻¹, alors qu'aucun déplacement des bandes Q n'est observé en présence de **67**(PF₆)₂.

Ces résultats permettent cependant d'envisager la formation de polymères de coordination par auto-assemblage intermoléculaire de la pince bis-viologène **81**(PF₆)₄ dans l'acétonitrile. Des indices expérimentaux de l'intervention de cette auto-association en solution ont été obtenus en suivant le déplacement d'une bande Q de **81**(PF₆)₄ en fonction de sa concentration. Aucun déplacement notable ($\lambda_{\text{max}} = 641,5$ nm) n'est observé lorsque la concentration en **81**(PF₆)₄ varie entre 0,5 mM et 0,02 mM dans le DMF (+ 0,1 M TBAP) confirmant le résultat obtenu avec les composés de référence. En revanche, la dilution progressive d'une solution de **81**(PF₆)₄ dans l'acétonitrile, de 1 mM à 0,05 mM, s'accompagne d'un déplacement hypsochrome de la bande Q de 645,5 nm à environ 642,5 nm (Figure 37 A). Ce comportement est compatible avec la formation d'oligomères qui est favorisée lorsque la concentration augmente. La courbe représentée sur la Figure 37 A suggère que les équilibres des complexations mises en jeu ne sont pas totalement déplacés dans la gamme des concentrations étudiées (1 mM - 0,05 mM).

La spectroscopie de RMN DOSY, en donnant accès aux coefficients de diffusion des espèces présentes en solution, permet de mettre en évidence des processus d'auto-assemblages.^[50-57] Une étude de RMN DOSY de **81**(PF₆)₄ dans l'acétonitrile deutéré effectuée à plusieurs concentrations confirme la formation d'oligomères. Le coefficient de diffusion varie de 585 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ à 255 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ lorsque la concentration en monomère passe de 0,5 mM à 10 mM (Figure 37 B). Cette diminution est attribuée à la formation d'assemblages de plus haute masse moléculaire à haute concentration, ce qui est un comportement classique des polymères de coordination caractérisés par des équilibres dynamiques.^[58-59] Notons également que les spectres de RMN DOSY présentent des signaux larges liés à l'existence de mélanges d'oligomères de plusieurs longueurs en équilibre rapide; les valeurs des coefficients de diffusion données plus haut correspondent donc à des valeurs moyennes.

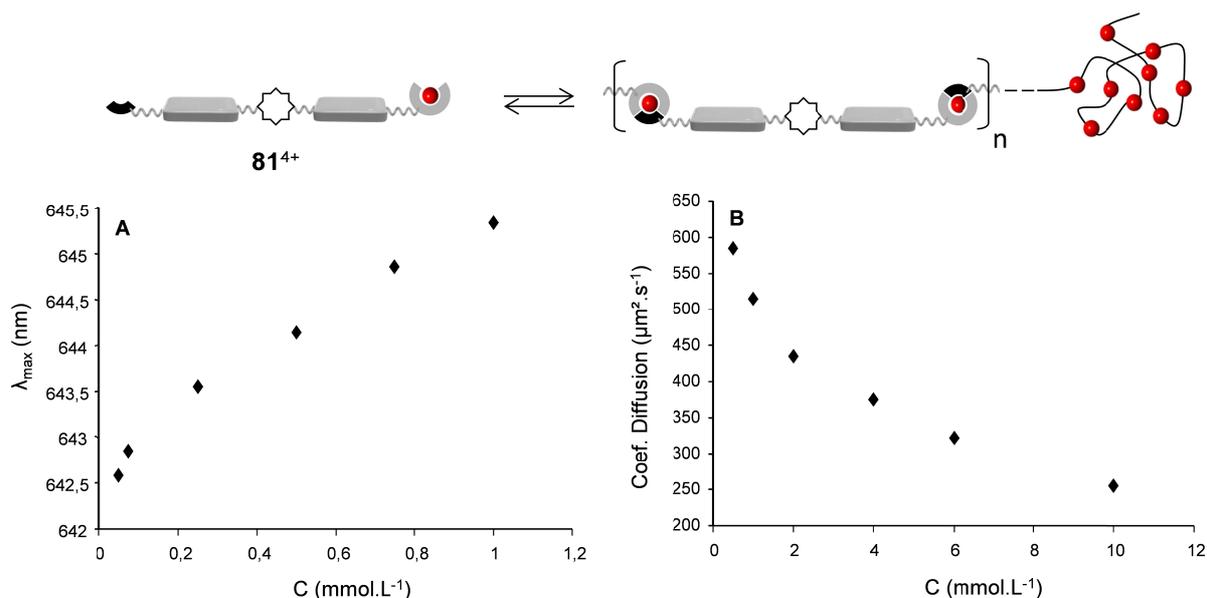


Figure 37. A) Evolution en fonction de la concentration de la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale (λ_{\max}) de la deuxième bande Q de **81**(PF₆)₄ dans l'acétonitrile ; C) Evolution du coefficient de diffusion de **81**(PF₆)₄ en fonction de sa concentration, mesuré par DOSY dans l'acétonitrile deutéré.

L'estimation de la taille des agrégats est rendue difficile en raison de la possibilité d'échanges rapides à l'échelle de temps de la DOSY.^[60] Cependant l'expression (7)^[61-63], où D et M représentent respectivement le coefficient de diffusion et la masse molaire des espèces en solution, permet d'estimer le rapport des masses molaires des agrégats obtenus à un niveau de concentration totale de 0,5 mM et 10 mM en unité **81**(PF₆)₄.

$$\frac{D_a}{D_b} \approx \left(\frac{M_b}{M_a}\right)^\alpha \quad (7)$$

La valeur du coefficient α dépend de la géométrie de l'agrégat qui est en partie conditionnée par la nature des interactions agrégat/solution. Une valeur de $\alpha = 1/3$ correspond au cas de particules sphériques formées en raison d'interactions polymère/solvant très défavorables. Inversement, α est fixé à $3/5$ dans le cas d'assemblages linéaires formés lorsque les interactions polymère/solvant sont fortes. Enfin, α est égal à $1/2$ lorsque l'intensité des interactions polymère-polymère et polymère-solvant sont équivalentes. En l'absence de résultats expérimentaux permettant d'appréhender la morphologie des édifices auto-assemblés **[81⁴⁺]_n**, nous n'avons pu qu'estimer le rapport $\left(\frac{M_{(\mathbf{81}^{4+})_n}}{M_{\mathbf{81}^{4+}}}\right)$ pour chacune de ces valeurs de α . Les valeurs calculées à partir de l'équation (7), pour des solutions de

concentration 0,5 mM et 10 mM, varie donc de 4 ($\alpha = 3/5$) à 5 ($\alpha = 1/2$) et jusqu'à 12 ($\alpha = 1/3$). En émettant l'hypothèse que la pince $\mathbf{81}^{4+}$ se trouve proche d'une forme monomère à une concentration de 0,5 mM, les oligomères formés à 10 mM sont donc constitués d'un nombre moyen de monomères compris entre 4 et 12.

Ces études de spectroscopie UV/Vis et de RMN DOSY confirment la capacité de la pince $\mathbf{81}^{4+}$ à s'auto-assembler dans l'acétonitrile sous la forme d'oligomères de coordination. Dans la gamme des concentrations étudiées, les auto-assemblages formés par $\mathbf{81}^{4+}$ sont de petite taille en accord avec la faible constante d'association calculée pour le couple donneur/accepteur mis en jeu.

III.2.1.4 Fermeture de la pince sous l'effet d'un stimulus électrochimique

Nous avons évalué la capacité de la pince $\mathbf{81}^{4+}$ à subir un repliement induit électrochimiquement par une π -dimérisation intramoléculaire entre deux radicaux viologènes électrogénérés (Schéma 52). L'objet de cette étude a également consisté à montrer que ce mouvement électrogénéré s'accompagne de la formation d'une liaison de coordination intramoléculaire entre la porphyrine de zinc et le noyau imidazole. Nous avons étudié le repliement du monomère $\mathbf{81}^{4+}$ en milieu électrolytique de DMF, dans lequel nous n'envisageons pas d'auto-assemblages de la pince dans son état initial tétracationique $\mathbf{81}^{4+}$ (*vide supra*).

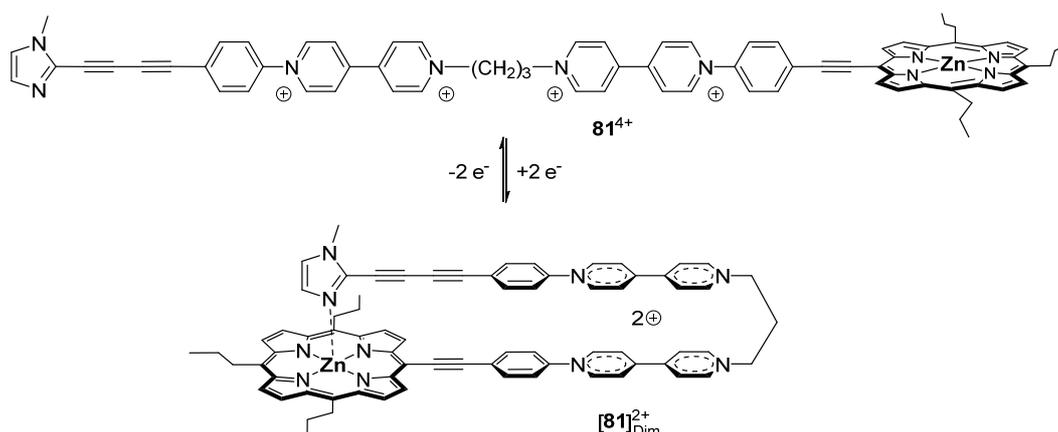


Schéma 52.

III.2.1.4.1 Etude de la π -dimérisation de $\mathbf{81}^{2(+)}$ par méthodes électrochimiques

Les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées dans des solutions électrolytiques de $\mathbf{81}^{4+}$ et $\mathbf{91}^{2+}$ dans le DMF sont représentées sur la Figure 38 A et les données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Potentiels ^a de demi-vague ($E_{1/2}$), $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ et $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2$ (mV) ou potentiels de pics (E_p) caractéristiques de $\mathbf{81}^{4+}$ et $\mathbf{91}^{2+}$ (1 mM) dans le DMF + TBAP 0,1 M (VC, Carbone vitreux, $\phi = 3$ mm, $\nu = 0,5$ V.s⁻¹, E vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M).

	$\mathbf{81}^{4+}$	$\mathbf{91}^{2+}$
E_{pa}^{p1}	0,377 V	0,348 V
$E_{1/2}^{v1}$	-0,479 V	-0,687 V
ΔE_p^{v1}	47 mV	58 mV
$E_{1/2}^{v2}$	-1,096 V	-0,998 V
ΔE_p^{v2}	102 mV	59 mV
$\Delta E_{1/2}^v$	617 mV	311 mV
$E_{1/2}^{p2}$	-1,711 V	-1,725 V
ΔE_p^{p2}	65 mV	62 mV

^a Erreur expérimentale estimée = ± 5 mV. Les exposants « p » et « v » signifient respectivement porphyrine et viologène.

Les deux voltamogrammes présentent deux vagues de réduction réversibles successives, à $E_{1/2} = -0,479$ et $-1,096$ V pour $\mathbf{81}^{4+}$ (deux électrons par vague, déterminé par coulométrie) et $E_{1/2} = -0,678$ et $-0,998$ V pour $\mathbf{91}^{2+}$ (un électron par vague), attribuées à des transferts d'électrons centrés sur les sous-unités bipyridiniums. Notons que la première vague de réduction des sous-unités viologènes est observée à des potentiels moins négatifs pour $\mathbf{81}^{4+}$ ($E_{1/2}^{v1} = -0,479$ V) que pour $\mathbf{91}^{2+}$ ($E_{1/2}^{v1} = -0,687$ V). De plus, le domaine de stabilité du diradical $\mathbf{81}^{2(+)}$ est augmenté d'environ 300 mV par rapport à celui de $\mathbf{91}^{+}$. Les différences de potentiel pic à pic, mesurées pour la première vague de réduction, sont de $\Delta E_p^{v1} = 58$ mV pour $\mathbf{91}^{2+}$, proche de la valeur attendue pour un transfert nernstien d'un électron, et de $\Delta E_p^{v1} = 47$ mV pour $\mathbf{81}^{4+}$ ($\nu = 0,5$ V.s⁻¹). Ces observations suggèrent l'existence d'une réaction chimique couplée au transfert d'électrons impliquant les sous-unités viologènes de la pince $\mathbf{81}^{4+}$. Nous postulons que cette réaction chimique couplée correspond à la formation du π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{81}]_{Dim}^{2+}$ (Schéma 52).

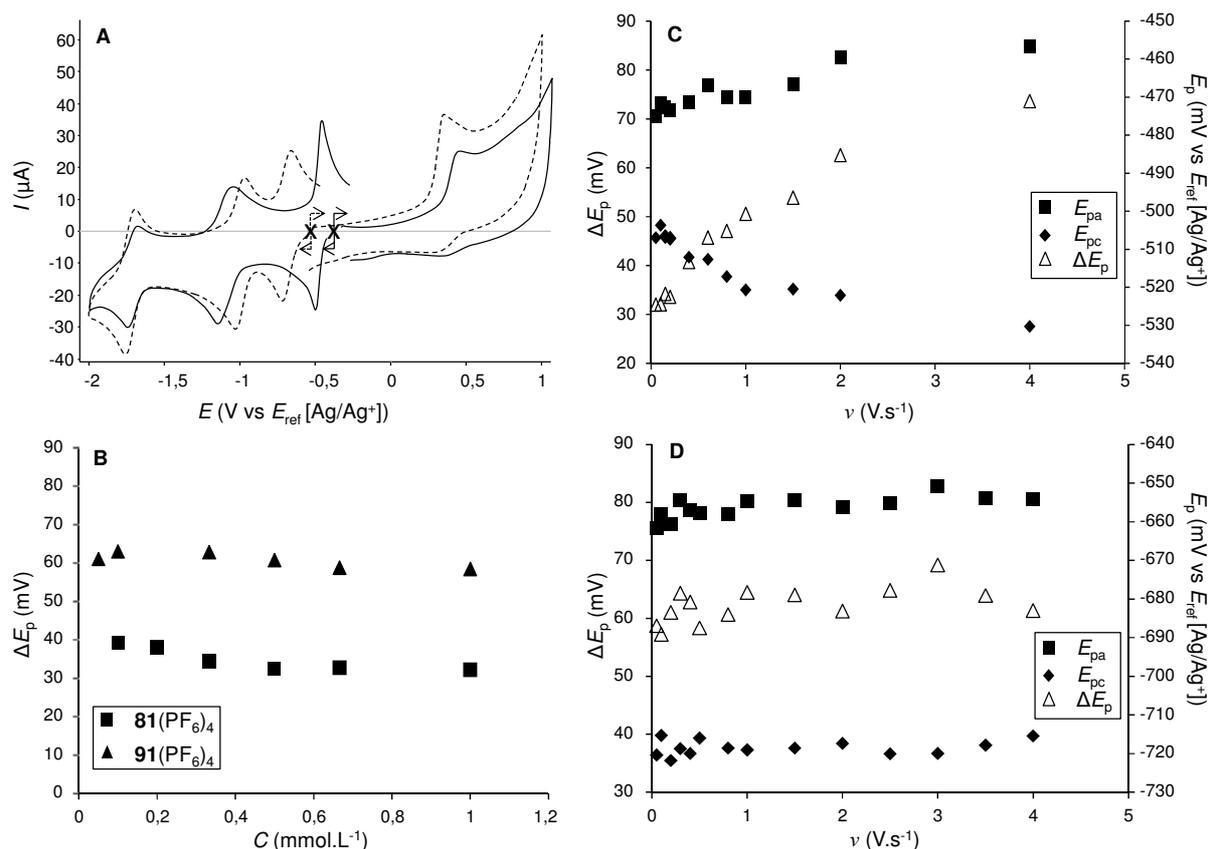


Figure 38. A) Courbe de voltamétrie cyclique de **81**(PF₆)₄ (trait plein), 1 mM, comparée à celle de **91**(PF₆)₂ (tirets), 1 mM, $\nu = 0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. B) Différences de potentiel pic à pic (ΔE_p^{v1}) mesurées pour **81**(PF₆)₄ et **91**(PF₆)₂ en fonction de la concentration ; et variation des potentiels anodiques (E_{pa}^{v1}) et cathodiques (E_{pc}^{v1}) et de la différence de potentiel pic à pic (ΔE_p^{v1}) en fonction de la vitesse de balayage (ν), mesurées pour C) **81**(PF₆)₄ et D) **91**(PF₆)₂ (1 mM). (carbone vitreux, $\varnothing = 3\text{mm}$, DMF + TBAP 0,1 M, E vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M).

Les vagues cathodiques accompagnant la formation des formes quinoniques neutres **91**⁰ et **81**⁰ apparaissent respectivement à $E_{1/2}^{v2} = -0,998 \text{ V}$ ($\Delta E_p^{v2} = 59 \text{ mV}$) et à $E_{1/2}^{v2} = -1,096 \text{ V}$ ($\Delta E_p^{v2} = 102 \text{ mV}$) ($\nu = 0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). La valeur inhabituellement élevée de ΔE_p^{v2} mesurée pour le système **81**^{2(+*)}/**81**⁰ sera discutée dans un paragraphe ultérieur. La réduction de la sous-unité porphyrine de **81**⁴⁺ et **91**²⁺ est observée à plus bas potentiel (respectivement à $E_{1/2}^{p2} = -1,711$ et $-1,725 \text{ V}$). Dans le domaine des potentiels positifs, une vague irréversible correspondant à l'oxydation de l'unité porphyrine est observée à $E_{pa}^{p1} = 0,377 \text{ V}$ pour **81**⁴⁺ et $0,348 \text{ V}$ pour **91**²⁺.

Le caractère intramoléculaire du processus de π -dimérisation subi par l'espèce électrogénérée, **81**^{2(+*)} \rightarrow [**81**]_{Dim}²⁺, est confirmé par le suivi de l'évolution de la différence de potentiel pic à pic (ΔE_p^{v1}) mesurée au niveau de la première vague de réduction centrée sur le viologène en fonction de la concentration (Figure 38 B). Pour **81**⁴⁺, les valeurs de ΔE_p^{v1} varient de 32 à 40 mV sur une gamme de concentrations allant de 1 à 0,1 mM, tout en restant

inférieures aux 59 mV attendus pour un processus nernstien à un électron. Jugée à partir de ce paramètre électrochimique, la concentration n'influence donc que très faiblement la réaction chimique couplée, en accord avec le caractère intramoléculaire postulé pour le processus de π -dimérisation. À titre de comparaison, les valeurs mesurées dans la même gamme de concentrations en composé de référence $\mathbf{91}^{2+}$ restent voisines de 60 mV. Soulignons également que le comportement électrochimique de $\mathbf{91}^{2+}$ est en accord avec une absence de formation de π -dimères intermoléculaires dans la gamme de concentrations étudiées en unités viologènes.

L'importance relative des cinétiques des étapes chimiques et électrochimiques peut être estimée par le suivi de données expérimentales telles que le potentiel de pic et la différence de potentiel pic à pic (ΔE_p^{v1}) en fonction de l'échelle de temps de la voltamétrie cyclique. La valeur de ΔE_p^{v1} mesurée pour le composé $\mathbf{81}^{4+}$ reste inférieure à 59 mV jusqu'à des vitesses de balayage d'environ 2 V.s^{-1} (1 mM) (Figure 38 C) et varie de 30 mV pour $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ jusqu'à 74 mV pour $v = 4 \text{ V.s}^{-1}$. Le même processus redox subi par $\mathbf{91}^{2+}$ reste nernstien dans la gamme de vitesses de balayage étudiée ($0,02 - 4 \text{ V.s}^{-1}$), avec des valeurs de ΔE_p^{v1} d'environ 60-70 mV (Figure 38 D). L'ample variation de ΔE_p^{v1} mesurée pour $\mathbf{81}^{4+}$ n'est pas due à une limitation cinétique du transfert d'électrons mais à la cinétique des processus chimiques couplés au transfert d'électron (dismutation et dimérisation) subis par $\mathbf{81}^{4+}$, relativement lents par rapport à la cinétique de transfert d'électrons.

III.2.1.4.2 Etudes de la π -dimérisation de $\mathbf{81}^{2(++)}$ par spectro-électrochimie

La réduction exhaustive de la pince bis-viologène $\mathbf{81}^{4+}$ en milieu électrolytique de DMF (0,2 mM, $E_{app} = -0,8 \text{ V}$) a été suivie *in situ* par spectroscopie d'absorption UV/Vis. La réduction à deux électrons de $\mathbf{81}^{4+}$ (un électron par sous-unité viologène) entraîne l'apparition de bandes d'absorption à 578 nm ($25000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 662 nm ($35\,800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ainsi que d'une bande large à 940 nm ($6300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuées au π -dimère $[\mathbf{81}]_{Dim}^{2+}$ électrogénéré (Figure 39 B). Cette réduction s'accompagne également d'importantes modifications à plus hautes énergies, au niveau de la bande de Soret de la porphyrine (Figure 39 A). La conversion de $\mathbf{81}^{4+}$ en $[\mathbf{81}]_{Dim}^{2+}$ entraîne la disparition progressive de la bande d'absorption centrée à 440 nm ($153400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) au profit d'un nouveau signal à 446 nm ($138600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'observation d'un point isobestique bien marqué à 443,5 nm indique que le processus met en jeu un simple équilibre entre les formes ouverte $\mathbf{81}^{4+}$ et fermée $[\mathbf{81}]_{Dim}^{2+}$ de la pince. L'évolution de la bande de Soret au cours de la réduction exhaustive de

$\mathbf{81}^{4+}$ est en accord avec une coordination du métal de la porphyrine dans la forme réduite $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ par le ligand imidazole ; ce comportement est classiquement observé lors de l'addition d'un ligand sur la position axiale libre d'une porphyrine de zinc.^[64] Les mêmes évolutions sont observées à plus faible concentration (0,02 mM), au facteur d'échelle près, confirmant le caractère intramoléculaire du processus de π -dimérisation.

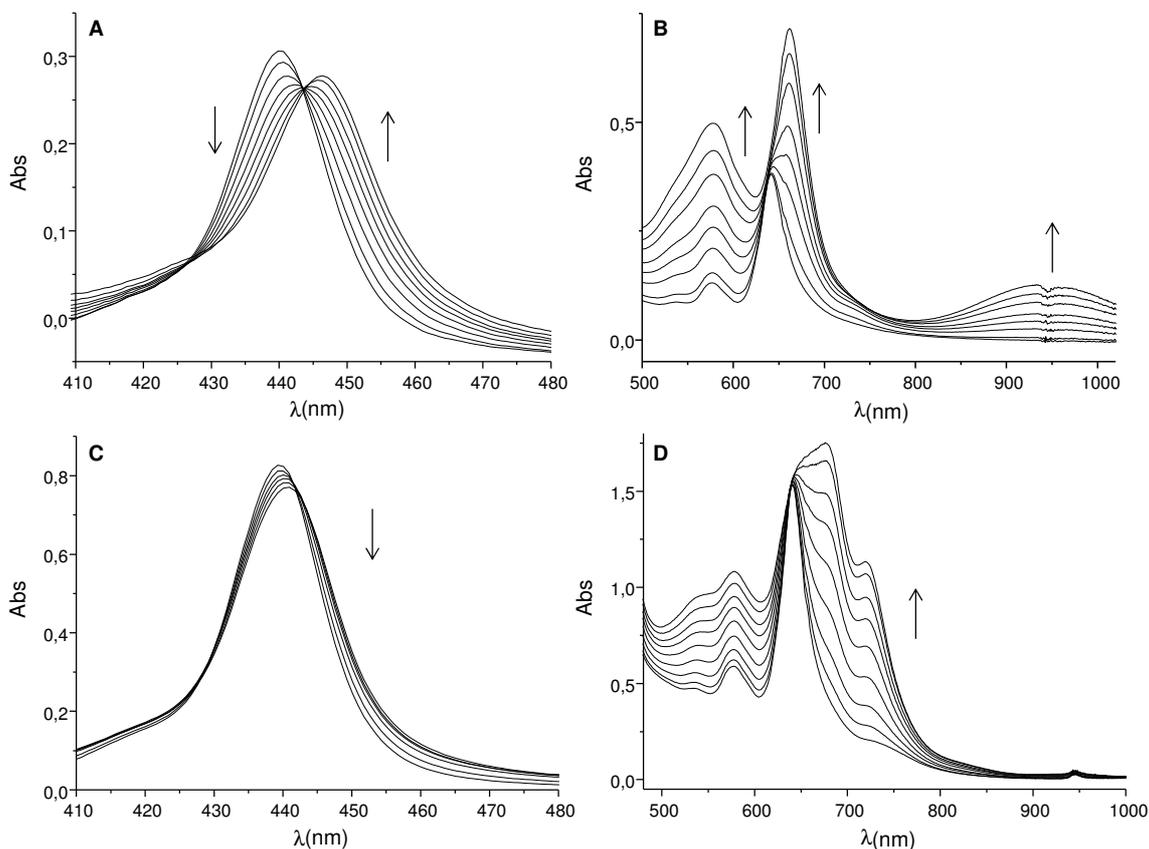


Figure 39. Superposition des spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_4$ à A) $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et B) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\mathbf{91}(\text{PF}_6)_2$ à C) $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et D) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le DMF (0,1 M TBAP) (électrode de travail : Pt, $E_{\text{app}} = -0,8 \text{ V}$ 10 mL, $l = 1 \text{ mm}$, $t \approx 30 \text{ min}$).

La réduction exhaustive du composé de référence $\mathbf{91}^{2+}$ réalisée dans les mêmes conditions expérimentales (0,4 mM, $E_{\text{app}} = -0,8 \text{ V}$) s'accompagne d'une modification du spectre d'absorption UV/Vis qui est caractéristique de la formation de radicaux cations du viologène, avec le développement de bandes d'absorption à 578 nm ($27000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 676 nm ($43800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 719 nm ($28300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 39 D). Pour une solution de plus faible concentration (0,02 mM), le déplacement de la bande de Soret au cours de l'électrolyse est inférieur à 1 nm, passant de 439 nm ($263800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour $\mathbf{91}^{2+}$ à 440 nm ($240900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour $\mathbf{91}^{+\bullet}$ (Figure 39 C). Le déplacement observé pour cette bande

lors de la réduction de $\mathbf{81}^{4+}$ ne peut donc pas être attribué uniquement à des effets électroniques.

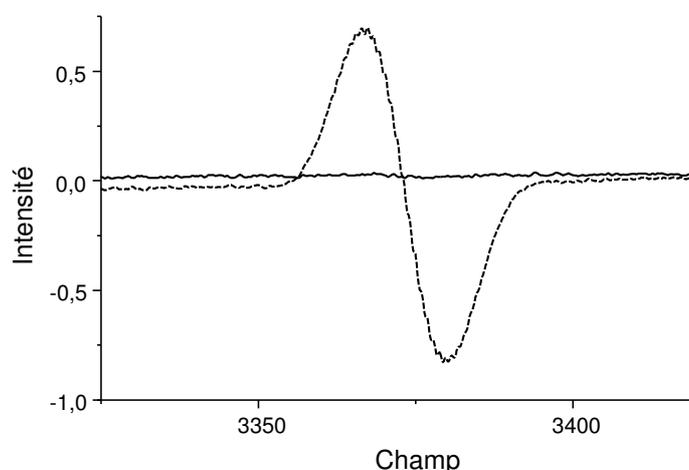


Figure 40. Spectres RPE en bande X enregistrés après la réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_4$ (trait plein) et de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_2$ (tirets) (température ambiante, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en sous-unités viologènes, puissance = 2,2 mW, fréquence = 9,44Hz, ModAmpl=0,1 mT).

Les spectres de RPE en bande X enregistrés à température ambiante pour des solutions électrolytiques de $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ et $\mathbf{91}^{+\bullet}$ (0,4 mM en unités viologènes) sont présentés sur la Figure 40. Le spectre de la solution contenant le composé de référence $\mathbf{91}^{+\bullet}$ (courbe en pointillés) présente un signal non résolu à $g = 2,00$, caractéristique des radicaux cations du viologène. En revanche, aucun signal lié à un paramagnétisme résiduel n'est détectable sur le spectre de la solution de π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$. Ce spectre parfaitement silencieux contraste avec ceux décrits dans les chapitres précédents pour lesquels un paramagnétisme résiduel est observable, l'intensité du signal résiduel pouvant être utilisée comme un indicateur de la quantité d'espèce di-réduite non associée présente en solution. Ce résultat inhabituel par sa qualité est attribué à une stabilisation accrue de la forme « repliée » grâce à l'association intramoléculaire entre le donneur (imidazole) et l'accepteur (cation métallique) qui conduit au déplacement total de l'équilibre de π -dimérisation en faveur de la forme repliée $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$.

Etudiée en milieu électrolytique d'acétonitrile, la réduction de la pince $\mathbf{81}^{4+}$ conduit à l'adsorption d'un matériau conducteur, probablement $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$, sur l'électrode de travail. Ce comportement a constitué un frein important à l'étude de la dissociation des oligomères par contrôle redox dans ce milieu.

III.2.1.4.3 Etude théorique : modélisation de $\mathbf{81}^{2(++)}$ et $\mathbf{81}^{4+}$

Des optimisations de géométrie ont été effectuées par calculs de DFT pour caractériser les formes ouverte et fermée mises en jeu dans les phénomènes de repliement et d'ouverture induits par transferts d'électrons centrés sur les unités viologènes de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_4$. Ces études ont été réalisées par le Dr. Elise Dumont du Laboratoire de Chimie de l'ENS-Lyon. La fonctionnelle hybride CAM-B3LYP a été utilisée en incluant la correction la plus récente de dispersion de Grimme D3BJ pour prendre en compte les interactions π - π entre les deux bras dans la conformation repliée.^[65] Le jeu de bases 6-311G(d,p) a été utilisé pour tous les atomes à l'exception du zinc, pour lequel le pseudo-potentiel LANL2DZ a été employé.^[66] La solvation par l'acétonitrile a été prise en compte de façon implicite selon un modèle de continuum (constante diélectrique $\epsilon_r=35,688$).^[67]

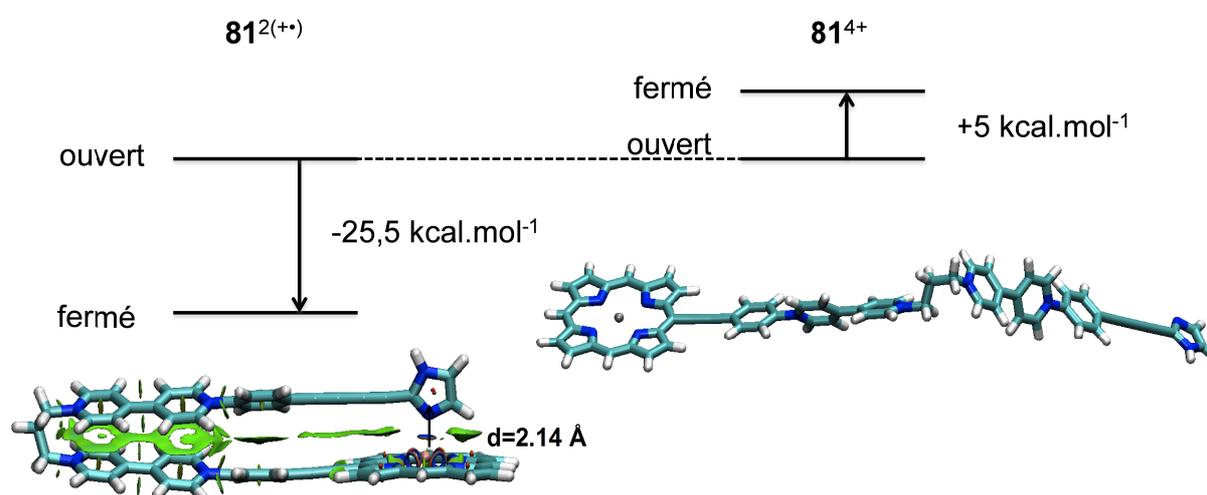


Figure 41. Diagramme énergétique simplifié (en kcal.mol^{-1}) permettant de positionner les énergies relatives des conformères repliés et étendus de $\mathbf{81}^{4+}$ et de $\mathbf{81}^{2(++)}$ (solvant = acétonitrile, pris en compte par un modèle de continuum).

Un diagramme énergétique simplifié est représenté sur la Figure 41. Il permet de positionner les énergies relatives des conformères repliés et étendus de $\mathbf{81}^{4+}$ et de $\mathbf{81}^{2(++)}$ (notés respectivement $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ et $\mathbf{81}^{2(++)}$ dans les paragraphes précédents). Dans la forme repliée, une analyse des interactions non covalentes a été réalisée pour mettre en lumière les interactions dispersives qui ont lieu entre les deux bras (régions d'isodensités représentées en vert sur la Figure 41).^[67-68] La stabilisation associée au repliement de la molécule dans sa forme doublement réduite, estimée à $25,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, inclut la stabilisation par formation d'une liaison N...Zn estimée à 16 kcal.mol^{-1} , la stabilisation par dispersion ainsi qu'une faible déstabilisation par répulsion électrostatique. Les interactions non covalentes impliquées dans

la forme étendue de $\mathbf{81}^{4+}$ correspondent principalement à la répulsion électrostatique, qui est en partie masquée par le solvant.

La conformation repliée dans la forme doublement réduite est verrouillée par l'interaction entre l'atome d'azote du noyaux imidazole et le centre métallique Zn positionnés sur le modèle optimisé à une distance de 2,14 Å. Signalons que cette distance est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur la structure cristallographique d'une octaéthylporphyrine de zinc complexée par un 1-méthylimidazole (2,10 Å).^[69] Cette comparaison souligne que la longueur des deux bras de la pince $\mathbf{81}^{4+}$ est adaptée au repliement et à la complexation de ses extrémités tandis que la charnière propyle est un choix pertinent puisqu'il n'introduit pas de contraintes structurales. Ces conclusions sont par ailleurs confirmées par des calculs effectués sur des analogues de $\mathbf{81}^{4+}$ présentant des charnières plus courte $-(\text{CH}_2)_2-$ ou plus longue $-(\text{CH}_2)_4-$ et pour lesquelles le gain en énergie lié au processus de π -dimérisation est estimé respectivement à -16,3 and -11,8 kcal.mol⁻¹ (Figure 42). La plus grande stabilisation calculée pour la charnière $-(\text{CH}_2)_3-$ résulte d'un recouvrement orbitalaire optimal entre les deux orbitales SO des sous-unités radicalaires de viologènes reliées par cette charnière.

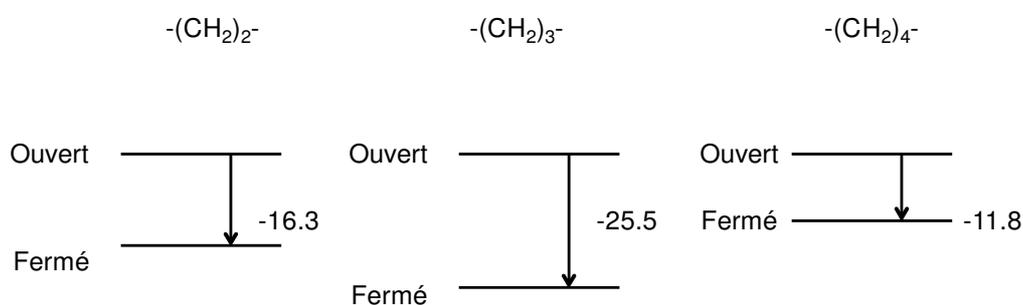


Figure 42. Energies (en kcal.mol⁻¹) des structures repliées et étendues en fonction de la longueur de la charnière.

III.2.1.5 Auto-assemblage de l'espèce quinonique neutre $\mathbf{81}^0$

Dans les paragraphes précédents, nous avons établi qu'il est possible de provoquer le repliement de la pince $\mathbf{81}^{4+}$ qui forme le π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ par réduction à un électron des sous-unités viologènes. Nous présentons dans la suite du chapitre une étude de l'effet du deuxième transfert d'électron centré sur les motifs viologènes (couple V^+/V^0) sur la dynamique d'ouverture et de fermeture de la pince. *A priori*, la réduction à deux électrons de l'espèce $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ devrait permettre une réouverture de la pince par dissociation du complexe π -dimère qui implique uniquement les états rédox V^+ des unités viologènes. Comparée à

l'espèce initiale $\mathbf{81}^{4+}$, l'augmentation de la densité électronique au niveau du noyau imidazole, et donc de son caractère donneur, suite à la réduction à quatre électrons de $\mathbf{81}^{4+}$ devrait également favoriser la formation, dans l'état réduit, d'oligomères auto-assemblés en solution (Schéma 53). Il est cependant également envisageable que l'interaction imidazole-zinc soit suffisamment forte dans le complexe $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ (structure « fermée » (F)) pour empêcher la réouverture de l'édifice dans la forme réduite à 4 électrons.

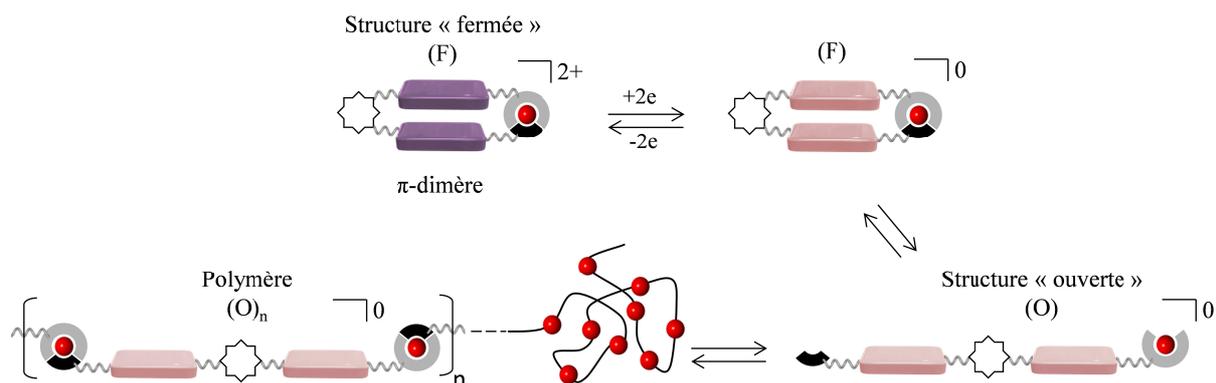


Schéma 53.

La réduction exhaustive ($E_{\text{app}} = -1,4 \text{ V}$) de $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ en $\mathbf{81}^0$ à faible concentration (0,02 mM) en solution électrolytique de DMF s'accompagne sur le spectre UV/Vis de la solution d'un déplacement hypsochrome de la bande de Soret de l'ordre de 3 nm, qui passe de 446 nm ($138600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à 443 nm ($127500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 43A). Précisons à des fins de comparaison que la bande de Soret de l'espèce oxydée $\mathbf{81}^{4+}$ est observée dans les mêmes conditions à une longueur d'onde d'absorption de 440 nm ($153400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'observation d'un point isobestique sur la Figure 43 A suggère l'existence d'un équilibre simple entre l'espèce $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ et un unique produit de réduction qui n'est donc sans doute pas engagé dans la formation d'oligomères dans les conditions de cette étude (DMF, 0,02 mM). L'effet électronique des unités viologènes complètement réduites sur la signature spectroscopique du chromophore porphyrinique a pu être estimé en menant la même expérience avec le composé de référence $\mathbf{91}^{2+}$. La réduction exhaustive de $\mathbf{91}^{2+}$ en $\mathbf{91}^0$ se traduit par un déplacement hypsochrome d'amplitude inférieur à 1 nm de la bande de Soret, de 440 nm ($240900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour $\mathbf{91}^{2+}$ à 439 nm ($220000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour $\mathbf{91}^0$ (Figure 39 C). Le déplacement hypsochrome de 3 nm lié à la réduction de $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ ne peut donc pas être attribué uniquement à la modulation du caractère accepteur de l'unité viologène introduit en position méso de la porphyrine mais aussi à la dissociation du complexe intramoléculaire

imidazole-zinc et celle du complexe π -dimère qui conduisent à la forme ouverte $\mathbf{81}^0$. La conversion $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+} \rightarrow \mathbf{81}^0$ est aussi illustrée sur le spectre UV/Vis par la disparition de la bande caractéristique du π -dimère dans la région du proche infra-rouge (Figure 43 B).

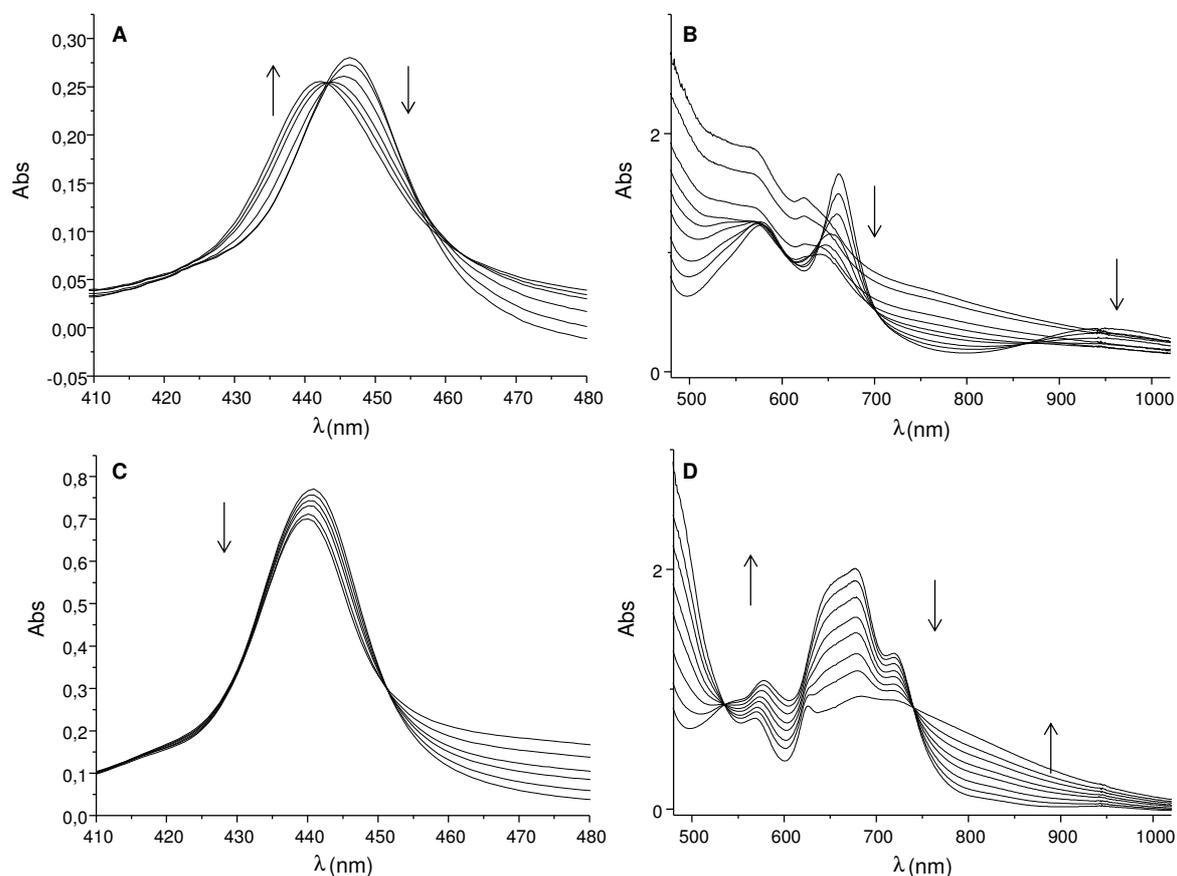


Figure 43. Superposition des spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{81}^{2(++)}$ à A) $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et B) $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\mathbf{91}^{(++)}$ à C) $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et D) $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le DMF (0.1M TBAP) (électrode de travail : Pt, $E_{\text{app}} = -1,4 \text{ V}$, 10 mL, $l = 1 \text{ mm}$, $t \approx 30 \text{ min}$).

À plus forte concentration (0,5 mM dans le DMF), l'évolution des spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive de $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ en $\mathbf{81}^0$ est différente de celle observée à plus basse concentration. Dans une première étape, l'échange de 0 à 1,4 électron par molécule s'accompagne de l'extinction progressive des bandes d'absorption à 578 nm, 662 nm et 940 nm (Figure 43 B). Entre 1,4 et 2 électrons échangés par molécule, l'augmentation de l'absorbance sur toute la gamme spectrale étudiée suggère la formation d'agrégats impliquant l'espèce électrogénérée $\mathbf{81}^0$. Notons cependant qu'aucun dépôt sur l'électrode de travail ni de précipité ne sont observés au cours de l'électrolyse. Les expériences de spectro-électrochimie effectuées à plus basses concentrations ($<0,25 \text{ mM}$) conduisent à des évolutions proches de celles obtenues à 0,02 mM. Comme attendu, la

concentration en substrat influe donc directement les capacités d'assemblages de $\mathbf{81}^0$, les fortes concentrations favorisant la formation des agrégats.

La réduction exhaustive de $\mathbf{91}^{+\bullet}$ en $\mathbf{91}^0$ (0,5 mM) s'accompagne, sur les spectres UV/Vis, de la disparition de la signature spectrale du radical cation de viologène, et de l'apparition de bandes d'absorption autour de 480 nm ($53000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ainsi que d'une bande large d'absorption à 710 nm ($18200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), avec la présence de points isobestiques (Figure 43 D). Aucun indice de la formation d'agrégats au cours de l'électrolyse n'est détecté.

Une étude par voltamétrie cyclique du composé $\mathbf{81}^{4+}$ étendue jusqu'à la seconde réduction des unités viologènes, réalisée milieu électrolytique de DMF (1 mM) doit pouvoir également apporter des informations sur l'éventuel processus d'auto-association subi par $\mathbf{81}^0$ sous la forme d'oligomères. En effet, les courbes de voltamétrie cyclique de la Figure 44 présentent une allure qui dépend de l'échelle de temps de l'expérience imposée par la vitesse de balayage. En particulier, l'allure de la vague anodique correspondant à la ré-oxydation de la forme quinonique des unités viologènes électrogénérées à l'électrode au balayage aller ($\mathbf{81}^0 \rightarrow [\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$) (Figure 44 A) est très sensible à la vitesse de balayage. À des vitesses de balayage relativement élevées ($\nu = 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) cette vague adopte l'allure d'une vague quasi réversible ($\Delta E_p = 107 \text{ mV}$) (trait plein sur la Figure 44 A) alors qu'à des vitesses de balayage plus faibles ($\nu = 0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) nous observons un important élargissement du pic anodique retour (tirets sur la Figure 44 B). Aux faibles vitesses de balayage, l'échelle de temps est suffisamment longue pour permettre, avant ré-oxydation, l'auto-assemblage de $\mathbf{81}^0$ sous la forme d'oligomères ; le pic anodique large observé lors du balayage retour est alors la superposition de plusieurs réponses électrochimiques correspondant à l'oxydation des sous-unités viologènes quinoniques dans différents chaînons oligomères. Le déplacement du pic anodique vers des potentiels moins négatifs peut être expliqué par une formation du π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ à partir du di-radical $\mathbf{81}^{2(+\bullet)}$ rendue plus difficile lorsqu'il est engendré à partir de structures oligomères. Les sous-unités viologènes se comportent alors comme des systèmes isolés (pas de réaction chimique couplée au transfert d'électrons), ce qui se traduit par une diminution du domaine de stabilité des radicaux électrogénérés. Aux vitesses de balayage plus grandes ($0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), la ré-oxydation de la forme quinonique se produit avant la mise en jeu de la réaction chimique couplée correspondant à l'oligomérisation. On n'observe donc plus dans ces conditions, qu'un simple système rédox quasi-réversible.

À vitesse de balayage constante ($v = 0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), la concentration en espèce $\mathbf{81}^{4+}$ a également un effet important sur l'allure des voltamogrammes enregistrés : alors que le pic anodique retour du second système redox présente une étendue inhabituelle à une concentration de 1 mM (tirets, Figure 44 B), le système apparaît quasi réversible après dilution à 0,33 mM ($\Delta E_p = 81 \text{ mV}$) (trait plein, Figure 44 B). À échelle de temps identique, la dilution de la solution de $\mathbf{81}^{4+}$ et la concentration interfaciale plus faible en espèce électrogénérée $\mathbf{81}^0$ défavorise l'auto-assemblage en polymères supramoléculaires, en accord avec le caractère intermoléculaire de la complexation entre espèces $\mathbf{81}^0$.

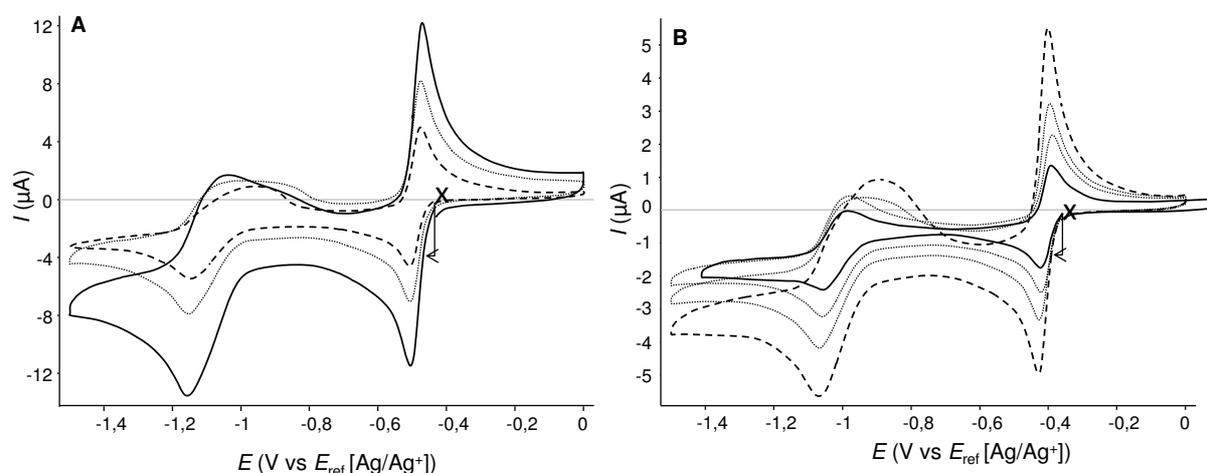


Figure 44. A) Courbes voltamétriques de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_4$ à $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ à différentes vitesses de balayage, de $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (tirets) à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (trait plein). B) Courbes voltamétriques de $\mathbf{81}(\text{PF}_6)_4$ à $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ enregistrées à plusieurs concentrations, de $C = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pointillés) à $C = 0,33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (trait plein). (DMF + TBAP 0,1 M, carbone vitreux, $\varnothing = 3 \text{ mm}$, E vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$).

III.2.1.6 Capture et libération d'un ligand exogène

Nous avons montré que la pince tétracationique $\mathbf{81}^{4+}$ ne forme pas d'oligomères de coordination dans le DMF à cause du caractère compétiteur relativement important de ce solvant. Cette absence d'interaction intermoléculaire dans ce milieu a été mise à profit en envisageant l'application de la pince bis-viologène $\mathbf{81}^{4+}$ pour la libération contrôlée d'un ligand exogène sous l'action du repliement de la structure déclenché par transfert d'électron. La preuve de concept a été apportée en considérant le ligand 1,5-dicyclohexylimidazole $\mathbf{92}$ (Figure 45), pour lequel nous avons calculé une constante d'association 1 : 1 de 120 M^{-1} entre $\mathbf{92}$ et $\mathbf{91}$ par ajustement paramétrique de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde fixe ($\lambda = 649 \text{ nm}$, longueur d'onde pour laquelle la variation d'absorbance est de plus grande ampleur) en fonction de la concentration en $\mathbf{92}$.

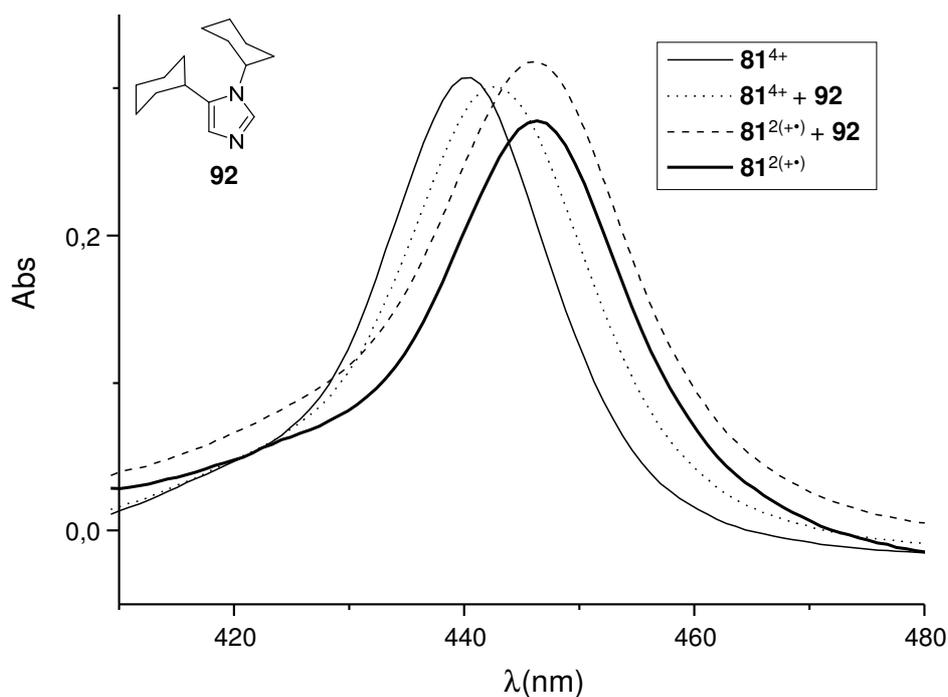


Figure 45. Spectre UV/Vis d'une solution de $\mathbf{81}^{4+}$ seul (trait plein), et en présence de 46 équivalents de $\mathbf{92}$ (pointillés). Spectre UV/Vis enregistrés après réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{81}^{4+}$ seul (trait gras) et en présence de 46 équivalents de $\mathbf{92}$ (tirets) ; ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; DMF + 0,1M TBAP ; $E_{\text{app}} = -0,8 \text{ V}$; électrode de travail : Pt ; $l = 1 \text{ mm}$).

Cette étude a été menée par spectroscopie UV/Vis en examinant la position de la bande de Soret de $\mathbf{81}^{4+}$ qui permet de sonder très finement l'environnement du cation métallique de l'unité porphyrine. L'addition d'un excès de $\mathbf{92}$, jusqu'à 46 équivalents molaires, dans une solution à $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\mathbf{81}^{4+}$ dans le DMF provoque un déplacement bathochrome de plus de 2 nm de cette bande d'absorption, de 440,0 nm à 442,5 nm (Figure 45). Nous avons ensuite réalisé la réduction exhaustive de $\mathbf{81}^{4+}$ à un électron par motif viologène en présence d'un excès de $\mathbf{92}$. Cette réduction provoque un déplacement bathochrome additionnel de la bande de Soret jusqu'à 446 nm. Cette valeur de longueur d'onde est identique celle de la bande de Soret caractéristique de la solution du π -dimère $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ en l'absence de ligand exogène (Figure 45). La formation de $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ est également confirmée par l'émergence de la bande d'absorption caractéristique dans le proche IR, centrée à 940 nm. Rappelons que dans cette structure, on assiste à la formation du couple intramoléculaire imidazole-porphyrine de zinc qui vient renforcer la conformation fermée. Toutes ces données sont donc compatibles avec l'hypothèse que le repliement de la pince bis-viologène $\mathbf{81}^{4+}$ en présence d'un ligand exogène s'accompagne de la libération de ce ligand « invité » en dépit de sa présence en excès, par formation du couple donneur-accepteur intramoléculaire. En outre, ces résultats indiquent que la force de l'interaction entre

l'imidazole et l'ion Zn^{2+} au sein de la forme repliée $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ est plus importante que l'interaction entre l'ion Zn^{2+} et **92**.

Cette première approche de la libération contrôlée d'une molécule invitée en faisant appel au concept que nous venons d'exposer peut trouver des développements dans plusieurs directions, par exemple l'activation d'une réaction catalytique déclenchée par l'action d'un stimulus externe. Schmittel *et al.* ont décrit des commutateurs pour lesquels la coordination contrôlée d'une porphyrine de zinc déclenche l'activation d'une réaction de photoisomérisation,^[70] et plus récemment, ces auteurs décrivent l'activation contrôlée de deux réactions différentes, la commutation du système moléculaire entraînant la libération d'un catalyseur pour une réaction de Knoevenagel ou d'un complexe de cuivre catalysant une réaction click.^[71] Pour notre part, nous envisageons dans une étude ultérieure de jouer sur la coordination d'un centre palladium par les sous-unités imidazoles de la pince $\mathbf{81}^{4+}$ pour contrôler des réactions de couplage C-C. En effet, des complexes de palladium portant des ligands imidazoles ont été décrits comme catalyseurs efficaces pour des réactions de Heck^[72] et de Suzuki^[73]. Dans ce système, les réactions de couplages pourraient être empêchées par les transferts d'électron conduisant à la formation du π -dimère $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$ et au relargage en solution du centre métallique.

III.2.2 Conclusion

Nous avons développé une nouvelle pince moléculaire π -dimérisable à base de sous-unités viologènes, $\mathbf{81}^{4+}$. Les mâchoires de cette pince sont différemment fonctionnalisées ; l'une est constituée d'une porphyrine de zinc et l'autre d'un ligand imidazole. Le repliement de cette pince sous l'action d'une π -dimérisation intramoléculaire déclenchée par transfert d'électron s'accompagne de la coordination forcée du cation Zn^{2+} par la sous-unité imidazole complémentaire. Cette interaction additionnelle entre les deux mâchoires permet d'accroître la stabilité de la structure fermée. Dans certaines conditions de solvant et de concentration, les pinces moléculaires $\mathbf{81}^{4+}$ et $\mathbf{81}^0$, de conformations étendues, se comportent comme des monomères homocomplémentaires, conduisant à la formation d'oligomères supramoléculaires dont la taille est dépendante de la concentration. Le désassemblage de ces oligomères est déclenché par le transfert d'électron qui provoque la formation du monomère π -dimérisé $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$. En milieu DMF ou DMSO, la forme tétracationique de la pince ne subit aucun phénomène d'auto-assemblage sous la forme de polymères de coordination, ce qui autorise la complexation d'un ligand exogène par la porphyrine de zinc de la pince tétracationique

étendue. Ce ligand exogène est libéré lors du transfert d'électron conduisant à la formation du π -dimère intramoléculaire $[\mathbf{81}]_{\text{Dim}}^{2+}$.

L'extension envisagée de cette étude réside dans un meilleur contrôle de la taille des polymères de coordination permettant d'accéder à un processus d'assemblage et de désassemblage plus tranché, en jouant à la fois sur la nature du couple donneur-accepteur complémentaire avec de meilleures constantes d'association pour former des espèces à plus haut poids moléculaire dans les conditions étudiées et sur l'augmentation de la solubilité du monomère pour autoriser une étude à plus hautes concentrations favorisant l'auto-assemblage.

III.3 Polymères de coordination commutables à base de Pd(II)

L'étude réalisée sur le composé **67**²⁺ (paragraphe II.2) et ses différents complexes de palladium a mis en évidence que la pré-organisation de ligands électro-activables autour d'un centre métallique est une bonne stratégie pour accéder à des π -dimères intramoléculaires. Une extension possible de ce travail consiste à exploiter ces phénomènes pour contrôler la taille et/ou la structure de polymères de coordination. Il s'agit de tirer parti de la π -dimérisation pour assembler et désassembler un polymère de coordination, ou pour moduler la structure générale de ce polymère. Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse et les comportements physico-chimiques de deux monomères à base de viologènes convenablement fonctionnalisés pour former des polymères supramoléculaires en présence de Pd(II). Ces monomères reposent soit sur une architecture de type pince bis-viologène substituée par des ligands bidentates, soit sur une unique sous-unité viologène substituée par deux ligands monodentates (Schéma 54).

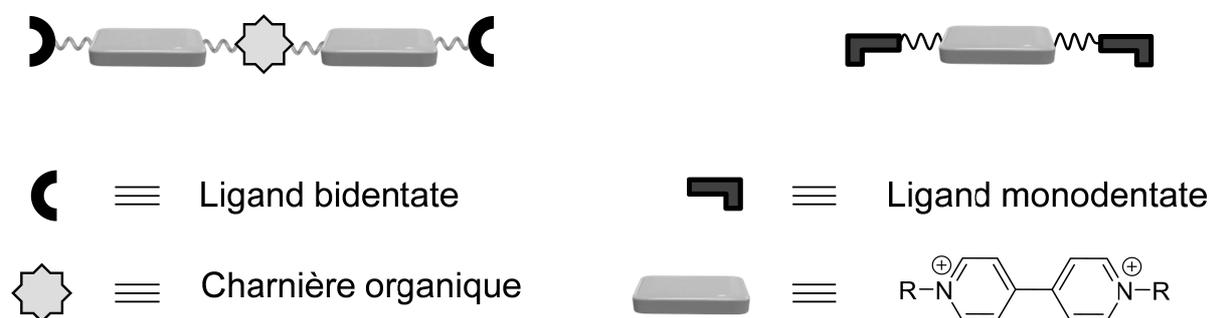


Schéma 54.

III.3.1 Pince bis-viologène à ligands bidente triazole pyridine

III.3.1.1 Principe

La stratégie que nous avons adoptée pour promouvoir l'auto-assemblage de plusieurs monomères π -dimérisables repose sur la di-fonctionnalisation d'une pince à base de viologènes par un ligand bidentate introduit à chaque extrémité des mâchoires de la pince (Schéma 55). L'auto-assemblage de ces briques élémentaires sous forme de polymères supramoléculaires est induit par l'addition d'un cation métallique Pd(II) qui permet la formation d'édifices auto-assemblés dynamiques.^[74]

Pour atteindre cet objectif, nous avons conçu et synthétisé une « pince » commutable substituée par deux ligands bidentates associant triazole et pyridine (Schéma 55). Ce choix a été en partie inspiré par les travaux de Kilpin *et al.* qui montrent que les ligands triazole-pyridine permettent de former des complexes de Pd(II) plan-carrés stables.^[75] De plus, ces auteurs soulignent que seuls sont observés les isomères pour lesquels les substituants du cycle triazole sont le plus éloignés (forme A sur le Schéma 55). Ils expliquent l'absence de formation de la forme B (Schéma 55) par la plus grande stabilité de la forme A due, d'une part, à des contraintes stériques moins importantes entre les substituants, et d'autre part à l'existence de liaisons hydrogènes entre les cycles triazole et pyridine adjacents.

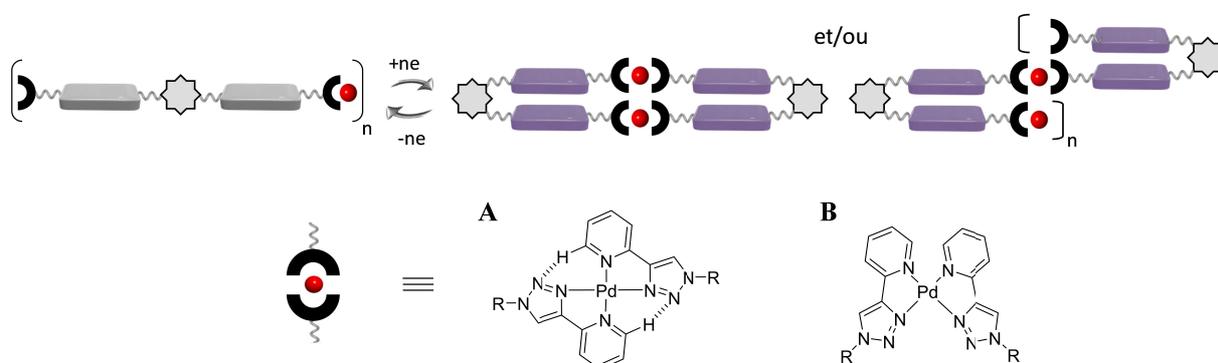


Schéma 55.

La charnière retenue pour contrôler l'ouverture et la fermeture de la pince bis-viologène est une simple chaîne propyle dont l'efficacité a été démontrée dans les chapitres précédents. Cette charnière flexible permet en particulier d'adopter des conformations étendues, imposées par la répulsion électrostatique entre les bras viologènes dicationiques, et d'envisager la formation de polymères linéaires par complexation de l'ion Pd(II). D'une manière générale, les polymères de coordination à base de palladium sont constitués de liaisons métal/ligand relativement labiles qui conduisent à des équilibres en solution entre diverses structures polymères de tailles différentes.^[59] Le caractère dynamique de ces polymères de coordination permet d'envisager leur dissociation et la réorganisation des monomères sous l'effet d'un transfert d'électron selon le concept de commutation à l'échelle supramoléculaire présenté sur le Schéma 55 : la réduction des sous-unités viologènes assemblées dans le polymère de coordination (à gauche sur le Schéma 55) devrait conduire au repliement de la pince sous la forme de π -dimères intramoléculaires et donc à une réorganisation importante au sein de l'assemblage vers différentes structures auto-organisées macrocycliques (2 :2) ou empilées (Schéma 55).

Nous décrivons dans les paragraphes suivant la synthèse de cette nouvelle pince moléculaire puis la caractérisation des processus d'auto-assemblage sous forme de polymères et de π -dimérisation en s'appuyant sur une étude menée par (spectro-)électrochimie, spectroscopie de RMN (^1H , DOSY) et par rhéologie.

III.3.1.2 Résultats et discussion

III.3.1.2.1 Synthèses de 97^{2+} et 98^{4+}

Le schéma de synthèse du composé bis-viologène visé 98^{4+} repose essentiellement sur une réaction de Zincke entre le précurseur bis-viologène « activé » 89^{4+} et l'aniline 96 , dont la synthèse a été décrite par Wolff *et al.*^[76]

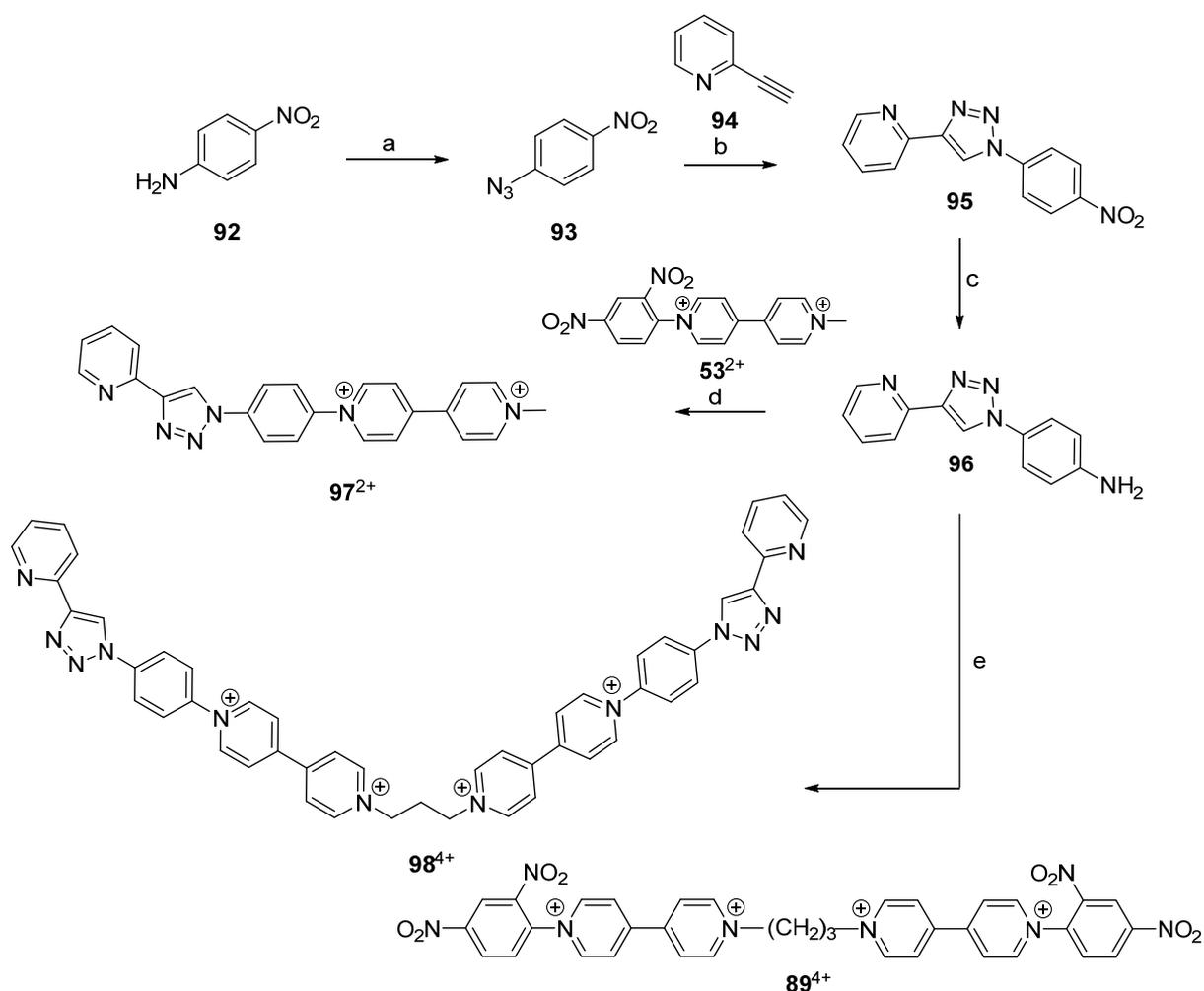


Schéma 56. (a) (1) NaNO_2 , HCl , H_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min.; (2) NaN_3 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min., 62%. (b) **94**, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{Asc})$, CH_3CN , t.a., une nuit, 80%. (c) 10% Pd/C , CH_2Cl_2 - MeOH , t.a., 12 h, 72%. (d) **53**(PF_6)₂, $\text{EtOH-CH}_3\text{CN}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 6h, 84%. (e) **89**(PF_6)₄, $\text{EtOH-CH}_3\text{CN}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 16h, 56%.

Ce schéma réactionnel implique la formation d'un cycle triazole par réaction de chimie click entre l'azoture **93** [77] et l'alcyne **94** disponible commercialement, suivie par la réduction du groupe nitro du composé **95** en amine par hydrogénation sur Pd/C. Le rendement global de la synthèse en quatre étapes de **98**⁴⁺ est de 20% à partir de la 4-nitroaniline. La réaction de Zincke entre l'aniline **96** et le dérivé viologène **53**²⁺ a également permis d'accéder au ligand de référence mono-fonctionnalisé **97**²⁺.

III.3.1.2.2 Caractérisations par spectroscopie de RMN

Le spectre de RMN ¹H du composé **98**⁴⁺ dans le DMSO-*d*₆ est représenté sur la Figure 46.

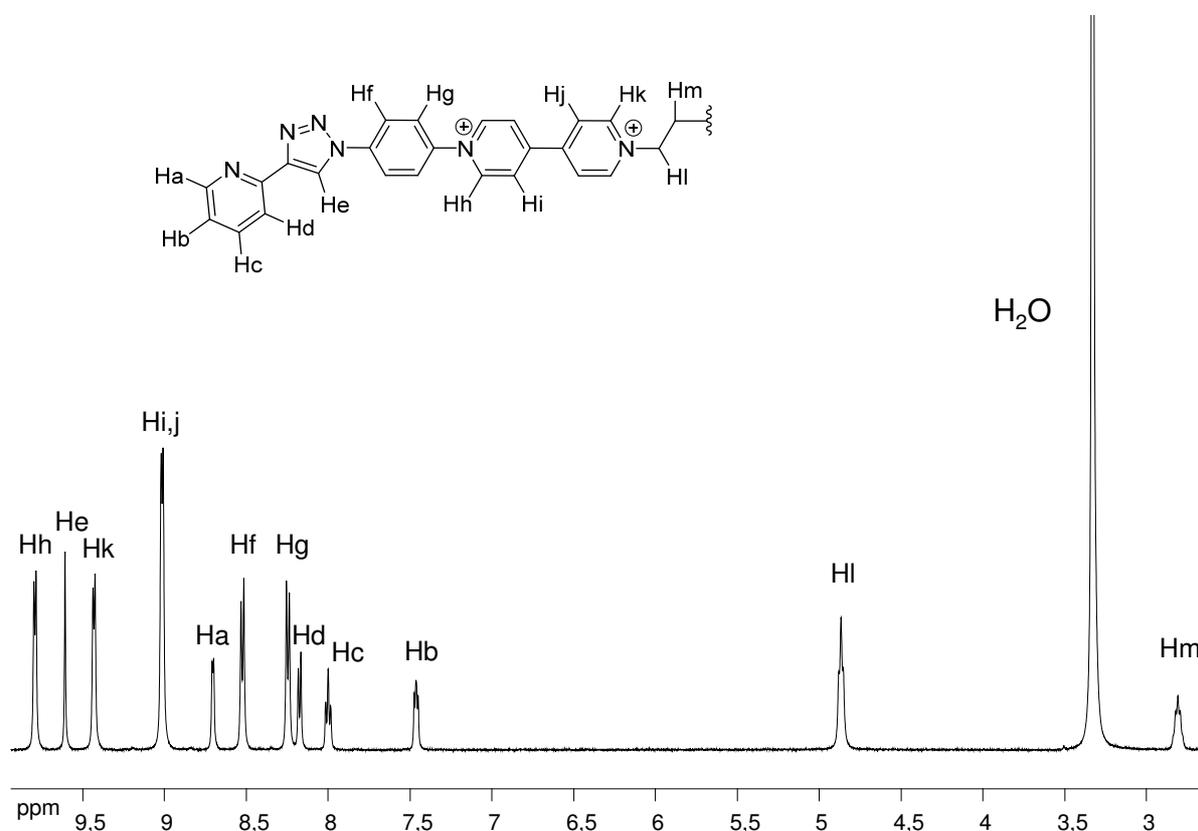


Figure 46. Spectre de RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 500 MHz) de **98**(PF₆)₄.

L'attribution de la plupart des signaux a été effectuée en s'appuyant sur les spectres de RMN 2D (COSY, NOESY); seuls les signaux correspondant aux protons des cycles pyridines terminaux ont été attribués par analogie avec les données de la littérature pour le composé **96**. Le proton des cycles triazoles He résonne sous la forme d'un singulet à 9,61 ppm et ceux des cycles pyridines apparaissent sous la forme de quatre multiplets à 8,70 ppm, 8,18 ppm, 8,00 ppm, 7,46 ppm. Les signaux correspondant aux protons Hf et Hg sur le cycle

phényle pontant, ont été attribués par NOESY, en utilisant la corrélation observée entre les signaux correspondant à He et Hf.

III.3.1.2.3 Mise en évidence de la π -dimérisation par des méthodes électrochimiques

Les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées pour **98**(PF₆)₄ et **97**(PF₆)₂ en milieu électrolytique de DMF sont représentées sur la Figure 47 A. Les potentiels sont repérés par rapport au système de référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M. On observe pour **98**(PF₆)₄ une vague de réduction réversible centrée sur les sous-unités viologènes à $E_{1/2}^1 = -0,566$ V ($\Delta E_p^1 = 42$ mV à $\nu = 0,1$ V.s⁻¹), correspondant à la formation du di-radical di-cation **98**²⁽⁺⁾, suivie d'une vague peu réversible à $E_{pc}^2 = -1,054$ V conduisant à l'espèce quinonique neutre **98**⁰. Le caractère irréversible de cette vague de réduction est dû à l'adsorption de **98**⁰ sur l'électrode de travail comme l'atteste le fort courant de désorption observé à $E_{pa} = -0,538$ V (trait plein, Figure 47 A) lors du balayage retour. Cette adsorption peut néanmoins être évitée en partant d'une solution diluée de **98**⁴⁺ (0,2 mM). Dans ces conditions, la courbe de voltamétrie présente deux vagues de réductions successives totalement réversibles typiques des dérivés viologènes. Par exemple, la réponse électrochimique du composé de référence **97**(PF₆)₂ est caractérisée par deux vagues de réductions réversibles à $E_{1/2}^1 = -0,670$ V ($\Delta E_p^1 = 66$ mV à $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) et $E_{1/2}^2 = -0,980$ V ($\Delta E_p^2 = 64$ mV à $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) (Figure 47 B). L'extension du domaine de stabilité de la forme radicalaire de **98**²⁽⁺⁾ comparée à celui de **97**²⁺ ($\Delta E_{pc} \sim 480$ mV pour **98**⁴⁺ et $\Delta E_{pc} \sim 310$ mV pour **97**²⁺), ainsi que la faible valeur de ΔE_p^1 , bien inférieure aux 59 mV attendus, mesurée sur la première vague de réduction de **98**⁴⁺ (42 mV) sont une indication de la formation du π -dimère [**98**]_{Dim}²⁺ consécutivement au transfert d'électron.

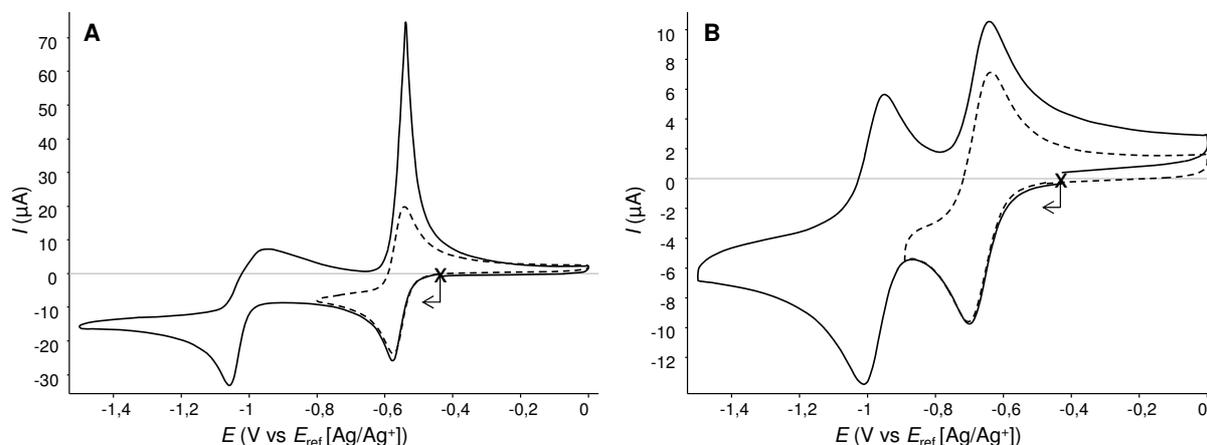


Figure 47. Courbes de voltamétrie cyclique de A) **98**(PF₆)₄ et B) **97**(PF₆)₂ enregistrées dans le DMF+ TBAP 0,1 M (1 mM, carbone vitreux, $\varnothing = 3$ mm, E vs Ag/Ag⁺ 10⁻² M, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹).

L'hypothèse du caractère intramoléculaire de la π -dimérisation de $\mathbf{98}^{2(++)}$ est appuyée par les résultats du suivi de l'évolution, en fonction de la concentration, de la différence de potentiel pic à pic (ΔE_p^1) mesurée pour la première vague de réduction centrée sur le viologène (Figure 48 B). Pour $\mathbf{98}^{4+}$, les valeurs de ΔE_p^1 restent inférieures à 59 mV (entre 33 et 42 mV) sur une gamme de concentrations allant de 1 à 0,05 mM ($\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$). À titre de comparaison, les valeurs de ΔE_p^1 mesurées pour le composé de référence $\mathbf{97}^{2+}$ vont de 59 à 66 mV dans une gamme de concentrations allant de 1 à 0,1 mM.

Le suivi de valeurs électrochimiques telles que les potentiels de pic et la différence de potentiel pic à pic en fonction de l'échelle de temps de l'expérience imposée par la vitesse de balayage permet d'estimer l'importance relative des cinétiques des étapes chimique et électrochimique mises en jeu dans le processus de π -dimérisation. Pour le composé $\mathbf{98}^{4+}$, ΔE_p ne reste inférieur à 59 mV que jusqu'à des vitesses de balayage d'environ $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ (1 mM) (Figure 48 A), avec des valeurs allant de 34 mV pour $\nu = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$ à 138 mV pour $\nu = 4 \text{ V.s}^{-1}$. Cette évolution suggère que les processus chimiques couplés au transfert d'électron (dismutation, dimérisation) se font avec une cinétique relativement lente comparée à la vitesse du transfert d'électron et que le courant passe progressivement sous contrôle cinétique des étapes chimiques couplées. À titre de comparaison, dans le cas du composé de référence $\mathbf{97}^{2+}$, les valeurs de ΔE_p , supérieures à 59 mV, varient dans une moindre mesure dans la gamme de vitesses étudiées ($0,02 - 4 \text{ V.s}^{-1}$), de 60 à 81 mV (Figure 48 C).

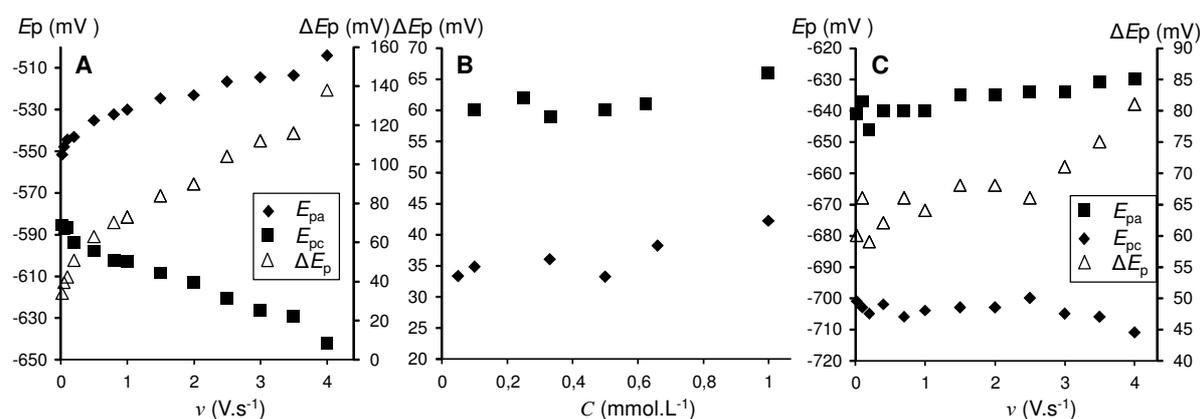


Figure 48. Potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et différence de potentiel pic à pic (ΔE_p) en fonction de la vitesse de balayage (ν), mesurées pour A) $\mathbf{98}(\text{PF}_6)_4$ et C) $\mathbf{97}(\text{PF}_6)_2$ (1 mM); B) Différences de potentiel pic à pic (ΔE_p) mesurées pour $\mathbf{98}(\text{PF}_6)_4$ (carré) et $\mathbf{97}(\text{PF}_6)_2$ (losange) en fonction de la concentration. (DMF + TBAP 0,1 M, carbone vitreux, $\varnothing = 3\text{mm}$, E vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$).

III.3.1.2.4 Mise en évidence de la π -dimérisation par spectro-électrochimie

La capacité du composé $\mathbf{98}^{4+}$ à former des π -dimères intramoléculaires a été confirmée par des analyses spectro-électrochimiques. L'évolution des spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (1 électron par sous-unité viologène, $E_{app} = -0,8$ V) de $\mathbf{98}^{4+}$ en milieu électrolytique de DMF se caractérise par l'apparition progressive de bandes d'absorption à 403 nm ($74200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 565 nm ($44000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ainsi que d'une bande large d'absorption centrée à 910 nm ($12700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), signature de la formation des π -dimères (Figure 49 A).

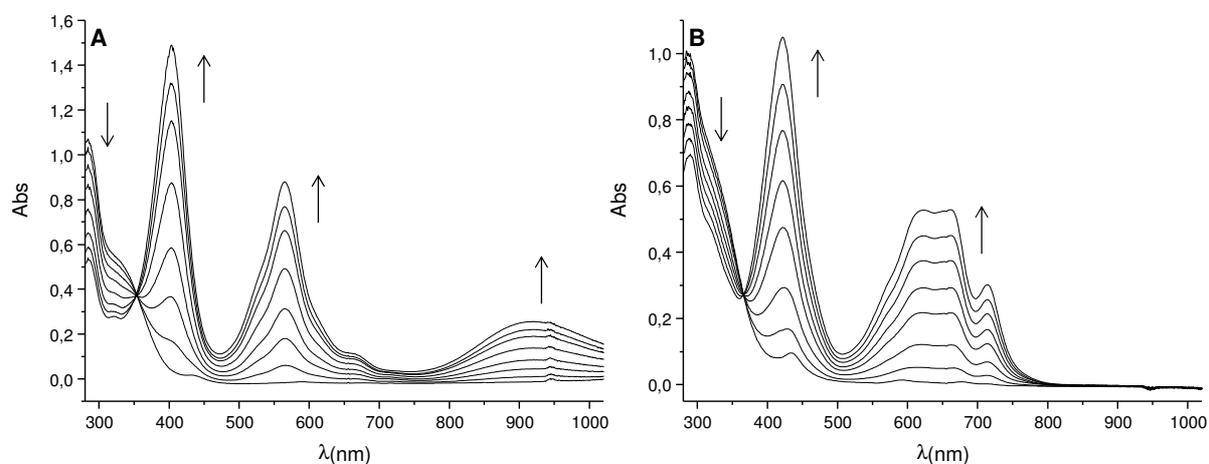


Figure 49. Superposition des spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de A) $\mathbf{98}(\text{PF}_6)_4$ et B) $\mathbf{97}(\text{PF}_6)_2$ (Electrode de travail : Pt, $4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en sous-unités viologènes, DMF + TBAP 0,1 M, $E_{app} = -0,8$ V, $l = 1$ mm).

Pour une concentration identique en sous-unités viologènes, la réduction exhaustive (1 électron par sous-unité viologène, $E_{app} = -0,8$ V) du composé de référence $\mathbf{97}^{2+}$ conduit à l'émergence d'un spectre UV/Vis caractéristique des radicaux cations de viologènes, avec des bandes d'absorption à 422 nm ($26300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 714 nm ($5400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ainsi qu'un massif centré à 640 nm ($9700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 49 B). Cette différence de comportement confirme l'hypothèse du caractère intramoléculaire de la π -dimérisation en $[\mathbf{98}]_{\text{Dim}}^{2+}$ subie par $\mathbf{98}^{2(+)}$.

III.3.1.2.5 Etude de la formation de polymères de coordination par spectroscopie de RMN

L'addition de quantités croissantes de tétrafluoroborate de tetrakis(acétonitrile)palladium(II) ($[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$), présentant quatre ligands acétonitrilo échangeables, à une solution de la pince bis-viologène $\mathbf{98}^{4+}$ en milieu de DMSO- d_6 a été suivie par spectroscopie de RMN ^1H (Figure 50).

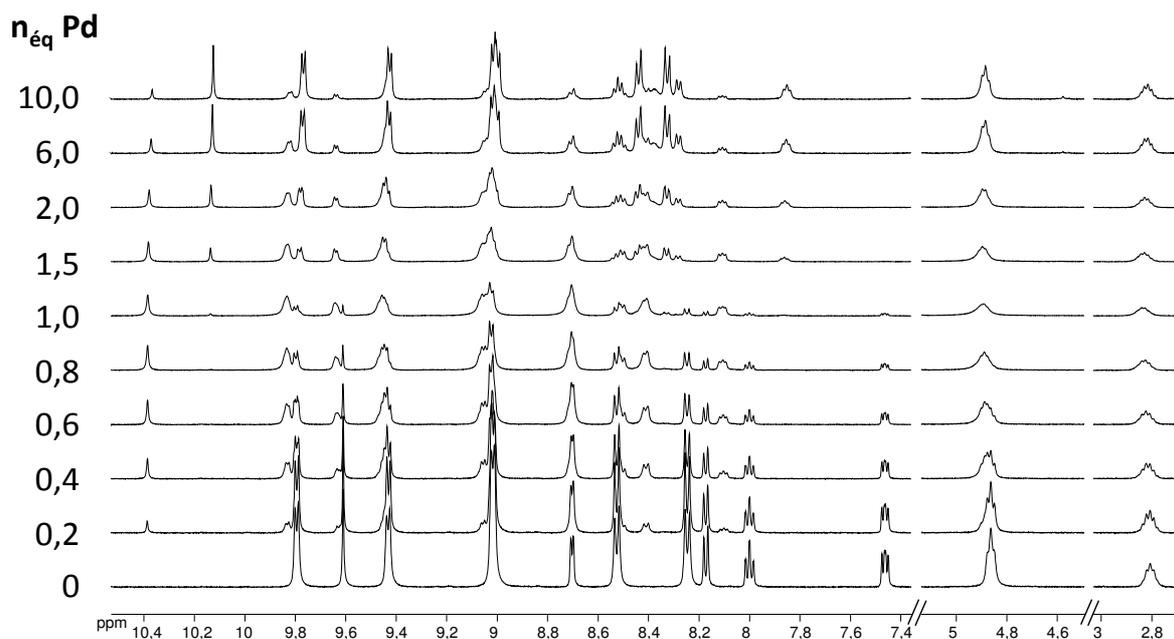


Figure 50. Spectres de RMN ^1H partiels (2 mM, $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) de $\mathbf{98}(\text{PF}_6)_4$ enregistrés au cours de l'addition de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (nombre d'équivalents, $n_{\text{eq Pd}}$, indiqué à gauche).

L'addition progressive de Pd(II), entre 0 et 1 équivalent molaire, entraîne la disparition des signaux correspondant aux protons du ligand libre $\mathbf{98}^{4+}$ et l'apparition concomitante de nouveaux signaux larges à plus hautes fréquences. Cette première série de signaux atteint son développement maximal en présence d'un équivalent molaire de Pd(II) c'est-à-dire pour une stoechiométrie 1 :1 (L :M). L'apparition de signaux larges est caractéristique de l'existence d'équilibres en solution entre différents complexes oligomères dont la formation implique la complexation des cations Pd(II) par deux ligands triazole-pyridine de deux monomères distincts.^[58-59] Les signaux les plus impactés par l'addition de Pd(II) sont logiquement ceux correspondant aux protons des cycles triazole et pyridine, avec des déplacements compris entre 0,3 et 1 ppm (déplacements indiqués en rouge sur la Figure 51). L'attribution des signaux correspondant aux espèces formées au cours du titrage a été effectuée par analyse et comparaison des spectres de RMN COSY effectués avec la référence $\mathbf{97}^{2+}$ dans les mêmes conditions. À titre d'exemple, le singulet attribué aux protons He des cycles triazoles subit un déplacement d'environ 0,8 ppm, passant de 9,61 à 10,4 ppm. Le déplacement le plus important est observé pour le proton Ha, qui passe de 8,70 à 9,64 ppm. Cet effet observé pour Ha est dû, d'une part, au caractère électroattracteur du Pd(II) et, d'autre part, à la formation d'une liaison H impliquant Ha et un atome d'azote du cycle triazole adjacent. Notons que l'existence de cette liaison H permet d'exclure la formation de l'espèce dimère macrocyclique

$[\text{Pd}_2(\mathbf{98}^{4+})_2]^{12+}$ (Schéma 57). Les signaux correspondant aux protons des viologènes, des cycles phényles et de la charnière propyle ne sont que faiblement modifiés (déplacements indiqués en bleu sur la Figure 51).

L'addition ultérieure de Pd(II), de 1 à 10 équivalents molaires, entraîne la disparition des signaux larges attribués aux mélanges d'oligomères et l'apparition de nouveaux signaux plus fins et bien résolus attribués à une espèce monomère présentant un ion métallique par ligand, majoritaire en solution en présence d'un excès de Pd(II). Pour cette espèce, les protons des viologènes apparaissent sous la forme de quatre doublets situés à 9,77 ppm, 9,62 ppm, 9,01 ppm et 9,00 ppm tandis que les protons des phényles résonnent sous la forme de deux doublets à 8,44 ppm et 8,33 ppm. Le singulet attribué au proton du cycle triazole He émerge à 10,1 ppm, et les protons du cycle pyridine Ha, Hb, Hc et Hd résonnent respectivement à 8,37 ppm, 7,85 ppm, 8,52 ppm et 8,28 ppm. À nouveau, le déplacement le plus important est observé pour le proton Ha ($\Delta\delta = -1,27$ ppm), dû à la rupture de la liaison hydrogène présente dans le complexe dans lequel deux ligands sont coordonnés au même ion métallique.

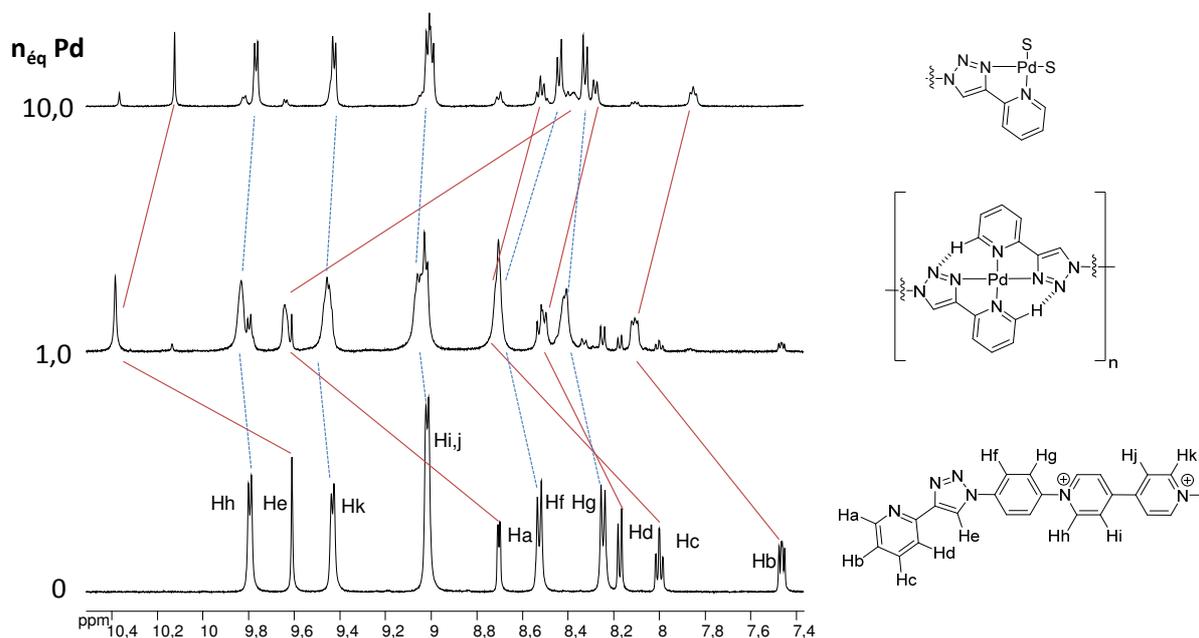


Figure 51. Spectres de RMN ^1H partiels (2 mM, $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) de $\mathbf{98}(\text{PF}_6)_4$ enregistrés au cours de l'addition de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (nombre d'équivalents, $n_{\text{eq Pd}}$, indiqué à gauche) avec attribution des signaux.

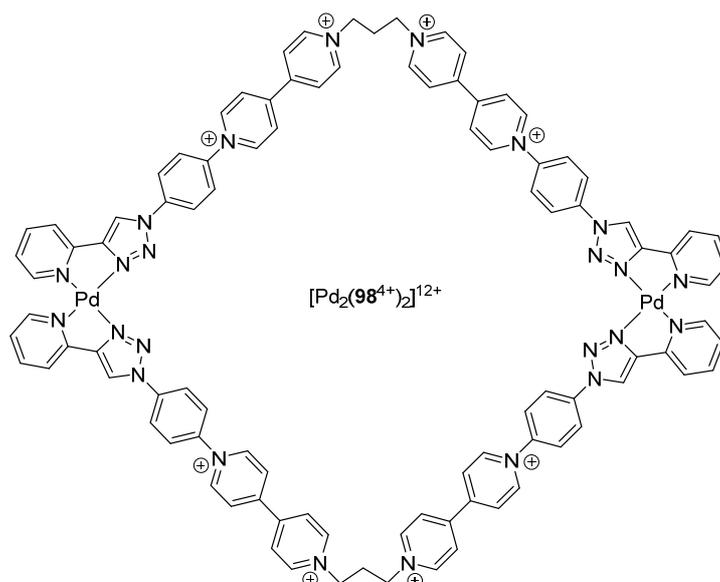


Schéma 57.

L'addition de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ au composé de référence 97^{2+} produit un comportement similaire mais n'impliquant que des complexes monométalliques : jusqu'à 0,5 équivalent molaire de Pd(II), on observe l'apparition de signaux bien résolus attribués au complexe $[\text{Pd}(97^{2+})_2]^{6+}$, et l'addition ultérieure d'un excès de Pd(II) conduit à l'émergence de nouveaux signaux attribués à l'espèce $[\text{Pd}(\text{S})_2(97^{2+})]^{4+}$ (Schéma 58). Notons également que l'apparition d'un singulet à 2,07 ppm au cours du dosage indique que le ligand acétonitrilo ne reste pas coordonné au palladium en milieu DMSO.

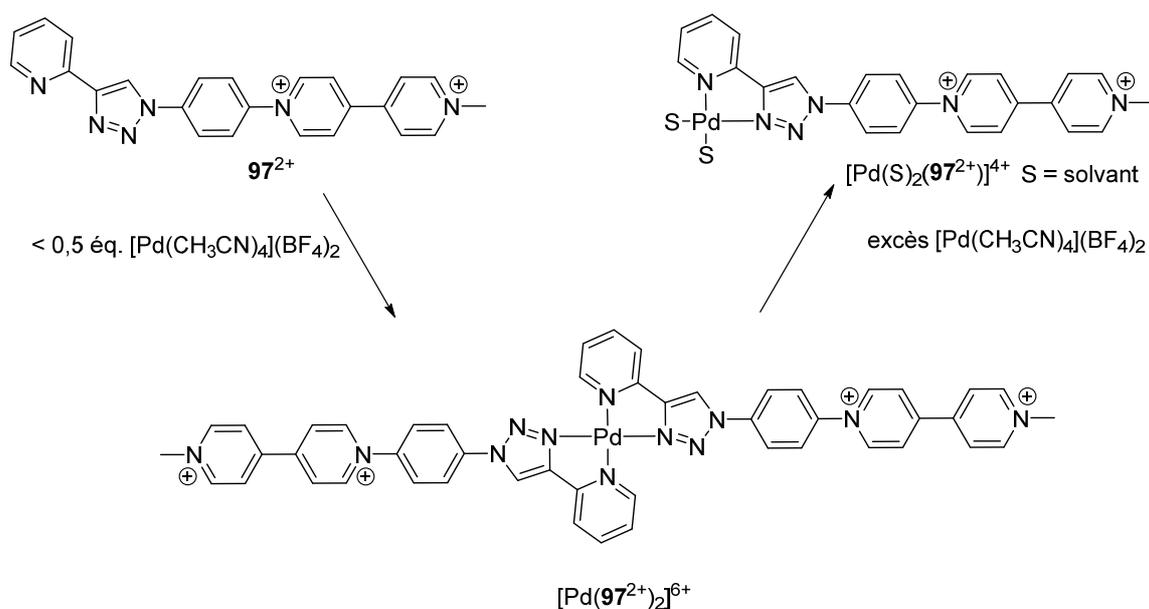


Schéma 58.

L'ensemble des résultats obtenus avec la pince $\mathbf{98}^{4+}$ suggère donc la formation en solution d'oligomères $[\text{Pd}\mathbf{98}^{4+}]_n$ qui atteignent leur taille maximale lorsqu'un équivalent molaire de Pd(II) a été ajouté en solution. L'addition d'un excès de Pd(II), au-delà d'un équivalent molaire, conduit à la saturation des ligands bidentates, au déplacement des équilibres de complexation, et à la diminution de la taille des assemblages jusqu'à atteindre une espèce monomère constituée de deux centres métalliques complexés par les deux ligands pyridine-triazole terminaux. Ce comportement est classiquement rencontré dans des systèmes de type polymères de coordination et résulte de leur caractère dynamique.^[59, 78]

Une étude menée par RMN DOSY a permis de confirmer le mécanisme proposé et la nature des espèces majoritaires engendrées au cours du titrage. Les spectres de RMN DOSY (DMSO- d_6) présentent des signaux relativement larges en raison du caractère dynamique des espèces polymères formées et de l'existence d'équilibres entre plusieurs assemblages de différentes tailles. Les coefficients de diffusion mesurés dans ces conditions correspondent donc à des valeurs moyennes. Le coefficient de diffusion des espèces en solution diminue de $98 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\mathbf{98}^{4+}$ seul (2 mM) à $25 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ mesuré après addition d'un équivalent molaire de Pd(II) (Figure 52 A). À nouveau, en l'absence d'informations précises sur la géométrie des auto-assemblages $[\text{Pd}\mathbf{98}^{4+}]_n$ et sur la morphologies des agrégats, nous avons calculé un rapport de masses molaires $\left(\frac{M_{(\mathbf{98}^{4+}\text{Pd})_n}}{M_{\mathbf{98}^{4+}}}\right)$ en considérant les valeurs limites du facteur α correspondant à des organisations sphériques ($\alpha = 1/3$) ou linéaires ($\alpha = 3/5$) (voir chapitre précédent). Le rapport de masses molaires calculé pour des solutions de $\mathbf{98}^{4+}$ (2 mM) seul et après addition d'un équivalent molaire de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ est compris entre 10 ($\alpha = 3/5$) et 60 ($\alpha = 1/3$). Pour une valeur intermédiaire de $\alpha = 1/2$, correspondant à des interactions polymère-polymère et polymère-solvant d'intensité équivalente, le rapport de masses molaires est de 15.

L'addition de Pd(II) en excès provoque une augmentation des coefficients de diffusion, en accord avec une diminution de la taille des structures auto-assemblées au-delà de l'équivalence, jusqu'à $51 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ mesuré en présence de 6 équivalents molaires en Pd(II).

Nous avons également étudié l'influence de la concentration de solutions de $\mathbf{98}^{4+}$ sur la valeur du coefficient de diffusion mesurée en présence d'un équivalent molaire de Pd(II) (Figure 52 B). Les coefficients de diffusion moyens varient de $55 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ à 0,5 mM jusqu'à $7 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ à 10 mM. Cette évolution peut être corrélée à une évolution du rapport des masses moléculaires de l'assemblage entre 31 ($\alpha = 3/5$) et 485 ($\alpha = 1/3$). Pour $\alpha = 1/2$, ce rapport de masses est de 62. L'augmentation de la taille des polymères de coordination avec la

concentration résulte à nouveau du caractère dynamique de ce type d'assemblage et du déplacement des équilibres mis en jeu vers la formation du polymère quand la concentration croît.^[58]

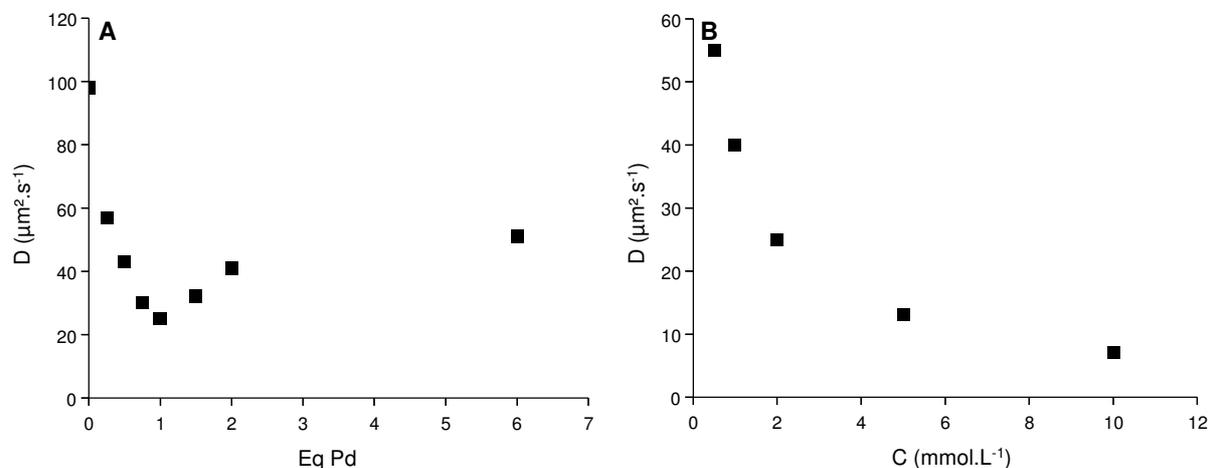


Figure 52 Evolution du coefficient de diffusion de **98**(PF₆)₄ en fonction A) du nombre d'équivalents molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (2mM) et B) de la concentration, en présence d'un équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (DOSY, DMSO-*d*₆, 500 MHz).

III.3.1.2.6 Etude de la formation de polymères de coordination par rhéologie

La formation de polymères de coordination qui est, comme nous venons de l'évoquer, dépendante de la concentration des monomères en solution, doit pouvoir également être sondée par la mesure de la viscosité de la solution.^[58] Une étude de rhéologie faisant appel à un rhéomètre à disque tournant a donc été entreprise en collaboration avec le Dr. Nicolas Taberlet du Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon à partir d'une solution de **98**⁴⁺ dans le DMF en présence d'un équivalent molaire de Pd(II). Pour des solutions de concentrations comprises entre 0,1 mM à 13,4 mM, nous avons déterminé les taux de cisaillement correspondant et la viscosité dynamique μ . Les valeurs de la viscosité μ ont été calculées à l'aide de l'équation (8) (Loi de Newton), dans laquelle σ est la contrainte appliquée au fluide et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement correspondant.^[79]

$$\mu = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (8)$$

Aux faibles concentrations, jusqu'à environ 2 mM, la viscosité des solutions étudiées reste quasi constante et voisine de 0,9 mPa.s (Figure 53). À des concentrations plus élevées, une augmentation de la viscosité dynamique est observée, jusqu'à 8,3 mPa.s, déterminée pour une concentration en **98**⁴⁺ et Pd(II) de 13,4 mM. Ces résultats préliminaires, qui doivent être

confirmés sur une gamme plus large de concentrations, sont en accord avec l'hypothèse de la formation d'un polymère supramoléculaire dont la taille augmente avec la concentration en monomères.

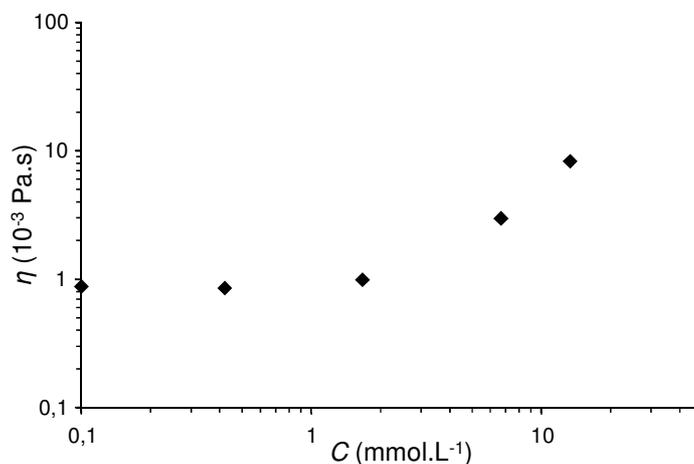


Figure 53. Evolution de la viscosité dynamique d'une solution de $\mathbf{98(PF_6)_4}$ dans le DMF en présence d'un équivalent molaire de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, en fonction de la concentration ($C = 0,1\text{-}13,4$ mM, $\dot{\gamma} = 30\text{-}290$ s⁻¹).

III.3.1.2.7 Etudes électrochimiques des polymères de coordination

L'addition de Pd(II) à une solution électrolytique de $\mathbf{98^{4+}}$ (1 mM) dans le DMF provoque une modification de l'allure de la première vague de réduction (Figure 54 A). La vague cathodique réversible du système $\mathbf{98^{4+}}/[\mathbf{98}]_{\text{Dim}}^{2+}$ (trait épais sur la Figure 54 A, $E_{1/2} = -0,566$ V, $\Delta E_p = 42$ mV à $\nu = 0,1$ V.s⁻¹) subit une perte d'intensité suite à l'addition d'un équivalent molaire de Pd(II) (trait plein sur la Figure 54 A). Cette différence s'explique en considérant les différents paramètres qui régissent l'expression des courants de pic. L'intensité de pic d'une vague de voltamétrie cyclique est, entre autre, dépendante du carré du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.^[80] Dans notre cas, la formation d'espèces polymères à faible coefficient de diffusion en présence de Pd(II) peut expliquer la forte diminution d'intensité de la première vague de réduction centrée sur le viologène.

Cette vague est également déplacée vers des potentiels moins négatifs ($\Delta E_{pc} = 20$ mV) en présence de Pd(II) (trait plein sur la Figure 54 A), ce qui est probablement dû au caractère acide de Lewis du métal. Ce déplacement est accompagné d'une augmentation de la valeur de ΔE_p , qui atteint 135 mV ($\nu = 0,1$ V.s⁻¹) en présence d'un équivalent en Pd(II). Cette perte de réversibilité peut résulter d'un empêchement des mouvements de fermeture et d'ouverture des monomères $\mathbf{98^{4+}}$, rendus plus « rigides » par leur insertion dans le chaîne du polymère de coordination, ce qui se traduit par une diminution de la cinétique de dimérisation. En effet,

ΔE_p varie de 125 à 186 mV lorsque la vitesse de balayage passe de 50 à 750 mV.s⁻¹. Nous avons également mis en évidence un effet de la température sur la valeur de ΔE_p , qui passe de 135 à 93 mV (1 mM, $v = 0,1$ V.s⁻¹) par chauffage de la solution de 24 °C à 70 °C. Notons que la valeur théorique de ΔE_p attendue pour un transfert nernstien d'un électron (59 mV à 25 °C) augmente avec la température, ce qui est en contradiction avec ce que nous observons ici. Cet effet peut être expliqué par la dissociation des polymères de coordination [**98**⁴⁺Pd]_n, qui est favorisée par augmentation de la température ; il en résulte une augmentation de la cinétique de π -dimérisation.

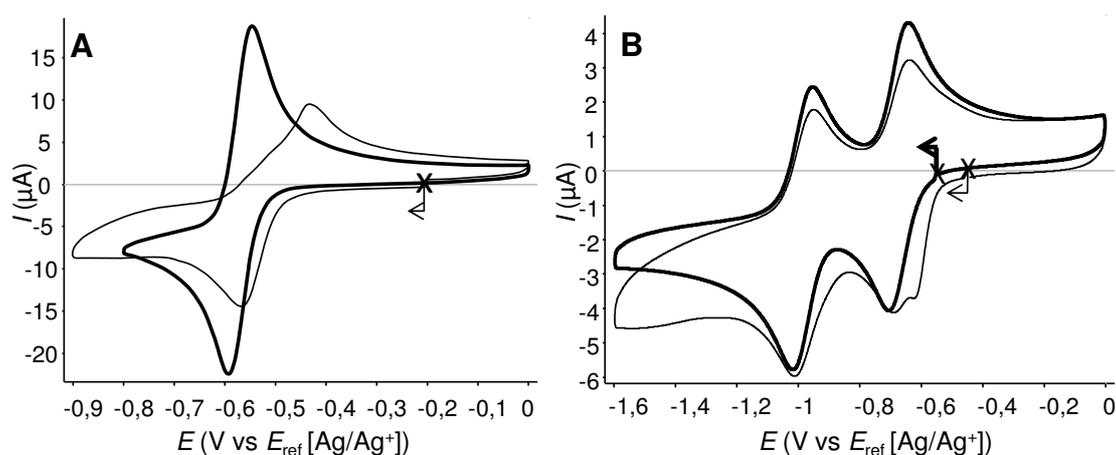


Figure 54. A) Courbe de voltamétrie cyclique de **98**(PF₆)₄ (trait épais) comparée à celle de **98**(PF₆)₄ en présence d'un équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (trait plein), (1 mM, $v = 0,1$ V.s⁻¹). B) Courbe de voltamétrie cyclique de **97**(PF₆)₂ (trait épais) comparée à celle de **97**(PF₆)₂ en présence de 0,5 éq de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (trait plein), (0,4 mM, $v = 0,1$ V.s⁻¹) ; (DMF + TBAP 0,1 M, carbone vitreux Ø = 3mm, E vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M).

Le même effet peut être également obtenu dans une certaine mesure par dilution de cette solution, qui se traduit par une diminution de l'écart pic à pic ΔE_p de 135 mV (1 mM, $v = 0,1$ V.s⁻¹) à 126 mV (0,1 mM, $v = 0,1$ V.s⁻¹). Cette influence de la concentration, bien que faible dans la gamme explorée, est en accord avec l'hypothèse formulée plus haut. La dilution entraîne une diminution de la taille moyenne des polymères de coordination présents en solution, ce qui a également comme conséquence l'augmentation de la cinétique de π -dimérisation. Notons qu'aucun dépôt n'est observé sur l'électrode de travail au cours de ces expériences, même après plusieurs balayages successifs en potentiel dans la gamme étudiée.

Aucun effet notable consécutif à l'addition de Pd(II) n'a été observé au niveau du potentiel de seconde réduction conduisant à la forme quinonique neutre. Notons cependant que cette seconde vague de réduction apparaît plus réversible en présence de palladium.

Le voltammogramme enregistré pour le composé de référence **97**²⁺ en présence de 0,5 équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ ($E_{1/2}^1 = -0,667$ V, $\Delta E_p^1 = 56$ mV, C = 0,4 mM, $v =$

0,1 V.s⁻¹) (trait plein sur la Figure 54 B) est similaire au voltamogramme enregistré pour **97**²⁺ seul ($E_{1/2}^1 = -0,670$ V, $\Delta E_p^1 = 66$ mV) (trait épais sur la Figure 54). Ce résultat montre d'une part l'absence de π -dimérisation impliquant **97**²⁺ dans les conditions d'étude, et d'autre part, cela confirme que l'aspect singulier du voltamogramme enregistré pour **98**⁴⁺ en présence de Pd(II) est lié au processus de polymérisation. Notons que la vague de réduction de faible intensité située vers -0,62 V sur la Figure 54 B est attribuée à la réduction de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, en léger excès lors de cette expérience.^[81]

III.3.1.2.8 Etudes spectro-électrochimiques des polymères de coordination

Les spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (1 électron par sous-unité viologène, $E_{app} = -0,8$ V) de **98**⁴⁺ en milieu électrolytique de DMF et en présence d'un équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ révèlent un comportement singulier. En début d'électrolyse, entre 0 et 1,1 électron échangé par molécule, nous observons l'émergence de bandes d'absorption à 400 nm (42600 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 586 nm (19200 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ainsi que d'une bande large d'absorption centrée à 930 nm (7700 L.mol⁻¹.cm⁻¹) (courbes en trait plein sur la Figure 55 A) (coefficients d'absorption molaire calculés au point de développement maximal). Pour une électrolyse plus avancée, entre 1,1 et 2 électrons échangés par molécule (courbes en trait pointillés sur la Figure 55 A), l'ensemble des bandes du domaine UV/Vis voient leur intensité diminuer tandis que de nouvelles bandes émergent à 393 nm (40300 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 568 nm (23200 L.mol⁻¹.cm⁻¹) (coefficients d'absorption molaire calculés sur le spectre obtenu en fin d'électrolyse), tandis que la bande d'absorption dans le proche IR, centrée vers 1000 nm (9100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) s'élargit (courbes en tirets sur la Figure 55 A).

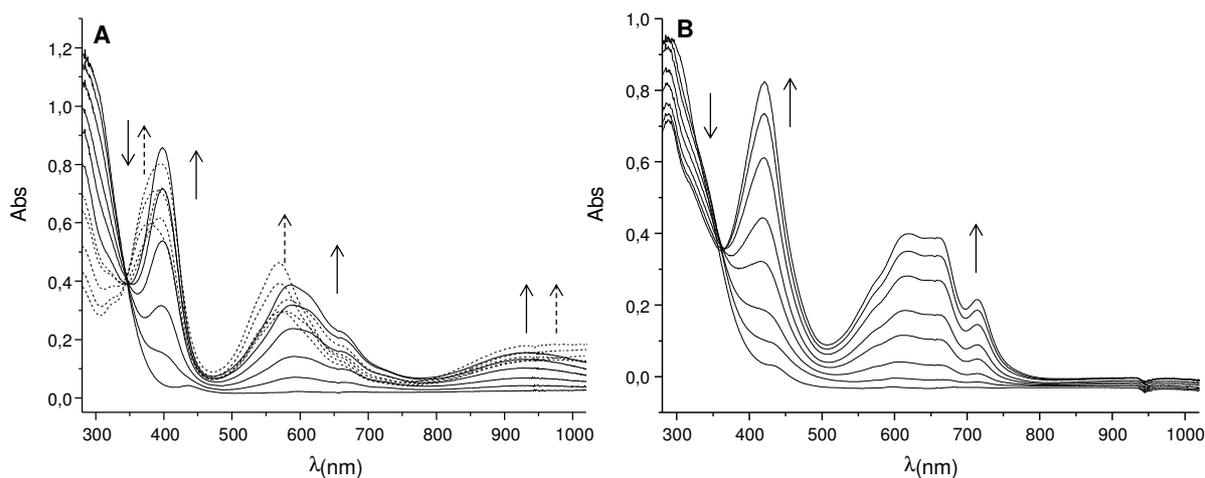


Figure 55. Spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de A) **98**(PF₆)₄ (trait plein = 0-1,1 électrons échangés par molécule ; pointillés = 1,1-2 électrons échangés) et B) **97**(PF₆)₂ en présence d'un équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (4.10⁻⁴ mol.L⁻¹ en sous-unités viologènes, DMF/TBAP 0,1 M, $E_{app} = -0,8$ V, $l = 1$ mm, électrode de travail = Pt).

Le comportement particulier observé lors de cette électrolyse est difficile à expliquer avec certitude. Nous pensons cependant que les π -dimères électrogénérés, dont la signature spectroscopique est liée à la bande proche IR, subissent des réarrangements au cours de l'électrolyse, réarrangements dépendants de la concentration en espèces réduites en solution. Un mécanisme permettant d'expliquer ce comportement est proposé sur le Schéma 59. En début d'électrolyse, la formation de π -dimères est détectée sur les spectres d'absorption UV/Vis par la croissance d'une bande large dans le proche IR. Cependant, la présence d'épaulements vers 650 nm, signature du radical cation de la référence **97**²⁺ dans les mêmes conditions (*vide infra*), suggère la présence simultanée en solution de radicaux cations et de π -dimères. Nous supposons qu'au sein des structures polymères, les unités situées en bout de chaînes possèdent un plus grand degré de liberté de mouvement. En début d'électrolyse, aux faibles concentrations en radicaux cations électrogénérés, elles seules sont capables de former des π -dimères intramoléculaires par repliement de l'unité autour de la chaîne propyle (étape A sur le Schéma 59). En fin d'électrolyse, les équilibres sont progressivement déplacés vers des formes totalement dimérisées (étape B sur le Schéma 59). D'autre part, l'aspect relativement large de la bande d'absorption dans le proche IR peut être un indice de la coexistence de plusieurs assemblages en solution. L'existence de plusieurs organisations possibles pour la structure dans son état réduit n'est pas incompatible avec les modèles simples, espèces macrocycliques ou empilées, présentés sur le Schéma 59.

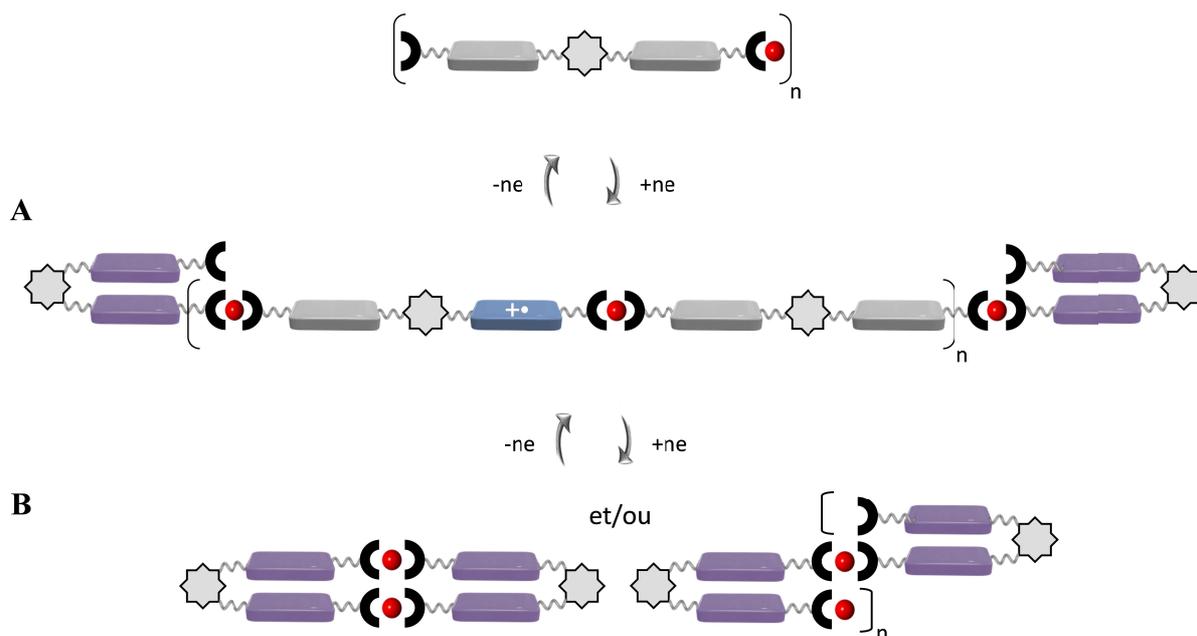


Schéma 59.

Le comportement spectroscopique de la solution du composé de référence $\mathbf{97}^{2+}$ en présence de 0,5 équivalent molaire de Pd(II), formant le complexe $[\text{Pd}(\mathbf{97}^{2+})_2]^{6+}$, au cours de la réduction exhaustive à 1 électron par sous-unité viologène, ($E_{\text{app}} = -0,8 \text{ V}$) (Schéma 58), est plus habituel. On observe sur les spectres UV/Vis l'apparition de bandes d'absorption à 421 nm ($20600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 714 nm ($5400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ainsi que d'un massif centré à 640 nm ($9700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 55 B) attribués au complexe de palladium portant des sous-unités viologènes réduites $[\text{Pd}(\mathbf{97}^{+\bullet})_2]^{4+}$. Ce comportement est qualitativement et quantitativement très proche de celui que nous avons observé lors de l'électrolyse de $\mathbf{97}^{2+}$ seul. Le centre métallique Pd(II) dans le complexe $[\text{Pd}(\mathbf{97}^{+\bullet})_2]^{4+}$ ne peut pas jouer le rôle de charnière inorganique permettant la π -dimérisation intramoléculaire des sous-unités viologènes réduites, en raison de sa géométrie. Cette absence de π -dimérisation au sein du complexe $[\text{Pd}(\mathbf{97}^{+\bullet})_2]^{4+}$ permet d'éliminer la possibilité que l'une des espèces formées au cours de la réduction de $[\text{Pd}(\mathbf{98}^{4+})]_n$ soit liée à la formation d'un π -dimère où le palladium joue le rôle de charnière. Les recouvrements mis en jeu dans les dimères formés au cours de la réduction de $[\text{Pd}(\mathbf{98}^{4+})]_n$ peuvent donc être de nature « intra-chaine » en impliquant les paires d'unités viologènes reliées par la charnière propyle ou de nature « inter-chaine » en impliquant des motifs viologènes localisés sur des chaînes distinctes.

III.3.1.3 Conclusion

Nous avons développé une nouvelle pince moléculaire à base de viologènes 98^{4+} , substituée à ses extrémités par des ligands bidentates. À partir d'expériences de (spectro-)électrochimie, nous avons confirmé la capacité de cette pince à se replier sous la forme du π -dimère intramoléculaire $[98]_{\text{Dim}}^{2+}$ par réduction électrochimique des sous-unités viologènes. L'aptitude de ce système à former des polymères de coordination en présence de Pd(II) a été mise en évidence par des études de RMN, d'électrochimie et de viscosimétrie. La formation de π -dimères intramoléculaires par réduction électrochimique des sous-unités viologènes du polymère de coordination a été réalisée avec succès. Les interactions π -dimères imposent des réorganisations dans la géométrie du polymère au cours de la réduction. À l'issue de cette étude préliminaire, nous restons prudents sur les structures des nouvelles organisations obtenues, un modèle simple suggérant deux formes limites : une entité macrocyclique à deux ligands et deux cations métalliques ou un polymère de coordination à sous-unités de π -dimères empilées. Des études complémentaires sont nécessaires pour assoir nos conclusions. Nous pensons cependant que le système que nous avons développé est un exemple intéressant d'application du concept « assemblage-désassemblage contrôlé » de superstructures.

III.3.2 Le palladium comme vecteur de polymérisation et comme charnière pour la π -dimérisation : cas du viologène disubstitué 99^{2+}

III.3.2.1 Principe de l'étude

Nous avons montré dans le chapitre II.2 qu'il est possible de pré-organiser des groupements viologènes substitués, en vue de promouvoir par réduction la formation de π -dimères, en les fonctionnalisant par une unité complexante de type imidazole, le centre métallique palladium jouant le rôle de charnière. Dans le chapitre précédent, nous avons également montré que cette approche peut être appliquée à la conception de polymères de coordination dynamiques, commutables par transfert d'électrons. Nous avons donc souhaité explorer plus avant ces deux aspects en développant un système dans lequel le cation palladium sert à la fois de pivot de la chaîne polymère et de charnière pour la formation de π -dimères. Dans la suite, nous décrivons la synthèse du dérivé viologène 99^{2+} présentant un motif 4,4'-bipyridinium central fonctionnalisé à chaque extrémité par un hétérocycle imidazole. Un des objectifs de ce travail a été d'identifier les assemblages macrocycliques ou dépliés formés en solution en présence des complexes précurseurs de palladium(II) *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] et [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, présentant deux ou quatre sites de coordination labiles (Schéma 60). Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la réduction des unités viologènes sur l'organisation des monomères autour du ou des centres métalliques des assemblages. Le concept de commutation développé dans ce chapitre repose sur la modulation par transfert d'électrons des forces de répulsion (électrostatique et stérique) et d'attraction (π -dimérisation) au sein d'oligomères ou de polymères de coordination. Ce concept illustré sur le Schéma 60 (encadré) peut être décrit comme l'interconversion électro-induite entre un polymère de coordination déplié (forme oxydée) et un assemblage macrocyclique (forme réduite), dont les structures seraient imposées par les forces de répulsion électrostatique existant entre les monomères dicationiques et par la formation d'un π -dimère intra-cycle. Cette étude complète donc notre travail sur la conception de systèmes étendus doués de propriétés d'assemblage et de désassemblage contrôlés par transferts d'électrons.

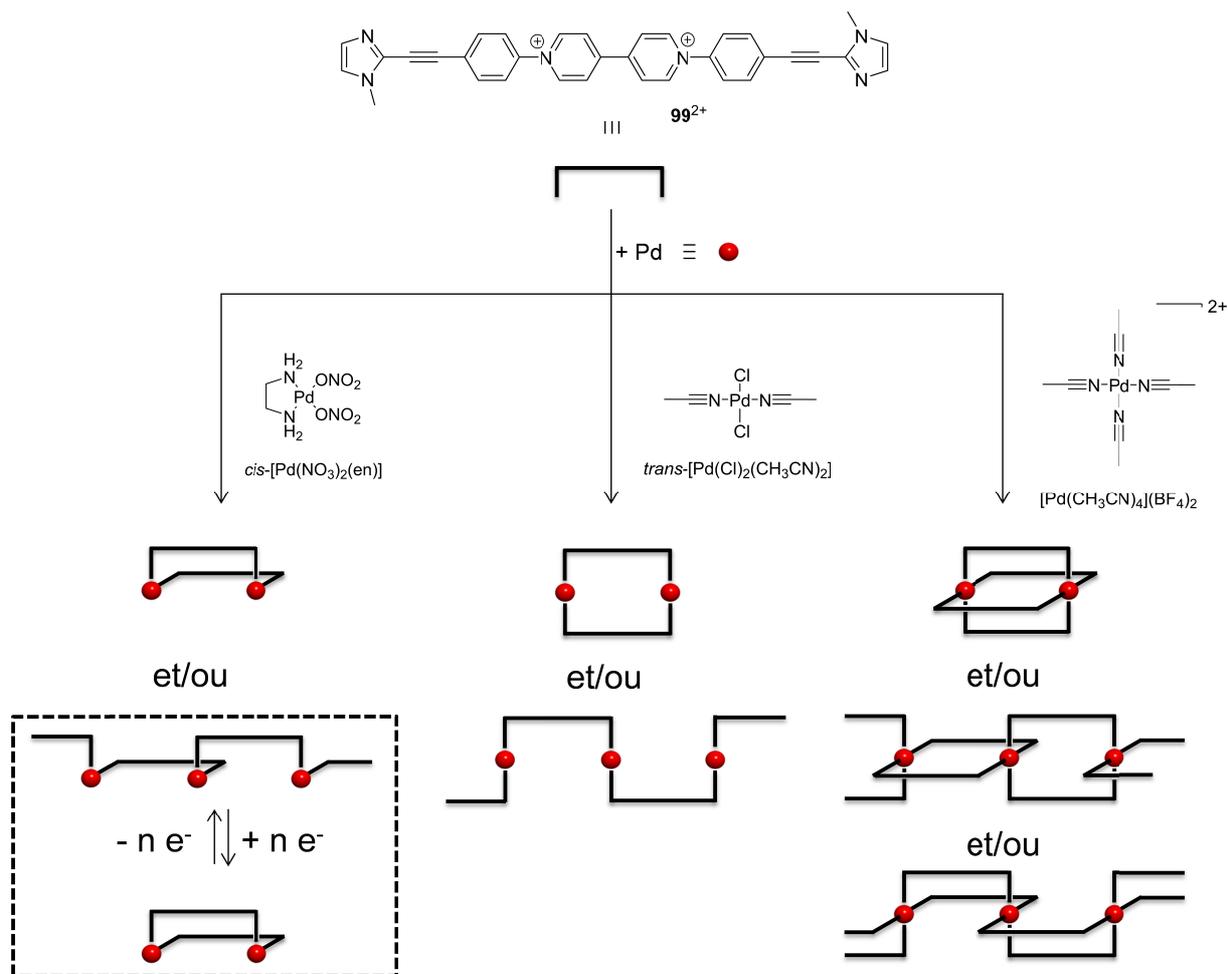


Schéma 60.

La coordination de $\mathbf{99}^{2+}$ et du Pd(II) et les réarrangements provoqués par transferts d'électrons seront discutés en se basant sur les résultats d'études menées par électrochimie et par spectroscopie (RMN, UV/Vis) appuyés par une étude computationnelle.

III.3.2.2 Résultats et discussion

III.3.2.2.1 Synthèse de $\mathbf{99}^{2+}$

La synthèse du dérivé viologène symétrique substitué par deux ligands imidazole $\mathbf{99}^{2+}$ est réalisée en deux étapes à partir du 2-iodo-1-méthyl-1H-imidazole^[44] **100**. Un couplage de Sonogashira avec le *tert*-butyl (4-éthynylphényl)carbamate^[82] **62** conduit, après déprotection, à l'aniline **102**. Ce dérivé réagit avec le synthon viologène doublement « activé » **103**²⁺ selon une réaction de Zincke.^[83] Des espaceurs de type alcyne ont été insérés afin de minimiser une éventuelle gêne stérique entre les cycles imidazole et phényle. Le rendement global est de 14% en partant des composés **62** et **100**. Notons que la protection sous forme de carbamate de

l'aniline **62** est nécessaire pour obtenir des rendements satisfaisants pour l'étape de couplage de Sonogashira.

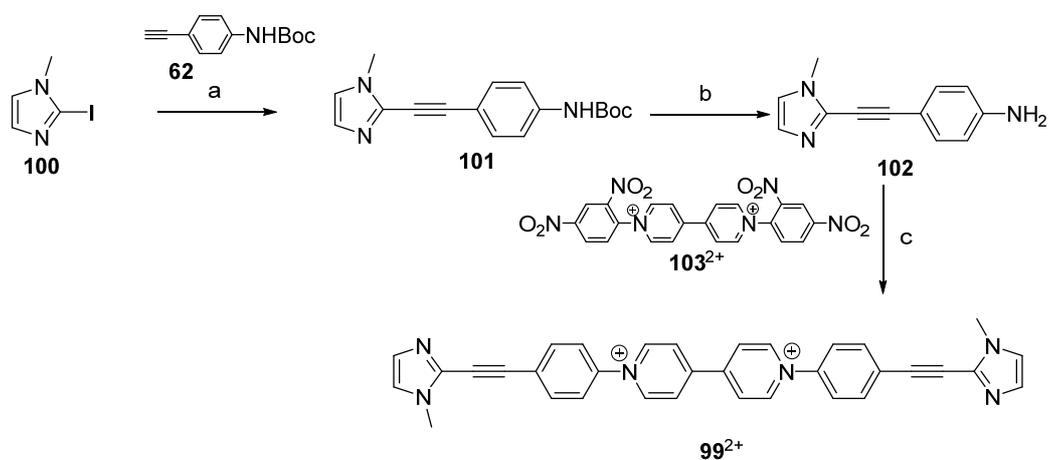


Schéma 61. (a) **62**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N, 60 °C, 18 h, 72%. (b) CH₂Cl₂, TFA, t.a., 1 h, 87% (c) **103**(PF₆)₂, EtOH, CH₃CN, reflux, 6h, 22%.

III.3.2.2.2 Caractérisation de **99**²⁺ par spectroscopie de RMN

Le spectre de RMN ¹H du composé **99**²⁺, enregistré en milieu acétonitrile deutéré, est représenté sur la Figure 56.

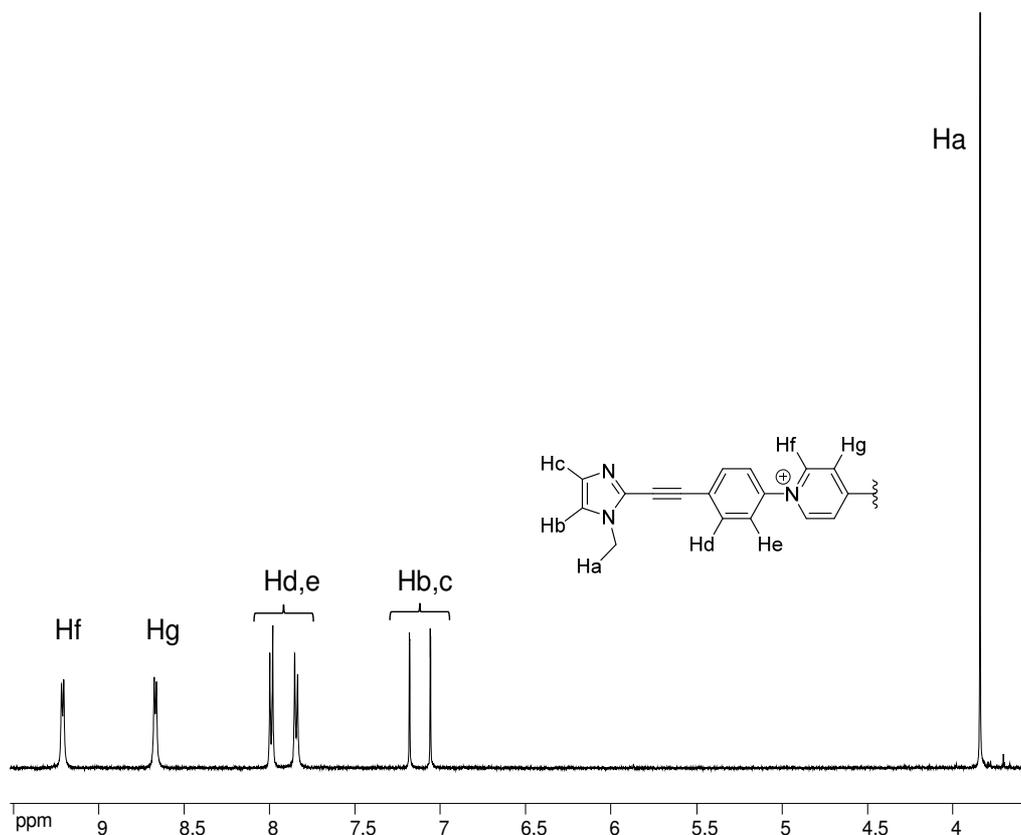


Figure 56. Spectre de RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz) de **99**(PF₆)₂.

Les protons de la sous-unité viologène résonnent sous la forme de deux doublets entre 8,5 et 9,5 ppm. Les signaux correspondant aux protons Hd et He du phényle apparaissent à 7,99 ppm et 7,84 ppm. Les deux singulets à 7,18 ppm et 7,06 ppm sont attribués aux protons Hb et Hc du cycle imidazole, tandis que le singulet à 3,84 correspond aux protons du groupe méthyle.

III.3.2.2.3 Caractérisations électrochimiques de 99^{2+}

Les courbes de voltamétrie cyclique de la solution de 99^{2+} en milieu électrolytique de DMF sont représentées sur la Figure 57. Les potentiels sont repérés par rapport au système de référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$. Ces voltamogrammes traduisent le comportement classique des dérivés viologènes caractérisé par deux vagues de réduction réversibles situées ici à $E_{1/2}^1 = -545 \text{ mV}$ ($\Delta E_p^1 = 63 \text{ mV}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) et $E_{1/2}^2 = -769 \text{ mV}$ ($\Delta E_p^2 = 59 \text{ mV}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) et qui correspondent à la formation successive du radical cation $99^{+\bullet}$ puis de l'espèce quinonique neutre 99^0 . La valeur de ΔE_p^1 , proche de 59 mV, ainsi que le domaine de stabilité peu étendu du radical cation $99^{+\bullet}$ ($\Delta E_{1/2} = 224 \text{ mV}$) suggèrent une absence de π -dimérisation couplée à la formation du radical $99^{+\bullet}$ à la concentration étudiée (1 mM).

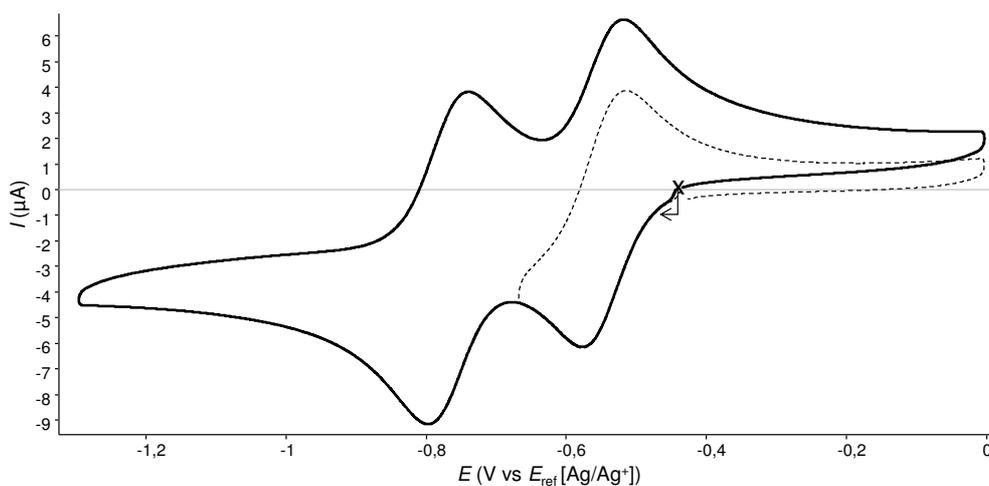


Figure 57. Courbes de voltamétrie cyclique de $99(\text{PF}_6)_2$ (1 mM) dans le DMF + TBAP 0,1 M (carbone vitreux, $\varnothing = 3 \text{ mm}$, E vs $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

III.3.2.2.4 Etude spectro-électrochimique de 99^{2+}

La réduction exhaustive de 99^{2+} (un électron par sous-unité viologène, $E_{\text{app}} = -0,67 \text{ V}$) s'accompagne d'une diminution de l'intensité de la bande d'absorption située à 305,5 nm ($19200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et de l'émergence progressive de bandes d'absorption à 668 nm ($17700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 728 nm ($19800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), ainsi que d'un massif de bandes d'absorption centré à 468 nm ($20500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 58) (coefficients d'extinction molaire calculés

au point de développement maximal des bandes d'absorption atteint en fin d'électrolyse). L'absence de bande large d'absorption dans la région du proche IR confirme que la réduction mono-électronique de $\mathbf{99}^{2+}$ ne conduit pas à la formation de π -dimères, dans la zone de concentration étudiée (0,4 mM-1mM).

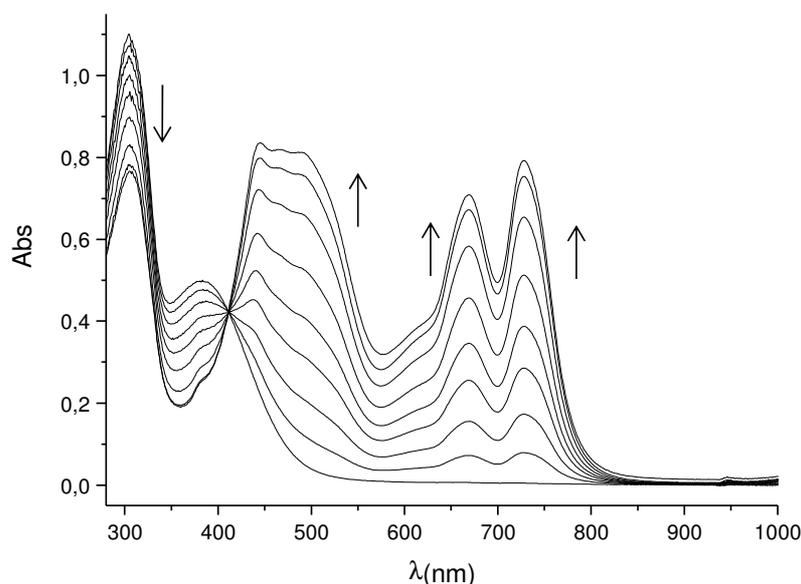


Figure 58. Superposition des spectres d'absorption UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{99}^{2+}$ (DMF + 0,1 M TBAP, $E_{app} = -0,67$ V, 0,4 mM, 15 mL, $l = 1$ mm, $t \approx 30$ min, électrode de travail = Pt).

III.3.2.2.5 Etude de la complexation du Pd(II) par RMN

L'addition des complexes de Pd(II), *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] et [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, à des solutions de $\mathbf{99}^{2+}$ dans le DMSO-*d*₆ a été suivie par spectroscopie de RMN ¹H.

Les spectres de RMN enregistrés en présence de quantités croissantes de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] dans une solution millimolaire de $\mathbf{99}^{2+}$ sont représentés sur la Figure 59. De la même manière que pour le composé $\mathbf{67}^{2+}$ étudié dans le chapitre II.2, la coordination au Pd(II) provoque un déplacement important des signaux correspondant aux protons Ha-c du cycle imidazole : le déplacement du signal attribué aux protons du groupe méthyle des cycles imidazoles (Ha) au cours du titrage permet donc de rendre compte efficacement des interactions mises en jeu. Pour des quantités sous-stœchiométriques de Pd(II), entre 0 et 1 équivalent molaire ajouté, nous observons la disparition progressive du singulet initial à 3,84 ppm au profit de deux nouveaux signaux centrés à 3,87 et 3,88 ppm. Notons que tous les signaux correspondant aux protons de $\mathbf{99}^{2+}$ sont dédoublés et déplacés à bas champs après addition d'un équivalent molaire de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], à l'exception des signaux

correspondant aux protons de la sous-unité viologène qui se retrouvent blindés ($\Delta\delta \approx -0,15-0,17$ ppm).

Au-delà d'un équivalent molaire en Pd(II), un nouveau singlet d'intensité croissante correspondant aux protons Ha apparaît à 3,93 ppm. Notons qu'en présence de 5 équivalents molaires en Pd(II), les deux doublets à 3,87 et 3,88 ppm sont toujours observés sur le spectre. Ce n'est qu'en présence d'un très large excès en *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] (> 20 équivalents molaires) que le singlet à 3,93 ppm devient le seul signal observé dans cette zone. Tout au long du titrage, la solution contient donc plusieurs espèces en équilibre sur une large gamme de concentration et ce n'est qu'en présence d'un large excès en Pd(II) que ces équilibres sont déplacés en faveur d'une espèce unique. Dans cette espèce, les protons Hf et Hg des cycles pyridiniums apparaissent sous la forme de deux doublets, respectivement à 9,77 et 9,12 ppm. Les protons des cycles phényles résonnent dans la zone 8,1-8,3 ppm et les protons Hb et Hc du cycle imidazole apparaissent à 7,73 et 7,40 ppm.

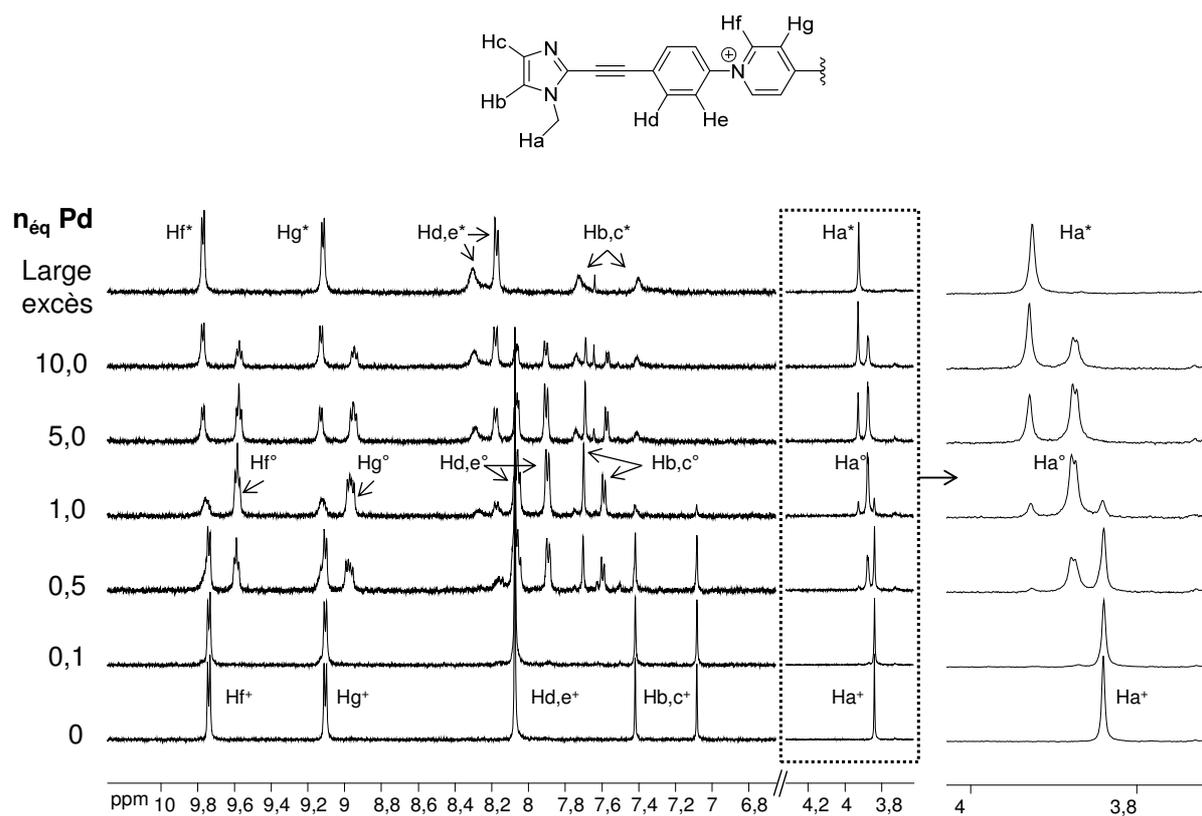


Figure 59. Spectres de RMN ¹H partiels de **99**(PF₆)₂ (1 mM, DMSO-*d*₆, 500 MHz) enregistrés au cours de l'addition de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] (nombre d'équivalents molaires, *n*_{éq} Pd, indiqué à gauche). Les signaux correspondant aux espèces **99**²⁺, *cis*-[(Pd(en))₂(**99**²⁺)₂]⁸⁺ et *cis*-[(Pd(en))₂(S)₂(**99**²⁺)]⁶⁺ sont respectivement marqués des signes +, ° et *.

Notons par ailleurs que les signaux apparaissant au cours du dosage sont bien définis, au contraire de ce qui est généralement observé lors de la formation d'oligomères.^[58] Une étude par RMN DOSY permet d'estimer un coefficient de diffusion égal à $140 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le ligand seul (1 mM dans le DMSO-*d*₆). En présence d'un équivalent molaire de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], le coefficient de diffusion moyen diminue à $84 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une variation de masse comprise entre 2,3 et 4,6, calculée pour des valeurs limites de $\alpha = 3/5$ et $1/3$ (voir chapitre III.2). Cette valeur de coefficient de diffusion n'est pas modifiée lors d'une dilution de cette solution à 0,5 mM. Ce résultat suggère que le ligand **99**²⁺ n'est pas engagé dans un polymère de coordination, dont la formation est généralement caractérisée par des équilibres dynamiques sensibles à la concentration, et pour lequel la dilution devrait entraîner une diminution significative de la taille des assemblages polymères et une augmentation des coefficients de diffusion des espèces présentes en solution.

L'ensemble des résultats de RMN ¹H et de RMN DOSY obtenus au cours du dosage nous permettent de suggérer que l'addition du complexe précurseur *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], jusqu'à un équivalent molaire, conduit à la formation de deux complexes dimères de conformation *syn* et *anti*, notés *cis*-[(Pd(en))₂(**99**²⁺)₂]⁸⁺ sur le Schéma 62. Chaque isomère est caractérisé par RMN ¹H par un singulet spécifique pour les protons Ha du groupe méthyle des cycles imidazoles. L'addition ultérieure de Pd(II) force la dissociation de ces complexes en faveur de la formation du complexe *cis*-[(Pd(en))₂(S)₂(**99**²⁺)]⁶⁺ qui ne devient majoritaire qu'en présence d'un excès de palladium (au-delà de 10 équivalents molaires) en raison d'une bonne stabilité des complexes *cis*-[(Pd(en))₂(**99**²⁺)₂]⁸⁺. Ces hypothèses devront être confirmées par des expériences complémentaires (diffraction des rayons X, osmométrie en phase vapeur...). Notons que l'hypothèse de la formation des isomères [(Pd(en))₂(**99**²⁺)₂]⁸⁺ suppose que la répulsion électrostatique entre les sous-unités viologènes solvatées par le DMSO n'est pas suffisamment importante pour empêcher la formation de structures macrocycliques. Le blindage des signaux correspondant aux protons Hf,g des sous-unités viologènes dans *cis*-[(Pd(en))₂(**99**²⁺)₂]⁸⁺ traduit par ailleurs l'existence d'interactions π - π entre les deux sous unités impliquées dans complexe. En effet, Crowley *et al.* ont étudié par spectroscopie de RMN ¹H des interactions de type π -stacking entre deux pyridiniums maintenus à courte distance par une charnière ferrocène.^[84] Ces travaux ont permis d'établir que l'existence de telle interactions se traduit par un blindage des protons des sous-unités pyridiniums par comparaison avec une structure de référence qui ne présente qu'un seul cycle pyridinium. Dans notre cas, l'existence de ce type d'interactions au sein des structures obtenues par addition d'un équivalent molaire de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] conforte l'hypothèse de

la formation des complexes macrocyclique $cis-[(Pd(en))_2(99^{2+})_2]^{8+}$ (*syn* et *anti*) plutôt que des structures macrocycliques de plus grande taille ou de structures linéaires.

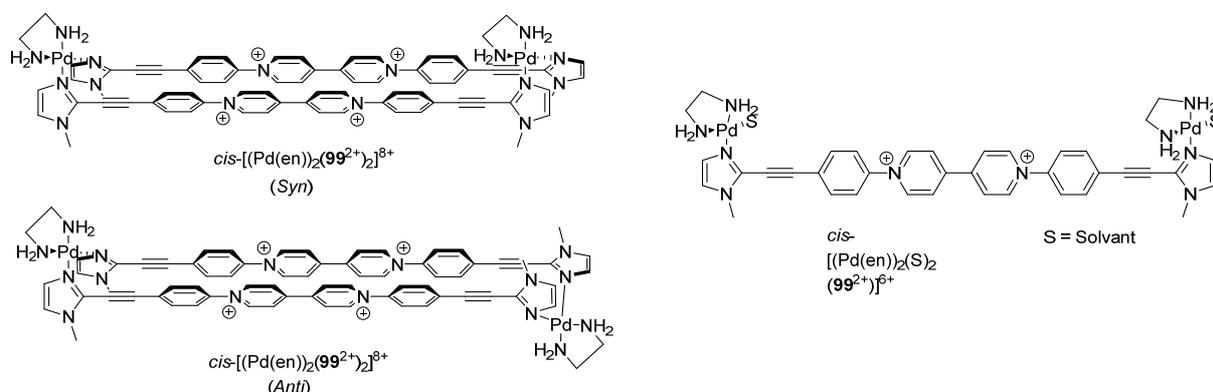


Schéma 62.

Une étude identique a été menée avec le complexe précurseur *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ (Figure 60). Le comportement observé au cours du titrage est notablement différent de celui obtenu avec le dérivé *cis*- $[Pd(NO_3)_2(en)]$. L'addition progressive de Pd(II), jusqu'à 15 équivalents molaires, ne conduit à l'apparition que d'un seul nouveau jeu de signaux. En particulier, le singulet à 3,84 ppm voit son intensité progressivement diminuer tandis qu'un seul nouveau singulet émerge progressivement à 3,91 ppm. En présence d'un équivalent molaire de *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$, ces deux singulets apparaissent sur le spectre avec des intensités relatives équivalentes. Une addition supplémentaire de Pd(II), jusqu'à 2 équivalents molaires, conduit à la disparition du singulet à 3,84 ppm alors que le signal à 3,91 ppm atteint son intensité maximale. L'addition d'un large excès de *trans*- $[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$, jusqu'à 15 équivalents molaires, n'entraîne pas de modification supplémentaire des spectres de RMN 1H . Dans l'espèce finale, les protons Hf et Hg des sous-unités viologènes apparaissent sous la forme de deux doublets, respectivement à 9,76 et 9,11 ppm, tandis que les protons des cycles phényles résonnent dans la zone 8,1-8,2 ppm et les protons Hb,c du cycle imidazole apparaissent à 7,58 et 7,19 ppm.

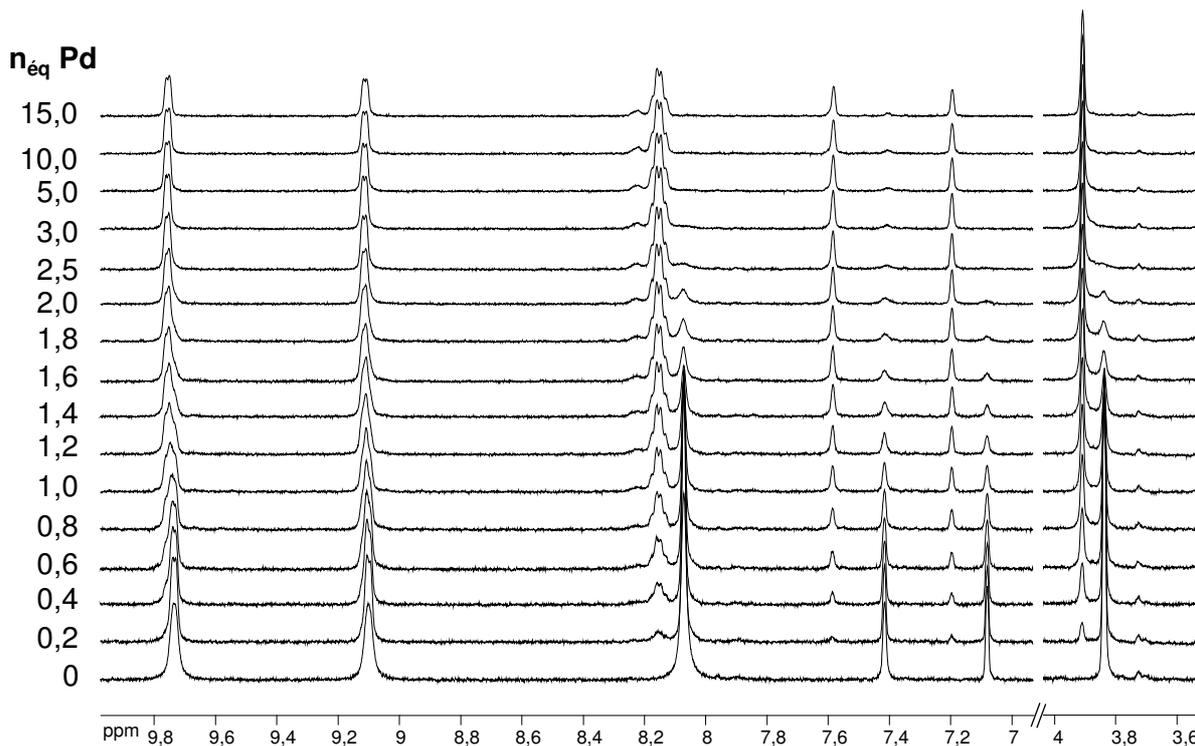


Figure 60. Spectres RMN ^1H partiels de $\mathbf{99}(\text{PF}_6)_2$ (1 mM, $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) enregistrés au cours de l'addition de $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (nombre d'équivalents molaires, $n_{\text{eq Pd}}$, indiqué à gauche).

L'évolution du singulet attribué aux protons du substituant méthyle du cycle imidazole au cours du dosage ne traduit que deux types d'environnements chimiques pour ce ligand : l'un complexé par le Pd(II), l'autre libre. Nous faisons donc l'hypothèse qu'au cours de l'addition de $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, les seules espèces formées sont les complexes de stœchiométrie L:M 1:1 $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{S})(\mathbf{99}^{2+})]^{2+}$ et 1:2 $\text{trans-}[(\text{PdCl}_2)_2(\text{S})_2(\mathbf{99}^{2+})]^{2+}$ (Schéma 63). En présence de faibles quantités de $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (inférieure à 1 équivalent molaire), ces deux complexes, ainsi que le ligand $\mathbf{99}^{2+}$, sont en équilibre en solution et l'addition supplémentaire de Pd(II), jusqu'à 2 équivalents molaires, conduit à la formation exclusive du complexe de stœchiométrie 1:2 $\text{trans-}[(\text{PdCl}_2)_2(\text{S})_2(\mathbf{99}^{2+})]^{2+}$. Nous supposons que la complexation de l'unité imidazole de $\mathbf{99}^{2+}$ dans le complexe 1:1 n'entraîne pas de modification notable des signaux de RMN ^1H correspondant aux protons de l'extrémité non complexée, ce qui revient à dire que le spectre du complexe de stœchiométrie L:M 1:1 $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{S})(\mathbf{99}^{2+})]^{2+}$ présente à la fois des signaux caractéristiques du ligand libre $\mathbf{99}^{2+}$ et du complexe bimétallique 1:2 $\text{trans-}[(\text{PdCl}_2)_2(\text{S})_2(\mathbf{99}^{2+})]^{2+}$. Par ailleurs, les déplacements chimiques des signaux attribués aux protons des sous-unités viologènes révèlent l'absence d'interactions π - π dans les complexes formés en présence de Pd(II).

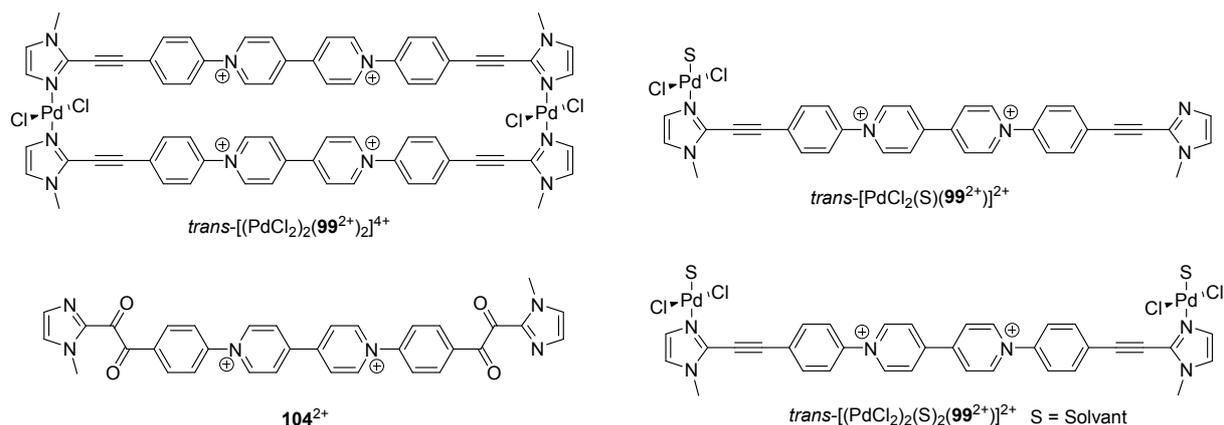


Schéma 63.

Nous avons entrepris le chauffage à 70 °C pendant deux jours d'un tube RMN contenant 99^{2+} en présence d'un équivalent molaire de $trans-[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ afin de forcer la formation du complexe 2:2 $[(PdCl_2)_2(99^{2+})_2]^{4+}$. Ce chauffage provoque l'apparition d'un nouveau jeu de signaux fins et résolus (Figure 61). Le nombre de signaux observés sur le spectre suggère que l'espèce formée est symétrique, et le coefficient de diffusion évalué par RMN DOSY, à $140 \mu m^2 \cdot s^{-1}$ pour le ligand libre 99^{2+} , diminue après chauffage de la solution de 99^{2+} en présence d'un équivalent molaire de $trans-[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ à $130 \mu m^2 \cdot s^{-1}$ (1 mM dans le DMSO- d_6), ce qui correspond à une variation de masse comprise entre 1,1 et 1,2, calculée pour des valeurs limites de $\alpha = 3/5$ et $1/3$ (voir chapitre III.2). Ce résultat suggère que les tailles des espèces formées avant et après chauffage sont comparables. Étudiée par voltamétrie cyclique et par spectroélectrochimie (DMF + TBAP 0,1 M), l'espèce formée par chauffage présente des caractéristiques attribuables à des viologènes isolés ne conduisant pas à la formation de π -dimères (faible domaine de stabilité du radical cation, absence de bande d'absorption large dans le proche IR au cours de l'électrolyse). L'ensemble de ces résultats permet d'affirmer que le chauffage de 99^{2+} en présence d'un équivalent molaire de $trans-[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$ dans le DMSO ne conduit pas à la formation de l'assemblage symétrique [2+2] $trans-[(PdCl_2)_2(99^{2+})_2]^{4+}$. Des analyses effectuées par spectrométrie de masse ont permis d'identifier l'espèce formée, 104^{2+} (Schéma 63), obtenue par réaction des alcynes de 99^{2+} avec le DMSO catalysée par le palladium.^[85] L'absence de π -dimérisation lors de l'électrolyse du mélange réactionnel semble indiquer que le palladium n'est plus accessible dans le milieu réactionnel après chauffage. Notons que nous avons observé le même type de réactivité par chauffage de 99^{2+} dans le DMF en présence de $trans-[Pd(Cl)_2(CH_3CN)_2]$.

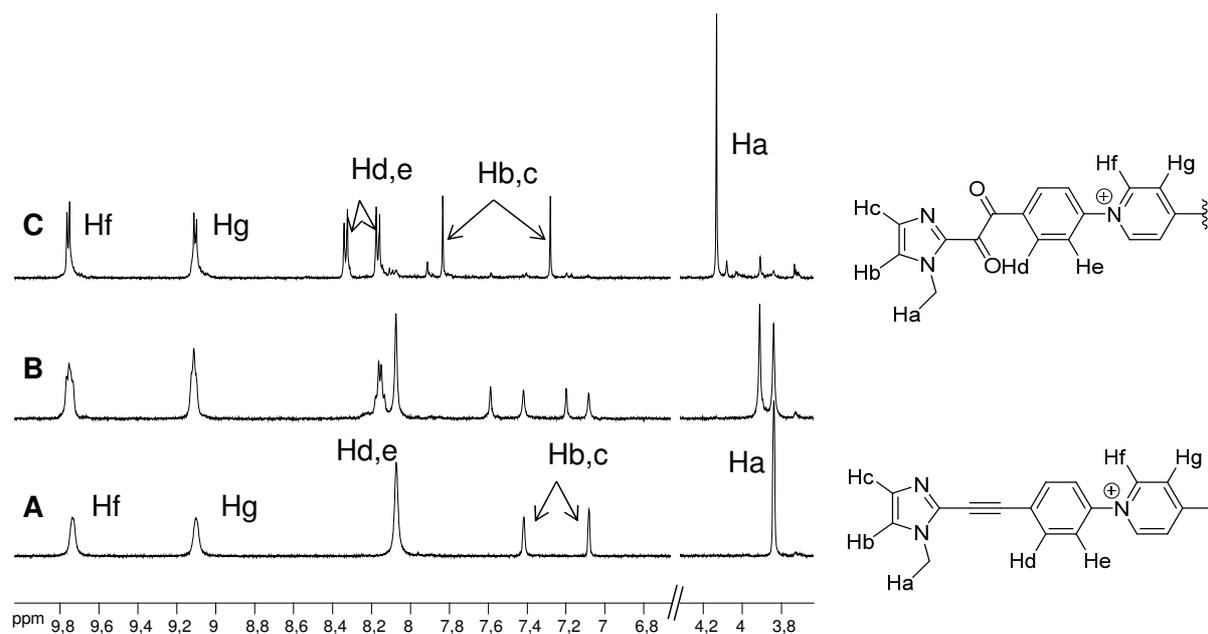


Figure 61. Spectres partiels de RMN ^1H (2 mM, $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) de $\mathbf{99}(\text{PF}_6)_2$ enregistrés A) en l'absence de Pd(II), B) après addition d'un équivalent molaire de *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ et C) après chauffage à 70 °C pendant 2 jours de la solution.

Une étude similaire a été conduite avec un complexe de Pd(II) présentant 4 positions échangeables. Les spectres de RMN ^1H enregistrés lors du dosage d'une solution de $\mathbf{99}^{2+}$ (1 mM) par $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ sont représentés sur la Figure 62. Dès les premières additions de Pd(II), nous observons la disparition progressive des signaux correspondant aux protons dans la forme libre du ligand et l'apparition simultanée de signaux larges révélant la formation d'oligomères ou de polymères de coordination en équilibre. Compte tenu de l'aspect dynamique de ces assemblages, les signaux correspondant au ligand libre sont toujours visibles au point de stœchiométrie 2:1 (L:M) et ce n'est qu'au-delà d'un équivalent molaire de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ qu'ils disparaissent totalement. Au-delà d'un équivalent, un nouveau jeu de signaux apparaît, attribué à une espèce monomère constituée d'un ligand $\mathbf{99}^{2+}$ et de deux centres métalliques. Sur le spectre de RMN enregistré en présence de 15 équivalents de palladium, les protons des cycles pyridiniums résonnent sous la forme de deux doublets à 9,73 et 9,11 ppm, les protons des cycles phényles apparaissent à 8,28 et 8,17 ppm, deux singulets à 7,78 et 7,53 ppm correspondent aux protons des cycles imidazoles, et les protons du groupement méthyle du cycle imidazole résonnent sous la forme d'un singulet à 3,96 ppm.

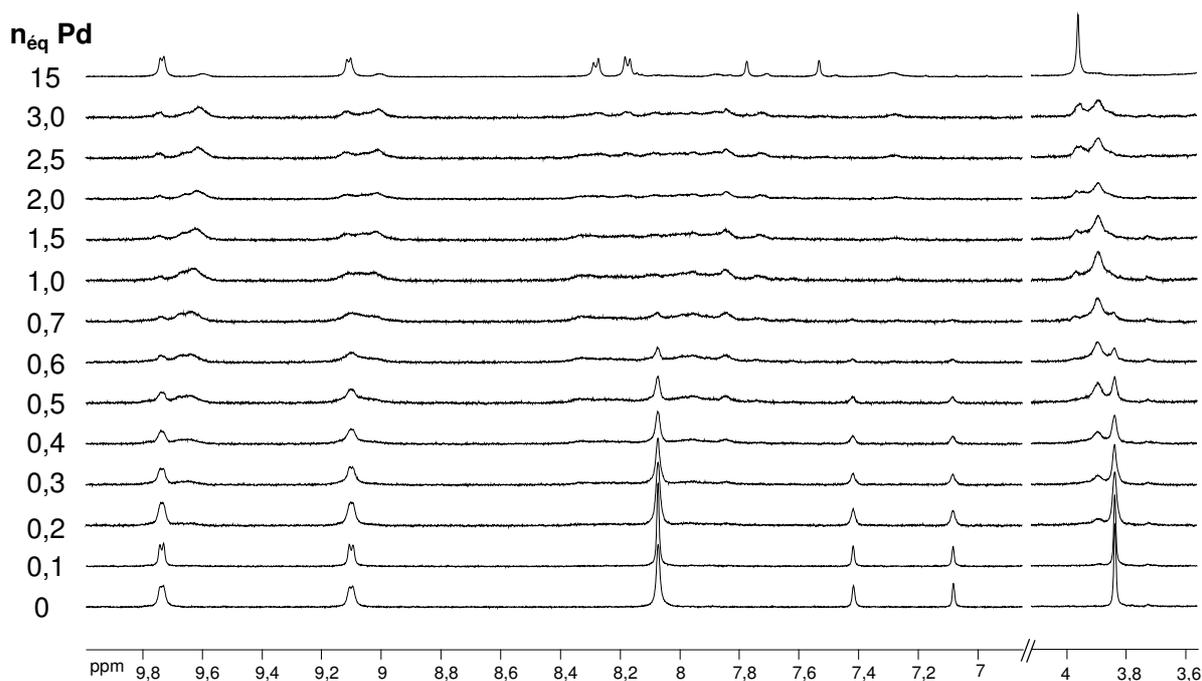


Figure 62. Spectres de RMN ^1H partiels (DMSO- d_6 , 500 MHz) de $\mathbf{99}(\text{PF}_6)_2$ (1 mM) enregistrés au cours de l'addition de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (nombre d'équivalents molaires, $n_{\text{éq Pd}}$ Pd, indiqué à gauche).

Une étude par RMN DOSY montre que le coefficient de diffusion du ligand libre $\mathbf{99}^{2+}$ (2 mM dans le DMSO- d_6) de $140 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ diminue jusqu'à une valeur minimale de $35 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, atteinte en présence de 0,5 équivalent molaire de Pd(II), puis augmente lors d'une addition supplémentaire de Pd(II) (Figure 63 A) jusqu'à $75 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ atteint à 3 équivalents molaires. En l'absence de résultats expérimentaux permettant d'appréhender la morphologie des édifices auto-assemblés, nous n'avons pu qu'estimer le rapport de masses molaires entre les espèces présentes à plusieurs concentrations en Pd(II) en utilisant les valeurs limites de α (voir chapitre III.2). Le rapport des coefficients moyens de diffusion mesuré pour $\mathbf{99}^{2+}$ libre et en présence de 0,5 équivalent molaire de Pd(II) conduit à un rapport de masses molaires qui varie de 10 ($\alpha = 3/5$) à 16 ($\alpha = 1/2$), et jusqu'à 64 pour $\alpha = 1/3$. Cependant, les signaux enregistrés par RMN DOSY sont particulièrement larges, ce qui peut indiquer une polydispersité importante. D'autre part, le coefficient de diffusion moyen mesuré pour une solution de $\mathbf{99}^{2+}$ en présence de 0,5 équivalent de Pd(II) diminue avec la concentration en ligand (Figure 63 B). Ce coefficient est estimé à $19 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ aux plus hautes concentrations (10 mM) et il augmente jusqu'à $44 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ à 1 mM. Le rapport des masses molaires calculé à ces deux points de concentration varie de 4 ($\alpha = 3/5$) à 5 ($\alpha = 1/2$) et jusqu'à 12 calculé pour $\alpha = 1/3$. À nouveau, ce comportement est classiquement rencontré lors de l'étude de la formation

d'oligomères de coordination dont la taille maximale est atteinte à la stœchiométrie et aux hautes concentrations puis qui se fragmentent en présence d'un excès de cation métallique.^[59]

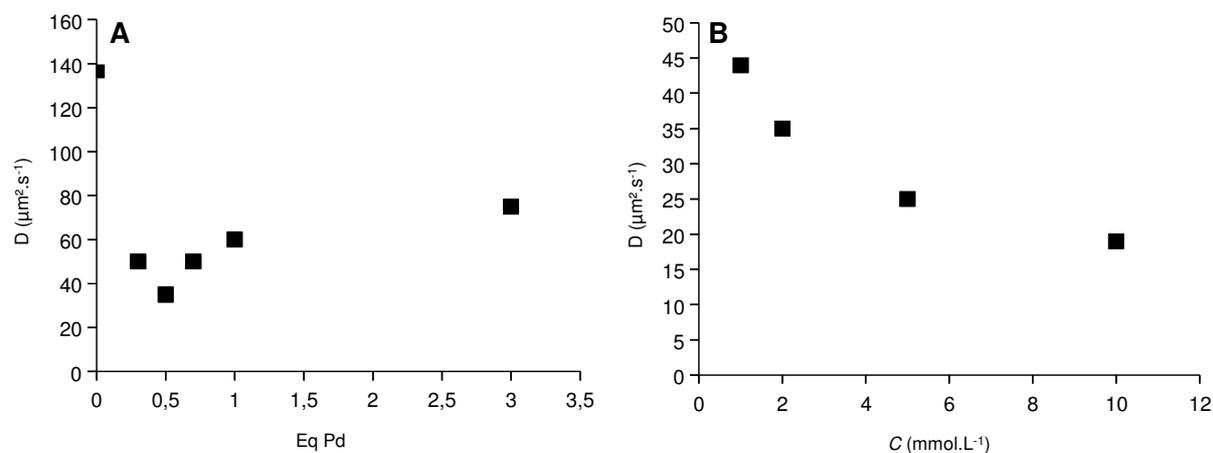


Figure 63. Coefficient de diffusion moyen de **99**(PF₆)₄ (2mM) A) en fonction du nombre d'équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ et B) en fonction de la concentration, en présence de 0,5 équivalents molaires de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, mesuré par RMN DOSY dans le DMSO-*d*₆ (500 MHz).

Après chauffage à 70 °C pendant 7 jours d'une solution 2 mM de **99**²⁺ dans le DMSO-*d*₆ contenant 0,5 équivalent molaire de Pd(II), le spectre de RMN ¹H (Figure 64 C) présente des signaux bien définis suggérant la dissociation des oligomères au profit d'un mélange d'espèces isolées. Ce mélange est caractérisé par un dédoublement des signaux correspondant aux protons Hd-g des cycles pyridiniums et phényles. Deux singulets attribuables aux protons Ha du groupement méthyle des imidazoles sont observés à 4,14 et 3,88 ppm. Notons que le spectre de RMN de l'espèce associée au singulet Ha à 4,14 ppm est parfaitement superposable au spectre obtenu par chauffage d'une solution de **99**²⁺ en présence d'un équivalent molaire de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂]. Le coefficient de diffusion moyen des espèces présentes en solution est estimé par RMN DOSY à 126 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, une valeur qui se révèle être proche de celle mesurée dans les mêmes conditions pour le ligand seul (140 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 2mM dans le DMSO-*d*₆). À nouveau, nous proposons la formation de l'espèce **104**²⁺ par chauffage de **99**²⁺ dans le DMSO en présence de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂.

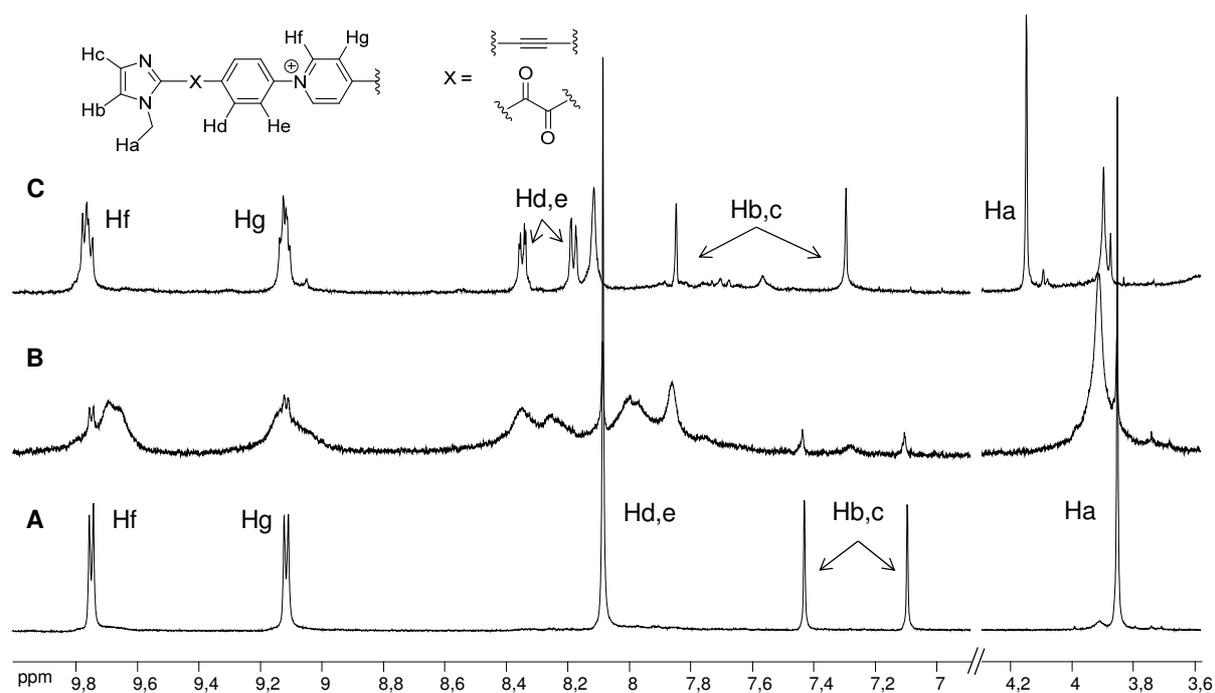


Figure 64. Spectres partiels de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 500 MHz) de $\mathbf{99}(\text{PF}_6)_2$ (2 mM) enregistrés A) en l'absence de palladium, B) après addition de 0,5 équivalent molaire de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ et C) après chauffage à 70 °C pendant 7 jours.

III.3.2.2.6 Etudes électrochimiques des complexes de palladium à base de $\mathbf{99}^{2+}$

L'addition de Pd(II) à des solutions de $\mathbf{99}^{2+}$ (1 mM) en milieu électrolytique de DMF a également été étudiée par voltamétrie cyclique. Au point de stœchiométrie 1:1 (L :M) en *cis*- $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$, pour laquelle nous avons supposé la formation de deux complexes dimères *cis*- $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\mathbf{99}^{2+})_2]^{8+}$ de conformation *syn* et *anti* (Schéma 62, voir paragraphe III.3.2.2.5), la première vague cathodique ($E_{1/2} = -0,546$ V, $\Delta E_p = 66$ mV, en trait plein Figure 65 pour la forme libre) correspondant à la réduction du dication viologène en son radical cation est déplacée vers des potentiels moins négatifs, jusqu'à $E_{1/2} = -0,399$ V ($\Delta E_p = 38$ mV, en trait gras Figure 65 A). Ce comportement suggère, comme déjà établi dans les chapitres précédents, la formation du π -dimère intramoléculaire *cis*- $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\mathbf{99}^+)_2]_{\text{Dim}}^{6+}$ favorisée par la pré-organisation des sous-unités viologènes autour des charnières de Pd(II). Ces résultats indiquent également que les deux complexes de conformation *syn* et *anti* ont un comportement électrochimique voisin. L'addition d'un excès de *cis*- $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ (jusqu'à 10 équivalents molaires), qui déplace les équilibres en solution vers la formation du complexe *cis*- $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{S})_2(\mathbf{99}^{2+})]^{6+}$, conduit à l'apparition de deux vagues de réduction à $E_{1/2} = -0,532$ V ($\Delta E_p = 72$ mV) attribuées à la réduction du composé *cis*- $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{S})_2(\mathbf{99}^{2+})]^{6+}$ et à $E_{1/2} = -0,410$ V ($\Delta E_p = 27$ mV) attribuée à la réduction de *cis*- $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\mathbf{99}^{2+})_2]^{8+}$ toujours présent en solution à cette stœchiométrie.

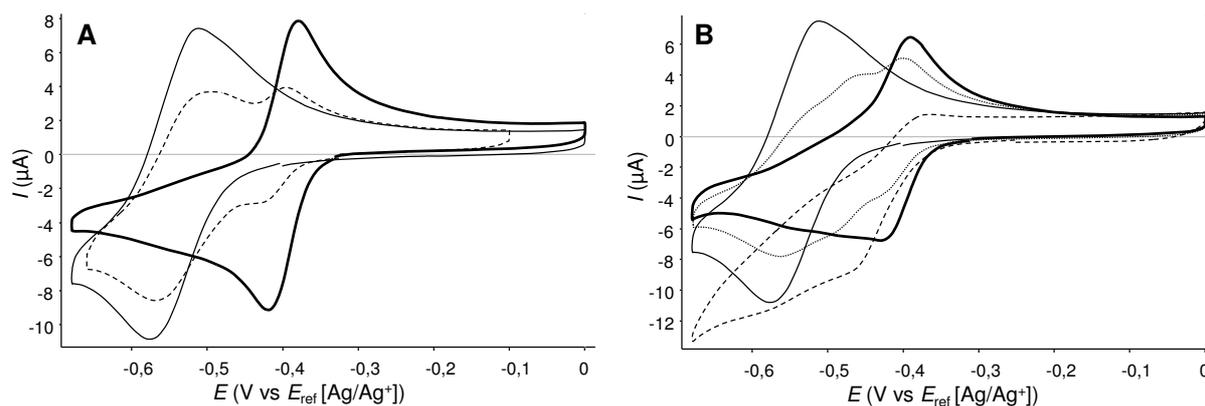


Figure 65. Courbes de voltamétrie cyclique de $\mathbf{99}(\text{PF}_6)_2$ (0,4 mM, DMF+TBAP 0,1 M) en présence A) de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] : 0 éq. (trait plein), 1 éq. (trait gras) 10 éq. (tirets) et B) de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] : 0 éq. (trait plein), 0,4 éq. (trait pointillés), 1 éq. (trait gras) 3 éq. (tirets) (carbone vitreux $\varnothing = 3$ mm, E vs Ag/Ag⁺ 10^{-2} M, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹).

Les études réalisées par spectroscopie de RMN ont permis d'établir qu'une solution équimolaire de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] et $\mathbf{99}^{2+}$ dans le DMSO-*d*₆ contient un mélange d'espèces au sein duquel le complexe *trans*-[PdCl₂(S)($\mathbf{99}^{2+}$)]²⁺ est majoritaire. Rappelons également qu'aucun indice expérimental ne permet d'attester la formation du complexe macrocyclique *trans*-[(PdCl₂)₂($\mathbf{99}^{2+}$)₂]⁴⁺ en solution dans ces conditions. Étudié par voltamétrie cyclique en milieu électrolytique de DMF pour une concentration en ligand de 0,4 mM, le comportement électrochimique de cette solution est caractérisé par un déplacement positif de la première vague de réduction d'environ 135 mV ($E_{1/2} = -0,411$ V, $\Delta E_p = 41$ mV) en accord avec la formation d'un π -dimère. Ce résultat implique l'existence d'un processus de réorganisation consécutif à la réduction des unités viologènes pour former le π -dimère intramoléculaire *trans*-[(PdCl₂)₂($\mathbf{99}^+$)₂]_{Dim}²⁺, le processus de dimérisation constituant alors une force motrice suffisante à la formation d'un complexe macrocyclique. De plus, le voltamogramme enregistré en présence d'un équivalent molaire de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] présente plusieurs vagues de réduction de faibles intensités en deçà de -0,4 V attribuées à la réduction des espèces *trans*-[PdCl₂(S)($\mathbf{99}^{2+}$)]²⁺, *trans*-[(PdCl₂)₂(S)₂($\mathbf{99}^{2+}$)]²⁺ et $\mathbf{99}^{2+}$.

Notons cependant que, compte tenu de la complexité des voltamogrammes enregistrés avec des quantités sous-stœchiométriques en *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂], (par exemple, le voltamogramme enregistré pour 0,4 équivalent molaire de Pd(II) représenté en pointillés sur la Figure 65 B) et qui présentent plusieurs systèmes redox, nous ne pouvons pas exclure totalement la formation du π -dimère mono-métallique *trans*-[PdCl₂($\mathbf{99}^+$)₂]_{Dim}²⁺ dans ces conditions (Schéma 64).

L'addition d'un excès de $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (3 équivalents molaires) provoque l'apparition d'une vague de réduction irréversible ($E_{\text{pc}} = -458 \text{ mV}$). Des balayages successifs en potentiel s'accompagne du dépôt non passivant d'une espèce sur l'électrode de travail, phénomène à l'origine du caractère irréversible de cette vague de réduction. La nature de ce dépôt, observée à l'échelle macroscopique sous la forme d'un dépôt d'aspect cuivré, n'a pas été identifiée.

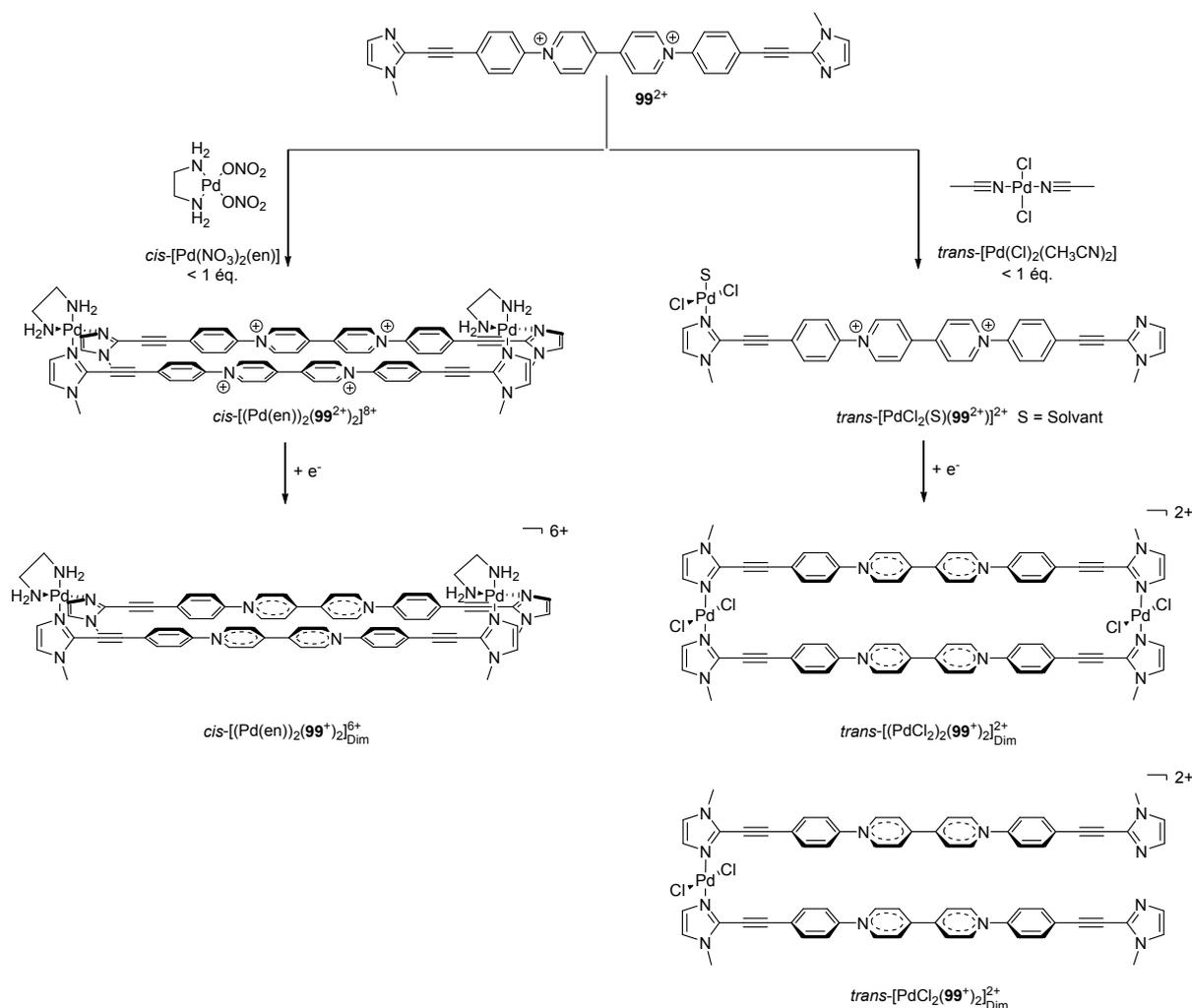


Schéma 64.

Le comportement de 99^{2+} en présence de quantités inférieures ou égales à un équivalent molaire des complexes $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ et $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ est résumé sur le Schéma 64. Les processus et les complexes proposés reposent sur l'analyse des expériences de RMN et d'électrochimie discutées dans les paragraphes précédents.

Ces conclusions et la capacité de ces systèmes à former des π -dimères intramoléculaires ont pu être confirmées par des études de spectro-électrochimie et par des calculs théoriques que nous exposons dans les paragraphes suivants.

III.3.2.2.7 Etudes spectro-électrochimiques des complexes de Pd(II) à base de $\mathbf{99^{2+}}$

La réduction exhaustive de $\mathbf{99^{2+}}$ (0,4 mM en milieu électrolytique de DMF, $E_{app} = -0,67$ V) en présence d'un équivalent molaire de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] a été suivie par spectroscopie d'absorption UV/Vis. Cette électrolyse entraîne l'apparition progressive de bandes d'absorption à 457 nm (46400 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 614,5 nm (29100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 651 nm (28800 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ainsi que d'une bande large d'absorption centrée à 1000 nm (4500 L.mol⁻¹.cm⁻¹), confirmant la formation du π -dimère *cis*-[(Pd(en)₂)₂($\mathbf{99^+}$)₂]_{Dim}⁶⁺ en solution (Figure 66 A). Les coefficients d'absorption molaire sont calculés en fin d'électrolyse sur la base de la concentration initiale en $\mathbf{99^{2+}}$. La présence sur le spectre UV/Vis d'une bande d'absorption à 651 nm ainsi que d'un épaulement vers 730 nm, rappelant les bandes d'absorption observées lors de l'électrolyse de $\mathbf{99^{2+}}$ seul (Figure 58), suggère la persistance en solution de formes radicalaires non associées.

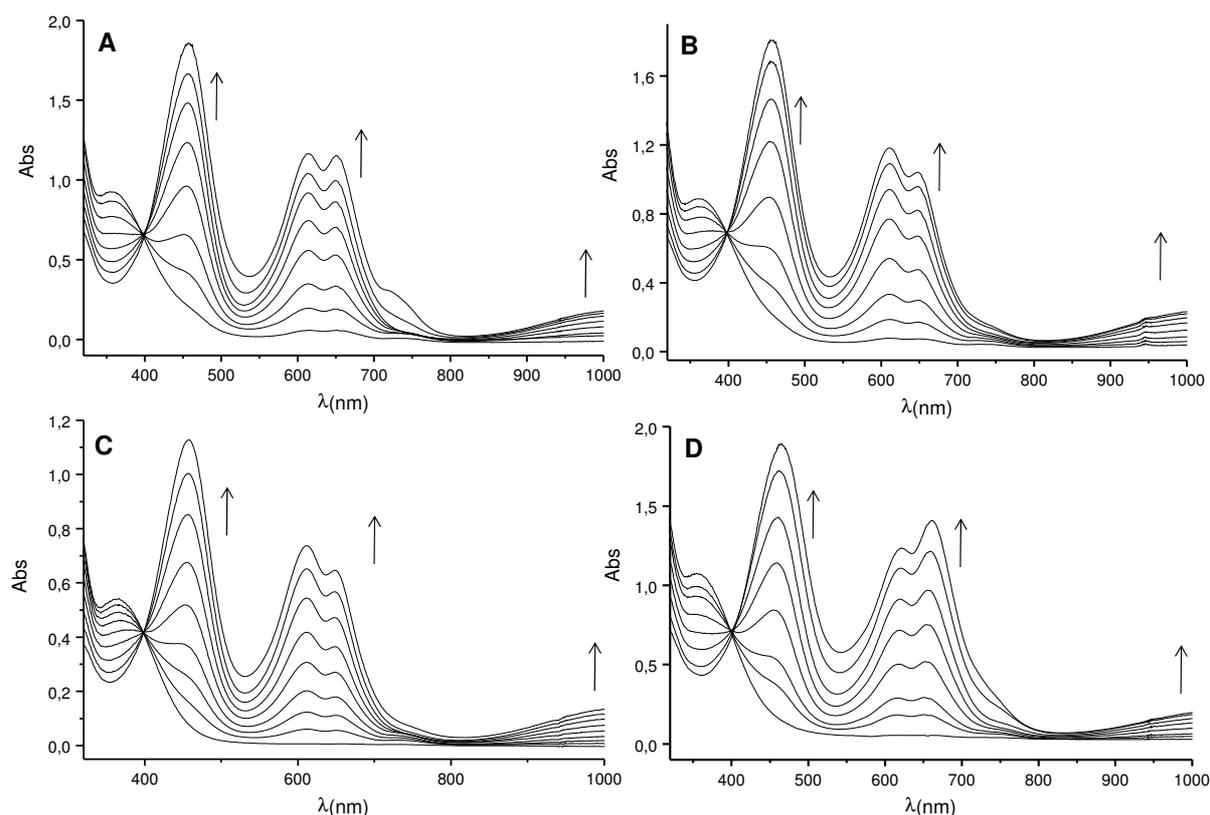


Figure 66. Superposition des spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive (un électron par viologène) de $\mathbf{99^{2+}}$ en présence de A) *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] (1 éq.), B) *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] (1 éq.), C) *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] (0,5 éq.) et de D) [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (0,5 éq.) (DMF + 0,1 M TBAP, $E_{app} = -0,67$ V, 0,4 mM, 15 mL, $l = 1$ mm, $t \approx 30$ min, électrode de travail = Pt).

L'expérience réalisée dans les mêmes conditions en présence d'un équivalent molaire de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] conduit à des modifications similaires et les spectres présentent des bandes d'absorption à 457 nm (45300 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 611 nm (29500 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 648 nm (26700 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ainsi qu'une bande large d'absorption centrée à 1000 nm (5800 L.mol⁻¹.cm⁻¹), signature spectroscopique du π -dimère *trans*-[(PdCl₂)₂(**99**⁺)₂]_{Dim}²⁺ (Figure 66 B).

Notons que les spectres d'absorption UV/Vis obtenus lors de la réduction de **99**²⁺ en présence de seulement 0,5 équivalent molaire de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] (Figure 66 C) sont similaires aux spectres obtenus en présence d'un équivalent molaire. En particulier, l'intensité de la bande d'absorption à 648 nm et de l'épaule au voisinage de 730 nm n'est pas modifiée. Le voltamogramme enregistré avant électrolyse de la solution est caractérisé par la présence de plusieurs épaulements sur les flancs des signaux principaux suggérant la présence d'un mélange d'espèces en solution (trait plein sur la Figure 67). En revanche, après électrolyse, le voltamogramme enregistré par voltamétrie cyclique ($\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$) (en pointillés sur la Figure 67) et par voltamétrie stationnaire à l'électrode à disque tournant ($\nu = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$) présente une vague unique bien définie.

Ces résultats combinés indiquent un déplacement des équilibres mis en jeu en faveur de la formation exclusive du π -dimère mono-métallique *trans*-[PdCl₂(**99**⁺)₂]_{Dim}²⁺ à l'échelle de temps de l'électrolyse.

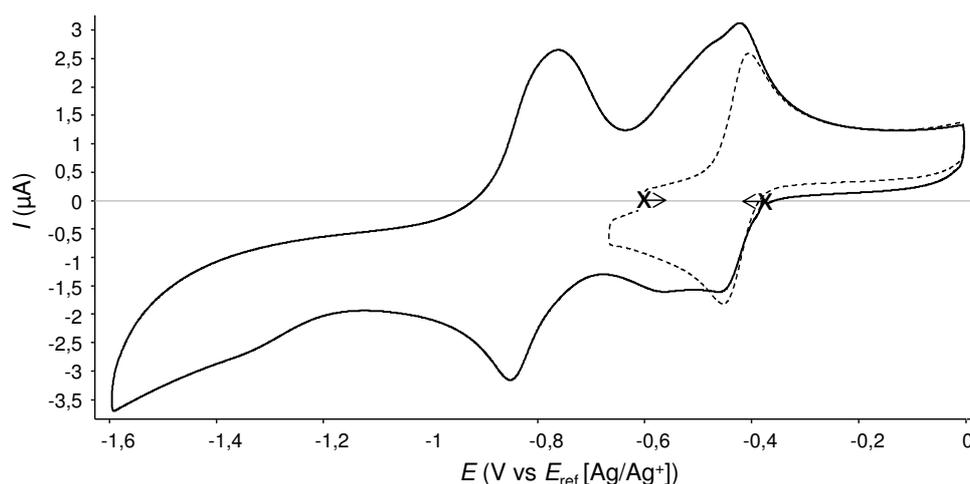


Figure 67. Courbes de voltamétrie cyclique de **99**(PF₆)₂ (0,4 mM, DMF+TBAP 0,1 M) en présence de 0,5 équivalent molaire de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] avant réduction (trait plein) et après réduction (pointillés) (carbone vitreux $\varnothing = 3 \text{ mm}$, E vs Ag/Ag⁺ 10^{-2} M , $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$).

La similitude observée entre les spectres d'absorption enregistrés au cours de l'électrolyse de 99^{2+} en présence de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] ou de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] est inattendue dans la mesure où la signature spectroscopique des π -dimères dépend de la distance entre les monomères, de leur arrangement et de l'étendue du recouvrement entre les orbitales SO des deux radicaux impliqués. Les structures proposées pour les dimères *cis*-[(Pd(en))₂(99^+)₂]_{Dim}⁶⁺ et *trans*-[(PdCl₂)₂(99^+)₂]_{Dim}²⁺ (Figure 68) laissent envisager des distances très différentes entre les motifs viologènes qui devraient se traduire expérimentalement par des signatures spectroscopiques spécifiques. Ces similitudes nous ont donc conduit à faire l'hypothèse de l'existence d'une réaction d'isomérisation *trans*→*cis* (Schéma 65) stabilisante couplée aux transferts d'électrons et dont la force motrice est le processus de π -dimérisation, de la même manière que ce que nous avons proposé pour le composé 67^{2+} dans le chapitre II.2.

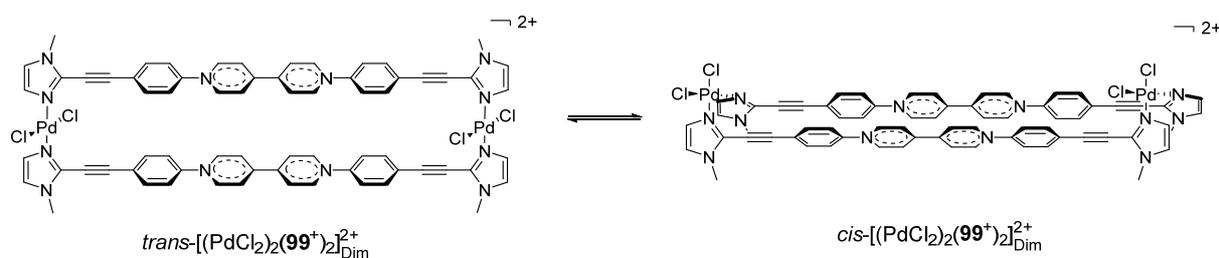


Schéma 65.

Les spectres UV/Vis enregistrés au cours de la réduction exhaustive de 99^{2+} (0,4 mM en milieu électrolytique de DMF, $E_{app} = -0,67$ V) en présence de 0,5 équivalent molaire de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ sont représentés sur la Figure 66 D. L'empreinte spectrale de la solution est proche de celle obtenue avec *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂]. Elle se caractérise par des bandes d'absorption à 466 nm (47200 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 621 nm (30800 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 661 nm (35200 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ainsi que d'une bande large d'absorption centrée à 1000 nm (4900 L.mol⁻¹.cm⁻¹). À nouveau, ces résultats sont compatibles avec la formation d'un π -dimère dont la structure est vraisemblablement très proche de celle des complexes engendrés en présence de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂]. Des arrangements potentiellement accessibles par réduction de 99^{2+} en présence de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ sont représentés de façon simplifiée sur le Schéma 66. Notons que l'intensité de la bande d'absorption à 661 nm et de l'épaule vers 730 nm indique une contribution plus importante d'une forme radicalaire non associée, comparativement à ce qui a été observé en présence de *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] et de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂].

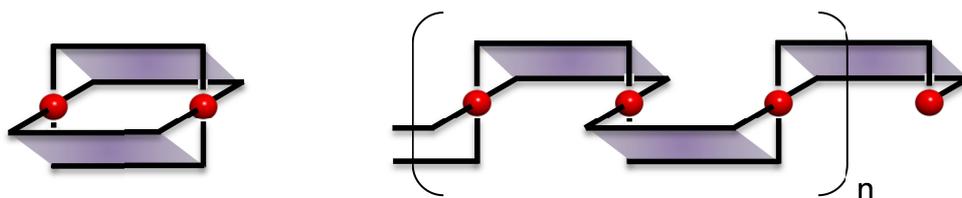


Schéma 66.

III.3.2.2.8 Etude computationnelle : modélisation des complexes de Pd(II) à base de $\mathbf{99}^+$

L'influence de la géométrie du centre palladium dans les complexes π -dimérisés de $\mathbf{99}^+$ a été étudiée par modélisation des complexes $cis-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$ et $trans-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$, dont les conformations optimisées ont été obtenues à un niveau de calcul BP86/6-31G*+LANL2DZ(f) (Figure 68). Ces études ont été réalisées par le Dr. Elise Dumont et le Dr. Raymond Gruber du Laboratoire de Chimie de l'ENS-Lyon.

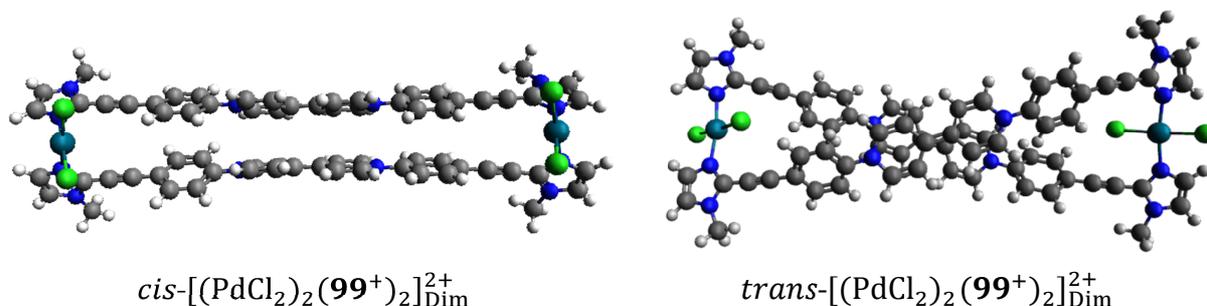


Figure 68. Structure des complexes $cis-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$ et $trans-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$ optimisées au niveau BP86/6-31G*+LANL2DZ(f).

La structure de configuration *cis* présente deux sous-unités viologènes qui se font face à une distance inter-plan d'environ 3,3 Å. La structure optimisée de $trans-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$ présente une conformation croisée permettant aux sous-unités viologènes de se retrouver suffisamment proches pour former un π -dimère intramoléculaire. Cette différence de géométrie n'est pas compatible avec les résultats de l'étude de spectro-électrochimie qui indiquent que les spectres d'absorption UV/Vis de ces dimères électrogénérés sont semblables. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, nous proposons l'intervention d'une réaction d'isomérisation permettant de convertir $trans-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$ en $cis-[(PdCl_2)_2(\mathbf{99}^+)_2]_{Dim}^{2+}$.

III.3.2.3 Conclusion

Nous avons présenté la synthèse d'un nouveau dérivé à base de mono-viologène, fonctionnalisé de façon symétrique par deux unités complexantes de type imidazole, **99**²⁺. En partant de divers complexes de palladium (II), *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)], *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] et [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, et présentant deux ou quatre sites de coordination labiles, il devient possible d'accéder à différents types d'assemblages par complexation du ligand **99**²⁺. Le complexe *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] en présence de **99**²⁺ forme majoritairement des complexes dimères dinucléaires *cis*-[(Pd(en))₂(**99**²⁺)₂]⁸⁺, alors que des complexes mononucléaires et dinucléaires *trans*-[PdCl₂(S)(**99**²⁺)]²⁺ et *trans*-[(PdCl₂)₂(S)₂(**99**²⁺)]²⁺ sont obtenus à partir de *trans*-[Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] et **99**²⁺. La formation d'oligomères de coordination est promue si l'on considère le complexe de départ [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, présentant quatre ligands labiles. Les études de (spectro-)électrochimie menées avec ces espèces ont confirmé la capacité de **99**²⁺ à former des π -dimères intramoléculaires rendue possible par la pré-organisation des bras viologènes autour de la charnière constituée par l'ion métallique complexé. La stabilisation apportée par le processus de π -dimérisation peut également accompagner des réarrangements au sein des complexes métalliques, comme la réorganisation du complexe monomère *trans*-[PdCl₂(S)(**99**²⁺)]²⁺ en dimère *trans*-[(PdCl₂)₂(**99**⁺)₂]_{Dim}²⁺, et nous faisons l'hypothèse de l'intervention d'une isomérisation *trans*→*cis* autour des centres métalliques de *trans*-[(PdCl₂)₂(**99**⁺)₂]_{Dim}²⁺ en *cis*-[(PdCl₂)₂(**99**⁺)₂]_{Dim}²⁺. La formation de π -dimères au cours de la réduction des structures auto-assemblées obtenues par mélange de **99**²⁺ et de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ suggère la dissociation des espèces polymères en faveur de la formation d'espèces de plus petites tailles. Cependant, notre étude préliminaire doit être complétée afin d'asseoir les hypothèses formulées sur la géométrie des assemblages obtenus. Par exemple, les éventuels processus d'isomérisation autour des centres métalliques déclenchés par la π -dimérisation doivent être précisés par des caractérisations par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X. De même, des études supplémentaires de viscosimétrie restent à réaliser afin de mieux appréhender les processus d'auto-assemblage sous forme de polymères de coordination.

Bibliographie relative au chapitre III

- [1] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071-4098.
- [2] A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, 2nd ed., Taylor & Francis Group New York, **2005**.
- [3] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813-817.
- [4] L. Yang, X. Tan, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**.
- [5] J.-M. Lehn, *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 814-831.
- [6] X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042-6065.
- [7] W. Li, Y. Kim, J. Li, M. Lee, *Soft Matter* **2014**, *10*, 5231-5242.
- [8] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nat Commun* **2011**, *2*, 511.
- [9] A. Gasnier, G. Royal, P. Terech, *Langmuir* **2009**, *25*, 8751-8762.
- [10] A. Gasnier, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, P. Terech, *Macromol. Symp.* **2011**, *304*, 87-92.
- [11] A. K. Miller, Z. Li, K. A. Streletzky, A. M. Jamieson, S. J. Rowan, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3132-3138.
- [12] Q. Yan, A. Feng, H. Zhang, Y. Yin, J. Yuan, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1216-1220.
- [13] D. S. Guo, S. Chen, H. Qian, H. Q. Zhang, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 2620-2622.
- [14] H. Qian, D.-S. Guo, Y. Liu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5087-5095.
- [15] X. Ma, R. Sun, W. Li, H. Tian, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1068-1070.
- [16] L. Zhang, T.-Y. Zhou, J. Tian, H. Wang, D.-W. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z.-T. Li, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4715-4721.
- [17] J. Tian, Y.-D. Ding, T.-Y. Zhou, K.-D. Zhang, X. Zhao, H. Wang, D.-W. Zhang, Y. Liu, Z.-T. Li, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 575-584.
- [18] L. Chen, S.-C. Zhang, H. Wang, Y.-M. Zhou, Z.-T. Li, D.-W. Zhang, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4778-4783.
- [19] M. Furue, S.-I. Nozakura, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 821-824.
- [20] M. Furue, S.-I. Nozakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 513-516.
- [21] A. Deronzier, B. Galland, E. Viera, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 97-100.
- [22] A. Deronzier, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 805-811.
- [23] J. Bruinink, C. G. A. Kregting, J. J. Ponjeé, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1854-1858.
- [24] R. Kannappan, C. Bucher, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, A. Milet, M. Oltean, E. Métay, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, C. Chaix, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1373-1386.
- [25] M. Mohammad, *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 417-419.
- [26] M. I. Attalla, N. S. McAlpine, L. A. Summers, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 74-78.
- [27] S. J. Atherton, K. Tsukahara, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3380-3385.
- [28] B. Gorodetsky, N. R. Branda, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6761-6763.
- [29] K. Tsukahara, J. Kaneko, T. Miyaji, K. Abe, M. Matsuoka, T. Hara, T. Tanase, S. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 139-149.
- [30] P. Neta, M.-C. Richoux, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1427-1443.
- [31] A. T. Buck, J. T. Paletta, S. A. Khindurangala, C. L. Beck, A. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10594-10567.
- [32] M. J. Juetten, A. T. Buck, A. H. Winter, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5516-5519.
- [33] A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648-7653.

- [34] K. M. Barkigia, P. Battioni, V. Riou, D. Mansuy, J. Fajer, *Chem. Commun.* **2002**, 956-957.
- [35] M. Palacio, V. Mansuy-Mouries, G. Loire, K. Le Barch-Ozette, P. Leduc, K. M. Barkigia, J. Fajer, P. Battioni, D. Mansuy, *Chem. Commun.* **2000**, 1907-1908.
- [36] C. H. Devillers, A. Milet, J.-C. Moutet, J. Pecaut, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1196-1209.
- [37] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7696-7698.
- [38] R. W. Seidel, R. Goddard, K. Focker, I. M. Oppel, *CrystEngComm* **2010**, 12, 387-394.
- [39] K. M. Kadish, L. R. Shiue, R. K. Rhodes, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 20, 1274-1277.
- [40] A. Satake, Y. Kobuke, *Tetrahedron* **2005**, 61, 13-41.
- [41] M. Koepf, J. A. Wytko, J.-P. Bucher, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9994-10001.
- [42] M. Koepf, J. Conradt, J. Szmythowski, J. A. Wytko, L. Allouche, H. Kalt, T. Balaban, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6073-6082.
- [43] V. Rauch, J. A. Wytko, M. Takahashi, Y. Kikkawa, M. Kanosato, J. Weiss, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1998-2001.
- [44] A. Satake, O. Shoji, Y. Kobuke, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 635-644.
- [45] K. Ogawa, Y. Kobuke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4070-4073.
- [46] S. Rucareanu, O. Mongin, A. Schuwey, N. Hoyler, A. Gossauer, W. Amrein, H.-U. Hediger, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4973-4988.
- [47] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1391-1396.
- [48] V.-A. Constantin, L. Cao, S. Sadaf, L. Walder, *physica status solidi (b)* **2012**, 249, 2395-2398.
- [49] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 225-255.
- [50] R. Nally, L. Isaacs, *Tetrahedron* **2009**, 65, 7249-7258.
- [51] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2093-2094.
- [52] C. Capici, Y. Cohen, A. D'Urso, G. Gattuso, A. Notti, A. Pappalardo, S. Pappalardo, M. F. Parisi, R. Purrello, S. Slovak, V. Villari, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12162-12167.
- [53] T. Haino, A. Watanabe, T. Hirao, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1502-1505.
- [54] S.-L. Li, T. Xiao, B. Hu, Y. Zhang, F. Zhao, Y. Ji, Y. Yu, C. Lin, L. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10755-10757.
- [55] J. M. Zayed, F. Biedermann, U. Rauwald, O. A. Scherman, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1434-1436.
- [56] F. Wang, J. Zhang, X. Ding, S. Dong, M. Liu, B. Zheng, S. Li, L. Wu, Y. Yu, H. W. Gibson, F. Huang, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1108-1112.
- [57] T. F. A. de Greef, G. Ercolani, G. B. W. L. Ligthart, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13755-13764.
- [58] Y. Liu, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5922-5932.
- [59] V. A. Friese, D. G. Kurth, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 199-211.
- [60] E. J. Cabrita, S. Berger, P. Bräuer, J. Kärger, *J. Magn. Reson.* **2002**, 157, 124-131.
- [61] S. Augé, P.-O. Schmit, C. A. Crutchfield, M. T. Islam, D. J. Harris, E. Durand, M. Clemancey, A.-A. Quoineaud, J.-M. Lancelin, Y. Prigent, F. Taulelle, M.-A. Delsuc, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 1914-1918.
- [62] P. Flory, *Principles of Polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**.

- [63] M. E. Doi, S., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1986**.
- [64] M. Nappa, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5075-5080.
- [65] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [66] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [67] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625-632.
- [68] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498-6506.
- [69] T. D. Brennan, W. R. Scheidt, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 478-482.
- [70] M. Schmittel, S. Pramanik, S. De, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11730-11732.
- [71] S. De, S. Pramanik, M. Schmittel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14255-14259.
- [72] K. R. Reddy, G. G. Krishna, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 661-663.
- [73] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 77-82.
- [74] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378.
- [75] K. J. Kilpin, E. L. Gavey, C. J. McAdam, C. B. Anderson, S. J. Lind, C. C. Keep, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6334-6346.
- [76] M. Wolff, L. Munoz, A. Francois, C. Carrayon, A. Seridi, N. Saffon, C. Picard, B. Machura, E. Benoist, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7019-7031.
- [77] S. S. Bag, R. Kundu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3348-3356.
- [78] D. G. Kurth, M. Higuchi, *Soft Matter* **2006**, *2*, 915-927.
- [79] P. Oswald, *Rhéophysique : Ou comment coule la matière*, Belin, **2005**.
- [80] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [81] Dans les mêmes conditions expérimentales, le voltamogramme enregistré pour [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ seul présente une vague de réduction à $E_{pc} = -0,58$ mV.
- [82] C. P. Allen, T. Benkovics, A. K. Turek, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12560-12561.
- [83] S. Asaftei, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3480-3488.
- [84] J. D. Crowley, I. M. Steele, B. Bosnich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8935 - 8951.
- [85] C. Mousset, O. Provot, A. Hamze, J. Bignon, J.-D. Brion, M. Alami, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4287-4294.

Conclusions générales

L'objectif de notre travail était de développer de nouveaux concepts d'architectures moléculaires et supramoléculaires dont la structure puisse être contrôlée par une impulsion de nature électronique. Un des enjeux était d'élargir la palette des types d'organisation moléculaire modulable et contrôlable par application d'un stimulus externe. Dans ce travail, nous avons mis en jeu une impulsion électronique, seule ou en combinaison avec un stimulus chimique. Les systèmes à commandes multiples ouvrent en effet l'accès à une multiplicité d'états supérieure à deux. Nous avons également confirmé que la stratégie basée sur l'activation et la désactivation par transfert d'électron d'une interaction responsable du mouvement moléculaire est très efficace dès lors qu'elle s'appuie sur des phénomènes rapides et réversibles. Nous avons ainsi fondé notre étude sur la réaction de π -dimérisation en plaçant au cœur des molécules synthétisées un ou deux fragments 4,4'-bipyridiniums.

Afin d'accéder à un contrôle exercé sur des organisations intramoléculaires originales, nous avons porté une attention toute particulière à la conception de la charnière autour de laquelle le mouvement va se déployer. Nous avons par exemple montré qu'il est possible de peser sur l'auto-assemblage de polymères de coordination pour lesquelles le métal coordonné joue à la fois le rôle d'assembleur et de pivot du mouvement. Nous avons également conçu un système reposant sur une charnière calixarène qu'il est possible de verrouiller et de déverrouiller selon les conditions expérimentales.

Dans une première partie, nous avons confirmé qu'une charnière calixarène présente la flexibilité suffisante pour permettre à la π -dimérisation de se déployer entre radicaux cations électrogénérés de sous-unités viologènes. Cette propriété a été mise à profit pour concevoir un système à double activation reposant sur la fonctionnalisation de la charnière par deux bras pyridine-pyridiniums. La combinaison transfert d'électron/protonation ou l'inverse conduit à la formation d'un π -dimère original. Signalons qu'au cours de cette étude, nous avons éclairci le débat sur la nature des interactions entre radicaux cations de simples pyridiniums en confirmant l'existence d'une réaction de σ -dimérisation parfaitement réversible. Nous avons également démontré pour la première fois que les dérivés bipyridiniums protonés peuvent être impliqués dans des réactions de π -dimérisation au même titre que les analogues alkylés.

Le défi qui consiste à exercer un contrôle sur le verrouillage de la charnière a été abordé en considérant des dérivés de calixarènes substitués sur la grande couronne par des bras viologènes tandis que la petite couronne présente une alternance d'unités OH et propoxyle. En milieu non compétitif, la rigidité du macrocycle est assurée par la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires au niveau de la petite couronne et la charnière est verrouillée. La flexibilité requise pour son déverrouillage permettant le mouvement de rapprochement des bras viologènes dans leur état réduit est restaurée en présence d'un compétiteur de liaison H, ici des molécules d'eau.

Notre volonté d'élargir la palette de charnières propices au développement de phénomènes de π -dimérisation nous a conduits à développer une approche inorganique. Notre choix s'est porté sur des complexes plan-carrés de Pd(II) présentant des ligands labiles en position *cis* ou *trans*. Ce centre métallique joue ici le rôle de point d'ancrage et de pivot pour des ligands substitués par des bras viologènes, ce qui a permis la formation de π -dimères intramoléculaires. Les processus d'assemblages et désassemblages dynamiques autour de la charnière métallique permettent en outre d'envisager la formation de nouvelles architectures commutables par transferts d'électrons.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé la conception d'un ensemble original d'architectures activables potentiellement capables de commuter entre diverses organisations soit au niveau moléculaire soit au niveau supramoléculaire. Le premier exemple illustrant ce concept est une pince moléculaire à base de viologènes substituée à ses extrémités par des groupements donneur (imidazole) et accepteur (métalloporphyrine) auto-complémentaire. Ce dérivé a permis la formation d'oligomères dynamiques observés à haute concentration, pour deux degrés d'oxydation du viologène, sous sa forme dicationique et neutre. Des études électrochimiques et spectroélectrochimiques détaillées ont ensuite permis d'établir que la génération de radicaux cations conduit à la fermeture de la pince moléculaire sous la forme d'un π -dimère intramoléculaire. Ce mouvement de fermeture / ouverture de pince a également permis l'éjection d'une molécule invitée sous contrôle redox par formation stabilisante d'un couple donneur-accepteur intramoléculaire.

L'efficacité des processus d'auto-assemblages sous la forme de polymères supramoléculaires a été améliorée en substituant une pince bis-viologènes de façon symétrique par des ligands bidentates. La présence de palladium provoque la formation de polymères de coordination dynamiques dont la taille est dépendante de la concentration. La réduction mono-électronique des sous unités viologènes s'accompagne de la formation de π -dimères dont la structure n'a pas été complètement définie.

Le concept de charnière inorganique développé avec le palladium et un ligand substitué par un viologène a été étendu et appliqué à la formation de polymères de coordination, par addition d'un second point d'ancrage. Le palladium sert ici à la fois de vecteur de polymérisation et de charnière pour la π -dimérisation. La nature du complexe précurseur de Pd(II), à deux ou quatre ligands labiles, joue un rôle fondamental sur les assemblages obtenus. La formation de complexes dimères est favorisée par utilisation d'un complexe de palladium substitué en *trans*, alors qu'un complexe à quatre ligands labiles conduit à la formation de polymères. Nous pensons avoir validé la stratégie consistant à désassembler des structures de type polymère de coordination par formation de π -dimères intramoléculaires, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la création de matériaux « intelligents » auto-assemblés, modulables par transfert d'électrons.

Les radicaux π -conjugués constituent donc une plateforme synthétique riche en potentialité de fonctionnalisations permettant d'accéder à une palette très large d'architectures moléculaires commutables sous contrôle multiples et en particulier redox.

IV. Partie expérimentale

IV.1 General Synthesis

IV.1.1 Solvents and Reagents

DMSO (Aldrich, 99.9%), methanol (VWR, pure), ethanol (Carlo Erba, puro), acetonitrile (VWR, HPLC grade), methylene chloride (Carlo Erba, puro), chloroform (Carlo Erba, puro), cyclohexane (Sigma Aldrich, 98.8%) and pentane (Sigma Aldrich, 95%) were purchased and used as received. THF was dried over alumina and triethylamine was distilled over KOH and argon. Water was purified by reverse osmometry with an Elga Purelab purification system (5 M Ω .cm). The organic and inorganic reagents used in the procedures described below were purchased from Aldrich, Acros, Alfa Aesar or TCI and were used without further purification.

IV.1.2 Apparatus and Spectroscopic Characterizations

^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker Avance 300 or 500 MHz spectrometers. ^1H chemical shifts were referenced to residual solvent peaks. Coupling constants values (J) are given in hertz and chemical shifts (δ) in ppm. The abbreviations used are: s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet and br = broad.

Diffusion experiments were performed using the bipolar pulse longitudinal eddy current delay (BPPLIED) pulse sequence. Sine shaped pulse field gradient were used with a length $\delta = 1.5$ ms and the gradient intensity was linearly incremented over 20 or 30 experiments. After each gradient pulse a 200 μs delay was used as a recovery delay. The diffusion time Δ was chosen between 1200 and 2000 μs . The DOSY spectra were obtained by applying an Inverse Laplace Transform (ILT) along the diffusion axis, using the Gifa algorithm embedded into the commercial software NMRnotebook (NMRTEC, Illkirch). Standard NMR tubes ($\text{\O} = 5$ mm) were used for DOSY experiments performed in DMSO while Norell S300 tubes ($\text{\O} = 3$ mm) were used with acetonitrile to limit the effects of convection.

UV/Vis spectra were recorded on a V-670 Jasco spectrophotometer or on a MCS 500 or MCS 601 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using conventional quartz cells or all-quartz immersion probes (Hellma Inc.). IR spectra were recorded on a FT/IR-4200 Jasco spectrometer using a Jasco ATR PRO470-H accessory. Mass spectrometry measurements were carried out at the “Centre commun de spectrométrie de masse – Lyon 1” mass spectrometry facility with a MicrOTOFQ II(Bruker) using electrospray ionization (ESI).

Elemental analyses (C, H and N) were carried out on a Perkin–Elmer 240 at the “Département de Chimie Moléculaire – Grenoble” microanalysis facility. X-Ray diffraction analyses were carried out at the “Centre de Diffraction Henri Longchambon – Lyon 1” facility by Gemini kappa-geometry diffractometer (Agilent Technologies UK Ltd) equipped with an Atlas CCD detector and using Cu radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Intensities were collected at 100 K by means of the CrysAlisPro software. Reflection indexing, unit-cell parameters refinement, Lorentz-polarization correction, peak integration and background determination were carried out with the CrysAlisPro software. An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal. The resulting set of hkl was used for structure solution and refinement. The structures were solved by direct methods with SHELXL- 97 and the least-square refinement on F^2 was achieved with the SHELXLE. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were all located in a difference map, but those attached to carbon atoms were repositioned geometrically. The H atoms were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C---H in the range 0.93--0.98, N---H in the range 0.86--0.89 and O---H = 0.82 \AA) and $U_{\text{iso}}(\text{H})$ (in the range 1.2-1.5 times U_{eq} of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints.

ESR X–band spectra were recorded on a Bruker EMX, equipped with the ER–4192 ST Bruker cavity.

Viscosity measurements were performed on a cone and plate TA Instruments AR1000 rheometer with imposed shear rates $\dot{\gamma}$ going from 30 to 290 s^{-1} .

IV.2 Electrochemical Studies

IV.2.1 Solvents and Electrolytes

Acetonitrile (Acros Organics, extra-dry with molecular sieves, water < 0.005%), dimethylformamide (Sigma Aldrich, extra-dry with molecular sieves, water < 0.01%) were degassed using Freeze-Pump-Thaw procedure and were used for the spectroelectrochemical studies. The electrolyte tetra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP, Fluka puriss.) was purchased and used without further purification.

IV.2.2 Apparatus and Spectroelectrochemical Characterization

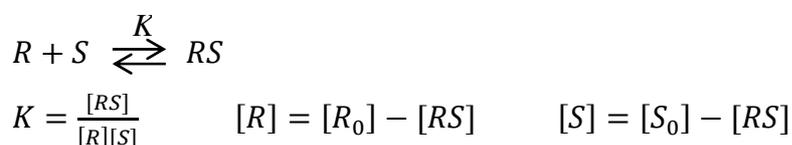
Cyclic voltammetry (CV) and voltammetry with rotating disc electrodes (RDE) were recorded using a SP300 Biologic potentiostat. The analytical studies were conducted under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell. Tetra-*n*-butylammonium was used as supporting electrolytes (0.1 M). An automatic ohmic drop compensation procedure was systematically performed when using cyclic voltammetry. Vitreous carbon ($\varnothing = 3$ mm) working electrodes (CH Instruments) were polished with 1 mm diamond paste before each recording. Standard sweep rates of 0.01 and 0.1 V s⁻¹ were used in CV and RDE experiments. Voltamperometry with a rotating disk electrode (RDE) was carried out with a radiometer (CTV101 radiometer analytical) equipment at a rotation rate of 500 rad min⁻¹ using a glassy carbon RDE tip ($\varnothing = 3$ mm).

Spectroelectrochemical measurements were carried out at room temperature under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell with a biologic SP300 potentiostat coupled to an MCS 500 or MCS 601 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using 1 or 10 mm all-quartz Helmma immersion probes. Electrolyses were conducted at room temperature using platinum plates (10 cm²) working electrodes and a large piece of carbon felt as a counter-electrode isolated from the electrolytic solution through an ionic bridge. Ag/AgNO₃ (CH Instruments, 10⁻² M + TBAP 10⁻¹ M in CH₃CN) was used as a reference electrode.

IV.2.3 Curve Fitting

UV-Vis titrations were performed in acetonitrile or DMF by adding solutions of the ligand (**67**(PF₆)₂ or **92** at concentrations ranging from 8 to 10 mM), using microliter syringes, to a solution of the porphyrin receptor **91**(PF₆)₂ (10⁻⁴ M). Each spectrum was recorded using a 1 mm quartz cell. To avoid dilution effects, **67**(PF₆)₂ or **92** were dissolved in the 10⁻⁴ M solution of the porphyrin receptor **91**(PF₆)₂.

UV-Vis binding isotherms $\Delta A = f([\text{ligand}])$ were analyzed by fitting with Origin 9.1 the entire series of spectra using the equation shown below established for a 1:1 binding stoichiometry.

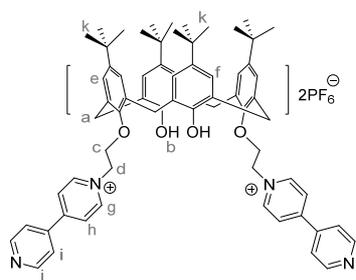


$$\Delta A = \frac{l(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2} \left[\left([R_0] + [S_0] + \frac{1}{K} \right) - \sqrt{\left(\left([R_0] + [S_0] + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[R_0][S_0] \right)} \right]$$

With $\Delta A = A - A^0$; ΔA : difference of absorbance in presence or absence of ligand; ε_1 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): molar absorptivity of the host (**91**(PF₆)₂); ε_2 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): molar absorptivity of the host-guest complex, value extrapolated to an infinite number of equivalents of ligand; $[R_0]$ (mol L^{-1}): total concentration of the host (**91**(PF₆)₂); $[S_0]$ (mol L^{-1}): total concentration of the guest (ligand); K : binding constant (M^{-1}), l : optical path length (0.1 cm).

IV.3 Synthetic procedures

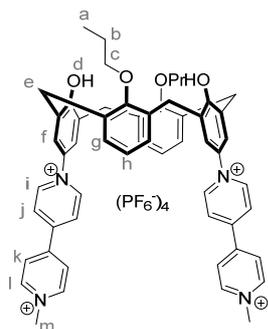
1-(2,4-dinitrophenyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridinium hexafluorophosphate **53**(PF₆)₂ ^[1], 1-(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium hexafluorophosphate **54**(PF₆) ^[2], *tert*-butyl (4-ethynylphenyl)carbamate **62** ^[3], 2-ethynyl-1-methyl-1*H*-imidazole **64** ^[4-5], 5-propyldipyrromethane **82** ^[6], dipyrromethane **84** ^[7], 2-iodo-1-methyl-1*H*-imidazole **100** ^[4], 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium hexafluorophosphate **103**(PF₆)₂ ^[8] were synthesized according to literature procedures. The calixarenes **51** and **52** were provided by J. Weiss and J. Wytko (CLAC, Strasbourg).



Synthesis of 40(PF₆)₂: 4,4'-Bipyridine **47** (0.54 g, 3.5 mmol) was added to a solution of 25,27-bis(2-bromoethoxy)-26,28-dihydroxy-5,11,17,23-tetra(*tert*-butyl)calixarene **45** ^[9] (0.3 g, 0.35 mmol) in CH₃CN (7 mL). The reaction mixture was heated for 2 days at 80 °C. After cooling, the solvent was removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was then

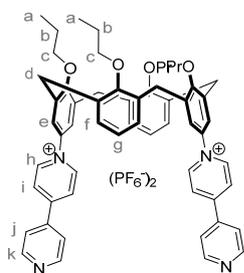
washed with dichloromethane and further purified by column chromatography on SiO₂ (CH₃CN/H₂O/KNO₃ (sat), 100:5:1 v/v) and then submitted to an anion exchange procedure using an aqueous saturated KPF₆ solution to afford **40**(PF₆)₂ (0.176 g, 40%).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 9.13 (d, $J = 6$ Hz, 4H, Hg), 8.84 (d, $J = 5$ Hz, 4H, Hj), 8.41 (d, $J = 6$ Hz, 4H, Hh), 7.73 (d, $J = 5$ Hz, 4H, Hi), 7.30 (s, 2H, Hb), 7.19 (s, 4H, Hf), 7.15 (s, 4H, He), 5.15 (m, 4H, Hd), 4.57 (m, 4H, Hc), 3.93 (d, $J = 13$ Hz, 4H, Ha), 3.40 (d, $J = 13$ Hz, 4H, Ha), 1.21 (s, 18H, Hk), 1.07 (s, 18H, Hk); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 155.86, 152.18, 150.26, 150.12, 149.53, 146.73, 144.34, 141.89, 133.76, 127.94, 127.36, 127.11, 126.65, 122.76, 75.25, 61.98, 34.96, 34.64, 31.73, 31.70, 31.20; HR-MS (ESI+) calc. for [M-2PF₆]²⁺ $m/z = 507.3012$; found: 507.3012;



Synthesis of 41(OH)₂(PF₆)₄ : To a solution of 1-(2,4-dinitrophenyl)-1'-methyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium hexafluorophosphate^[1] **53**(PF₆)₂ (112.5 mg, 179 μmol) in EtOH/CH₃CN/THF (1:1:1, 15 mL) was added **51** (43.8 mg, 81 μmol). The resulting mixture was allowed to stir at 70 °C for 18h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate (100:15:2.5 to 100:20:5) as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **41**(OH)₂(PF₆)₄ (98 mg, 84%) as a pure yellow product.

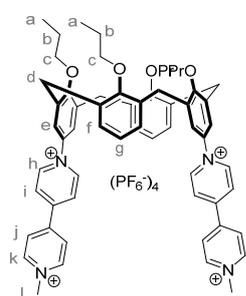
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 9.48 (s, 2H, Hd), 9.08 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, Hi), 8.88 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, Hl), 8.51 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, Hj), 8.44 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, Hk), 7.63 (s, 4H, Hf), 7.22 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, Hg), 6.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, Hh), 4.43 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H, He), 4.42 (s, 6H, Hm), 4.10 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H, Hc), 3.68 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H, He), 2.14 – 2.12 (m, 4H, Hb), 1.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, Ha); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 157.19, 153.03, 150.64, 150.41, 147.49, 146.14, 135.15, 133.75, 130.91, 130.88, 127.84, 126.98, 125.43, 79.91, 49.63, 41.41, 31.50, 24.25, 11.30; HR-MS (ESI+) calc. for [M-2PF₆]²⁺ *m/z* = 569.1792; found *m/z* = 569.1806;



Synthesis of 55(PF₆)₂ : To a solution of **54Cl** ^[2] (668.7 mg, 1.86 mmol) in a 3:1 ethanol / THF mixture (60 mL) was added **52** (193.5 mg, 0.31 mmol). The reaction mixture was allowed to stir at 70 °C for 19 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and re-dissolved in the minimal amount of acetonitrile. A saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution was added affording the precipitation of a yellow product. The precipitate was washed thoroughly with water, dissolved in acetonitrile and evaporated to dryness affording **55**(PF₆)₂ (370.7 mg, 47%) as a pure yellow product.

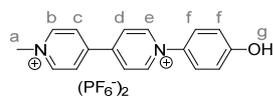
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 8.76 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H, Hk), 8.56 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H, Hh), 8.17 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H, Hi), 7.66 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H, Hj), 7.13 (s, 4H, He), 6.87 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, Hf), 6.72 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, Hg), 4.61 (d, *J* = 13.2 Hz, 4H, Hd), 4.03 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, Hc), 3.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, Hc), 3.40 (d, *J* = 13.2 Hz, 4H, Hd), 2.07 – 1.96 (m, 8H, Hb), 1.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, Ha), 1.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, Ha); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 160.14, 157.36, 154.82, 152.04, 145.02, 141.42, 139.13, 137.34, 135.17,

129.82, 126.64, 124.20, 123.87, 122.62, 78.47, 77.97, 31.55, 24.11, 23.97, 10.60, 10.52; HR-MS (ESI+) calc. for $[M-2PF_6]^{2+}$ $m/z = 451.2386$; found $m/z = 451.2398$;



Synthesis of 41(OPr)₂(PF₆)₄ : To a solution of **55**(PF₆)₂ (53.9 mg, 45 μmol) in acetonitrile (5 mL) was added iodomethane (560 μL, 9 mmol) and the resulting mixture was allowed to stir at 45 °C for 20 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and re-dissolved in the minimal amount of DMF. A saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution was added affording the precipitation of a yellow product. The precipitate was washed thoroughly with water, dissolved in acetonitrile and evaporated to dryness affording **41**(OPr)₂(PF₆)₄ (54.6 mg, 80%) as a pure yellow product.

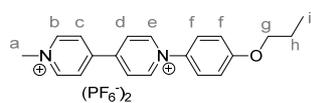
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 9.10 (d, $J = 6.1$ Hz, 4H, Hh), 8.89 (d, $J = 6.1$ Hz, 4H, Hk), 8.52 (d, $J = 6.1$ Hz, 4H, Hi), 8.46(d, $J = 6.1$ Hz, 4H, Hj), 7.53 (s, 4H, He), 6.56 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, Hf), 6.48 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, Hg), 4.62 (d, $J = 13.3$ Hz, 4H, Hd), 4.44 (s, 6H, Hl), 4.21 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, Hc), 3.81 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, Hc), 3.43 (d, $J = 13.3$ Hz, 4H, Hd), 2.09 – 2.03 (m, 4H, Hb), 2.02 – 1.93 (m, 4H, Hb), 1.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, Ha), 1.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, Ha); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 161.31, 156.65, 150.81, 150.22, 147.42, 146.05, 139.98, 137.36, 133.61, 129.18, 127.84, 127.76, 125.06, 123.62, 78.22, 78.13, 49.53, 31.46, 30.81, 24.12, 24.02, 10.93, 10.19; HR-MS (ESI+) calc. for $[M-3PF_6]^{3+}$ $m/z = 359.1627$; found $m/z = 359.1630$;



Synthesis of 58(PF₆)₂ : To a solution of 4-aminophenol **56** (23.9 mg, 0.22 mmol) in a 2:1 mixture of ethanol / acetonitrile (12 mL) was added **53**(PF₆)₂ (125.3 mg, 0.20 mmol) and the solution was allowed to stir at 80 °C for 18 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate (100:15:2.5 to 100:20:5) as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **58**(PF₆)₂ (71.6 mg, 65%) as a pure product.

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 9.08 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, He), 8.87 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, Hb), 8.51 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, Hd), 8.43 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, Hc), 7.86 (s, 1H, Hg), 7.64 – 7.60 (m, 2H, Hf), 7.16 – 7.12 (m, 2H, Hf), 4.41 (s, 3H, Ha); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ

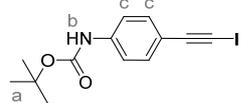
(ppm) : 161.06, 150.69, 150.32, 147.47, 146.22, 135.73, 127.98, 127.79, 126.92, 117.87, 49.58; HR-MS (ESI+) calc. for $[M-PF_6]^+$ $m/z = 409.0904$; found $m/z = 409.0916$;



Synthesis of 59(PF₆)₂ : To a solution of 4-propoxyaniline **57** (40,0 mg, 0.26 mmol) in a 2:1 mixture of ethanol / acetonitrile (15 mL) was added **53**(PF₆)₂ (116.2 mg, 0.26 mmol) and the solution was

allowed to stir at 80 °C for 18 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude solid was washed thoroughly with dichloromethane affording **59**(PF₆)₂ (109.2 mg, 99%) as a pure product.

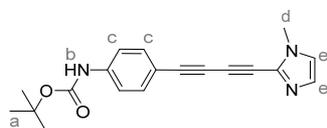
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 9.10 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, He), 8.87 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, Hb), 8.52 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, Hd), 8.44 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, Hc), 7.71 – 7.67 (m, 2H, Hf), 7.26 – 7.22 (m, 2H, Hf), 4.42 (s, 3H, Ha); 4.09 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, Hg), 1.89 – 1.80 (m, 2H, Hh), 1.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, Hi); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 162.90, 150.85, 150.40, 147.52, 146.30, 136.12, 125.05, 127.86, 126.83, 117.04, 71.29, 49.64, 23.11, 10.59; HR-MS (ESI+) calc. for $[M-PF_6]^+$ $m/z = 451.1374$; found $m/z = 451.1390$;



Synthesis of 63 : To a solution of *Tert*-butyl (4-ethynylphenyl)carbamate^[3] **62** (8.0 g, 36.8 mmol) in methanol (25 mL) was added potassium hydroxide (5.17 g, 44.2 mmol) at 0 °C and the

mixture was allowed to stir under inert atmosphere for 15 min. N-iodosuccinimide (9.94 g, 44.2 mmol) was added and the solution was allowed to stir at 0 °C for 1 h, then 1 h at room temperature. An aqueous solution of sodium thiosulfate and diethyl ether were added and the organic layer was washed twice with water and once with brine. The organic layer was dried (Na₂SO₄) and evaporated under reduced pressure to give *tert*-butyl (4-(iodoethynyl)phenyl)carbamate **63** (11.47 g, *ca.* 91 %) that was used in the next step without further purification. For purposes of characterization, **63** was subjected to chromatography column on silica gel using dichloromethane/cyclohexane (3:7) as eluent.

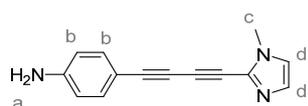
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.27 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Hc), 7.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Hc), 6.45 (s, 1H, Hb), 1.42 (s, 9H, Ha); HR-MS (ESI+) calc. for $[M+Na]^+$ $m/z = 365.9967$; found $m/z = 365.9956$;



Synthesis of 65 : *Tert*-butyl (4-(iodoethynyl)phenyl)carbamate **63** (1.23 g, 3.58 mmol), 2-ethynyl-1-methyl-1*H*-imidazole (950 mg,

8.95 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (44.0 mg, 63 μ mol) and copper(I) iodide (23.9 mg, 125 μ mol) were added in a 500 mL Schlenk tube and three vacuum-argon cycles were performed. Distilled THF (130 mL) and triethylamine (40 mL) were added and the mixture was allowed to stir under inert atmosphere at 45 °C for 30 min. The solution was evaporated under reduced pressure and the crude material was subjected to chromatography column on silica gel using ethyl acetate/petroleum ether (1:1 to 4:1) as eluent to give **65** (460 mg, 40%) as a pure product.

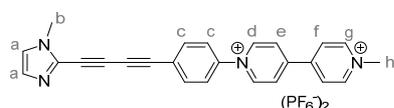
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Hc), 7.41 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Hc), 7.08 (s, 1H, He), 6.97 (s, 1H, He), 6.93 (br s, 1H, Hb), 3.76 (s, 3H, Hd); 1.52 (s, 9H, Ha); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 152.40, 140.03, 133.82, 131.91, 130.37, 122.18, 118.20, 115.08, 83.70, 81.26, 78.12, 72.74, 70.13, 33.82, 28.44; HR-MS (ESI+) calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z = 322.1556; found m/z = 322.1547; IR (ATR) ν (cm^{-1}) : 532, 741, 836, 1152, 1237, 1316, 1525, 1594, 1723, 2212, 2974;



Synthesis of 66 : To a solution of **65** (485 mg, 1.51 mmol) in dichloromethane (30 mL) was added TFA (10 mL) and the mixture was allowed to stir at room temperature for 30 min. After

evaporation a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate was added and the subsequent mixture was extracted three times with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine, dried (Na_2SO_4) and evaporated under reduced pressure to afford **66** (326 mg, *ca.* 98%) that was used in the next step without further purification. For purposes of characterization, **66** was subjected to chromatography column on silica gel using ethyl acetate/cyclohexane (7:3) as eluent.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.34 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Hb), 7.06 (s, 1H, He), 6.91 (s, 1H, He), 6.60 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Hb), 3.93 (br s, 2H, Ha), 3.75 (s, 3H, Hd); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 148.12, 134.45, 132.15, 130.22, 122.02, 114.74, 109.91, 84.72, 78.40, 71.67, 69.67, 33.78; HR-MS (ESI+) calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z = 222.1031; found m/z = 222.1023; Anal. calc. % for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$: C, 76.00; H, 5.01; N, 18.99; found %: C, 76.77; H, 4.91; N, 17.66.

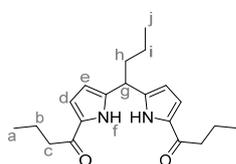


Synthesis of 67(PF₆)₂ : To a solution of 1-(2,4-dinitrophenyl)-1'-methyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium hexafluorophosphate^[1]

53(PF₆)₂ (575.6 mg, 0.92 mmol) in EtOH/ CH_3CN (2:1, 70 mL) was added **66** (202.7 mg, 0.92 mmol). The resulting mixture was allowed to stir at 80 °C for 18 h. After completion of the

reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate 100:15:2.5 as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **67**(PF₆)₂ (353 mg, 58%) as a pure orange product.

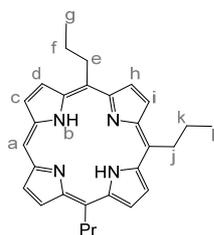
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 9.15 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, Hd), 8.89 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Hg), 8.58 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, He), 8.45 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Hf), 7.98 – 7.94 (m, 2H, Hc), 7.84 – 7.79 (m, 2H, Hc), 7.16 (s, 1H, Ha), 7.03 (s, 1H, Ha), 4.43 (s, 3H, Hh), 3.76 (s, 3H, Hb); HR-MS (ESI+) calc. for [M-PF₆]⁺ *m/z* = 521.1330; found *m/z* = 521.1307; IR (ATR) ν (cm⁻¹) : 556, 821, 1500, 1637, 2335, 2360;



Synthesis of 83 : To a solution of 5-propyldipyrromethane **82** ^[6] (5.17 g, 27.5 mmol) in dry degassed toluene (650 mL) was slowly added ethylmagnesium bromide (2 mol.L⁻¹ solution in THF, 68.6 mL, 137.3 mmol) at 0°C and the solution was allowed to stir under inert atmosphere

for 30 min at room temperature. Butyryl chloride (7.1 mL, 68.6 mmol) was added slowly at 0 °C and the solution was allowed to stir for 30 min at room temperature. The reaction was quenched with a saturated aqueous solution of ammonium chloride (150 mL) and ethyl acetate was added. The organic layer was washed three times with water, then with brine, and dried (Na₂SO₄). The crude product was subjected to column chromatography on silica gel using petroleum ether / ethyl acetate 85:15 as eluent to give **83** (6.37 g, 71%) as a pure product.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 11.03 (s, 2H, Hf), 6.90 - 6.85 (m, 2H, He), 6.13 - 6.09 (m, 2H, Hd), 4.27 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Hg), 2.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, Hc), 2.16 – 2.07 (m, 2H, Hh), 1.74 (sextuplet, *J* = 7.5 Hz, 4H, Hb), 1.38 – 1.31 (m, 2H, Hi), 0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, Ha), 0.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Hj); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 191.10, 140.91, 131.74, 117.56, 108.29, 39.84, 37.95, 35.86, 20.94, 19.13, 14.21, 13.88; HR-MS (ESI+) calc. for [M+H]⁺ *m/z* = 329.2229; found *m/z* = 329.2224; IR (ATR) ν (cm⁻¹) : 788, 1193, 1405, 1483, 1614, 2870, 2930, 2960, 3267;

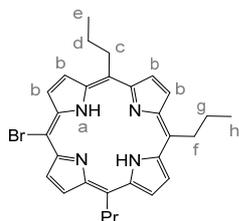


Synthesis of 85 : **85** has been prepared following a published standard procedure^[10] : To a solution of **83** (1.20 mg, 3.65 mmol) in THF/MeOH (3:1, 300 mL) was added NaBH₄ (6.91 g, 182.7 mmol). An evolution of gas

occurred and the mixture was allowed to stir at room temperature for 1 h 30. The reaction mixture was quenched with water and poured in CH₂Cl₂ and the organic phase was washed twice with water, dried (Na₂SO₄) and evaporated to give the corresponding dicarbinol that was used in the cyclisation step without further purification.

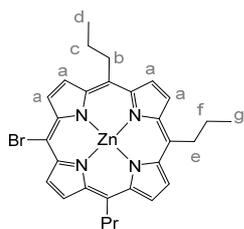
To a solution of the dicarbinol in acetonitrile (1.5 L) was added **84** ^[7](534.1 mg, 3.65 mmol). TFA (3.36 mL, 43.84 mmol) was added and the mixture was allowed to stir at room temperature for 10 min, then DDQ (2.49 g, 10.96 mmol) was added. After stirring for 1 h at room temperature trimethylamine was added and the crude mixture was filtered twice over an alumina pad and eluted with dichloromethane until the solvent was no longer dark. After evaporation under reduced pressure, the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using dichloromethane / cyclohexane (4:6 to 1:1) as eluent to give **85** (379 mg, 24%) as a pure purple product.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9.93 (s, 1H, Ha), 9.58 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 9.52 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 9.51 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, Hd), 9.28 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, Hc), 5.04 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, Hj), 4.95 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H, He), 2.66 – 2.54 (m, 6H, Hf,k), 1.40 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Hl), 1.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, Hg), -2.88 (s, 2H, Hb) ; HR-MS (ESI+) calc. for [M+H]⁺ *m/z* = 437.2705; found *m/z* = 437.2689; UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (ε[L.mol.cm⁻¹]) : 411 (356000), 511 (14000), 544 (4000), 588 (4000), 645 (3000);



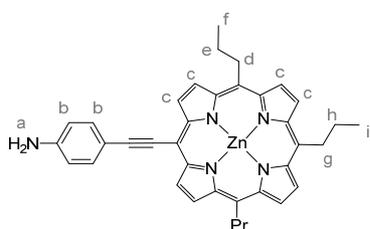
Synthesis of 86 : To a solution of **85** (2.50 g, 5.7 mmol) in chloroform (1.5 L) were added N-bromosuccinimide (1.22 g, 6.9 mmol) and pyridine (2.8 mL, 34.3 mmol). The resulting mixture was allowed to stir for 30 min at room temperature. After evaporation under reduced pressure, the crude product was subjected to a flash column chromatography on silica gel using chloroform as eluent. A subsequent crystallization with dichloromethane / methanol afforded **86** (2.65 g, 90%) as a pure product.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9.63 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, Hb), 9.45 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, Hb), 9.41 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, Hb), 9.40 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, Hb), 4.88 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, Hf), 4.84 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H, Hc), 2.58 – 2.47 (m, 6H, Hd,g), 1.35 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Hh), 1.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, He), -2.77 (s, 2H, Ha) ; HR-MS (ESI+) calc. for [M+H]⁺ *m/z* = 515.1810; found *m/z* = 515.1809;



Synthesis of 87 : To a solution of **86** (2.60 g, 5.0 mmol) in chloroform (500 mL) was added zinc acetate (saturated solution in methanol, in large excess) and the resulting mixture was allowed to stir at room temperature for 30 min. The solution was washed with water three times, then with brine, and dried (Na_2SO_4) to give **87** (2.76 g, 92%) as a pure product.

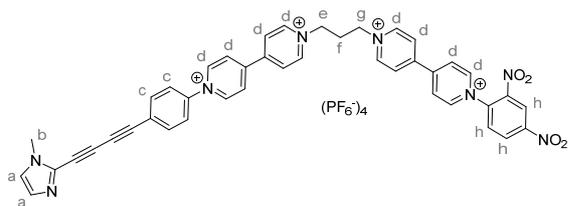
^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) : 9.66 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, Ha), 9.65 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, Ha), 9.64 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, Ha), 9.58 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, Ha), 4.98 – 4.93 (m, 6H, Hb,e), 2.49 – 2.41 (m, 6H, Hc,f), 1.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, Hg), 1.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, Hd) ; HR-MS (ESI+) calc. for $[\text{M}]^{+}$ $m/z = 576.0867$; found $m/z = 576.0851$; Anal. calc. % for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BrN}_4\text{Zn}$: C, 60.17; H, 5.05; N, 9.68; found %: C, 59.95; H, 5.10; N, 9.93; UV/Vis (DMF) λ_{max} [nm] (ϵ [L.mol. cm^{-1}]) : 426 (535000), 567 (14000), 610 (11000);



Synthesis of 88 : **87** (2.20 g, 3.80 mmol), 4-ethynylaniline **61** (667.9 mg, 5.70 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (46.7 mg, 66 μmol) and copper(I) iodide (25.3 mg, 133 μmol) were added in a 500 mL Schlenk tube and three vacuum-argon cycles were performed. Distilled THF (240 mL)

and triethylamine (60 mL) were added and the mixture was allowed to stir under inert atmosphere at 50 $^\circ\text{C}$ for 18 h. The solution was evaporated under reduced pressure and the crude material was subjected to chromatography column on silica gel using dichloromethane/petroleum ether/triethylamine 70:30:0.1 to 100:0:0.1 as eluent to give **88** (1.16 g, 50%) as a pure green product.

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) : 9.63 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, Hc), 9.60 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, Hc), 9.57 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, Hc), 7.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Hb), 6.80 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Hb), 5.70 (br s, 2H, Ha), 4.95 – 4.90 (m, 6H, Hd,g), 2.49 – 2.42 (m, 6H, He,h), 1.34 – 1.29 (m, 9H, Hf,i); HR-MS (ESI+) calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 614.2262$; found $m/z = 614.2229$; UV/Vis (DMF) λ_{max} [nm] (ϵ [L.mol. cm^{-1}]) : 448 (184000), 587 (9000), 643 (36000);

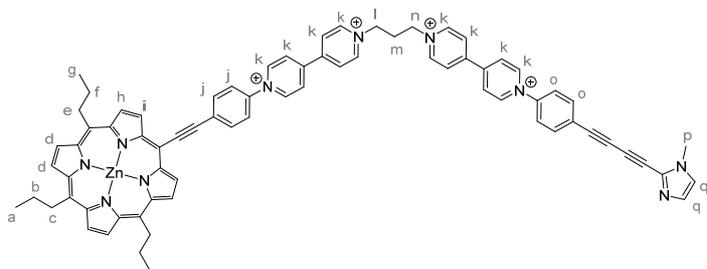


Synthesis of 90(PF₆)₄ : To a solution of **89(PF₆)₄** [11] (152 mg, 0.12 mmol) in EtOH/ CH_3CN (1:1, 15 mL) was added **66** (17.9 mg, 0.08 mmol). The resulting mixture was allowed to stir at 80 $^\circ\text{C}$ for 5 h. After completion of the reaction, the

mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to

column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate (100:15:2.5 to 100:20:5) as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **90**(PF₆)₄ (65 mg, 61%) as a pure orange product.

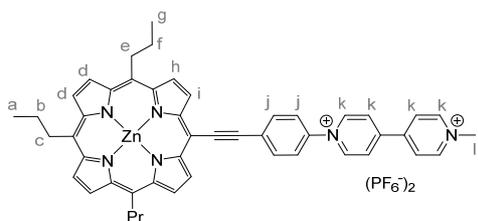
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 9.21 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, Hh), 9.17 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 9.15 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 9.10 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 9.08 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 8.87 (dd, *J* = 8.7 Hz, 2.5 Hz, 1H, Hh), 8.67 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 8.61 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 8.57 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 8.55 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hd), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Hh), 7.97 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Hc), 7.83 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Hc), 7.17 (s, 1H, Ha), 7.05 (s, 1H, Ha), 4.90-4.84 (m, 4H, He,g), 3.77 (s, 3H, Hb), 2.90-2.74 (m, 2H, Hf); HR-MS (ESI+) calc. for [M-2PF₆]²⁺ *m/z* = 508.0993; found *m/z* = 508.1010;



Synthesis of 81(NO₃)₄ : To a solution of the aniline **88** (132.1 mg, 0.21 mmol) in THF (40 mL) was added **90**(Cl)₄ (156 mg, 0.18 mmol) in H₂O/EtOH (1:1, 40 mL). The resulting mixture was allowed to stir

at 70 °C for 6 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product washed with dichloromethane and subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate 100:25:2 as eluent. The purified product was washed with water affording **81**(NO₃)₄ (74.6 mg, 30%) as a pure green product.

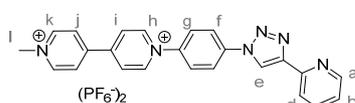
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm)(as its PF₆⁻ salt): 9.87 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, Hk), 9.77 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, Hi), 9.74 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, Hk), 9.69 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, Hh), 9.66 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, Hd), 9.60 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, Hd), 9.47 – 9.42 (m, 4H, Hk), 9.05 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, Hk), 9.00 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, Hk), 8.57 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Hj), 8.25 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Hj), 8.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ho), 8.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ho), 7.41 (s, 1H, Hq), 6.99 (s, 1H, Hq), 5.01 – 4.93 (m, 6H, Hc,e), 4.91 – 4.85 (m, 4H, Hl,n), 3.75 (s, 3H, Hp), 2.88 – 2.78 (m, 2H, Hm), 2.49 – 2.42 (m, 6H, Hb,f), 1.36 – 1.28 (m, 9H, Ha,g); HR-MS (ESI+) calc. for [M-3PF₆]³⁺ *m/z* = 433.8083; found *m/z* = 433.8075;



Synthesis of 91(PF₆)₄ : To a solution of 1-(2,4-dinitrophenyl)-1'-methyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium chloride^[1] **53**(Cl)₂ (240.4 mg, 0.59 mmol) in EtOH/H₂O (2:1, 60 mL) was added **88** (361.4 mg, 0.59 mmol) in THF (30 mL). The resulting mixture was

allowed to stir at 70 °C for 18 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was washed profusely with dichloromethane. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **91**(PF₆)₂ (440 mg, 71%) as a pure green product.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) : 9.83 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Hk), 9.76 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H, Hi), 9.69 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, Hh), 9.66 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, Hd), 9.60 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, Hd), 9.33 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Hk), 9.00 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Hk), 8.90 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Hk), 8.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Hj), 8.23 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Hj), 5.00 – 4.92 (m, 6H, Hc,e), 4.48 (s, 3H, Hl), 2.49 – 2.43 (m, 6H, Hb,f), 1.35 – 1.28 (m, 9H, Ha,g); HR-MS (ESI+) calc. for [M-PF₆]⁺ *m/z* = 913.2561; found *m/z* = 913.2478; calc. for [M-2PF₆]²⁺ *m/z* = 768,2919; found *m/z* = 768,2849; calc. for [M-2PF₆]²⁺ *m/z* = 384,1459; found *m/z* = 384,1451; UV/Vis (DMF) λ_{max} [nm] (ε[L.mol.cm⁻¹]) : 439 (311000), 587 (13000), 641 (37000);

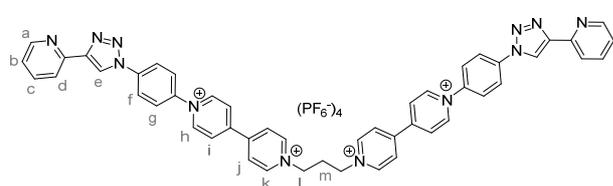


Synthesis of 97(PF₆)₂ : To a solution of 1-(2,4-dinitrophenyl)-1'-methyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium hexafluorophosphate^[1] **53**(PF₆)₂ (200.0 mg, 0.32 mmol) in EtOH/CH₃CN (1:1, 50

mL) was added **96**^[12] (90.6 mg, 0.38 mmol). The resulting mixture was allowed to stir at 80 °C for 6 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate 100:15:2.5 as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution **97**(PF₆)₂ (181.8 mg, 84%) as a pure product.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) : 9.75 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, Hh), 9.60 (s, 1H, He), 9.33 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, Hk), 8.99 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, Hi), 8.89 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, Hj), 8.70 (ddd, *J* = 4.8 Hz, 1.8 Hz, 1 Hz, 1H, Ha), 8.53 – 8.48 (m, 2H, Hf), 8.28 – 8.21 (m, 2H, Hg), 8.17 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H, Hd), 8.00 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 7.7 Hz, 1.8 Hz, 1H, Hc), 7.46 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 4.8 Hz, 1 Hz, 1H, Hb), 4.47 (s, 3H, Hl); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) : 149.79, 149.59, 149.16, 148.68, 147.70, 146.76, 145.99, 141.63, 138.46, 137.53, 126.80,

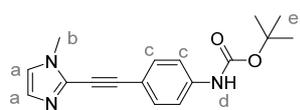
126.38, 126.30, 123.65, 121.73, 121.38, 119.94, 48.10; HR-MS (ESI+) calc. for $[M-PF_6]^+$ $m/z = 537.1391$; found $m/z = 537.1368$;



Synthesis of 98(PF₆)₄ : To a solution of **89**(PF₆)₄^[11] (167.8 mg, 0.13 mmol) in EtOH/CH₃CN (2:1, 36 mL) was added **96**^[12] (78.5 mg, 0.33 mmol). The resulting

mixture was allowed to stir at 80 °C for 16 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate (100:20:5 to 100:30:5) as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **98**(PF₆)₄ (102.2 mg, 56%) as a pure product.

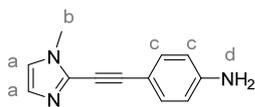
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) : 9.79 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H, Hh), 9.61 (s, 2H, He), 9.43 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H, Hk), 9.06 – 8.97 (m, 8H, Hi,j), 8.70 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, Ha), 8.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Hf), 8.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Hg), 8.18 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Hd), 8.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, Hc), 7.49 – 7.44 (m, 2H, Hb), 4.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H, Hl), 2.81 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, Hm); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) : 149.80, 149.31, 149.14, 148.72, 148.43, 146.28, 146.09, 141.60, 138.52, 137.55, 126.82, 126.76, 126.38, 123.69, 121.74, 121.40, 119.94, 57.79, 31.60; HR-MS (ESI+) calc. for $[M-2PF_6]^{2+}$ $m/z = 543.1391$; found $m/z = 543.1378$;



Synthesis of 101 : Tert-butyl (4-ethynylphenyl)carbamate^[3] **62** (200 mg, 0.92 mmol), 2-iodo-1-methyl-1*H*-imidazole **100** (192 mg, 0.92 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (61 mg, 87 μmol) and copper(I) iodide (9 mg, 47 μmol) were added in a Schlenk tube and three vacuum-argon cycles were performed.

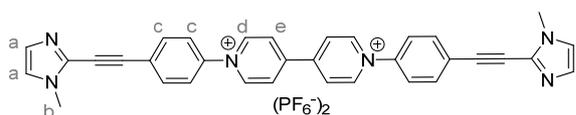
Distilled triethylamine (10 mL) were added and the mixture was allowed to stir under inert atmosphere at 60 °C for 18 h. The solution was evaporated under reduced pressure and the crude material was subjected to chromatography column on silica gel using ethyl acetate/cyclohexane 1:1 as eluent to give **101** (199 mg, 72%) as a pure product.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.48 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Hc), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Hc), 7.08 (s, 1H, Ha), 6.93 (s, 1H, Ha), 6.63 (s, 1H, Hd), 3.78 (s, 3H, Hb), 1.52 (s, 9H, He); HR-MS (ESI+) calc. for $[M+H]^+$ $m/z = 298.1556$; found $m/z = 298.1540$;



Synthesis of 102 : To a solution of **101** (370 mg, 1.7 mmol) in dichloromethane (30 mL) was added TFA (10 mL) and the mixture was allowed to stir at room temperature for 1 hour. After evaporation a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate was added and the subsequent mixture was extracted three times with dichloromethane. The organic layer was washed with brine, dried (Na_2SO_4) and evaporated under reduced pressure to afford 4-((1-methyl-1H-imidazol-2-yl)ethynyl)aniline **102** (212 mg, *ca.* 87%) that was used in the next step without further purification. For purposes of characterization, **102** was subjected to chromatography column on silica gel using dichloromethane/methanol (97:3) as eluent.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.36 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, Hc), 7.06 (s, 1H, Ha), 6.91 (s, 1H, Ha), 6.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, Hc), 3.88 (br s, 2H, Hd), 3.76 (s, 3H, Hb); HR-MS (ESI+) calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 198.1031$; found $m/z = 198.1030$;



Synthesis of 99(PF₆)₂ : To a solution of **103(PF₆)₂** ^[8] (290.0 mg, 0.37 mmol) in EtOH/ CH_3CN (1:1, 30 mL) was added 4-((1-methyl-1H-imidazol-2-yl)ethynyl)aniline **102** (161.0 mg, 0.82 mmol). The resulting mixture

was allowed to stir at 80 °C for 6 h. After completion of the reaction, the mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using acetonitrile/water/saturated aqueous potassium nitrate 100:15:2.5 as eluent. A final counter-ion metathesis using a saturated aqueous potassium hexafluorophosphate solution afforded **99(PF₆)₂** (64 mg, 21%) as a pure orange product.

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) δ (ppm) : 9.21 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, Hd), 8.67 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, He), 7.99 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, Hc), 7.84 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, Hc), 7.18 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H, Ha), 7.06 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H, Ha), 3.84 (s, 6H, Hb); HR-MS (ESI+) calc. for $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ $m/z = 663.1861$; found $m/z = 663.1839$; calc. for $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ $m/z = 259.1109$; found $m/z = 259.1112$; IR (ATR) ν (cm^{-1}) : 554, 821, 1289, 1351, 1408, 1436, 1468, 1523, 1636;

Bibliographie relative au chapitre IV

- [1] V.-A. Constantin, L. Cao, S. Sadaf, L. Walder, *physica status solidi (b)* **2012**, *249*, 2395-2398.
- [2] B. J. Coe, J. L. Harries, M. Helliwell, L. A. Jones, I. Asselberghs, K. Clays, B. S. Brunschwig, J. A. Harris, J. Garín, J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12192-12204.
- [3] C. P. Allen, T. Benkovics, A. K. Turek, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12560-12561.
- [4] A. Satake, O. Shoji, Y. Kobuke, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 635-644.
- [5] Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, Z. S. Yoon, D. Y. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, A. Muranaka, N. Kobayashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4119-4127.
- [6] S. Rucareanu, O. Mongin, A. Schuwey, N. Hoyler, A. Gossauer, W. Amrein, H.-U. Hediger, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4973-4988.
- [7] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
- [8] S. Asaftei, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3480-3488.
- [9] A. Iordache, R. Kanappan, E. Métay, M.-C. Duclos, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, A. Milet, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4383-4389.
- [10] P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323-7344.
- [11] A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648-7653.
- [12] M. Wolff, L. Munoz, A. Francois, C. Carrayon, A. Seridi, N. Saffon, C. Picard, B. Machura, E. Benoist, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7019-7031.

Annexes

Crystallographic data for compound **67Cl₂**

formula	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ Cl ₂ · 2H ₂ O
formula weight	483.38
crystal habit	plate
crystal colour	clear intense bronze
crystal size [mm]	0.4288×0.1609×0.0544
crystal system	triclinic
space group	P-1
a (Å)	6.5319(8)
b (Å)	11.4480(10)
c (Å)	16.5428(13)
α (°)	73.624(7)
β (°)	83.288(9)
γ (°)	87.885(9)
V (Å ³)	1190.0(2)
Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.349
T (K)	100
λ(Kα)	1.54184
μ (mm ⁻¹)	2.696
θ min (°)	3.986
θ max (°)	67.135
limiting indices	-7 ≤ h ≤ 6 -13 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19
F (000)	504
reflns measured	16331
unique reflns.	4205
reflns used $I > 2\sigma(I)$	4205
no. of parameters	316
restraints	1
GOF on F^2	1.046
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0839
wR_2	0.2332
max $\Delta\rho$ [eÅ ⁻³]	1.452
min $\Delta\rho$ [eÅ ⁻³]	-0.932