



HAL
open science

Clips moléculaires à base de tétrathiafulvalène : Synthèse et reconnaissance de molécules neutres électrodéficientes

Yoann Cotelle

► **To cite this version:**

Yoann Cotelle. Clips moléculaires à base de tétrathiafulvalène : Synthèse et reconnaissance de molécules neutres électrodéficientes. Chimie organique. Université d'Angers, 2014. Français. ⟨NNT : 2014ANGE0011⟩. ⟨tel-01760189⟩

HAL Id: tel-01760189

<https://theses.hal.science/tel-01760189v1>

Submitted on 6 Apr 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.



HAL Authorization

Thèse de Doctorat

Yoann COTELLE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Unité de recherche : MOLTECH-Anjou

Soutenue le 09 octobre 2014

Thèse N° : 1427

CLIPS MOLECULAIRES A BASE DE TETRATHIAFULVALENE : Synthèse et reconnaissance de molécules neutres électrodéficientes

JURY

Rapporteurs :

Christophe BUCHER, Directeur de Recherches CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Lyon

Olivier DAUTEL, Chargé de Recherches CNRS, Ecole Nationale Supérieure Chimie Montpellier

Examineurs :

Shi-Xia LIU, Senior Research Asssistant, Université de Berne

Fabrice ODOBEL, Directeur de Recherches CNRS, Université de Nantes

Stéphanie LEGOUPY, Chargé de Recherches CNRS, Université d'Angers

Piétrick HUDHOMME, Professeur, Université d'Angers

Remerciements

Premièrement, je tiens à remercier mon directeur de thèse le professeur Piérick HUDHOMME, ainsi que ma co-directrice le docteur Stéphanie LEGOUPY, de m'avoir accordé le soutien, l'enthousiasme et la bonne humeur nécessaire au bon déroulement de ce travail de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury, notamment les docteurs Christophe BUCHER et Olivier DAUTEL d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens à remercier également le docteur Shi-Xia LIU d'avoir accepté d'être membre de ce jury et plus encore de l'accueil, de l'enthousiasme et de la sympathie dont elle a fait preuve lors de mon passage, très enrichissant, dans le groupe du professeur Silvio DECURTINS à l'université de Berne. Enfin, je remercie le docteur Fabrice ODOBEL pour avoir accepté d'évaluer ce travail et également pour m'avoir fait confiance lors de mon stage de Master 2 à l'université de Nantes en 2011.

Mes remerciements vont ensuite aux membres de l'équipe SOMaF, le professeur Marc SALLE, les docteurs David CANEVET et Sébastien GOEB. Je remercie d'autant plus David CANEVET qui a su se montrer patient et concerné par les nombreux problèmes que j'ai pu rencontrer lors des études de reconnaissance. Je le remercie également car il a redémontré les modèles mathématiques des constantes d'associations, et également des processus d'agrégations.

Je tiens ensuite à remercier les membres du laboratoire qui ont eu une influence sur ce travail de thèse, à savoir les membres de la PIAM, Valérie BONIN, Magali ALLAIN, Cécile MEZIERE.

Je remercie également tous les membres du laboratoire MOLTECH-Anjou où règne une ambiance de travail très agréable.

Je tiens plus particulièrement à remercier les membres « non-permanent » pour la bonne ambiance générale, et surtout Vincent, François, Marie, Pierre-Yves, Victorien, Guillaume, Carmen, Aurel, Djibril, les bleus et tous ceux que j'ai croisé lors de ces trois années de thèse.

Pour terminer, merci à ma famille qui m'a soutenu et supporté durant ces trois années de thèse.

Liste des abréviations

INTRODUCTION	9
ETAT DE L'ART	11
1. Potentiel de réduction des invités électrodéficients.....	14
2. Récepteurs cycliques	15
3. Récepteurs acycliques	20
3.1 Notions de clips et pinces moléculaires.....	20
3.2 Unités de reconnaissance de type aromatiques et polyaromatiques	22
3.2.1 Reconnaissance de molécules planes	22
3.2.2 Reconnaissance de fullerènes C₆₀ et C₇₀	27
3.3 Unités de reconnaissance de type pérylènediimide et naphthalènediimide.....	28
3.3.1 Reconnaissance de molécules planes	29
3.3.2 Reconnaissance de nanotubes de carbone	31
3.4 Unités de reconnaissance de type porphyrines	32
3.4.1 Reconnaissance de molécules planes	32
3.4.2 Reconnaissance de fullerènes C₆₀ et C₇₀	35
3.5 Unité de reconnaissance de type tétrathiafulvalène (TTF).....	36
3.5.1 Reconnaissance de molécules planes	37
3.5.2 Reconnaissance de molécules tridimensionnelles	40
3.6 Unités de reconnaissance de type TTF-étendu (ex-TTF)	42
4. Présentation du projet de recherche.....	44
CHAPITRE 1 :	47
CLIPS MOLECULAIRES COMPOSES DE PAROIS TETRATHIAFULVALENE ET D'UN ESPACEUR DIPHENYLGLYCOLURILE	47
1. Plateforme glycolurile : Etat de l'art	48
2. Stratégie de synthèse	53
3. Synthèse des clips.....	56
4. Caractérisation.....	64

4.1	Diffraction des rayons X	64
4.2	Propriétés optiques	66
4.3	Propriétés électrochimiques.....	66
4.4	Oxydation chimique suivie par spectroscopie UV-Vis-N.I.R.	69
5.	Propriétés de Reconnaissance.....	71
5.1	Cyclobis(paraquat-p-phénylène)	71
5.2	1,3-dinitrobenzène	74
5.3	TCNQ-F ₄	78
6.	Conclusion et perspectives	81
	CHAPITRE 2 :	84
	RECEPTEURS MOLECULAIRES GLYCOLURILE-TTF. INFLUENCE DE L'ESPACEUR SUR LA RECONNAISSANCE D'INVITES	84
1.	Clips moléculaires glycoluriles-espaceurs-tétrathiafulvalènes.....	85
2.	Travaux antérieurs et objectifs	87
3.	Optimisation de la synthèse.....	88
3.1	Synthèse du glycolurildiquinone	88
3.2	Synthèse des bras TTFs.....	89
3.3	Modification des conditions de réaction.....	90
3.4	Modification du diène	93
3.5	Insertion de groupements labiles sur le diénophile	95
4.	Propriétés de reconnaissance.....	96
4.1	Diffraction des rayons X	96
4.2	Modélisation.....	96
4.3	TCNQ-F ₄	97
4.3	C ₆₀	101
5.	Bilan des complexations des chapitres 1 et 2	103
6.	Nouveaux récepteurs moléculaires du type double clip	105
6.1	Utilisation du 4,4'-(dibromophényl)glycolurile	107
6.2	Synthèse du 4,4'-(diiodophényl)glycolurile	110

6.3	Synthèse du double clip.....	111
7.	Propriétés du double clip.....	113
7.1	Voltampérométrie cyclique.....	113
7.2	Reconnaissance.....	114
8.	Conclusion et perspectives.....	118
	CHAPITRE 3 :	119
	CLIPS MOLECULAIRES AUTOUR D'UNE PLATEFORME QUINOXALINE	119
1.	Introduction.....	120
2.	Synthèse des récepteurs moléculaires.....	122
2.1	Bis-TTFquinoxaline.....	122
2.2	Bis-TTF-quinoxalinoTTF.....	123
3.	Caractérisations.....	124
4.	Etat de l'art des phénomènes d'agrégation.....	126
4.1	Modèle d'agrégations en solutions.....	126
4.2	Agrégation de composés aromatiques.....	127
4.3	Agrégation de pérylènediimides.....	128
4.4	Agrégation de TTF.....	131
5.	Etude du phénomène d'agrégation.....	133
5.1	Spectrométrie de masse.....	133
5.2	Variation de la concentration suivie par spectroscopie UV-Visible.....	134
5.3	Variation de la température suivie par spectroscopie UV/Visible.....	136
5.4	Variation de la température suivie par RMN ¹ H.....	138
5.5	Expérience RMN DOSY.....	139
6.	Interprétation des résultats.....	141
7.	Synthèse et caractérisation des composés références.....	143
7.1	Synthèse des composés références.....	143
7.2	Caractérisation des composés 69 et 70.....	144
7.3	Diffraction des rayons X.....	146
7.4	Electrochimie.....	148

8.	Etude des propriétés de reconnaissance	150
8.1	Propriétés de reconnaissance du clip 65	150
8.2	Propriétés de reconnaissance du clip 61	152
9.	Conclusion et perspectives	154
	CONCLUSION	156
	PARTIE EXPERIMENTALE	161
1.	Détermination de la structure des composés synthétisés	162
	• <i>Chromatographie</i>	162
	• <i>Voltampérométrie cyclique</i>	163
	• <i>Spectroscopie UV-Visible</i>	163
2.	Détermination des constantes d'associations	163
2.1	Cas général	163
2.2	Stœchiométrie 1:1	164
2.3	Stœchiométrie 2:1	165
2.4	Modèle isodesmique	166
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202
	ANNEXES CRISTALLOGRAPHIQUES	211

Liste des abréviations :

ADN : Acide désoxyribonucléique

AcOEt : Acétate d'éthyle

ACN : Acétonitrile

AFM : Microscope à force atomique

APTS : Acide para-toluène sulfonique

CBPQT⁴⁺ : Cyclo-bis(paraquat)paraphénylène

CCM : Chromatographie sur couche mince

DCM : Dichlorométhane

DDQ : 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone

DHNA : 1,3-Dihydroxy-2-naphthoate

DMAD : Acétylène dicarboxylate de diméthyle

DMF : N,N'-diméthylformamide

m-DNB : 1,2-Dinitrobenzène

p-DNB : 1,4-Dinitrobenzène

ECS : Electrode au calomel saturé

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

EP : Ether de pétrole

E_{red} : Potentiel de réduction

ITC : Isothermal titration calorimetry (titration calorimétrique isotherme)

MEB : Microscope électronique à balayage

MMFF94 : Merck Molecular Force Field

MPTTF : Monopyrrolo-tétrathiafulvalène

NBS : N-Bromosuccinimide

NDI : 1,4,5,8-Naphtalènediimide

NOSbF₆ : Hexafluoroantimonate de nitrosonium

ODCB : Ortho-dichlorobenzène

PAH : Polyaromatiques hydrocarbonés

PDI : Pérylènediimide

RMN : Résonance magnétique nucléaire

STM : Microscope à effet tunnel

TBAPF₆ : Tétrabutylammonium hexafluorophosphate

TCNB : 1,2,4,5-Tétracyanobenzène

TCNE : Tétracyanoéthylène

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TCNQ-F₄ : Tétrafluoro- tétracyanoquinodiméthane

TEG : Triéthylèneglycolmonométhyléther

TENF : Tétranitrofluorénone

THF : Tétrahydrofurane

TNB : Trinitrobenzène

TNF : Trinitrofluorénone

TNF-CN : 2-(2,4,7-trinitro-9H-fluorén-9-ylidène)malononitrile

TNT : 2,4,6-Trinitrotoluène

TOA : Tétraoctylammonium

TTF : Tétrathiafulvalène

INTRODUCTION

Cette thèse de doctorat a pour but la synthèse, la caractérisation et l'étude d'assemblages supramoléculaires.

La chimie supramoléculaire a été définie par Jean Marie LEHN (prix Nobel de chimie en 1987, conjointement avec Donald J. CRAM et Charles J. PEDERSEN) comme « la chimie des assemblages moléculaires et des liaisons intermoléculaires ».¹ Le développement de la chimie supramoléculaire a ainsi débuté à la fin des années 1960 par l'étude de macrocycles capables de complexer sélectivement certains cations métalliques. Depuis, ce domaine de recherche a considérablement évolué et regroupe désormais plusieurs domaines d'applications.

Les années 80-90 ont alors vu émerger une nouvelle classe de récepteurs moléculaires dénommés clips et pinces moléculaires. Ces composés sont fondés sur l'utilisation de deux unités de reconnaissance identiques reliées par un groupement espaceur. Le premier exemple, décrit par Whitlock en 1978, a par la suite permis le développement par de nombreux groupes de ces architectures pour des applications en tant que sondes et capteurs pour une grande variété de composés (explosifs, molécules d'intérêt thérapeutiques, polluants ...). Plus récemment ces molécules hôtes ont aussi trouvé des applications dans des domaines tels que la catalyse.

Afin de tirer parti de ces architectures fonctionnelles, nous avons souhaité y introduire des unités de reconnaissance tétrathiafulvalènes, électroactives et riches en électrons, pour la reconnaissance sélective d'invités neutres électrodéficients *via* des interactions de type donneur-accepteur. La reconnaissance d'espèces neutres constitue un challenge important car les interactions mises en jeu sont généralement faibles et peu nombreuses. Nous espérons ainsi ouvrir la voie vers de nouveaux composés hautement fonctionnels conçus pour la reconnaissance d'invités neutres, combinant les propriétés intrinsèques de ces deux briques moléculaires (clips et TTF) déjà décrites dans la littérature.

Pour ce faire, nous décrirons dans un premier temps un état de l'art portant sur les différents récepteurs moléculaires connus à ce jour, puis nous étudierons plus particulièrement la synthèse et la caractérisation de quatre nouvelles familles de composés selon un découpage en trois chapitres.

¹ Lehn, J. M. *Pure and Applied Chemistry* **1978**, 50 (9-10), 871.

ETAT DE L'ART

L'un des enjeux de la chimie supramoléculaire est la compréhension des phénomènes biologiques tels que la structure en double brin de l'ADN, le processus de photosynthèse, l'interaction entre les protéines et leurs substrats, etc... Tous ces phénomènes font intervenir des processus de reconnaissance via des interactions faibles. Dans le but de mieux appréhender ces phénomènes, l'obtention de récepteurs synthétiques pouvant reconnaître sélectivement un invité par des interactions faibles est donc un enjeu majeur.

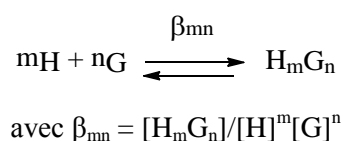
Un récepteur moléculaire est une molécule possédant une cavité ou un site de reconnaissance permettant l'élaboration, à travers des liaisons faibles, d'un complexe hôte-invité. L'invité et le récepteur doivent posséder des caractéristiques (taille, potentiel électrostatique, solubilité,...) compatibles entre-elles.



Schéma 1 : Formation d'un complexe hôte-invité

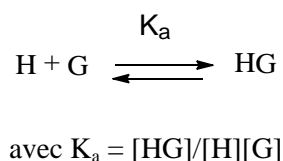
Une fois l'hôte et l'invité mis en présence, les interactions susceptibles d'intervenir sont très diverses et par force décroissante: anions-cations, liaisons de coordination, π -cations, π -anions, liaison hydrogène, interactions π - π , forces de van der Waals, interactions donneurs-accepteurs. La formation du complexe hôte-invité est généralement associée à une modification de ses propriétés physico-chimiques. Il est donc possible, grâce à la chimie supramoléculaire, d'accéder à de nouvelles espèces dotées de propriétés originales. Pour mettre en évidence ces propriétés, plusieurs outils sont disponibles parmi lesquels: la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie de fluorescence, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la titration calorimétrique isotherme (ITC), la diffraction des rayons X, la diffusion de lumière, etc...

Si un paramètre physico-chimique évolue lors de la formation d'une association hôte-invité, il est généralement possible, grâce à l'une des techniques de caractérisation mentionnées ci-dessus, de déterminer la stœchiométrie du complexe et d'évaluer les paramètres thermodynamiques du ou des équilibres associés. La constante d'association β_{mn} d'un complexe entre un nombre m d'hôtes (H) et un nombre n d'invités (G) formant un complexe H_mG_n est définie par :



Équation 1 : Equilibre mis en jeu lors du processus de reconnaissance entre m Hôtes et n Invités

La détermination de cette constante β_{mn} permet d'évaluer l'intensité des interactions mises en jeu lors de la formation du complexe, et donc d'en estimer la stabilité. Ce paramètre est essentiel puisqu'il conditionnera les champs d'applications envisageables pour une association donnée. Par exemple, pour un complexe de stœchiométrie 1:1 (cas le plus souvent rencontré, m et n valent 1) l'écriture de l'équation-bilan et de la constante d'équilibre associée se simplifient ainsi.



Équation 2 : Equilibre et constante d'association lors d'un équilibre de stoechiométrie 1:1

Connaître au préalable l'ordre de grandeur de la constante d'association K_a est important car cela influencera le choix de la technique d'analyse la plus appropriée pour en obtenir une valeur quantitative. Pour des interactions donneurs-accepteurs les valeurs des constantes d'association varient de $K_a \approx 10$ jusqu'à $K_a > 10^6 \text{ M}^{-1}$.

Dans le cadre de ce projet, nous avons décidé de nous concentrer sur l'étude des interactions donneurs-accepteurs. Ces interactions sont observées entre une molécule riche en électrons et une molécule déficiente en électrons. Bien que ces interactions soient faibles, et donc plus difficilement observables, l'obtention d'architectures hôtes-invités basées sur ces interactions est un enjeu majeur de la chimie supramoléculaire afin de rationaliser les paramètres menant à leur formation.

La recherche sur les architectures hôtes-invités a surtout été approfondie en faisant varier la nature de la molécule hôte. De ce fait, les molécules invitées utilisées dans la littérature sont des composés de faible masse molaire et accessibles par un minimum d'étapes de synthèse. Les complexes hôtes-invités basés sur des interactions donneurs-accepteurs sont majoritairement composés d'un hôte donneur et d'un invité électrodéficient. Le caractère accepteur d'un composé pouvant être relié à son premier potentiel de réduction. Les invités accepteurs les plus utilisés dans la littérature seront donc décrits dans ce travail selon leur potentiel de réduction afin de pouvoir comparer et quantifier les complexes hôtes-invités formés utilisant ces composés.

Les études réalisées sur les complexes donneur-accepteur ont principalement mené à l'optimisation de la structure de l'espèce hôte et de nombreux exemples sont décrits dans la littérature. La description de ces molécules hôtes sera basée sur la formation de complexes hôtes-invités dirigée par des interactions donneurs-accepteurs. La description des hôtes peut s'envisager selon diverses stratégies, et nous avons décidé de les diviser en deux grandes catégories (récepteurs cycliques et récepteurs acycliques), puis de les classer selon la nature des unités de reconnaissance.

Ce premier chapitre s'articule donc autour de trois axes :

- Le potentiel de réduction de molécules invitées électrodéficientes
- les hôtes cycliques tels que les cyclophanes, cryptands, cavitands, carcérands.
- les hôtes acycliques (décrits comme clips ou clips moléculaires).

1. Potentiel de réduction des invités électrodéficients

Une liste des invités électrodéficients les plus couramment utilisés est décrite ci-dessous (Figure 1).

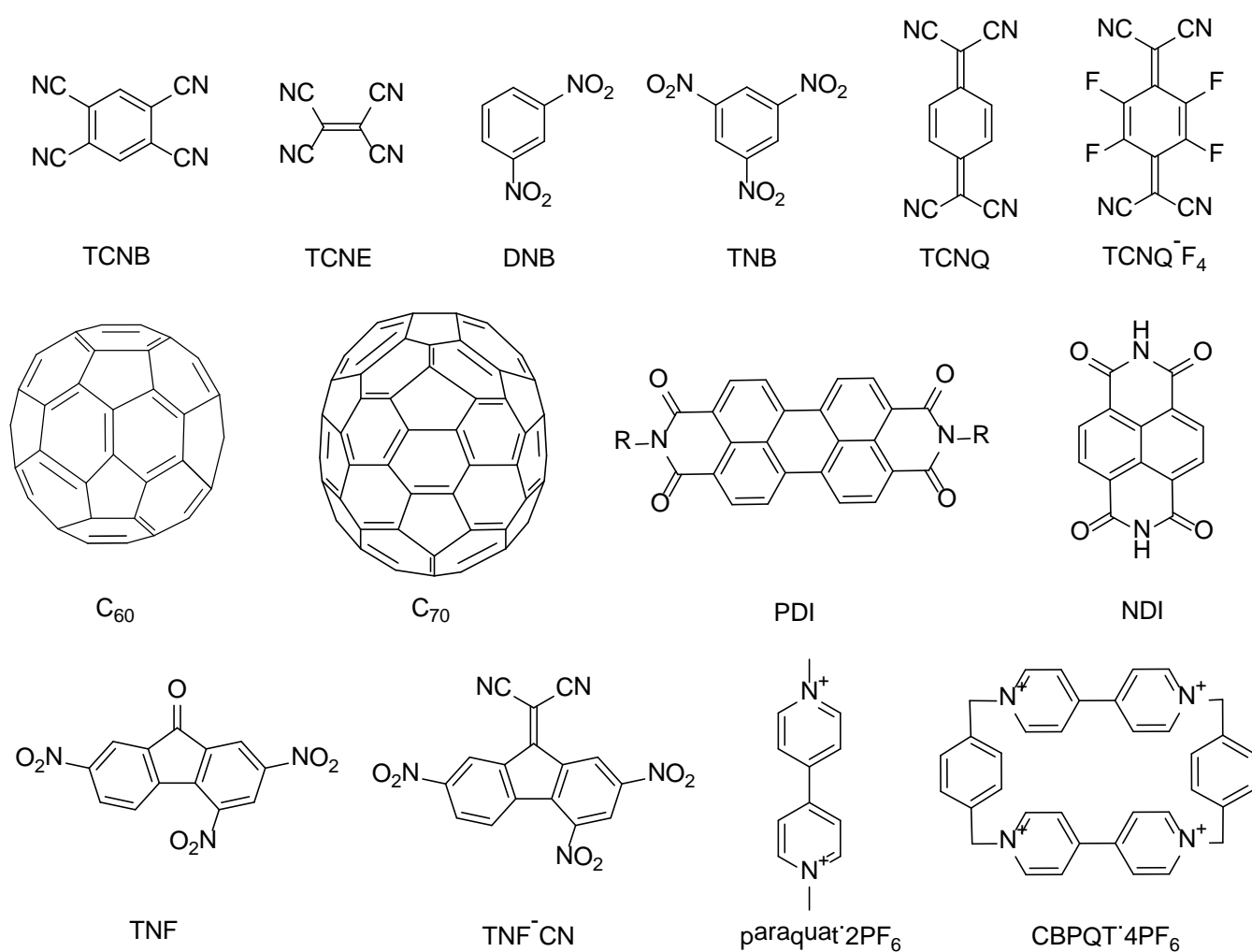


Figure 1 : Invités électrodéficients

Le premier potentiel de réduction des invités électrodéficients est donné ci-dessous par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) dans l'ACN. Ce tableau permet de déterminer le caractère accepteur des différents invités décrits par la suite.

Invité	TCNB ²	TCNE ³	DNB ⁴	TNB ⁵	TCNQ ³	TCNQ-F ₄ ⁶
E _{1/2} (V)	-0,64	0,24	-0,89	-0,65	0,35	0,53
Invité	C ₆₀ ⁷	C ₇₀ ³	PDI ⁸	NDI ⁹	TNF ²	TNF-CN ³
E _{1/2} (V)	-0,58 ^(a)	-0,57 ^(a)	-0,54 ^(b)	-0,54 ^(c)	-0,42	0,35 ^(d)
Invité	Paraquat ¹⁰	CBPQT ^{4+ 11}				
E _{1/2} (V)	-0,35 ^e	-0,31				

^a -10°C CH₃CN/Toluène, ^b film SnO₂, ^c DMF/H₂O, ^d DCM, ^e DMSO

2. Récepteurs cycliques

Les molécules présentées de façon non exhaustive dans ce manuscrit se caractérisent par un squelette organique et par un enchainement continu de liaisons covalentes permettant la formation d'une architecture macrocyclique. Les exemples suivants décrivent des récepteurs cycliques utilisés pour la reconnaissance de fullerènes ou de molécules neutres par des interactions donneurs-accepteurs.

Kawase¹² *et al* ont décrit la synthèse de *para*-phénylacétylène dont la taille et les propriétés peuvent être modulées par l'ajout de motifs naphthalènes ou l'ajout de motifs phénylacétylènes. Grâce à sa géométrie et sa taille adaptée, ce composé a montré une bonne affinité $K_a = 1.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ pour le C₆₀ et $K_a = 1.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ pour le C₇₀ dans le benzène (Figure 2).

² Bagnato, J. D., Shum, W. W., Strohmeier, M., Grant, D. M., Arif, A. M. and Miller, J. S. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45 (32), 5322.

³ Loutfy, R. O., Hsiao, C. K., Ong, B. S. and Keoshkerian, B. *Canadian Journal of Chemistry* **1984**, 62 (10), 1877.

⁴ Macías-Ruvalcaba, N. A. and Evans, D. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, 602 (1), 77.

⁵ Berionni, G., Goncalves, A.-M., Mathieu, C., Devic, T., Etcheberry, A. and Goumont, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13 (7), 2857.

⁶ Baudron, S. A., Mézière, C., Heuzé, K., Fourmigué, M., Batail, P., Molinié, P. and Auban-Senzier, P. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 168 (2), 668.

⁷ Xie, Q., Perez-Cordero, E. and Echegoyen, L. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (10), 3978.

⁸ Gregg, B. A. and Cormier, R. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102 (49), 9952.

⁹ Zhong, C. J., Kwan, W. S. V. and Miller, L. L. *Chemistry of Materials* **1992**, 4 (6), 1423.

¹⁰ Islam, M. M., Okajima, T. and Ohsaka, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (50), 19425.

¹¹ Flood, A. H., Nygaard, S., Laursen, B. W., Jeppesen, J. O. and Stoddart, J. F. *Organic Letters* **2006**, 8 (11), 2205.

¹² Kawase, T., Darabi, H. R. and Oda, M. *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, 35 (22), 2664.

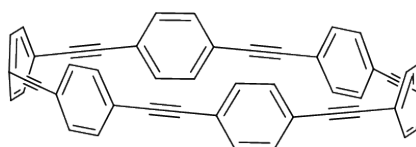


Figure 2 : Structure du [6]-para-phénylacétylène

Une aptitude intéressante de ces macrocycles est la formation d'édifices supramoléculaires pour lesquels deux macrocycles et un fullerène sont empilés de façon concentrique («type oignon») (Figure 3).¹³

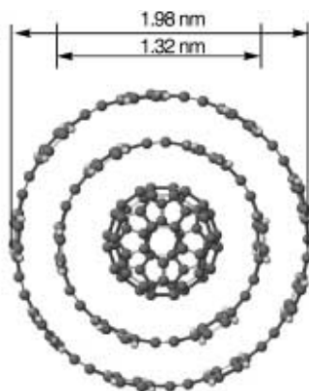


Figure 3 : Architectures supramoléculaire en oignon

Les cyclodextrines sont des récepteurs cycliques composés d'oligomères de D-glucopyranose. Elles ont surtout été utilisées pour solubiliser des cations ou anions organiques dans l'eau grâce à leur caractère hydrophile et au caractère hydrophobe au sein de leur cavité. Wennerström *et coll*¹⁴ ont utilisé la γ -cyclodextrine composée de 8 unités D-glucopyranoses pour former un complexe avec le C_{60} (Figure 4). Ce complexe est obtenu après reflux d'une solution aqueuse de cyclodextrine et de fullerène en suspension. Par excitation laser (7 ns pulse, 355 nm), les auteurs ont pu obtenir un temps de vie de l'état excité triplet du C_{60} de 83 μ s, au sein du complexe formé avec la cyclodextrine dans l'eau. Ce temps de vie important est dû à la présence de la cyclodextrine qui encapsule la molécule de C_{60} et favorise ainsi cet état excité.

¹³ Kawase, T., Tanaka, K., Shiono, N., Seirai, Y. and Oda, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (13), 1722.

¹⁴ Andersson, T., Nilsson, K., Sundahl, M., Westman, G. and Wennerstrom, O. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (8), 604.

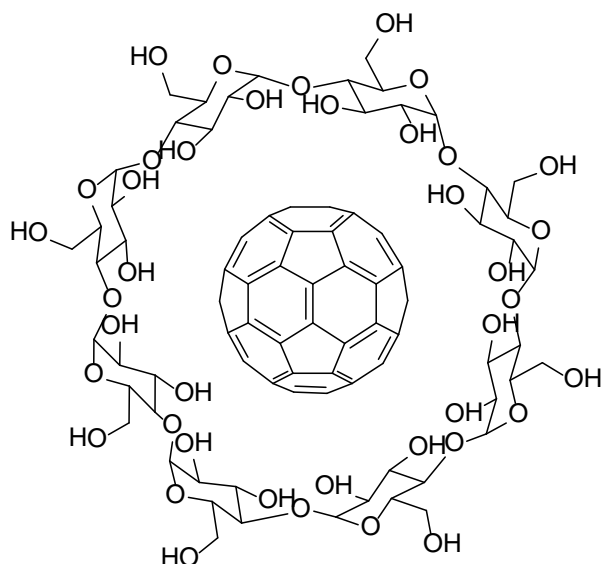


Figure 4 : Complexe $C_{60}@ \gamma$ -cyclodextrine

Des récepteurs cycliques construits à partir de triptycène ont été développés par Chen.¹⁵ Les deux isomères *cis* et *trans* possèdent des propriétés de reconnaissance pour le C_{60} et le C_{70} avec d'importantes constantes d'associations ($K_a = 10^5 M^{-1}$), (Figure 5) déterminées par spectroscopie de fluorescence.

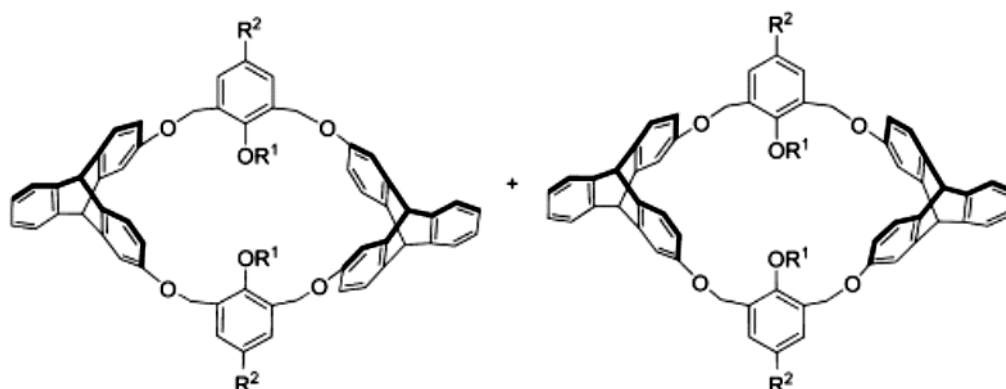


Figure 5 : Macrocycles contenant deux motifs triptycènes

L'équipe de Martín^{16,17} a récemment étudié les propriétés de reconnaissance de macrocycles comprenant deux motifs TTF-étendus (couramment notés ex-TTFs) séparés par un espaceur aromatique *para*-xylène, *mé*ta-xylène ou diméthylnaphtalène d'un côté, et par des chaînes alkyles de l'autre (avec $n = 10, 12$ ou 14) (Figure 6). Ces composés ont montré de bonnes affinités pour le C_{60} et le C_{70} avec des complexes de stœchiométries 1:1. Cependant, il a été observé que seuls les macrocycles qui possèdent les espaceurs aromatiques xylènes et les chaînes alkyles en C_{10} permettent la formation de complexes de stœchiométrie 2:1 avec le C_{70} . Ces stœchiométries peuvent être

¹⁵ Xie, T., Hu, S. Z. and Chen, C. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, 78 (3), 981.

¹⁶ Canevet, D., Gallego, M., Isla, H., de Juan, A., Perez, E. M. and Martín, N. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (9), 3184.

¹⁷ Canevet, D., Pérez, E. M. and Martín, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (40), 9248.

expliquées par la plus faible distance entre les deux unités de reconnaissance ex-TTF qui ne permet pas l'insertion complète de l'invité dans ce récepteur. Le complexe est alors stabilisé par l'addition d'une nouvelle molécule d'hôte. Cet exemple démontre l'importance de la complémentarité géométrique entre l'invité et l'hôte d'un complexe.

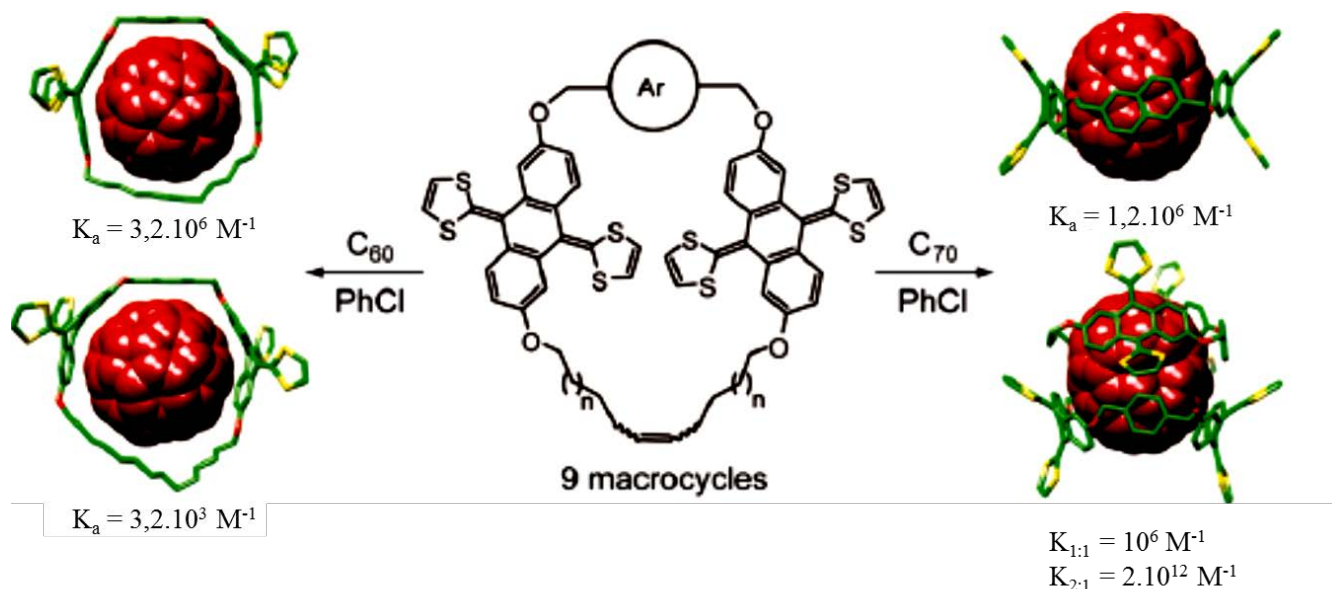


Figure 6 : Reconnaissance de fullerènes par les macrocycles de Martín

Le groupe de Chiu¹⁸ a développé un hémicarcérand à partir de cyclotrivératrylène pouvant encapsuler sélectivement le C₇₀ sous certaines conditions de température (313 K). Le complexe ainsi formé peut ensuite être dissocié permettant ainsi la purification du C₇₀ parmi un mélange contenant divers dérivés de fullerènes (Figure 7).

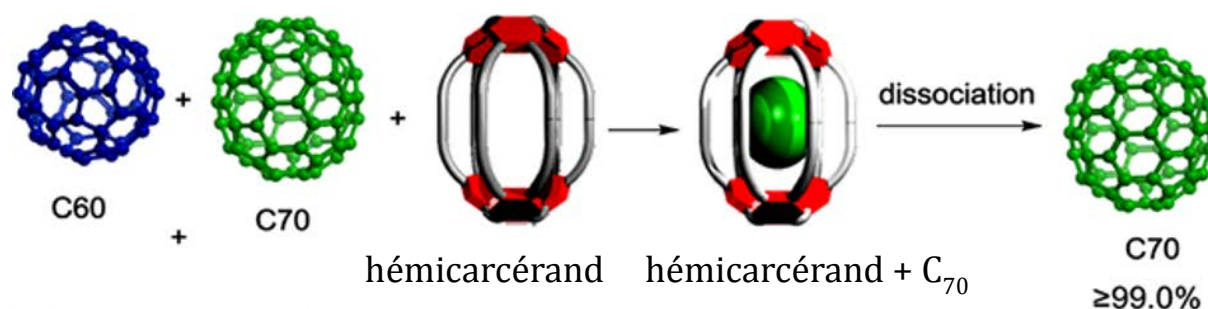


Figure 7 : Carcérand développé par Chiu

Stoddart¹⁹ a récemment démontré qu'un dérivé du paraquat, l'Ex-Box, en tant qu'accepteur d'électron, était capable d'encapsuler différentes molécules polyaromatiques hydrocarbonés (PAH) grâce à des interactions donneurs-accepteurs (Figure 8).

¹⁸ Li, M.-J., Huang, C.-H., Lai, C.-C. and Chiu, S.-H. *Organic Letters* **2012**, *14* (24), 6146.

¹⁹ Barnes, J. C., Juricek, M., Strutt, N. L., Frasconi, M., Sampath, S., Giesener, M. A., McGrier, P. L., Bruns, C. J., Stern, C. L., Sarjeant, A. A. and Stoddart, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (1), 183.

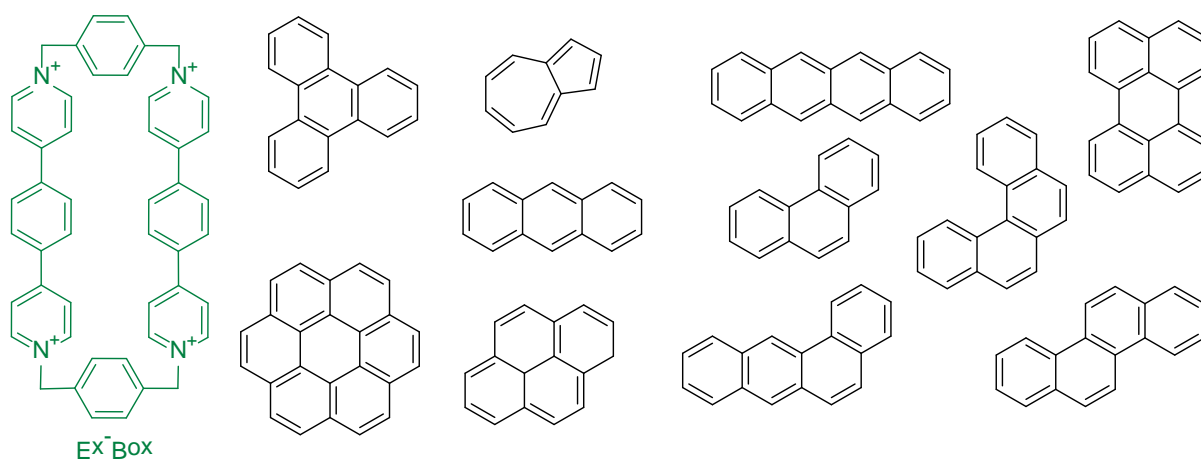


Figure 8 : ExBox et invités donneurs d'électrons

Ce groupe a ensuite conçu l'Ex²Box²⁰ augmentant ainsi la surface aromatique du composé Ex-Box (Figure 9). Des résultats similaires à ceux décrits pour l'Ex-Box ont été obtenus pour la reconnaissance de PAH. De plus, l'affinité de l'Ex²Box pour des molécules électrodéficientes a été étudiée. Ainsi, il a été observé que la plus petite molécule testée (DNT) a une affinité très faible pour ce macrocycle, alors que la constante d'association augmente en fonction de la taille du cœur aromatique. Ces observations démontrent que le transfert de charge n'a pas lieu avec des molécules électrodéficientes, mais que d'autres interactions telles que des forces de Van der Waals ou des interactions ion-dipôle participent à la cohésion de ces complexes.

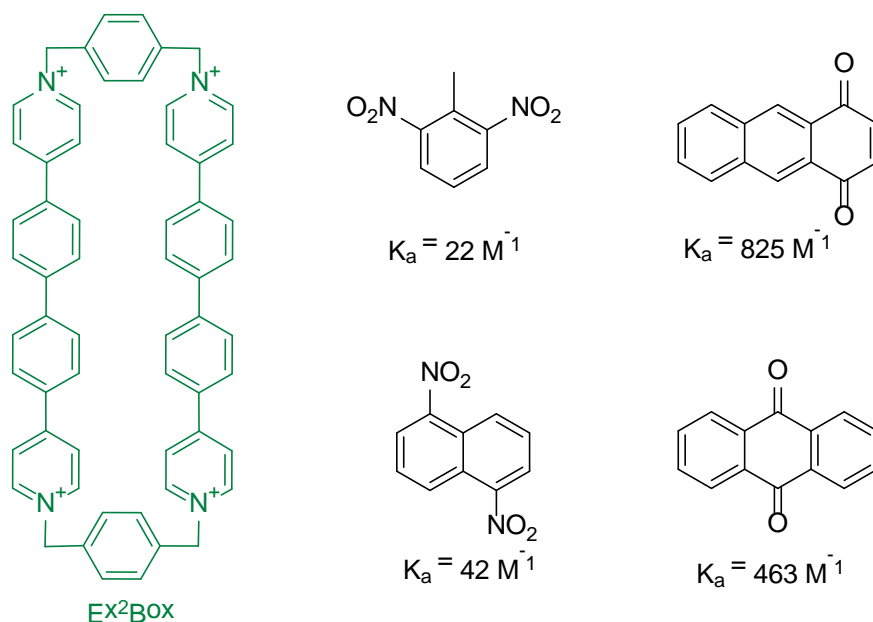


Figure 9 : Ex²Box, invités électrodéficients et constante d'association du complexe formé

²⁰ Juricek, M., Barnes, J. C., Dale, E. J., Liu, W. G., Strutt, N. L., Bruns, C. J., Vermeulen, N. A., Ghooray, K. C., Sarjeant, A. A., Stern, C. L., Botros, Y. Y., Goddard, W. A., 3rd and Stoddart, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (34), 12736.

Les récepteurs cycliques possèdent donc des propriétés de reconnaissances intéressantes. Leur pré-organisation induit généralement la formation de complexe hautement stable, cependant cette rigidité ne permet pas la reconnaissance d'une grande variété d'invités. L'utilisation de récepteurs acycliques permet alors de diminuer la pré-organisation de l'hôte. Le site de reconnaissance est alors plus facilement accessible par la molécule invitée. Une plus grande variété de molécules est alors possiblement reconnaissable.

3. Récepteurs acycliques

3.1 Notions de clips et pinces moléculaires

La synthèse du premier clip moléculaire a été décrite en 1978 par Whitlock (Figure 10). Il est constitué d'un espaceur butadiyne reliant deux motifs caféine. L'affinité de ce clip pour le 1,3-dihydroxy-2-naphthoate (DHNA), molécule aromatique plane, a été démontrée. La constante d'association est obtenue par la détermination de la concentration du clip entre une solution de dichloroéthène et une solution de tampon phosphate pH = 7 contenant différentes concentrations de DHNA, la constante apparente obtenue est $K_{app} = 10^4 M^{-1}$.

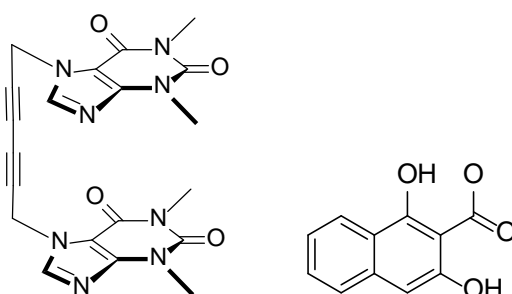


Figure 10 : Clip de Whitlock (gauche) et DHNA (droite)

Whitlock²¹ a établi à partir de ce clip un cahier des charges devant permettre la reconnaissance de molécules aromatiques planes. Ce clip doit ainsi présenter :

- Un espaceur prévenant l'auto-association des bras en solution
- Une distance entre les bras de 7 Å pour la conformation *syn* de la molécule

Depuis 30 ans, un grand nombre de récepteurs acycliques ont été synthétisés et ont permis d'affiner la définition d'un clip ou d'une pince moléculaire. Il est maintenant admis qu'un clip moléculaire est une molécule acyclique composée d'au moins deux unités de reconnaissance identiques et reliées par un espaceur prévenant l'auto-association de ces unités. Un clip doit présenter au minimum une

²¹ Chen, C. W. and Whitlock, H. W. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100 (15), 4921.

conformation *syn* pour laquelle les deux bras forment un site de reconnaissance où vient se loger l'invité.

Suite à ces travaux, de nombreux récepteurs arborant des parois benzéniques ou leurs dérivés ont été décrits.²² Il en découle deux modèles pour la description de l'espaceur :

- Les espaceurs flexibles dans lesquels le processus de reconnaissance induit la conformation *syn* de la molécule (*induced fit-model*), ou dans lequel un stimulus extérieur induit la conformation *syn* (*stimuli-responsive*) (Figure 11) :

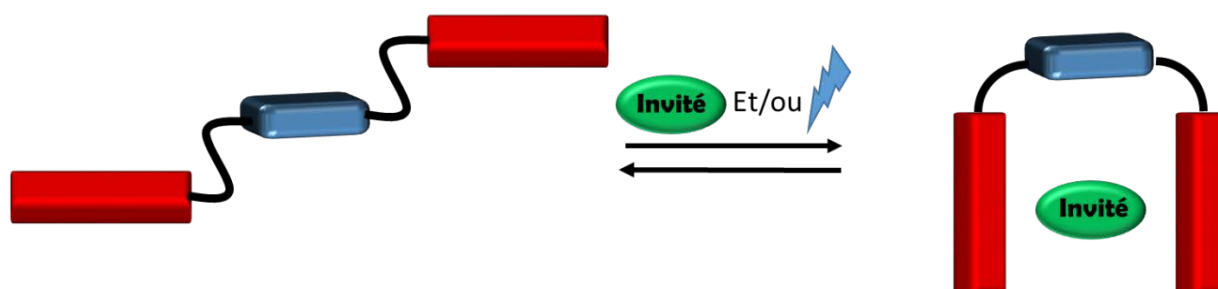


Figure 11 : Principe des plateformes flexibles

- Les espaceurs rigides (*lock and key*) dont la conformation *syn* est assurée par des liaisons covalentes, ce qui conduit à un fort degré de pré-organisation (Figure 12) :

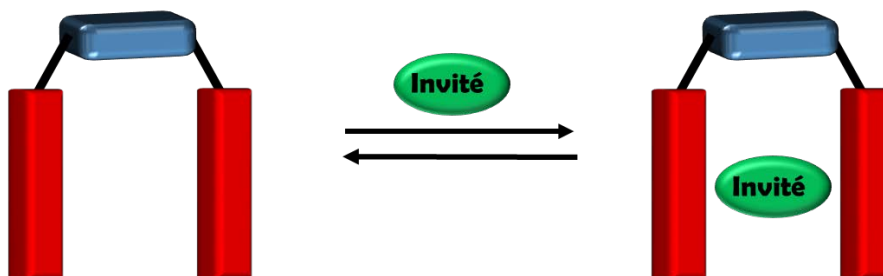


Figure 12 : Principe des plateformes rigides

Cette manière de décrire les récepteurs ne permet pas de mettre en évidence l'interaction entre l'unité de reconnaissance « bras » et l'invité. Nous allons par conséquent décrire l'état de l'art des différents clips et pinces moléculaires de la littérature en tenant compte des unités de reconnaissance présentes sur cette plateforme.

²² (a) Hardouin-Lerouge, M., Hudhomme, P. and Sallé, M. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (1), 30. (b) Leblond, J. and Petitjean, A. *ChemPhysChem* **2011**, 12 (6), 1043.

3.2 Unités de reconnaissance de type aromatiques et polyaromatiques

3.2.1 Reconnaissance de molécules planes

Zimmerman²³ a décrit en 1987 le premier clip moléculaire possédant un espaceur rigide dibenzo[c,h]acridine, fonctionnalisé en positions 2 et 12 permettant ainsi une conformation *syn* aux unités de reconnaissance acridines (Figure 13).

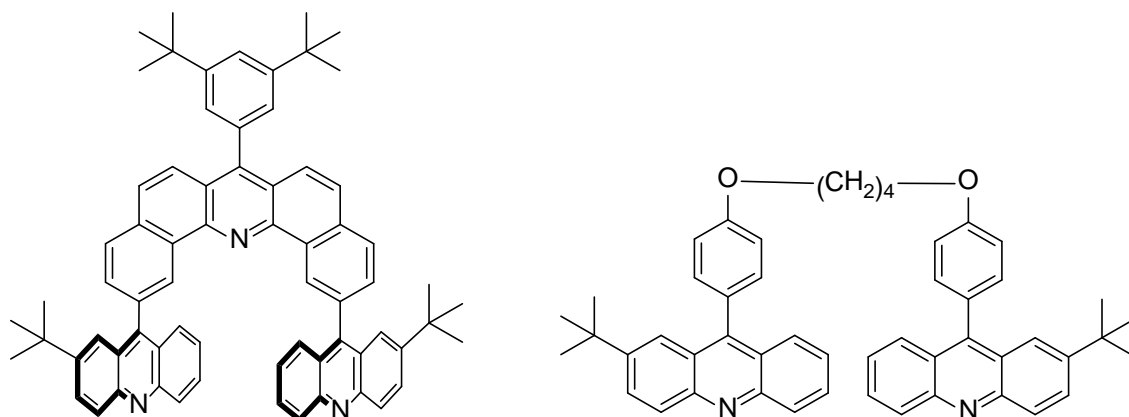


Figure 13 : Clips développés par Zimmerman

L'affinité de ce composé pour le TNF a été déterminée par RMN ¹H, et une constante $K_a = 172 \text{ M}^{-1}$ a été obtenue. La même étude a été réalisée sur la molécule possédant deux unités acridine et un espaceur flexible butyléther. La constante estimée est inférieure à 5 M^{-1} , et démontre l'utilité d'un espaceur rigide pour la construction de clips moléculaires.

Une étude similaire, menée par ce groupe,²⁴ a permis d'évaluer l'affinité de clips moléculaires, possédant un degré de rigidification différent, vis-à-vis du TENF par RMN ¹H. Ainsi la structure qui possède la meilleure constante d'association ($K_a = 3700 \text{ M}^{-1}$) est la molécule la plus rigide, pour laquelle les cycles carbonés 2 et 3 sont présents. Le cycle 2, puis les cycles 2 et 3 ont été successivement retirés et une diminution de la constante d'association (respectivement $K_a = 700 \text{ M}^{-1}$ et 170 M^{-1}) est observée (Figure 14). Ce résultat confirme la nécessité d'avoir une structure rigide et pré-organisée afin d'augmenter la force des interactions.

²³ Zimmerman, S. C. and VanZyl, C. M. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (25), 7894.

²⁴ Zimmerman, S. C., Mrksich, M. and Baloga, M. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (22), 8528.

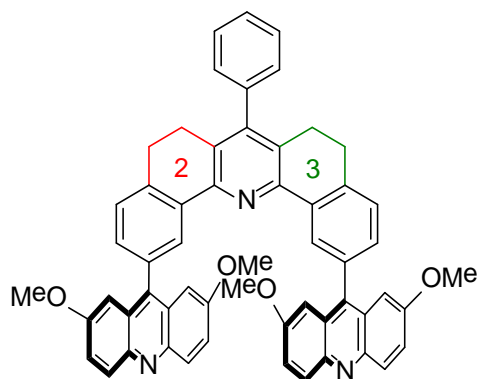


Figure 14 : Modifications de l'espaceur dibenzoacridine

Enfin une dernière étude a permis de démontrer l'importance de la nature des bras pour la reconnaissance du TENF (Figure 15). Le remplacement des unités acridines par des groupements anthracènes a permis de multiplier la constante d'association par un facteur 20.

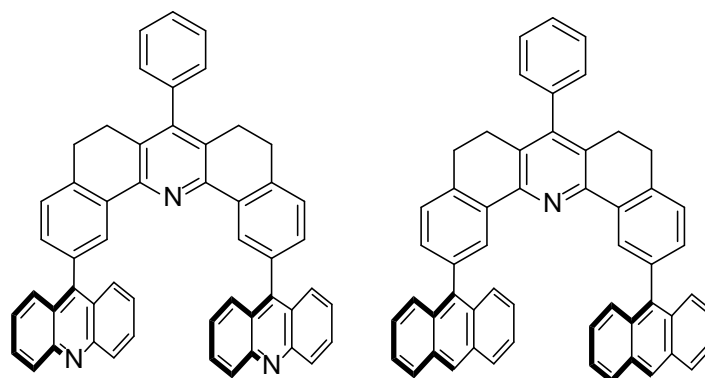


Figure 15 : Clips avec des bras acridine (droite) et anthracène (gauche)

Ces observations ont également été corrélées par Lehn *et coll.*,²⁵ à partir d'une plateforme pyridine-pyrimidine-pyridine sur laquelle est greffée, soit le motif anthracène (molécule **A**), soit le motif acridine (molécule **B**) (Figure 16). D'après les études menées par spectroscopie RMN ¹H, le composé **A** présente une meilleure affinité que le composé **B** pour le TCNQ (**A**: $K_a = 6200 \text{ M}^{-1}$, **B**: $K_a = 100 \text{ M}^{-1}$) et le TNF (**A**: $K_a = 2500 \text{ M}^{-1}$, **B**: $K_a = 50 \text{ M}^{-1}$).

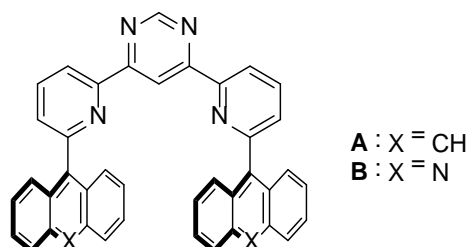


Figure 16 : Clips étudiés par Lehn basés sur une plateforme 2,4-bipyridinepyrimidine

²⁵ Petitjean, A., Khoury, R. G., Kyritsakas, N. and Lehn, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (21), 6637.

Ces composés permettent également le relargage de l'invité par addition de cuivre (I) faisant ainsi passer la molécule d'une conformation U à une conformation en W (Figure 17). En effet, le spectre RMN ^1H montre un déblindage des protons de l'invité, consécutivement au relargage de l'invité en solution suite à l'ajout de cations métalliques.

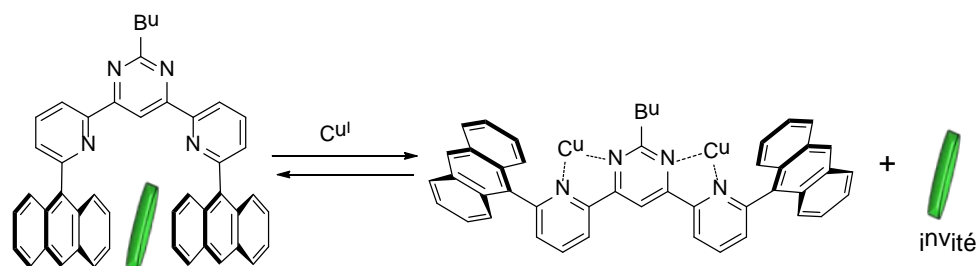


Figure 17 : Relargage de l'invité par complexation du cuivre

Le groupement central pyrimidine a ensuite été remplacé par un motif pyridine. La reconnaissance n'est alors possible qu'après complexation du zinc par le motif *tert*-pyridine amenant à une conformation en U (Figure 18). La reconnaissance du TCNQ ($K_a = 85 \text{ M}^{-1}$) et du TNF ($K_a = 130 \text{ M}^{-1}$) a été mise en évidence par titration suivie par spectroscopie UV-Visible.

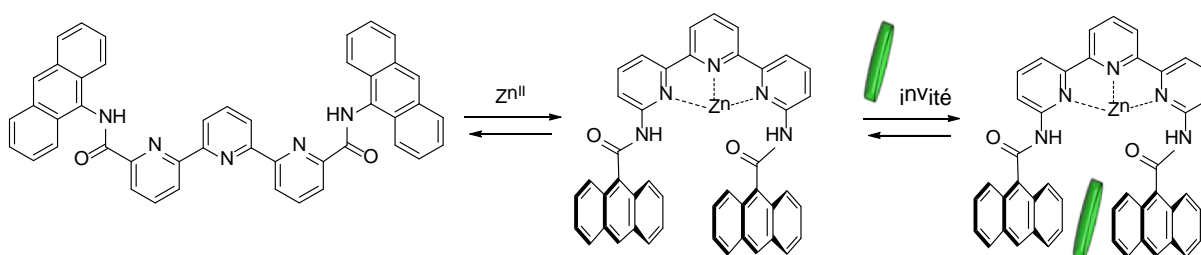


Figure 18 : Complexation assistée par l'ajout de zinc

Très récemment Tsuchido *et coll.*²⁶ ont décrit des clips basées sur un espaceur diarylpyrimidine fonctionnalisé par deux bras anthracène. La conformation en U est assurée par les liaisons hydrogène entre les atomes d'azote du motif pyrimidine et les atomes d'hydrogène des fonctions phénols (Figure 19). Ces composés présentent une bonne affinité pour le TNF ($K_a = 2100 \text{ M}^{-1}$ pour **C** et $K_a = 300 \text{ M}^{-1}$ pour **D**). Ces différences d'interactions s'expliquent par la taille de la cavité plus importante pour **C** due à la présence des triples liaisons. Le composé **C** complexe aussi le TCNB et le TCNQ avec des constantes plus faibles (respectivement $K_a = 550 \text{ M}^{-1}$ et $K_a = 93 \text{ M}^{-1}$) alors que le composé **D** ne montre aucune affinité pour ces composés. De plus, l'addition d'ions fluorures permet de passer d'une conformation en U à une conformation en W conduisant à la dissociation du complexe formé (Figure 20).

²⁶ (a) Tsuchido, Y., Suzaki, Y., Ide, T. and Osakada, K. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20 (16), 4762. (b) Suzaki, Y., Tsuchido, Y. and Osakada, K. *Tetrahedron Letters* **2011**, 52 (30), 3883.

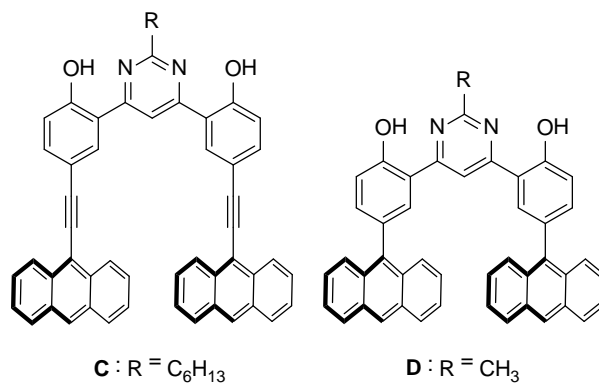


Figure 19 : Clips décrits par Tushido

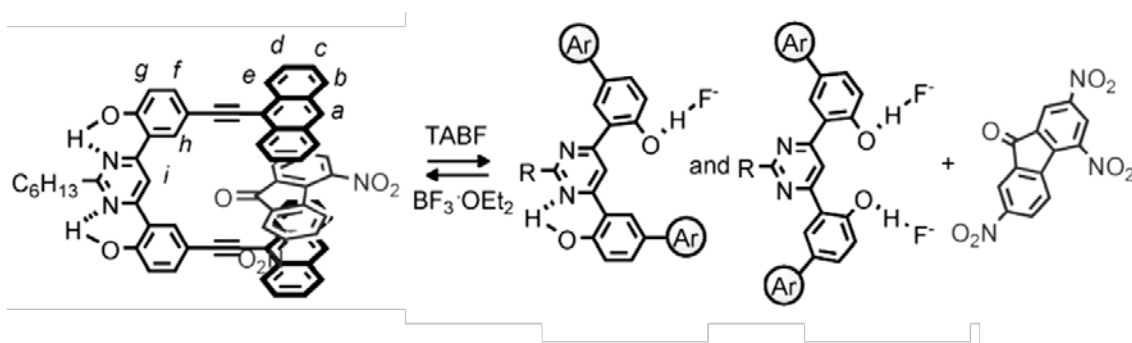


Figure 20 : Dissociation du complexe par addition d'ions fluorures

Le groupe de Klärner a développé une stratégie visant à diminuer la liberté conformationnelle des bras en utilisant une synthèse basée sur l'utilisation de la réaction de Diels-Alder (Figure 21). A partir de dérivés du norbornane, ils ont construit de nouveaux récepteurs moléculaires dont le nombre de ponts méthylènes varie de 2 à 4. Ainsi le composé avec deux ponts est décrit comme un clip, tandis que le composé avec quatre ponts est décrit comme une pince. L'analyse de cet exemple démontre que la frontière entre clips et pinces est étroite, notamment pour la description du composé avec 3 ponts méthylènes **F**.

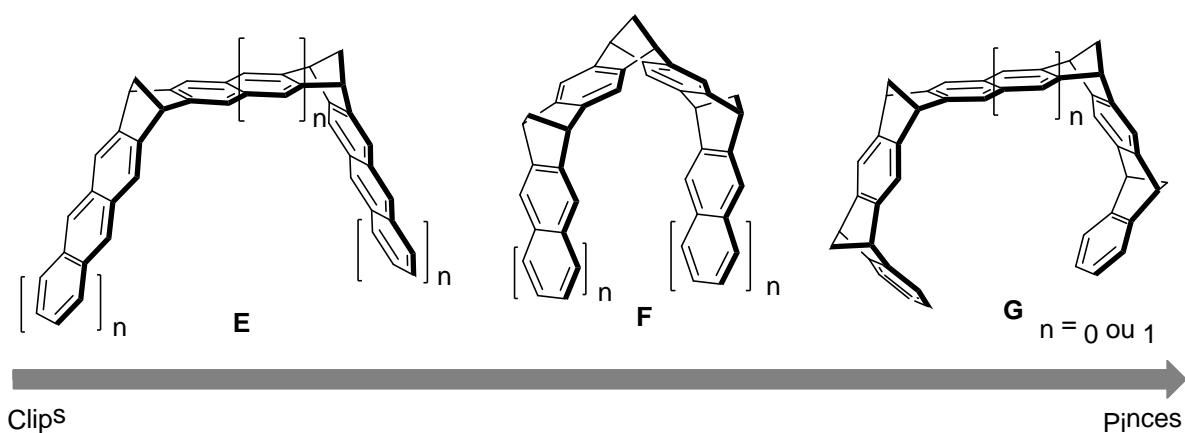


Figure 21 : Clips et pinces développés par Klärner

Ces récepteurs ont montré une bonne sélectivité pour des molécules électrodéficientes, grâce au fort potentiel électrostatique négatif présent à l'intérieur de la cavité formée par les parois aromatiques.²⁷ La modulation du nombre de ponts ou de motifs arènes entraîne une modification des propriétés de reconnaissance de ces récepteurs, notamment dans le cas d'invités présentant un encombrement stérique important. En effet, la reconnaissance du TNF est seulement possible pour les dérivés **E** et **F** grâce à une structure plus ouverte que celles des composés de type **G**.²⁸ D'autre part, les composés **G** forment des complexes plus stables que les architectures ouvertes avec des invités électrodéficients moins encombrants tels que le TCNB ou le TCNQ ($K_a > 10^5 \text{ M}^{-1}$). Ces observations montrent qu'un compromis entre la stabilité du complexe formé et la nature de l'invité est nécessaire. De plus les structures des monocristaux des complexes hôtes invités entre les récepteurs **E** et **G** et le TCNB ont été résolues par diffraction des rayons X (Figure 22). On observe que l'invité se place parallèlement aux deux bras dans le cas du clip, tandis qu'il se place de manière perpendiculaire aux bras dans le cas des pinces.

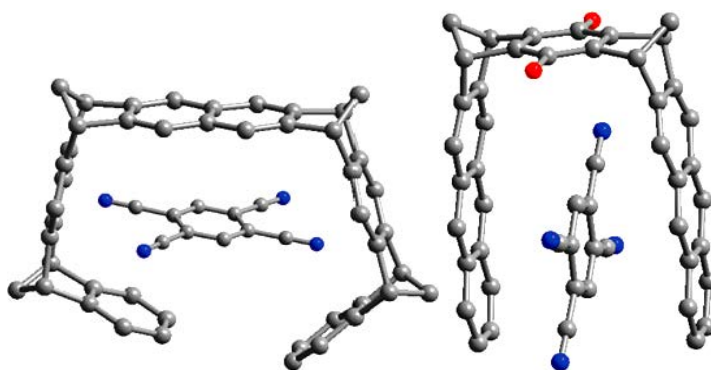


Figure 22 : Complexes TCNB@clip **E** et TCNB@pince **G** obtenus par diffraction des rayons X

D'autres clips possédant des parois aryles, ont été décrits par Dolenský (Figure 23).²⁹ Ces parois sont reliées par une base de Tröger, qui possède la caractéristique d'avoir une chiralité planaire. La distance entre les deux parois aromatiques est de 6,8 Å pour le composé **H** et la reconnaissance du TCNE a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Le composé **I** présente une affinité pour le nitrobenzène, et une constante d'association $K_a = 1200 \text{ M}^{-1}$ a été déterminée par spectroscopie de fluorescence.³⁰ Il a également été démontré une bonne affinité du composé **I** pour le TCNB, avec une constante d'association $K_a = 5640 \text{ M}^{-1}$ déterminée par RMN ^1H dans le CDCl_3 .³¹

²⁷ (a) Klärner, F.-G., Panitzky, J., Preda, D. and Scott, L. T. *Molecular modeling annual* **2000**, 6 (2), 318. (b) Kamieth, M., Klärner, F.-G. and Diederich, F. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37 (23), 3303.

²⁸ Klärner, F.-G., Lobert, M., Naatz, U., Bandmann, H. and Boese, R. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9 (20), 5036.

²⁹ Havlík, M., Král, V., Kaplánek, R. and Dolenský, B. *Organic Letters* **2008**, 10 (21), 4767.

³⁰ Parchaňský, V., Matějka, P., Dolenský, B., Havlík, M. and Bouř, P. *Journal of Molecular Structure* **2009**, 934 (1–3), 117.

³¹ Dolenský, B., Havlík, M. and Kral, V. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (10), 3839.

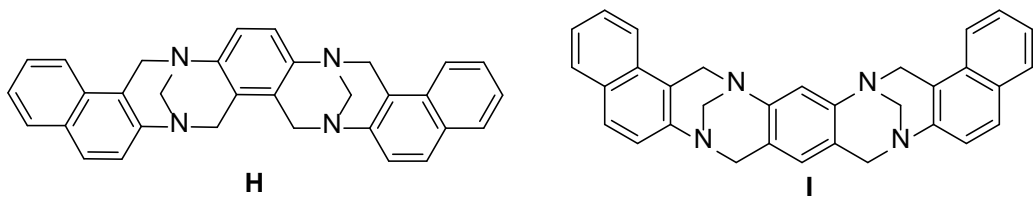


Figure 23 : Clips synthétisés par Dolensky

3.2.2 Reconnaissance de fullerènes C₆₀ et C₇₀

Dans le cas de la reconnaissance du fullerène, des parois de type corannulène³² ont été introduites afin de maximiser les interactions π - π , via la complémentarité concave-convexe de ces motifs (Figure 24). La titration du récepteur par le C₆₀ dans le toluène-d₈ par RMN ¹H a ainsi permis d'accéder à une bonne constante d'association $K_a = 8600 \text{ M}^{-1}$.

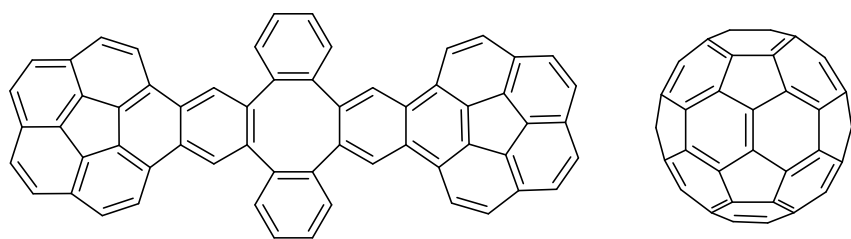


Figure 24 : Structures des Buckycatcher et C₆₀

Sygula *et coll.*³³ ont ensuite ajouté une nouvelle unité corannulène afin d'augmenter le nombre d'interactions avec le C₆₀. Par fonctionnalisation d'un espaceur cyclotrivratriylène avec trois unités corannulènes, le tripodant synthétisé est ensuite titré par le C₆₀ et le C₇₀ et des constantes $K_a = 1500 \text{ M}^{-1}$ et 1180 M^{-1} ont été déterminées (Figure 25). Ces constantes sont inférieures à celles obtenues pour le composé arborant uniquement deux bras corannulènes. Ceci s'explique notamment par une pré-organisation plus faible que pour le composé précédent.

³² Sygula, A., Fronczek, F. R., Sygula, R., Rabideau, P. W. and Olmstead, M. M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (13), 3842.

³³ Yanney, M. and Sygula, A. *Tetrahedron Letters* **2013**, 54 (21), 2604.

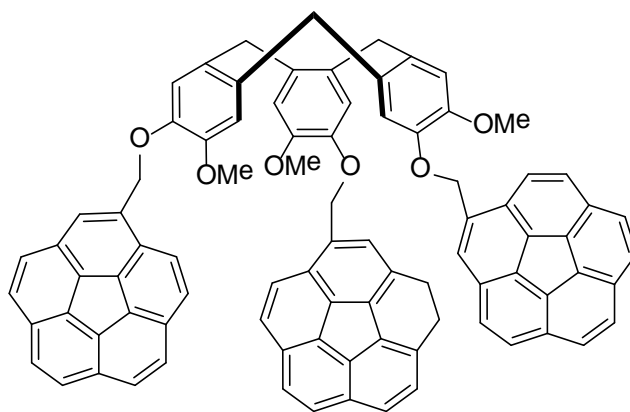


Figure 25 : Tripodant développé par Sygula

Zhao *et coll*³⁴ ont récemment décrit la synthèse de clips moléculaires à partir de TTF vinylogues substitués par deux groupements aromatiques anthracène ou pyrène (Figure 26). Ces deux structures ont montré de bonnes propriétés de reconnaissance pour les fullerènes. Ainsi le composé possédant deux bras anthracène montre une spécificité pour le C₇₀, alors que le clip avec deux bras pyrènes possède des propriétés de reconnaissance pour le C₆₀ et le C₇₀. La constante d'association ($\log \beta_{11} = 4,8$) a été déterminée par titration suivie par spectroscopie de fluorescence. Cette détermination a notamment été facilitée par l'augmentation de la fluorescence du complexe formé par rapport aux précurseurs en solution.

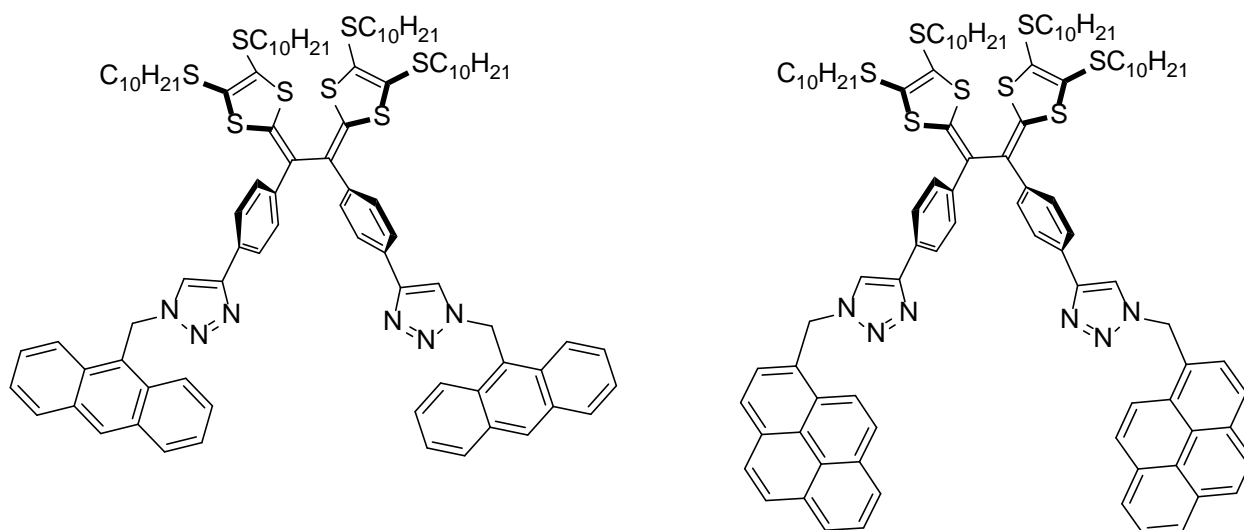


Figure 26 : Clips décrits par Zhao

3.3 Unités de reconnaissance de type pérylènediimide et naphthalènediimide

La majorité des complexes donneurs-accepteurs décrits dans la littérature reposent sur la reconnaissance de molécules électrodéficientes par des hôtes riches en électrons. Cependant certains

³⁴ Mulla, K., Shaik, H., Thompson, D. W. and Zhao, Y. *Organic Letters* **2013**, 15 (17), 4532.

exemples décrivent la reconnaissance de molécules enrichies en électrons par des hôtes électrodéficients.

3.3.1 Reconnaissance de molécules planes

Fukazawa *et coll*³⁵ ont décrit un récepteur **J** composé de deux bras NDI reliés par un espaceur 1,2-diéthoxyéthane (Schéma 2). L'addition d'un dérivé du pyrène sur ce clip conduit à l'apparition d'une bande de transfert de charge centrée à 530 nm et la constante d'association ($K_a = 130 \text{ M}^{-1}$) de ce complexe a été déterminée par spectroscopie UV-Visible.

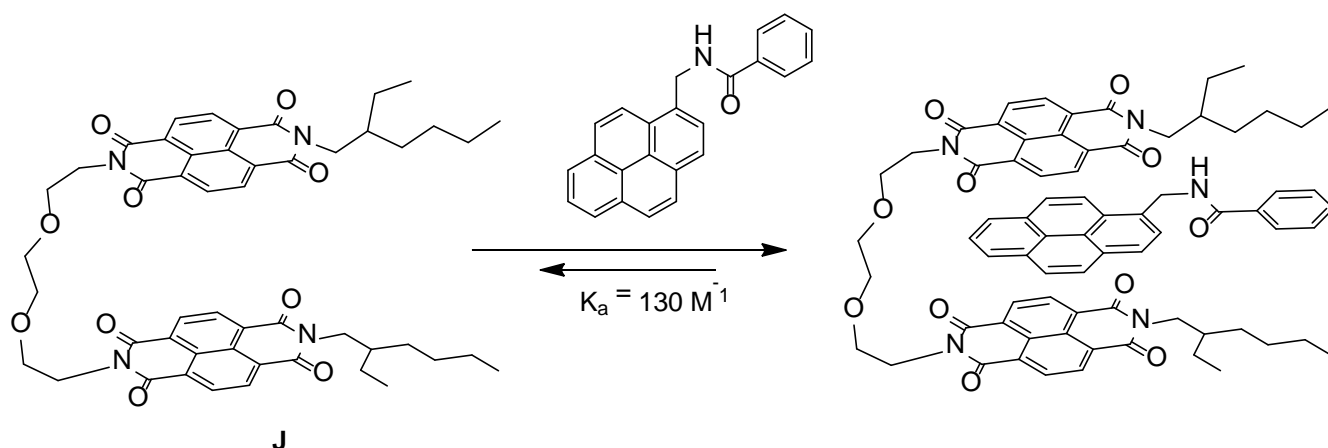


Schéma 2 : Formation du complexe entre **J** et un dérivé du pyrène

Ces résultats préliminaires ont été suivis par l'étude de l'association entre le clip *bis*-NDI **J** et le clip *bis*-pyrène **K** (Figure 27). L'association de ces deux clips entraîne une augmentation supérieure à un ordre de grandeur de la constante d'association $K_a = 3500 \text{ M}^{-1}$ par rapport au dérivé monopyrénique ce qui démontre l'importance d'une pré-organisation pour la formation de complexes donneurs-accepteurs.

Le composé **K** est aussi capable de former des complexes avec des dérivés mono-NDI avec une très bonne stabilité puisque la constante d'association est $K_a = 2,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (Figure 27).³⁶

³⁵ Iwamoto, H., Hidaka, Y. and Fukazawa, Y. *Tetrahedron Letters* **2008**, 49 (2), 277.

³⁶ Colquhoun, H. M., Zhu, Z. and Williams, D. J. *Organic Letters* **2003**, 5 (23), 4353.

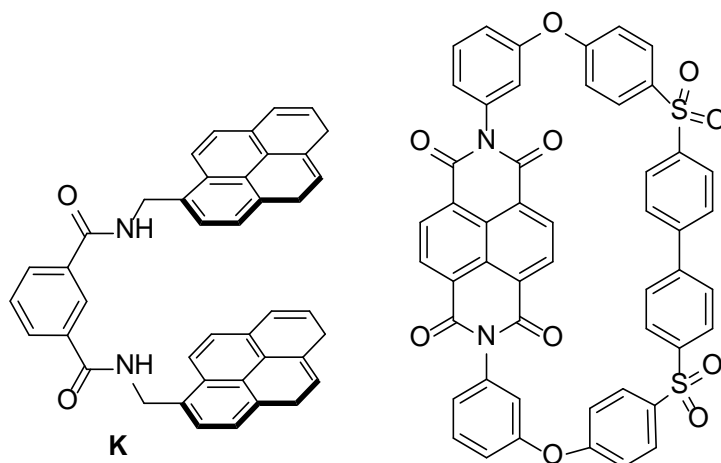


Figure 27 : Clips **K** et l'invité NDI

Würthner *et coll.* ont également décrit un clip basé sur un espaceur diaryléthyne reliant deux motifs PDI (Figure 28).³⁷ Ce composé montre une forte capacité d'auto-association en solution qui a pu être observée par spectroscopie UV-Visible. Cependant, en raison de la présence d'interactions très fortes entre deux clips en solution, l'insertion d'un invité électrodonneur semble difficile au sein de cette architecture.

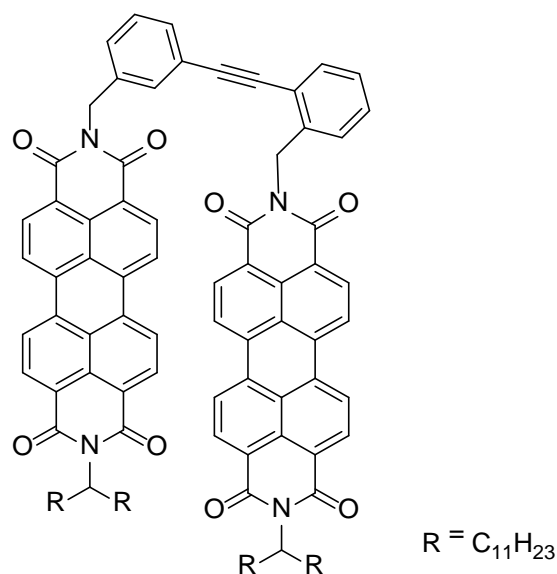


Figure 28 : Clip diaryléthyne-bis-PDI conçu par Würthner

Lehn *et coll.*³⁸ ont également décrit une molécule contenant deux motifs NDI dont la conformation peut être contrôlée par l'addition d'un cation métallique (Figure 29). Ainsi l'ajout d'un métal **M** va induire une conformation *cis* des deux bras pour reconnaître ainsi des invités enrichis en électrons. Par exemple, la formation d'un complexe entre le clip et le cation Pb^{2+} permet la reconnaissance du pyrène avec une constante d'association $K_a = 320 \text{ M}^{-1}$.

³⁷ Shao, C., Stolte, M. and Würthner, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (29), 7482.

³⁸ (a) Ulrich, S. and Lehn, J.-M. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15 (23), 5640. (b) Ulrich, S., Petitjean, A. and Lehn, J.-M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, (13), 1913.

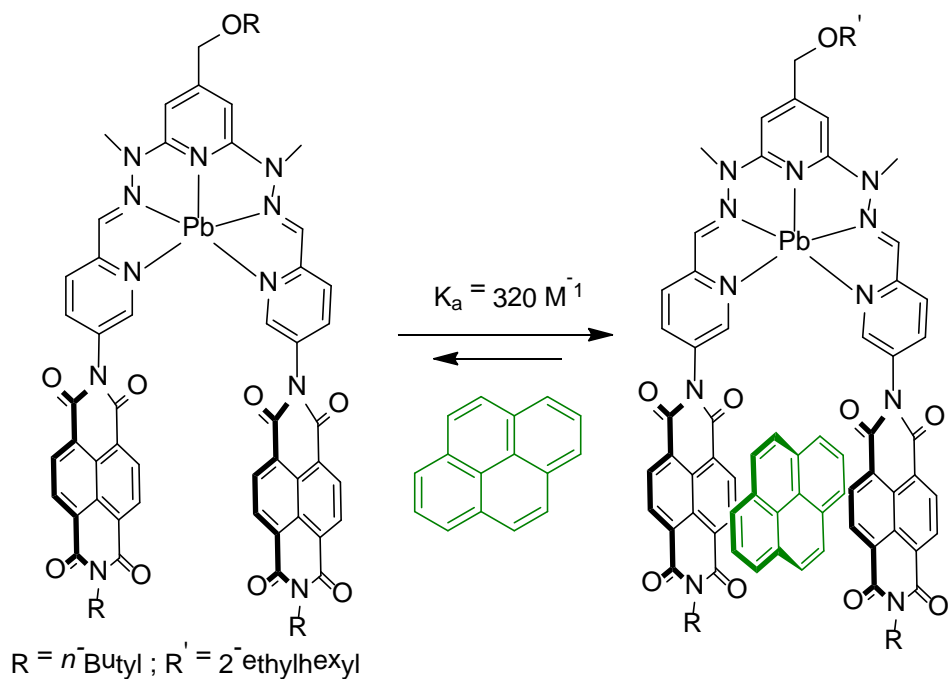


Figure 29 : Formation d'un complexe entre le clip décrit par Lehn et une molécule de pyrène

3.3.2 Reconnaissance de nanotubes de carbone

Les propriétés de reconnaissance des clips PDI ont été utilisées pour la dispersion de nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNT) par Hirsch *et coll.* (Figure 30).³⁹ Les auteurs ont par ailleurs observé une meilleure sélectivité pour des nanotubes de carbone dont le diamètre est supérieur à 0,8 nm.

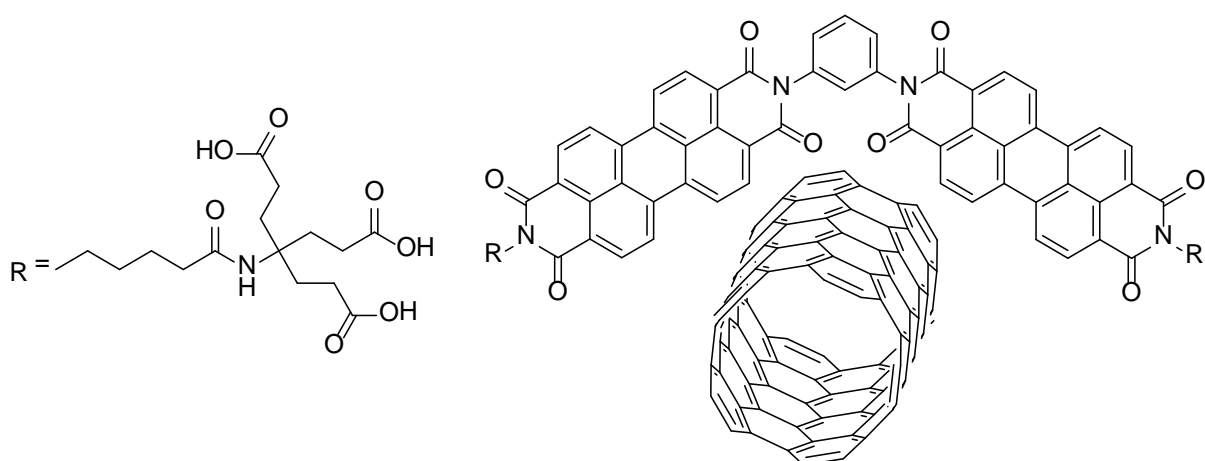


Figure 30 : Association entre le clip développé par Hirsch et un nanotube de carbone

³⁹ Backes, C., Schmidt, C. D., Hauke, F. and Hirsch, A. *Chemistry – An Asian Journal* **2011**, 6 (2), 438.

3.4 Unités de reconnaissance de type porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles hétéroaromatiques composés de quatre noyaux pyrroles reliés par des ponts méthyléniques. Ces motifs ont été employés pour de nombreuses applications telles que la séparation de charges photo-induites, dans les processus mimant la photosynthèse, la réalisation de cellules solaires organiques, en tant que composant dans des caténanes ou rotaxanes et également pour la reconnaissance de molécules électrodéficientes via des interactions π - π .

3.4.1 Reconnaissance de molécules planes

Kim *et al*⁴⁰ ont utilisé la plateforme dibenzoacridine sur laquelle ils ont inséré deux unités métalloporphyrines (Figure 31). Ce clip montre une sélectivité pour des molécules électrodéficientes tels que le naphthalène dianhydride (NTDA) ou le benzène dianhydride (BTDA). Lors de la titration du clip par ces deux invités, un changement de la position et de l'intensité de la bande de Soret a été observé, traduisant le phénomène de reconnaissance. La constante d'association a pu être déterminée par spectroscopie UV-Visible pour le NTDA ($K_a = 6,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) et pour le BTDA ($K_a = 4,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$).

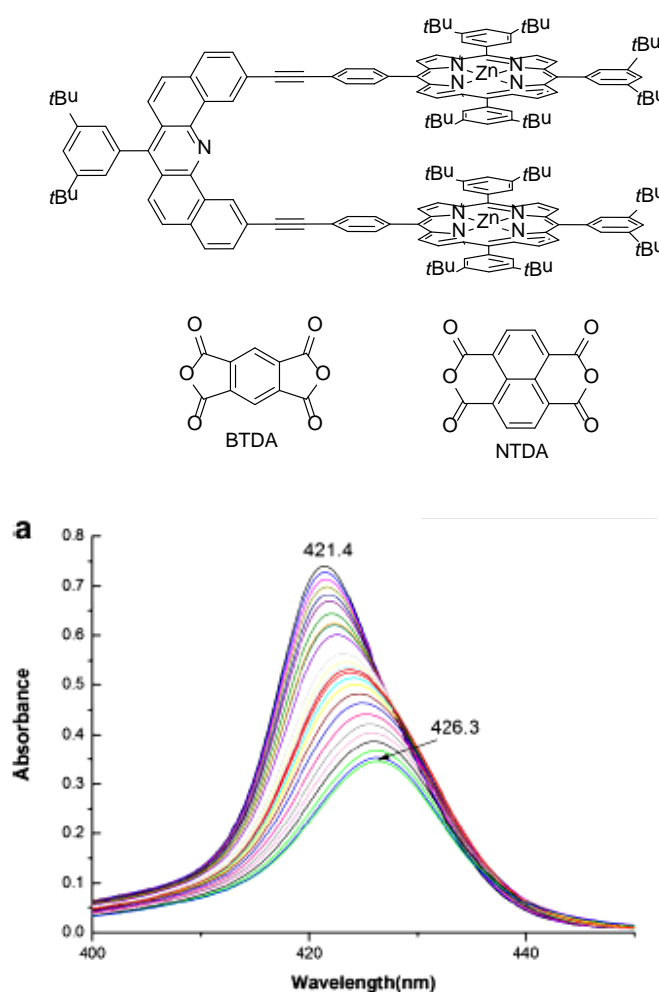


Figure 31 : Clip décrit par Kim (haut) et évolution de la bande de Soret lors de la titration par le BTDA (bas).

⁴⁰ Kim, D., Lee, S., Gao, G., Seok Kang, H. and Ko, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695 (1), 111.

Haino *et al.*⁴¹ ont décrit en 2006 une diade *bis*-porphyrinique reliée par un espaceur présentant un certain degré de liberté conformationnelle (Figure 32). Ces structures forment spontanément des dimères en solution, cependant l'ajout d'un invité électrodéficient déplace l'équilibre vers la formation d'un complexe hôte-invité. Ainsi le TNF forme un complexe avec ce clip avec une constante de $4,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Les autres invités reconnus par ce clip sont le NTDA, le BTDA, le TCNB, le TNB et le *p*-DNB.

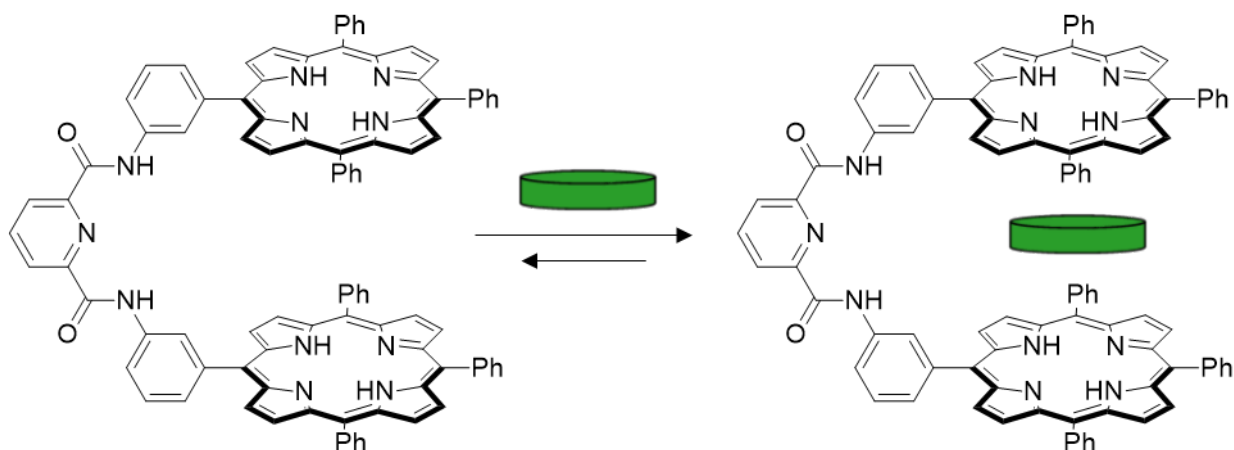


Figure 32 : Formation d'un complexe hôte-invité à partir du clip synthétisé par Haino

Plus récemment, ce même groupe a décrit une triade composée de deux bras porphyrine reliés par un espaceur phénylèneéthynylène à un groupement TNF (Figure 33).⁴² Cette molécule est alors capable de former un polymère supramoléculaire en solution (Figure 34).

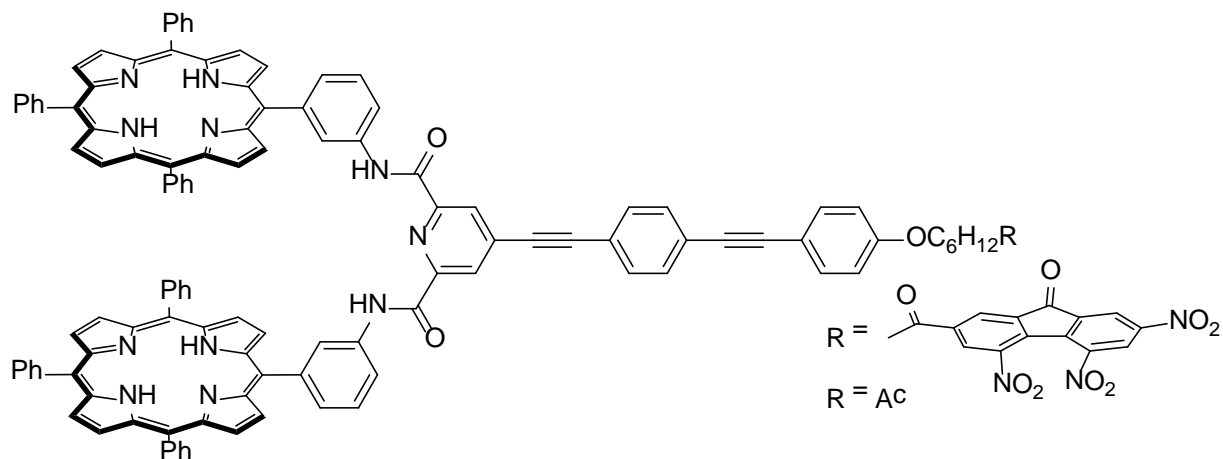


Figure 33 : Clip avec deux bras porphyrines reliés à un groupement TNF

⁴¹ Haino, T., Fujii, T. and Fukazawa, Y. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71 (7), 2572.

⁴² Haino, T., Watanabe, A., Hirao, T. and Ikeda, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (6), 1473.

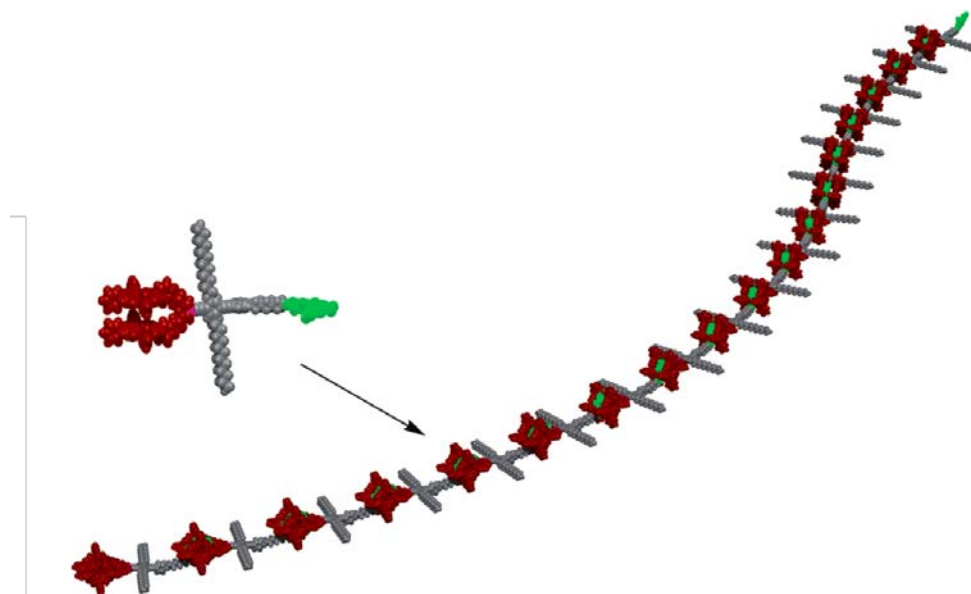


Figure 34 : Polymère supramoléculaire formé à partir du clip décrit Figure 33

Une tétrade composée d'un clip *bis*-porphyrinique, sur lequel deux groupements BODIPY ont été insérés par des liaisons métallosupramoléculaires, a été synthétisée par Mondal *et al* (Figure 35).⁴³ Les propriétés de complexation de cette architecture pour le TNF ont été démontrées par spectroscopie de fluorescence. La constante d'association ($K_a = 1200 \text{ M}^{-1}$), plus faible que pour le clip de Haino, est justifiée par la faible pré-organisation de ce composé et également par la présence des ligands BODIPY modifiant les propriétés électroniques des porphyrines.

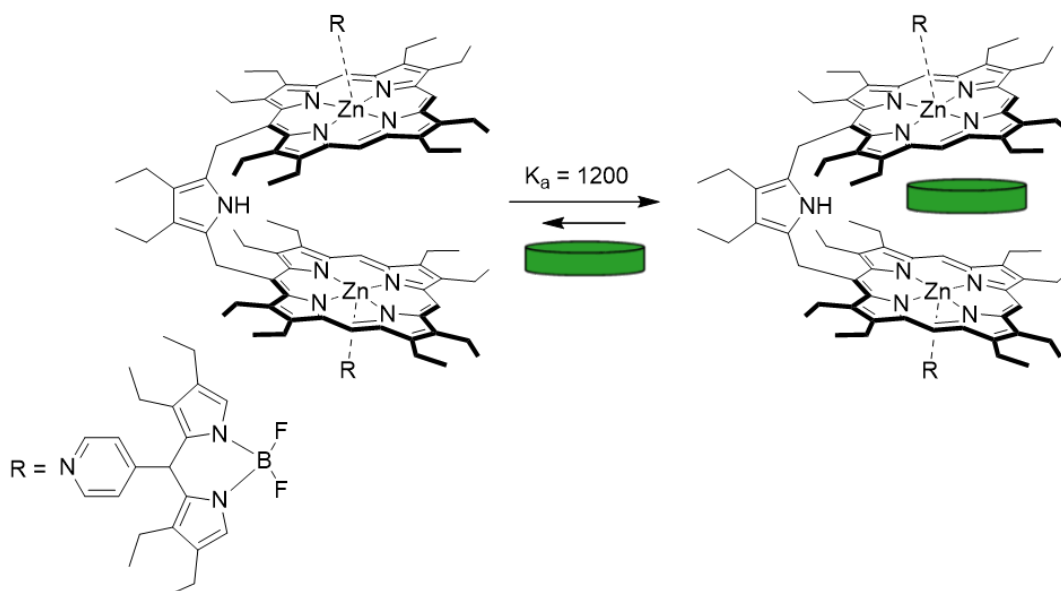


Figure 35 : Complexe supramoléculaire entre un invité électrodéficient et la tétrade conçue par Mondal

⁴³ Mondal, P., Chaudhary, A. and Rath, S. P. *Dalton Transactions* **2013**, 42 (34), 12381.

3.4.2 Reconnaissance de fullerènes C₆₀ et C₇₀

Concernant la reconnaissance du fullerène C₇₀, un exemple récent basé sur une plateforme oxacalix[2]arène[2]pyrimidine fonctionnalisée par deux porphyrines de zinc a montré une bonne sélectivité pour le C₇₀ ($K_a = 3.10^4 \text{ M}^{-1}$) tandis qu'aucune modification du déplacement chimique n'a été observé en RMN ¹H lors de l'addition de C₆₀ dans le toluène-d₈ (Figure 36).⁴⁴

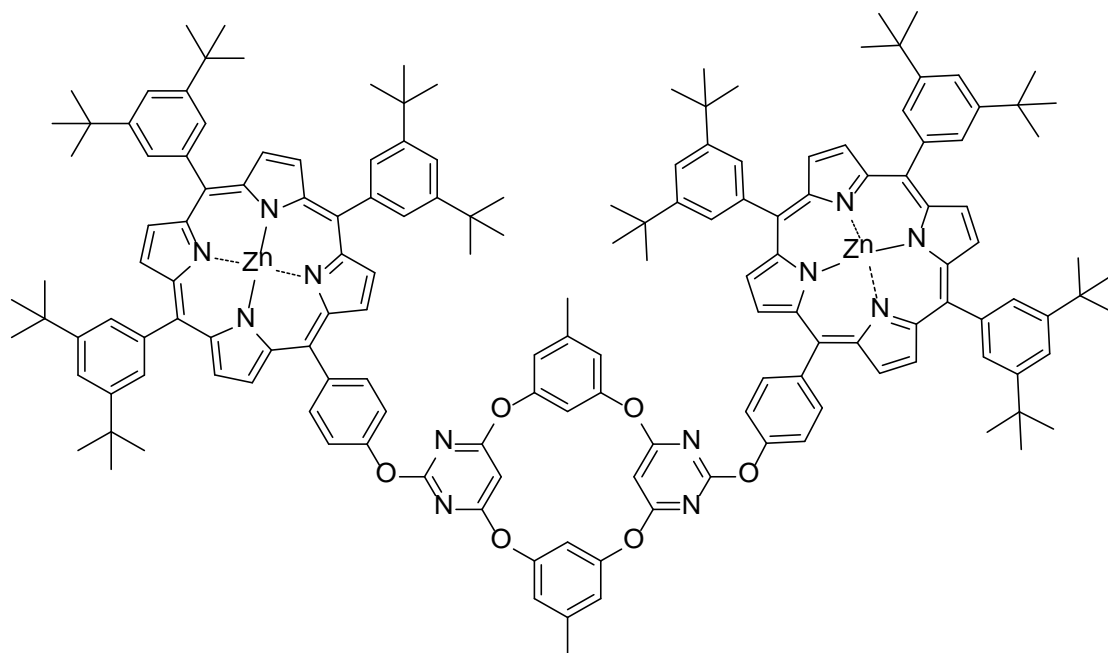


Figure 36 :Bisporphyrine-oxacalix[2]arene[2]pyrimidine

Wu *et al*⁴⁵ ont synthétisé en 2005 plusieurs récepteurs pour lesquels la conformation en U est assurée par des liaisons hydrogène entre la plateforme et les bras (Figure 37). Ces deux molécules notées **L** et **M** présentent une bonne affinité pour le C₆₀ comme en attestent leurs constantes d'association respectivement égales à $K_a = 10^5 \text{ M}^{-1}$ (**L**) et $K_a = 2,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (**M**) (Figure 38). Ces interactions sont supérieures pour le C₇₀ grâce à la complémentarité de géométrie de ces molécules pour le C₇₀ qui possède une structure moins sphérique et donc plus plane.

⁴⁴ Rossom, W. V., Kunderát, O., Ngo, T. H., Lhoták, P., Dehaen, W. and Maes, W. *Tetrahedron Letters* **2010**, 51 (18), 2423.

⁴⁵ Wu, Z.-Q., Shao, X.-B., Li, C., Hou, J.-L., Wang, K., Jiang, X.-K. and Li, Z.-T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (49), 17460.

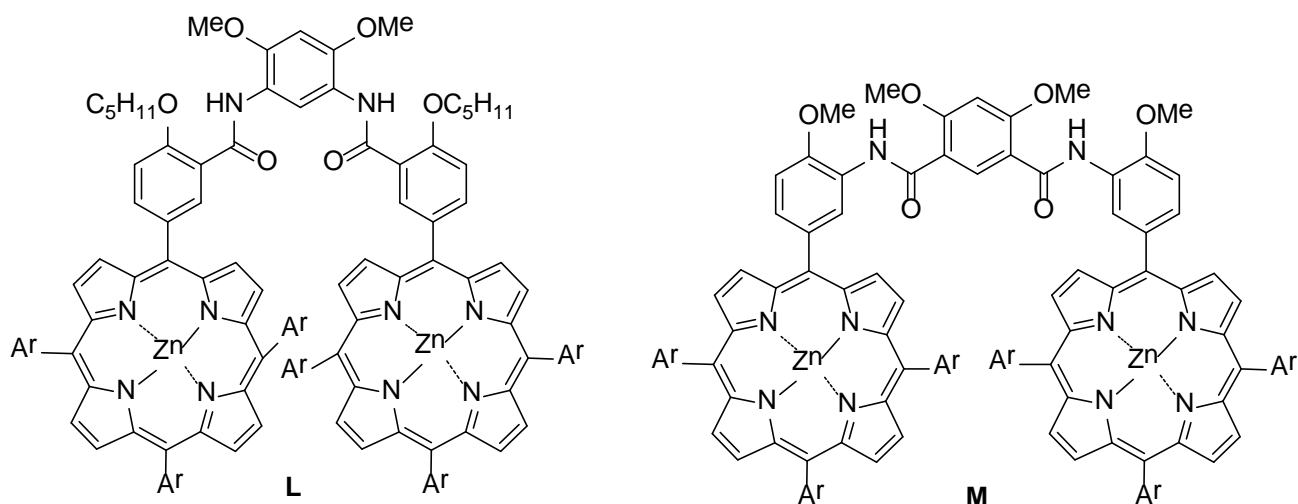


Figure 37 : Clips avec des bras porphyrines comportant une plateforme benzénique

3.5 Unité de reconnaissance de type tétrathiafulvalène (TTF)

Le tétrathiafulvalène est une molécule plane non aromatique possédant 14 électrons π .

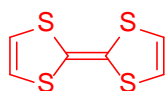


Figure 38 : Tétrathiafulvalène

La caractéristique la plus remarquable de ce motif est l'oxydation réversible de ce composé en cation radical et en dication à un potentiel facilement accessible ($E_{1/2}^1 = 0,37$ V and $E_{1/2}^2 = 0,67$ V dans l'ACN par rapport à ECS).⁴⁶ Ces propriétés électrochimiques ont été largement utilisées pour la construction d'interrupteurs moléculaires électrochimiques.⁴⁷ Un exemple de ces propriétés est illustré par le TTF podant décrit ci-dessous (Figure 39).⁴⁸ Avec l'ajout de cation Pb^{2+} , la première vague d'oxydation du TTF en TTF cation radical disparaît progressivement, de concert avec l'apparition d'un nouveau processus électrochimique. Ce phénomène est dû à la formation du complexe entre le TTF podant et le cation Pb^{2+} , ainsi qu'à la communication entre le TTF et le cation complexé. La seconde vague d'oxydation subit peu de modification, ce qui traduit le relargage du cation lors du premier processus d'oxydation. Ce composé se comporte donc comme un interrupteur moléculaire possédant deux positions « ON/OFF » observables par électrochimie.

⁴⁶ (a) Wudl, F., Smith, G. M. and Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. D, Chemical Communications* **1970**, 1453. (b) Wudl, F., Wobschall, D. and Hufnagel, E. J. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, *94* (2), 670. (c) Lichtenberger, D. L., Johnston, R. L., Hinkelmann, K., Suzuki, T. and Wudl, F. *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112* (9), 3302. (d) Martin, N. *Chemical Communications* **2013**, *49* (63), 7025.

⁴⁷ Canevet, D., Sallé, M., Zhang, G., Zhang, D. and Zhu, D. *Chemical Communications* **2009**, (17), 2245.

⁴⁸ (a) Lyskawa, J., Le Derf, F., Levillain, E., Mazari, M., Sallé, M., Dubois, L., Viel, P., Bureau, C. and Palacin, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (39), 12194. (b) Lyskawa, J., Le Derf, F., Levillain, E., Mazari, M. and Sallé, M. *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006* (10), 2322.

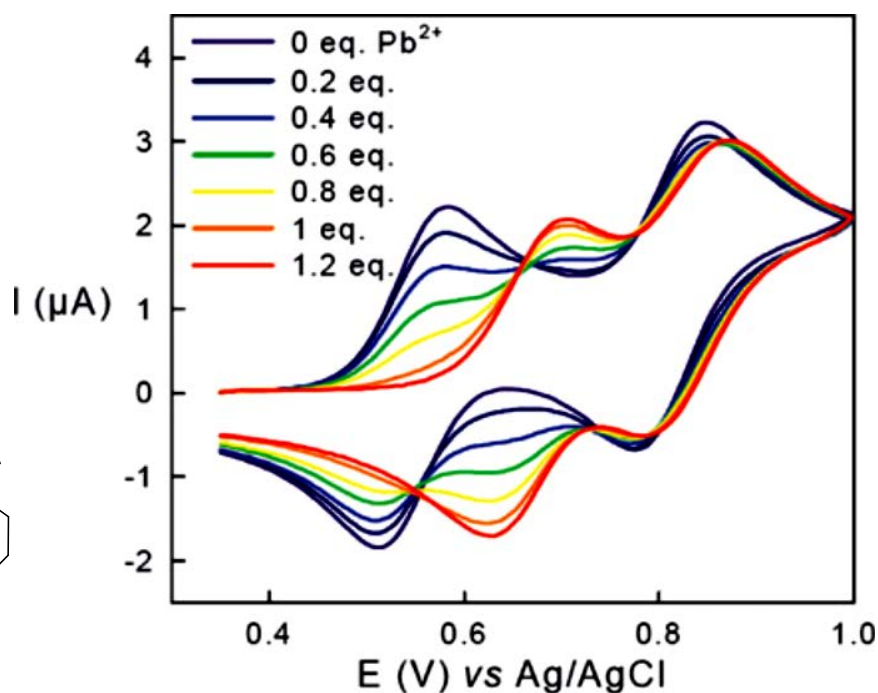
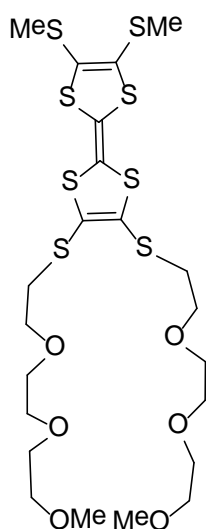


Figure 39 : TTF podant et titration suivie par voltampérométrie cyclique

Grâce à ses propriétés de fort donneur d'électron π , le motif TTF peut donc être utilisé pour la reconnaissance de molécules électrodéficientes par interactions donneurs-accepteurs. Ci-dessous, nous allons décrire les récepteurs acycliques possédant des parois TTFs.

3.5.1 Reconnaissance de molécules planes

L'un des premiers récepteurs, décrit par Nielsen *et al.*,⁴⁹ est constitué de quatre motifs pyrroloTTF reliés par des ponts méthylènes créant ainsi un calix[4]pyrrole (Figure 40). Ce composé lorsqu'il est sous sa forme 1,3-alternée est capable de reconnaître deux molécules d'invités électrodéficients (TNB, tétrachlorobenzoquinone, tétrafluorobenzoquinone). Inversement lors de l'ajout d'anions chlorures, la molécule se retrouve dans une conformation cône qui rend difficile la reconnaissance de molécules neutres. Ceci peut se justifier par la différence des constantes d'association de ces complexes, d'un à deux ordres de grandeur pour les anions par rapport aux molécules neutres ($k_1 \gg k_2$). Ceci indique également que la reconnaissance est principalement due à des liaisons hydrogènes entre l'hôte et les invités.

⁴⁹ Nielsen, K. A., Cho, W.-S., Jeppesen, J. O., Lynch, V. M., Becher, J. and Sessler, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (50), 16296.

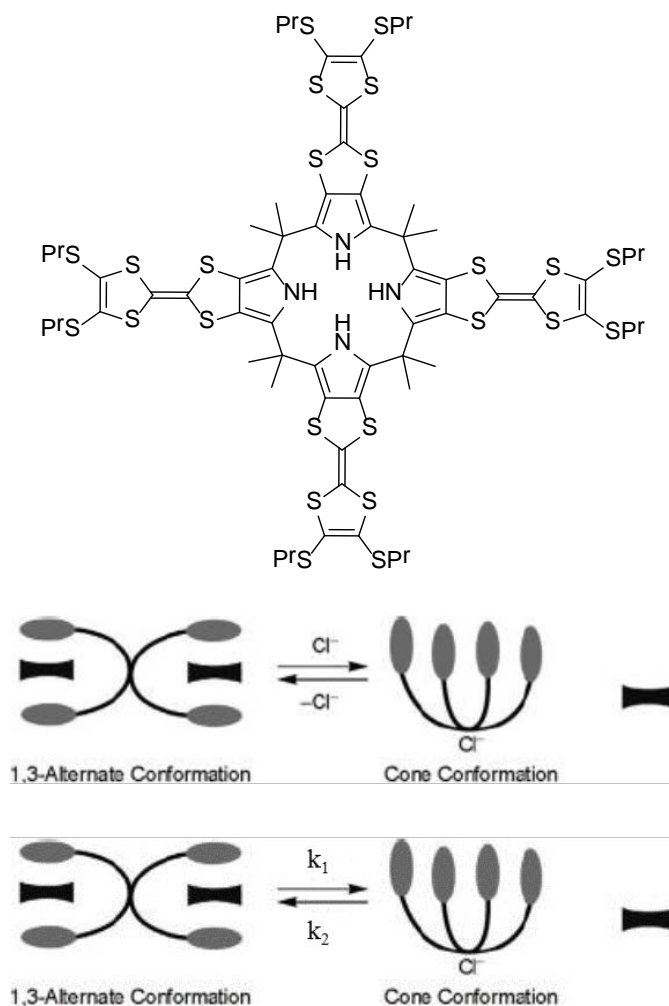


Figure 40 : Calix[4]MPTTF décrit par Nielsen

Azov *et coll.* ont développé un clip sur un espaceur benzo[1,2-f:4,5-f']bis[1,4]dithiocine plus flexible connectant deux motifs TTF (Figure 41).⁵⁰ Une des conformations du clip (*cis*-bateau-bateau) conduit à la formation d'une cavité dont la distance inter-TTFs proche de 6 Å, permet d'envisager la complexation d'un invité plan. Dans cette conformation, la constante d'association est faible pour le TNF ($K_a = 22 \text{ M}^{-1}$). Cependant cet exemple illustre la possibilité de reconnaissance de molécules neutres par des TTF reliés par une plateforme plus ou moins flexible.

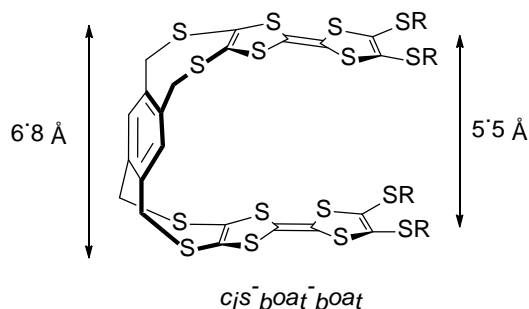


Figure 41 : Clip flexible synthétisé par Azov

⁵⁰ Skibiński, M., Gómez, R., Lork, E. and Azov, V. A. *Tetrahedron* **2009**, 65 (50), 10348.

Le groupe d'Azov a récemment conçu un clip *bispyrolloTTF* sur une base calix[4]arène (Figure 42).⁵¹ Le composé en solution est d'une couleur jaune, mais lors de l'ajout de molécules neutres électrodéficientes telles que le TNF ou le TCNQ incolores, le complexe formé montre un transfert de charge facilement identifiable grâce au changement de couleur. La titration de l'invité par l'hôte a ainsi permis de déterminer une constante d'association égale à 3000 M^{-1} pour le complexe avec le TCNQ et de 670 M^{-1} pour le complexe avec le TNF-CN.

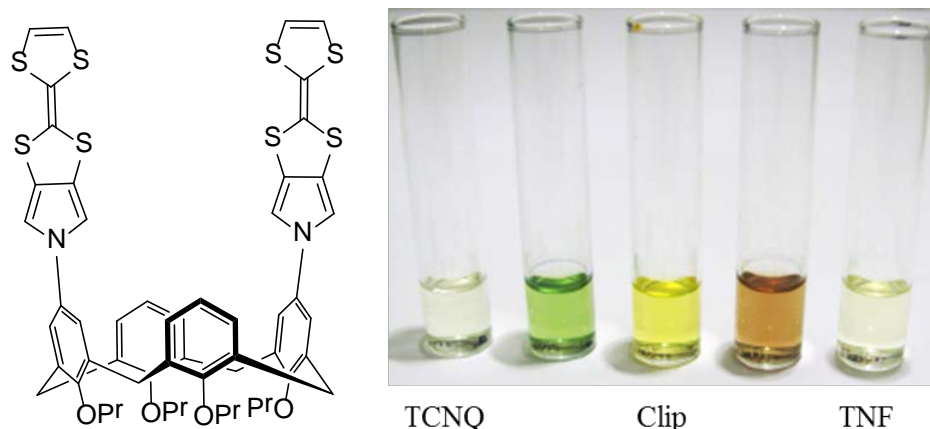
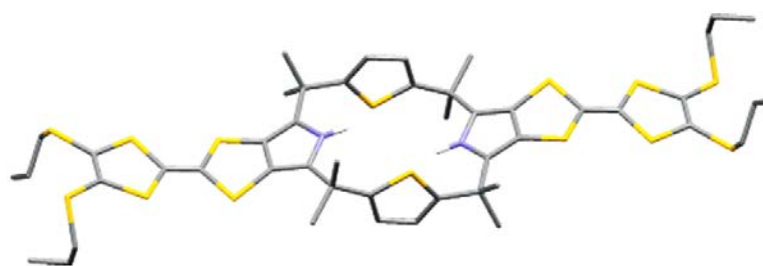


Figure 42 : Calix[4]arène décrit par Azov (gauche), colorimétrie des espèces libres et complexées (droite)

Jeppesen *et coll.* ont synthétisé un calix[2]MPTTF[2]thiophène⁵² qui cristallise dans une conformation 1,2-alternée et non 1,3-alternée (Figure 43). Des mono-cristaux ont été obtenus après l'ajout de TCNQ et l'analyse par diffraction des rayons X montre qu'une seule molécule de TCNQ se trouve à l'intérieur de la cavité tandis qu'une seconde molécule à l'extérieur stabilise l'édifice ainsi formé. Les distances de $3,3 \text{ \AA}$ entre une unité TTF et une molécule de TCNQ au sein du cristal confirment la présence d'interactions de type transfert de charge entre l'hôte et l'invité.



⁵¹ Duker, M. H., Schafer, H., Zeller, M. and Azov, V. A. *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, 78 (10), 4905.

⁵² Poulsen, T., Nielsen, K. A., Bond, A. D. and Jeppesen, J. O. *Organic Letters* **2007**, 9 (26), 5485.

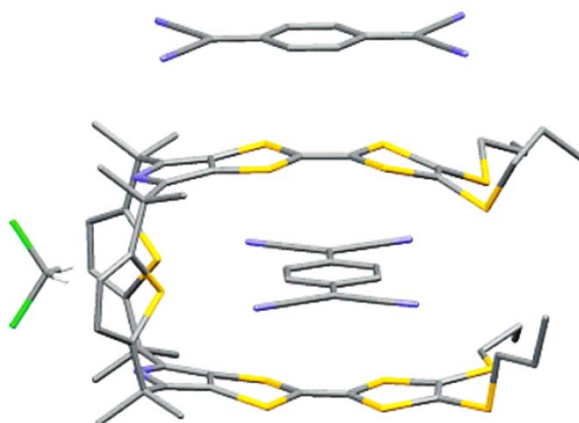


Figure 43 : Structures obtenues par diffraction des rayons X du clip développé par Jeppesen

3.5.2 Reconnaissance de molécules tridimensionnelles

Dans le but de pouvoir reconnaître des invités tridimensionnels, Azov *et coll* ont construit un nouveau récepteur tripodant autour d'une plateforme de symétrie C_3 (Figure 44).⁵³ Les unités de reconnaissance sont à nouveau des monopyrroloTTF, et les auteurs ont démontré la complexation de molécules neutres telles que le TCNQ ou le TNF-CN. Cependant malgré l'augmentation du nombre d'unités de reconnaissance, la formation du complexe est défavorisée par rapport au récepteur précédent. Cette baisse d'intensité peut s'expliquer par une géométrie C_3 non compatible avec des invités plans possédant un axe de symétrie C_2 ou C_1 .

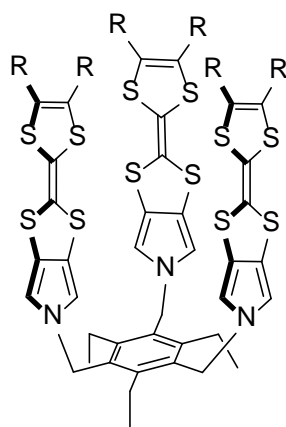


Figure 44 : Tripodant conçu par Azov

⁵³ Watat, M.-L. L., Dülcks, T., Kemken, D. and Azov, V. A. *Tetrahedron Letters* **2014**, 55 (3), 741.

Le calix[4]MPTTF synthétisé par Nielsen *et coll.* a montré des propriétés d'encapsulation du C_{60} .⁵⁴ Après l'addition d'un équivalent d'ions chlorures, la molécule se retrouve dans une conformation cône, cette conformation a alors été utilisée pour la reconnaissance du C_{60} . Dans un premier temps, les auteurs ont décrit la complexation du C_{60} selon une stœchiométrie 2:1 avec des constantes d'associations $K_{1:1} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ et $K_{2:1} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (Figure 45).

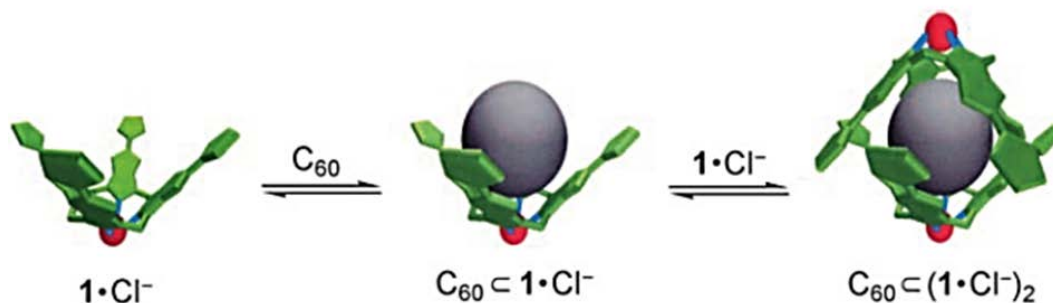


Figure 45 : Complexe 2:1 entre le récepteur synthétisé par Nielsen et le C_{60}

Plus récemment,⁵⁵ les auteurs sont parvenus à obtenir des monocristaux du complexe formé entre le calix[4]MPTTF et le C_{60} . Le complexe à l'état solide présente alors une stœchiométrie 1:1 (Figure 46).

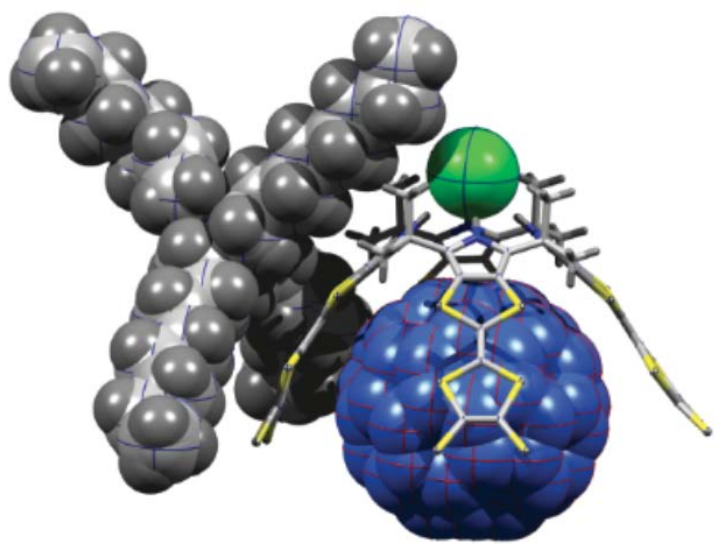


Figure 46 : Diffraction des rayons X d'un monocristal du complexe $(\text{TOA})[\text{C}_{60}@\text{calix}[4]\text{MPTTF.Cl}]$

Une nouvelle étude en solution par la méthode de Job a été réalisée et une stœchiométrie 1:1 a alors été obtenue. Celle-ci diffère de celle déterminée précédemment car la concentration en ions chlorure n'avait pas été maintenue constante lors de la première expérience. La constante d'association du complexe $(\text{TOA})\text{C}_{60}@\text{calix}[4]\text{MPTTF.Cl}$ est $K_a = 1,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

⁵⁴ Nielsen, K. A., Cho, W.-S., Sarova, G. H., Petersen, B. M., Bond, A. D., Becher, J., Jensen, F., Guldi, D. M., Sessler, J. L. and Jeppesen, J. O. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45 (41), 6848.

⁵⁵ Davis, C. M., Lim, J. M., Larsen, K. R., Kim, D. S., Sung, Y. M., Lyons, D. M., Lynch, V. M., Nielsen, K. A., Jeppesen, J. O., Kim, D., Park, J. S. and Sessler, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (29), 10410.

3.6 Unités de reconnaissance de type TTF-étendu (ex-TTF)

Comme nous l'avons vu précédemment, le TTF est une unité particulièrement intéressante pour la reconnaissance de molécules électrodéficientes planes grâce à ses propriétés de donneur d'électrons π . Des structures dérivées de ces motifs appelés TTF- π -étendus (ou ex-TTF), correspondant à l'insertion d'un motif π conjugué de type anthracène entre les deux cycles 1,3-dithioles, possèdent également des propriétés de donneurs d'électrons accrues. La caractéristique principale est leur géométrie distordue, dite en « papillon », qui résulte de la gêne stérique induite par les protons du cœur π -conjugué et les atomes de soufre du motif 1,3-dithiole (Figure 47).⁵⁶ De ce fait, la géométrie concave de ces unités est idéale pour la reconnaissance de molécules sphériques électrodéficientes telles que le C₆₀. Nous allons développer ces propriétés dans ce paragraphe.

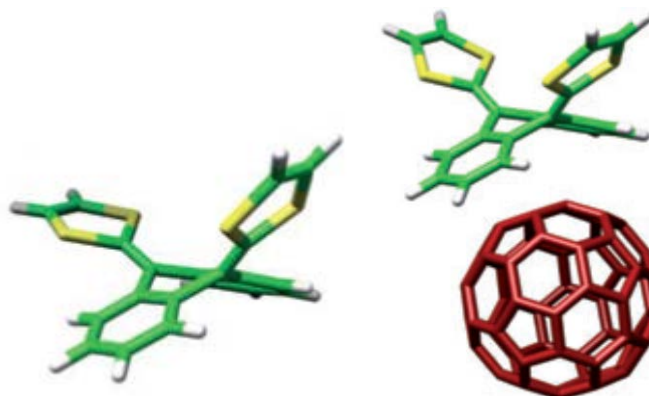


Figure 47 : Géométrie de l'ex-TTF et complémentarité avec le C₆₀

Le premier récepteur ayant pour unité de reconnaissance l'ex-TTF a été décrit par Martín *et coll.* en 2006.⁵⁷ La construction de ce clip repose sur l'ester isophtalique substitué par deux unités ex-TTF (Figure 48). La titration de ce motif par le C₆₀ dans le chlorobenzène conduit à une stœchiométrie 1:1 ainsi qu'une constante d'association $K_a = 3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$. La titration de cette même molécule par le C₆₀ dans un mélange CHCl₃/CS₂ avec une stœchiométrie 1:1, conduit à des changements spectraux semblables à ceux observés précédemment. Cependant l'évolution de l'absorption conduit ici à une courbe de complexation sigmoïdale caractéristique d'un phénomène de coopérativité. Les auteurs concluent donc à la formation d'un tétramère formé par l'association de deux clips et de deux molécules de C₆₀. Cet exemple démontre ici l'importance du solvant lors des études de reconnaissance. De plus, un analogue de ce clip comportant deux bras TTF n'a montré aucune affinité pour le C₆₀, ce qui souligne la nécessité de complémentarité géométrique pour la reconnaissance du C₆₀.⁵⁸

⁵⁶ Perez, E. M. and Martin, N. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (8), 1512.

⁵⁷ Pérez, E. M., Sánchez, L., Fernández, G. and Martín, N. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (22), 7172.

⁵⁸ Perez, E. M., Capodilupo, A. L., Fernandez, G., Sanchez, L., Viruela, P. M., Viruela, R., Orti, E., Bietti, M. and Martin, N. *Chemical Communications* **2008**, (38), 4567.

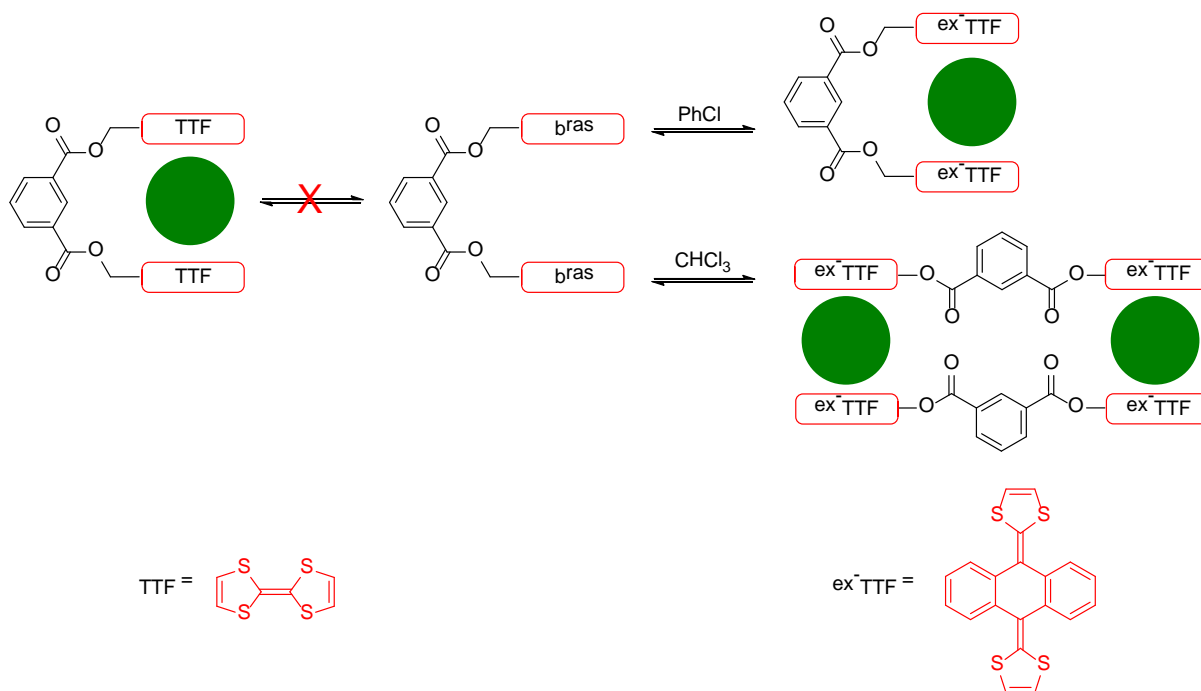


Figure 48 : Formation de complexes à partir du clip développé par Martín

Une extension de ce projet a été réalisée dans le but de former des polymères supramoléculaires. La plateforme *bis-exTTF-acide isophtalique* a donc été incorporée sur un dérivé du PCBM, classiquement utilisé comme accepteur d'électrons dans les cellules solaires organiques (Figure 49).⁵⁹ Le polymère se forme alors selon une architecture « head to tail », caractérisé par RMN ¹H. Des variations importantes en fonction de la concentration ou de la température ont alors été observées. Des études DLS (Dynamic Light Scattering) et de voltampérométrie cyclique ont également permis de mettre en évidence ce phénomène.

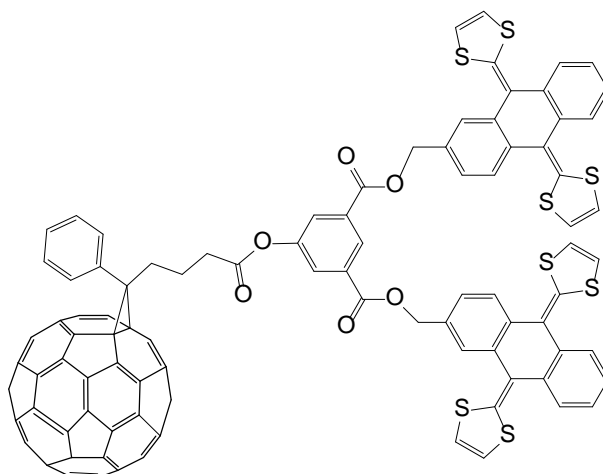


Figure 49 : Triade décrite par Martín

⁵⁹ Fernández, G., Pérez, E. M., Sánchez, L. and Martín, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (6), 1094.

Un autre exemple proche d'une structure de type pince basée sur le motif ex-TTF a également été décrit par le groupe de Martín.⁶⁰ Le groupement ex-TTF sert ici de plateforme sur lequel sont insérées deux unités éther couronnes (Figure 50). La reconnaissance du C₆₀ et du C₇₀ peut alors être suivie par spectroscopie UV-Visible donnant accès à des constantes de complexation très élevées $K_a = 5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ pour le C₆₀ et $K_a > 10^7 \text{ M}^{-1}$ pour le C₇₀. La complexation peut également être suivie par spectroscopie de fluorescence, ce qui en fait donc une sonde très sensible pour la reconnaissance de fullerènes.

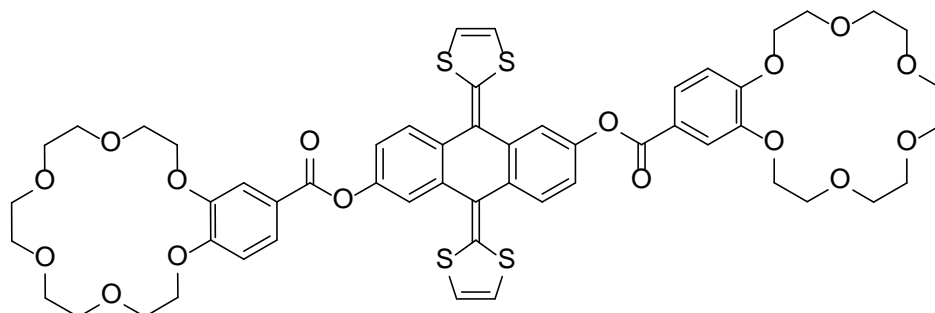


Figure 50 : Pince comportant une plateforme ex-TTF

Ce groupe a également décrit un clip basé sur une plateforme cyclotrivrétrylène fonctionnalisé par trois unités ex-TTFs.⁶¹ La titration de ce récepteur par l'ajout de C₆₀ ou C₇₀ induit un fort changement mis en évidence par spectroscopie UV-Visible, et des constantes d'associations importantes ($K_a = 2,10^6 \text{ M}^{-1}$ pour le C₆₀ et $K_a = 2,10^7 \text{ M}^{-1}$ pour le C₇₀) ont été déterminées (Figure 51).

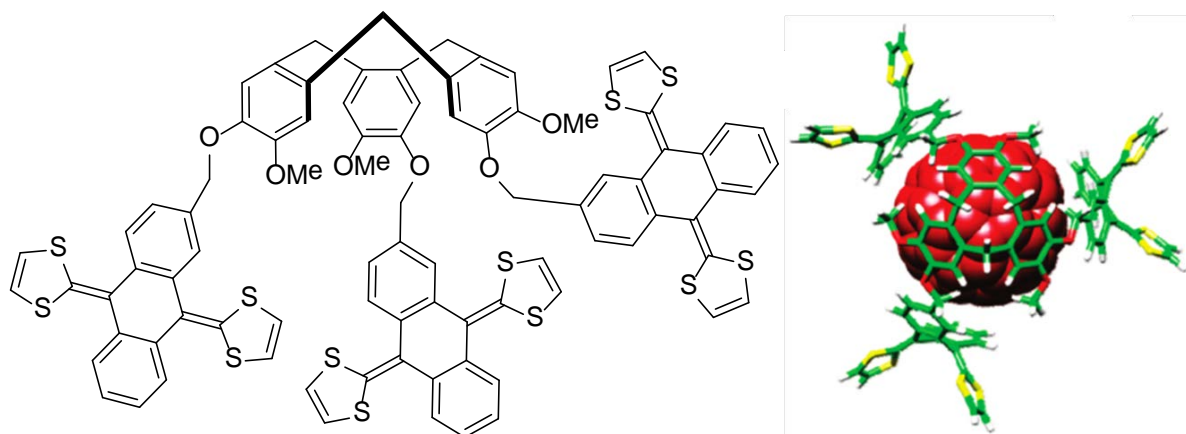


Figure 51 : Tris-TTF-cyclotrivrétrylène (gauche), complexe 1 :1 formé avec le C₆₀ (droite)

4. Présentation du projet de recherche

La reconnaissance de molécules neutres est un challenge intéressant en raison du nombre limité d'interactions disponibles et de la faible intensité de celles-ci. Pour relever ce défi nous avons décidé

⁶⁰ Grimm, B., Santos, J., Illescas, B. M., Muñoz, A., Guldi, D. M. and Martín, N. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (49), 17387.

⁶¹ Huerta, E., Isla, H., Pérez, E. M., Bo, C., Martín, N. and Mendoza, J. d. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (15), 5351.

d'utiliser les interactions donneurs-accepteurs pour atteindre des complexes supramoléculaires relativement stables présentant de nouvelles propriétés (absorption, fluorescence, électrochimie...).

Le projet vise à réaliser des récepteurs acycliques de type clip ou pince moléculaires pour plusieurs raisons. Premièrement, la synthèse de composés acycliques est plus modulable, et ils sont généralement synthétisés à partir d'une plateforme sur laquelle viennent se greffer les sites de reconnaissance. Deuxièmement, la reconnaissance d'un composé invité par un clip hôte est plus souple grâce à une flexibilité plus importante de la cavité par rapport aux composés macrocycliques.

La découverte de nouveaux complexes hôte-invité pourrait conduire à de nouvelles pistes dans l'élaboration de capteurs chimiques (polluants, explosifs, biomolécules), des procédés de purifications (fullerènes) ou d'édifices supramoléculaires plus complexes.

L'étude de la littérature nous a permis d'élaborer un cahier des charges pour les clips moléculaires que nous avons entrepris d'étudier dans ce projet. Les éléments à définir portent sur la nature de l'espaceur et de l'unité de reconnaissance.

Deux types de plateformes ont été choisis pour ce travail, le motif glycolurile pour sa rigidité et ses propriétés d'organisation des unités de reconnaissance et la quinoxaline pour sa facilité de préparation et l'absence de structures similaires dans la littérature (Figure 52).

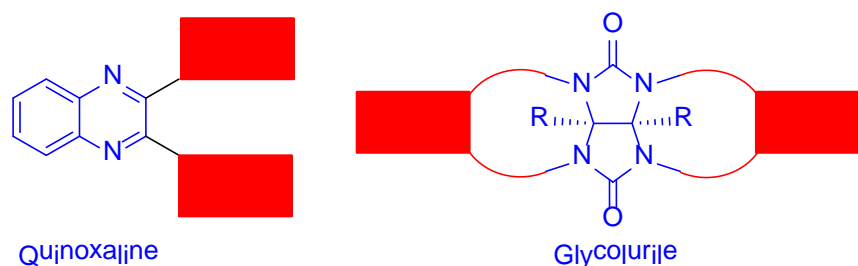


Figure 52 : Plateformes utilisées au cours de ce travail (rectangle rouge = unité TTF)

L'étude de l'état de l'art sur les récepteurs moléculaires acycliques, ainsi que le savoir-faire de l'équipe SOMaF, nous a amené tout naturellement à la synthèse de clips possédant des bras TTFs utilisés comme unités de reconnaissance capables de complexer un grand nombre d'invités (C_{60} , TNF, TCNQ, TNB, etc.).

Ce manuscrit s'articulera autour de trois axes :

- Dans un premier chapitre, nous étudierons la synthèse de clips acycliques rigides originaux construits autour de la base glycolurile pour la reconnaissance de molécules planes électrodéficientes.
- Dans le second chapitre, nous évaluerons la sélectivité de clips moléculaires plus ou moins rigides pour des invités plus encombrants. Cette étude envisagera également la réalisation d'un double clip pour la reconnaissance sélective par chaque clip d'un invité différent.

- Dans un dernier chapitre, nous étudierons la synthèse de clips à base quinoxaline possédant une architecture plus flexible, et l'étude de leurs propriétés en solution.

CHAPITRE 1 :
CLIPS MOLECULAIRES COMPOSES DE PAROIS
TETRATHIAFULVALENE ET D'UN ESPACEUR
DIPHENYLGLYCOLURILE

1. Plateforme glycolurile : Etat de l'art

Le motif glycolurile **1** est une molécule bicyclique, composé de 2 cycles à 5 chaînons, issu de la condensation entre deux molécules d'urée et une molécule de benzile. Il constitue une sous-unité du cucurbiturile bien connu pour ses propriétés d'encapsulation (Figure 53).

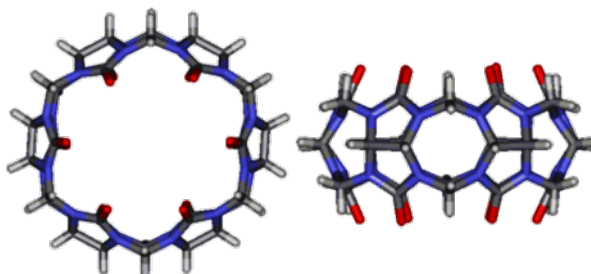


Figure 53 : Cucurbit[5]uril

Le glycolurile peut être fonctionnalisé par deux groupements éthers (composé **2**) par action du paraformaldéhyde en milieu acide⁶², puis par deux parois aromatiques sont introduites par par une réaction de type substitution électrophile conduisant au composé **3** (Figure 54). Ces modifications successives conduisent à une structure rigide en forme de U, où l'on observe la présence d'une cavité, pouvant être utilisée pour la reconnaissance d'une grande variété de composés.

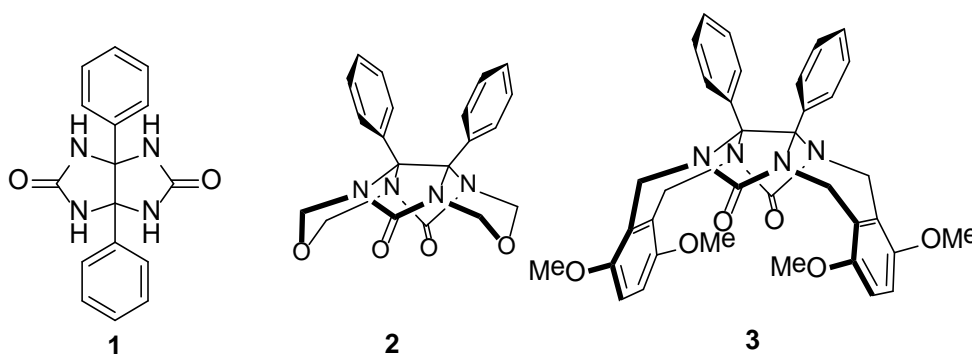


Figure 54 : Fonctionnalisation du motif diphénylglycolurile

Ce motif a été largement étudié par Nolte^{61,63,64,65} dans les années 1980-90 afin d'obtenir des clips moléculaires pour la reconnaissance de molécules neutres. La grande diversité de molécules pouvant être complexées par ce motif est liée à la présence de deux sites accepteurs de liaison hydrogène (C=O), et à la distance d'environ 7 Å entre les deux plans formés par les deux parois aromatiques.

⁶² Niele, F. G. M. and Nolte, R. J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110 (1), 172.

⁶³ Sijbesma, R. P., Kentgens, A. P. M. and Nolte, R. J. M. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56 (10), 3199.

⁶⁴ Sijbesma, R. P., Wijmenga, S. S. and Nolte, R. J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (25), 9807.

⁶⁵ Reek, J. N. H., Elemans, J. A. A. W. and Nolte, R. J. M. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62 (7), 2234.

La possible fonctionnalisation du motif glycoluryle **2** par des groupements aromatiques de différentes natures donne accès à de nombreuses architectures susceptibles d'agir comme systèmes hôtes dans des processus de reconnaissance avec divers invités. Plusieurs exemples de récepteurs moléculaires obtenus à partir du composé **2** via une réaction de substitution électrophile aromatique (Schéma 3) sont décrits ci-dessous. Leurs propriétés de reconnaissance sont également présentées.

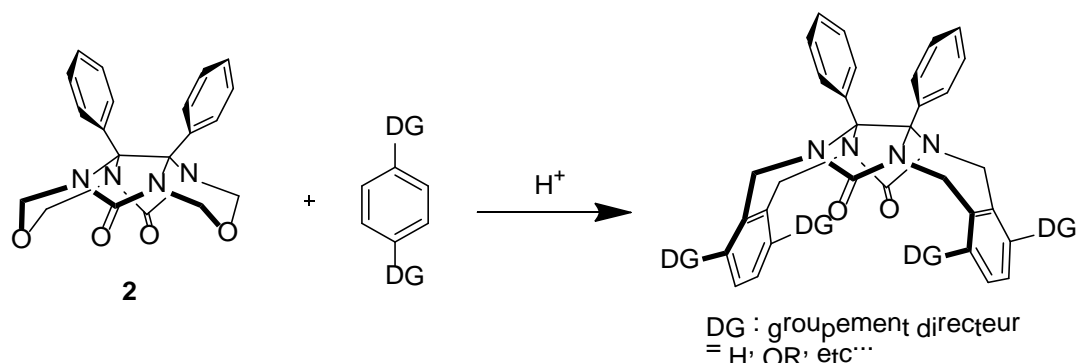


Schéma 3 : Réaction de substitution électrophile aromatique pour la synthèse de dérivés du diphenylglycoluryle

Un des premiers exemples décrit par Nolte⁶³ est le clip **3** composé de deux parois aromatiques dérivées du diméthoxybenzène reliées par un espaceur diphenylglycoluryle. La reconnaissance du catéchol et du résorcinol a été démontrée par RMN ¹H. Des constantes d'association $K_a = 2.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ et $K_a = 6 \cdot 10^1 \text{ M}^{-1}$ ont été déterminées respectivement pour le résorcinol et le catéchol. La différence entre ces deux constantes s'explique par l'établissement de liaisons hydrogènes plus coopératives entre le composé **3** et le résorcinol, grâce à la présence des fonctions alcools en positions méta (Figure 55). Dans le cas de l'association avec le catéchol, les fonctions alcools sont situées en ortho du cycle aromatique ne permettant pas l'établissement de deux liaisons hydrogène simultanées. De plus, cette association clip-invité est renforcée par la présence d'interactions de type π - π au sein du complexe.

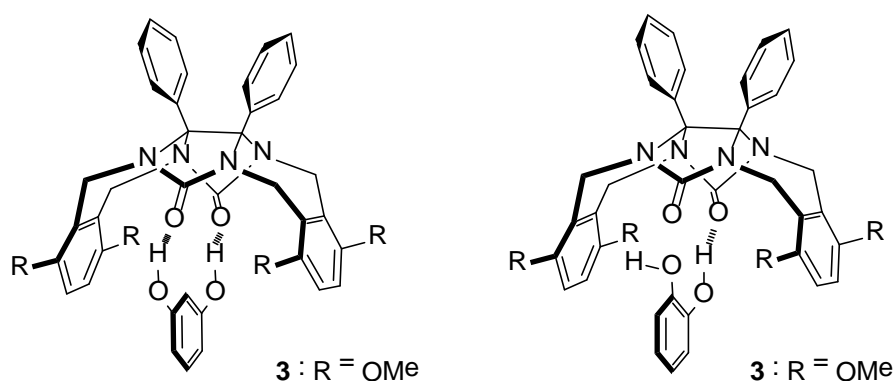


Figure 55 : Complexe hôte-invité entre le composé **3** et le résorcinol (gauche) ou le catéchol (droite)

L'augmentation du nombre de cycles benzéniques sur ces architectures⁶³ permet la reconnaissance du *m*-dinitrobenzène et du *p*-dicyanobenzène par des interactions π - π avec des K_a respectifs de 115 M^{-1} et 185 M^{-1} (Figure 56).

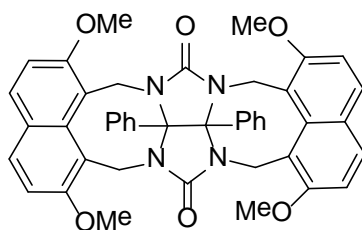


Figure 56 : Clip portant des bras 1,8-naphtalènes pour la reconnaissance de dinitrobenzène, et *p*-dicyanobenzène

Cependant l'introduction de bras 2,3-naphtalènes conduit à une diminution de l'association avec l'olivétol (5-pentylrésorcinol) (Figure 57).⁶⁴ Ceci est lié à l'orientation vers l'intérieur de la cavité des groupements méthoxys, et aussi à la répulsion électronique des groupements aromatiques riches en électrons mis également en évidence pour le clip avec des bras diphénanthrolines.

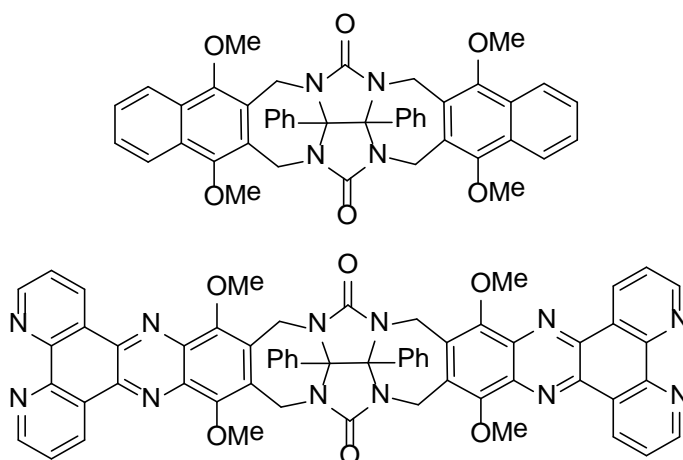


Figure 57: Clips avec des parois 2,3-naphtalènes et diphénanthrolines

En 2006 Chiu *et coll.*⁶⁶ ont décrit la synthèse d'un clip à base diphenylglycolurile composé de deux parois TTF (Schéma 4). La synthèse de ce clip est réalisée en quatre étapes à partir du diphenylglycolurile **2** et de la dithiolethione **4**. La synthèse débute par une réaction de substitution électrophile sur le composé **4** puis les groupements phénols sont protégés par des chaînes triéthylène glycolmonométhyléther (TEG). Enfin la transchalcogénéation du motif dithiolethione, est suivie d'un couplage entre le composé **5** et la 1,3-dithiole-2-thione en présence de triéthylphosphite donnant accès au clip **6** avec un rendement global de 9,8%.

⁶⁶ Chiang, P. T., Cheng, P. N., Lin, C. F., Liu, Y. H., Lai, C. C., Peng, S. M. and Chiu, S. H. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (3), 865.

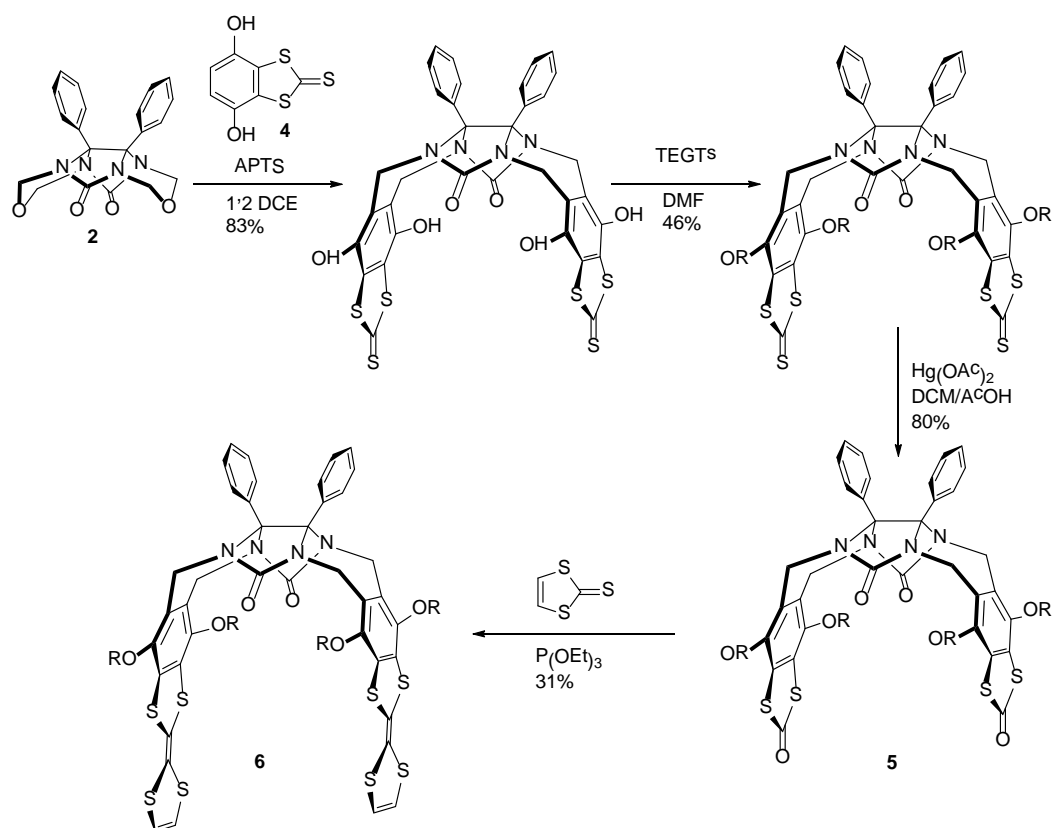


Schéma 4 : Synthèse des clips de Chiu

La résolution par diffraction des rayons X d'un monocristal du composé **5** montre une distance entre le centre des cycles alkoxybenzènes égal à 6,5 Å (Figure 58). Cette distance semble idéale pour la reconnaissance de molécules planes.



Figure 58 : DRX Du composé 5

Les propriétés de reconnaissance du composé **6** ont été étudiées vis-à-vis du paraquat, un composé cationique, et la constante d'association a été déterminée par RMN ^1H dans l'ACN deutérée ($K_a = 5600 \text{ M}^{-1}$) (Schéma 5). Ces propriétés de reconnaissance ont ensuite été utilisées pour la construction de pseudo-caténanes et de pseudo-rotaxanes.^{65,67}

⁶⁷ Cheng, K.-W., Lai, C.-C., Chiang, P.-T. and Chiu, S.-H. *Chemical Communications* **2006**, (27), 2854.

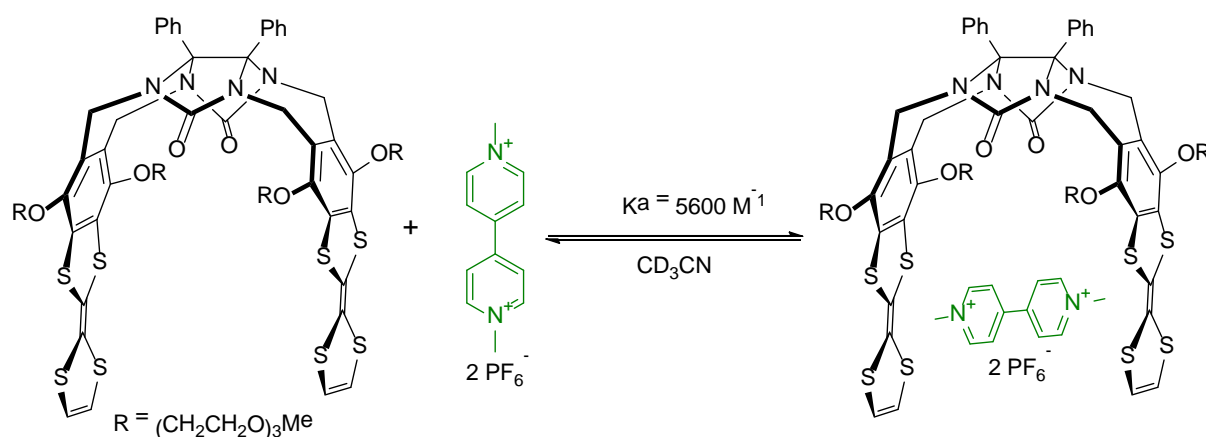


Schéma 5 : Reconnaissance du paraquat par le clip de Chiu

Plus récemment, Norrehed *et al*⁶⁸ ont synthétisé un clip contenant des parois porphyriniques autour de l'espaceur glycolurile (Figure 59). Ce clip moléculaire est utilisé pour la reconnaissance de molécules azotées, grâce à la formation de liaisons métallo-supramoléculaires sur les atomes de zinc présents au sein des porphyrines. Il ressort également de cette étude que la taille de la cavité est influencée par la nature de la molécule invitée. En effet des calculs théoriques (PM3) montrent que la distance entre les atomes de zinc peut varier de 7.07 Å pour un invité tel que la pyridine jusqu'à 12.52 Å pour une molécule de diaminododécane. Cette distance entre les parois n'affecte en rien les propriétés de reconnaissance du clip, puisque les constantes d'association déterminées par titration UV-Visible restent supérieures à 10^3 M^{-1} .

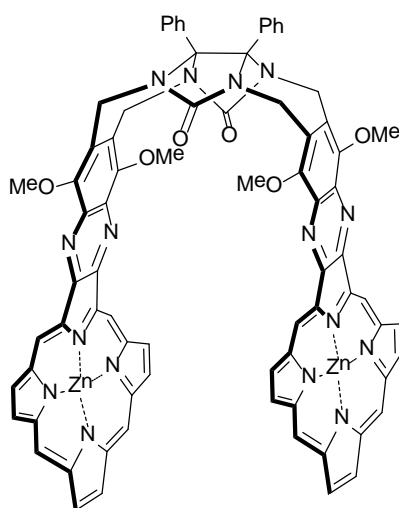


Figure 59 : Clips comportant deux bras porphyrines

L'ensemble de ces résultats nous a conduits à envisager la conception de dérivés du diphenylglycolurile incorporant des parois TTF pour la reconnaissance de molécules électrodéficientes via des interactions donneurs-accepteurs. La présence d'espaceurs entre le motif glycolurile et les unités de reconnaissance telles que les groupements diméthoxybenzènes semble, dans certains cas,

⁶⁸ Norrehed, S., Polavarapu, P., Yang, W., Gogoll, A. and Grennberg, H. *Tetrahedron* **2013**, 69 (34), 7131.

défavoriser la reconnaissance du fait de l'encombrement stérique des groupements alkoxy. Ces groupements entraînent aussi un allongement des bras conduisant à une perte de rigidité des clips, et à l'éloignement des bras par répulsion électrostatique. Ces espaceurs provenant de la synthèse par réaction de substitution électrophile aromatique, nous avons envisagé une nouvelle stratégie de synthèse afin de s'en affranchir.

Notre objectif est de réussir à fusionner la plateforme glycolurile et les bras TTF de façon à pouvoir supprimer les unités intermédiaires diméthoxybenzènes (clips de Nolte, Chiu et Norrehed) (Figure 60).

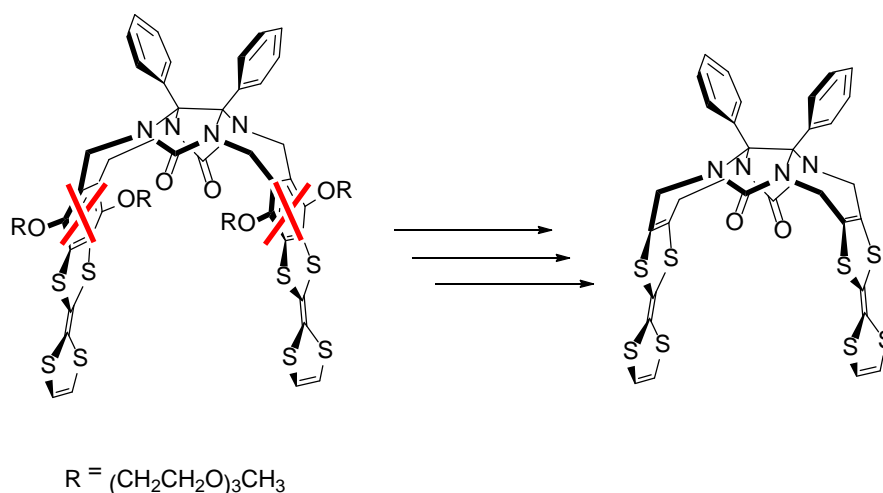


Figure 60 : Type de structure envisagé dans ce chapitre

2. Stratégie de synthèse

La stratégie de synthèse envisagée consiste à utiliser les propriétés nucléophiles des atomes d'azote du glycolurile **1**, afin d'introduire directement sur ce motif les unités de reconnaissance.

L'objectif sera d'utiliser la réaction de substitution nucléophile entre le diphenylglycolurile **1** et un dérivé dihalogéné du TTF ou d'un de ses précurseurs. Cette stratégie nous conduira à l'élaboration de clips :

- Rigides, grâce aux propriétés du squelette glycolurile
- Riches en électrons, grâce aux propriétés du TTF
- Dépourvus d'espaceur entre l'unité de reconnaissance (TTF) et le groupement pré-organisant glycolurile.

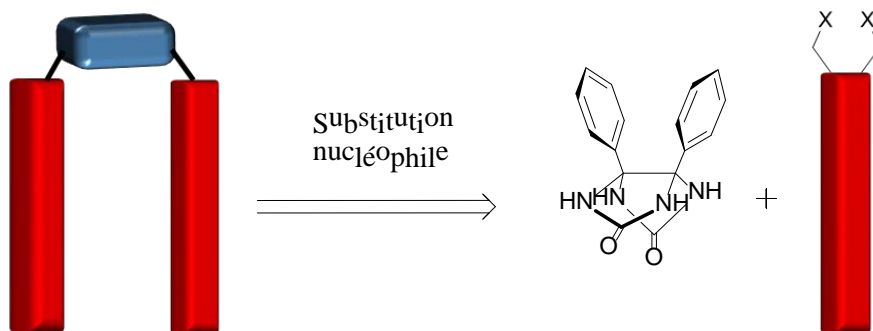


Schéma 6 : Stratégie de synthèse des clips moléculaires envisagés

Ceci nous amène à établir l'état de l'art sur les travaux réalisés concernant la réaction d'alkylation du glycolurile.

Les premiers travaux concernant cette alkylation ont été rapportés par Rebek.⁶⁹ Ces composés sont obtenus par action de *t*BuOK sur le glycolurile permettant une réaction de substitution nucléophile sur le 1,2,4,5-tetrakis(bromométhyl)benzène dans le DMSO, avec un rendement de 15% (Schéma 7). Cette réaction conduit à la formation d'un dimère de glycoluriles, qui a été étudié pour ses propriétés d'auto-association ainsi que pour l'encapsulation réversible du Xenon.

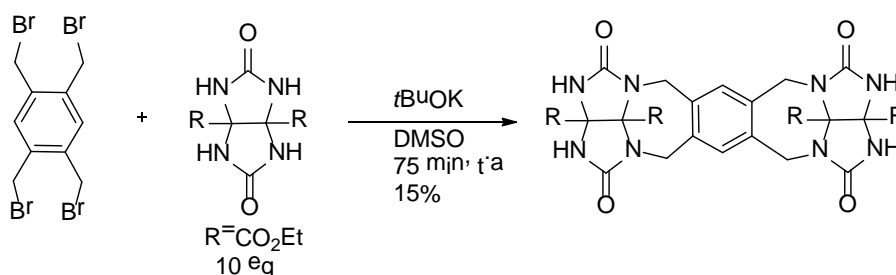


Schéma 7 : Synthèse du dimère Rebek

Kang *et al*⁷⁰ ont adapté cette synthèse en utilisant un équivalent de 1,2-bis(bromométhyl)benzène et un équivalent de glycolurile en présence de *t*BuOK dans le DMSO obtenant le glycolurilxylène avec un rendement de 40% (Schéma 8). Ce composé est ensuite fonctionnalisé par deux groupements acétates pour réaliser la reconnaissance de différents anions.

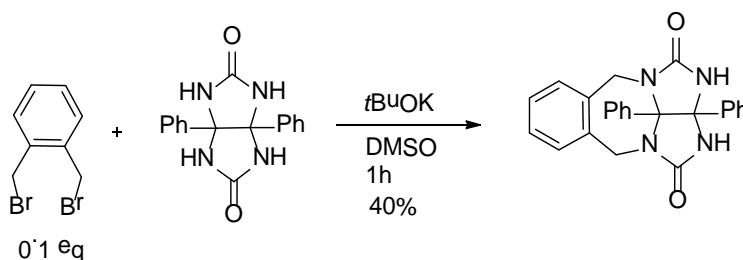


Schéma 8 : Synthèse du glycolurile monofonctionnalisé selon Kang

⁶⁹ Branda, N., Grotzfeld, R. M., Valdes, C. and Rebek, J., Jr. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (1), 85.

⁷⁰ Kang, J., Jo, J.-h. and In, S. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45* (27), 5225.

De nombreux groupes ont ensuite utilisé cette méthodologie pour synthétiser des clips à base glycolurile possédant deux parois aromatiques identiques (Schéma 9). Le tableau 1 décrit des différents exemples correspondant à cette réaction.⁷¹

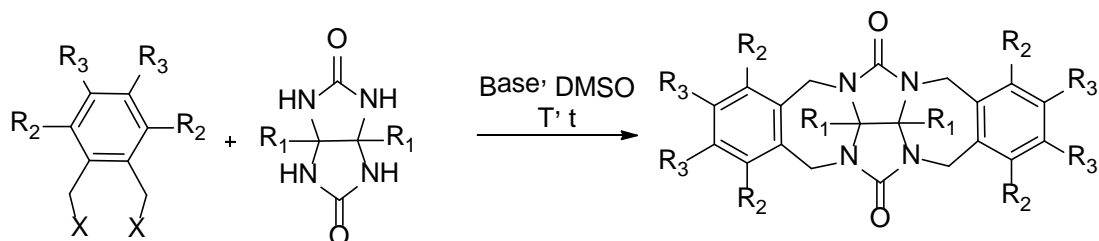


Schéma 9 : Synthèse des glycoluriles bisaryles

R ₁	X	Substituants	Nombre d'équivalents	Base	Temps de réaction (t)	T (°C)	Rdt (%)	Ref
Ph	Br	R ₂ , R ₃ = H	2	KOH	2h	120	80	(a)
C ₆ H ₄ OMe	Br	R ₂ , R ₃ = H	2	KOH	2h	120	67	(b)
C ₆ H ₄ OMe	Cl	R ₂ = H ; R ₃ = Me	2	KOH	2h	120	62	(b)
C ₆ H ₄ OMe	Cl	R ₂ , R ₃ = Me	2	KOH	2h	120	57	(b)
CO ₂ Et	Br	R ₂ = Br ; R ₃ = H	2	<i>t</i> BuOK			39	(c)
CO ₂ Et	Br	R ₂ = H ; R ₃ = Br	4	<i>t</i> BuOK	6h	t.a	39	(d)
Ph	Br	R ₂ = H ; R ₃ = (CH ₂ O) ₄ O	2	NaH	24h	t.a	35	(g)
C ₆ H ₄ OMe	Br	R ₂ = H ; R ₃ = (CH ₂ O) ₄ O	2	KOH	10h	120	57	(f)
	Br	R ₂ = H ; R ₃ = CH=CH-CH=CH		KOH			20	(e)
	Br	R ₂ , R ₃ = H	2	KOH	16	15°C	31	(h)
	Br	R ₂ = H ; R ₃ = CH=CH-CH=CH	2	KOH	16	15°C	26	(i)

Tableau 1 : Conditions de synthèse des dérivés de glycolurile obtenus selon les réactions de substitution nucléophile rapportées dans les références 71a-i

⁷¹ (a) Creaven, B. S., Gallagher, J. F., McDonagh, J. P., McGinley, J., Murray, B. A. and Whelan, G. S. *Tetrahedron* **2004**, *60* (1), 137. (b) Rezaei-Seresht, E. and Hokmabadi, F. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (18), 2473. (c) She, N., Gao, M., Cao, L., Wu, A. and Isaacs, L. *Organic Letters* **2009**, *11* (12), 2603. (d) Wang, Z.-G., Zhou, B.-H., Chen, Y.-F., Yin, G.-D., Li, Y.-T., Wu, A.-X. and Isaacs, L. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (12), 4502. (e) Li, L., She, N. F., Fei, Z., So, P. K., Wang, Y. Z., Cao, L. P., Wu, A. X. and Yao, Z. P. *J Fluoresc* **2011**, *21* (3), 1103. (f) Rezaei-Seresht, E., Salemi, S., Ahmadi, M. and Taghizadeh, S. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2012**, *76* (1-2), 69. (g) Bogaschenko, T. Y., Lyapunov, A. Y., Kikot, L. S., Mazepa, A. V., Botoshansky, M. M., Fonari, M. S. and Kirichenko, T. I. *Tetrahedron* **2012**, *68* (24), 4757. (h) Reek, J. N. H., Kros, A. and Nolte, R. J. M. *Chemical Communications* **1996**, (2), 245. (i) Elemans, J. A. A. W., Rowan, A. E. and Nolte, R. J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (7), 1532.

Il ressort de ces exemples que la synthèse de *bis*(aryl)glycoluriles par substitution nucléophile en conditions basiques permet d'obtenir une grande variété de glycolurildixylènes. Ces composés sont synthétisés avec des rendements variant de 20 à 80%. Malgré des conditions très variables de réactions, l'utilisation d'hydroxyde de potassium semble conduire à de meilleurs rendements. Ces exemples montrent que les clips synthétisés à partir de glycoluriles peuvent être obtenus avec de bons rendements, en une seule étape de synthèse, tout en étant compatibles avec de multiples fonctionnalisations.

3. Synthèse des clips

Le diphenylglycolurile **1** est obtenu par condensation de deux molécules d'urée sur le benzile, selon un mécanisme d'addition nucléophile catalysée par l'acide trifluoroacétique. Le composé est obtenu avec un bon rendement de 80% selon une méthode décrite dans la littérature (Schéma 10).⁷²

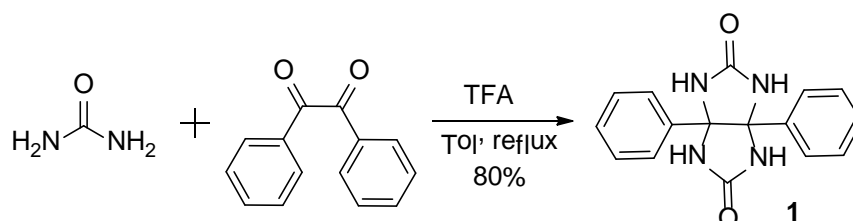


Schéma 10 : Synthèse du diphenylglycolurile **1**

Le 4,5-*bis*(bromométhyl)-1,3-dithiole-2-thione **9**, précurseur du motif TTF, est par ailleurs synthétisé pour réagir selon une réaction de substitution nucléophile avec le composé **1**. Ainsi, la dithiolethione **9** est synthétisée en trois étapes à partir du trithiocarbonate et de l'acétylène dicarboxylate de diméthyle avec un rendement global de 37%, selon une méthodologie mise au point au laboratoire (Schéma 11).⁷³

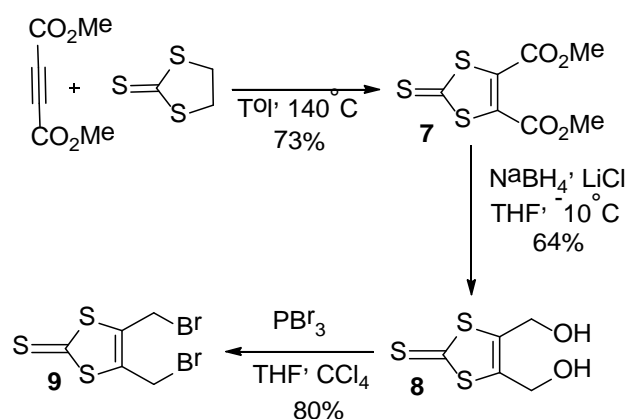


Schéma 11 : Synthèse du composé **9**

⁷² Butler, A. R. and Leitch, E. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1980**, (1), 103.

⁷³ Durand, C., Hudhomme, P., Duguay, G., Durand, C., Jubault, M. and Gorgues, A. *Chemical Communications* **1998**, (3), 361.

La première étape est une réaction de cycloaddition qui par extrusion d'une molécule d'éthylène fournit le composé **7**⁷⁴ avec un rendement de 73%. La seconde étape correspond à la réduction des groupements esters en alcools primaires par action du borohydrure de lithium formé *in-situ* dans le THF à -10°C, conduisant au dialcool **8**⁷⁵ avec un rendement de 64%. Enfin l'addition de tribromure de phosphore sur le dialcool conduit à la formation du 4,5-*bis*(bromométhyl)-1,3-dithiole-2-thione **9** avec un rendement de 80%.

Nous avons alors étudié les meilleures conditions de réaction pour le greffage des parois dithiolethiones sur le motif glycoluryle (Schéma 12) en faisant varier la nature de la base, la température et le temps de réaction (Tableau 2). Ces réactions sont effectuées avec deux équivalents de dithiolethione **9** et quatre équivalents de base

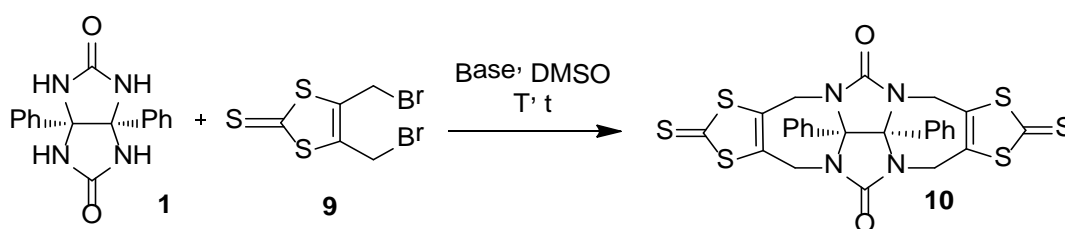


Schéma 12 : Réaction de substitution nucléophile conduisant au composé **10**

Base	Température (T)	Durée (t)	Rendement
KOH	t.a	24h	6%
NaH	t.a	24h	5%
KOH	t.a	4h	12%
<i>t</i> BuOK	t.a	4h	19%
<i>t</i> BuOK	30°C (thermostatée)	4h	12%
<i>t</i> BuOK	20°C (thermostatée)	3h	36%

Tableau 2 : Optimisation des conditions de synthèse du composé **10**

En utilisant les meilleures conditions décrites dans le tableau 1, à partir des réactifs **1** et **9**, le produit souhaité **10** est obtenu avec un rendement faible de 6%. En remplaçant l'hydroxyde de potassium par l'hydruure de sodium un rendement similaire de 5% est observé. En utilisant le *t*BuOK et en réduisant le temps de réaction à 4h, une augmentation conséquente du rendement (19%) est notée. Finalement les meilleures conditions de réaction sont l'utilisation du *t*BuOK, pendant 3h d'agitation à une température thermostatée à 20°C conduisant à un rendement de 36% pour le composé **10**. La température de 20°C est très importante, elle correspond à la plus basse température pouvant être utilisée avec le DMSO. Toute augmentation de la température semble conduire à une dégradation de la dithiolethione *bis* halogénée **9** avec ces conditions opératoires.

⁷⁴ O'Connor, B. R. and Jones, F. N. *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, 35 (6), 2002.

⁷⁵ Fox, M. A. and Pan, H.-I. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, 59 (22), 6519.

Pour la seconde brique moléculaire correspondant à l'unité TTF, les dithiolones **11** et **12** sont par ailleurs synthétisées.

La dithiolethione diester **11** est facilement obtenue par transchalcogénéation, du composé **7** par l'action de l'acétate mercurique dans l'acide acétique avec un rendement de 83% (Schéma 13).

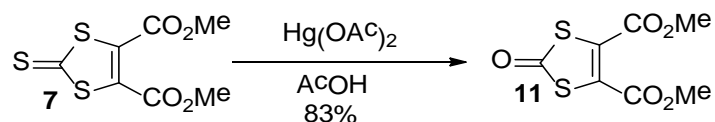


Schéma 13 : Transchalcogénéation du composé **7**

La dithiolone **12** est synthétisée à partir du 3,3'-((2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-diyl)bis(sulfanediyl))dipropanenitrile, disponible au laboratoire (Schéma 14).⁷⁶

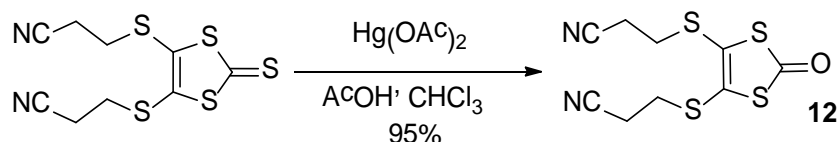


Schéma 14 : Transchalcogénéation conduisant au composé **12**

La synthèse des clips **13** et **14** est finalement réalisée à partir du dérivé glycoluryle **10** et des dithiolethiones **11** et **12** par une réaction d'hétérocouplage utilisant le triméthylphosphite. Les deux composés sont obtenus après purification avec un rendement de 15% (Schéma 15).

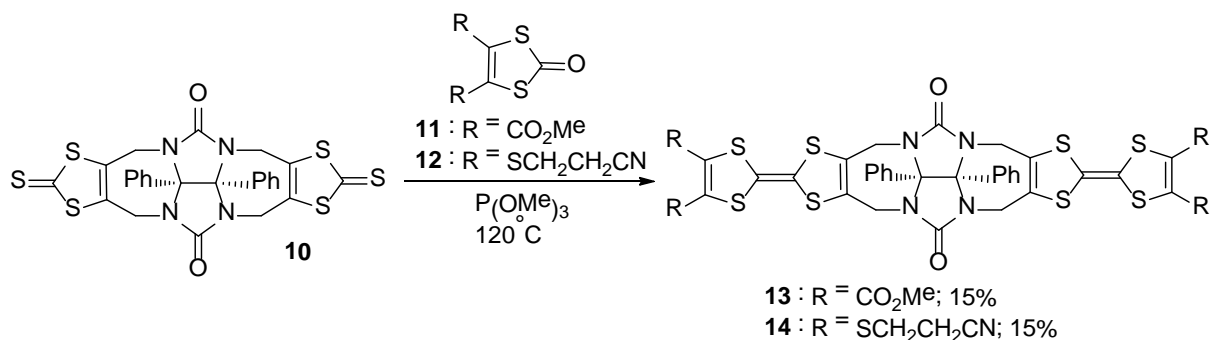


Schéma 15 : Synthèse des clips **13** et **14**

Le faible rendement du couplage entre le dérivé glycoluryle **10** et la dithiolone **12** peut s'expliquer par la présence de sous-produits mis en évidence dans le brut réactionnel de cette réaction. En effet l'étude par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) révèle la présence de deux pics moléculaires à $m/z = 928$ et $m/z = 1474$. Par ailleurs, le spectre RMN ¹H montre deux doublets dont les constantes de couplage sont en accord avec des couplages ²J_{H-P} (5,6 Hz) et ³J_{H-P} (10,7 Hz). Ces différentes analyses indiquent la présence des phosphonates **15** et **16** (Figure 61). La formation de composés phosphonates selon une

⁷⁶ Svenstrup, N., Rasmussen, K. M., Hansen, T. K. and Becher, J. *Synthesis* **1994**, 1994 (08), 809.

réaction réalisée sous ces conditions a déjà été décrite par Parg *et al*⁷⁷ lors de couplage de dithiolethione en présence d'un large excès de trialkylphosphite en milieu particulièrement dilué. Le dérivé **17** a également été observé par spectrométrie de masse ($m/z = 1635,9$). Cependant malgré le fort intérêt que peut représenter cette structure, ce composé n'a pu être isolé. Les mêmes considérations peuvent être prises en compte pour l'obtention du composé **13**. En effet, le couplage entre la dithiolone **11** et le composé **10** a été réalisé dans les mêmes conditions de concentration de triméthylphosphite. Néanmoins aucun sous-produit n'a été isolé lors de la purification du composé **13**.

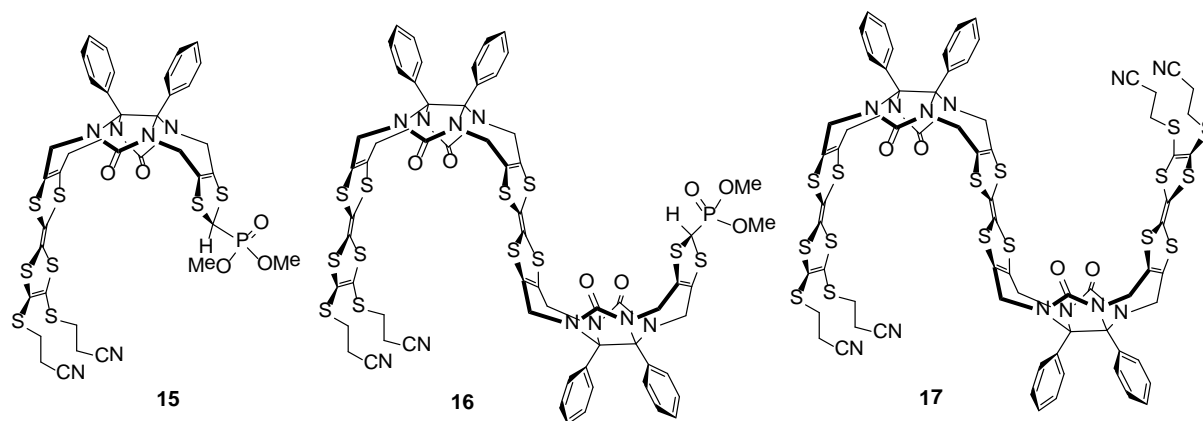


Figure 61 : Sous-produits de la synthèse du clip **14**

La formation des produits **15** et **16** peut s'expliquer selon le mécanisme réactionnel présenté ci-dessous (Schéma 16).⁷⁷ Une première molécule de phosphite conduit à la formation d'un ylure de thiophosphonium **11**, puis au carbène **12** par l'élimination d'une molécule de triméthylthiophosphonate. Ce carbène peut alors réagir avec une molécule de phosphite pour former l'ylure de phosphore **13** correspondant, qui après prototropie intramoléculaire permet la formation du phosphonate correspondant. L'ylure de thiophosphonium **11** peut également réagir avec une molécule de dithiolone présente en solution, qui après l'élimination d'une molécule de phosphonate $O=P(OMe)_3$, puis l'addition d'un nouvel équivalent de triméthylphosphite va conduire à la thiophosphétane **17** qui après l'élimination d'une molécule de thiophosphonate permet la synthèse du TTF.

⁷⁷ Parg, R. P., Kilburn, J. D. and Ryan, T. G. *Synthesis* **1994**, 1994 (02), 195.

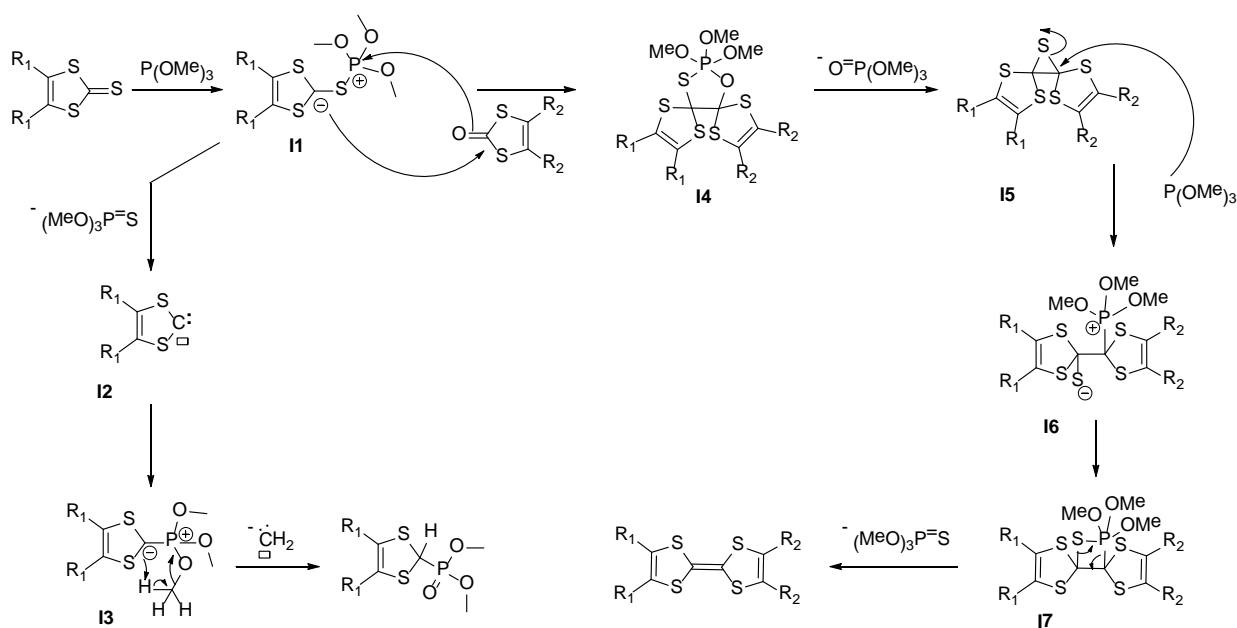


Schéma 16 : Mécanisme de la formation du TTF et du phosphonate en présence de triméthylphosphite

L'observation de ces dimères de glycoluril nous a alors conduits à la synthèse du composé **18**. Ce dimère cyclique est une structure originale car seule une publication de Nolte *et coll.*⁷⁸ décrit la préparation d'un dimère de diglycoluril dihydroquinone **19** (Figure 62). Nolte a synthétisé ce composé par réaction de substitution électrophile aromatique entre le composé **2** et l'hydroquinone. Ce composé est isolé avec un rendement de 3%, et les auteurs décrivent ce composé avec une cavité dont les dimensions sont de 2.5 x 2.0 Å. Cette cavité est alors trop restreinte pour accueillir un invité organique. Dans le cas du composé **18** des calculs théoriques (MMFF94)⁷⁹ ont permis d'évaluer la taille de la cavité qui serait de 6 x 8 Å. Il semble que ce volume soit suffisant pour contenir une molécule organique de faible volume.

⁷⁸ Smeets, J. W. H., Sijbesma, R. P., Niele, F. G. M., Spek, A. L., Smeets, W. J. J. and Nolte, R. J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (3), 928.

⁷⁹ Halgren, T. A., *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 490

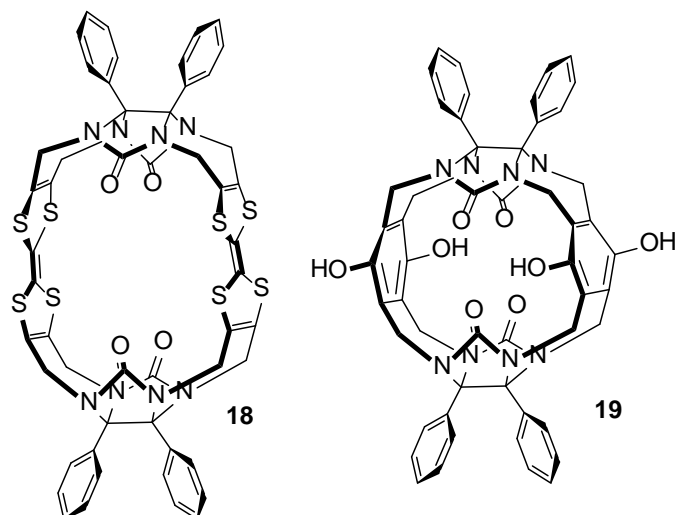


Figure 62 : composé **18** envisagé et diglycolurildihydroquinone **19** de Nolte

Le composé **10** a été engagé dans une réaction d'homocouplage en présence de triéthylphosphite. Malheureusement le produit souhaité n'a pas pu jusqu'à présent être isolé, ni détecté (Schéma 17).

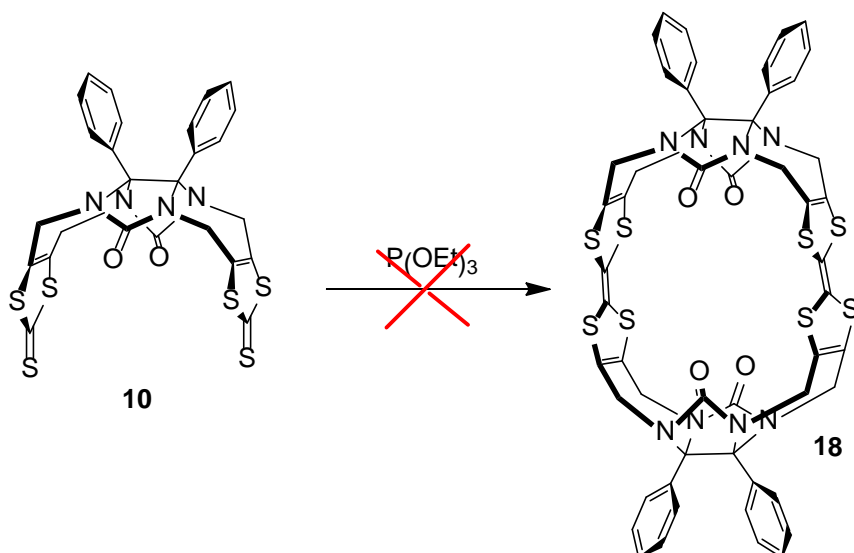


Schéma 17 : Réaction d'homocouplage du composé **10**

Le clip **14** possède quatre fonctions thiolates protégées par des groupements 2-cyanoéthylsulfanyles. Ces groupements protecteurs peuvent être déprotégés par l'action d'une base ce qui autorise l'introduction de diverses chaînes alkyles nous permettant la fonctionnalisation de ce clip. Des groupements méthyles ont été insérés afin d'obtenir un clip possédant peu de gêne stérique et également de bonnes propriétés de cristallisation. La déprotection de la fonction thiolate du clip **14** s'effectue en présence de carbonate de césium dans un mélange DMF/MeOH, puis la méthylation est réalisée par addition d'iodométhane (Schéma 18). Le clip **20** est obtenu après purification avec un rendement de 72%.

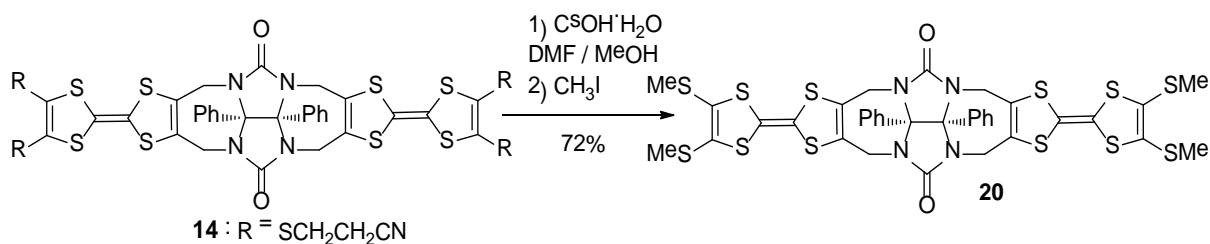


Schéma 18 : Synthèse du clip **20**

Le clip **20** étant synthétisé avec un faible rendement global sur trois étapes de 3,8%, nous avons décidé d'introduire directement les parois TTF en utilisant comme réactif le 2,3-bis(bromométhyl)TTF **25** dont la synthèse a été décrite précédemment au laboratoire.⁸⁰

Le TTF **23** est synthétisé grâce à un couplage en présence de triméthylphosphite entre les composés **22** et **11** avec un rendement de 60% (Schéma 19). Le composé **22** provient d'une synthèse en deux étapes qui débute par l'obtention du zincate **21** qui est ensuite méthylé par l'action de l'iodométhane. Le TTF **25** est synthétisé en deux étapes à partir du composé **23**, avec une réduction par le borohydure de sodium conduisant à la molécule **24** avec un rendement de 85%, puis une bromation en présence de tribromure de phosphore nous donne accès au TTF **25** avec un rendement de 70%.

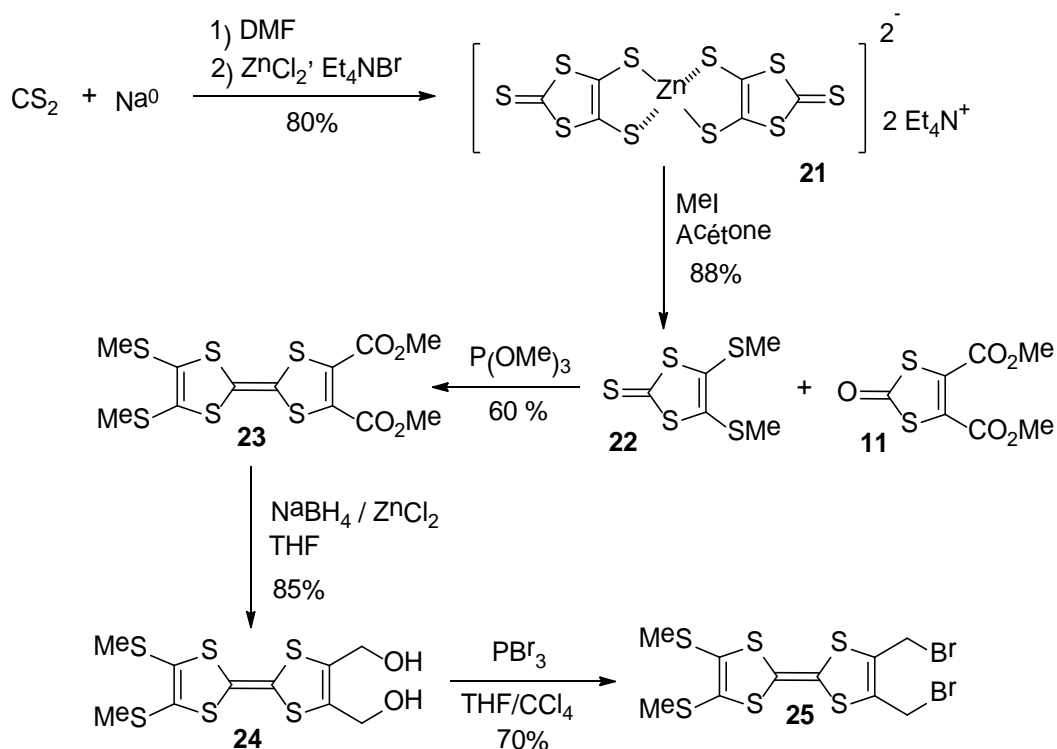


Schéma 19 : Schéma réactionnel pour l'obtention de **25**

La synthèse du composé **20** est ainsi réalisée selon une seconde voie, en utilisant les conditions optimisées lors de l'obtention de **10** (Schéma 20). Le glycolurile **1** est mis en présence de quatre équivalents de *t*BuOK dans le DMSO, puis le TTF **25** est ajouté afin d'obtenir le clip **20** avec un très

⁸⁰ Hudhomme, P., Liu, S. G., Kreher, D., Cariou, M. and Gorgues, A. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40 (15), 2927.

bon rendement de 48%, considérant que cette synthèse met en œuvre quatre substitutions nucléophiles et la formation de 2 cycles à 7 atomes.

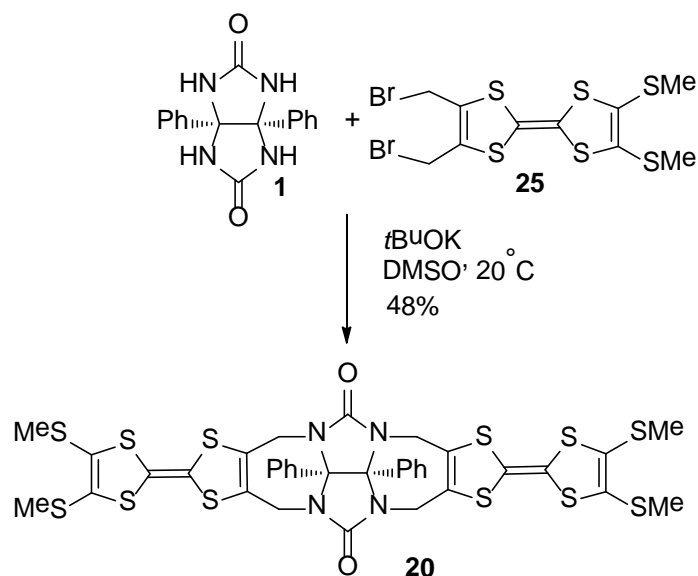


Schéma 20 : Seconde voie de synthèse du composé 20

Afin de diversifier les structures obtenues, nous avons tenté d'introduire le groupement hydroquinone protégé sur le motif TTF par cette voie de synthèse. La réaction de substitution nucléophile est réalisée sur le motif glycoluryle en présence de quatre équivalents de *t*BuOK et de deux équivalents de TTF **26** synthétisé précédemment au laboratoire (Schéma 21).⁸¹ Le produit souhaité n'a pas pu être isolé, et seule la présence de *tert*-butoxy(*tert*-butyl)diphénylsilane provenant de la déprotection des groupements silylés des unités TTFs dans ces conditions basiques a été détectée dans le brut réactionnel.

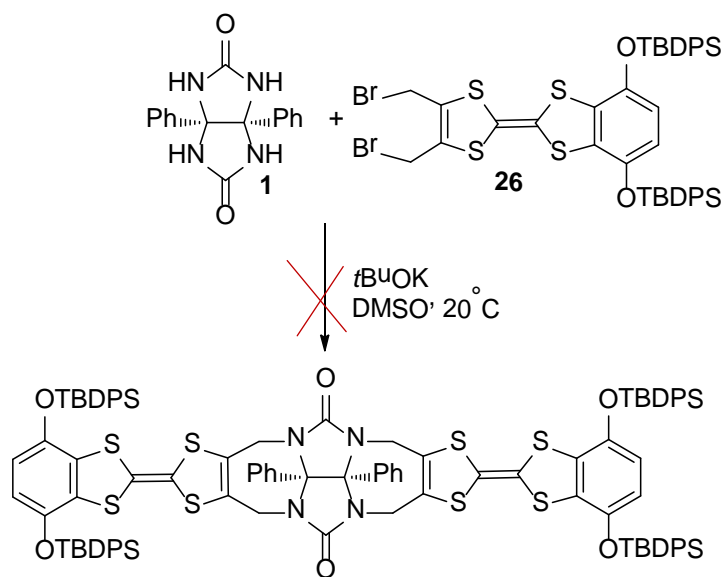


Schéma 21 : Réaction de substitution nucléophile entre les composés 1 et 26

⁸¹ Baffreau, J., Dumur, F. and Hudhomme, P. *Organic Letters* **2006**, 8 (7), 1307.

Dans cette partie, trois nouveaux clips ont donc été synthétisés selon une nouvelle méthodologie de synthèse et vont faire l'objet de caractérisations dans la partie suivante.

4. Caractérisation

4.1 Diffraction des rayons X

Des mono-cristaux des composés **14** et **20** ont été obtenus par diffusion lente dans un mélange DCM/hexane. Leurs structures ont été résolues par diffraction des rayons X (Figure 63).

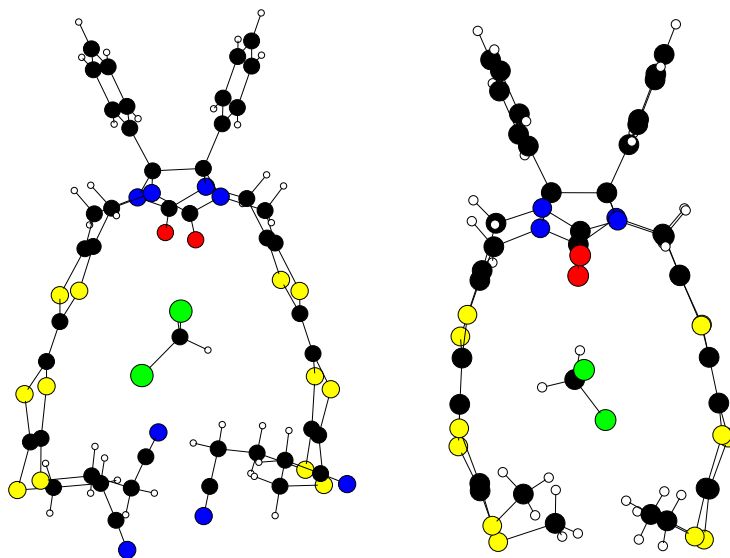


Figure 63 : Structures obtenues par diffraction des rayons X de **14** et **20**.

Ces deux composés cristallisent dans le groupe d'espace triclinique P-1 avec une molécule de DCM incluse dans la cavité formée par les bras TTFs. La conformation en forme de U est confirmée par l'angle θ de 113° formé par les 3 atomes successifs N-C-C des cycles à sept chaînons (Figure 64).

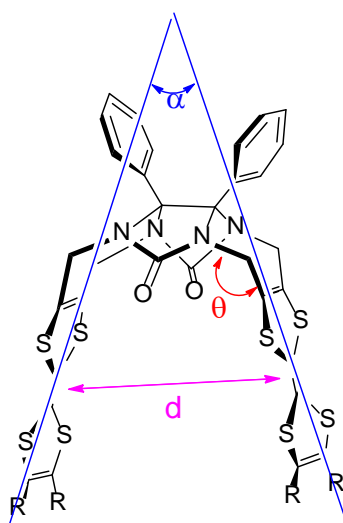


Figure 64 : Paramètres géométriques des clips

L'ouverture de la cavité des récepteurs se caractérise par l'angle α de 42° et de 30° , respectivement pour les clips **14** et **20**, formé par les deux parois TTF. La distance (d) déterminée à partir de la double liaison centrale des deux parois TTF est de $8,45 \text{ \AA}$ (clip **14**) et de $7,25 \text{ \AA}$ (clip **20**). Les différences géométriques entre ces deux architectures peuvent être expliquées par la présence de groupements cyanoéthylsulfanyles plus encombrants pour le clip **14** par rapport aux groupements méthylsulfanyles du clip **20**.

L'empilement au sein de la maille cristalline de ces deux composés fait apparaître un arrangement alterné «tête à queue» entre deux molécules voisines (Figure 65). Entre deux molécules de clip **14**, des distances $d_{S,S} = 3,51 \text{ \AA}$, inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de soufre ($d_{VDW} = 3,60 \text{ \AA}$), sont mises en évidence, indiquant la présence d'interactions intermoléculaires. Il est à noter que ces deux composés ne cristallisent pas sous forme de dimère provenant de l'insertion d'un bras d'une première molécule dans la cavité d'une seconde.^{71c, 71d}

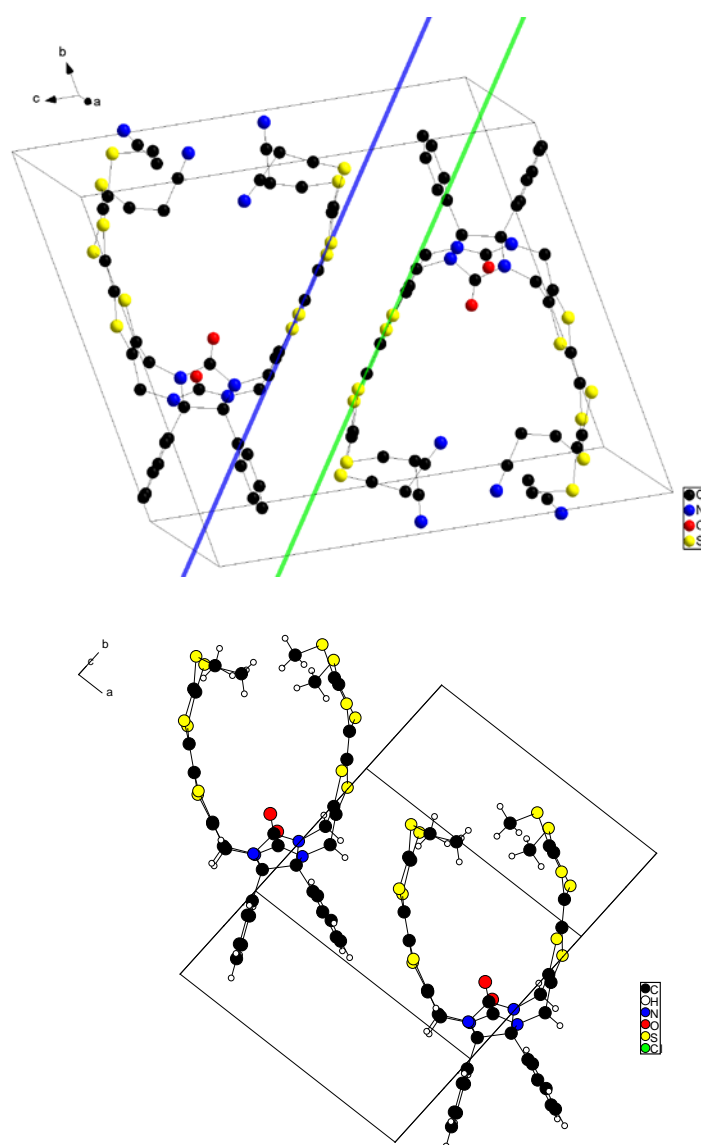
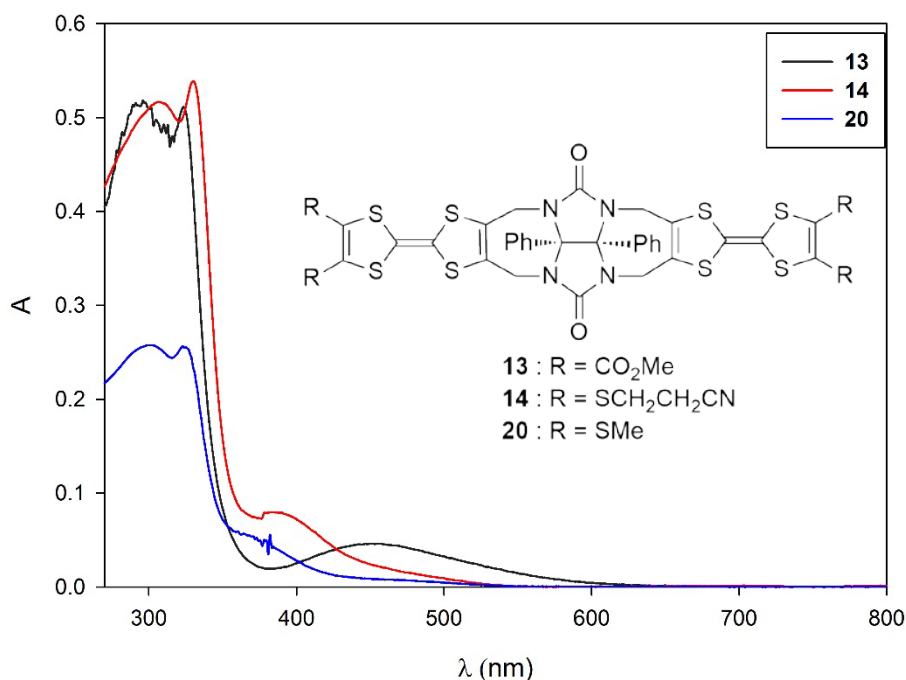


Figure 65 : Empilement dans la maille cristalline du composé **14** (haut) et **20** (bas).

L'étude de ces structures cristallines démontre que ces architectures possèdent une cavité avec une distance proche de 7 Å, estimée idéale pour la reconnaissance de molécules planes. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés de ces composés en solution.

4.2 Propriétés optiques

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés dans le DCM à une concentration de 10^{-5} M dans des cuves en quartz de 1 cm (Figure 66). Le composé **13** possède deux bandes d'absorption caractéristiques, avec une bande centrée à 450 nm présentant un déplacement bathochrome lié à la conjugaison entre le noyau TTF et la fonction carbonyle de l'ester, et une transition $\pi-\pi^*$ à 320 nm. Les composés **14** et **20** possèdent deux bandes intenses d'absorption dans l'UV proche ainsi qu'un épaulement situé entre 350 et 400 nm.



4.3 Propriétés électrochimiques

Afin de déterminer le pouvoir donneur de ces clips pour la reconnaissance de molécules électrodéficientes, nous avons réalisé la voltampérométrie cyclique de ces molécules en solution (Figure 67). Les mesures sont menées dans un mélange DCM/ACN (3/1) à une concentration de 10^{-3} M, en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond, dans une cellule électrochimique composée d'une électrode de travail en platine, d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence AgNO_3/Ag . Le ferrocène est utilisé comme pseudo-référence puis les potentiels sont calibrés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

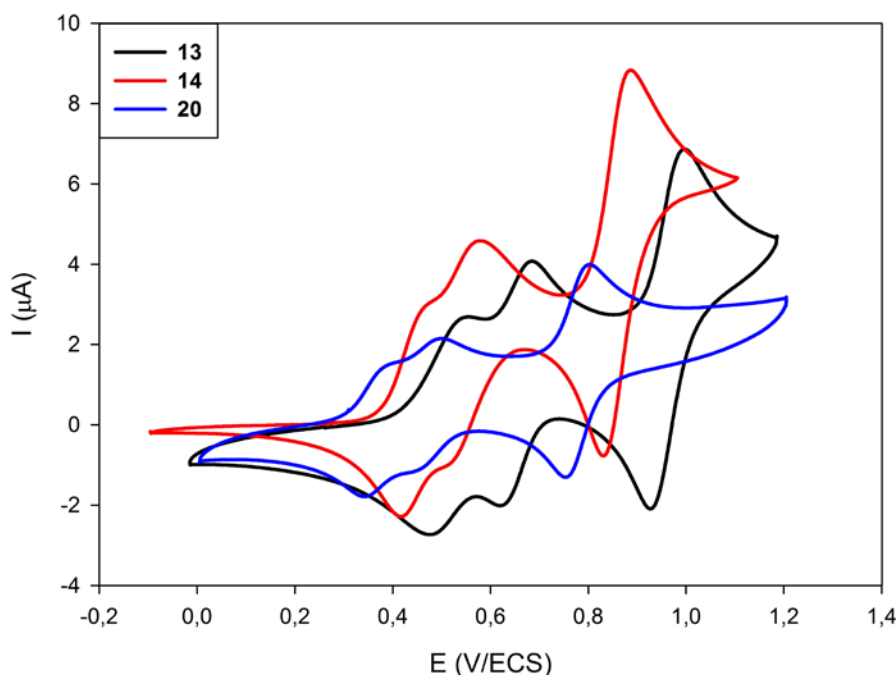


Figure 67 : Voltammogramme des composés **13**, **14** et **20** (10^{-3} M, DCM /ACN 3 :1, TBAPF₆ 0,1 M, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les voltammogrammes présentent deux vagues d'oxydation réversibles, correspondant au passage du TTF neutre au radical cation puis au dication. La variation du potentiel d'oxydation est fonction de la fonctionnalisation des parois TTFs, le plus bas potentiel étant observé pour le composé **20** portant des groupements donneurs d'électrons méthylsulfanyles et le plus haut potentiel d'oxydation correspond au composé **13** substitué par des groupements accepteurs esters méthyliques (Tableau 3).

Composé	E_{ox1}	$E_{\text{ox1}'}$	E_{ox2}
13	+ 0.50*	+ 0.65*	+ 0.96**
14	+ 0.44*	+ 0.55*	+ 0.85**
20	+ 0.36*	+ 0.48*	+ 0.77**

* processus d'oxydation à un électron

** processus d'oxydation à deux électrons

Tableau 3 : Potentiels d'oxydation des clips **13**, **14** et **20** (10^{-3} M, DCM /ACN 3 :1, TBAPF₆ 0,1 M, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Pour ces trois composés, un dédoublement de la première vague d'oxydation est observé. Ceci est caractéristique de la présence d'interactions entre les groupements électroactifs, lors du passage à l'état cation radical. Le dédoublement de cette vague indique la présence de dimères à valence mixte $(\text{TTF}_2)^{+\bullet}$.⁸²

La formation de dimères à l'état oxydé a déjà été observée par Chiu sur le glycolurile-TTF **6**.⁸³ L'association de deux clips de l'état à valence mixte $[\mathbf{6@6}]^{\bullet+}$ jusqu'à l'état de dimère tétracationique

⁸² Spanggaard, H., Prehn, J., Nielsen, M. B., Levillain, E., Allain, M. and Becher, J. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122 (39), 9486.

⁸³ Chiang, P. T., Chen, N. C., Lai, C. C. and Chiu, S. H. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14 (21), 6546.

$[6@6]^{4.4+}$ est observée. Puis le passage à l'état dication rompt l'association de ce dimère pour former deux monomères 6^{4+} due à la répulsion électronique des espèces chargées. La caractérisation de ces phénomènes a été rendue possible par l'observation de la voltampérométrie cyclique, faisant apparaître quatre processus d'oxydations réversibles. La spectroélectrochimie dans l'ACN a ensuite permis l'observation d'une large bande dans la région du proche infrarouge (1000-2000 nm) caractéristique d'une valence mixte, et également l'observation de π -dimères grâce aux bandes caractéristiques (830 nm) pour des TTFs non substitués par des groupements alkylsulfanyles. Enfin l'oxydation chimique suivie par spectrométrie de masse a permis de confirmer la présence de ces espèces. Le processus d'oxydation du composé **6** peut donc être décrit selon le schéma suivant (Schéma 22).

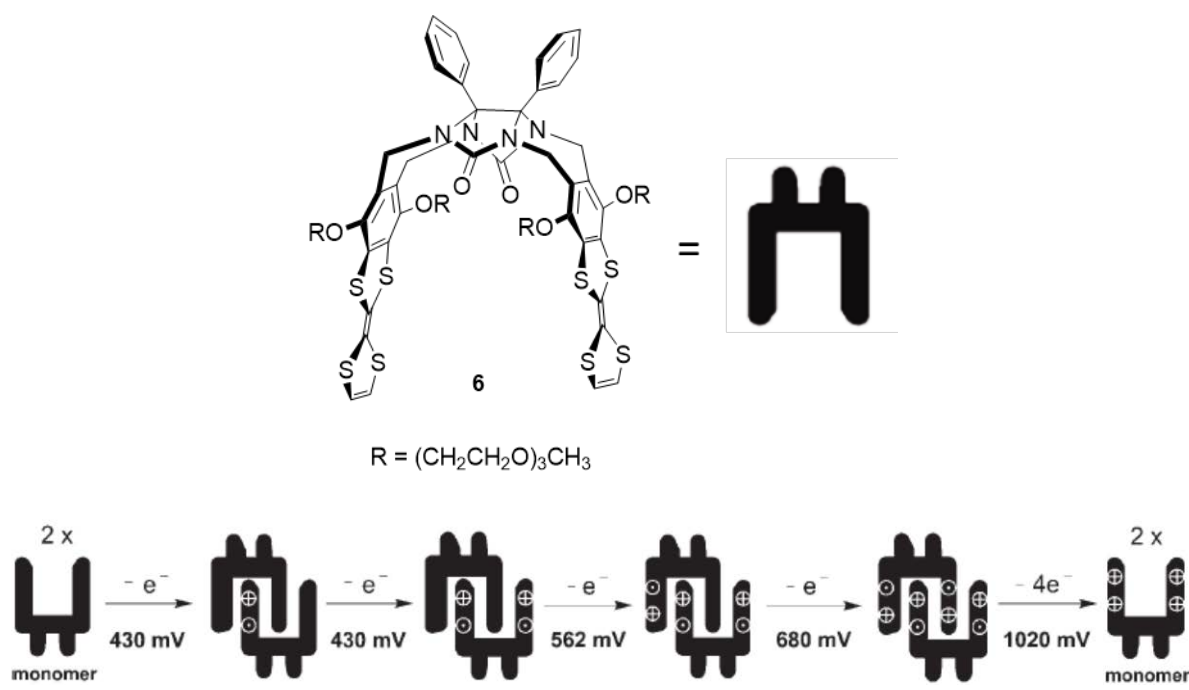


Schéma 22 : Schématisation des valences mixtes observées par Chiu pour le composé **6**

Il apparaît que l'association de nos clips est différente de celle proposée par Chiu. En effet, la voltampérométrie cyclique de nos composés montre la présence de trois processus électrochimiques contrairement aux clips de Chiu où quatre processus sont mis en évidence. Afin de déterminer la nature des interactions mises en jeu, nous avons décidé d'entreprendre une première étude en faisant varier la concentration du composé **14** en solution (Figure 68).

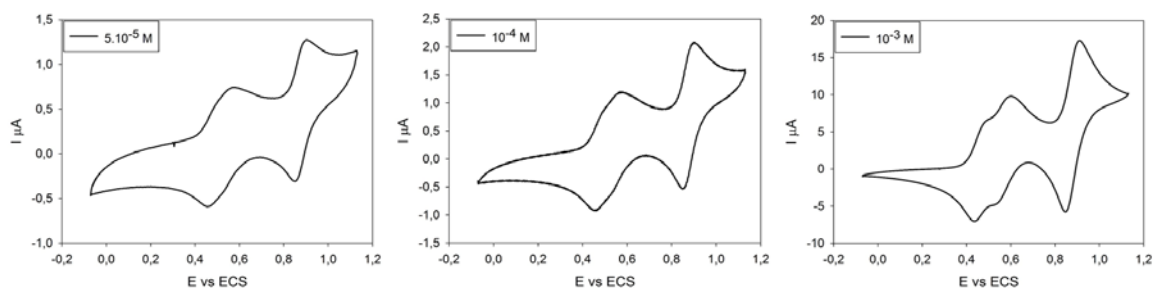


Figure 68 : Voltampérométrie cyclique de **14** à différentes concentrations (DCM/ACN 3 :1, TBAPF₆ 0,1 M, 100 mV.s⁻¹)

L'écart entre les deux premiers pics d'oxydation est fonction de la concentration du composé **14**. Le dédoublement de la première vague d'oxydation est en effet observé à la concentration la plus élevée (10^{-3} M), alors qu'il est pratiquement inexistant à une plus faible concentration ($5 \cdot 10^{-5}$ M). Ce résultat démontre que la valence mixte est de nature intermoléculaire.

Pour compléter ces caractérisations nous avons réalisé une oxydation chimique de ces composés suivie par spectroscopie UV-Vis-N.I.R.

4.4 Oxydation chimique suivie par spectroscopie UV-Vis-N.I.R.

Pour cette étude, le composé **13** a été choisi car il possède une plus grande solubilité par rapport au composé **14**. L'oxydation est réalisée par l'addition d'hexafluoroantimonate de nitrosonium (NOSbF_6), qui possède un potentiel redox de 1,27 V (ACN ; /ECS) suffisant pour oxyder complètement les unités TTFs. Des aliquotes de NOSbF_6 à 5 mM dans l'ACN sont ajoutés à une solution du composé **13** à 0,1 mM dans le DCM. Le suivi est réalisé entre 300 nm et 2000 nm dans une cuve en quartz de trajet optique $l = 0,2$ cm (Figure 69).

La bande du TTF à 320 nm diminue progressivement accompagnée par l'apparition des bandes caractéristiques du cation radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ à 440 nm et à 595 nm.⁸⁴ Puis une nouvelle bande à 340 nm apparaît ensuite après l'ajout de deux équivalents correspondant à l'apparition du dication TTF^{2+} .

Dans le proche infra-rouge, on observe l'apparition d'une bande d'absorption centrée à 815 nm et d'une large bande d'absorption entre 1300 et 2000 nm dès l'addition du premier ajout de NOSbF_6 . Ces absorptions atteignent un maximum après l'addition d'un équivalent d'agent oxydant puis diminuent à nouveau. L'absorption entre 1300 et 200 nm est caractéristique d'interactions de type valence mixte.⁸⁵ L'absorption à 815 nm, étant corrélée à cette première absorption, correspond également à l'absorption du complexe à valence mixte. Nous n'observons pas l'apparition de dimères à l'état dication pour ces clips moléculaires.

⁸⁴ Lyskawa, J., Salle, M., Balandier, J.-Y., Le Derf, F., Levillain, E., Allain, M., Viel, P. and Palacin, S. *Chemical Communications* **2006**, (21), 2233.

⁸⁵ Torrance, J. B., Scott, B. A., Welber, B., Kaufman, F. B. and Seiden, P. E. *Physical Review B* **1979**, 19 (2), 730.

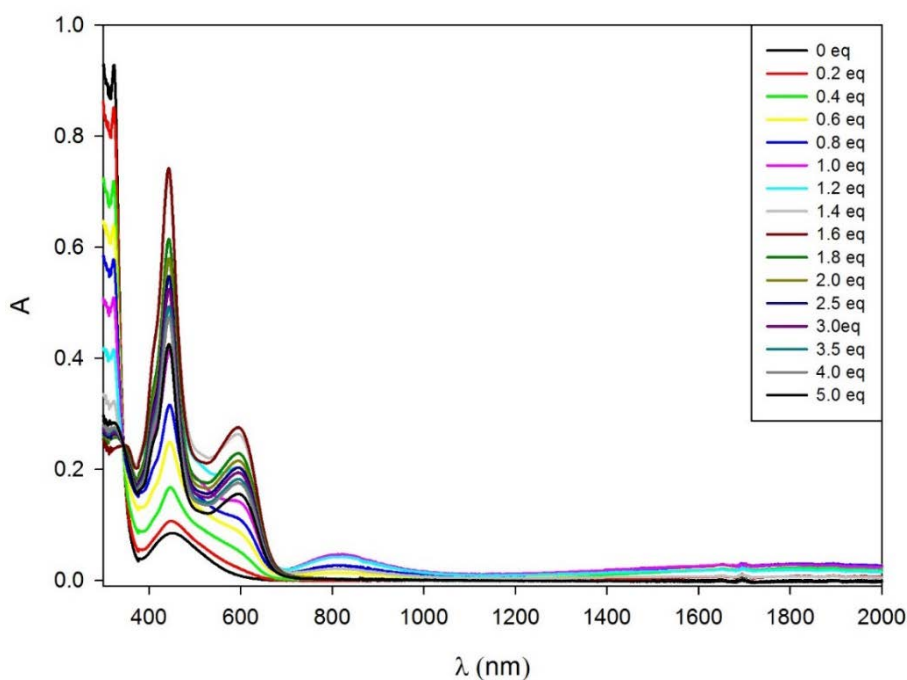


Figure 69 : Oxydation chimique avec NOSbF_6 ($5.10^{-3}M$, ACN) du composé **13** ($10^{-4}M$, DCM) (représentation 2D)

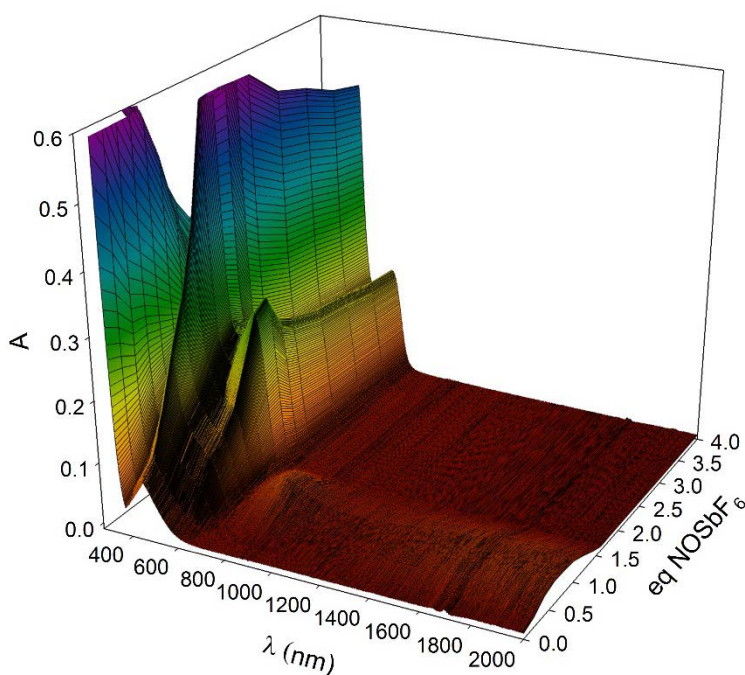


Figure 70 : Oxydation chimique avec NOSbF_6 ($5.10^{-3}M$, ACN) du composé **13** $10^{-4}M$, DCM) (représentation 3D)

L'ensemble de ces résultats nous permet de proposer un modèle pour expliquer les phénomènes observables lors de l'oxydation du clip **13** (Figure 71). La première oxydation du clip en cation radical conduit par association avec une espèce neutre à l'état de valence mixte pour lequel les deux unités restent à proximité l'une de l'autre ou sont emboîtées. Ce cation radical est oxydé à un électron en dication diradical puis à deux électrons pour conduire directement au tétracation.

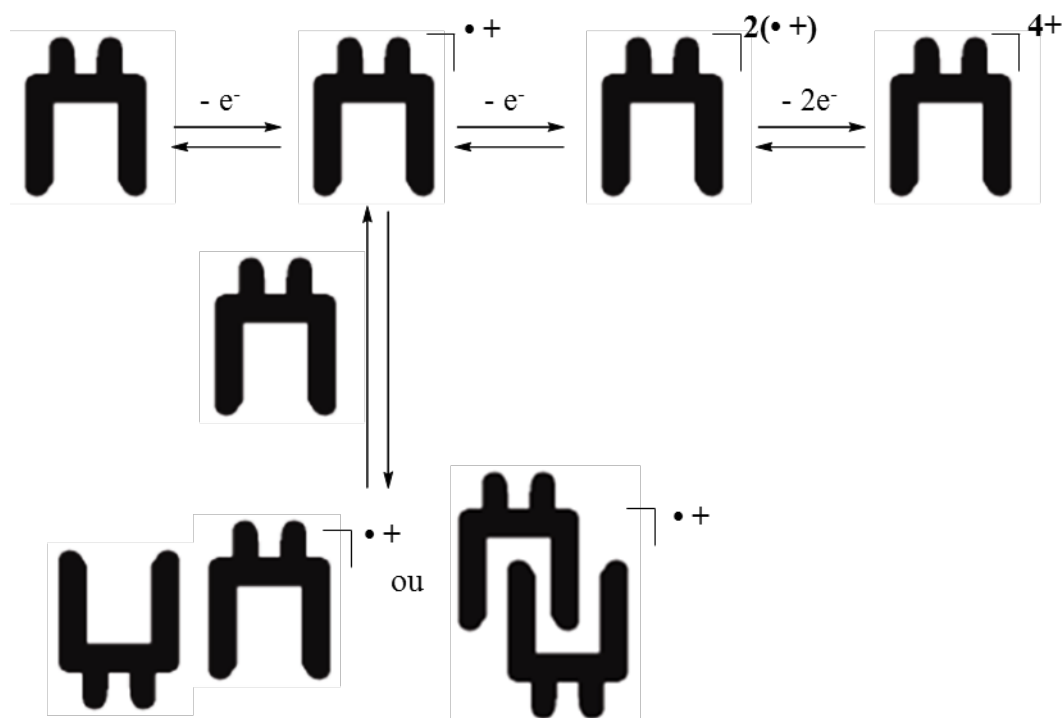


Figure 71 : Processus électrochimiques proposés

Les clips moléculaires synthétisés possèdent donc des propriétés électroniques intéressantes qui pourront être utilisées dans l'élaboration de matériaux moléculaires originaux, grâce à la formation de valences mixtes intermoléculaires.

5. Propriétés de Reconnaissance

La caractérisation électrochimique des différents clips nous indique que le composé **20** est le meilleur donneur d'électrons et la structure RX montre qu'il possède une distance inter-TTF proche de 7 Å. Il apparaît donc que ce clip est le meilleur candidat pour des études de reconnaissance de molécules électrodéficientes planes

5.1 Cyclobis(paraquat-*p*-phénylène)

Le cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) [CBPQT⁴⁺] est une molécule cyclique cationique dérivé du paraquat, un herbicide très utilisé jusqu'en 2007 dans l'union européenne (Figure 72). Cette molécule a été très étudiée pour ses propriétés à former des complexes à transfert de charges avec le TTF,⁸⁶ notamment le tétraméthylTTF pour lequel la forte constante d'association avec CBPQT⁴⁺ ($K_a =$

⁸⁶ (a) Olson, M. A., Braunschweig, A. B., Ikeda, T., Fang, L., Trabolsi, A., Slawin, A. M. Z., Khan, S. I. and Stoddart, J. F. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, 7 (21), 4391. (b) Bryce, M. R., Cooke, G., Duclairoir, F. M. A. and Rotello, V. M. *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (6), 1143. (c) Nielsen, M. B., Jeppesen, J. O., Lau, J., Lomholt, C., Damgaard, D., Jacobsen, J. P., Becher, J. and Stoddart, J. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66 (10), 3559.

$183\,000\text{ M}^{-1}$) a été déterminée par dilution. La constante d'association avec le tétraméthylsulfanyITTF a également été déterminée dans l'ACN ($K_a = 180\text{ M}^{-1}$) (Figure 72). Ces deux exemples montrent la grande dépendance des propriétés électroniques du donneur vis-à-vis de l'association avec le CBPQT^{4+} .

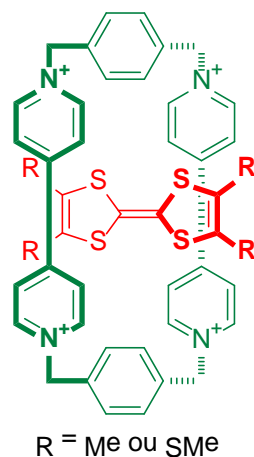


Figure 72 : Complexe TTF@CBPQT^{4+}

Le groupe de Stoddart l'a ensuite étudié pour la conception de rotaxane, permettant l'élaboration de machine moléculaire de type muscle artificiel.⁸⁷ Chiu *et al*⁶⁶ ont également décrit un pseudo-caténaire à partir du *bis*(TTF)diphénylglycoluril **6** et d'un dérivé éther couronne du paraquat fonctionnalisé par un éther-couronne (Schéma 23). La constante d'association déterminée par titration UV-Visible dans l'ACN est $K_a = 1600\text{ M}^{-1}$.

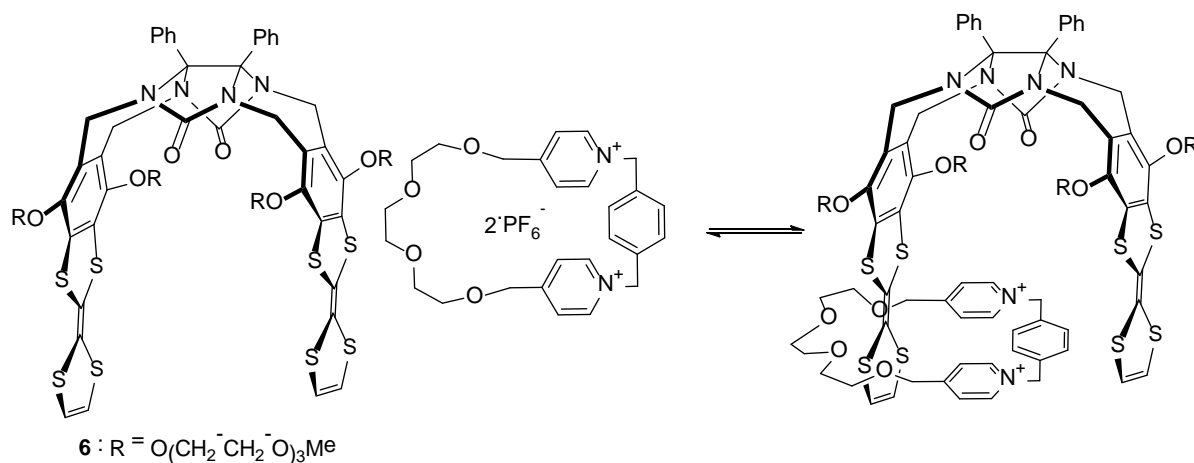


Schéma 23 : Formation du complexe étudié par Chiu

Le CBPQT^{4+} n'étant pas une molécule neutre, l'étude de sa reconnaissance par les clips développés dans ce travail sort de l'objectif initial de cette thèse. Néanmoins, une étude préalable de la

⁸⁷ Liu, Y., Flood, A. H., Bonvallet, P. A., Vignon, S. A., Northrop, B. H., Tseng, H.-R., Jeppesen, J. O., Huang, T. J., Brough, B., Baller, M., Magonov, S., Solares, S. D., Goddard, W. A., Ho, C.-M. and Stoddart, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (27), 9745.

complexation d'un cation permettra de valider la capacité de nos clips à reconnaître des molécules électrodéficientes. La possibilité de développer des machines moléculaires à partir de ces complexes est également une perspective intéressante.

La titration UV-Visible du composé **20** par le $\text{CBPQT}^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ n'a pas pu être réalisée dans l'ACN à cause de la faible solubilité du clip dans les solvants polaires. De même la faible solubilité du $\text{CBPQT}^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ dans le DCM ne nous a pas permis de réaliser la titration dans ces conditions. Un test de titration du clip dans le DCM par le $\text{CBPQT}^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ dans l'ACN a conduit à la précipitation instantanée du composé cationique dans le DCM. Après plusieurs essais, le meilleur compromis pour la solubilité des deux composés s'est révélé être un mélange DCM/ACN dans un ratio 4/6. La titration du composé **20** ($C = 0,2 \text{ mM}$) par le $\text{CBPQT}^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ ($C = 10 \text{ mM}$) dans le mélange DCM/ACN a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Une large bande de transfert de charge provenant du complexe est observée entre 560 et 1070 nm, cependant aucun point d'inflexion n'est observé. Ceci s'explique par le fait que la cinétique de reconnaissance est lente à l'échelle d'une titration, qui est d'environ 2h. Nous avons alors préparé 20 échantillons de clip **20** ($C = 0,1 \text{ mM}$) auxquels nous avons ajouté des aliquotes de $\text{CBPQT}^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ ($C = 2,5 \text{ mM}$). Ces solutions ont été gardées à température ambiante pendant 24 h avant d'enregistrer les spectres UV-Visible dans des cuves en quartz de 1 cm.

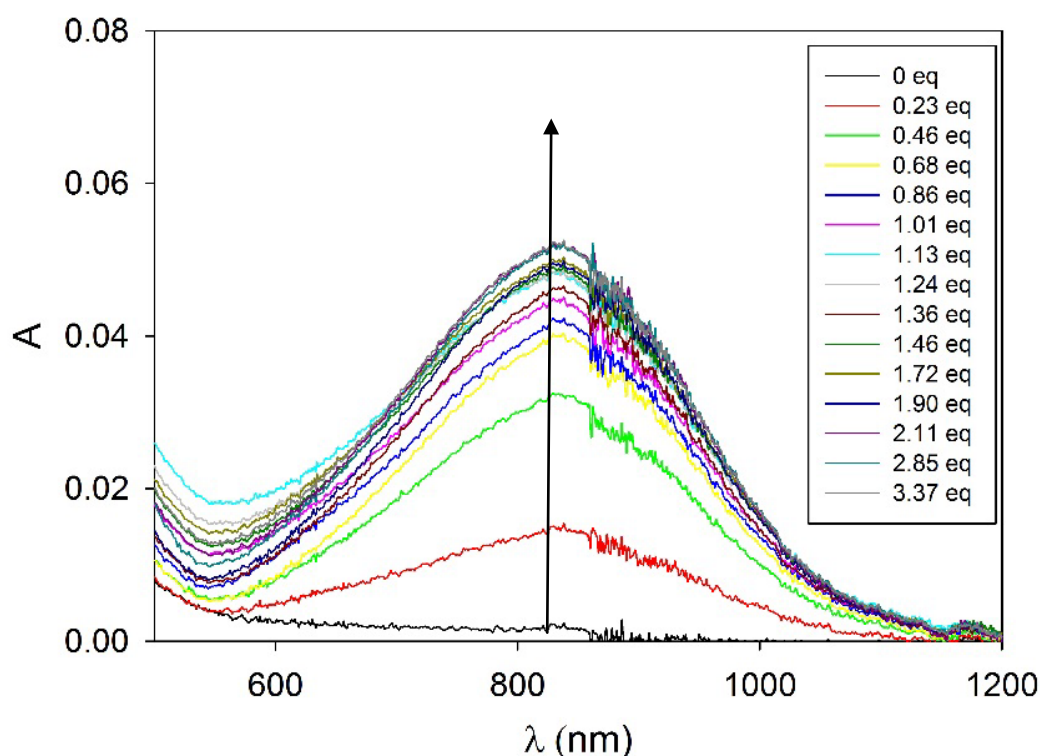


Figure 73 : Spectres UV-Visible obtenus lors de la titration du composé **20** (10^{-4} M ; ACN:DCM 6:4) par $\text{CBPQT}^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; ACN:DCM 6:4)

L'addition progressive de l'invité montre l'apparition d'une large bande centrée à 830 nm caractéristique d'un complexe à transfert de charge. La couleur de la solution passe ainsi du jaune clair à une couleur verte plus intense. Le tracé de l'absorbance à 730 nm en fonction des ajouts de

CBPQT⁴⁺.4PF₆⁻ se traduit par une représentation non-linéaire, aussi appelée isotherme d'association, caractéristique d'un phénomène de reconnaissance (Figure 74). Celle-ci a alors été modélisée par régression non-linéaire⁸⁸ en considérant un équilibre 1:1 entre l'hôte et l'invité et la constante d'association $K_a = 5,8.10^5 \text{ M}^{-1}$ a ainsi été déterminée.

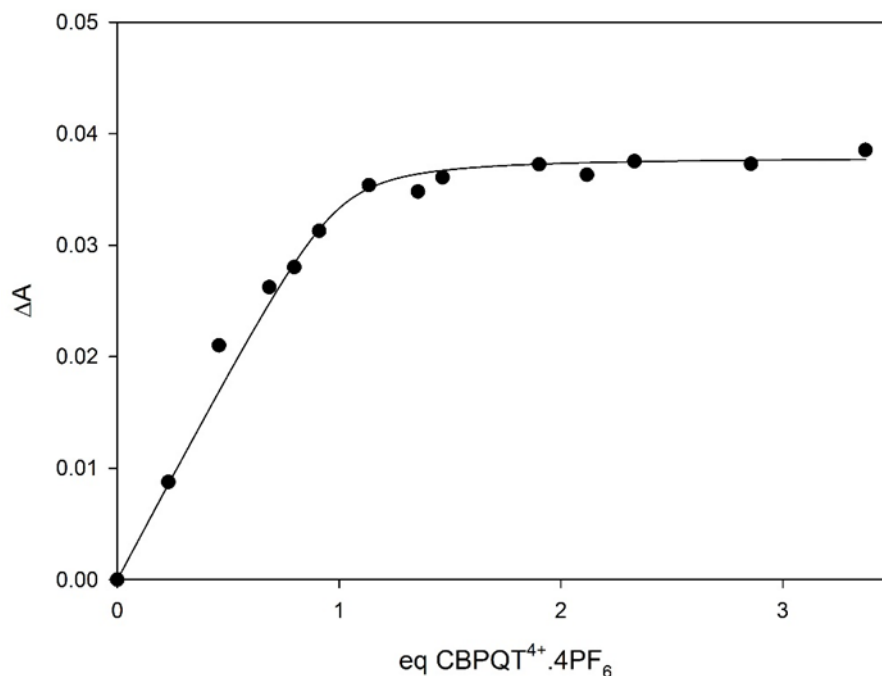


Figure 74 : Isotherme d'association à 730 nm obtenu lors de la titration du composé **20** (10^{-4} M ; ACN:DCM 6:4) par CBPQT⁴⁺.4PF₆ ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; ACN:DCM 6:4)

Cette constante très élevée valide notre concept de nouveaux clips bis(TTF)glycolurilique fusionnés pour la reconnaissance de molécules électrodéficientes par interactions donneurs-accepteurs.

5.2 1,3-dinitrobenzène

Le 1,3-dinitrobenzène (DNB) est une molécule aromatique plane possédant un caractère électrodéficient important du fait de la présence de groupements nitro positionnés sur le cycle aromatique. De plus, il est également un bon modèle pour l'étude du 2,4,6-trinitrotoluène, qui permettrait ainsi le développement d'une sonde pour la reconnaissance d'explosifs.

Une première étude de reconnaissance a été réalisée par spectroscopie UV-Visible dans l'ODCB en ajoutant des aliquotes de DNB ($C = 50 \text{ mM}$) à une solution du composé **20** ($C = 0,25 \text{ mM}$). Ce dosage est réalisé à concentration constante, c'est-à-dire que l'invité est solubilisé par la solution de l'hôte qui sera titrée par la suite (Figure 75).

⁸⁸ Thordarson, P. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (3), 1305.

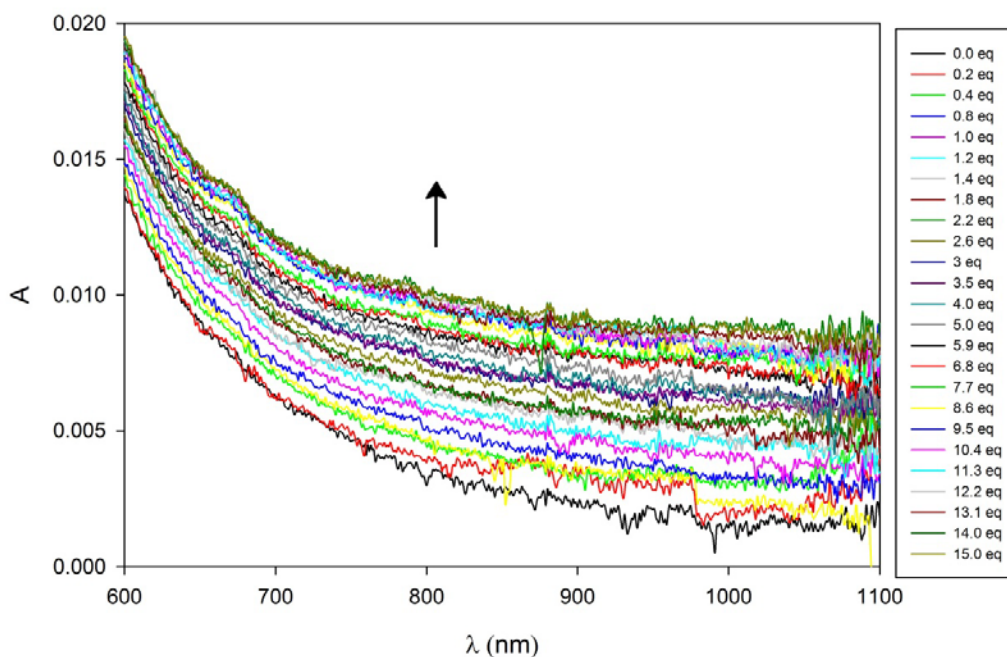


Figure 75 : Spectres UV-Visible obtenus lors de la titration du composé **20** ($5 \cdot 10^{-4} M$; DCM) par le DNB ($5 \cdot 10^{-2} M$; DCM)

Le tracé de l'absorbance à 800 nm en fonction des ajouts de DNB fait apparaître une évolution non-linéaire de l'absorbance (Figure 76). Cette isotherme a alors été modélisée par une régression non-linéaire en considérant un équilibre 1:1 entre l'hôte et l'invité et la constante d'association a alors pu être déterminée $K_a = 2\,500 M^{-1}$.

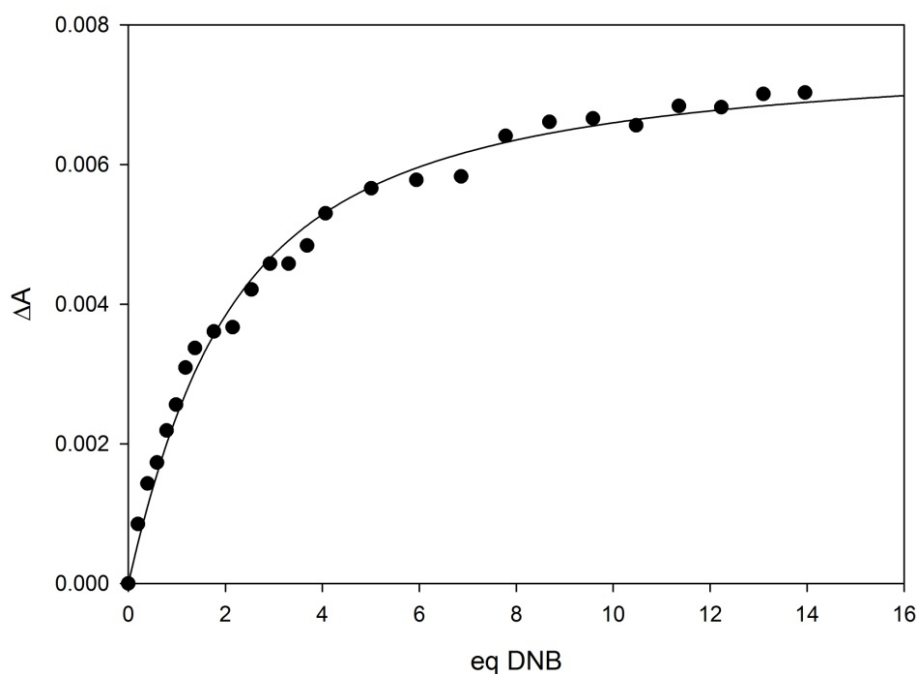


Figure 76 : Isotherme d'association à 800 nm obtenu lors de la titration du composé **20** ($5 \cdot 10^{-4} M$; DCM) par le DNB ($5 \cdot 10^{-2} M$; DCM)

Cependant la faible absorbance du complexe nous a conduits à réaliser une seconde titration en augmentant la concentration des espèces dans la cellule.

La seconde étude de reconnaissance a été réalisée en ajoutant des aliquotes de DNB ($C = 100 \text{ mM}$) à une solution du composé **20** ($C = 1 \text{ mM}$) dans l'ODCB. La présence de cette large bande de transfert de charge est de nouveau observée (Figure 77).

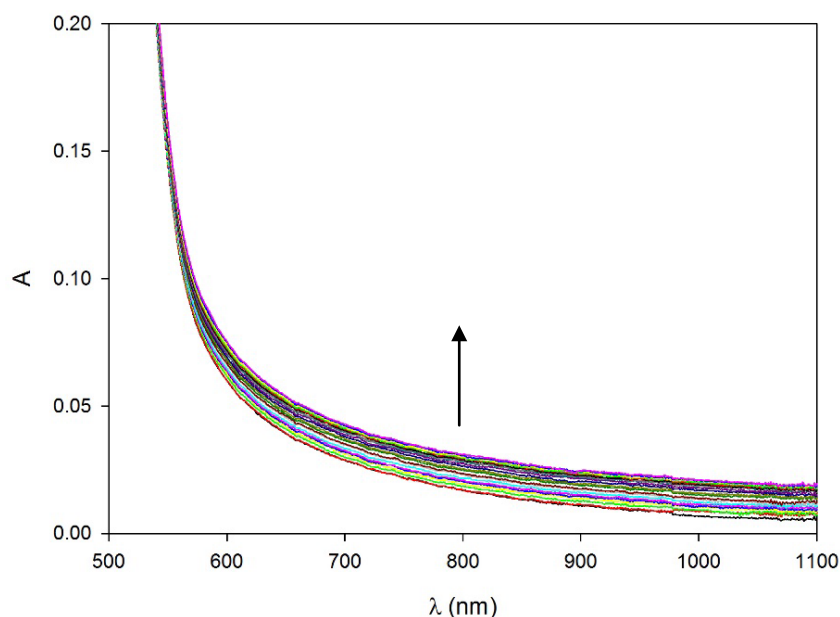


Figure 77 : Spectres UV/Visible obtenus lors de la titration du composé **20** (10^{-3} M ; DCM) par le DNB (10^{-1} M ; DCM)

Le tracé de l'absorbance à 800 nm en fonction des ajouts de DNB montre cette fois clairement un point d'inflexion (Figure 78). Cette isotherme a alors été modélisée par régression non-linéaire en considérant un équilibre 1:1 entre l'hôte et l'invité et la constante d'association a alors pu être déterminée $K_a = 3\,600 \text{ M}^{-1}$. Cette constante du même ordre de grandeur que celle déterminée lors de la première étude confirme ainsi la capacité de reconnaissance du clip **20** vis-à-vis du DNB.

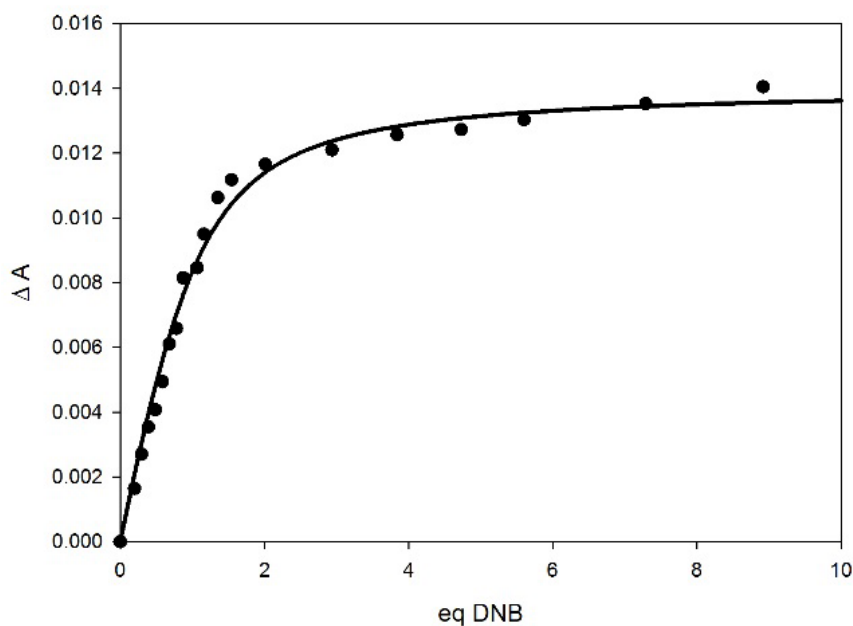


Figure 78: Isotherme d'association à 800 nm obtenu lors de la titration du composé **20** (10^{-3} M ; DCM) par le DNB (10^{-1} M ; DCM)

Pour confirmer la stœchiométrie 1:1 du complexe, il est possible d'utiliser la méthode des variations continues. Cette méthode aussi connue sous le nom de courbe de Job⁸⁹, consiste à déterminer qu'elle est la fraction molaire d'hôte ou d'invité pour laquelle la concentration du complexe est maximale. Cette méthode doit être effectuée avec une concentration totale [hôte + invité] constante. La courbe de Job a été réalisée pour une concentration totale de 1 mM et présente un maximum pour une fraction molaire de 0,5 ce qui confirme la stœchiométrie 1:1 du complexe (Figure 79).

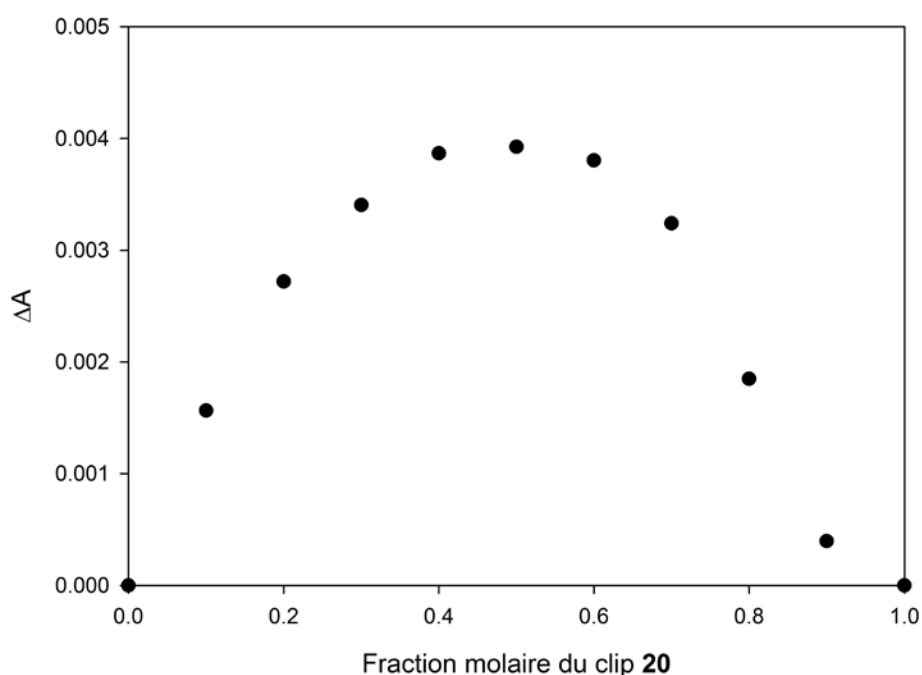


Figure 79 : Courbe de Job pour le composé **20** et le DNB à 800nm (1 mM, ODCB)

Le composé **20** est donc capable de reconnaître le DNB grâce à des interactions donneurs-accepteurs. La constante d'association de ce complexe $K_a = 3600 \text{ M}^{-1}$ est supérieure à celle déterminée par Nolte pour le clip à base glycolurile avec des bras naphthalène ($K_a = 115 \text{ M}^{-1}$) vis-à-vis du DNB (Figure 80).⁶³

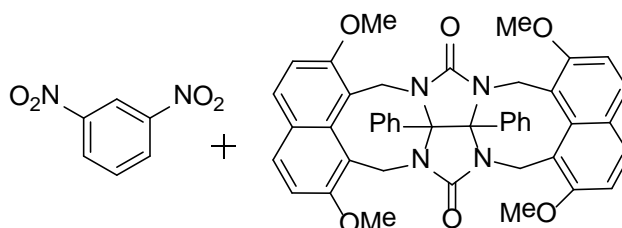


Figure 80 : Clip bisnaphthalène glycolurile décrit par Nolte et DNB

Ce résultat confirme l'apport significatif des groupements TTFs fortement donneurs d'électrons π pour la reconnaissance de molécules aromatiques électrodéficientes.

L'étude de la reconnaissance du DNB a également été réalisée en spectroscopie RMN ¹H dans le CDCl₃, cependant aucun déplacement significatif n'a pu être observé. Cette observation peut

⁸⁹ Hirose, K. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2001**, 39 (3-4), 193.

notamment s'expliquer par l'absence de proton de l'hôte au sein de la cavité, ce qui ne permet pas une sensibilité importante en RMN ^1H . De même, l'étude de reconnaissance a été réalisée par titration calorimétrique isothermale, mais les échanges de chaleur étant trop faibles, et le clip trop peu soluble à des concentrations plus élevées, nous n'avons pas pu corroborer les observations obtenues par titration UV-Visible.

5.3 TCNQ-F₄

Le TCNQ-F₄ est un accepteur plan présentant un caractère accepteur particulièrement marqué. Ce composé est dérivé du TCNQ dont la reconnaissance par des récepteurs comportant des parois TTF, a été réalisée notamment par Azov.⁵¹ La formation d'un complexe à transfert de charge entre des pinces calixpyrroles-*bis*TTF et le TCNQ conduit à l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques à 748 et 850 nm. La constante d'association du clip d'Azov pour le TCNQ est $K_a = 3000 \text{ M}^{-1}$.

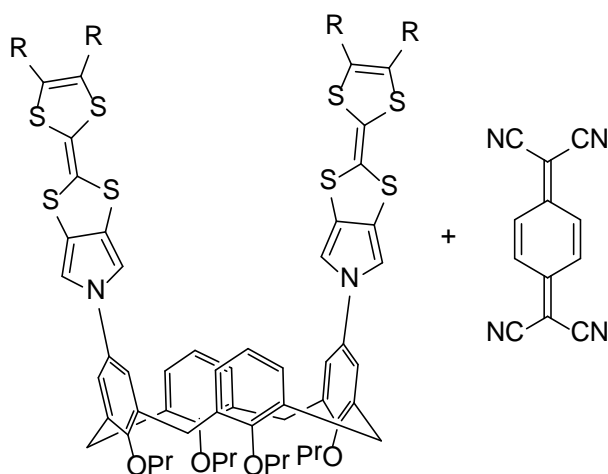


Schéma 24 : Pincés d'Azov et TCNQ

Une première étude a été réalisée pour étudier la complexation du clip **20** avec le TCNQ. Malheureusement aucun changement notable n'a été observé par spectroscopie UV-Visible.

Nous avons alors opté pour le remplacement du TCNQ par le TCNQ-F₄ qui possède un caractère plus accepteur. Le TCNQ-F₄ ($C = 10^{-5} \text{ M}$) a été titré par l'addition d'aliquotes du clip **20** ($C = 5.10^{-4} \text{ M}$) dans le DCM. Cette titration a été suivie par spectroscopie UV-Visible. On observe la présence d'un point isobestique à 395 nm, et également l'apparition de deux bandes de transfert de charge à 760 et 860 nm (Figure 81).

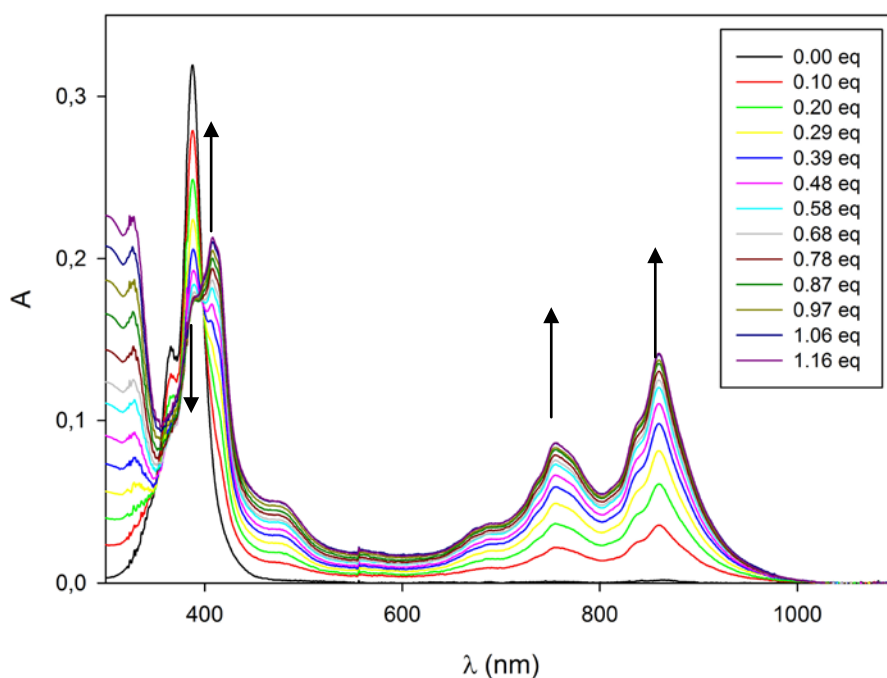


Figure 81 : Spectres UV-Visible obtenus lors de la titration du TCNQ-F₄ (10^{-5} M ; DCM) par le composé **20** ($5 \cdot 10^{-4}$ M ; DCM)

Le tracé de l'absorbance à 860 nm en fonction du nombre d'équivalents d'hôtes montre un point d'inflexion à 0,5 équivalent ajouté. Cette observation serait en accord avec une stœchiométrie 1:2 du complexe (Figure 82).

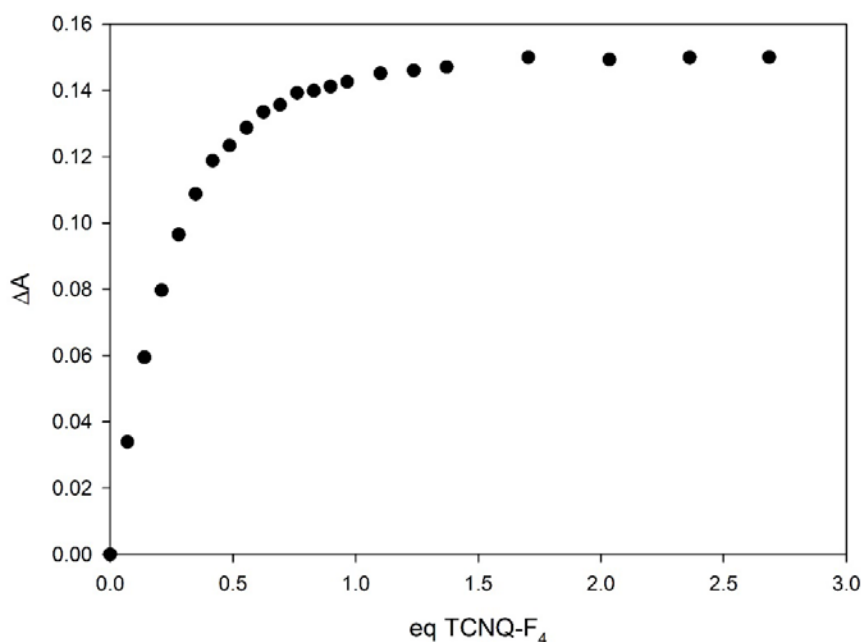


Figure 82 : Isotherme d'association à 860 nm obtenu lors de la titration du TCNQ-F₄ (10^{-5} M ; DCM) par le composé **20** ($5 \cdot 10^{-4}$ M ; DCM)

Afin de confirmer la stœchiométrie du complexe, nous avons réalisé une courbe de Job. Celle-ci indique clairement un maximum pour une fraction molaire d'invité égale à 0,7. Celle-ci tend donc vers

0,66 qui correspond à la valeur attendue pour un complexe 1:2. La stœchiométrie du complexe correspond donc à un hôte pour deux invités (Figure 83).

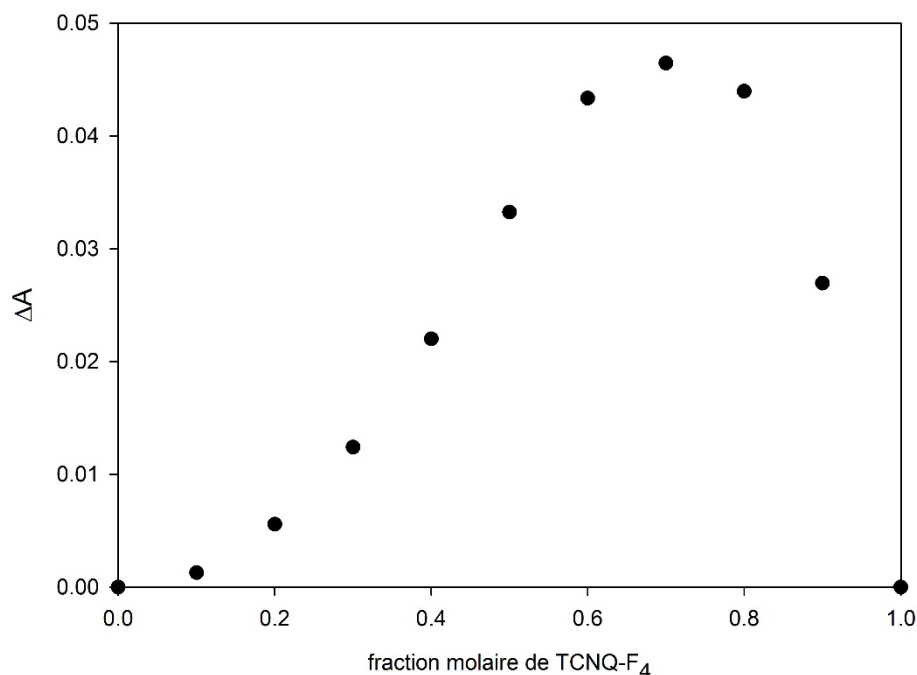
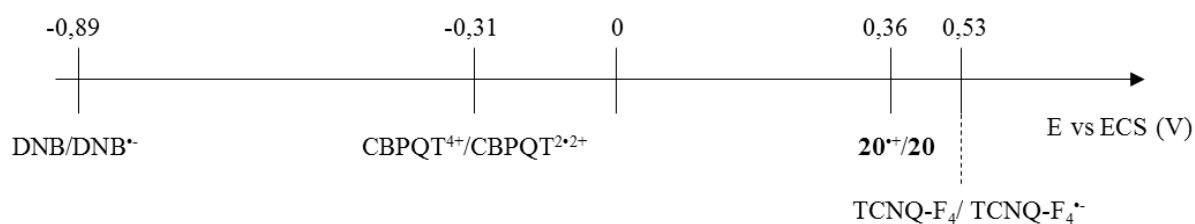


Figure 83 : Courbe de Job à 860 nm du complexe entre le TCNQ-F₄ et le clip **20** (10⁻⁵ M ; DCM)

Le phénomène de reconnaissance est donc observable entre le clip **20** et le TCNQ-F₄, toutefois la stœchiométrie du complexe étant 1:2, il est probable que les deux molécules d'invités se placent à l'extérieur du clip.

En plaçant le premier potentiel d'oxydation du clip **20** et les potentiels de réduction des différents invités, on observe que l'invité TCNQ-F₄ possède un potentiel de réduction suffisamment élevé pour oxyder le récepteur (Figure 84). Il apparaît alors que le phénomène observé est en fait un processus d'oxydo-réduction. Cette réaction permet alors d'expliquer la stœchiométrie 1:2, en effet afin d'oxyder les deux unités TTF il est nécessaire d'apporter deux espèces oxydantes TCNQ-F₄. Au contraire, les deux premiers invités étudiés (CBPQT⁴⁺, DNB) possèdent des potentiels de réduction beaucoup plus faibles ce qui ne permet pas l'oxydation des unités TTF. Dans ces deux derniers cas, les phénomènes observés correspondent bien à un processus de complexation selon une stœchiométrie 1 : 1 faisant intervenir des interactions de type donneur-accepteur.



6. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de trois nouveaux clips moléculaires composés de bras TTF électrodonneurs reliés par une plateforme glycolurile. Les synthèses des composés **10** et **20** ont fait l'objet d'optimisation et sont désormais obtenus avec des rendements respectivement de 36% et 48%. La structure cristallographique du clip **20** a mis en évidence une distance entre les deux bras TTF égale à 7-8 Å, ce qui constitue selon Whitlock la distance idéale pour la reconnaissance de molécules planes.

Ces clips moléculaires présentent la particularité de former des valences mixtes intermoléculaires, ils peuvent donc être de bons candidats pour l'élaboration de nouveaux matériaux électroactifs.

Les propriétés de reconnaissance du composé **20** vis-à-vis de la molécule plane électrodéficente DNB a été démontrée, ainsi que pour une molécule chargée (CBPQT⁴⁺.4PF₆⁻). Cette dernière propriété pourra être utilisée pour la réalisation d'un interrupteur moléculaire. En effet, il est possible d'oxyder le complexe afin de relarguer l'invité par répulsions électrostatiques. Par ailleurs, le phénomène observé avec le composé TCNQ-F₄ correspond à une réaction rédox avec le clip **20** en accord avec la stœchiométrie 2 : 1 obtenue et les potentiels d'oxydation du clip et de réduction du TCNQ-F₄.

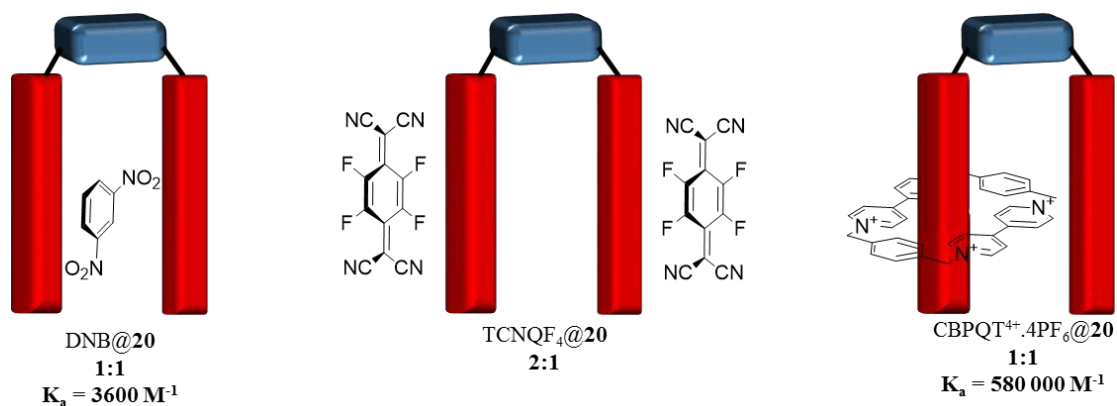


Figure 85 : Systèmes étudiés lors du chapitre I

Il serait intéressant d'évaluer les propriétés de reconnaissance des clips **13** et **14** afin d'établir des relations structures-propriétés par rapport à ces trois composés. Néanmoins, il est attendu que les groupements cyanoéthylsulfanyles plus encombrants, que les groupements méthylsulfanyles, ne favorisent pas la complexation avec le clip **14**. De même, il a été montré par voltampérométrie cyclique que les groupements esters du clip **13** diminuent considérablement le pouvoir donneur des bras TTF. Les conditions de complexation sont donc maximales pour le clip **20**.

En perspective, la formation des dimères glycoluriles observés lors du couplage entre le composé **10** et la dithiolone **12** nous permet d'envisager la synthèse d'un analogue du composé **17**. Cette synthèse peut être envisagée en 3 étapes (

Schéma 25):

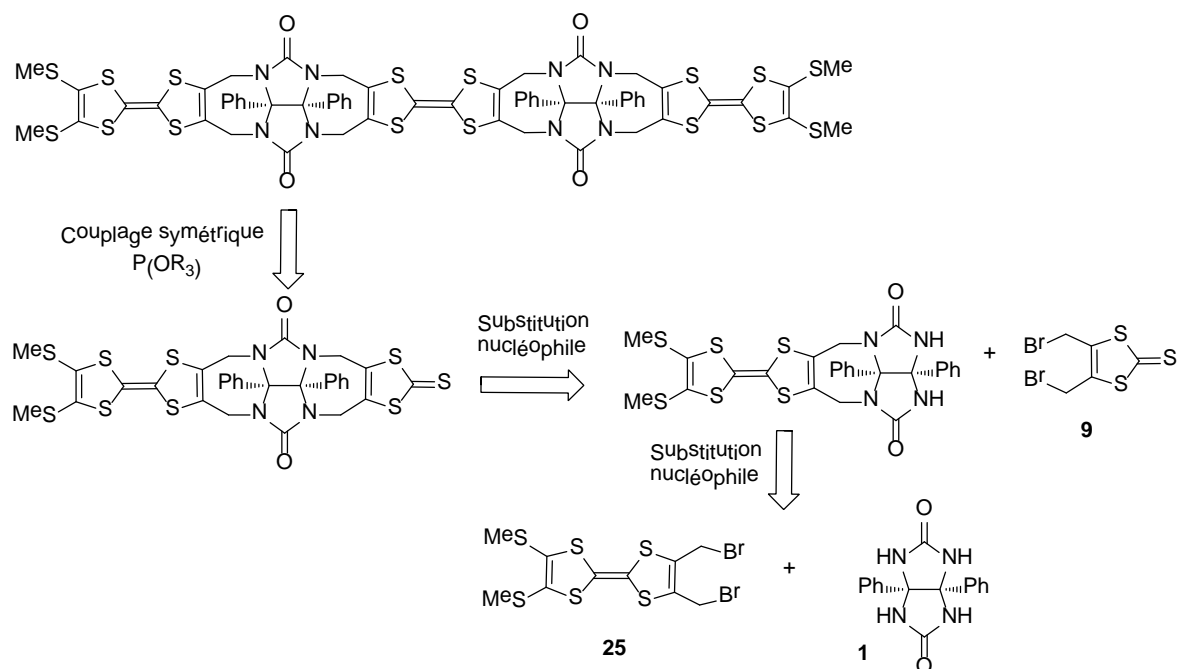


Schéma 25 : Synthèse envisagée pour le dimère de glycoluril/TTF

De plus, la synthèse du composé **18** pourrait être envisagée en une seule étape via une réaction de substitution nucléophile, en utilisant des conditions de haute dilution, entre le glycoluril **1** et le tétrakis(bromométhyl)TTF dont la synthèse a été mise au point au laboratoire (Schéma 26).⁸¹

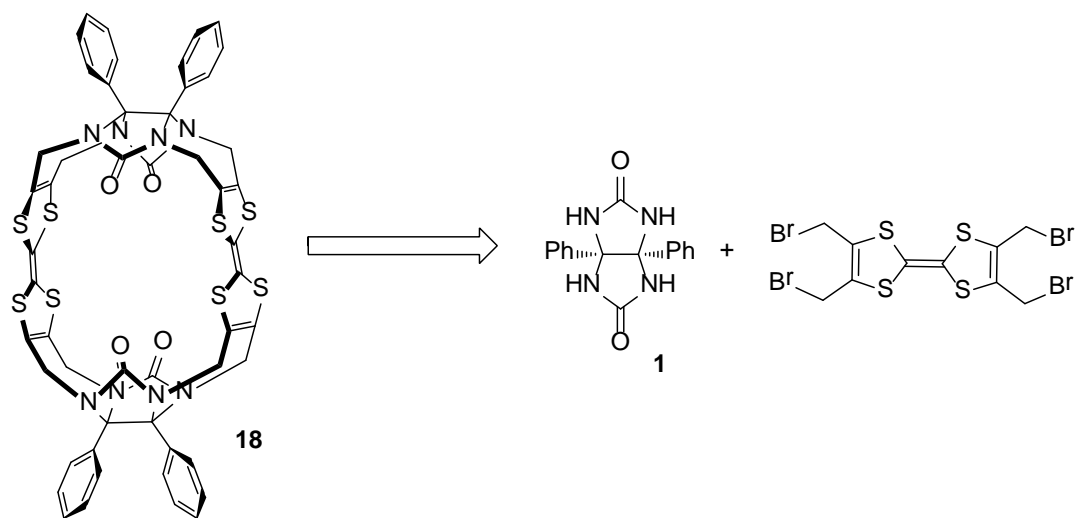


Schéma 26 : Synthèse envisagée pour le composé 18

CHAPITRE 2 :

**RECEPTEURS MOLECULAIRES GLYCOLURILE-TTF.
INFLUENCE DE L'ESPACEUR SUR LA RECONNAISSANCE
D'INVITES**

1. Clips moléculaires glycoluriles-espaces-tétrathiafulvalènes

A notre connaissance seuls deux autres types de clips arborant deux parois TTF reliés par un espaceur glycolurile ont été jusqu'à présent synthétisés. Le premier, décrit par Chiu *et coll.*,⁶⁶ est composé d'un espaceur diphenylglycolurile séparé des deux parois TTFs par un groupement hydroquinone protégé. Le second, synthétisé au laboratoire,⁹⁰ est composé d'un espaceur diphenylglycolurile ou diesterglycolurile et de deux parois TTF séparés par un espaceur naphthoquinone (composés **27-28**). Les différences structurales entre les clips présentés dans le premier chapitre (composés **13**, **14** et **20**) et ces deux autres exemples tiennent donc dans l'insertion d'un ou deux cycles à six chaînons entre l'unité TTF et l'espaceur glycolurile (Figure 86). De plus, la fonctionnalisation des parois TTFs par des unités acceptrices ou donneuses d'électrons modifie significativement les propriétés électroniques de ces clips. Ces deux structures possèdent également des groupements solubilisant permettant une étude plus aisée de leur comportement en solution.

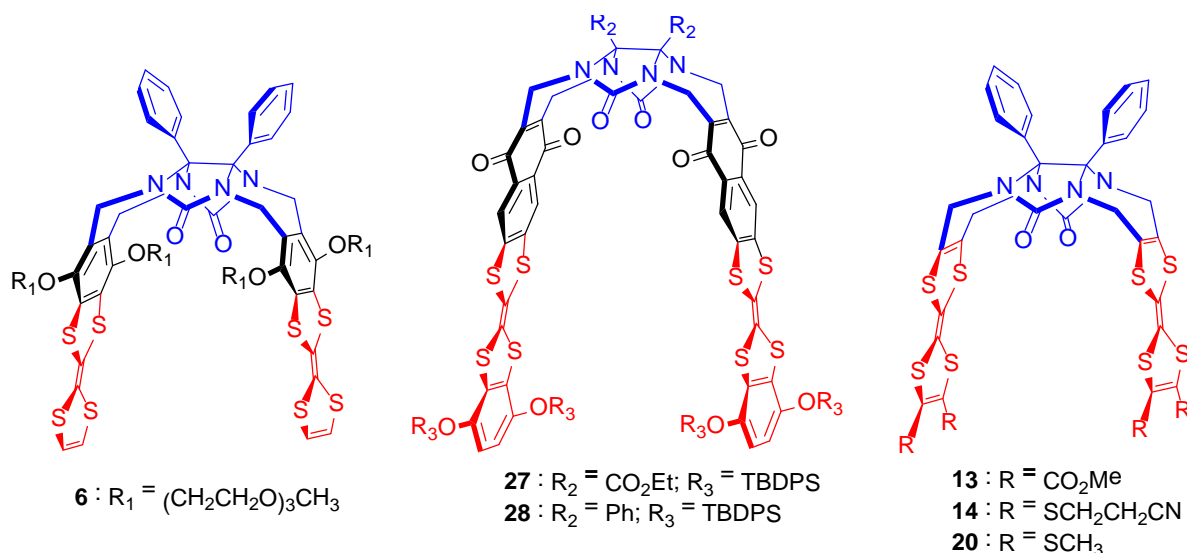


Figure 86 : Clips moléculaires possédant un espaceur aromatique entre les bras TTF et la plateforme glycolurile

Les propriétés de reconnaissance du composé **6** vis-à-vis du paraquat ont été décrites précédemment (Chapitre I, Schéma 5). Ces propriétés ont ensuite été utilisées pour l'élaboration d'édifices supramoléculaires plus complexes tels qu'un pseudo-caténane et un pseudo-rotaxane.

Le pseudo-caténane est composé du clip glycolurile-TTF **6** qui interagit avec un macrocycle bipyridinium éther-couronne par des interactions donneur-accepteur.⁶⁶ Ce complexe supramoléculaire peut capter soit un cation ammonium, soit un cation potassium grâce à la présence du motif éther couronne. La complexation de ces cations est réversible par l'addition de cryptand ou de triéthylamine, ce qui fait de ce caténane une porte logique très intéressante (Schéma 27).

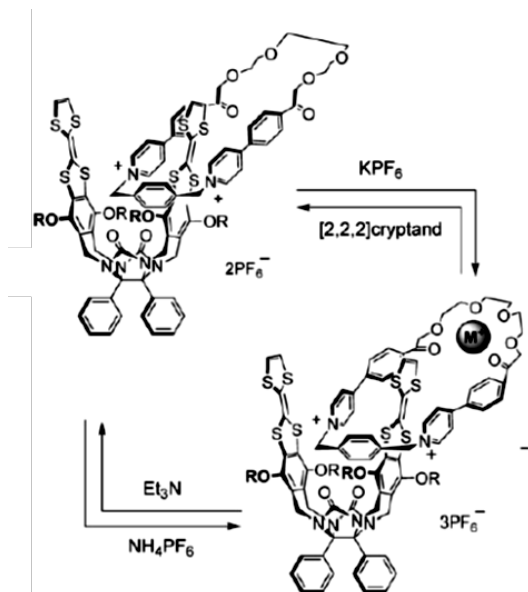


Schéma 27 : Pseudo-caténane développée par Chiu

Le [3]pseudo-rotaxane constitué par le clip de Chiu,⁶⁷ un dérivé linéaire du bipyridinium et un éther-couronne possède deux positions. La première où le clip et le bipyridinium forment un complexe à transfert de charge, observable par une bande caractéristique en UV-Visible entre 500 et 900 nm, et visible à l'œil nu grâce à la couleur verte de la solution obtenue. En ajoutant de la triéthylamine le complexe se dissocie et le bipyridinium se retrouve complexé par l'éther couronne (Schéma 28). Cette nouvelle configuration entraîne une disparition de la bande de transfert de charge, et donc le passage de la solution du vert au jaune. Dans cet exemple, le clip sert d'indicateur pour connaître l'environnement du dication bipyridinium.

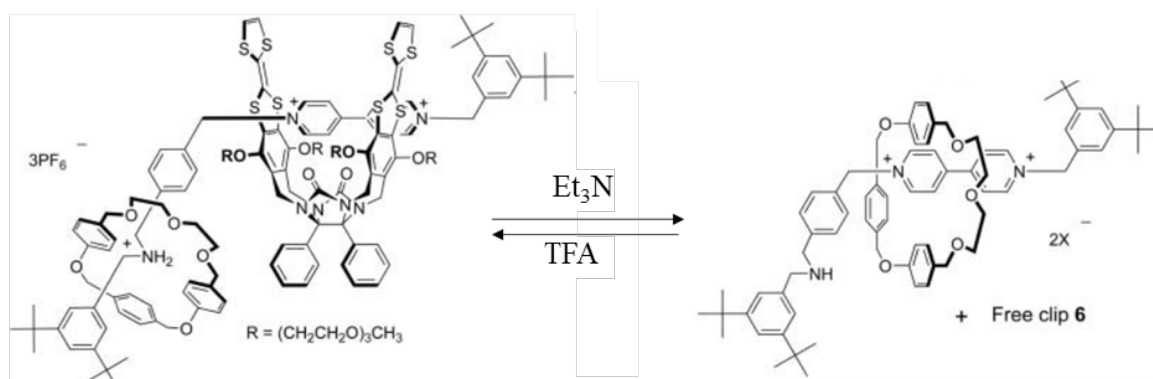


Schéma 28 : Pseudo-rotaxane développée par Chiu

Le composé de Chiu présente des propriétés intéressantes notamment pour la reconnaissance de cations ou pour la réalisation de mouvements moléculaires par l'intermédiaire des architectures pseudo-rotaxane ou caténane. Néanmoins les propriétés de reconnaissance du clip seul n'ont pas été étudiées vis-à-vis d'invités neutres électrodéficients. La comparaison entre les composés réalisés lors de ce travail et le composé de Chiu s'établira donc sur la base de la constante déterminée pour le bipyridinium.

2. Travaux antérieurs et objectifs

Dans le premier chapitre, nous avons synthétisé de nouveaux récepteurs moléculaires composés d'une plateforme glycolurile sur laquelle sont insérés directement deux parois TTFs. Les composés **27** et **28**, avaient quant à eux été synthétisés par Marie Hardouin-Lerouge⁹⁰ selon une stratégie de synthèse consistant en une réaction de cycloaddition [4+2] entre le diphenylglycolurile-diquinone **30** et un intermédiaire TTF diénique. Cette voie de synthèse va donc entraîner un allongement des bras par l'addition d'un groupement naphtoquinone.

Cette stratégie de synthèse utilise comme produit de départ le 2,3-bis(bromométhyl)TTF **29**, à partir duquel il est possible de générer, par élimination réductrice, un diène grâce à l'addition d'iodure de potassium.⁹¹ Le diène généré *in-situ* est engagé dans une cycloaddition [4+2] avec le diénophile glycolurile-diquinone **30**. L'intermédiaire réactionnel résultant de cette réaction n'est pas isolé, seul le produit issu de la réaromatisation du motif naphtoquinone a pu être caractérisé. Les composés **27** et **28** ont été obtenus respectivement avec un rendement de 10% et 22 % (Schéma 29).

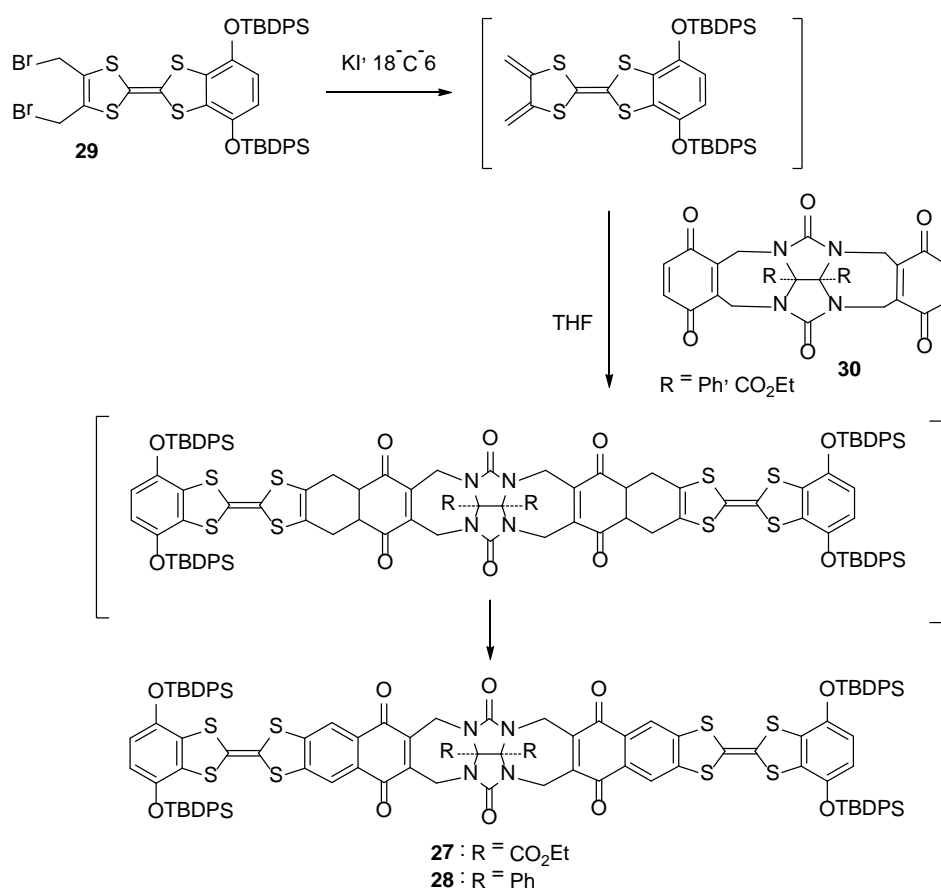


Schéma 29 : Synthèse des composés **27** et **28**

⁹⁰ Hardouin-Lerouge, M. Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2011.

⁹¹ Cava, M. P., Deana, A. A. and Muth, K. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81* (24), 6458. Cava, M. P. and Napier, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (9), 2255.

Un premier résultat prometteur a montré que ce clip moléculaire interagit avec l'accepteur TCNQ-F₄, caractérisé par un changement de couleur significatif (Figure 87).

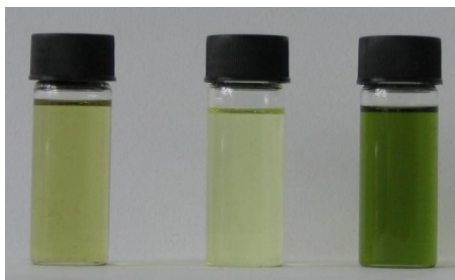


Figure 87 : Changement de couleur du clip (gauche : $C = 2.5.10^{-4} M$ dans CH_2Cl_2) par addition de TCNQ-F₄ (centre : $C = 2.5.10^{-4} M$ dans CH_2Cl_2) et complexe clip- TCNQ-F₄ (droite: mélange stœchiométrie 1:1)

Les objectifs fixés concernent avant tout un travail d'optimisation de la synthèse. En effet, bien que le rendement de la synthèse du composé **28** soit deux fois supérieur à celui du composé **27**, ces rendements restent assez faibles. Il faut néanmoins constater que le bilan de cette réaction met en jeu une succession de transformations : 1) élimination réductrice conduisant au diène, 2) double réaction de Diels-Alder, 3) double réaction d'aromatisation.

Ceci nous amène à mettre en œuvre une stratégie d'optimisation de la synthèse de ces composés. Selon le schéma réactionnel décrit (Schéma 29), trois possibilités d'optimisations sont envisageables :

- La modification des conditions de la réaction,
- La modification de la méthode de génération du diène,
- La modification du diénophile, par l'insertion de groupements labiles pouvant faciliter la réaction d'aromatisation

D'autre part, les propriétés de reconnaissance de ces composés pour des entités neutres électrodéficientes seront mises en œuvre lors de ce travail. Ces résultats sont présentés ci-dessous conjointement avec une étude comparative des propriétés des clips glycolurile-TTFs.

3. Optimisation de la synthèse

Le travail d'optimisation de la synthèse des clips a été réalisée sur le clip à base diphénylglycolurile. Tout d'abord, nous allons décrire la synthèse du motif glycolurile-diquinone **30**.

3.1 Synthèse du glycolurildiquinone

La synthèse du glycolurile-diquinone s'effectue selon un schéma réactionnel en trois étapes. Premièrement, la réaction entre le glycolurile **1** et le paraformaldéhyde permet d'obtenir le glycolurile

2 avec un rendement de 73%.⁶² Ce composé est engagé dans une réaction de substitution électrophile aromatique avec deux équivalents d'hydroquinone permettant d'accéder au composé **31** avec un rendement de 65%.

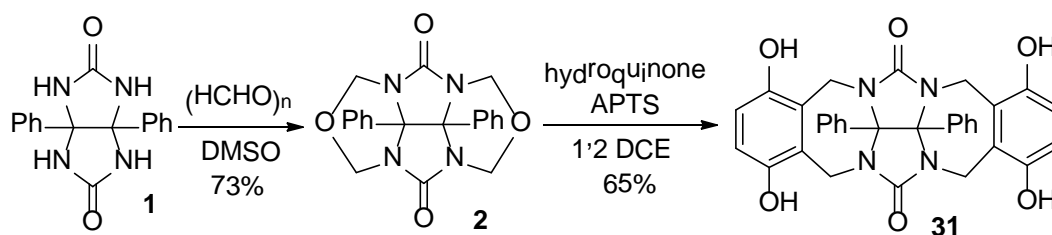


Schéma 30 : Synthèse du composé 31

L'accès au composé **30** a été initialement décrit par Nolte *et coll.*,⁹² utilisant le chlorure de cuivre en présence de dioxygène et de pyridine dans le DMSO (Voie A). Nous avons confirmé le rendement publié de 75%, sans toutefois pouvoir l'améliorer. Nous avons alors souhaité appliquer une méthodologie précédemment mise au point au laboratoire pour la transformation de TTF-hydroquinone en TTF-quinone⁹³ utilisant la 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) comme réactif de déshydrogénation.⁹⁴ Le composé **30** peut alors être obtenu avec un rendement de 65% par action du DDQ dans le DMF. Afin de faciliter la purification du composé **30**, le DMF a été remplacé par le THF et le rendement de la réaction atteint alors 91% (Schéma 31).

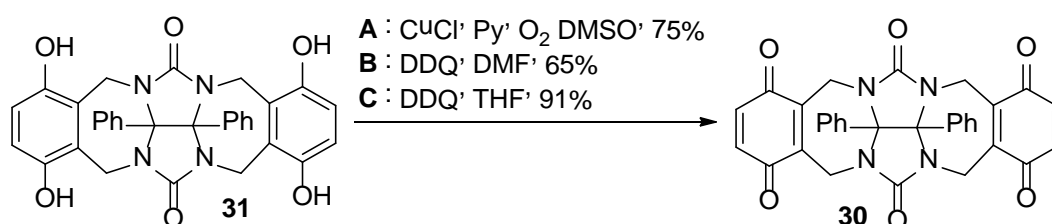


Schéma 31 : Méthodes d'obtention du diénophile 30

3.2 Synthèse des bras TTFs

Le composé **35** est synthétisé à partir du composé **32** (disponible au laboratoire) en trois étapes selon une synthèse mise au point au laboratoire.⁹³ La réaction entre le sulfure de sodium et le sel **33** conduit au composé **34** avec un rendement de 98%. Les fonctions phénols sont ensuite protégées par des groupements *tert*butyldiphénylsilyles en présence d'imidazole dans le DMF avec un rendement de 81% (Schéma 32).

⁹² Sijbesma, R. P., Kentgens, A. P. M., Lutz, E. T. G., van der Maas, J. H. and Nolte, R. J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (20), 8999.

⁹³ Dumur, F., Gautier, N., Gallego-Planas, N., Şahin, Y., Levillain, E., Mercier, N., Hudhomme, P., Masino, M., Girlando, A., Lloveras, V., Vidal-Gancedo, J., Veciana, J. and Rovira, C. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (6), 2164.

⁹⁴ Walker, D. and Hiebert, J. D. *Chemical Reviews* **1967**, *67* (2), 153.

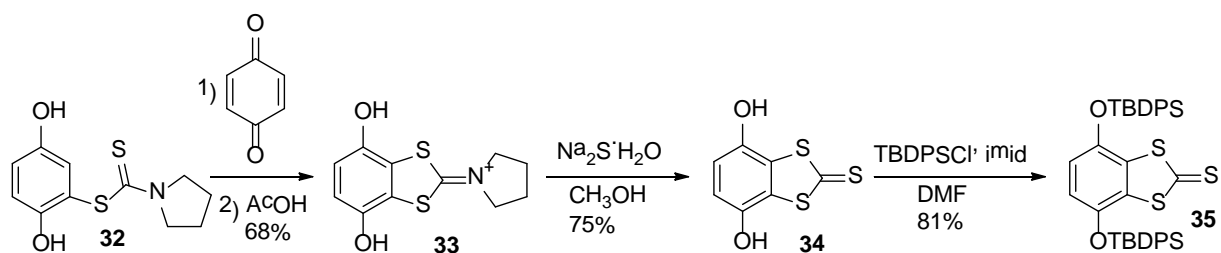


Schéma 32 : Synthèse de la dithiolthione 35

Le précurseur dibromé du diène est préparé en 3 étapes avec tout d'abord un couplage dissymétrique entre le composé **35** et la dithiolone **11** en présence de triméthylphosphite avec un rendement de 50% (Schéma 33). La réduction du composé **36** est réalisée par l'action du borohydrure de zinc formé *in-situ* dans le THF, conduisant au composé **37** avec un rendement de 88%. Finalement le composé **29** est synthétisé par bromation de **37** en utilisant le tribromure de phosphore avec un rendement de 70%.⁸¹ Cependant, ce rendement est difficilement reproductible en raison des problèmes liés à la cristallisation délicate du composé **29**.

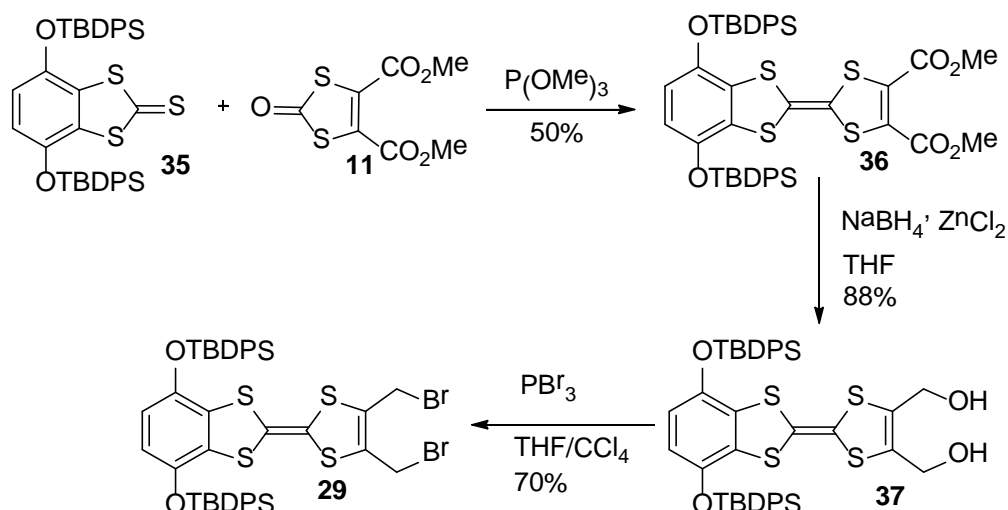


Schéma 33 : Synthèse du TTF 29

3.3 Modification des conditions de réaction

Nous avons cherché à améliorer le rendement de la réaction de Diels-Alder décrite Schéma 29 en modifiant les conditions réactionnelles. Ainsi, les conditions initialement établies pour cette réaction, le temps de réaction (24 h), la température (température ambiante), le solvant (THF) et le réactif permettant la formation du diène (KI et 18-C-6) ont été modifiées (Schéma 34).

a) Modification des conditions de la réaction et utilisation du DDQ comme réactif d'aromatisation

Compte-tenu du schéma réactionnel, il semblerait que l'étape limitante soit la réaromatisation du cycle à six chaînons provenant de la formation des deux nouvelles liaisons par cycloaddition. En effet, l'origine de cette aromatisation spontanée n'est pas clairement établie. Un tel phénomène de déshydrogénation a néanmoins été observé par A. D. Thomas *et al.* lors de la réaction du tétrakis(bromométhyl)benzène avec le 2,3-diméthylbenzoquinone en présence d'iodure de sodium.⁹⁵ Il se pourrait également que la silice lors de la purification par chromatographie et une oxydation de l'air puissent favoriser cette réaction d'aromatisation. Il est en effet difficile d'interpréter le mélange réactionnel brut de la réaction étant donné sa complexité. Pour favoriser cette étape, l'addition de DDQ semble être une option intéressante. La réaction a été réalisée selon les mêmes conditions opératoires que précédemment, et 2,2 équivalents de DDQ ont été rajoutés au début de la réaction. Malheureusement, aucun composé n'a pu être isolé lors de cette réaction. Il est à noter que le DDQ est un accepteur suffisamment puissant susceptible de former un complexe de transfert de charge avec le clip moléculaire recherché.

Une seconde approche a consisté à remplacer le THF par le toluène. Les conditions de réaction sont l'utilisation de KI et 18-C-6, l'utilisation de toluène à température ambiante et une durée de 24h. Le composé souhaité a pu être isolé avec un rendement de 22%. Ce rendement est identique à celui obtenu précédemment, il apparaît donc que la polarité du solvant n'entraîne pas de modification du rendement de cette réaction.

La réaction a aussi été réalisée en chauffant le milieu réactionnel à 50°C, cependant cette stratégie semble conduire à la dégradation du TTF **29** (Tableau 4).

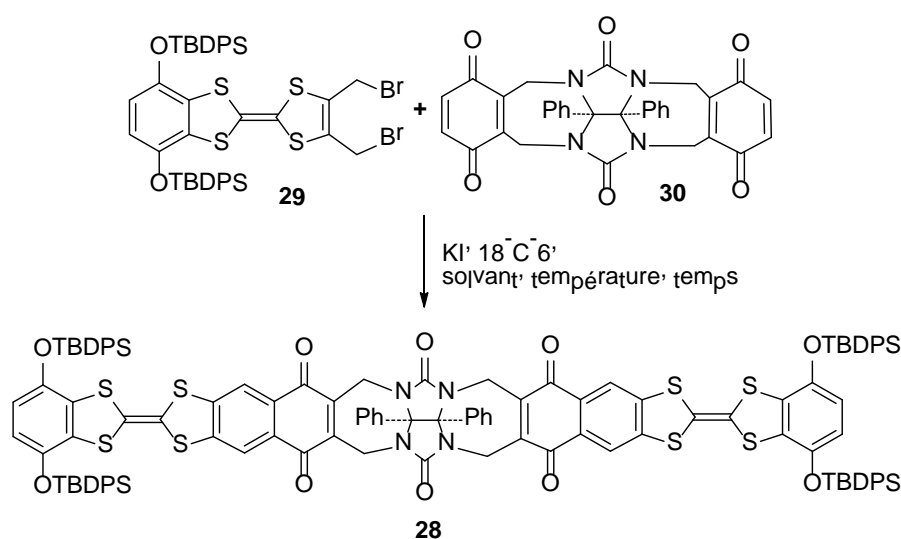


Schéma 34 : Optimisation de la réaction de Diels-Alder

⁹⁵ Thomas, A. D. and Miller, L. L. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51 (22), 4160.

	t	T (°C)	solvant	Agent d'aromatisation	rdt
Conditions initiales	24 h	t.a	THF	non	22%
Essai 1	24 h	50°C	THF	non	Ø
Essai 2	24 h	t.a	THF	DDQ	Ø
Essai 3	24h	t.a	tol	non	22%

Tableau 4 : Conditions de la réaction de Diels-Alder

b) Utilisation de liquide ionique comme solvant et initiateur d'iodure

Une autre approche consiste à utiliser pour cette réaction l'iodure de butylméthylimidazolium en tant que solvant et initiateur de l'élimination. Une réaction analogue de Diels-Alder en présence du liquide ionique a été décrite par Fallis *et coll.*⁹⁶ Le tétrakisbromo-*o*-xylène est engagé dans une réaction de cycloaddition selon deux stratégies : la voie A utilisant NaI fournit le cycloadduit avec un rendement de 35%. La voie B réalisée dans le liquide ionique BMI conduit au cycloadduit avec un rendement de 77%, soit deux fois supérieure à celui obtenu par la voie A (Schéma 35). Cette stratégie semble donc intéressante pour augmenter de façon significative le rendement de la réaction de Diels-Alder. Il est intéressant de noter que l'aromatisation est ici facilitée par la réaction de déshydrohalogénéation du cycloadduit intermédiaire.

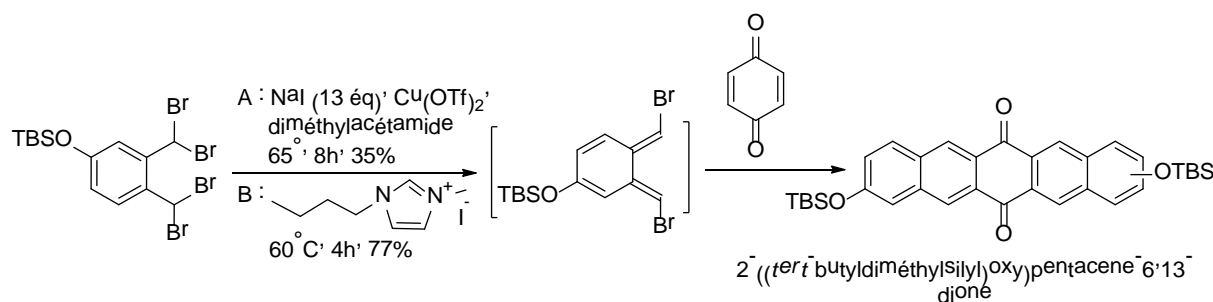


Schéma 35 : Synthèse des pentacènes décrite par Fallis

Nous avons décidé d'appliquer cette stratégie pour la synthèse du composé **28**. Le glycolurile diquinone **30** et le précurseur du diène *bis*(bromométhyl)TTF **29** ont été engagés dans la réaction de cycloaddition en présence de BMI à 60°C pendant 4h. Cependant un rendement similaire de 21% a été obtenu (Schéma 36).

⁹⁶ Bénard, C. P., Geng, Z., Heuft, M. A., VanCrey, K. and Fallis, A. G. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72 (19), 7229.

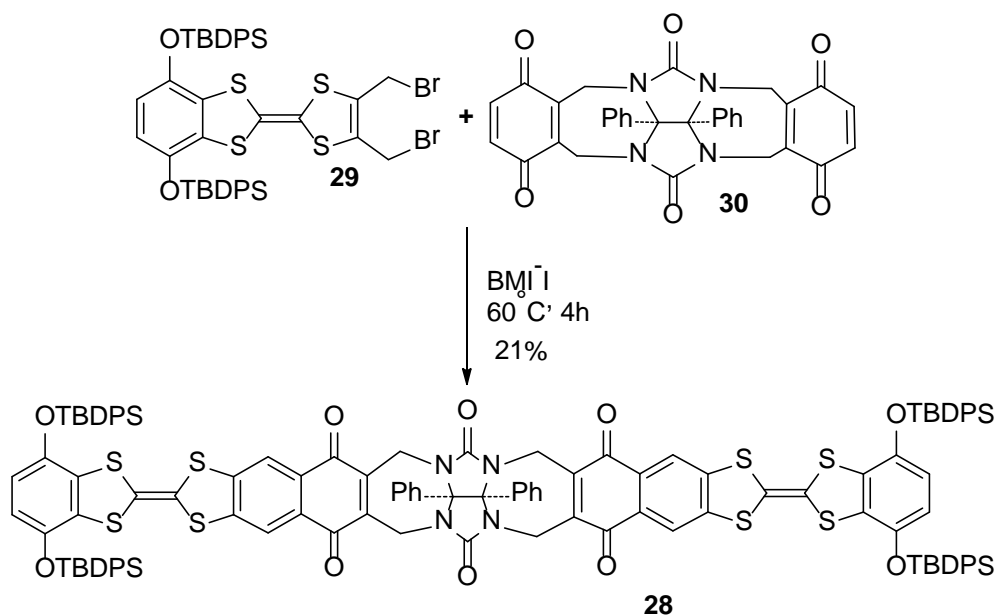


Schéma 36 : Utilisation du liquide ionique BMI-1 dans la réaction de cycloaddition

Malgré de nombreuses tentatives pour améliorer le rendement de cette réaction, celles-ci ont débouché sur un rendement similaire ou sur une dégradation des cycloadduits. Afin d'optimiser cette réaction il semble donc nécessaire de modifier l'un des deux réactifs.

3.4 Modification du diène

Les clips *bis*-TTF obtenus par réaction de cycloaddition peuvent être synthétisés à partir du précurseur naphthoquinone dithioéthionate. Le diène généré *in-situ* provenant du *bis*(bromométhyl)ITTF a été remplacé par le précurseur *bis*(bromométhyl)dithioéthionate (Schéma 37).

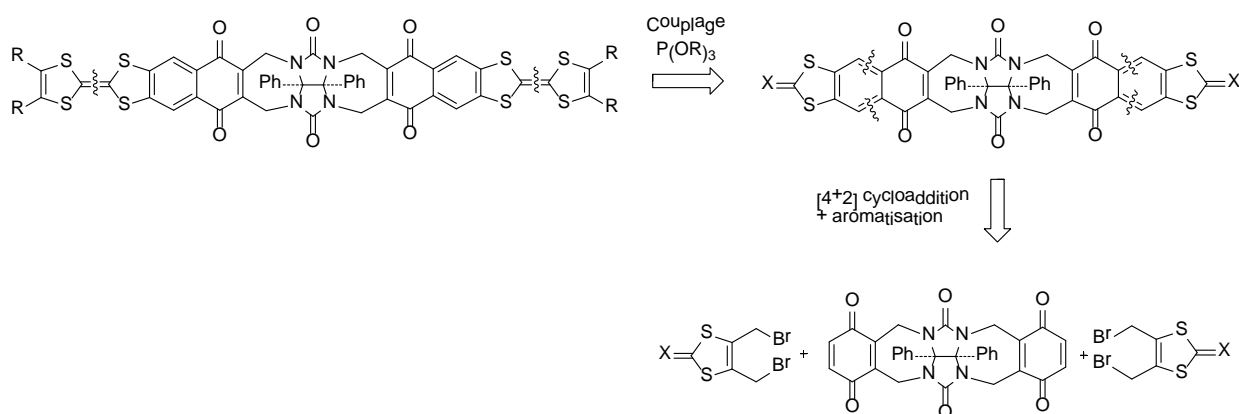


Schéma 37 : Rétrosynthèse des clips glycoluryle-TTFs selon une nouvelle stratégie

Dans le but de pouvoir optimiser le rendement de la réaction de Diels-Alder et conjointement moduler les propriétés des clips synthétisés, nous avons souhaité insérer le motif benzodithioéthionate à partir de la 4,5-*bis*(bromométhyl)-1,3-dithiole-2-thione **9**. Nous avons, dans un premier temps, procédé selon

les conditions établies précédemment, à savoir l'utilisation d'iodure de potassium en présence d'éther-couronne 18-C-6 pour la génération du diène, et l'utilisation de toluène en tant que solvant. On observe lors de cette réaction que le produit issu de l'aromatisation spontanée du motif naphthoquinone n'est pas observé, seul le cycloadduit **38** est isolé avec un rendement de 12% (Schéma 38).

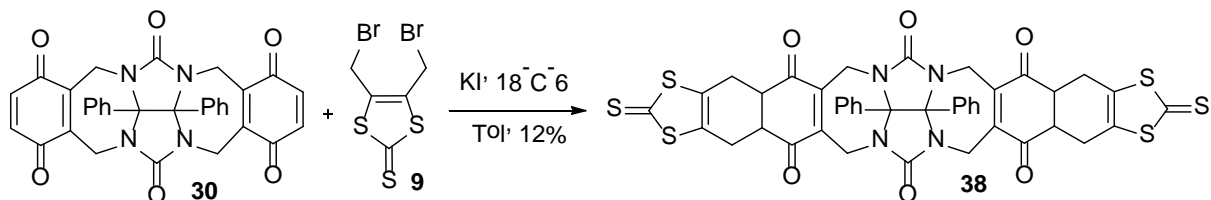


Schéma 38 : Réaction de Diels-Alder entre les composés **30** et **9** selon les conditions classiques

La réaction de cycloaddition a été réalisée une seconde fois en utilisant le BMI-I. Le composé **38** est obtenu avec un bon rendement de 53% et le produit de réaromatisation n'est pas observé (Schéma 39).

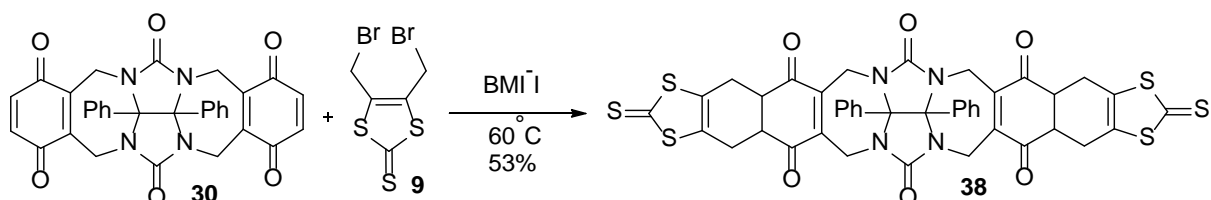


Schéma 39 : Réaction de Diels-Alder entre les composés **30** et **9** en utilisant un liquide ionique

Il apparaît donc nécessaire de réaliser une seconde étape de déshydrogénation. Différentes conditions ont été testées, avec l'utilisation de Pd/C dans l'acétone au reflux ou à température ambiante, ou l'utilisation de DDQ. Seule l'utilisation de la méthode A a permis d'observer la formation de produit d'aromatisation, sous forme de traces et sans pouvoir l'isoler (Schéma 40).

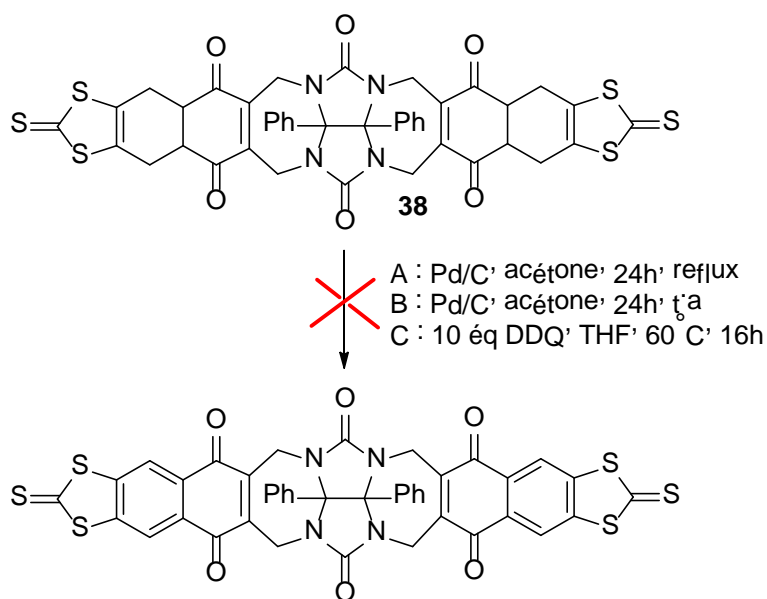


Schéma 40 : Tentatives d'aromatisation de l'espaceur

3.5 Insertion de groupements labiles sur le diénophile

Pour faciliter l'aromatization du composé issu de la cycloaddition, l'insertion de groupements labiles sur le diénophile glycoluryle-diquinone a été mise en place. Dans un premier temps, nous avons synthétisé avec un rendement de 48% la 2,3-dichlorohydroquinone à partir de la benzoquinone⁹⁷ par action du chlorure de sulfuryle (Schéma 41).

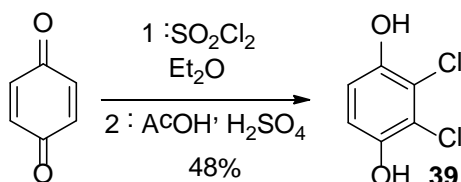


Schéma 41 : Synthèse du composé 39

Le composé **39** est ensuite engagé dans une réaction de substitution électrophile aromatique avec le composé **2**. Le composé **40** est obtenu avec un rendement de 73%. Celui-ci est oxydé en présence de DDQ dans le THF menant au composé **41** avec un rendement de 56%.

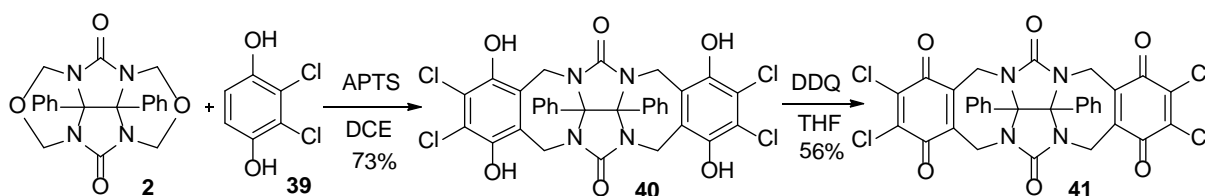


Schéma 42 : Obtention du tétrachlorodiphénylglycoluryle-diquinone **41**

La réaction de cycloaddition est effectuée entre le composé **41** et la *bis*(bromométhyl)dithiolthione **9** dans le BMI-I. Cependant aucun produit issu de la réaction de Diels-Alder n'a pu être isolé, seul le composé **41** a été récupéré ce qui semble indiquer que la formation du diène *in-situ* s'est bien produite, tandis que la réaction de cycloaddition n'a pas fonctionné.

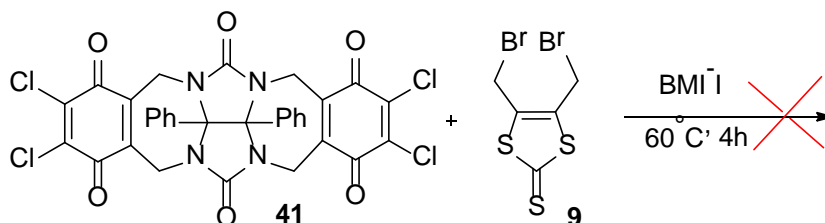


Schéma 43 : Réaction de Diels-Alder à partir des composés **41** et **9**

Malgré tous ces efforts consentis pour améliorer le rendement de la synthèse du clip **28**, aucune augmentation notable du rendement de cette réaction n'a pu être observée. Néanmoins l'utilisation de

⁹⁷ Pochorovski, I., Boudon, C., Gisselbrecht, J.-P., Ebert, M.-O., Schweizer, W. B. and Diederich, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (1), 262.

liquide ionique pour cette synthèse constitue un des premiers exemples de clip moléculaire synthétisé via l'utilisation d'un liquide ionique. Au bilan de ce travail de synthèse, la principale interrogation reste l'origine encore non identifiée de la réaction d'aromatation concomitante à la réaction de Diels-Alder lors de cette synthèse du clip **28**.

4. Propriétés de reconnaissance

4.1 Diffraction des rayons X

Des monocristaux du diphénylglycoluril-diquinone **30** ont pu être obtenus, et la résolution de leur structure par diffraction RX a révélé une distance de 6,67 Å entre les deux parois aromatiques pour ce composé (Figure 88).⁹⁰

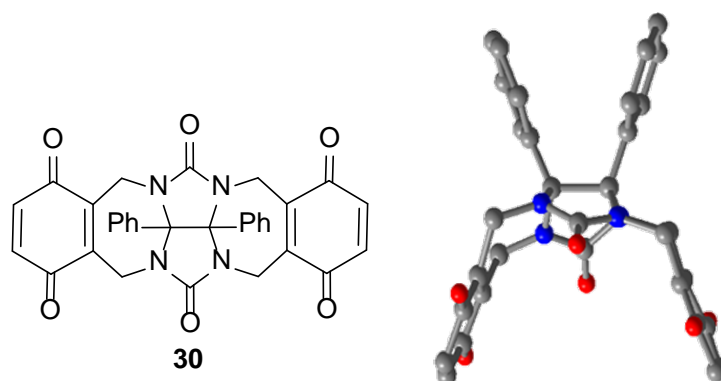


Figure 88: Structure du diphénylglycolurildiquinone **30** obtenue par diffraction des rayons X

4.2 Modélisation

Afin d'estimer les molécules neutres électrodéficientes susceptibles de pouvoir s'insérer au sein du clip, il est important d'avoir connaissance de la taille de la cavité disponible. Malheureusement, tous nos efforts pour obtenir des monocristaux des clips **27** et **28** pouvant être analysés par diffraction des rayons X ont échoué. L'optimisation géométrique a été menée en utilisant la méthode semi-empirique AM1 sur un modèle simplifié du clip **28** ne possédant pas de groupes silylés sur les motifs hydroquinones. Ces calculs théoriques ont confirmé la quasi-planéité attendue de l'unité TTF-naphtoquinone fusionnée constituant le bras du clip moléculaire. L'angle α défini en prenant en compte les deux plans moyens des bras TTF-naphtoquinone est proche de 31°. La distance entre les deux doubles liaisons centrales des TTF a été calculée comme étant égale à 9,7 Å. A partir des plans moyens précédemment définis, cette valeur correspond à la moyenne entre les distances inter-bras C1-C3 et C2-C4 (Figure 89). Ces calculs sont également en accord avec le cliché obtenu par diffraction des rayons X pour le composé **30**, car la distance entre les deux parois aromatiques a été calculée comme étant égale à 6,78 Å.

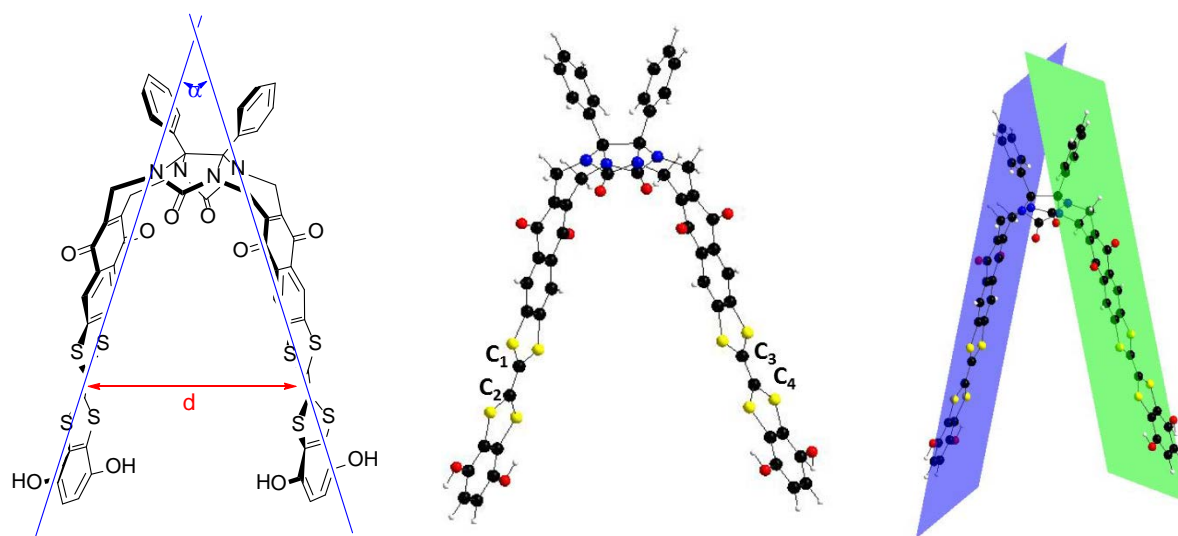


Figure 89 : Modélisation du clip moléculaire 28 (AM1)

Les propriétés de reconnaissance des clips **27** et **28** pour des molécules neutres électrodéficientes ont été établies en réalisant des dosages suivis par spectroscopie UV-Visible.

4.3 TCNQ-F₄

Afin de démontrer la faisabilité d'une reconnaissance par interaction donneurs-accepteurs, la surface de potentiel électrostatique du clip **28** a été déterminée par des calculs théoriques utilisant l'approche fonctionnelle de la densité B3LYP avec comme base 6-31+G (2d, 2p). Cette étude montre que le potentiel électrostatique est négatif et donc riche en électrons (représenté en rouge) tout particulièrement sur les bras TTF et les atomes d'oxygène des quinones et glycolurile. Le potentiel électrostatique est au contraire positif et donc pauvre en électrons (représenté en bleu) sur la partie quinonique du TCNQ-F₄ (Figure 90).

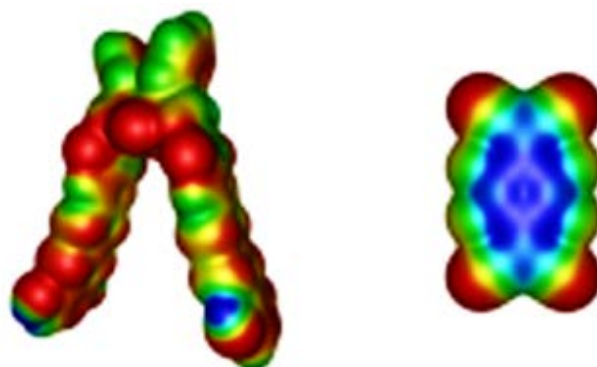


Figure 90 : Surface des potentiels électrostatiques du clip 28 (gauche) et du TCNQ-F₄ (droite)

Une étude préliminaire, réalisée par Marie Hardouin-Lerouge,⁹⁰ sur le composé **28** a par ailleurs montré la possibilité d'observation du complexe par électrochimie. Le voltampéramogramme du clip **28** montre trois processus électrochimiques : l'oxydation du TTF en cation radical ($E_{ox1} = 0,67$ V vs

ECS), l'oxydation du cation radical en dication ($E_{\text{ox}2} = 1,15 \text{ V}$) et la réduction de la partie quinone en anion radical ($E_{\text{red}1} = -0,76 \text{ V}$) (Figure 91).

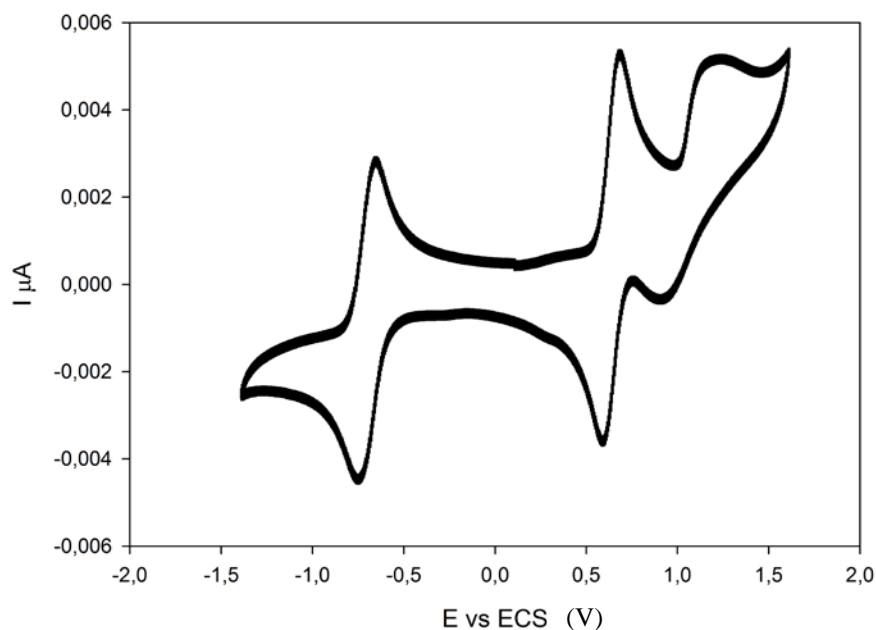


Figure 91 : Voltampéramogramme du clip 28 (5.10^{-4} M , DCM/ACN 9/1, TBAPF₆ 0,1 M, 100 mV.s^{-1})

Par titration du clip 28 par le TCNQ-F₄, nous observons uniquement un décalage du potentiel de réduction (ΔE_{pic}) de la moitié quinone.⁹⁰ Ce décalage de 20 mV traduit une réduction plus difficile des unités quinones (Figure 92).

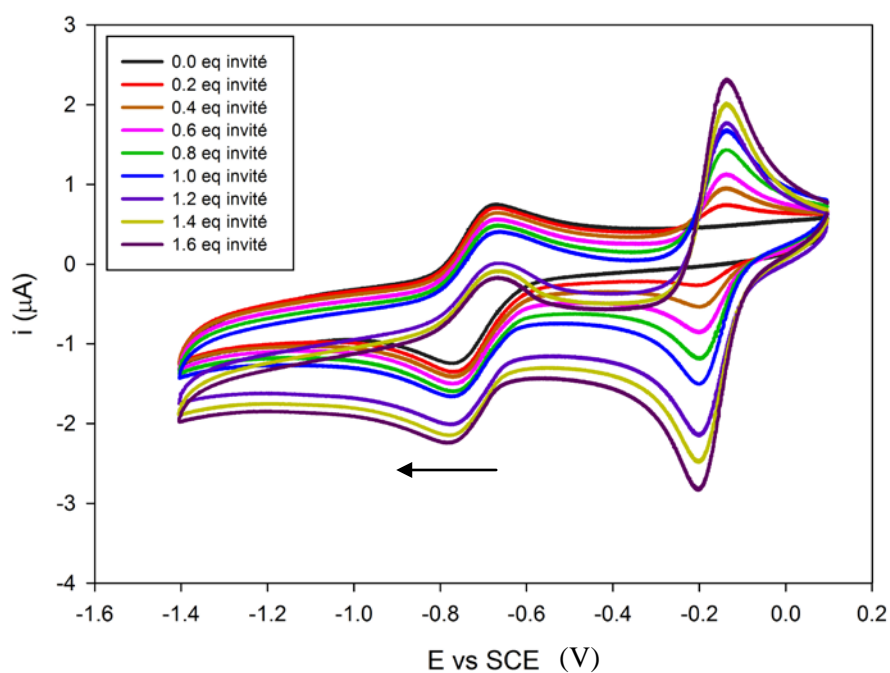


Figure 92 : Evolution du voltammogramme du clip 28 ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ DCM/ACN 9/1, TBAPF₆ 0,1 M) suite à l'ajout de l'invité TCNQ-F₄ (10^{-2} M DCM/ACN 7/3) (100 mV.s^{-1} ref : Ag/AgNO₃). Les deux vagues de réductions correspondent à la seconde réduction du TCNQ-F₄ et à la première vague de réduction du motif quinone du clip 28 à -0,22 V et -0,76 V respectivement.

Le tracé du potentiel d'oxydation en fonction des équivalents de TCNQ-F₄ fait apparaître une isotherme d'association où le système est saturé après l'ajout d'un équivalent. Ceci semble indiquer la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 (Figure 93).

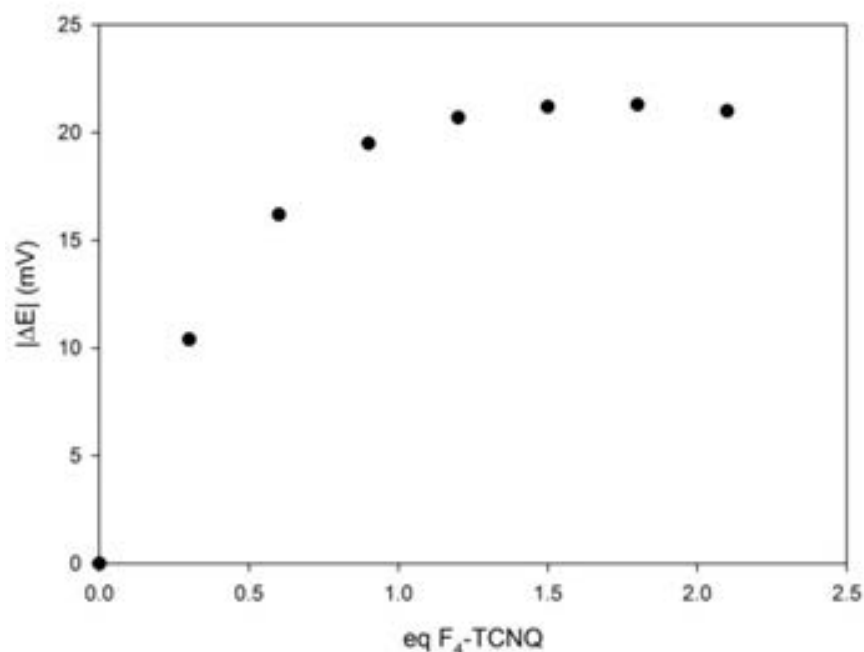


Figure 93 : Tracé de l'évolution du voltammogramme du clip 28 en fonction des équivalents de TCNQ-F₄

Mon travail a consisté à réaliser la titration du TCNQ-F₄ à une concentration de 10⁻⁵ M dans le DCM par le clip **28** à une concentration de 5.10⁻⁴ M, et à suivre l'évolution de l'absorbance du complexe par spectroscopie UV-Visible. La solution titrante a été préparée par dissolution du clip **28** dans la solution de TCNQ-F₄ titrée afin de conserver la concentration totale d'invité constante. La complexation se traduit par l'apparition de trois nouvelles bandes d'absorption à 625 nm, 760 nm et 850 nm. Ces deux dernières bandes sont caractéristiques de la formation de l'anion radical TCNQ-F₄⁻ (Figure 94).⁹⁸ La présence de ces bandes est en accord avec un processus de transfert d'électron entre le donneur TTF et l'accepteur TCNQ-F₄ intervenant lors de cette complexation.

⁹⁸ Jain, A., Rao, K. V., Mogera, U., Sagade, A. A. and George, S. J. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17 (44), 12355.

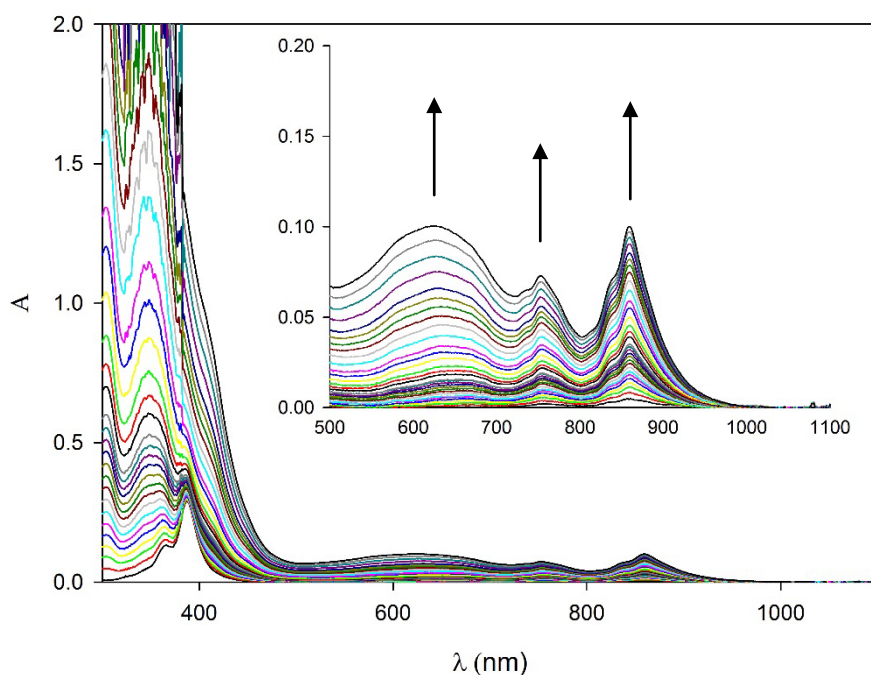


Figure 94 : Evolution de l'absorbance lors de la titration de TCNQ-F₄ (10⁻⁵ M ; DCM) par l'hôte 28 (5.10⁻⁴ M ; DCM)

Le tracé de l'absorbance à 860 nm, en fonction du nombre d'équivalents d'hôte fait apparaître une évolution non-linéaire. L'isotherme obtenue ne montre aucun phénomène de saturation, ceci indique que la concentration utilisée pour la titration est très inférieure à 1/K_a. En première approximation un modèle de stoechiométrie 1:1 est utilisé pour modéliser l'évolution de l'absorbance. Une constante de complexation K_a = 2.4 10⁴ M⁻¹ est ainsi déterminée (Figure 95).

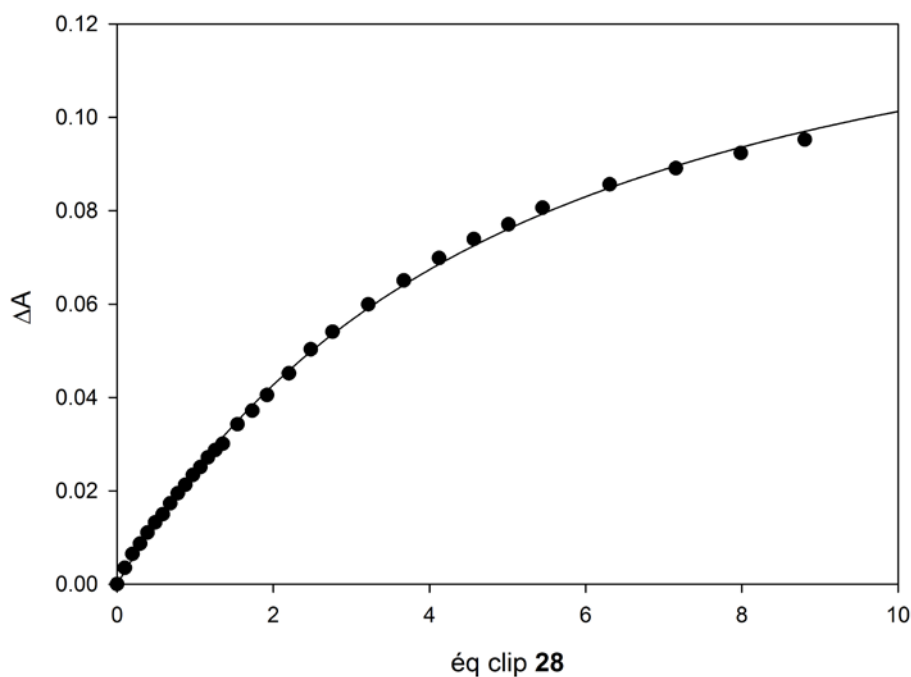


Figure 95 : Evolution de l'absorbance à 860 nm en fonction du nombre d'équivalents d'hôtes

L'hypothèse de stœchiométrie 1:1 est vérifiée par l'établissement d'une courbe de Job (Figure 96). Celle-ci est réalisée à une concentration totale de TCNQ-F₄ et de clip de 10⁻⁵ M. Un maximum est obtenu pour une fraction molaire de 0,5 validant l'hypothèse d'une stœchiométrie 1:1.

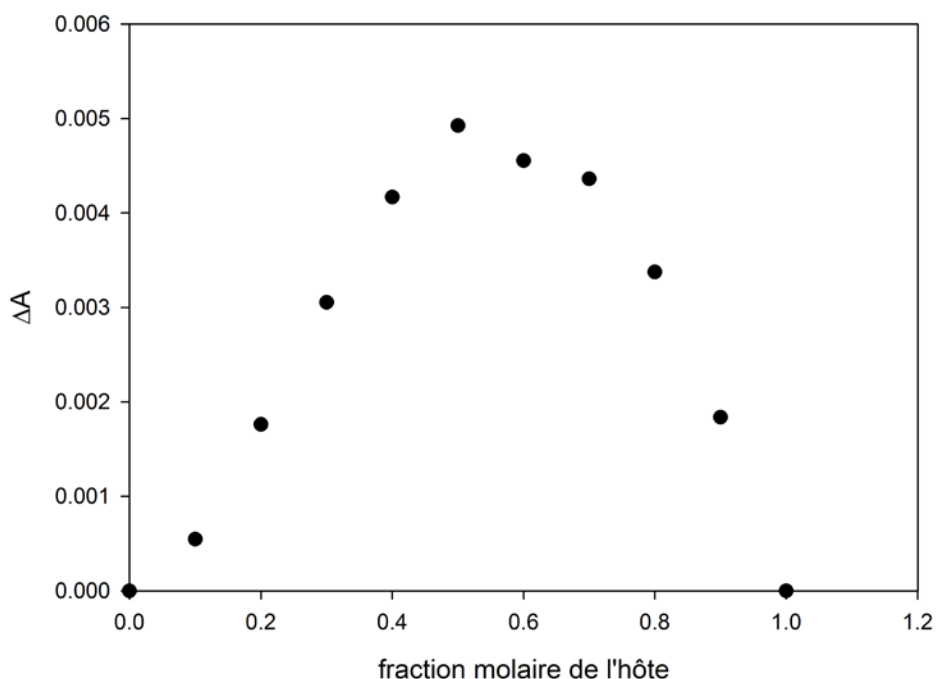


Figure 96 : Courbe de Job en fonction de la fraction molaire d'invité ($C = 10^{-5} M$; DCM)

4.3 C₆₀

La distance inter-TTFs étant proche de 10 Å, nous avons dans ce travail mis à profit cette propriété pour tester la complexation du fullerène C₆₀. Le clip **27** (10⁻⁴ M) a été titré par une solution de C₆₀ (4.10⁻³ M) solubilisé dans une solution d'hôte (10⁻⁴ M) dans l'ODCB. La cinétique de complexation étant une nouvelle fois lente, les échantillons ont été préparés 24h avant la détermination de l'absorbance et ont été stockés à l'abri de la lumière afin d'éviter toute dégradation. L'ajout de C₆₀ entraîne une diminution de l'absorbance du composé hôte de 550 à 850 nm jusqu'à l'addition de 0.5 équivalent d'invité. L'absorbance entre 400 et 650 nm augmente ensuite progressivement due à l'absorbance de l'invité libre en solution (Figure 97).

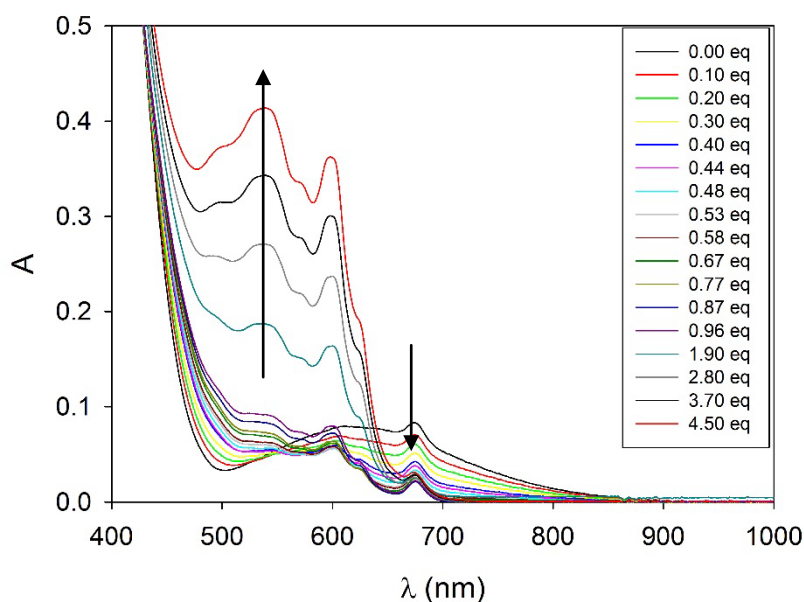


Figure 97 : Evolution de l'absorbance lors de la titration du clip **27** (10^{-4} M, ODCB) par le C_{60} (4.10^{-3} M, ODCB)

L'établissement de l'isotherme d'association a été effectué en reportant les absorbances à 675 nm et en déduisant l'absorbance provenant de l'hôte et de l'invité, ce qui permet d'observer uniquement la formation du complexe. Cette isotherme montre une évolution non linéaire de l'absorbance, ce qui confirme la présence d'un équilibre entre le clip **27** et le fullerène C_{60} . L'évolution de l'absorbance semble atteindre un palier avant l'ajout d'un équivalent de C_{60} , l'hypothèse de stœchiométrie du complexe est donc de 2 hôtes pour 1 invité. De plus la modélisation par le modèle 1:1 n'a pas donné de coefficients de corrélation acceptables.

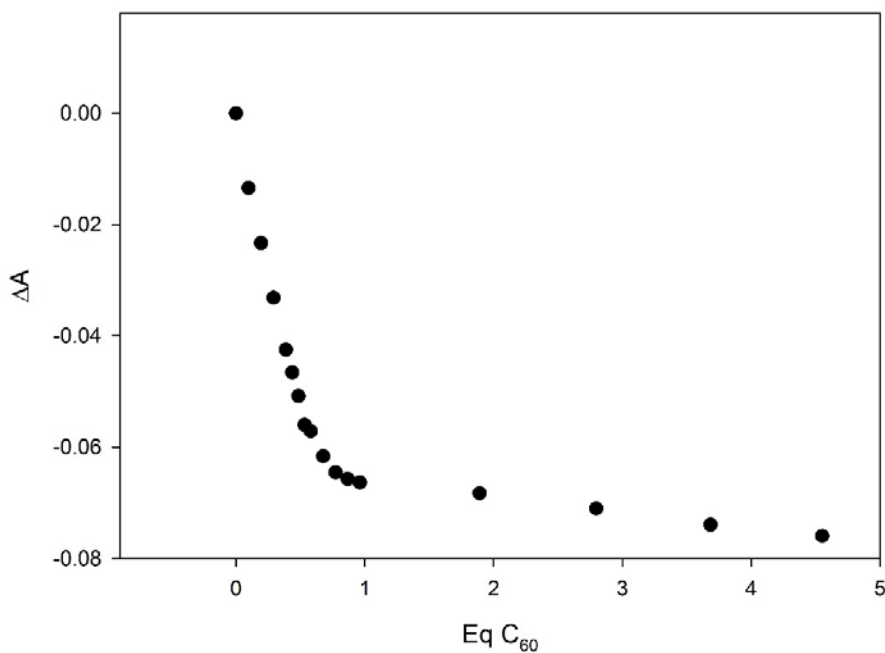


Figure 98 : Evolution de l'absorbance à 675 nm en fonction des équivalents de C_{60}

Pour confirmer la stœchiométrie de l'entité formée, la courbe de Job a été réalisée à une concentration totale de 10^{-4} M à une longueur d'onde de 675 nm. Cette courbe possède un minimum pour une fraction molaire d'hôte de 0,66 ce qui confirme l'hypothèse d'une stœchiométrie 2:1 (Figure 99).

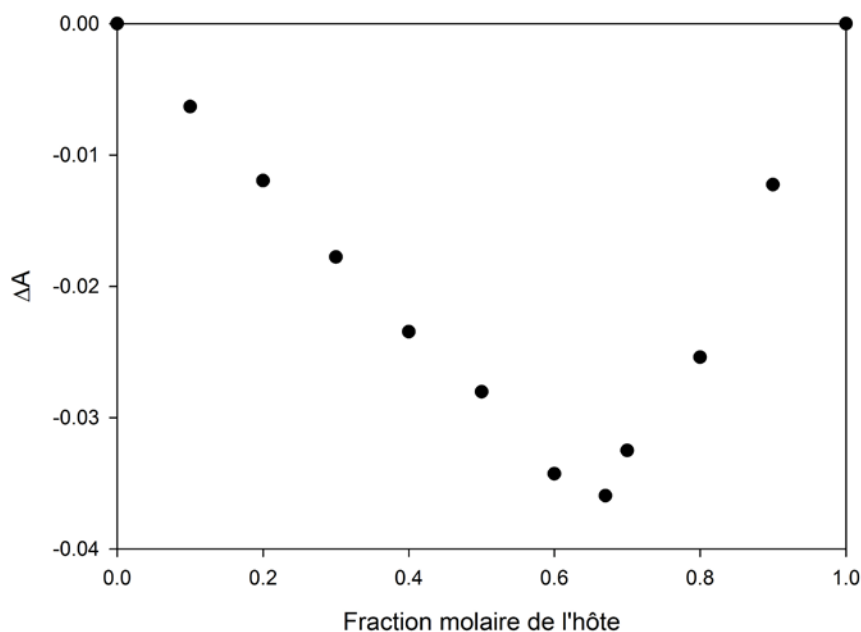


Figure 99 ; Courbe de Job en fonction de la fraction molaire du clip 27 ($C = 10^{-4}$ M, ODCB)

La modélisation de l'isotherme d'association nécessite la résolution de polynômes d'ordre supérieur. Les calculs sont actuellement en cours afin de déterminer les constantes d'associations.

5. Bilan des complexations des chapitres 1 et 2

Quatre nouveaux complexes supramoléculaires entre un hôte électrodonneur et un invité neutre électrodéficient ont été décrits précédemment, DNB@**20**, (TCNQ-F₄)₂@**20**, TCNQ-F₄@**28**, C₆₀@**27**.

Premièrement, le clip **20** qui possède le caractère donneur le plus important et la distance inter-TTF la plus faible à l'état cristallin, a permis la reconnaissance du DNB en tant que molécule aromatique de petite dimension et pauvre en électron.

La rigidité de la structure, la faible distance entre les deux bras du clip **20**, et son potentiel d'oxydation (0,36 V) ne permettent pas la formation d'un complexe 1:1 avec le TCNQ-F₄. En effet, le phénomène d'oxydo-réduction observé conduit à la formation d'un complexe 1:2.

En modifiant l'architecture du clip par l'introduction d'un espaceur naphtoquinone qui augmente le potentiel d'oxydation du clip (0,67 V vs ECS), ainsi que la distance entre les deux bras TTF, on observe un comportement différent du clip **28** pour la reconnaissance du TCNQ-F₄ par rapport au clip **20**. Le composé **28** forme un complexe 1:1 avec l'invité TCNQ-F₄ et la comparaison des potentiels

d'oxydation du clip **28** et de réduction du TCNQ-F₄ démontre qu'il s'agit bien dans ce cas d'un processus de complexation. Il apparaît donc possible de moduler la reconnaissance d'un invité par un hôte en modifiant la nature de l'espaceur entre la plateforme pré-organisée et le site de reconnaissance (Figure 100).

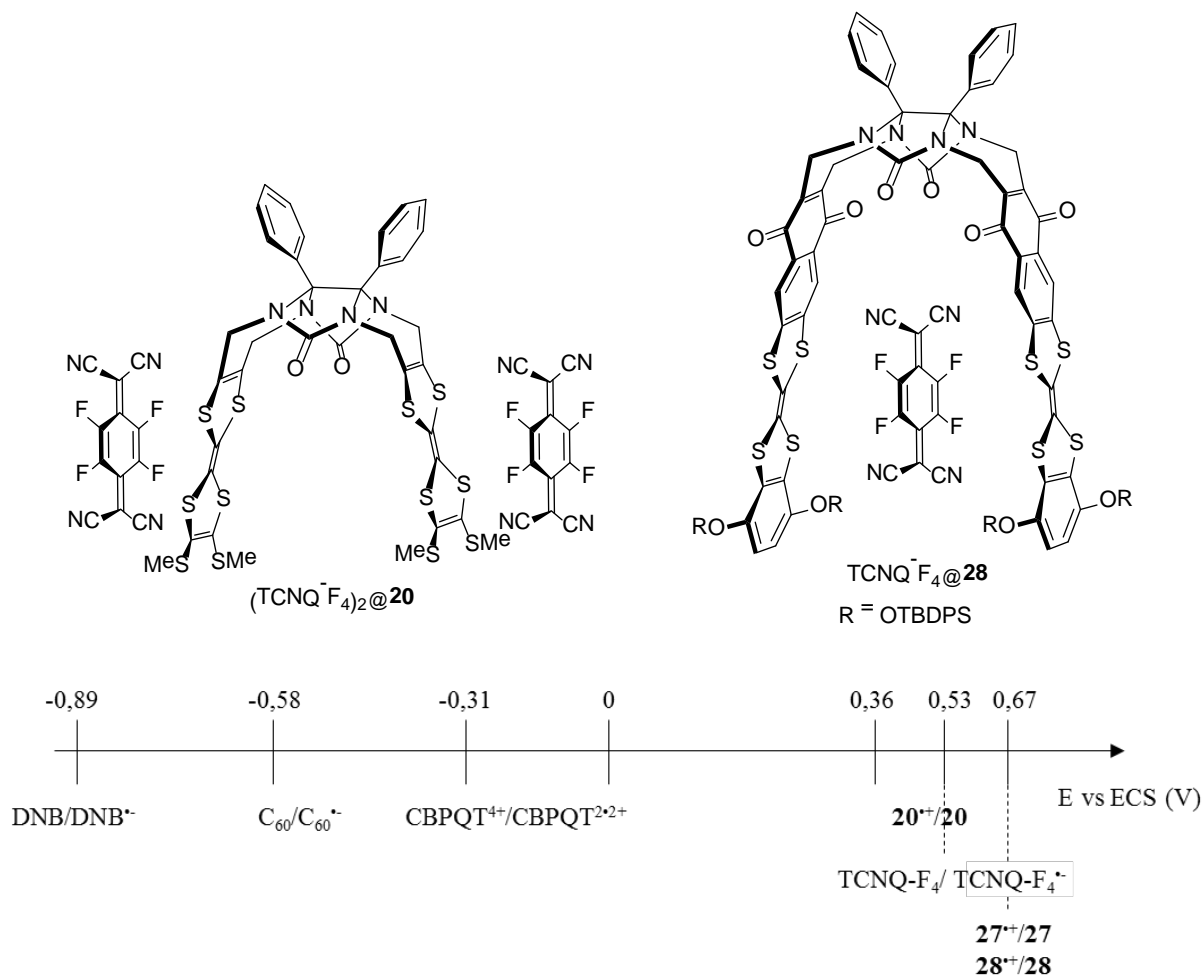


Figure 100 : Complexes formés entre les clips **20** et **28** et le TCNQ-F₄ (Haut) ; Potentiels redox des différentes espèces étudiées (Bas)

La possibilité de reconnaissance d'invités plus encombrants nous a amené à étudier la complexation du C₆₀ par le clip **27**. Alors que les clips **13**, **14** et **20** n'ont montré aucune affinité pour le fullerène en raison d'une distance inter-TTFs proche de 7 Å, le composé **27** possédant une distance calculée d'environ 10 Å montre une bonne affinité pour cet invité selon une stœchiométrie 2:1. Le modèle suivant peut être proposé pour justifier cette stœchiométrie 2 : 1 (Figure 101).

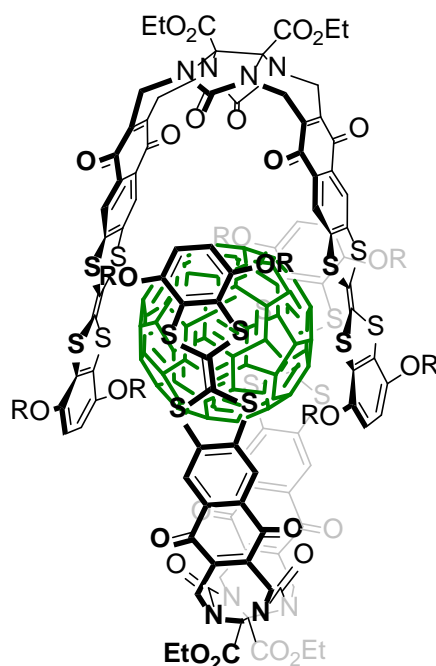


Figure 101 : Structure proposée du complexe $C_{60}@(\text{27})_2$

Dans la continuité de ce travail, il est apparu intéressant de pouvoir moduler la reconnaissance d'invités en fonction de leur encombrement. La suite de ce chapitre porte sur la conception de récepteurs ditopiques pour la reconnaissance sélective de deux invités possédant un encombrement différent.

6. Nouveaux récepteurs moléculaires du type double clip

Nous avons précédemment démontré que la liberté conformationnelle et la distance entre les unités de reconnaissance permet de moduler la reconnaissance vis-à-vis d'invités géométriquement différents. Il serait donc intéressant de synthétiser un nouveau récepteur moléculaire possédant deux sites de reconnaissance géométriquement différents. Le principe est qu'un récepteur pourrait ainsi reconnaître sélectivement un invité de petite taille (type DNB) grâce à un premier site de reconnaissance de taille adaptée, et un deuxième invité d'un encombrement stérique plus important (type C_{60}) viendrait ensuite s'insérer au sein de la seconde cavité disponible. Ce type de récepteur pourrait alors fonctionner comme un « double clip », et à notre connaissance aucun récepteur de ce type n'a à ce jour été décrit dans la littérature (Figure 102).

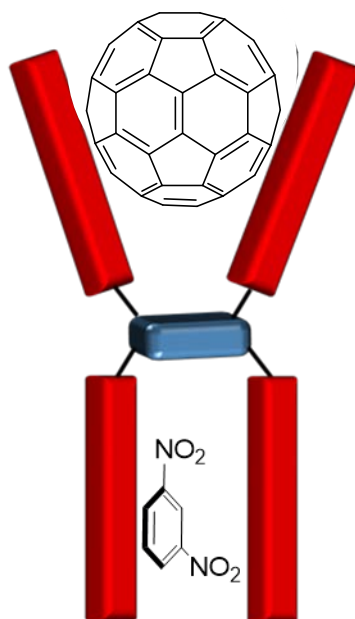


Figure 102 : Présentation du principe du double clip pour la reconnaissance du DNB et du C_{60}

Pour synthétiser ce récepteur, il est nécessaire de réaliser des réactions chimiosélectives sur une plateforme pré-organisée, afin d'obtenir une fonctionnalisation contrôlée. Le groupement diphenylglycoluryle est un précurseur de choix. Il possède quatre atomes d'azotes qui peuvent être alkylés par substitution nucléophile, comme démontré dans le chapitre I, et deux groupements aromatiques pouvant être fonctionnalisés par des réactions palladocatalysées (Figure 103).

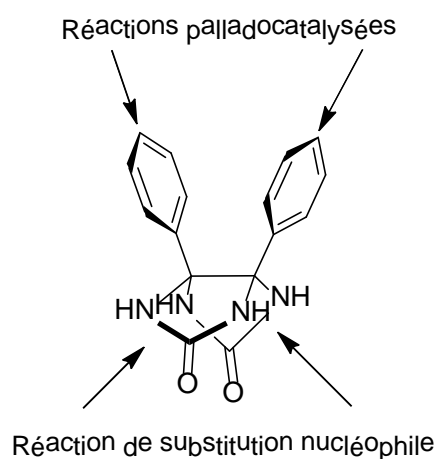


Figure 103 : Sites de fonctionnalisation du diphenylglycolurile

La fonctionnalisation des atomes d'azote ayant été précédemment décrite (chapitre I), nous allons maintenant nous intéresser à la fonctionnalisation des groupements phényles par voie palladocatalysée.

Un seul exemple décrit par Rebek *et coll.* en 2011 concerne la fonctionnalisation de groupements diphenylglycoluriles faisant intervenir un couplage palladié.⁹⁹ Un couplage de Buchwald-Hartwig est réalisé entre le 4,4'-dibromobenzile et un composé hydrazinobenzène, en présence de Pd(OAc)₂, de tritert-butylphosphine et de carbonate de césium dans le toluène à 110°C. Les amines secondaires sont ensuite déprotégées par action du NBS, en présence de pyridine dans le DCM. La condensation de l'urée dans le benzène en conditions acides conduit au diphenylglycolurile substitué en position *para* des groupements azobenzènes (Schéma 44).

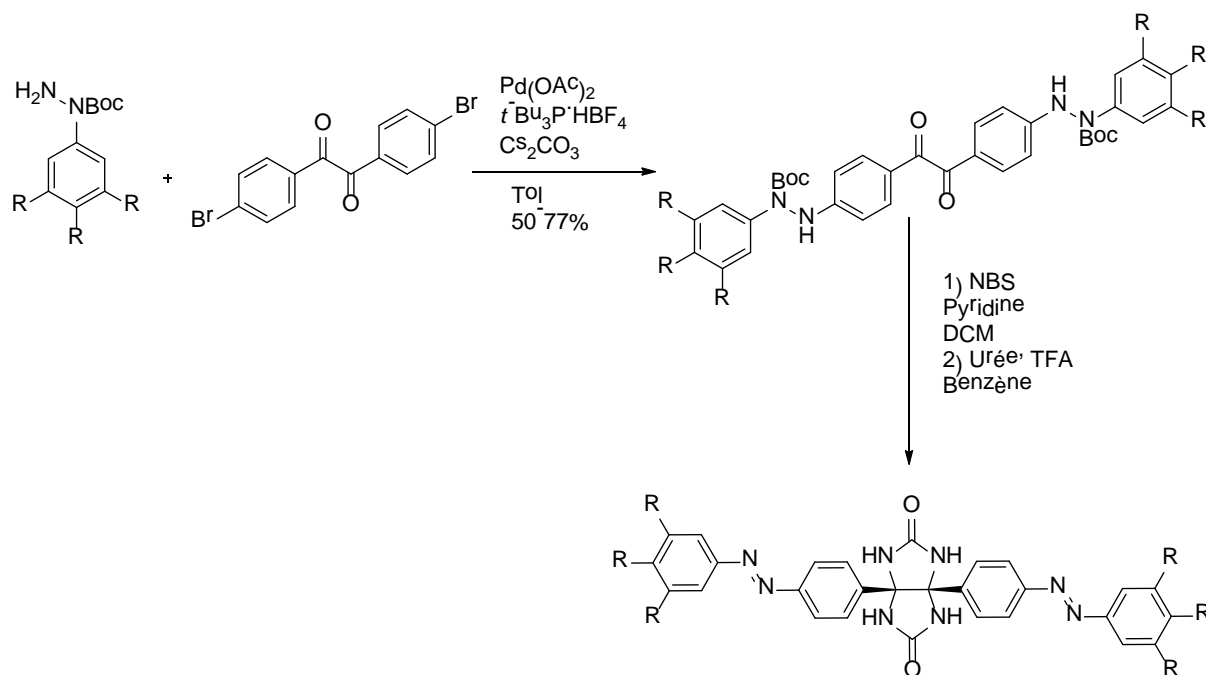


Schéma 44 : Synthèse décrite par Rebek utilisant un couplage palladocatalysé

La fonctionnalisation par couplage palladocatalysé n'a donc jamais été réalisée directement sur les groupements phényles du motif glycolurile. L'un des objectifs de ce travail est donc d'apporter une nouvelle méthode de fonctionnalisation de ce motif.

6.1 Utilisation du 4,4'-(dibromophényl)glycolurile

Dans un premier temps, les couplages palladocatalysés ont été effectués à partir d'un dérivé dibromé du diphenylglycolurile. La synthèse de ce précurseur **42** est réalisée avec un rendement de 61%, par réaction entre un équivalent de 4,4'-dibromobenzile et deux équivalents d'urée dans le toluène en conditions acides (Schéma 45). Cependant, une impureté subsiste avec le produit, le spectre RMN ¹H faisant apparaître deux pics à 7,86 et 7,87 ppm (Figure 104). Ce composé n'a pas pu être isolé ni caractérisé, et la synthèse a tout de même été poursuivie à partir de ce mélange.

⁹⁹ Tiefenbacher, K., Dube, H., Ajami, D. and Rebek, J., Jr. *Chemical Communications* **2011**, 47 (26), 7341.

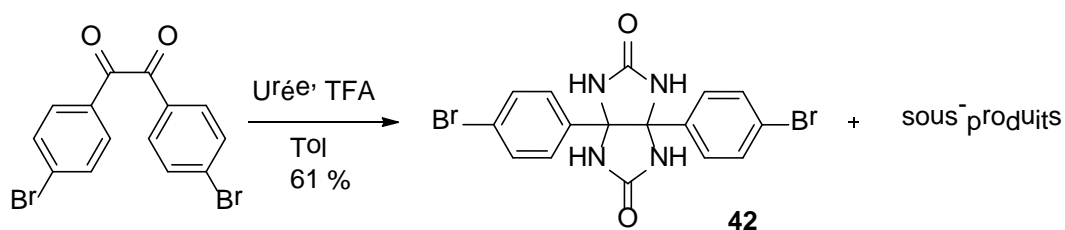


Schéma 45 : Obtention de **42**

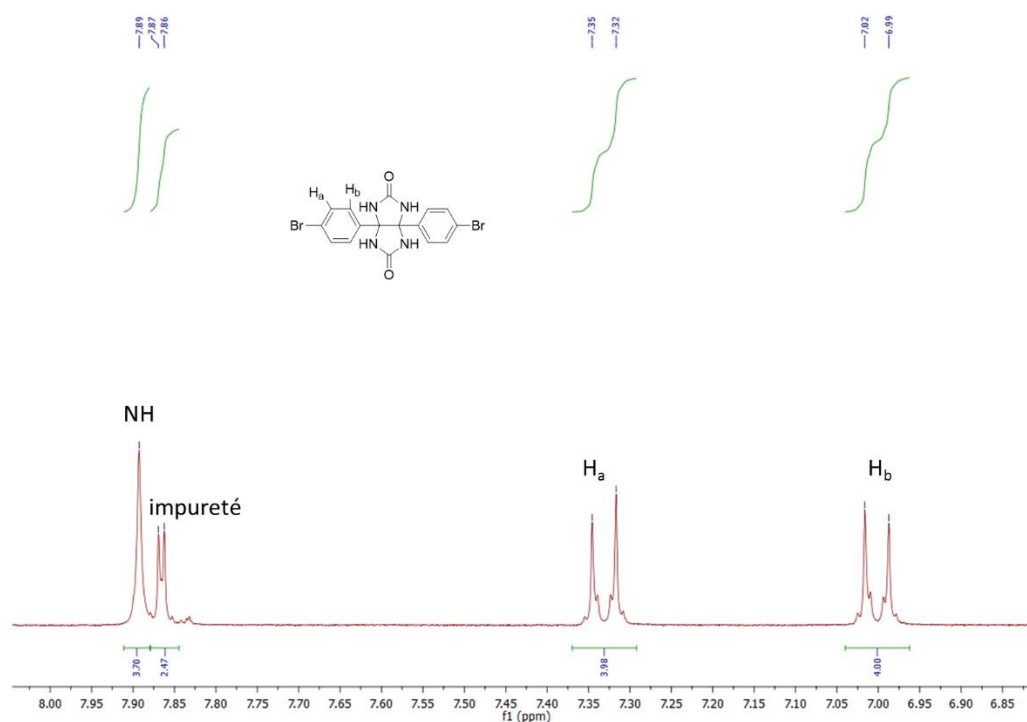


Figure 104 : RMN ¹H du composé **42** (DMSO-D₆)

Le composé **45** est ensuite obtenu selon la méthodologie utilisée pour le composé **30**. L'impureté a pu être éliminée lors de la dernière étape de synthèse par chromatographie sur gel de silice (Schéma 46).

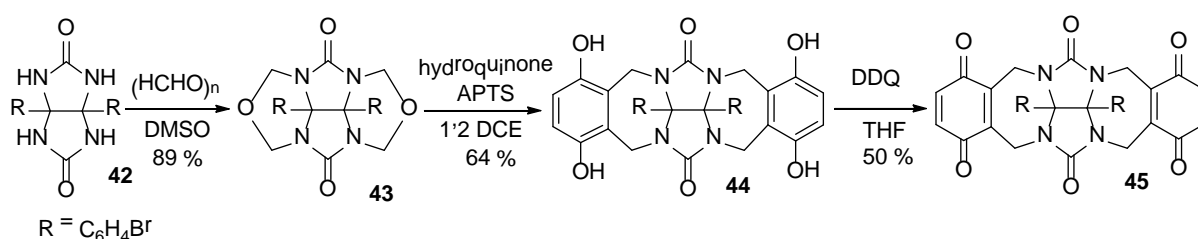


Schéma 46 : Synthèse du composé **45**

La fonctionnalisation du motif glycolurilic a d'abord été tentée par activation C-H en présence de TTF selon le mode opératoire décrit par Mitamura *et al.*¹⁰⁰ Cependant aucun produit de couplage n'a été observé (Schéma 47). Des réactions de Sonogashira ont également été réalisées sur le composé **45** mais aucun produit de couplage n'a été isolé.

¹⁰⁰ Mitamura, Y., Yorimitsu, H., Oshima, K. and Osuka, A. *Chemical Science* **2011**, 2 (10), 2017.

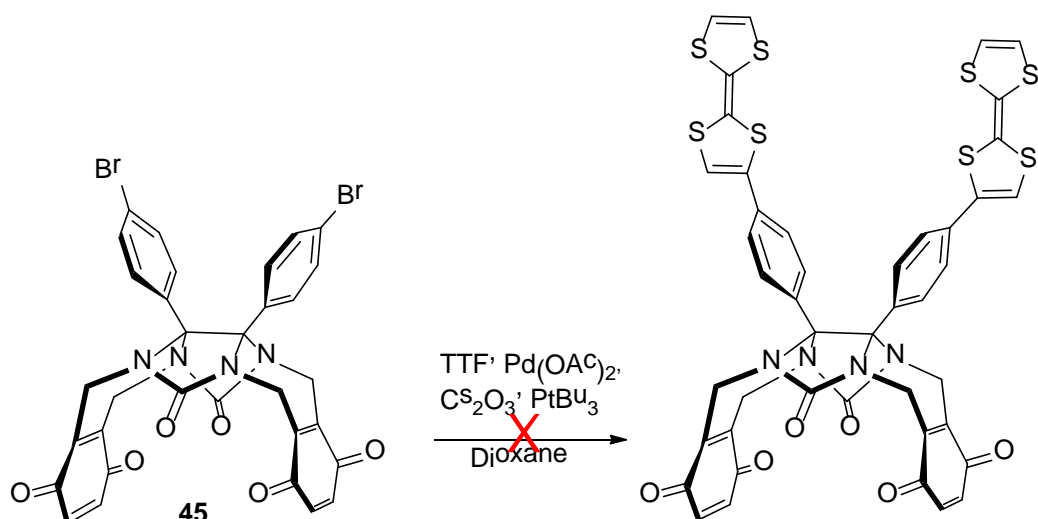


Schéma 47 : Couplage palladocatalysé entre le TTF et 45

Pour mieux appréhender la réactivité des glycoluriles, des couplages palladocatalysés modèles ont été réalisés sur le composé **42**.

Un couplage de Sonogashira entre le composé **42** et le TMSA en présence de chlorure de palladium *bistriphénylphosphine* (II), d'iodure de cuivre et triéthylamine dans le toluène a conduit au 4,4'-(triméthylacétylène)benzile **46** comme seul produit isolé. De façon identique, un couplage de Stille avec le 2-tributystannylthiophène en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans le toluène fournit à nouveau le benzile disubstitué correspondant **47**. Dans les deux cas présents, le couplage organométallique est efficace, mais il est accompagné d'une dégradation du glycoluryle en benzile (Schéma 48).

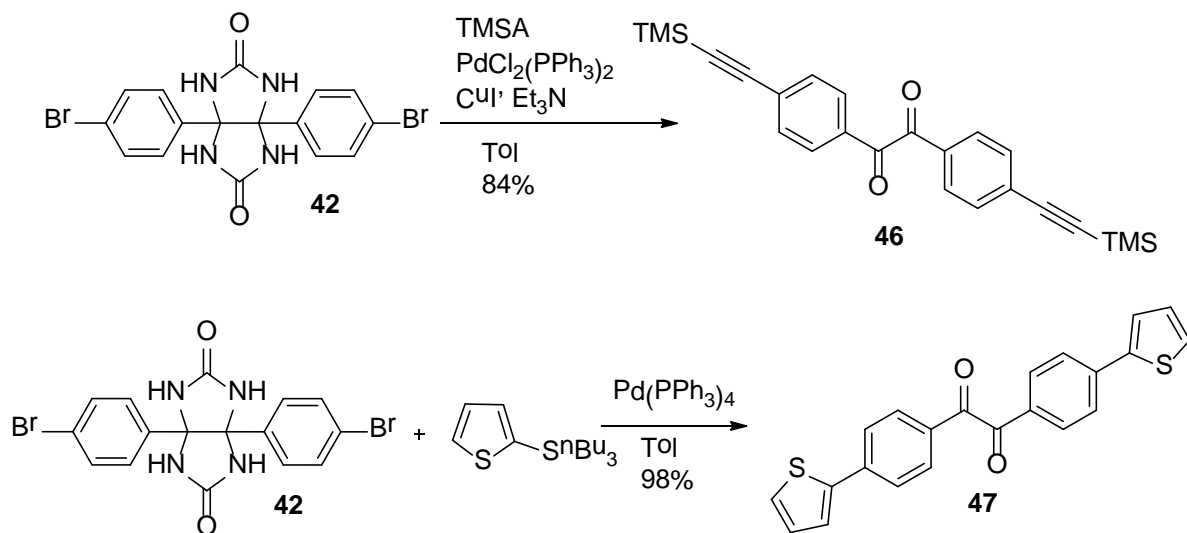


Schéma 48 : Obtention des composés **46** et **47**

Face aux difficultés rencontrées pour fonctionnaliser le 4,4'-(dibromophényl)glycoluryle, nous avons entrepris la synthèse d'un dérivé de glycoluryle pour lequel la fonctionnalisation interviendrait ultérieurement à la formation des deux cycles à 5 chaînons lors de la condensation de l'urée. De plus,

il semble important de protéger les amines libres avant le couplage, afin d'éviter sa dégradation en benzile.

La fonctionnalisation *a posteriori* du glycolurile par des groupements halogénés nécessite d'introduire des groupements inertes dans des conditions acides. Les groupements nitro sont des bons candidats du fait de leur faible réactivité en milieu acide et de la possibilité de les convertir en halogène en deux étapes (réduction, Sandmeyer). La synthèse du 4,4'-(diiodophényl)glycolurile a donc été envisagée à partir du 4,4'-dinitrobenzile utilisé comme produit de départ clé de la synthèse (Schéma 49).

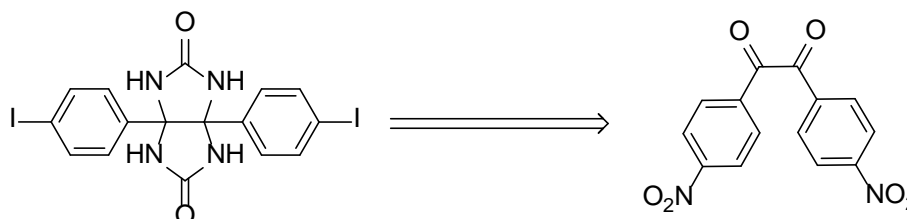


Schéma 49 : Accès au diiodophényl glycolurile

6.2 Synthèse du 4,4'-(diiodophényl)glycolurile

La stratégie de synthèse mise en place consiste à obtenir dans un premier temps le 4,4'-dinitrobenzile. La formation du motif glycolurile sera suivie de l'introduction des atomes d'iode à partir des groupements nitro. Nous avons choisi d'utiliser l'atome d'iode, qui permet une insertion plus aisée du palladium entre la liaison carbone-halogène lors des couplages palladocatalysés.

Plusieurs synthèses ont été décrites pour obtenir le 4,4'-dinitrobenzile.^{101,102,103} Parmi elles, la méthode décrite par Barnett *et coll.*,¹⁰⁴ qui consiste à synthétiser le 4,4'-dinitrobenzile en deux étapes à partir de 100 g de benzile et de réactifs peu coûteux a été retenue.

La réduction du benzile par action du borohydrure de sodium dans l'éthanol, conduit au composé **48** avec un rendement de 80%. L'hydroxybenzoïne est ensuite engagé dans une réaction concomitante de nitration et d'oxydation dans l'acide nitrique.¹⁰⁴ Le composé **49** est isolé avec un rendement faible de 10 %, ce qui constitue le facteur limitant de cette synthèse. Ce faible rendement s'explique par la réalisation de quatre étapes de synthèse lors de cette réaction, avec deux étapes de nitration et deux étapes d'oxydation. Le composé **49** est mis en réaction avec deux équivalents d'urée, en présence d'acide trifluoroacétique dans le toluène. Le 4,4'-(dinitrophényl)glycolurile qui précipite dans le milieu réactionnel est isolé avec un rendement quantitatif. Le composé **50** est ensuite réduit par

¹⁰¹ Baruah, B., Boruah, A., Prajapati, D. and Sandhu, J. S. *Tetrahedron Letters* **1997**, 38 (43), 7603.

¹⁰² Jia, H.-P., Dreyer, D. R. and Bielawski, C. W. *Tetrahedron* **2011**, 67 (24), 4431.

¹⁰³ Nakano, E., Mutoh, K., Kobayashi, Y. and Abe, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118 (12), 2288.

¹⁰⁴ Barnett, S. F., Defeo-Jones, D. D., Hartman, G. D., Huber, H. E., Stirdivant, S. M. and Heimbrook, D. C. US20040102360A1, 2004.

l'action du chlorure d'étain (II) dans un mélange éthanol/acide chlorhydrique,¹⁰⁵ fournissant le composé **51** avec un rendement de 47%. Une dernière étape, de type Sandmeyer modifié,¹⁰⁶ utilisant le nitrite de sodium et l'iodure de potassium en milieu aqueux, donne accès au 4,4'-(diiodophényl)glycolurile **52** avec un rendement de 51% (Schéma 50).

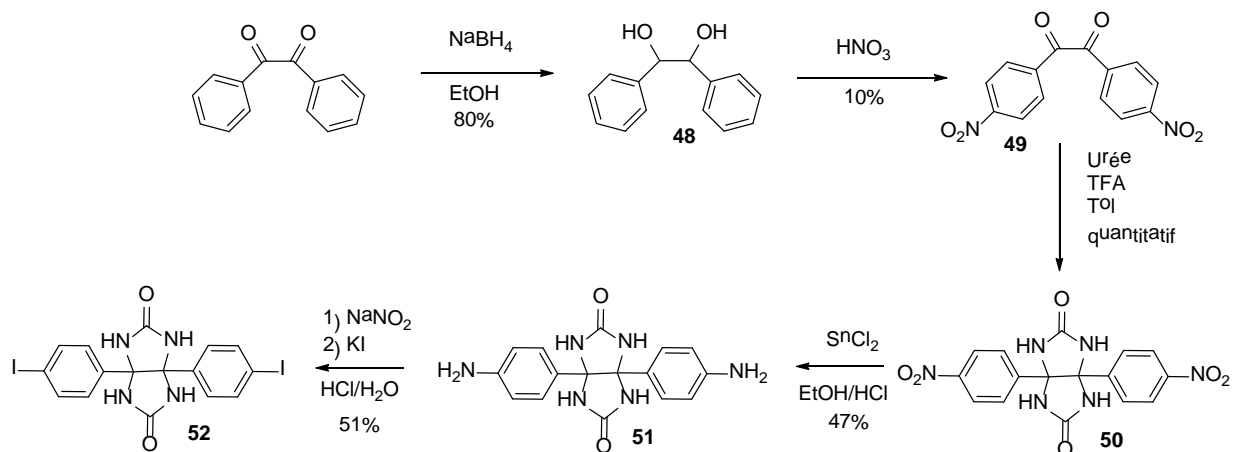


Schéma 50 : Synthèse du 4,4'-(diiodophényl)glycolurile **52**

6.3 Synthèse du double clip

Le 4,4'-(diiodophényl)glycolurile **52** est engagé dans la réaction de substitution nucléophile selon les conditions opératoires mises au point pour la synthèse du composé **20**. Le composé **53** est isolé avec un rendement de 33% (Schéma 51).

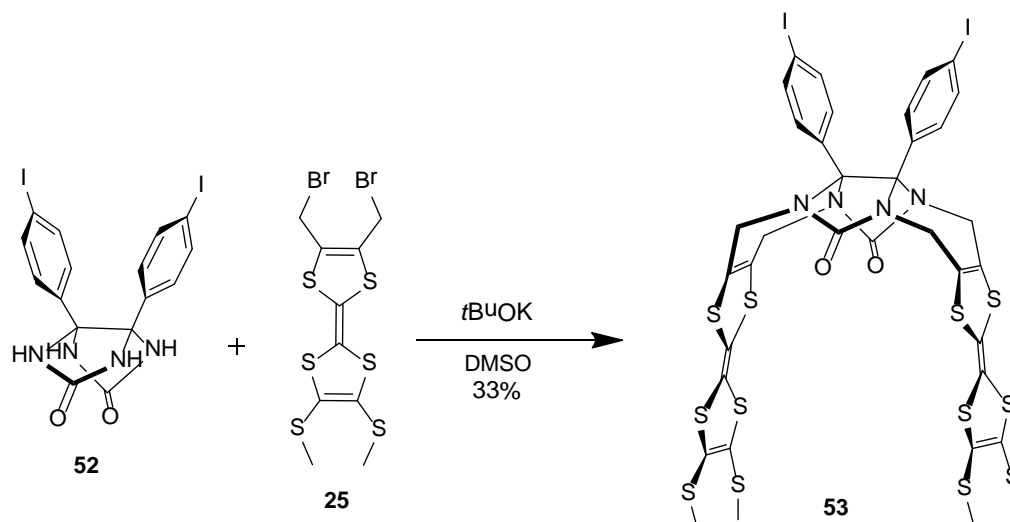


Schéma 51 : Synthèse du clip **53**

¹⁰⁵ Chen, H., Nilsen, C. N., Choudhury, A. and Sorgi, K. L. *ARKIVOC (Gainesville, FL, U. S.)* **2008**, (14), 1.

¹⁰⁶ Ma, H., Kang, M.-S., Xu, Q.-M., Kim, K.-S. and Jen, A. K. Y. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (11), 2896.

A partir du composé **53**, nous avons choisi d'introduire intermédiairement un groupement acétylène par une réaction de Sonogashira car l'insertion de cette triple liaison entre le glycoluryle et l'unité de reconnaissance va permettre de créer une distance inter-TTF supérieure à 10 Å. Le couplage du composé **52** avec le TMSA est réalisé en présence de chlorure de palladium *bistriphénylphosphine* (II), d'iodure de cuivre dans un mélange toluène/triéthylamine. Le composé **54** est isolé avec un rendement de 46%. La déprotection des groupements acétyléniques en présence de carbonate de potassium dans un mélange DCM/MeOH conduit au composé **55** avec un rendement quantitatif (Schéma 52).

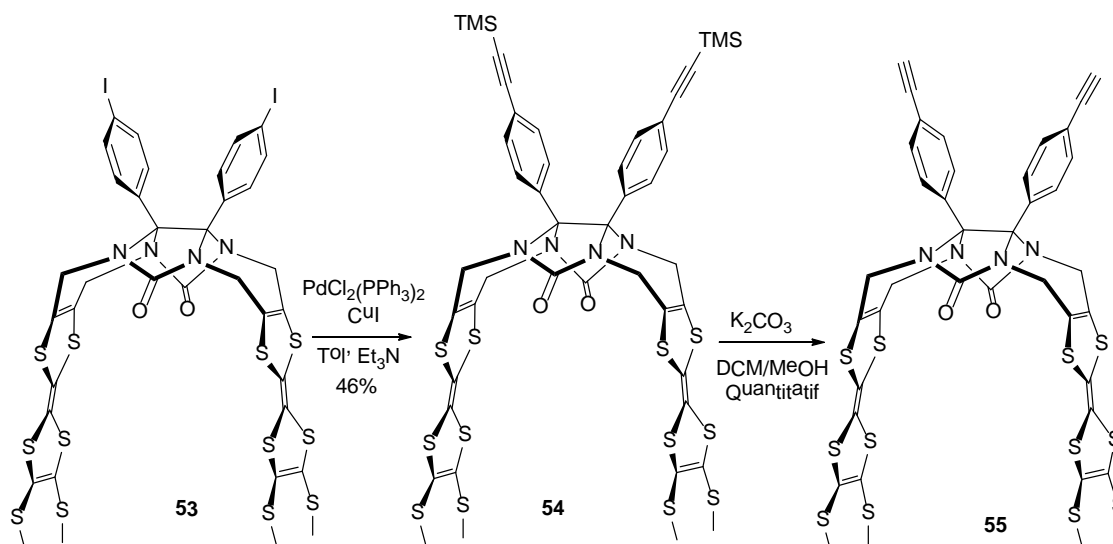


Schéma 52 : Couplage de Sonogashira et déprotection du TMS

Nous avons décidé d'introduire les unités de reconnaissance TTF à partir du précurseur iodo-TTF **57**. Celui-ci est obtenu en deux étapes à partir du TTF **23**. La première étape est une réaction de décarboxyméthylation réalisée en présence de bromure de lithium dans le DMF. Le composé **56** est isolé avec un rendement de 70%. L'atome d'iode est inséré par lithiation, avec un équivalent de butyllithium dans le THF à -78°C, puis échange halogène-métal par addition d'iodoperfluorohexane. Le composé **57** est isolé avec un rendement de 70% (Schéma 53).

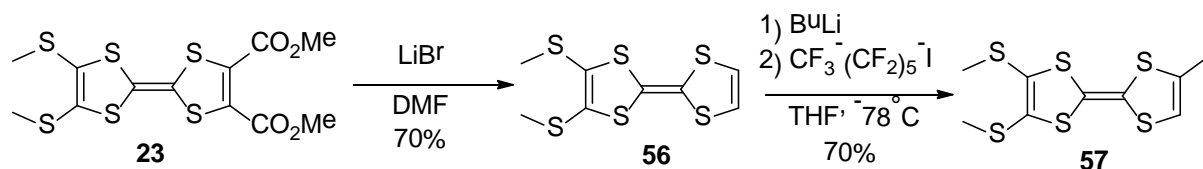


Schéma 53 : Synthèse du composé 57

Le double clip **58** est synthétisé par un nouveau couplage de Sonogashira entre le composé **55** et le TTF **57**. Les conditions opératoires font intervenir le palladium *tétrakis*triphénylphosphine, l'iodure de cuivre, dans un mélange THF/diisopropylamine. Ces conditions permettent l'obtention du double clip **58** avec un bon rendement de 51% (Schéma 54).

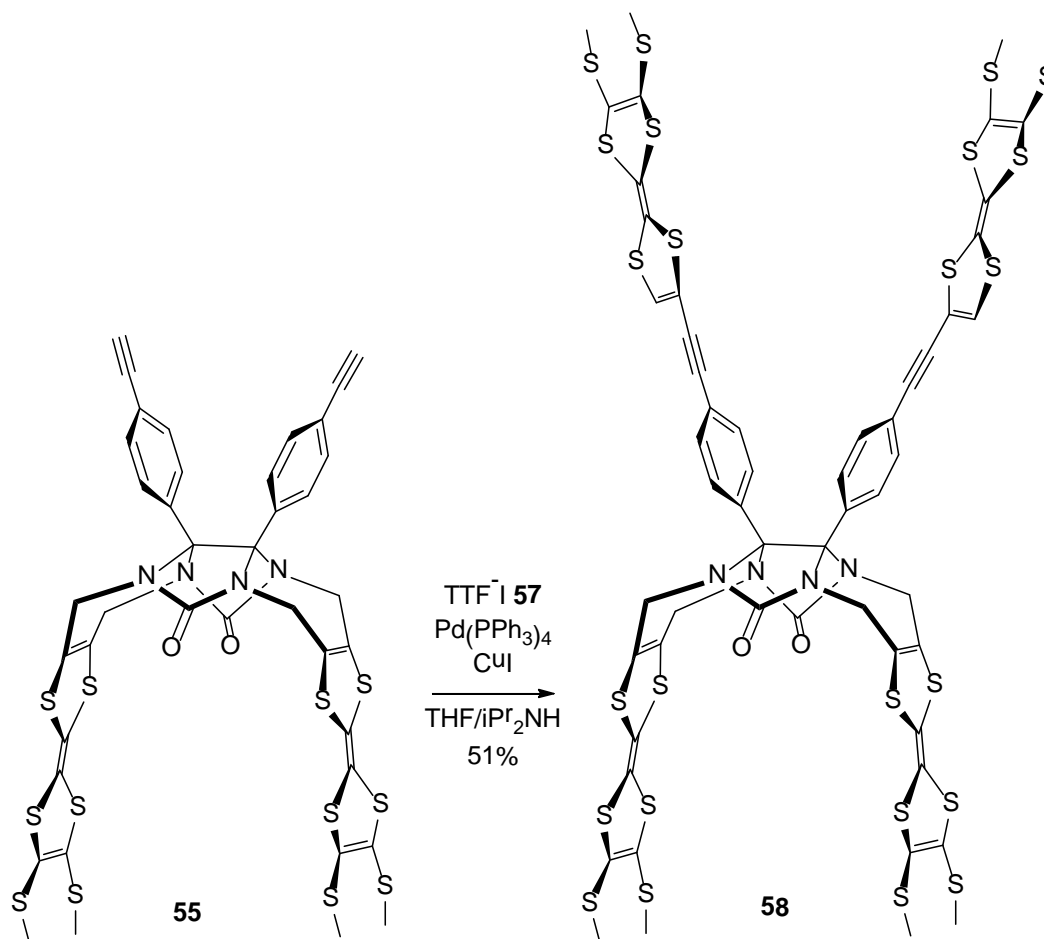


Schéma 54 : Synthèse du double clip par couplage de Sonogashira

Notre objectif ayant été atteint, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de ce double clip en solution.

7. Propriétés du double clip

7.1 Voltampérométrie cyclique

L'étude de voltampérométrie cyclique du double-clip **58** est réalisée à une concentration de 10^{-3} M dans un mélange DCM/ACN (3/1), en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond, dans une cellule électrochimique composée d'une électrode de travail en platine, d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence AgNO_3/Ag . Le ferrocène est utilisé comme pseudo-référence puis les potentiels sont calibrés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Les potentiels d'oxydation du composé **58** sont équivalents à ceux déterminés pour le composé **20**, tout comme le dédoublement de la première vague d'oxydation correspondant au passage à l'état radical cation des TTFs (Figure 105). La difficulté réside ici dans l'interprétation des processus d'oxydation pour les quatre unités TTF.

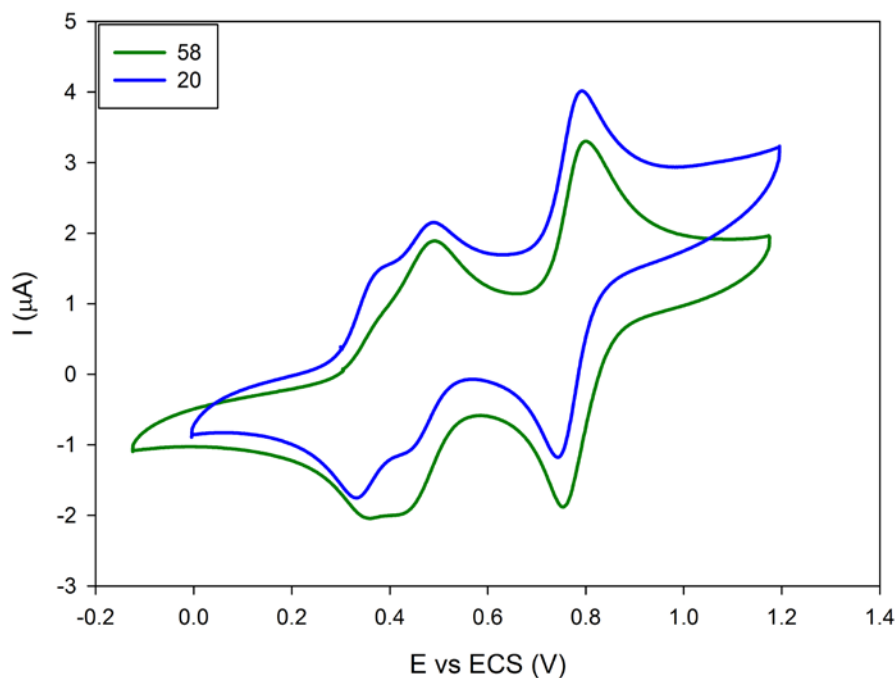


Figure 105 : Voltammogrammes des composés **20** et **58** (10^{-3} M ; DCM/ACN 3/1 ; TBAPF₆ 0,1 M ; 100 mV.s^{-1})

La nature des processus mis en jeu a alors été déterminé par analogie avec le clip **20** :

- Le premier processus à un potentiel de 0,36 V, correspond à la formation de la valence mixte observée comme pour le composé **20**.
- Le second processus à un potentiel de 0,48 V, correspond à l'oxydation de la valence mixte en diradical cation mettant en jeu un électron et au passage à l'état radical cation des deux autres motifs TTFs mettant en jeu deux électrons. Au final ce processus est la superposition de deux processus et met en jeu trois électrons.
- Le dernier processus à un potentiel de 0,77 V correspond donc au passage de tous les motifs TTF sous la forme de dication et met en jeu quatre électrons (Schéma 55).

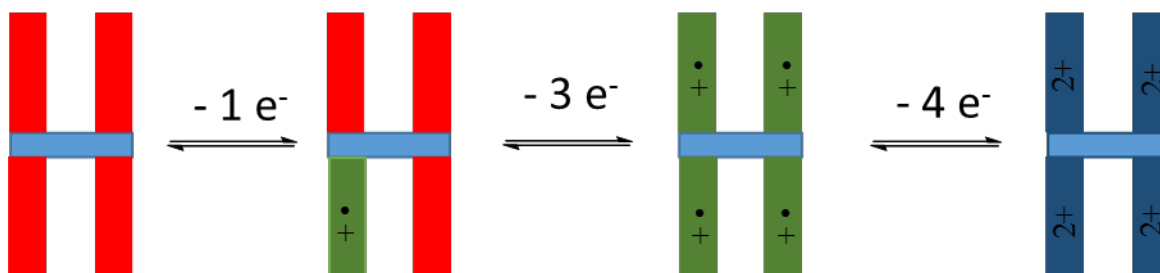


Schéma 55 :Processus d'oxydation du composé **58**

7.2 Reconnaissance

Les propriétés de reconnaissance du composé **58** ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible pour le CBPQT⁴⁺. En effet, cet invité est à l'origine des changements spectroscopiques les plus significatifs

pour le composé **20** et l'étude de la formation de ce complexe devrait nous renseigner sur les différences existantes entre les deux cavités.

Le protocole utilisé est le même que celui décrit pour la formation du complexe entre le CBPQT⁴⁺ et le composé **20**, avec une solution mère d'hôte à 10⁻⁴ M dans un mélange DCM/ACN 4/6 et une solution d'invité 2,5 10⁻³ M a été préparée avec la solution mère d'hôte. Vingt solutions sont préparées dans des piluliers, contenant une quantité fixe d'hôte et une quantité croissante d'invité. Ces échantillons sont stockés 24h à température ambiante à l'abri de la lumière. L'absorbance des solutions est ensuite mesurée par spectroscopie UV-Visible. Tout d'abord on observe une absorbance non négligeable de la solution mère entre 600 et 1100 nm. Cette absorbance provient de la formation d'agrégats ou d'une précipitation du composé hôte. Les résultats décrits par la suite seront donc de nature qualitative. On observe l'apparition d'une bande de transfert de charge entre 700 et 1000 nm caractéristique d'une interaction entre le CBPQT⁴⁺ et les unités TTF. L'augmentation de cette bande est tout d'abord rapide, puis l'absorbance semble tendre vers une valeur maximale (Figure 106).

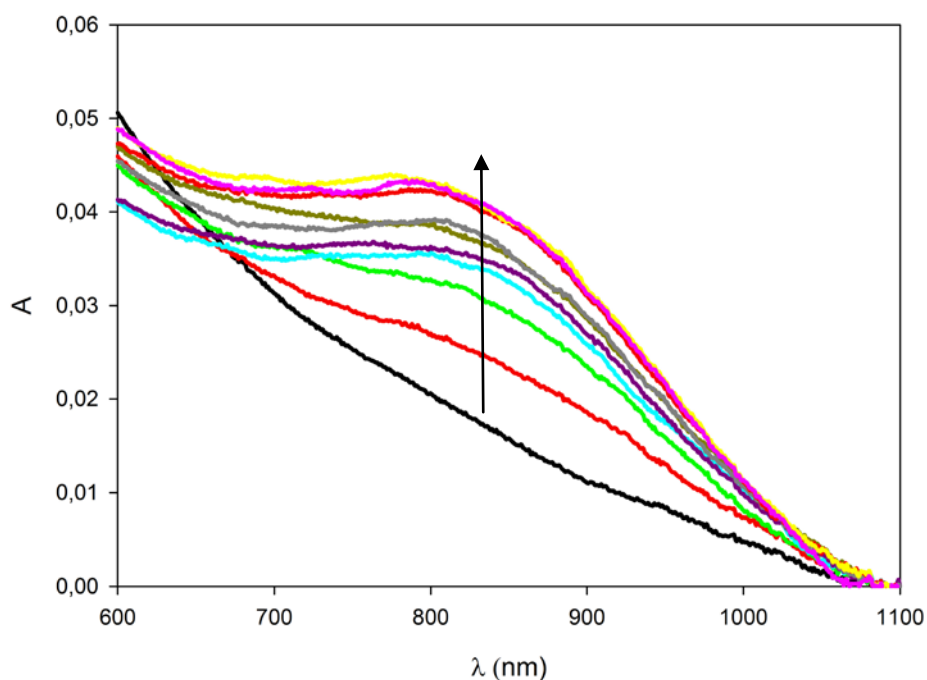


Figure 106 : Evolution de l'absorbance du complexe (CBPQT⁴⁺)₂@58

Le tracé de la variation de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents d'invités confirme l'augmentation rapide de l'absorbance puis l'apparition d'une certaine saturation du système. La modélisation de cette isotherme a été réalisée selon plusieurs modèles. Le modèle 1:1 parvient à modéliser l'isotherme cependant la corrélation entre les points expérimentaux et théoriques n'est pas satisfaisante avec $R^2 = 0,90$ (Figure 107).

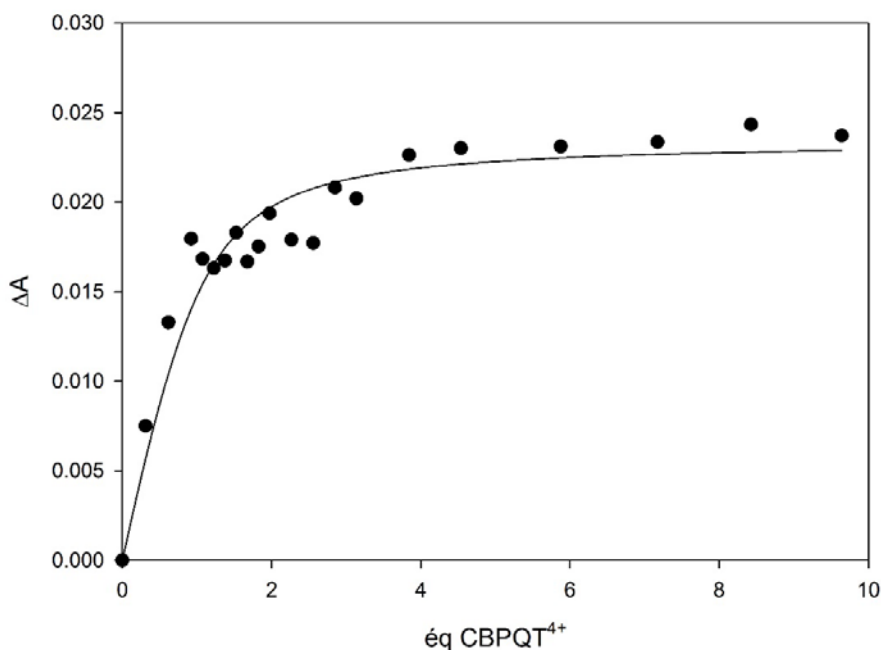


Figure 107 : Evolution de l'absorbance à 730 nm en fonction du nombre d'équivalents de $CBPQT^4$. Modélisation de l'isotherme avec un modèle de stoechiométrie 1:1

Un second modèle est alors appliqué, ce modèle fait intervenir deux constantes de complexations K_{a1} et K_{a2} . Ces deux constantes sont considérées comme indépendantes et compte tenu de l'architecture de notre composé cette hypothèse apparait vraisemblable. Une deuxième hypothèse est alors nécessaire pour parvenir à faire converger les points théoriques et expérimentaux. Celle-ci consiste à considérer que $K_{a1} \gg K_{a2}$ ($R^2 = 0.94$). La convergence n'est toujours pas totale, cependant ce modèle semble mieux refléter les processus présents en solution (Figure 108).

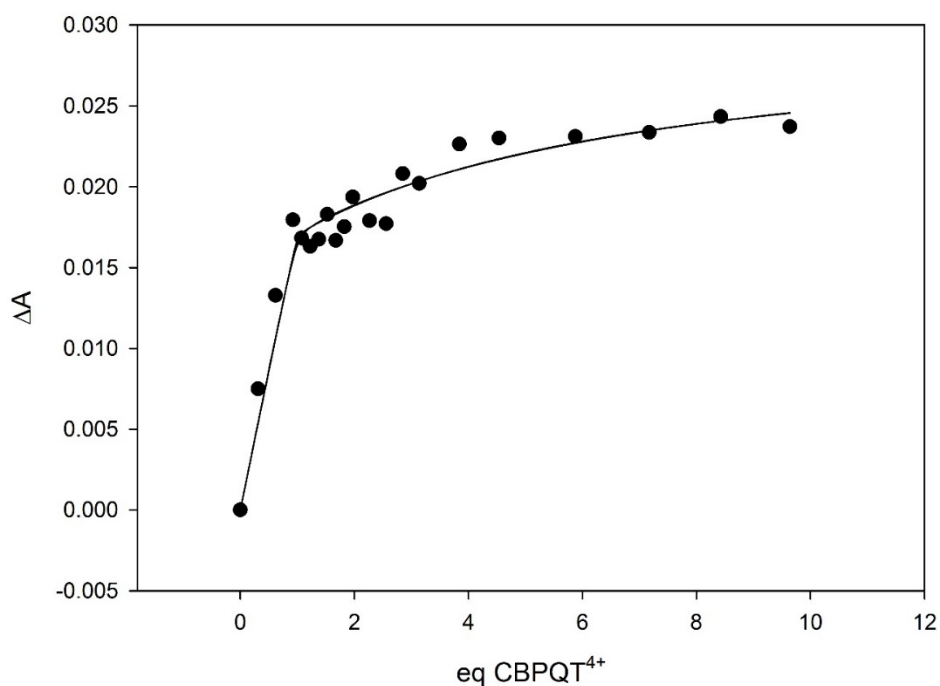


Figure 108 : Evolution de l'absorbance à 730 nm en fonction du nombre d'équivalents de $CBPQT^4$. Modélisation de l'isotherme avec un modèle de stoechiométrie 1:2

La confirmation de l'occurrence de deux processus indépendants pourrait être confirmée par spectroscopie RMN ^1H . Malheureusement, cette technique nécessite des concentrations de l'ordre du mM, or le composé ne présente pas une solubilité assez importante pour pouvoir confirmer cette hypothèse. Néanmoins la confirmation de celle-ci permettrait d'envisager l'élaboration d'une machine moléculaire d'un nouveau genre. En effet, si les deux constantes sont sensiblement différentes, on peut supposer que l'ajout d'un seul équivalent de CBPQT^{4+} permettrait la formation majoritaire d'un complexe 1 :1 où l'invité se situerait dans la cavité la plus préorganisée et la plus électrodonneuse (cf CV). Le suivi par RMN devrait ainsi permettre l'observation unique de ce complexe. On peut donc supposer que l'oxydation d'un bras TTF conduirait au relargage de cet invité par répulsions électrostatiques, celui aurait alors une plus grande affinité pour la deuxième cavité formée par les bras éthylnyles TTF. Un mouvement serait alors induit (de l'hôte ou de l'invité) par un stimulus électrochimique (Schéma 56).

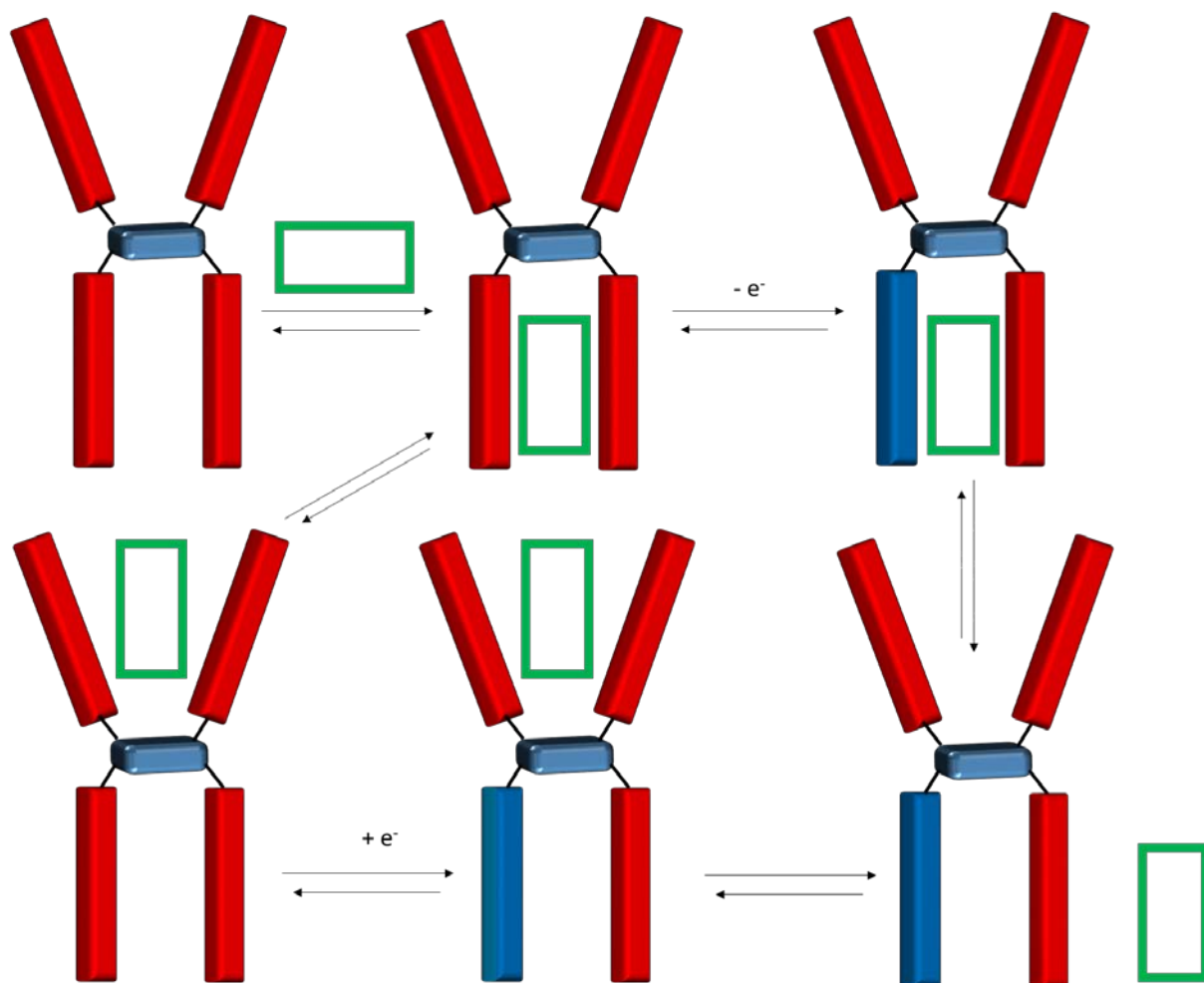


Schéma 56 : Schématisation d'une porte logique réalisée par le double clip

8. Conclusion et perspectives

Tout d'abord des améliorations ont été obtenues pour la synthèse du précurseur diphenylglycolurile diquinone **30**, notamment l'oxydation du diphenylglycolurile dihydroquinone dans le THF par la DDQ. Par ailleurs, l'objectif d'optimisation de la synthèse des clips **27** et **28** n'a été que partiellement atteint. L'optimisation des conditions de réaction ne s'est pas traduite par une augmentation du rendement de la réaction de Diels-Alder conduisant au clip **28**. Cependant l'utilisation du liquide ionique BMI-I est une nouvelle voie de synthèse prometteuse pour améliorer le rendement de cette réaction. Il serait par ailleurs intéressant de déterminer les processus responsables de la réaromatation spontanée du cycloadduit. Il sera alors possible de favoriser cette réaction et ainsi obtenir de meilleurs rendements.

Les propriétés de reconnaissance des clips **27** et **28** ont pu être démontrées par spectroscopie UV-Visible. Ainsi le composé **28** est capable de reconnaître le TCNQ-F₄ avec une bonne affinité et une stœchiométrie 1:1 contrairement au composé **20** qui ne possède pas une cavité suffisamment grande pour pouvoir former un complexe de type 1:1. Le composé **27** est également capable de reconnaître le C₆₀ en solution dans l'ODCB selon une stœchiométrie 2:1 particulièrement inédite.

La synthèse d'un premier double clip comportant deux sites de reconnaissance distinct à partir d'une plateforme glycolurile utilisant la réaction de substitution nucléophile et une série de couplage de Sonogashira a été réalisée. Le composé a été parfaitement caractérisé, cependant des problèmes de solubilité ne nous permettent pas d'étudier les propriétés de reconnaissance de ce composé dans de bonnes conditions. Il serait donc intéressant de réaliser la synthèse d'un nouveau double clip possédant des groupements plus solubilisants. Pour ce faire plusieurs stratégies sont possibles, avec le remplacement des groupements méthyles par des chaînes alkyles plus longues et/ou ramifiées, ou l'utilisation de nouveaux dérivés *bis*(bromométhyl)TTF possédant des chaînes polyéthylèneglycols serait également un bon moyen d'augmenter la solubilité de ce type de composés. Ces travaux de synthèse sont actuellement en cours de réalisation.

CHAPITRE 3 :
CLIPS MOLECULAIRES AUTOUR D'UNE PLATEFORME
QUINOXALINE

1. Introduction

Les précédents chapitres portaient sur l'étude de récepteurs moléculaires fondés sur la fonctionnalisation du motif glycoluryle, permettant d'accéder à des clips présentant une forte pré-organisation. Nous allons maintenant nous intéresser au motif quinoxaline. Cette molécule est un composé aromatique appauvri en électrons, facilement accessible par la condensation d'un dérivé de l'*o*-diaminobenzène sur une 1,2-dicétone (Schéma 57).

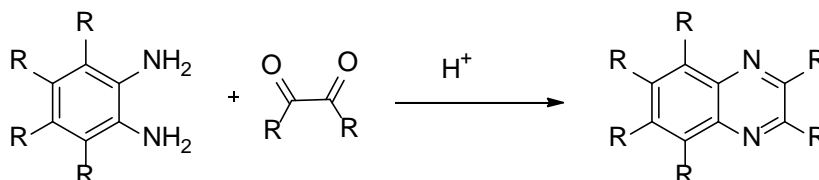


Schéma 57 : Synthèse du motif quinoxaline par condensation du motif diaminobenzène sur une 1,2-dicétone

Dans la littérature, seuls quelques exemples décrits font part de l'utilisation du motif quinoxaline en tant qu'espaceur dans l'élaboration de clips moléculaires.

Sessler *et al.*¹⁰⁷ ont décrit en 2006 la synthèse d'un récepteur composé d'une plateforme quinoxaline et de deux bras indole (Schéma 58). Les propriétés de reconnaissance de cet hôte pour des anions inorganiques (F^- , $K_a = 2100 M^{-1}$; Cl^- ; HSO_4^- ; BzO^- ; $H_2PO_4^-$, $K_a = 6800 M^{-1}$) ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible.

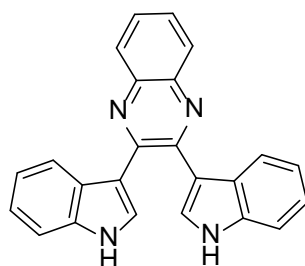


Schéma 58 : Sonde bis(indole)quinoxaline

Zapata *et al.*¹⁰⁸ ont synthétisé en 2010 un nouveau récepteur par condensation de l'*o*-phénylènediamine sur le 1,2-bis(ferrocényl)éthanedione (Schéma 59). Ce composé présente des propriétés de reconnaissance de cations, pouvant être mises en évidence par spectroscopie UV-Visible ainsi que par électrochimie grâce aux bras électroactifs ferrocènes. Cette sonde permet la reconnaissance sélective de l'ion Cu^{2+} ainsi que du cation Hg^{2+} ($\log K_a = 3,4$ déterminé par titration UV-Visible) alors qu'aucune modification n'est observée lors de l'addition des cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} .

¹⁰⁷ Sessler, J. L., Cho, D.-G. and Lynch, V. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (51), 16518.

¹⁰⁸ Zapata, F., Caballero, A., Molina, P. and Tarraga, A. *Sensors* **2010**, 10 (12), 11311.

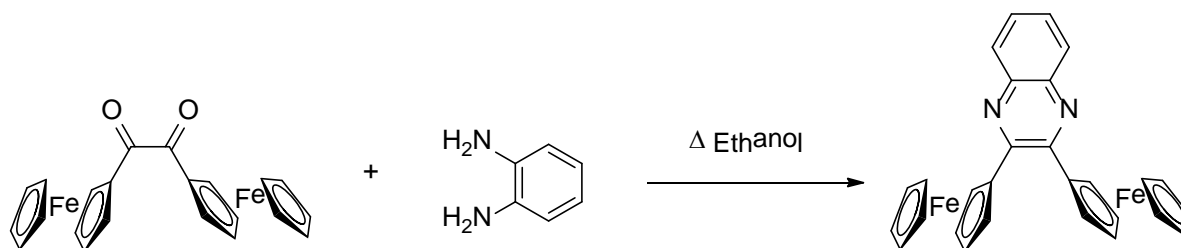


Schéma 59 : Sonde bis(ferrocène)quinoxaline

Cependant, aucun exemple de récepteur pour la reconnaissance de molécules neutres basé sur une plateforme quinoxaline n'a été jusqu'à présent décrit. Dans la logique de notre stratégie fondée sur l'incorporation de bras électroactifs, nous nous intéresserons donc à la synthèse de nouveaux clips moléculaires à base quinoxaline et comportant des bras TTFs.

L'utilisation de la plateforme quinoxaline devrait permettre de conférer à ces clips :

- une plus grande solubilité que les clips avec une plateforme glycolurile en milieux organiques
- des coefficients d'extinction molaire supérieurs facilitant l'étude de reconnaissance par spectroscopie UV/Visible
- une liberté conformationnelle plus importante, favorisant la reconnaissance d'une plus grande variété d'invités.

Notre objectif est donc de concevoir de nouveaux récepteurs à partir d'une plateforme quinoxaline, mais nous allons également nous intéresser à la plateforme quinoxalinoTTF (Figure 109). L'incorporation d'une troisième unité TTF sur ce projet de nouveaux clips moléculaires ouvre la possibilité de détecter le phénomène de reconnaissance grâce à cette sonde électroactive supplémentaire et à des propriétés optiques spécifiques.

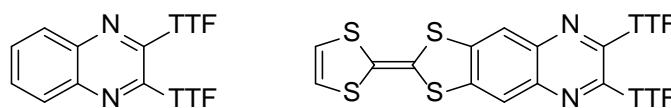


Figure 109 : Composés cibles Quinoxaline-(TTF)₂ et QuinoxalinoTTF-(TTF)₂

La plateforme quinoxalinoTTF a été introduite par Decurtins *et coll.*¹⁰⁹ pour l'élaboration d'une sonde optique et électrochimique pour la complexation de l'anion fluorure ($K_a = 640 \text{ M}^{-1}$, déterminé par titration UV-Visible) (Schéma 60).

¹⁰⁹ Jia, H.-P., Forgie, J. C., Liu, S.-X., Sanguinet, L., Levillain, E., Le Derf, F., Sallé, M., Neels, A., Skabara, P. J. and Decurtins, S. *Tetrahedron* **2012**, 68 (5), 1590.

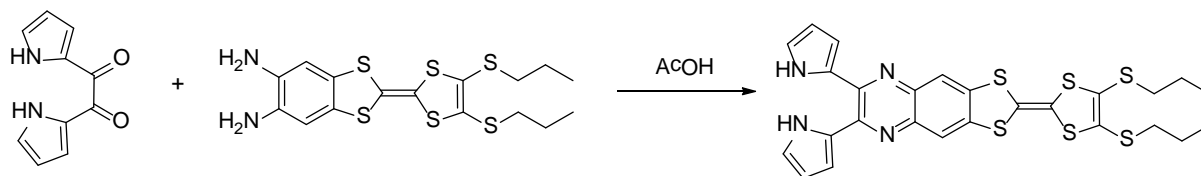


Schéma 60 : QuinoxalinoTTF synthétisé par Decurtins et coll

Plus récemment, le motif quinoxalino-TTF a été incorporé de façon originale dans des cellules solaires organiques de type DSSC (cellules solaires sensibilisées par des colorants) (Figure 110).¹¹⁰ Des rendements de photoconversion de 6,47 % ont ainsi pu être obtenus par adsorption sur TiO₂, avec l'utilisation d'un coadsorbant (l'acide chénodéoxycholique) afin d'éviter la formation d'agrégats à la surface de TiO₂.

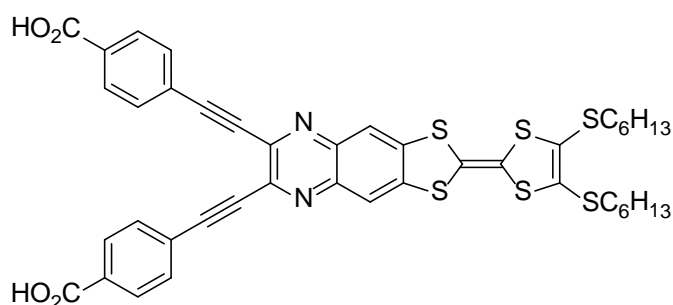


Figure 110 : Colorant utilisé dans les cellules solaires DSSC

2. Synthèse des récepteurs moléculaires

2.1 Bis-TTFquinoxaline

La première cible envisagée correspond au composé possédant deux bras TTF séparés par l'espaceur quinoxaline (Figure 111).

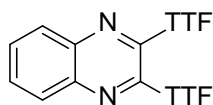


Figure 111 : Type de composé cible quinoxaline-(TTF)₂

La synthèse débute par un couplage de Sonogashira entre le 4,4'-dibromobenzile et le triméthylsilylacétylène conduisant au composé **46** avec un rendement de 84% (Schéma 61). Celui-ci est ensuite engagé dans une réaction avec l'*o*-phénylènediamine en catalyse acide dans le toluène pour former la quinoxaline **59** avec un rendement de 59%. Les groupements triméthylsilyles du composé **59** sont déprotégés par l'action de K₂CO₃ dans un mélange MeOH/DCM (1/1) pour obtenir la quinoxaline

¹¹⁰ Amacher, A., Yi, C., Yang, J., Bircher, M. P., Fu, Y., Cascella, M., Gratzel, M., Decurtins, S. and Liu, S.-X. *Chemical Communications* **2014**, 50 (49), 6540.

60. Le clip moléculaire **61** est finalement obtenu suite à un nouveau couplage de Sonogashira entre la quinoxaline **60** et le 2-iodoTTF **57** en présence de palladium *tétrakis*triphénylphosphine et d'iodure de cuivre dans un mélange *i*Pr₂NH/THF. La molécule cible **61** est isolée avec un rendement satisfaisant de 58% pour cette double réaction de couplage organométallique. Il est à noter que ce dernier couplage testé en présence de PdCl₂(PPh₃)₂ fournit ce même *bis*TTF-quinoxaline **61** avec un plus faible rendement de 35%.

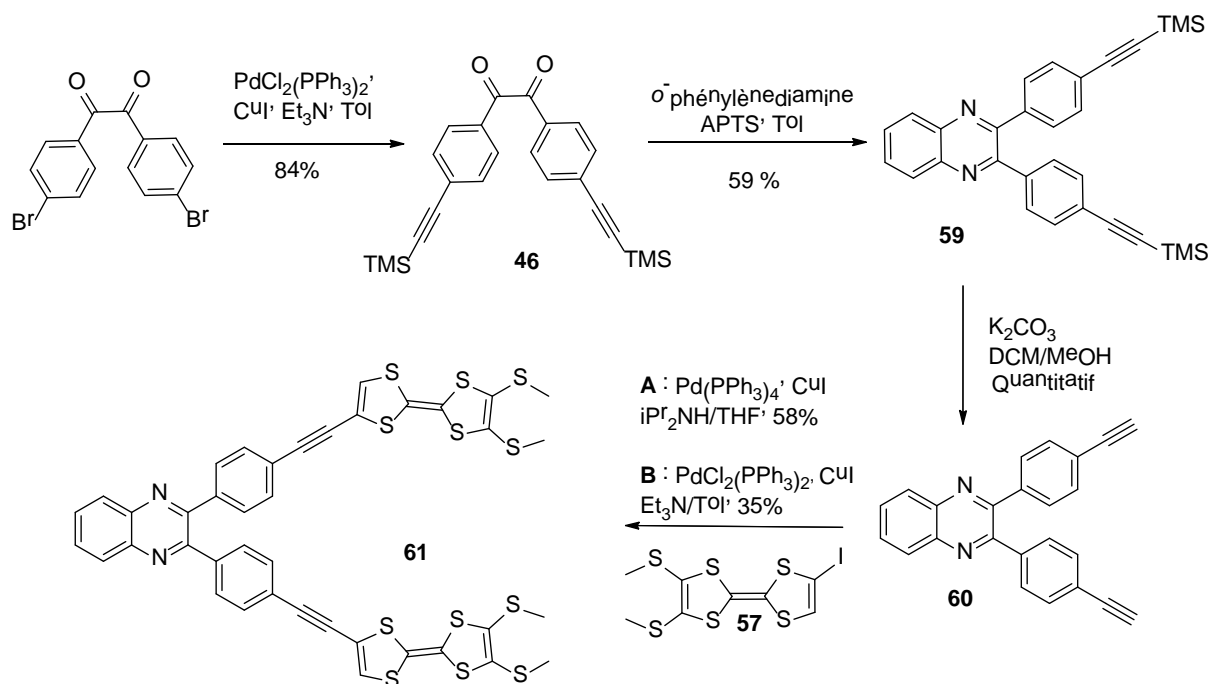


Schéma 61 : Synthèse du clip Quinoxaline-(TTF)₂ **61**

2.2 Bis-TTF-quinoxalinoTTF

La seconde cible est composée des deux bras TTF, reliés par l'espaceur quinoxalinoTTF (Figure 112). Ce travail de synthèse a été réalisé lors d'un stage d'une durée de deux mois à l'Université de Berne sous la responsabilité du Pr S. Decurtins et du Dr. S.X. Liu.

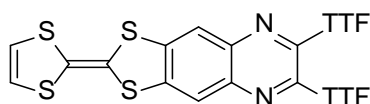


Figure 112 : Type de composé cible Quinoxalino-TTF-(TTF)₂

La déprotection des groupements triméthylsilyles du composé **46** par traitement avec K₂CO₃ dans un mélange MeOH/DCM fournit le benzile déprotégé **62** avec un rendement quantitatif (Schéma 62). Celui-ci est engagé dans un couplage de Sonogashira avec le TTF **57** en présence de PdCl₂(PPh₃)₂, d'iodure de cuivre dans un mélange Et₃N/THF, donnant accès au composé **63** avec un rendement de

73%. Le clip **65** est synthétisé à partir du benzile **63** et du diaminoTTF¹¹¹ **64**, disponible au laboratoire de Berne, en présence d'acide acétique dans l'éthanol avec un rendement de 61%.

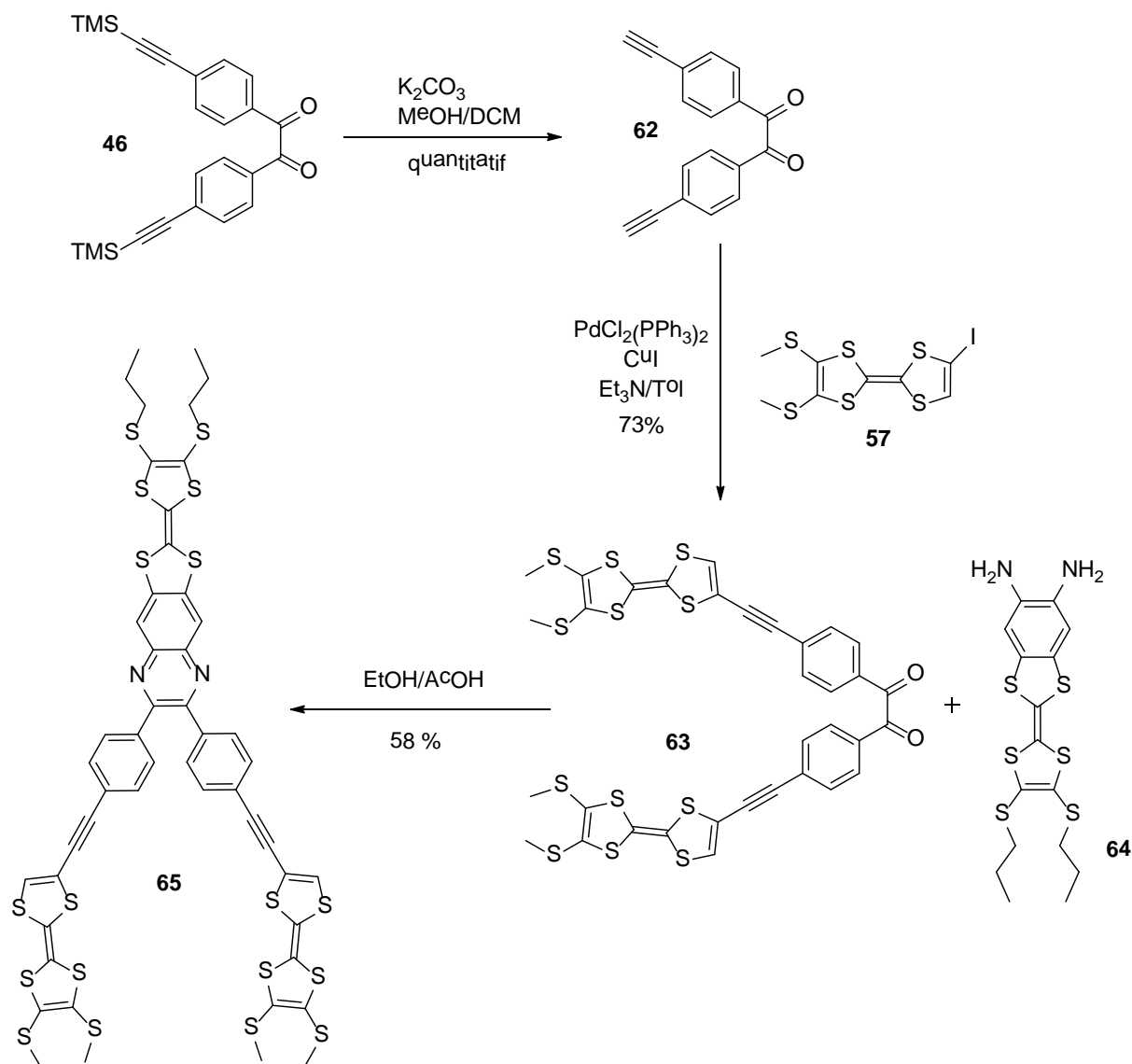


Schéma 62 : Synthèse du clip Quinoxalino-TTF-(TTF)₂ **65**

3. Caractérisations

Les spectres d'absorption UV-Visible des deux clips **61** et **65** sont enregistrés dans le DCM à une concentration de 10^{-5} M (Figure 113). On observe la présence d'une bande de transfert de charge centrée à 425 nm pour le composé **61** et à 495 nm pour le composé **65**, bande de transfert résultant de la conjugaison entre le TTF et la quinoxaline. De plus, les transitions $\pi-\pi^*$ sont observées vers 350 nm.

¹¹¹ Jia, C., Liu, S. X., Tanner, C., Leiggenger, C., Neels, A., Sanguinet, L., Levillain, E., Leutwyler, S., Hauser, A. and Decurtins, S. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13 (13), 3804.

A noter que le composé **65** présente un coefficient d'extinction molaire de $120\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$, cette absorption étant principalement liée à la grande contribution du système fusionné TTF-quinoxaline.

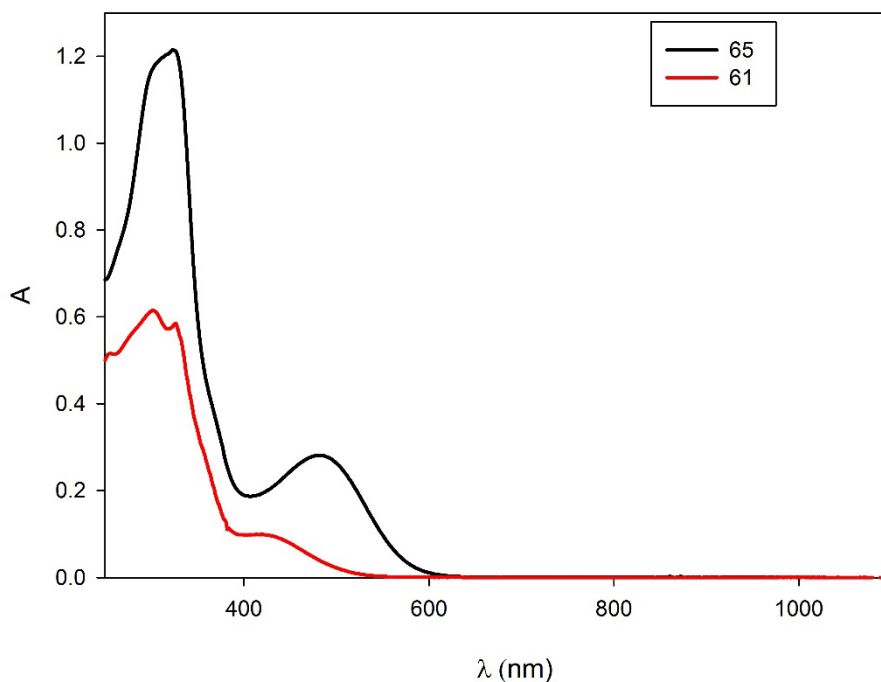


Figure 113 : Spectres d'absorption UV/Visible des composés **61** et **65** ($C = 10^{-5}\text{ M}$, DCM)

Un spectre UV-Visible a également été enregistré pour le composé **61** à une concentration de 10^{-3} M dans le DCM. On observe alors la présence d'une bande d'absorption entre 900 et 1100 nm (Figure 114). L'obtention du spectre d'absorption dans le proche infrarouge est difficilement reproductible lorsque la solution est préparée peu de temps avant l'analyse. Le spectre d'absorption du composé **65** ne comporte lui aucune bande d'absorption au-delà de 600 nm dans les mêmes conditions de concentrations et de solvant.

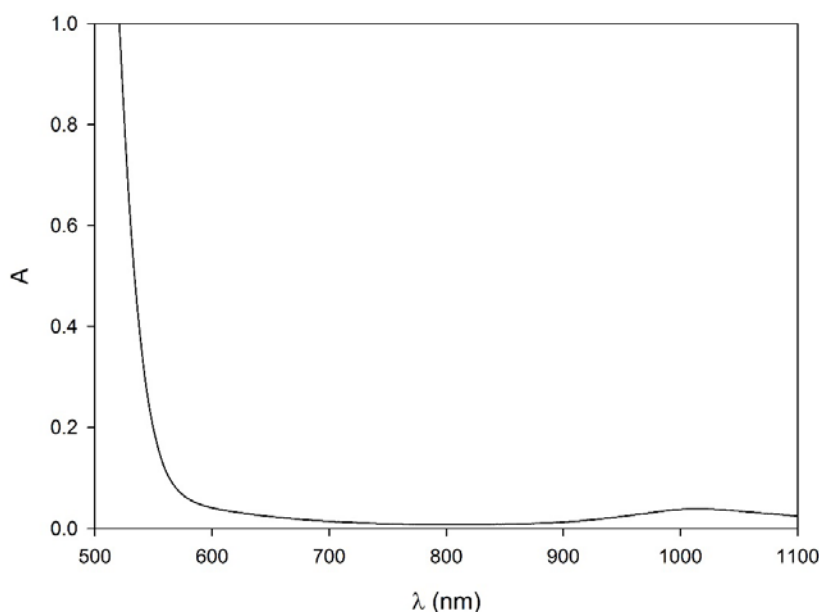


Figure 114 : Spectre d'absorption Visible-N.I.R du composé **61** ($C = 10^{-3} M$, DCM)

Ces phénomènes non-linéaires sont généralement associés à la formation d'agrégats qui peuvent présenter des propriétés spectroscopiques spécifiques. La compréhension de ce probable processus d'agrégation pour le composé **61** constitue une étude importante avant d'envisager leur association avec un invité, car l'équilibre d'association pourrait rentrer en compétition avec le phénomène d'agrégation. De plus, la présence d'une bande d'absorption dans le proche infra-rouge est inhabituelle et nous chercherons donc à déterminer l'origine de cette transition électronique particulière.

4. Etat de l'art des phénomènes d'agrégation

La formation d'édifices supramoléculaires auto-associés peut faire intervenir plusieurs types d'interactions faibles telles que les liaisons hydrogène ou l'empilement de composés aromatiques. La structure des molécules étudiées ici ne contient pas de fonctions susceptibles d'engendrer des liaisons hydrogène, et il semble donc plus pertinent de se focaliser sur la formation d'agrégats à partir de molécules possédant un squelette π -conjugué.¹¹²

4.1 Modèle d'agrégations en solutions

Les phénomènes d'auto-association en solution peuvent généralement être décrits selon deux modèles.

Le modèle isodesmique

¹¹² Chen, Z., Lohr, A., Saha-Moller, C. R. and Würthner, F. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (2), 564.

On dit d'un processus qu'il est isodesmique si l'association de monomères M en une entité auto-associée M_i , s'établit de façon indépendante pour i processus, ce qui induit une seule et même constante K_e (Équation 3).¹¹³

Si l'on considère M comme le monomère seul en solution, alors la formation d'agrégats de types M_i mettra en jeu une seule constante d'association K_e .



Équation 3 : Modèle isodesmique

Le modèle coopératif

Le modèle coopératif est fondé sur le modèle isodesmique, auquel s'ajoute une première étape d'activation (nucléation). Il en résulte deux constantes, K_n qui correspond au premier processus de nucléation, puis K_e qui traduit l'élongation de l'objet supramoléculaire formé (Équation 4).



Équation 4 : Modèle coopératif

4.2 Agrégation de composés aromatiques

Le benzène, en tant que composé aromatique de référence, a la propension à former des agrégats dans le CCl_4 , mais cette association en solution reste faible ($K = 0,67$).¹¹⁴ Ceci est notamment dû à la surface aromatique limitée de cette molécule. L'étude de l'agrégation de composés aromatiques possédant une plus grande surface π -conjuguée a ensuite été menée sur l'hexabenzocoronène, qui présente de très bonnes propriétés d'auto-association dans le C_6D_6 ($K_e = 1.5 \cdot 10^4$) et le THF- D_8 ($K_e = 5.5 \cdot 10^3$) (Figure 115).¹¹⁵ Ces constantes ont été déterminées en RMN 1H par l'étude du déplacement chimique des protons du composé en fonction de sa concentration.

¹¹³ Smulders, M. M., Nieuwenhuizen, M. M., de Greef, T. F., van der Schoot, P., Schenning, A. P. and Meijer, E. *W. Chemistry – A European Journal* **2010**, 16 (1), 362.

¹¹⁴ Park, S.-M. and Herndon, W. C. *Tetrahedron Letters* **1978**, 19 (27), 2363.

¹¹⁵ Kastler, M., Pisula, W., Wasserfallen, D., Pakula, T. and Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (12), 4286.

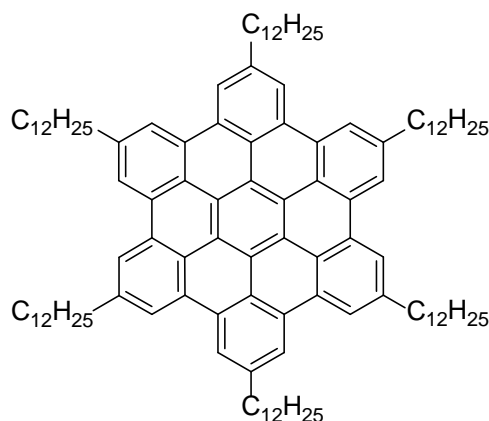


Figure 115 : Structure de l'hexabenzocoronène

Ces premiers exemples indiquent que la force d'interaction lors du processus d'agrégation dépend principalement du nombre d'interactions π mises en jeu.

4.3 Agrégation de pérylènediimides

Ford *et al.* ont étudié par spectroscopies UV-Visible et fluorescence la formation d'agrégats de pérylènediimides (PDI) dans un mélange EtOH/H₂O contenant une concentration de NaOH de 10⁻³ M (Figure 116).¹¹⁶ Une constante d'association $K = 10^7$ a ainsi été déterminée.

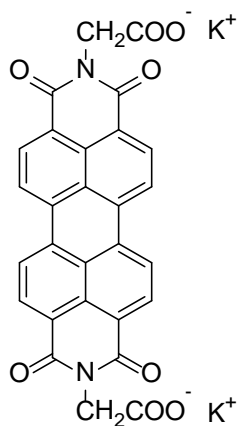


Figure 116 : PDI étudié par Ford

L'agrégation de PDI en milieu aqueux étant surtout influencée par des effets hydrophobes, l'équipe de Würthner a étudié ces phénomènes dans des solvants organiques (Figure 117). Le méthylcyclohexane (MCH) est un solvant idéal grâce à sa faible polarité et son point d'ébullition relativement haut. Les groupements carboxylates ont alors été remplacés par des groupements 3,4,5-tridodécyloxyphényles afin d'augmenter la solubilité dans le MCH. L'étude du coefficient d'extinction molaire en fonction de

¹¹⁶ Ford, W. E. *Journal of Photochemistry* **1987**, 37 (1), 189.

la concentration a ainsi permis d'évaluer la constante d'association $K = 1.7 \cdot 10^7$ selon le modèle isodesmique.¹¹⁷

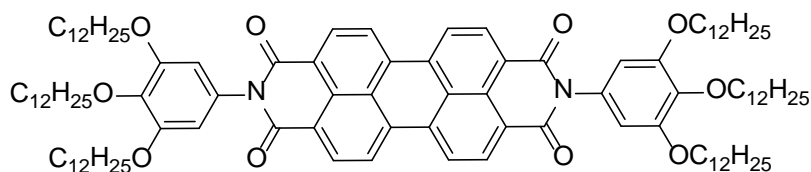


Figure 117 : PDI étudié par Würthner et coll

Ce même groupe a plus récemment décrit une pince construite autour d'un espaceur 1,4-diphénylbutadiyne reliant deux motifs PDI (Figure 118).¹¹⁸ La distance de 10,9 Å entre les deux unités de reconnaissance permet l'insertion de deux molécules aromatiques au sein la pince. De ce fait, le modèle d'auto-association proposé se propage par l'insertion de deux molécules PDI distinctes dans la pince d'une troisième molécule.

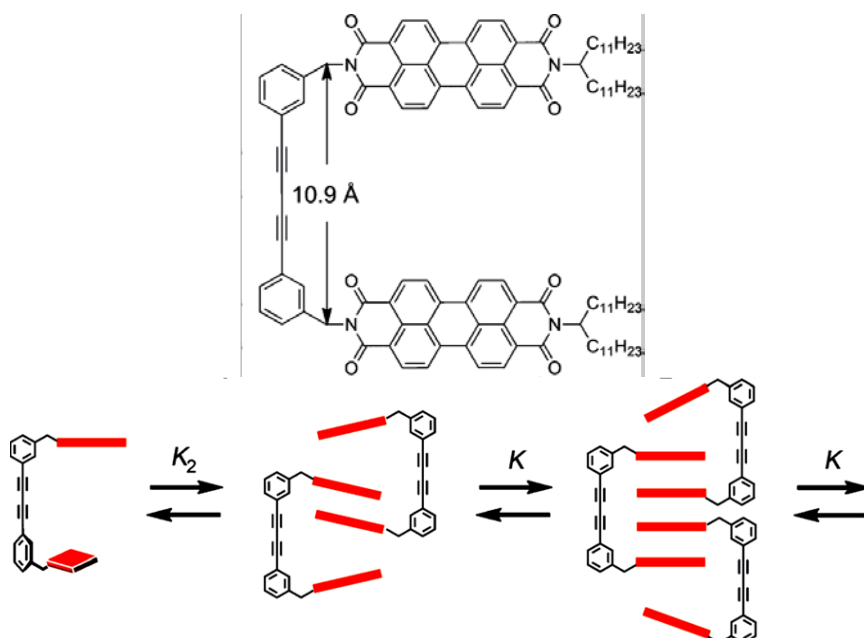


Figure 118 : Clip bisPDI et longueur de l'espaceur (haut), schématisation de l'auto-association du clip bisPDI (bas)

L'étude par spectrométrie de masse MALDI-TOF, permet d'observer jusqu'à 21 monomères associés (Figure 119). Le composé a été déposé, après solvatisation dans le MCH afin de favoriser l'agrégation.

¹¹⁷ Würthner, F., Thalacker, C., Diele, S. and Tschierske, C. *Chemistry – A European Journal* **2001**, 7 (10), 2245.

¹¹⁸ Shao, C., Stolte, M. and Würthner, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (40), 10463.

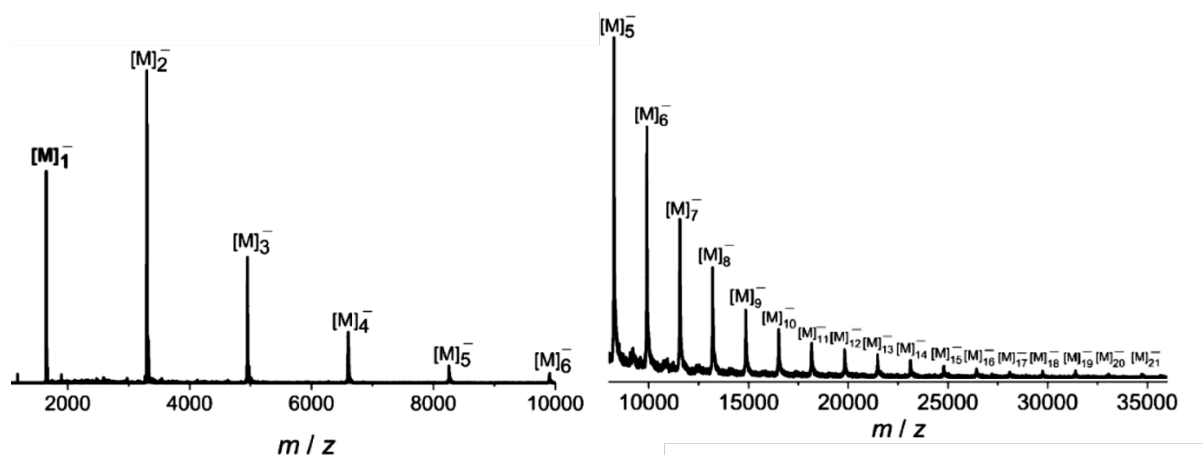


Figure 119 : Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Une étude par spectroscopie UV-Visible dépendante de la concentration dans un mélange CHCl_3/MCH (3/7) a été réalisée. Les solutions ont été stockées une semaine à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique du système. Des variations importantes du spectre d'absorption sont alors observées (Figure 120). En appliquant un modèle coopératif, la constante de nucléation ($K_n = 18\,000$) et la constante d'élongation ($K_e = 180\,000$) ont pu être déterminées.

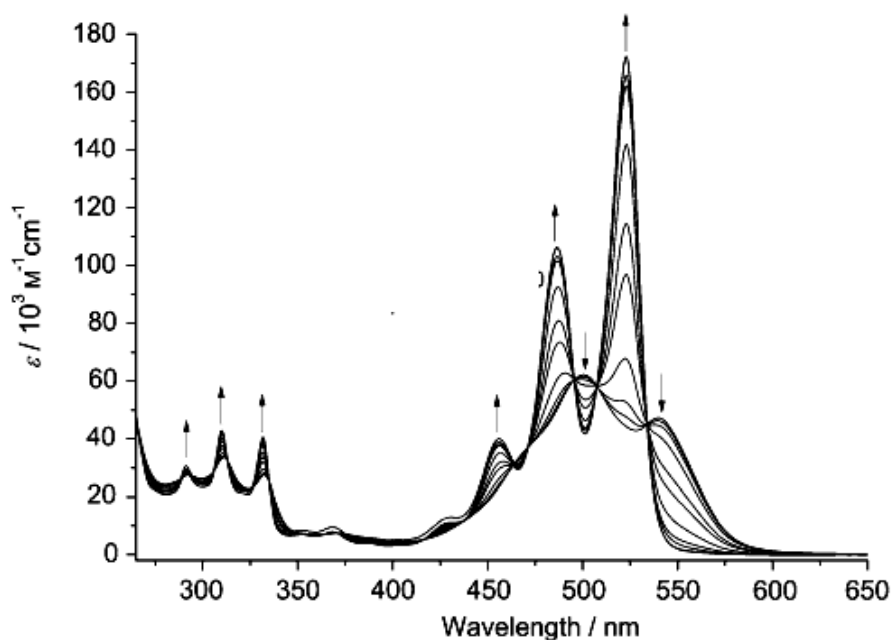


Figure 120 : Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de la concentration

Ce clip synthétisé par Würthner forme donc des structures auto-assemblées par des interactions π , et constitue un modèle particulièrement intéressant pour l'étude des clips présentés dans ce travail.

4.4 Agrégation de TTF

Iyoda *et coll.*,¹¹⁹ ont décrit en 2006 la synthèse et la caractérisation d'un macrocyle de géométrie triangulaire composé de trois unités TTF reliées par des espaceurs butadiynes (Figure 121). La capacité de ce composé à former des dimères par interactions faibles a ensuite été mise en évidence par spectroscopie UV-Visible et par osmométrie (VPO) dans le THF. La formation d'agrégats comportant un nombre supérieur de monomères a alors été rendue possible par addition d'eau dans le THF. Des images MEB ont notamment permis l'observation de fibres (Figure 121). Diederich *et coll.*, ont synthétisé un macrocyle équivalent pour lequel les fonctions ester ont été remplacées par des groupements alkyles.¹²⁰ Il est alors intéressant de remarquer qu'aucun phénomène d'auto-association n'a été observé pour ce second composé. Les auteurs mettent en avant le rôle prépondérant des fonctions esters pour la formation d'agrégats avec une telle structure. On peut notamment supposer que les groupements esters vont induire un changement de la distribution électronique, ce qui va favoriser les interactions π - π responsable de l'agrégation.

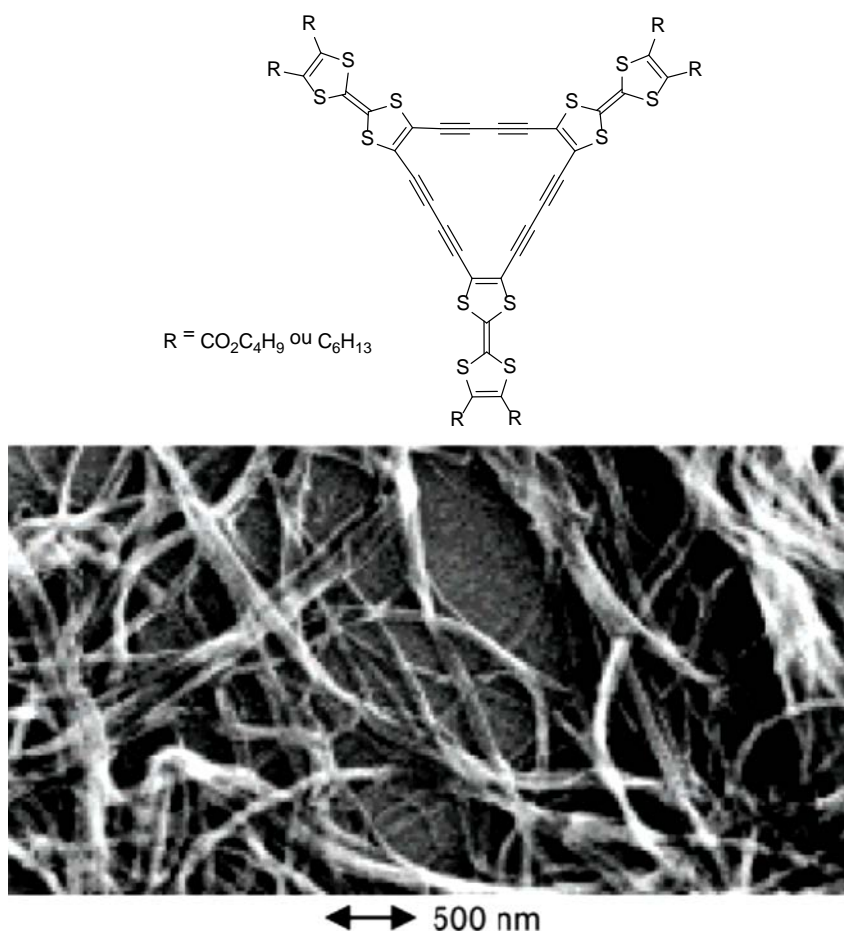


Figure 121 : Macrocyle synthétisé par Iyoda et Diederich (Haut), image obtenue par MEB (bas)

¹¹⁹ Enozawa, H., Hasegawa, M., Takamatsu, D., Fukui, K.-i. and Iyoda, M. *Organic Letters* **2006**, 8 (9), 1917.

¹²⁰ Andersson, A. S., Kilså, K., Hassenkam, T., Gisselbrecht, J.-P., Boudon, C., Gross, M., Brøndsted Nielsen, M. and Diederich, F. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (33), 8451.

Le groupe d'Iyoda a également synthétisé des dérivés de symétrie C_2 , C_3 ou C_6 autour d'une plateforme benzénique polysubstituée par 2, 3 ou 6 motifs éthynylTTF (Figure 122). Alors que le composé arborant deux unités TTF ne forme pas d'agrégats en solution,¹²¹ le composé de symétrie C_3 présente une faible capacité de dimérisation ($K = 5$, déterminée par RMN ^1H dans un mélange CDCl_3 - CD_3CN).¹²² Par contre, le composé pourvu de 6 motifs TTF présente une forte capacité d'auto-association ($K = 2.10^4$, modèle isodesmique, déterminé par UV-Visible dans le CHCl_3).¹²³ Les auteurs proposent une nouvelle fois la fonctionnalisation terminale des motifs TTF pour justifier ce phénomène qui serait engendré par des interactions entre les atomes de soufre terminaux des TTF. Ainsi, plus la molécule possède de groupements alkylsulfanyles, et plus sa propension à former des agrégats est importante. Les dimères ou agrégats ont également été caractérisés par des mesures dépendantes de la température.

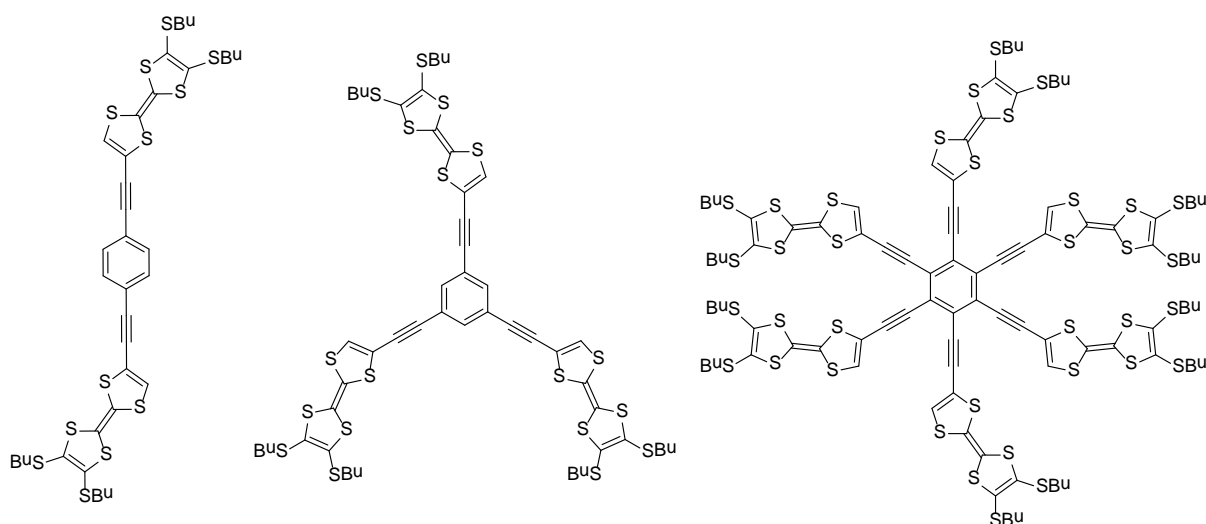


Figure 122 : Composés polyéthynylTTF-benzène

L'état de l'art sur l'agrégation des composés de type clips moléculaires (Würthner) ou de composé polyTTF, nous amène donc à réaliser plusieurs expériences :

- 1) une étude par spectrométrie de masse
- 2) une série de mesures dépendantes en concentration
- 3) une série de mesures dépendantes en température.

¹²¹ Iyoda, M., Hasegawa, M., Takano, J.-i., Hara, K. and Kuwatani, Y. *Chemistry Letters* **2002**, 31 (6), 590.

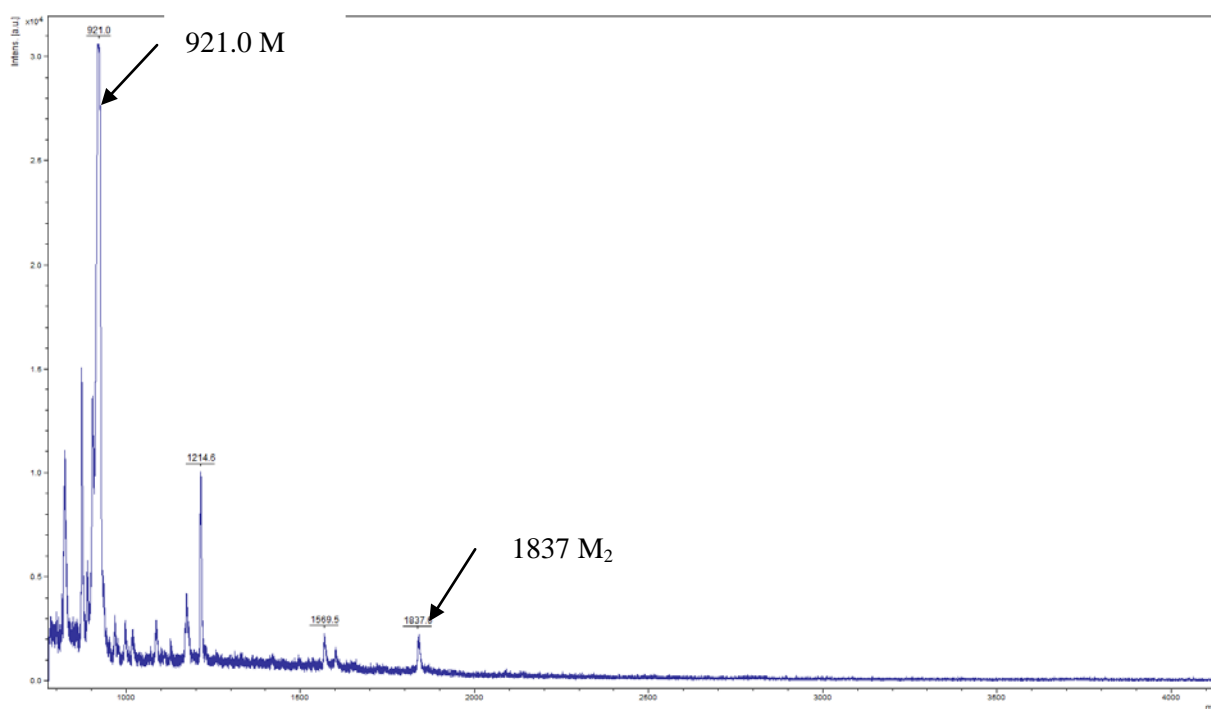
¹²² Hasegawa, M., Takano, J.-i., Enozawa, H., Kuwatani, Y. and Iyoda, M. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45 (21), 4109.

¹²³ Hasegawa, M., Enozawa, H., Kawabata, Y. and Iyoda, M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (11), 3072.

5. Etude du phénomène d'agrégation

5.1 Spectrométrie de masse

Le phénomène d'agrégation du composé **61** a tout d'abord été observé par spectrométrie de masse MALDI-TOF. L'échantillon analysé a été solubilisé dans le MCH, puis la matrice DCTB a été ajoutée. On observe le pic moléculaire à $m/z = 921$, puis un pic à $m/z = 1837$, à $m/z = 2827$, à $m/z = 3764$ et à $m/z = 4715$ (Figure 123). La résolution étant relativement faible, avec des pics ayant une largeur d'une dizaine d'unités, il est difficile de déterminer la nature de l'espèce observée. Cependant, ces masses sont de l'ordre de grandeur du monomère, du dimère, du trimère, du tétramère et du pentamère. Nous observons donc la formation d'agrégats, néanmoins la résolution et le nombre de pics sont relativement faibles comparés au composé décrit par Würthner.¹¹⁷



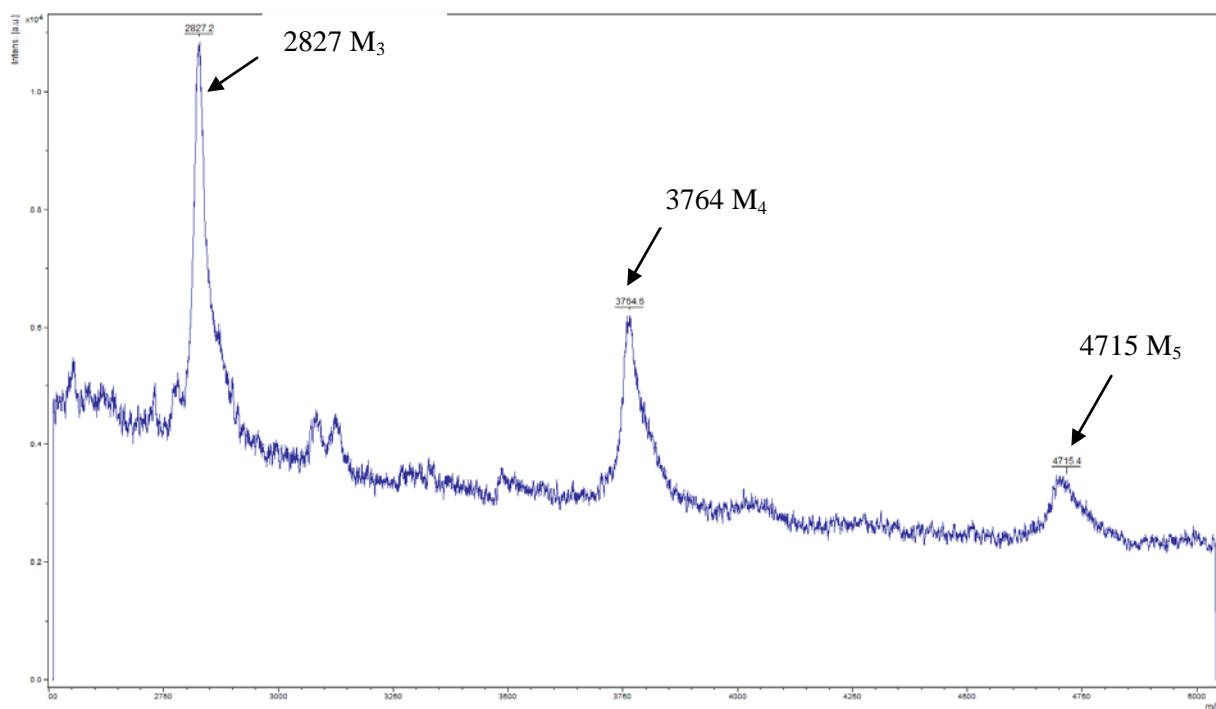


Figure 123 : Spectre de masse MALDI-TOF du composé **61**

5.2 Variation de la concentration suivie par spectroscopie UV-Visible

L'évolution du coefficient d'extinction molaire du composé **61** en fonction de sa concentration a été mesurée par spectroscopie UV-Visible. Cette expérience a été menée en préparant huit solutions à des concentrations variant de 0,01 mM à 0,6 mM dans le DCM. Ces solutions ont alors été stockées à l'abri de la lumière pendant une durée d'une semaine afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les absorbances ont été mesurées et les coefficients d'extinction molaire déduits de ces mesures. On observe la croissance progressive d'une bande dans le proche infra-rouge avec l'augmentation de la concentration de la solution du composé **61** (Figure 124).

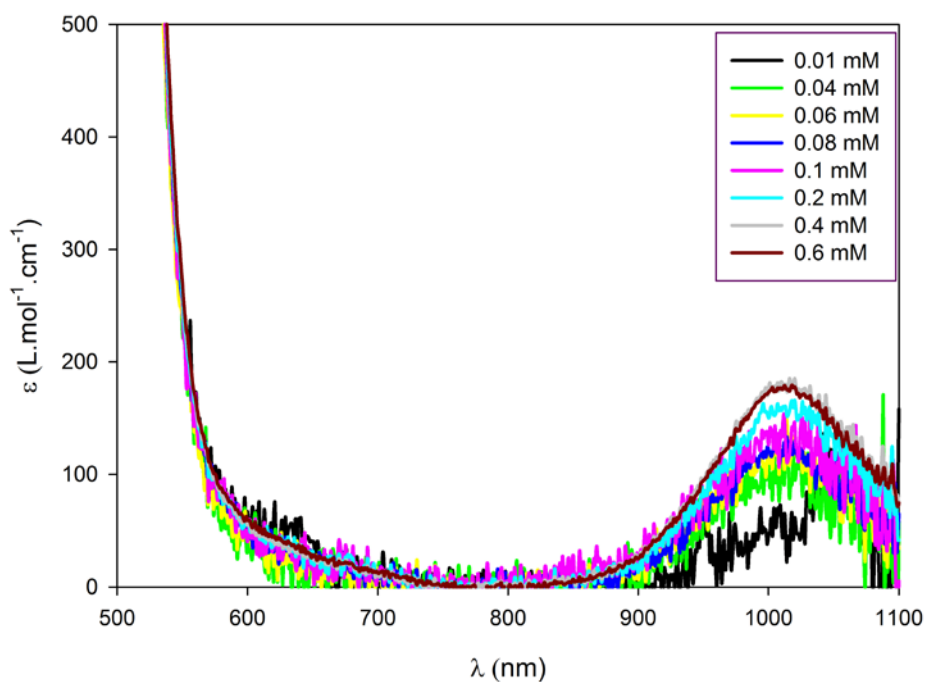


Figure 124 : Evolution du coefficient d'extinction molaire du composé **61** en fonction de sa concentration (DCM)

La valeur du coefficient d'extinction molaire déterminée à 1010 nm, correspondant au maximum d'absorption, est ensuite reportée en fonction de la concentration du composé **61**. Ainsi, on observe une dépendance non-linéaire du coefficient d'extinction molaire en fonction de la concentration du composé, qui suggère la présence d'interactions intermoléculaires (Figure 125).

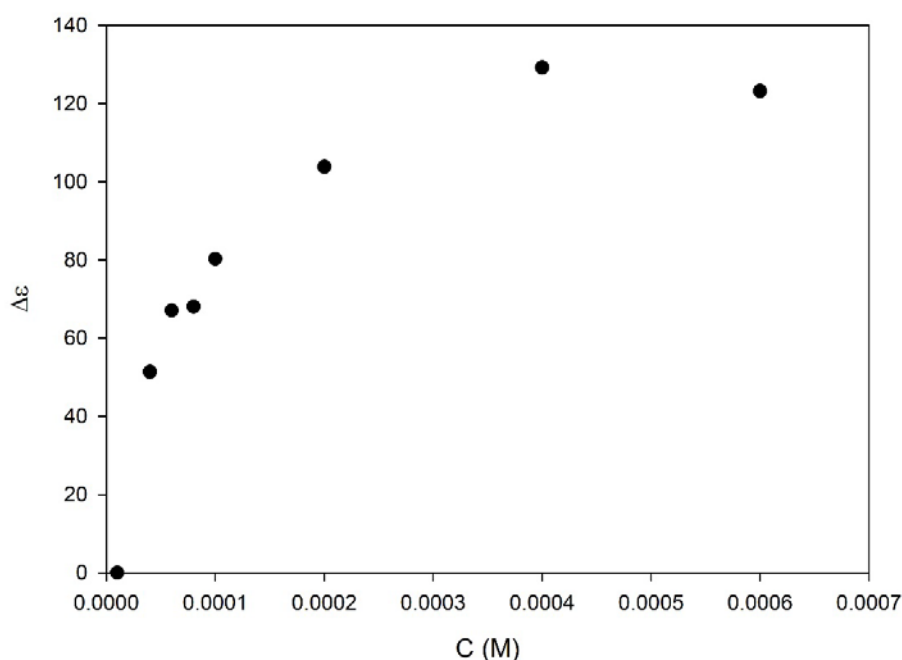


Figure 125 : Evolution du coefficient d'extinction molaire à 1010 nm en fonction de la concentration du composé **61**

Une première explication de ce phénomène peut être réalisée par la corrélation des points de ce graphique avec un modèle isodesmique.

Nous obtenons grâce à la modélisation de l'isotherme selon le modèle isodesmique une constante d'agrégation $K = 6000$ pour la molécule **61** (Figure 126). Celle-ci est comparable avec la constante $K = 2.10^4$ obtenue par Iyoda pour le benzène hexasubstitué pour lequel l'agrégation provient d'interactions entre les six motifs TTF.

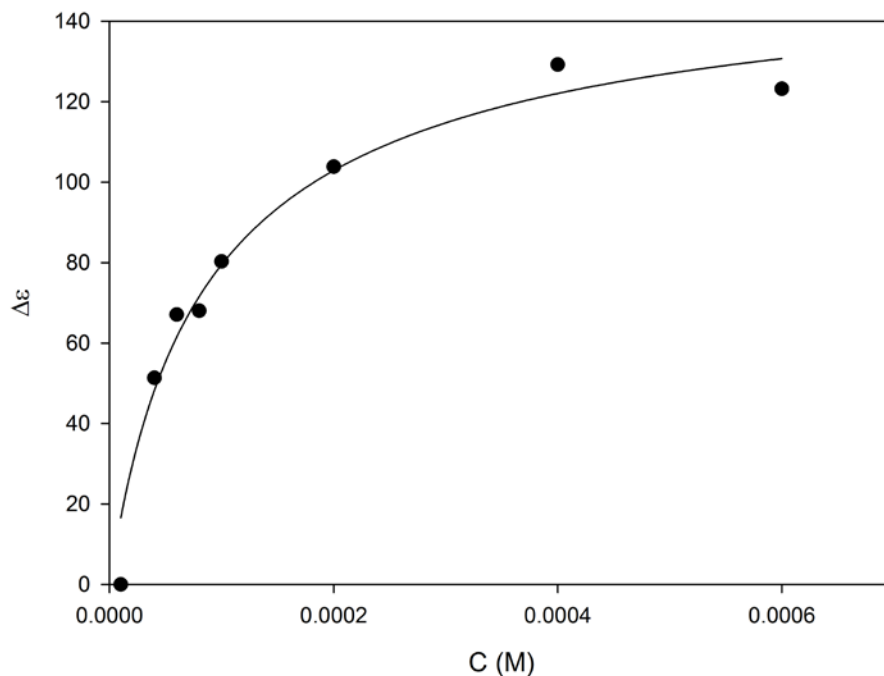


Figure 126 : Modélisation de l'isotherme d'agrégation pour le composé **61**

5.3 Variation de la température suivie par spectroscopie UV/Visible

Une solution du composé **61** à une concentration de $2,6.10^{-4}$ M dans le toluène a été préparée et stockée à température ambiante pendant une semaine. Un premier spectre d'absorption a été enregistré à une température de 26°C , puis la température a été augmentée par pas de 2° jusqu'à une température de 90°C . On observe alors une diminution de la bande de transfert de charge (voir Figure 113) centrée à 420 nm (Figure 127), et de la bande d'absorption à 1010 nm . Cette observation est en accord avec la diminution de l'agrégation induite par l'augmentation de la température.

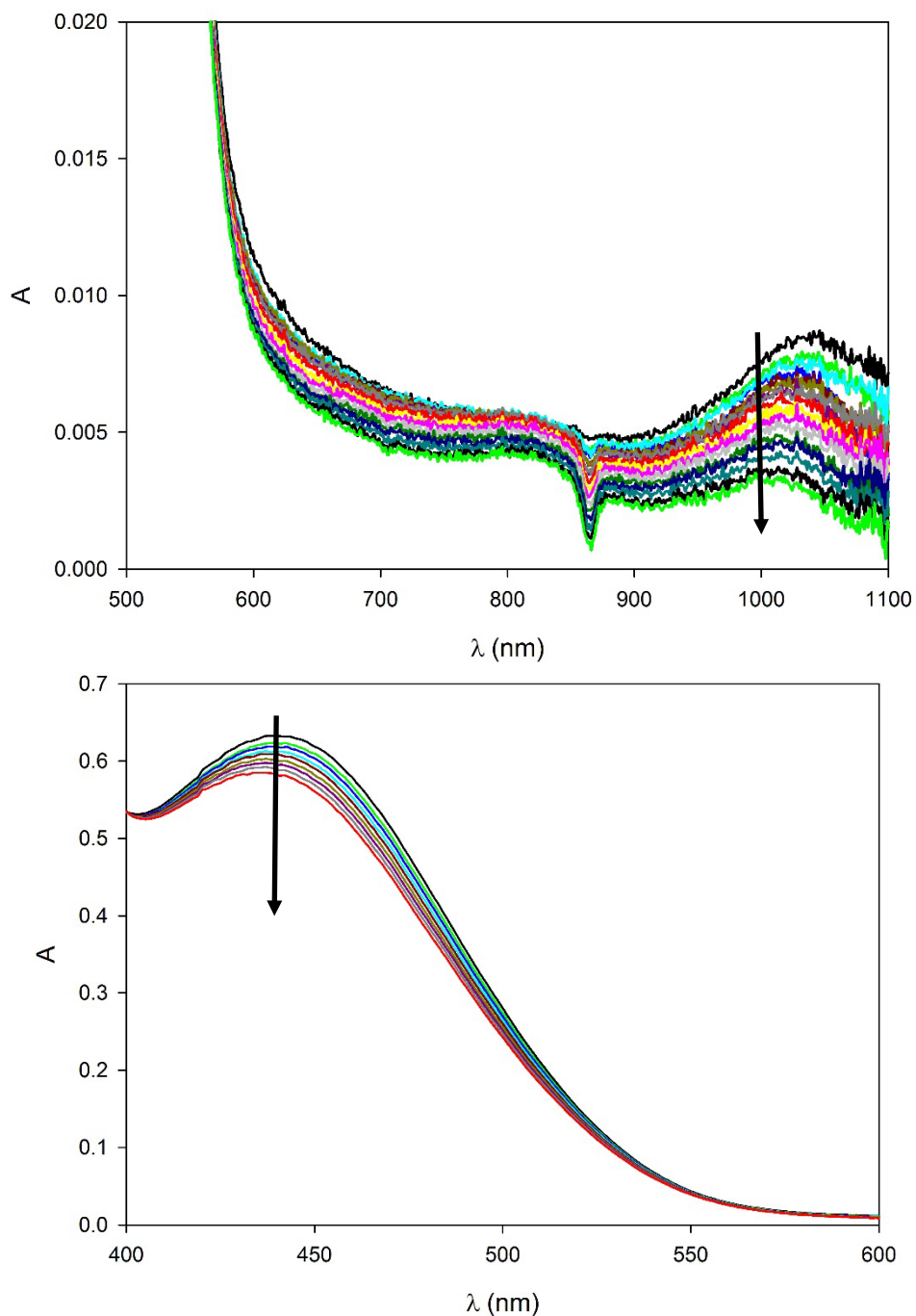


Figure 127 : Evolution de l'absorbance du composé **6I** en fonction de la température ($2,6 \cdot 10^{-4} M$; DCM)

L'évolution de l'absorbance à 420 nm et à 1010 nm a été reportée en fonction de la température (Figure 128). L'évolution de ces bandes est linéaire en fonction de la température ce qui laisse supposer que :

- 1) les bornes thermiques utilisées sont inadéquates
- 2) la cinétique de dissociation est lente par rapport aux conditions de l'expérience.

Néanmoins, la variation de la température a un effet sur l'absorbance de notre composé, ce qui confirme la présence d'agrégats en solution.

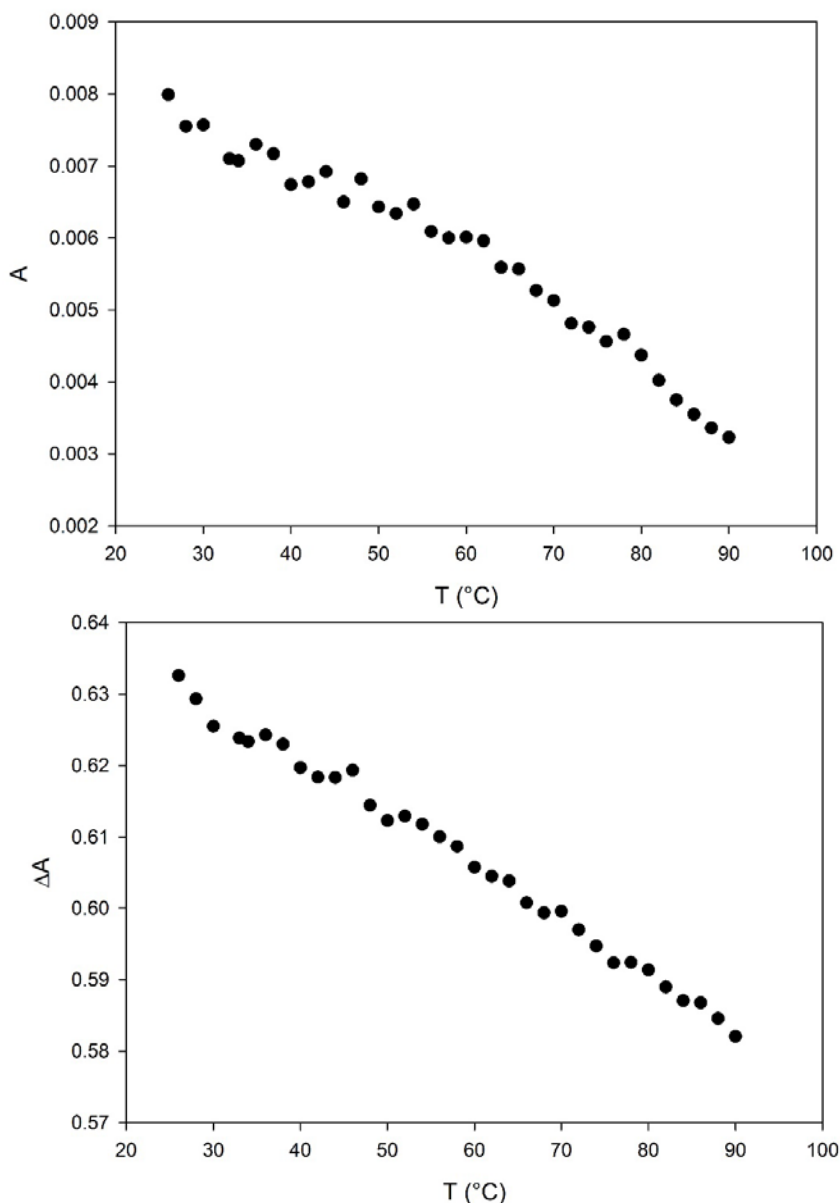


Figure 128 : Evolution de l'absorbance du composé **61** à 420 nm en fonction de la température ($2,6 \cdot 10^{-4} M$; DCM) (haut) et Evolution de l'absorbance du composé **61** à 1010 nm en fonction de la température ($2,6 \cdot 10^{-4} M$; DCM) (bas)

5.4 Variation de la température suivie par RMN 1H

Une solution du composé **61** a été préparée dans le toluène- d_8 à une concentration de $10^{-3} M$. Le spectre RMN 1H a été enregistré à $22^\circ C$, puis la température a été augmentée jusqu'à $80^\circ C$. On observe un blindage des protons du motif quinoxaline **H** et un déblindage des protons du motif TTF **H** consécutifs à la diminution de l'agrégation (Figure 129).

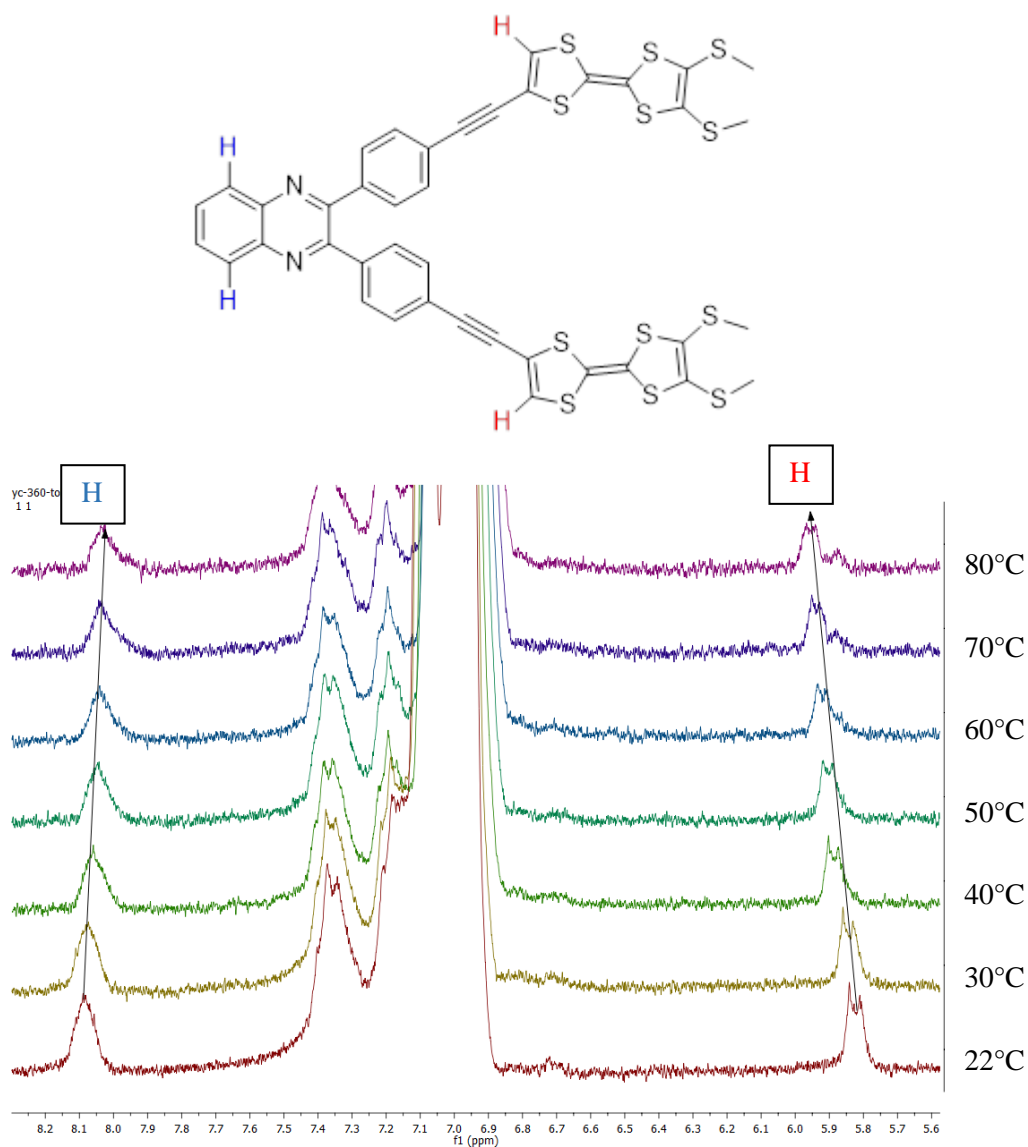


Figure 129 : Identification des protons du composé **61** (haut), et évolution des déplacements chimiques du composé **61** en fonction de la température (10⁻³ M ; Tol-d₆) (bas)

L'étude par RMN en fonction de la concentration a également été réalisée. Cependant, à cause des concentrations élevées exigées par cette technique ($> 10^{-3}$ M), aucun déplacement chimique significatif n'a pu être observé. Les solutions ont été préparées et directement étudiées par RMN, car lors du stockage de ces solutions la formation de précipité a été très rapidement observée.

5.5 Expérience RMN DOSY

Une autre technique RMN a été utilisée afin d'étudier la formation d'agrégats. Ainsi, la technique RMN DOSY consiste à appliquer un gradient de champ magnétique sur l'échantillon afin de déterminer le coefficient de diffusion des espèces en solution. Six échantillons ont été préparés à des concentrations connues dans le CDCl₃ et le coefficient de diffusion a été mesuré. Un exemple de représentation graphique d'une expérience DOSY est présenté ci-dessous (Figure 130). Le composé **61**

a été solubilisé dans le CDCl_3 à une concentration de $9 \cdot 10^{-3}$ M. L'expérience DOSY permet alors l'observation des tâches de diffusion correspondant aux différentes espèces présentes en solution (Figure 130). Le coefficient de diffusion est ensuite obtenu par lecture graphique, en considérant la valeur moyenne des tâches de diffusion.

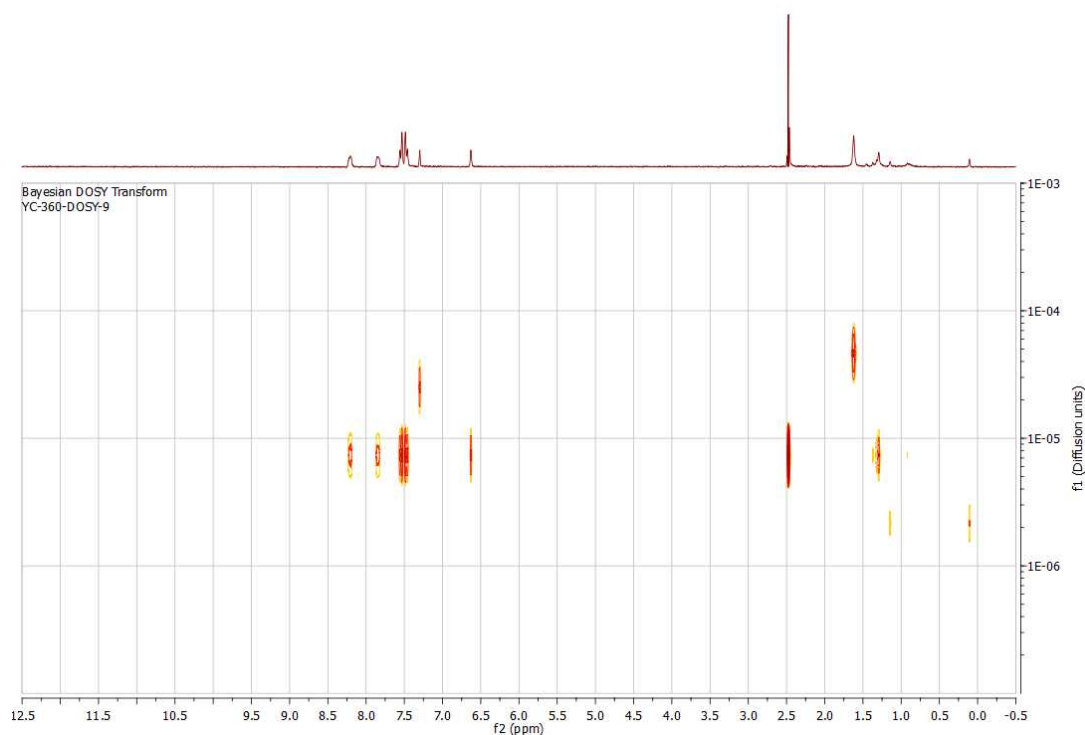


Figure 130 : RMN ^1H DOSY du composé **61** (CDCl_3 , $9 \cdot 10^{-3}$ M)

Le coefficient de diffusion du composé **61** a ensuite été reporté en fonction de sa concentration sur un graphique. Une diminution du coefficient de diffusion est observée lorsque la concentration en composé **61** augmente, ce qui est cohérent avec une augmentation du nombre de molécules agrégées. Néanmoins les conditions expérimentales doivent être optimisées pour obtenir une isotherme modélisable (Figure 131).

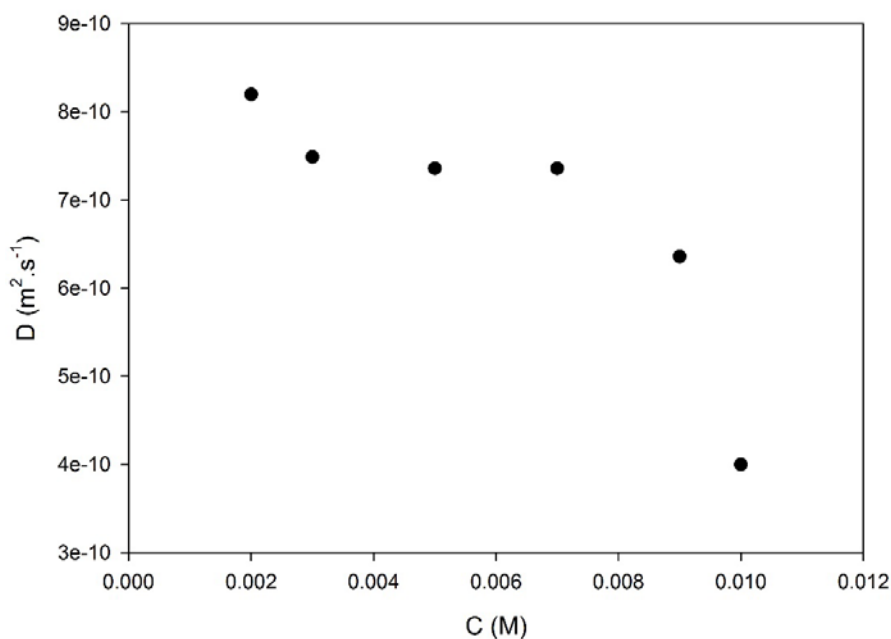


Figure 131 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du composé **61**

6. Interprétation des résultats

Le composé **61** forme donc des objets supramoléculaires en solution. Cependant, la nature de cette association n'est pas encore complètement identifiée. Plusieurs possibilités sont envisageables :

- La plateforme quinoxaline étant électrodéficente, ce phénomène pourrait être le résultat d'une association de type « head to tail » gouvernée par des interactions de type donneurs-accepteurs (Figure 132). Ce type d'association a d'ailleurs été observé par Haino *et al.*,⁴² pour la formation de polymères supramoléculaires obtenus par interactions donneurs-accepteurs et par liaisons hydrogène entre deux unités porphyrine et un motif TNF.

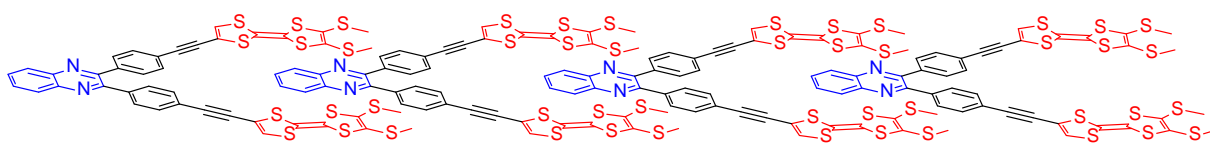


Figure 132 : Auto-association de type tête à queue

- Un empilement des clips par interactions π - π , tirant profit de la grande surface d'électrons π conjugués au sein de ces architectures (Figure 133).

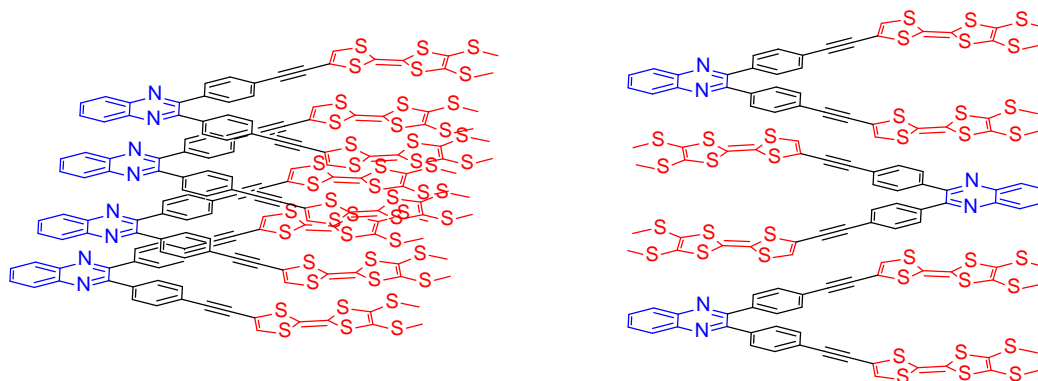


Figure 133 : Auto-association par π -stacking

- Une autre possibilité pourrait être l'interaction entre les bras du clip comme cela a été proposé par Iyoda en série TTF, et Würthner en série pérylènediimide (Figure 134).

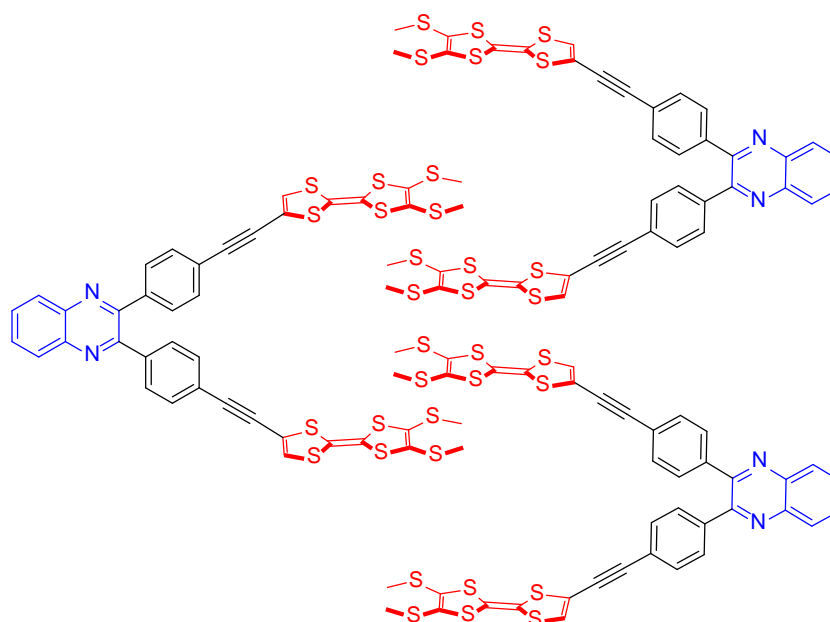


Figure 134 : Auto-association par interactions entre les bras des clips

Parmi les modèles proposées, l'interaction entre les bras du clip **61** (Figure 134) semble, à ce stade, être l'hypothèse la plus probable. Néanmoins, afin de mieux comprendre ce phénomène, deux composés références, 2-(4-(TTFéthynyl)phényl)-3-(4-bromophényl)quinoxaline et le phényléthynylTTF, ont été synthétisés.

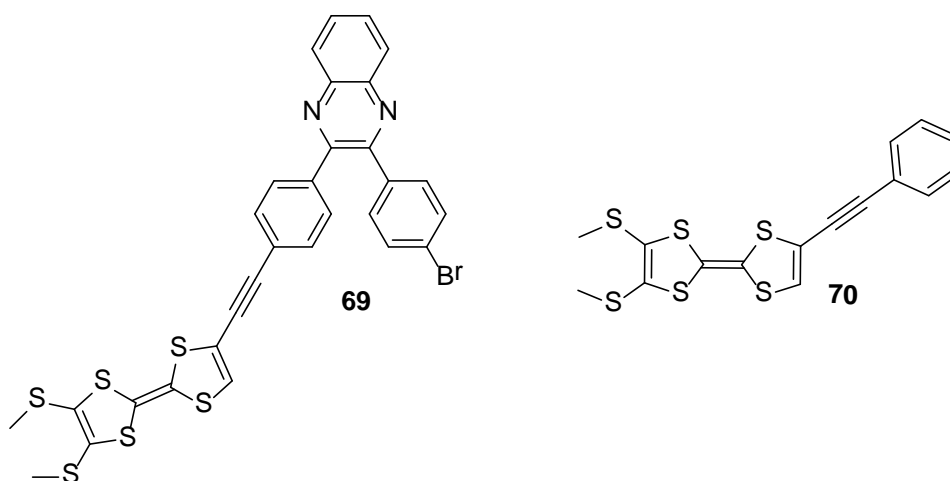


Figure 135 : Composés de références **69** et **70**

Le composé **69** ne possédant qu'un seul bras TTF, il ne pourra donc pas former d'agrégats selon le modèle décrit par Würthner. Nous pourrions alors déterminer dans quelle mesure la structure de clip du composé **61** intervient dans le phénomène d'agrégation. Le composé **70** possède uniquement le motif phényléthynylTTF et devrait alors nous permettre d'étudier l'influence des bras dans le processus d'agrégation.

7. Synthèse et caractérisation des composés références

7.1 Synthèse des composés références

La synthèse débute par un couplage de Sonogashira entre le 2-méthylbut-3-yn-2-ol et le 4,4'-dibromobenzile en présence de chlorure de *bis*(triphénylphosphine)palladium et d'iodure de cuivre dans un mélange Et₃N/THF.¹²⁴ Le composé **66** est obtenu avec un rendement de 41%, en raison de la formation concomitante de composé bis-substitué et de la présence de produit de départ à la fin de la réaction. Le choix du groupement butynol se justifie par la recherche d'une différence importante de polarité permettant une séparation plus facile des différents composés par chromatographie sur gel de silice. Ensuite l'*o*-phénylènediamine, dans le toluène en conditions acides, est condensée sur le benzile **66**. La quinoxaline dissymétrique **67** est isolée avec un rendement de 90%. Après déprotection du groupement butynol en condition basique avec un rendement de 75%, un couplage de Sonogashira avec le TTF **57** selon les conditions décrites dans le chapitre 2 permet d'obtenir le composé cible avec un rendement de 45% (Schéma 63).

¹²⁴ Ziessel, R., Steffen, A. and Starck, M. *Tetrahedron Letters* **2012**, 53 (29), 3713.

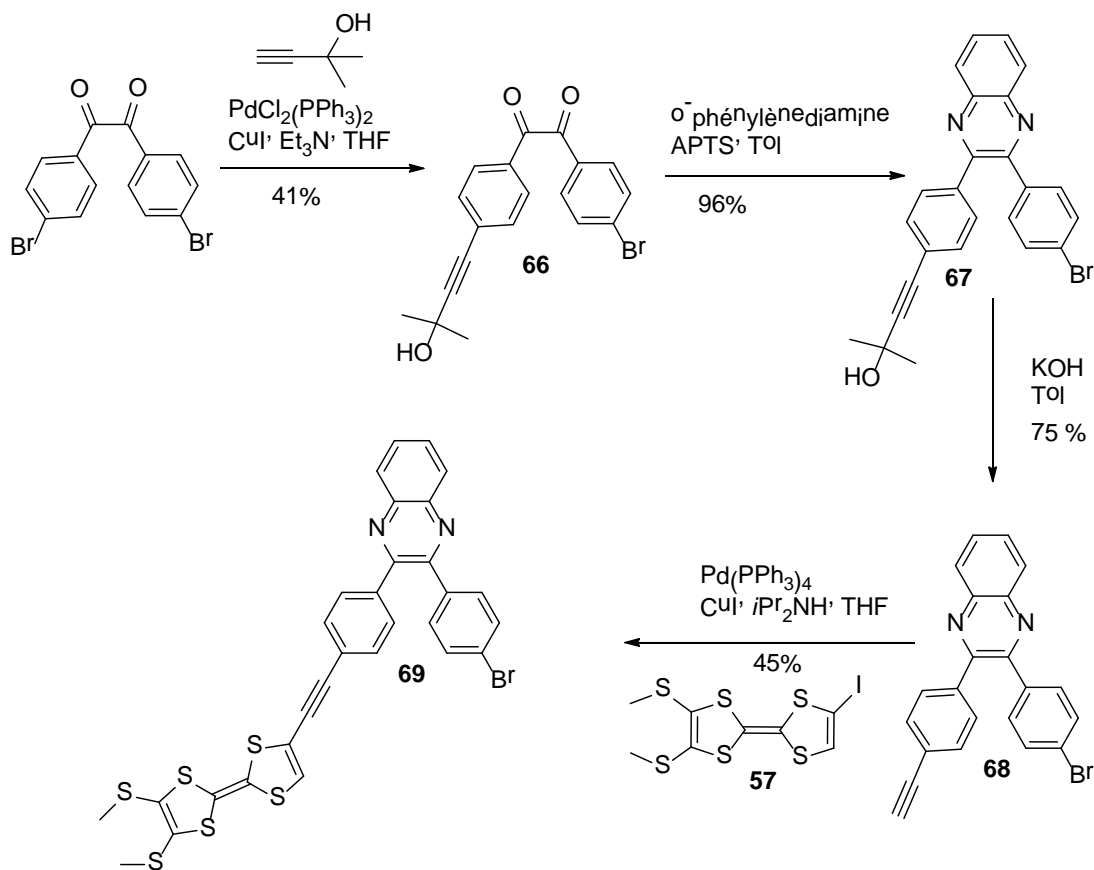


Schéma 63 : Synthèse du composé 69

Le second composé de référence a été préparé en une seule étape à partir du TTF **57** par un couplage de Sonogashira avec le phénylacétylène en présence de tétrakistriphénylphosphine palladium(0) et d'iodure de cuivre dans un mélange iPr_2NH/THF . Le composé **70** est obtenu avec un rendement de 45% (Schéma 64).

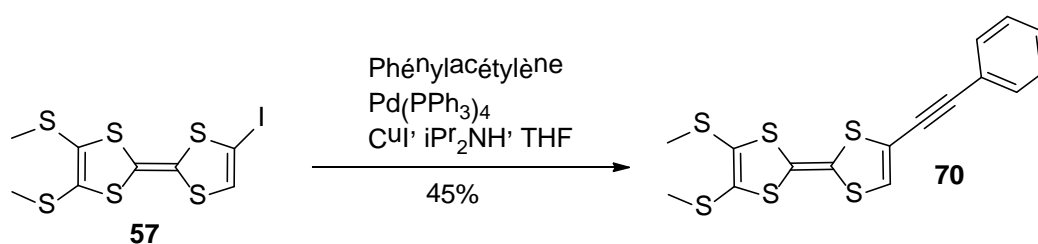


Schéma 64 : Synthèse du TTF 70

7.2 Caractérisation des composés 69 et 70

Les spectres d'absorption des composés **69** et **70** ont été mesurés dans le DCM à une concentration de 10^{-5} M (Figure 136).

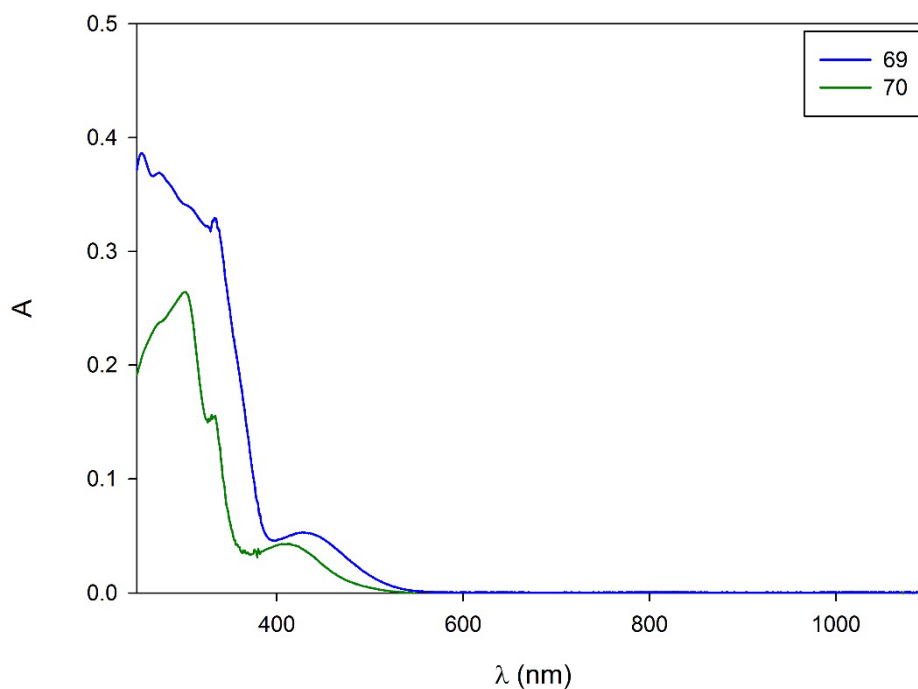


Figure 136 : Spectres d'absorption UV-Visible des composés **69** et **70** ($10^{-5}M$; DCM)

Le composé **69** possède également une bande d'absorption centrée à 1010 nm (Figure 137). Néanmoins celle-ci possède un coefficient d'extinction molaire plus faible ($55 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que le composé **61** pour une concentration de 6.10^{-4} M dans le DCM. Au contraire, le composé **70** ne possède pas de bande d'absorption dans le proche infra-rouge même à des concentrations élevées (10^{-3} M). L'observation de la bande d'absorption à 1010 nm pour le composé **69**, indique que l'origine de cette bande n'est donc pas spécifique à une structure de type clip, comme observée pour le composé **61**.

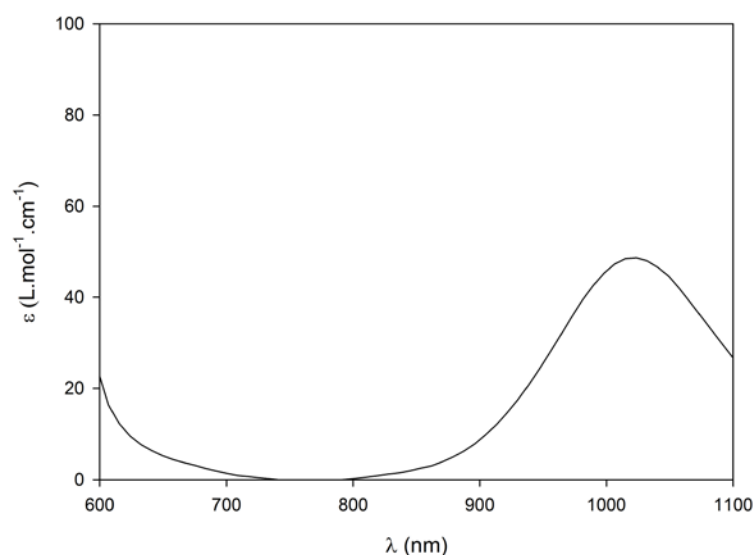


Figure 137 : Spectre d'absorption UV-Visible du composé **69** ($10^{-3}M$; DCM)

Le phénomène d'agrégation a également été démontré pour le composé **69** en faisant varier la concentration de ce composé. En effet, les spectres d'absorptions du composé **69** ne suivent pas la loi

de Beer-Lambert. Comme précédemment plusieurs solutions du composé ont été préparées et stockées pendant une semaine à l'abri de la lumière. Le coefficient d'extinction molaire est reporté en fonction de la concentration du composé pour établir une isotherme à la longueur d'onde de 1010 nm. La modélisation de l'isotherme par le modèle isodesmique permet alors de déterminer une constante $K = 1200$. Cette interaction est donc plus faible que celle déterminée précédemment, et ce résultat est cohérent avec les travaux reportés dans la littérature¹²¹ décrivant le nombre d'unités TTF comme le facteur prépondérant lors de l'agrégation.

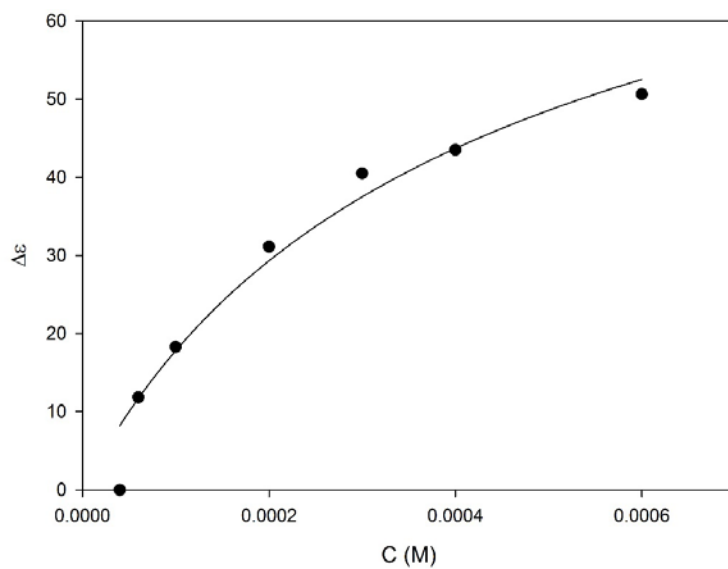


Figure 138 : Evolution du coefficient d'extinction molaire à 1010 nm en fonction de la concentration de **61**

L'étude des composés **69** et **70** confirme l'importance de la présence des motifs TTF et quinoxaline dans la présence d'une bande d'absorption à 1010 nm.

7.3 Diffraction des rayons X

Des monocristaux du composé **69** ont été obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution du composé **69** dans le DCM. Leur structure a ensuite été résolue par diffraction des rayons X. Cette molécule cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C_{2c} . A l'état cristallin, les deux substituants phényles du motif quinoxaline ne sont pas coplanaires et forment chacun un angle d'environ 45° avec la plateforme quinoxaline (Figure 139).

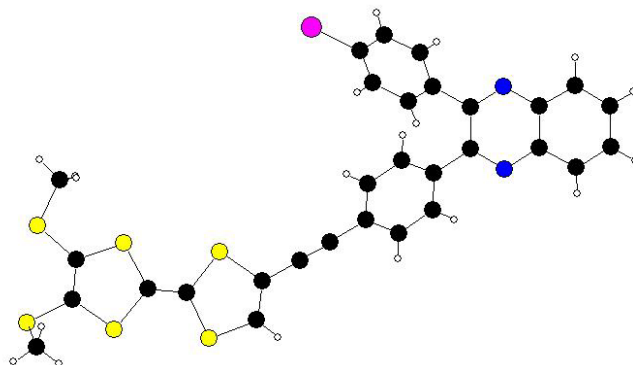


Figure 139 ; Structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X du composé 69

Ces molécules s'empilent de façon alternée, avec un motif quinoxaline intercalé entre deux motifs TTF au sein de la maille cristalline. Cependant aucune distance intermoléculaire n'est inférieure à la somme des rayons de van der Waals pour deux molécules voisines, et aucune interaction de type Van der Waals est mise en évidence (Figure 140).

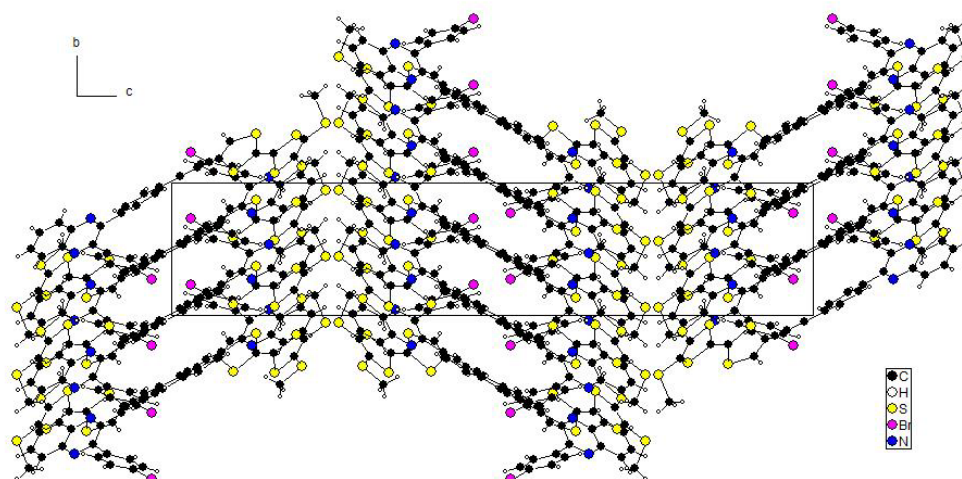


Figure 140 : Empilement des molécules du composé 69 au sein de la maille cristalline

Ce type d'empilement a déjà été observé dans des monocristaux d'une molécule de quinoxalinoTTF fusionnée.¹²⁵ La structure cristalline a révélé des interactions intermoléculaires, notamment entre les atomes C4 et S2 de deux molécules voisines (Figure 141). La molécule 65 et ce composé partagent la même plateforme. Cependant, malgré de nombreuses tentatives, aucun monocristal n'a jusqu'à présent pu être obtenu.

¹²⁵ Geng, Y., Fiolka, C., Kramer, K., Hauser, J., Laukhin, V., Decurtins, S. and Liu, S.-X. *New Journal of Chemistry* **2014**, 38 (5), 2052.

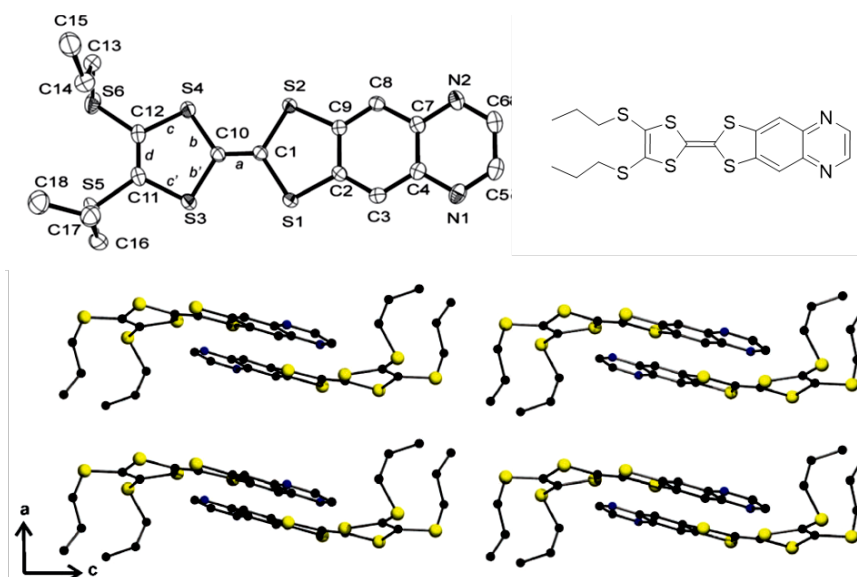


Figure 141 : Structure obtenue par diffraction des rayons X du composé quinoxalino-TTF fusionné développé par Decurtins

7.4 Electrochimie

La voltampérométrie cyclique des molécules **61**, **69** et **70** a été réalisée en solution dans un mélange DCM/ACN (3/1) à la concentration 10^{-3} M, en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme sel de fond à une concentration de 0,1 M, dans une cellule électrochimique composée d'une électrode de travail en platine, d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence AgNO_3/Ag (Figure 142). La vitesse de balayage est de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le ferrocène est utilisé comme pseudo-référence puis les potentiels sont calibrés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Les potentiels électrochimiques sont donnés dans le tableau 5. Il est à noter que la présence du motif quinoxaline conjugué via le lien phénylacétylène ne modifie pas de façon importante le potentiel d'oxydation des unités TTF. Par ailleurs, aucun effet de concentration n'a été observé lors des mesures en électrochimie.

Composé	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{red}
61	+ 0.44**	+ 0.81**	-1.57*
69	+ 0.47*	+ 0.82*	-1.57*
70	+ 0.44*	+ 0.81*	

* processus électrochimique à un électron, ** processus d'oxydation à deux électrons

Tableau 5 : Potentiels d'oxydation des molécules **61**, **69** et **70**

On constate que les potentiels d'oxydations des trois molécules sont similaires, ce qui indique que la conjugaison entre les motifs TTFs et le motif quinoxaline est faible. Cette faible conjugaison est un point important, en effet le caractère donneur du clip moléculaire **61** n'est que peu impacté malgré la présence de l'unité électroacceptrice quinoxaline.

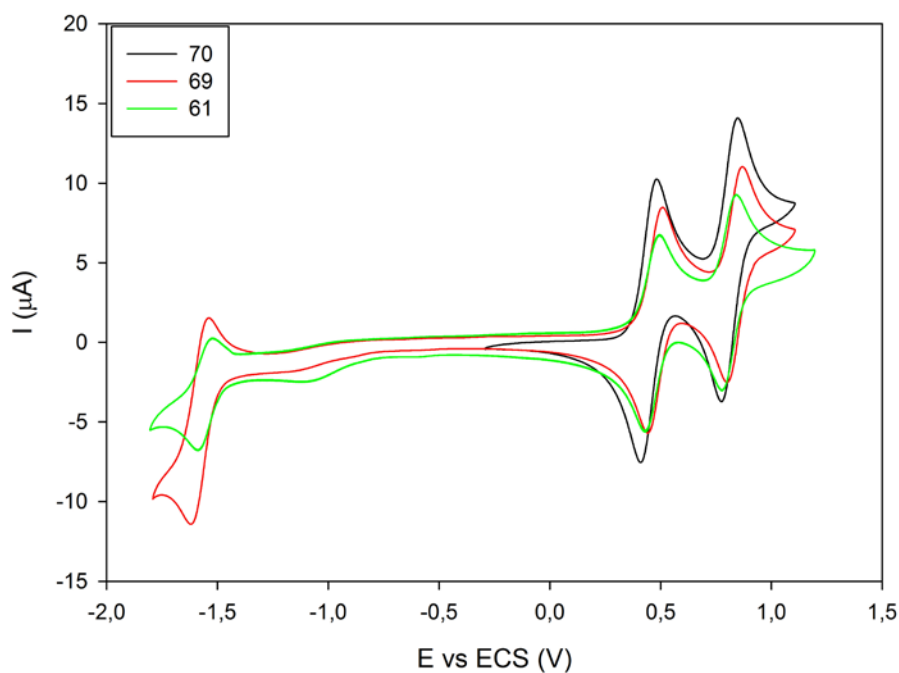


Figure 142 : Voltampérammogrammes des molécules **61**, **69** et **70** (10^{-3} M ; ACN/DCM 1/3 ; TBAPF₆ 0,1 M ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Pour le composé **65**, le premier processus d'oxydation E_{ox1}^0 correspond au passage à l'état radical cation des deux bras TTF, ce processus met ainsi deux électrons en jeu (Figure 143). Le second E_{ox2}^0 correspond à l'oxydation en radical cation du TTF fusionné avec la quinoxaline. Les processus E_{ox3}^0 et E_{ox4}^0 correspondent eux au passage à l'état dication des deux bras TTF et du TTF fusionné respectivement (Tableau 6).

Composé	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{ox3}	E_{ox4}
65	0.72**	0.88*	1.08**	1.21*

* processus d'oxydation à un électron, ** processus d'oxydation à deux électrons

Tableau 6 : Potentiels d'oxydation de la molécule **65**

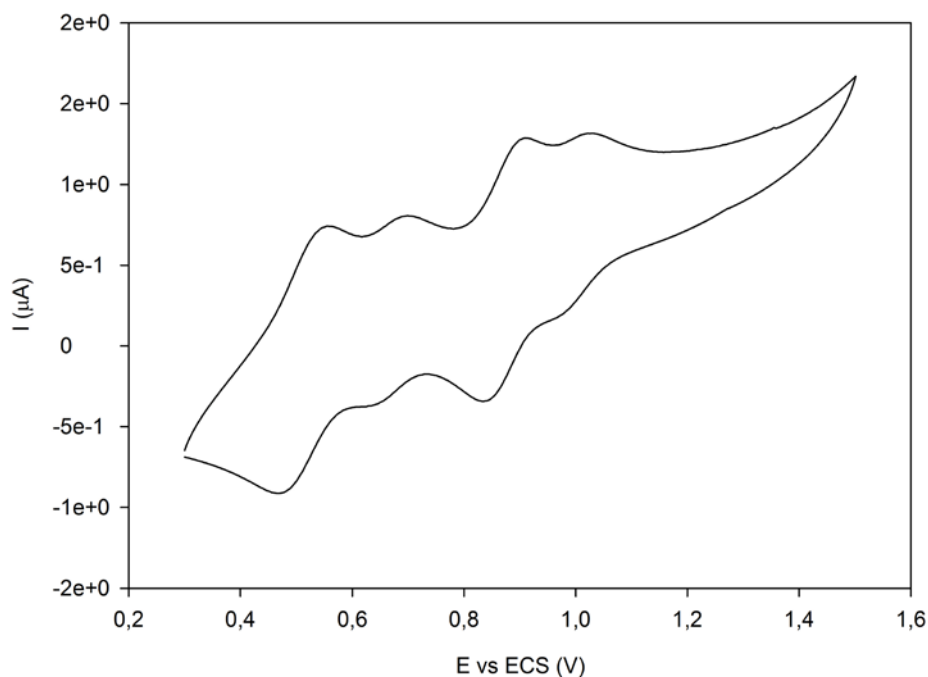


Figure 143 : Voltampérammogramme du composé **65** (10^{-3} M ; ACN/DCM 1/3 ; TBAPF₆ 0,1 M ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les propriétés électrochimiques du composé **65** sont intéressantes car l'écart de potentiel entre unités TTF pourrait nous permettre de suivre les processus de reconnaissance à grâce à deux sondes distinctes.

8. Etude des propriétés de reconnaissance

L'étude de l'association des clips **61** et **65** avec des molécules électrodéficientes a été entreprise, avec comme hypothèse de base que le composé **65** qui ne forme pas d'agrégats devrait former des complexes supramoléculaires plus facilement que le composé **61**.

8.1 Propriétés de reconnaissance du clip **65**

Plusieurs invités neutres accepteurs d'électrons ont été mis en présence du clip **65**, notamment le C₆₀, le CBPQT⁴⁺ et le TNF-CN. Concernant le C₆₀, la dégradation du composé **65** a été observée en présence de lumière, et a été confirmée par spectrométrie de masse où seul le fullerène a été observé. Pour l'accepteur CBPQT⁴⁺, l'étude de reconnaissance doit être réalisée en présence d'un minimum d'ACN (voir chapitre I), cependant le clip précipite même en présence d'un minimum d'ACN.

Finalement, le clip **65** à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M dans le DCM a été titré par une solution de TNF-CN à une concentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ M dans le DCM. On observe alors une augmentation de l'absorbance entre 700 et 1200 nm suite à l'ajout de TNF-CN (Figure 144).

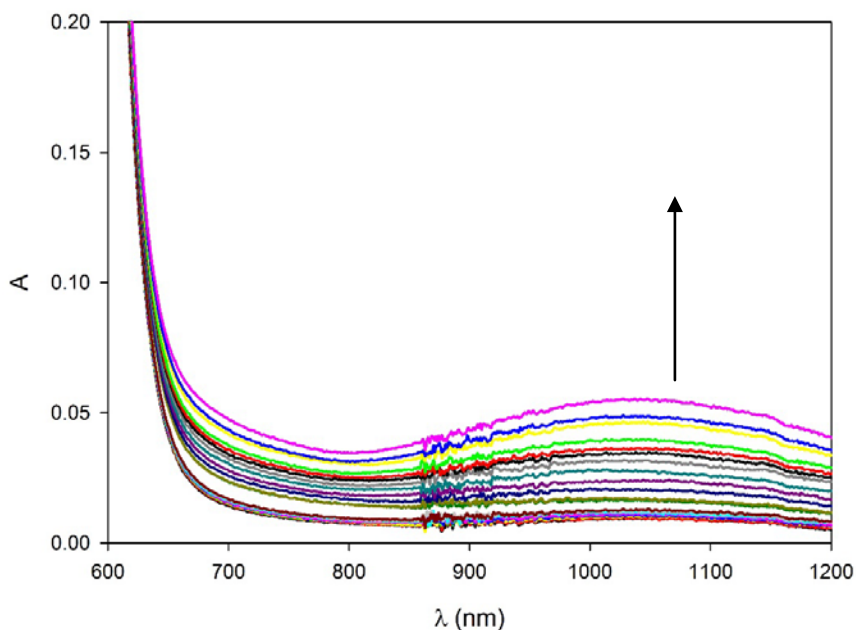


Figure 144 : Titration du clip 65 ($5 \cdot 10^{-4} M$; DCM) par TNF-CN ($2,5 \cdot 10^{-2} M$; DCM) suivi par spectroscopie Visible/N.I.R

L'évolution de l'absorbance à 1050 nm en fonction du nombre d'équivalents de TNF-CN permet de construire une isotherme. Celle-ci montre une augmentation à partir de 0,5 équivalent d'invité et ce processus ne semble pas montrer de saturation. La modélisation de ce phénomène n'a à l'heure actuelle pas pu être réalisée. En effet, il semble qu'une certaine concentration d'invité soit nécessaire afin de débiter le processus et que la constante d'association soit relativement faible car il n'y a pas de saturation. Cependant l'évolution de l'absorbance montre qu'il est possible de reconnaître un invité électrodéficient avec le clip 65.

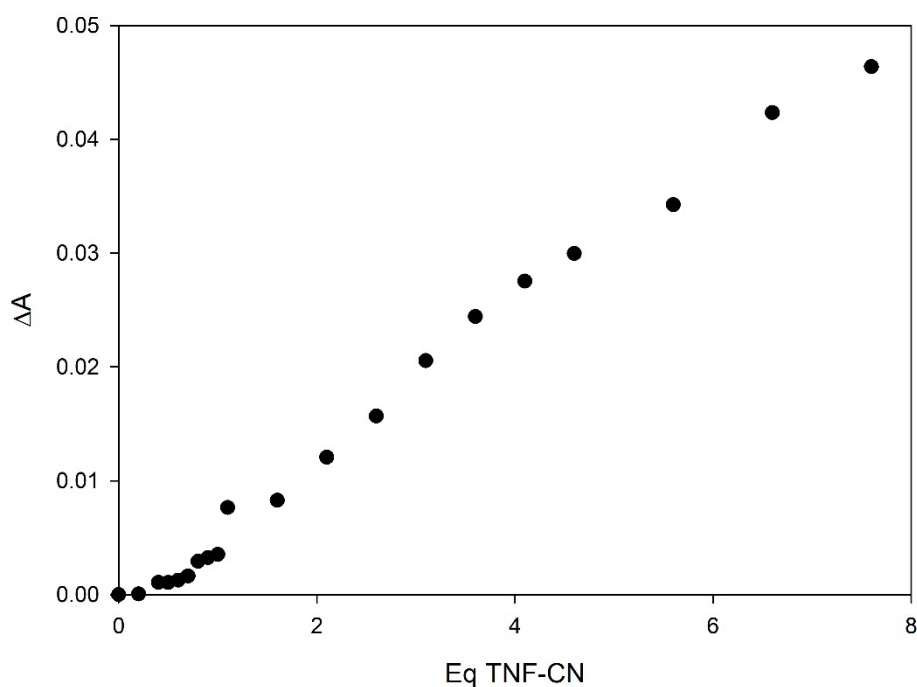


Figure 145 : Evolution de l'absorbance à 1050 nm

8.2 Propriétés de reconnaissance du clip **61**

Le clip **61** à la concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M dans le DCM a également été titré par une solution de TNF-CN à $2,5 \cdot 10^{-2}$ M dans le DCM. On observe alors une augmentation de la bande d'absorption centrée à 1010 nm suite à l'ajout de TNF-CN (Figure 146).

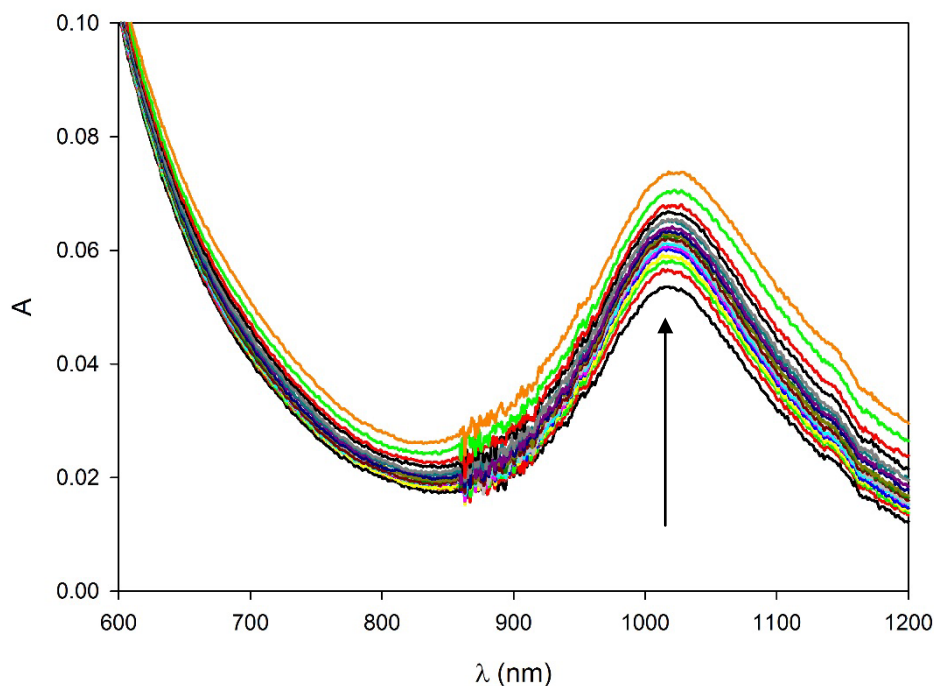


Figure 146 : Titration du clip **61** ($5 \cdot 10^{-4}$ M ; DCM) par TNF-CN ($2,5 \cdot 10^{-2}$ M ; DCM) suivie par spectroscopie Visible-N.I.R

L'évolution de l'absorbance montre la présence d'un premier phénomène jusqu'à l'addition d'un équivalent de TNF-CN, puis l'absorbance continue d'augmenter mais de façon plus lente. L'interprétation de ce résultat est une nouvelle fois délicate (Figure 147). Nous avons établi que ce composé formait des agrégats en solution, et il semble que l'addition d'une molécule électrodéficente se traduise par un effet sur son spectre d'absorption. Cependant, une étude plus poussée faisant intervenir une modification des concentrations ou de la température permettrait certainement d'établir un modèle pour cette expérience.

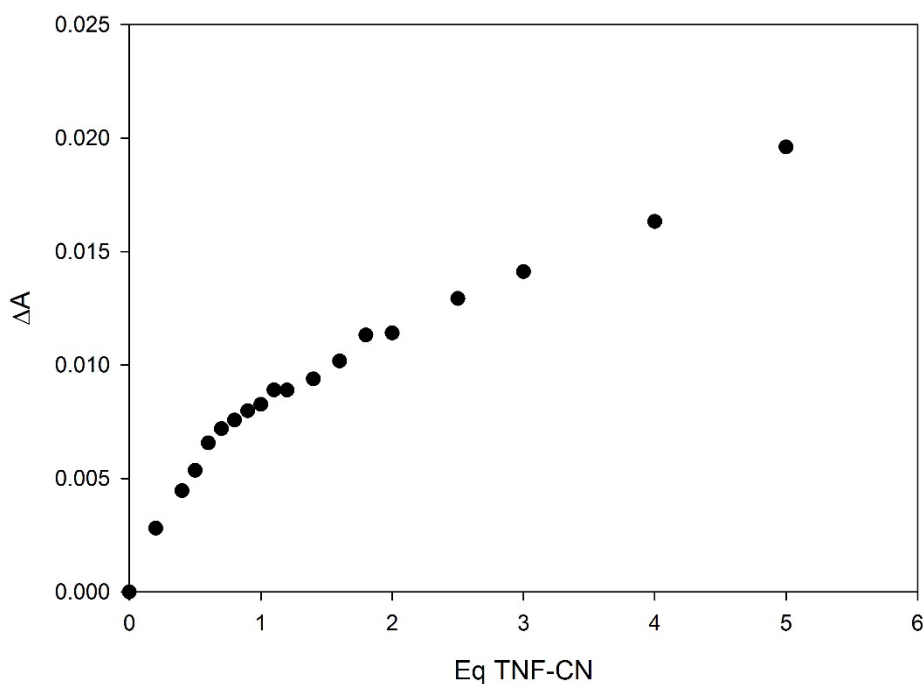


Figure 147 : Evolution de l'absorbance à 1010 nm

Le TCNQ-F₄ à une concentration de 10^{-5} M a également été titré par le clip **61** à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M (Figure 148). L'évolution de l'absorbance est cohérente avec les résultats observés dans les chapitres I et II.

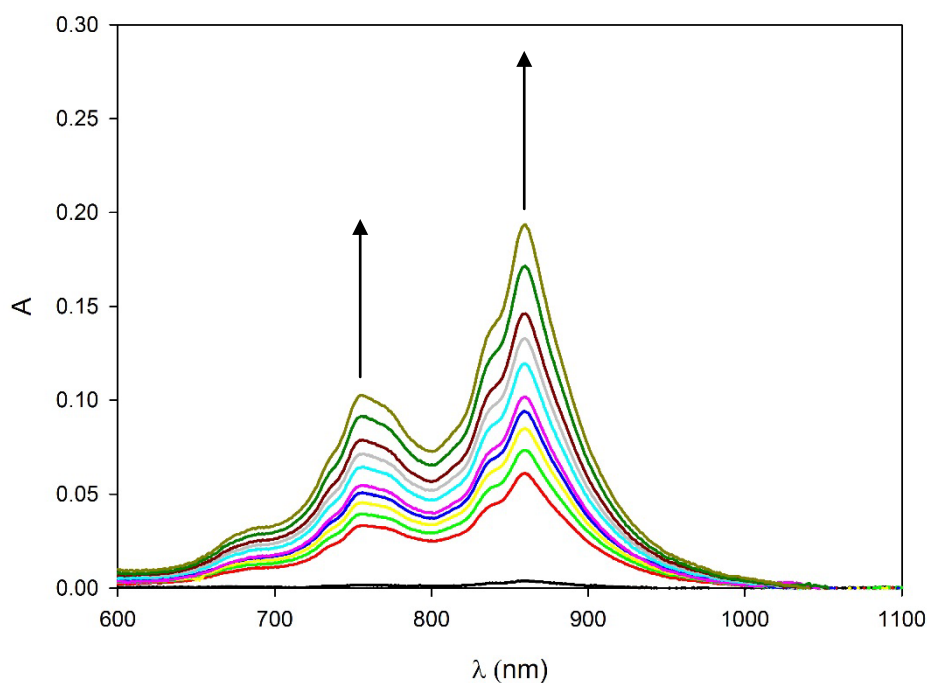


Figure 148 : Titration du TCNQ-F₄ (10^{-5} M ; DCM) par le clip **61** ($5 \cdot 10^{-4}$ M ; DCM) suivi par spectroscopie Visible-N.I.R

L'isotherme a été construite en reportant l'absorbance à 860 nm en fonction du nombre d'équivalents du clip **61** (Figure 149). Cependant pour cette expérience, le nombre de points entre 0 et 1 équivalent est insuffisant. L'isotherme n'a ainsi pas pu être modélisée sans effectuer d'approximations trop

importantes. Qualitativement, on peut tout de même noter que l'absorbance continue d'évoluer, même après l'ajout de deux équivalents. La reconnaissance de cette molécule électrodéficiente a lieu, mais il semble que le phénomène d'agrégation rentre en compétition avec la formation du complexe ce qui conduit à une constante d'association relativement faible.

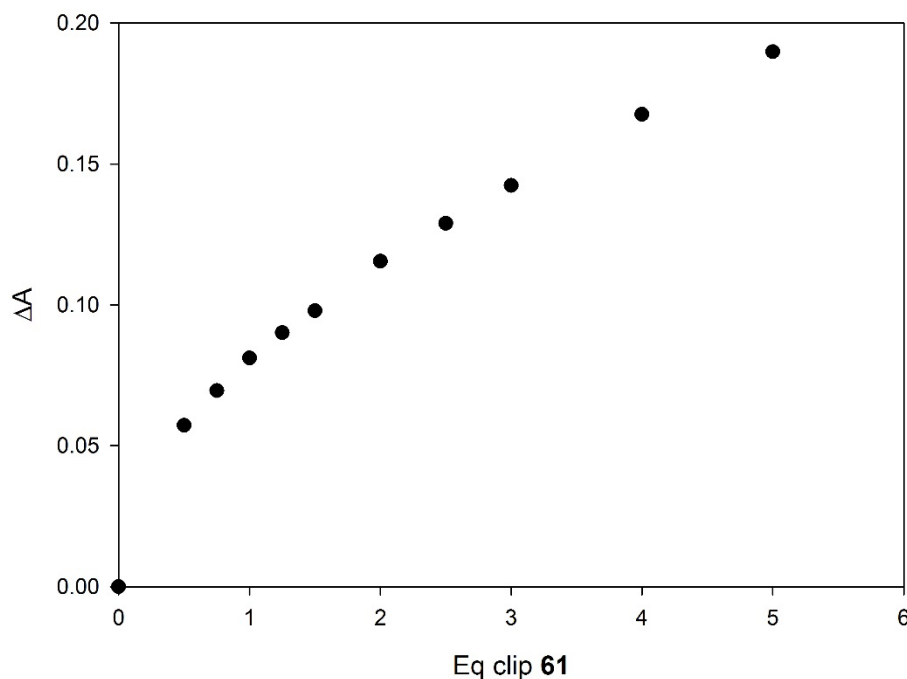


Figure 149 : Evolution de l'absorbance à 860 nm

9. Conclusion et perspectives

La synthèse de deux molécules originales **61** et **65** intégrant des unités TTF et quinoxaline a été mise au point en utilisant des couplages de Sonogashira pour insérer les motifs TTF. Le composé **61** a été synthétisé avec un rendement global de 29%, tandis que le composé **65** a été obtenu avec un rendement global de 44%.

Nous avons démontré que le composé **61** s'auto-associe en solution, ce phénomène ayant été observé par spectroscopie UV-Visible et RMN par évolution de la concentration ou de la température. De plus, l'étude de deux composés modèles **69** et **70** met en évidence que l'interaction menant au phénomène d'agrégation provient du squelette TTF-éthynylphénylquinoxaline. Ce comportement particulier en solution permet d'envisager un arrangement intéressant à l'état solide qui pourrait ainsi conduire à la préparation de nouveaux matériaux électroactifs présentant un haut degré d'auto-organisation. Cependant l'étude du comportement de ces composés à l'état solide n'a pas été effectuée, il serait donc pertinent de réaliser des expériences à l'échelle microscopique telles que AFM, STM ou MEB.

Les deux nouveaux clips synthétisés ont montré des propriétés de reconnaissance pour des molécules électrodéficientes telles que le TCNQ-F₄ et le TNF-CN. Néanmoins, une étude plus approfondie des interactions d'association reste à mener pour clairement démontrer les phénomènes mis en jeu.

Le groupe de Iyoda ayant décrit les interactions entre les substituants du motif TTF comme la contribution majeure menant à l'auto-association en solution, la synthèse d'une nouvelle molécule pour laquelle le motif TTF ne serait pas substitué par des groupements alkylsulfanyles permettrait probablement de valider cette affirmation.

CONCLUSION

La découverte de nouveaux récepteurs moléculaires conçus pour la reconnaissance sélective d'invités suscite un engouement important depuis les années 1960, et constitue par ailleurs un domaine de recherche en pleine expansion. Alors que la reconnaissance d'ions représente une partie très importante de ces travaux en chimie supramoléculaire, l'élaboration de récepteurs pouvant interagir avec des molécules neutres constitue à l'heure actuelle un réel défi. En effet, le nombre d'interactions entre molécules neutres est plus restreint et celles-ci sont généralement d'intensités plus faibles.

Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier des récepteurs moléculaires de types clips ou pinces incorporant des sites de reconnaissance de type tétrathiafulvalène (TTF) présentant un fort caractère π donneur. Ces bras permettent d'envisager la reconnaissance de molécules neutres électrodéficientes favorisée par des interactions donneurs-accepteurs. De plus, l'utilisation d'une plateforme glycolurile d'une part, ou de l'unité quinoxaline d'autre part, devrait conduire à l'élaboration de clips dont la liberté conformationnelle pourra être plus ou moins modulée.

Dans le chapitre I, des clips moléculaires originaux glycolurile-TTF fusionnés ont été synthétisés en utilisant une réaction de substitution nucléophile sur la molécule de base glycolurile conduisant aux quatre nouveaux récepteurs moléculaires **10**, **13**, **14**, et **20**. Cette réaction a permis d'obtenir des récepteurs rigides avec de bons rendements et un nombre d'étapes limité. Ces travaux ont fait l'objet d'une première publication dans le Journal *Organic Letters*.¹²⁶

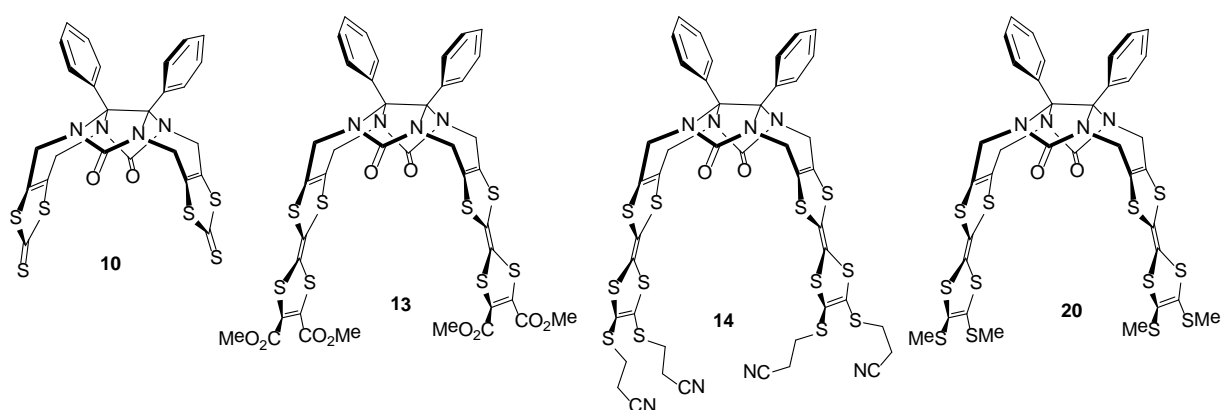


Figure 150 : Clips Synthétisés via une réaction de substitution nucléophile

Ces composés électroactifs, riches en électrons, possèdent des propriétés électroniques intéressantes. Il a été démontré par voltampérométrie cyclique que les clips **13**, **14** et **20** forment des dimères à valence mixte. Les caractéristiques cristallographiques ont mis en évidence une dimension idéale entre les bras TTFs d'environ 7 Å qui a été exploitée en démontrant en particulier que le composé **20** est capable de former des complexes supramoléculaires, *via* des interactions donneurs-accepteurs, avec le CBPQT⁴⁺, le DNB et le TCNQ-F₄. La détermination des propriétés de reconnaissance de ce récepteur envers de nouveaux invités électrodéficients tels que le TCNB ou le TNB est ainsi une perspective intéressante.

¹²⁶ Cotelle, Y., Allain, M., Legoupy, S. and Hudhomme, P. *Organic Letters* **2014**, *16* (10), 2590.

Des études complémentaires pourraient également être réalisées avec les trois autres récepteurs synthétisés **10**, **13** et **14**. La reconnaissance de l'explosif TNT reste également un objectif car l'élaboration d'une nouvelle sonde facile d'accès et capable d'en permettre la détection est un challenge qui constituerait une application intéressante de ces travaux.

Une seconde série de composés basés sur une plateforme glycolurile, arborant des parois TTFs a été décrite dans le chapitre II. La stratégie de synthèse de ces clips **27** et **28** utilise une cycloaddition [4+2] de Diels-Alder entre le 4,5-*bis*(bromométhyl)-TTF **29** et le glycolurile diquinone **30**. Les efforts importants consentis pour optimiser cette réaction ont simplement démontré que les liquides ioniques pouvaient être utilisés comme réactifs permettant la génération du diène. L'espaceur naphthoquinone résultant de cette réaction confère à ces nouveaux récepteurs des propriétés différentes des premiers clips synthétisés. En effet, la reconnaissance de molécules plus encombrantes telles que le TCNQ-F₄ et le C₆₀ est permise grâce à une distance calculée entre les parois de l'ordre de 10 Å. Alors que la stoechiométrie 1:1 avec l'accepteur TCNQ-F₄ a été clairement mise en évidence et fait l'objet d'une publication actuellement soumise dans le Journal *New Journal of Chemistry*, le complexe formé avec l'accepteur fullerène C₆₀ présente une stoechiométrie 2:1, qui à notre connaissance constitue le premier exemple d'une telle stoechiométrie entre le C₆₀ et un clip moléculaire. La reconnaissance de fullerène C₆₀ est décrite comme étant logiquement favorisée grâce à une complémentarité concave-convexe entre l'hôte et le fullerène et avec une distance entre les deux parois d'environ 10-13 Å. Notre étude constitue également le premier exemple de complexation du C₆₀ ne faisant pas appel à cette complémentarité concave-convexe, du fait de la présence des parois planes TTFs qui ne permettent pas d'envisager l'application de cette propriété.

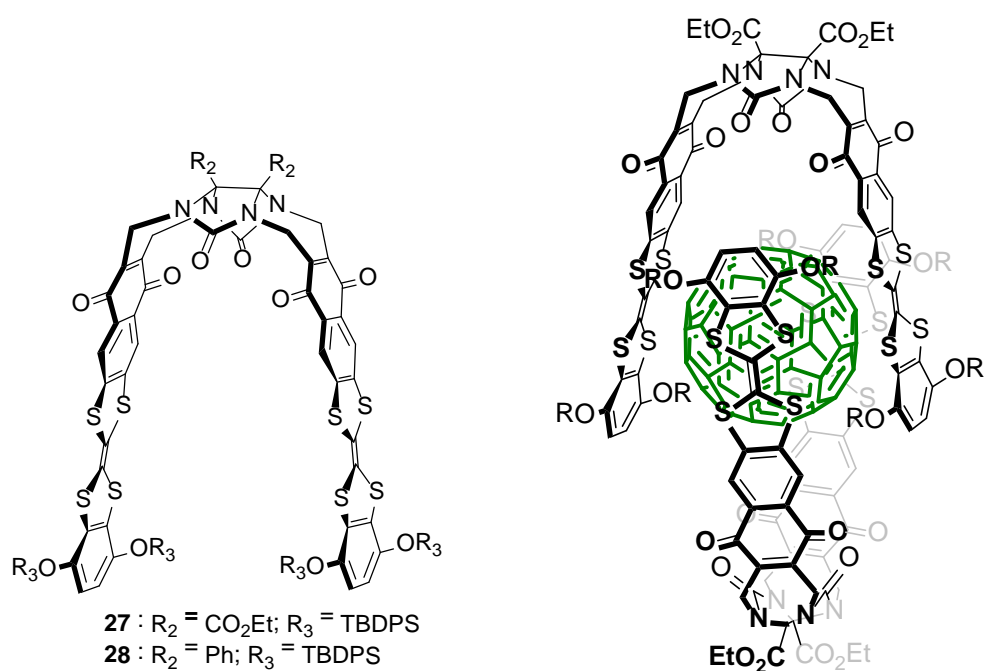


Figure 151 : Structures des clips **27** et **28**, et schéma proposé pour le complexe C₆₀@27₂

Nous avons envisagé d'associer la reconnaissance de molécules planes (type DNB) et celle de fullerènes de géométrie sphérique pour élaborer un double clip composé de TTFs plans et arborant une double sélectivité pour chacune de ces espèces. La plateforme glycolurile a ainsi été modifiée afin de pouvoir combiner, la réaction de substitution nucléophile mise au point dans la première partie de ce travail et exploiter la présence des deux groupements phényles. Ceux-ci ont ainsi permis de construire une nouvelle cavité par l'utilisation de réactions palladocatalysées et obtenir le premier double clip moléculaire en peu d'étapes. Dans un premier temps, le 4,4'-(diiodophényl)glycolurile a été synthétisé, puis par une succession de couplages de Sonogashira le double clip a été isolé et caractérisé. Le double clip possède cependant une solubilité faible dans les solvants organiques, ce qui ne nous a pas permis d'étudier ses propriétés de reconnaissance. Ceci ouvre néanmoins la voie à la préparation de doubles clips présentant des groupements solubilisants pouvant permettre d'atteindre cet objectif de double reconnaissance sélective.

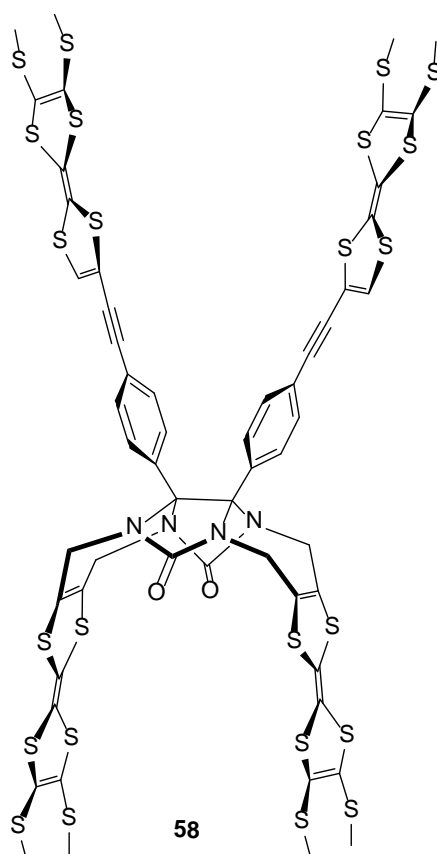


Figure 152 : Double clip 58 synthétisé

Par ailleurs, la réaction de Sonogashira sur le motif glycolurile constitue le premier exemple de fonctionnalisation des groupements phényles du diphenylglycolurile. De ce fait, la poursuite de ce travail par la réalisation de nouveaux couplages palladocatalysés avec l'insertion d'autres groupements fonctionnels conduira à la conception de nouveaux récepteurs moléculaires avec des propriétés innovantes.

Finale­ment, dans le chapitre III, de nouveaux clips moléculaires **61** et **65** basés sur une plateforme quinoxaline ont été synthétisés en utilisant des couplages palladocatalysés. L'introduction de cette plateforme devait favoriser la reconnaissance d'une plus grande variété d'invités grâce à une augmentation des degrés de liberté du clip.

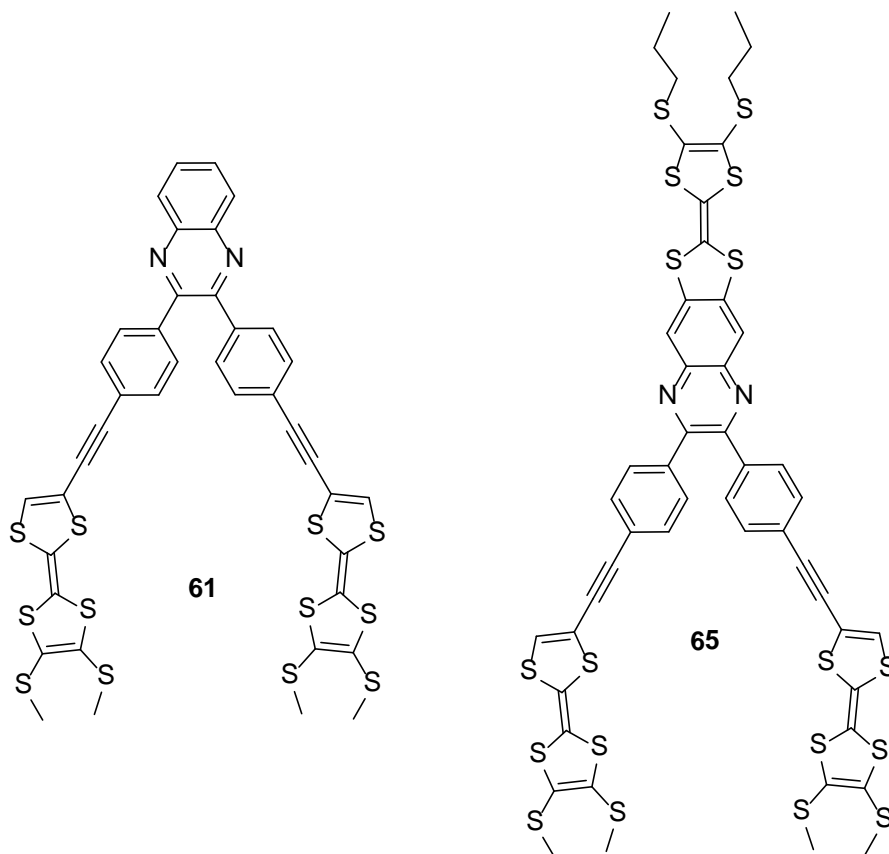


Figure 153 : Clips basés sur une plateforme quinoxaline

Lors de l'étude en solution de ces deux composés, il a été observé que le composé **61** possède une large bande d'absorption dans le proche infra-rouge, alors que le composé **65** ne possède aucune transition après 600 nm. Cette bande d'absorption montre un comportement non-linéaire en fonction de la concentration du composé **61**, phénomène qui a pu être corrélé avec un modèle d'agrégation isodesmique en solution. Ce processus d'agrégation est également démontré à l'état solide par spectrométrie de masse. Des expériences complémentaires restent à réaliser pour déterminer la nature des interactions mises en jeu. Ces propriétés d'agrégation pourraient être utilisées afin d'élaborer des matériaux hautement organisés à l'état solide.

Les propriétés de reconnaissance de ces composés ont ensuite été étudiées. La reconnaissance du TNF-CN ainsi que du TCNQ a été mise en évidence. Il reste néanmoins à optimiser certains paramètres pour déterminer les constantes thermodynamiques relatives à la formation de ces complexes.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Détermination de la structure des composés synthétisés

Les structures des composés synthétisés ont été établies grâce à la complémentarité entre les différentes techniques analytiques.

- **Résonance magnétique nucléaire**

Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été enregistrés par un spectromètre Bruker 300 ou 500 MHz (soit 75 et 125 MHz en ^{13}C). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, et sont calibrés par rapport à la résonance du solvant utilisé.

Les abréviations s, bs, d, dd, t, m, correspondent respectivement à singlet, broad singlet, doublet, doublet doublet, triplet and multiplet.

- **Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse (multisource) JEOL ou (MALDI-TOF) Bruker Biflex III par le Dr Ingrid FREUZE.

- **Spectroscopie infrarouge**

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker VERTEX 70 en mode ATR.

- **Températures de fusion**

Les températures de fusion ont été déterminées à l'aide d'un microscope à platine chauffante.

- **Diffraction des rayons X**

Les structures cristallines ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Kappa-CCD Bruker-Nonius. L'absorption a été corrigée à l'aide du logiciel WingX implémentant les programmes SHELXL97 et PLATON. Dans la mesure du possible, les positions des atomes ont été affinées avec des facteurs de déplacements atomiques anisotropes et les hydrogènes placés de manière contrainte. La résolution de ces structures a été effectuée par Mme Magali ALLAIN.

- **Chromatographie**

Les phases stationnaires utilisées pour la purification des composés par chromatographie sur colonne sont la silice 60A de granulométrie 40-63 μm (SDS) et la Florisil[®] (composée d'oxyde de silicium et d'oxyde de magnésium). Le suivi des réactions ainsi que le suivi de la purification ont été réalisés par chromatographie sur couche mince Kiesegel 60F₂₅₄ Merck.

- ***Voltampérométrie cyclique***

Les voltampéramogrammes ont été enregistrés sur un potentiostat SP-150 BioLogic. Les solvants utilisés pour la préparation des solutions sont tous de qualité HPLC. Les études en réduction ont été réalisées soit en boîte à gants, soit en faisant buller de l'argon directement dans la solution. La cellule électrochimique est composée d'une électrode de référence composée d'un fil d'argent plongé dans une solution d'AgNO₃ à 0,01 M et de TBAPF₆ 0,1 M dans l'ACN. L'électrode de travail est une électrode de platine et la contre-électrode un fil de platine.

- ***Spectroscopie UV-Visible***

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 2 ou 950. Les mesures ont été réalisées après avoir effectué un autozéro puis avoir enregistré un spectre du blanc (solvant ou mélange de solvant utilisé pour l'étude). Ces deux opérations ont été réalisées jusqu'à l'obtention d'un signal de bruit < 10⁻⁴ unité d'absorbance.

- ***Méthode des variations continues (courbe de Job)***

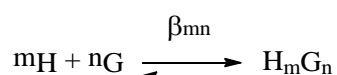
Les courbes de job ont été réalisées à partir de deux solutions équimolaires d'hôte et d'invité dans le même solvant. Un minimum de dix solutions avec des fractions molaires connues ($\chi = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 ; 0,1 ; 0$) sont alors préparées et leur spectre d'absorption est enregistré. La courbe de Job est alors obtenue en reportant l'absorbance, à une longueur d'onde donnée, en fonction de la fraction molaire d'hôte ou d'invité. On soustrait ensuite l'absorbance de l'hôte et de l'invité pour obtenir l'absorbance résultante du complexe. Ces valeurs sont alors proportionnelles à la concentration du complexe, ce qui permet de déterminer pour quelle fraction molaire la formation du complexe est maximale. On en déduit alors la stœchiométrie du complexe.

2. Détermination des constantes d'associations

Les constantes d'associations ont été déterminées par titration suivie par spectroscopie UV-Visible. L'expression des concentrations des complexes H_mG_n sera donc exprimée par rapport à l'absorbance des espèces en solutions. Néanmoins il est possible d'exprimer ces valeurs pour d'autres techniques spectroscopiques. Les solvants utilisés pour préparer les solutions sont de qualité HPLC, et les volumes ont été prélevés grâce à des propipettes.

2.1 Cas général

Nous avons vu précédemment que pour m Hôtes formant un complexe avec n invités on peut écrire :

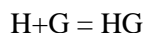


La constante caractérisant cet équilibre s'écrit :

$$\text{avec } \beta_{mn} = [H_m G_n] / [H]^m [G]^n$$

2.2 Stœchiométrie 1:1

Prenons le cas le plus simple, ou $m = n = 1$



La constante s'écrit alors :

$$K_a = [HG] / [H][G]$$

Or on peut écrire :

$$[H] + [HG] = [H]_0$$

$$\text{Et } [G] + [HG] = [G]_0$$

Ainsi :

$$K_a ([H]_0 - [HG])([G]_0 - [HG]) = [HG]$$

$$K_a [H]_0 [G]_0 - K_a [H]_0 [HG] - K_a [G]_0 [HG] + K_a [HG]^2 = [HG]$$

$$[HG]^2 - [HG]([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a) + [H]_0 [G]_0 = 0$$

Cette équation du second degré admet 2 solutions. Cependant, une seule solution est valable d'un point de vue physico-chimique.

$$[HG] = ([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a - \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a)^2 - 4[H]_0 [G]_0}) / 2$$

La concentration du complexe HG est donc donnée en fonction de K_a , H_0 et G_0 . Ces deux dernières grandeurs sont connues puisqu'elles représentent la concentration totale d'hôte et d'invité introduite dans le réacteur. Cependant, il est nécessaire de garder une de ces deux valeurs constantes au cours de l'expérience, afin de s'affranchir des effets de dilution, et d'obtenir des résultats cohérents.

$$\text{Or en UV visible on a } A = \epsilon_H [H] + \epsilon_G [G] + \epsilon_{HG} [HG]$$

$$A - \epsilon_H [H]_0 - \epsilon_G [G]_0 = (\epsilon_H - \epsilon_G - \epsilon_{HG}) [HG]$$

$$\Delta A = \Delta \epsilon * ([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a - \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a)^2 - 4[H]_0 [G]_0}) / 2$$

Les deux inconnues de cette équation sont K_a et $\Delta \epsilon$.

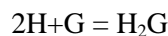
Pour parvenir à déterminer ces inconnues, il est nécessaire d'utiliser un logiciel de régression non-linéaire tel que Sigmaplot ou Origin.

Il faudra alors donner un jeu de valeurs de départ pour lancer le calcul itératif. Toutefois, pour ce modèle, un jeu de valeurs arbitraires peut tout de même converger sans trop de difficultés.

2.3 Stœchiométrie 2:1

La description d'une stœchiométrie 2:1 est un peu plus délicate car deux modèles peuvent être proposés :

- 1) La description selon le modèle général $\beta_{2:1}$



$$B_{21} = [H_2G]/[H]^2[G]$$

Or on peut écrire :

$$[H] + 2[H_2G] = [H]_0$$

$$[G] + [H_2G] = [G]_0$$

La concentration en complexe peut donc s'écrire :

$$[H_2G] = \beta_{21}[H]^2[G]$$

$$[H_2G] = \beta_{21}([H]_0 - 2[H_2G])^2([G]_0 - [H_2G])$$

$$[H_2G] = \beta_{21}[H]_0^2[G]_0 + 4\beta_{21}[G]_0[H_2G]^2 - 4\beta_{21}[G]_0[H]_0[H_2G] - \beta_{21}[H]_0^2[H_2G] - 4\beta_{21}[H_2G]^3 + 4\beta_{21}[H]_0[H_2G]^2$$

$$0 = 4\beta_{21}[H_2G]^3 + [H_2G]^2(4\beta_{21}[G]_0 - 4\beta_{21}[H]_0) + [H_2G](1 + 4\beta_{21}[G]_0[H]_0 + \beta_{21}[H]_0^2) - \beta_{21}[H]_0^2[G]_0$$

$$0 = [H_2G]^3 + [H_2G]^2([G]_0 - [H]_0) + [H_2G](1/4\beta_{21} + [G]_0[H]_0 + [H]_0^2/4) - [H]_0^2[G]_0/4$$

Il va donc falloir résoudre cette équation du troisième degré, dont la racine nous permettra de déterminer $[H_2G]$ en fonction de β_{21} , $[H]_0$ et $[G]_0$.

- 2) La présence de deux équilibres successifs (K_1 , K_2) : on considère ici que la probabilité que trois espèces se rencontrent simultanément est très faible en solution.



$$K_1 = [HG]/[H][G] \text{ et } K_2 = [H_2G]/[HG][H]$$

Or on peut écrire :

$$[H] + [HG] + 2[H_2G] = [H]_0$$

$$[H] = [H]_0 - K_1[H][G] - 2K_1K_2[H]^2[G]$$

$$2K_1K_2[H]^2[G] + [H](1 + K_1[G]) - [H]_0 = 0$$

Cette équation du second degré admet deux racines, et seule celle chimiquement cohérente est retenue:

$$[H] = \frac{-1 - K_1[G] + \sqrt{(1 + K_1[G])^2 + 82K_1K_2[H]_0[G]}}{4K_1K_2} \quad (A)$$

$$\text{et } [G] + [HG] + [H_2G] = [G]_0$$

$$[G] = [G]_0 - K_1[H][G] - K_1K_2[H]^2[G]$$

$$[G] = [G]_0 / (1 + K_1[H] + K_1K_2[H]^2) \quad (B)$$

On injecte ensuite (B) dans la solution de l'équation du second degré (A) pour obtenir une équation ne dépendant que de [H].

On obtient alors une équation du troisième degré. Sa résolution est possible en utilisant, par exemple, MathLab.

Au final l'équation servant à modéliser la variation de l'absorbance en fonction de [H] et [G]₀ est :

$$\Delta A = \frac{(K_1 \Delta \varepsilon [G]_0 [H] + K_1 K_2 \Delta \varepsilon [G]_0 [H]^2)}{(1 + K_1 [H] + K_1 K_2 [H]^2)}$$

G₀ étant connue, les valeurs de ΔA provenant de l'expérience, il reste à déterminer K₁, K₂. [H] provient lui de la résolution de l'équation du troisième degré.

2.4 Modèle isodesmique

$$M + M = M_2 \text{ avec } K_e = [M_2]/[M]^2$$

$$M_2 + M = M_3 \text{ avec } K_e = [M_3]/[M_2][M]$$

$$M_i + M = M_{i+1} \text{ avec } K_e = [M_{i+1}]/[M_i][M]$$

Or

$$[M]_0 = [M] + 2[M_2] + \dots + n[M_n]$$

$$[M]_0 = [M] + 2K_e[M]^2 + \dots + nK_e[M]^n$$

Donc

$$[M]_0 / [M] = 1 + 2K_e[M] + \dots + nK_e[M]^{n-1}$$

La forme de cette équation est une suite géométrique, qui peut alors s'écrire sous la forme

$$[M]_0 = [M] / (1 - K_e[M])^2$$

On peut alors résoudre l'équation du second degré correspondante:

$$K_e^2 [M]_0 [M]^2 - [M] (1 + 2K_e [M]_0) + [M]_0 = 0$$

La solution correspondante est:

$$[M] = (1 + 2K_e[M]_0 - \sqrt{1 + 4K_e[M]_0}) / (2K_e[M]_0)$$

Si l'on se place dans le cas d'une titration par spectroscopie UV-Visible, on a:

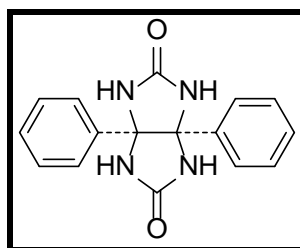
$$\Delta A = E_a + (E_m - E_a) * (1 + 2K_e[M]_0 - \sqrt{1 + 4K_e[M]_0}) / (2K_e[M]_0)$$

Les inconnues sont donc E_a (coefficient d'extinction molaire de l'agrégat), et K_e .

E_m est le coefficient d'extinction molaire du monomère, et constitue une valeur connue si les concentrations utilisées sont suffisamment faibles pour n'observer que le monomère.

Chapter 1:

➤ Compound 1⁷²:



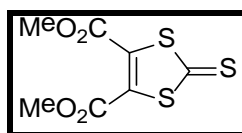
$$M = 294.31 \text{ g.mol}^{-1}$$

A mixture of urea (6 g, 0.1 mol), benzil (10.5 g, 0.05 mol) and TFA (10 mL) in toluene (200 mL) was heated at reflux overnight using a Dean-Stark apparatus. The solution was allowed to reach room temperature and then filtered. The solid was washed with ethanol affording compound **1** as a white powder (10.5 g, 71% yield).

¹H NMR (DMSO-d₆): $\delta = 7.78$ (bs, 4H, NH); 7.06 (m, 10H, Ph).

¹³C NMR (DMSO-d₆): $\delta = 160.1$ (NHCONH), 138.2 (C_{ar}), 127.7 (C_{ar}), 127.3 (C_{ar}), 126.9 (C_{ar}), 81.7 (C_{quaternaire}).

➤ Compound 7⁷⁵:

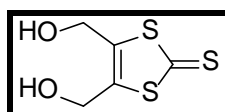


$$M = 250.31 \text{ g.mol}^{-1}$$

A mixture of ethylene trithiocarbonate (25 g, 0.184 mol) and dimethylacetylene dicarboxylate (24.8 mL, 0.175 mol) in toluene (10 mL) was heated at 140°C for 6h. The solution was allowed to reach room temperature and filtered through a plug of silica gel (eluent: toluene). The solvent was removed under vacuum to afford the desired product (41.6 g, 94% yield) as yellow crystals.

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 3.91$ (s).

➤ Compound 8⁷⁴:

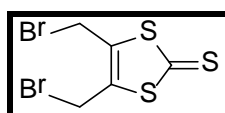


$$M = 194.49 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a three-necked round bottom flask, under argon atmosphere, a solution of compound **7** (4 g, 16 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise to a suspension of sodium borohydride (5.2 g, 137 mmol) and lithium chloride (0.465, 11 mmol) in dry THF (20 mL) and dry methanol (20 mL) by maintaining the temperature at -10°C. The solution was stirred for 2h at -10°C. After addition of water, the solution was filtered over a plug of celite and washed with EtOAc. The filtrate was washed three times with brine, dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/EtOAc 2:1 and then EtOAc) after deposition using THF. The product was obtained after precipitation using a mixture of EtOAc and EP as yellow solid (2 g, 64 %).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 4.60 (d, ⁴J = 6.0 Hz, 4 H); 4.91 (t, ⁴J = 6.0 Hz, 2 H).

➤ Compound 9⁷³:

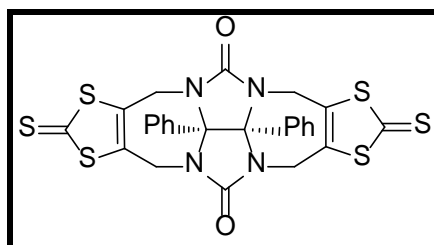


M = 320.09 g.mol⁻¹

In a three-necked round bottom flask, compound **8** (450 mg, 2.3 mmol) was dissolved in dry THF (5 mL) and dry carbon tetrachloride (10 mL). While a permanent bubbling of nitrogen in solution, PBr₃ (0.31 mL, 3.3 mmol) was added. The solution was stirred 5h at room temperature. After dilution with DCM, the organic layer was washed successively with an aqueous solution of HCl 3N, a saturated solution of NaHCO₃ and brine. The solution was dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) affording compound **9** as yellow needles (601 mg, 80% yield).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 4.33 (s).

➤ Compound 10:



M = 610.84 g.mol⁻¹

DMSO (10 mL), freshly distilled over CaH₂, was degassed by bubbling argon into the solution for 20 min, then potassium *tert*-butoxide (305 mg, 2.72 mmol) was added and the solution was degassed for supplementary 5 min. Diphenylglycoluril **1** (200 mg, 0.68 mmol) was added and the solution was

degassed for another 5 min. 4,5-Bis(bromomethyl)-2-thioxo-1,3-dithiole **9** (478 mg, 1.49 mmol) was added and the mixture was stirred for 3h by maintaining the temperature at 20°C. The solution was poured into a solution of brine (100 mL) previously cooled at 0°C. The mixture was filtered over a plug of celite and washed with DCM. The filtrate was extracted with DCM, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The remaining solid was purified by column chromatography (SiO₂) using DCM as eluent affording compound **10** as a yellow powder (150 mg, 36% yield).

Mp = 213-214°C

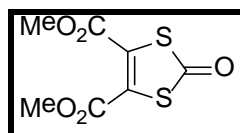
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (6H, m, Ph); 6.91 (4H, m, Ph); 4.85 (4H, d, CH₂, ²J = 16.5 Hz); 4.04 (4H, d, CH₂, ²J = 16.5 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 209.4 (C=S), 156.4 (NCON), 138.1, 130.4, 129.9, 129.4, 127.7, 86.0, 38.0 (CH₂).

HRMS (MALDI-TOF) m/z: 610.098 (M+).

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 1706 (C=O), 1002 (C=S).

➤ Compound **11**¹²⁷:



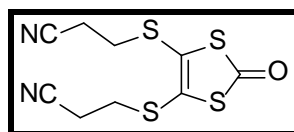
M = 234.25 g.mol⁻¹

To a solution of compound **7** (10 g, 0.04 mol) in DCM (180 mL) was added a suspension of mercury acetate (31.8 g, 0.11 mol) in glacial acetic acid (270 mL). The mixture was stirred for 1h at room temperature. Then the reaction mixture was filtered through a plug of Hyflo. The filtrate was first washed with water, and then with an aqueous saturated solution of NaHCO₃. The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The crude was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) giving compound **11** as white crystals (6.3 g, 67 % yield).

NMR ¹H (CDCl₃): δ = 3.90 (s).

¹²⁷ (a) Easton, D. B. J. and Leaver, D. *Chemical Communications*, **1965**, 585. (b) Blanchard, P. Thèse de doctorat, Université de Nantes et Angers, 1994.

➤ Compound 12⁷⁶:

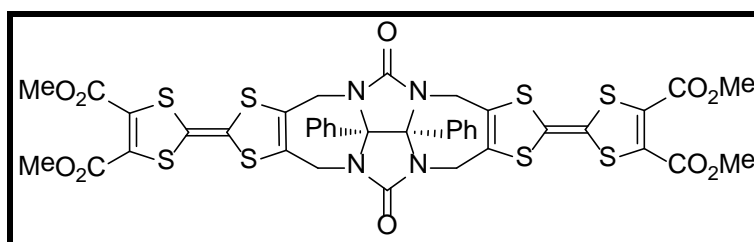


$$M = 288.43 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of 3,3'-((2-oxo-1,3-dithiole-4,5-diyl)bis(sulfaneyl))dipropanenitrile available in the laboratory (1.85, 6.1 mmol) in CHCl_3 (60 mL) was added a suspension of mercury acetate (5.04 g, 15.81 mmol) in glacial acetic acid (20 mL). After stirring for 3h at room temperature, the solution was filtered through a plug of Hyflo. The filtrate was then washed with water until a neutral pH was reached, then dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was obtained as white crystals after recrystallization in EtOH (1.30 g, 95 % yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.14$ (t, 4H, $^3J = 7.4$ Hz); 2.76 (t, 4H, $^3J = 7.4$ Hz).

➤ Compound 13:



$$M = 983.21 \text{ g.mol}^{-1}$$

A solution of compound **10** (150 mg, 0.246 mmol) and compound **11** (150 mg, 0.64 mmol) in freshly distilled trimethylphosphite (5 mL) was heated at 120°C for 5h under argon atmosphere. After evaporation under reduced pressure, the crude product was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) affording molecular clip **13** as a purple solid (40 mg, 15% yield).

Mp $> 240^\circ\text{C}$

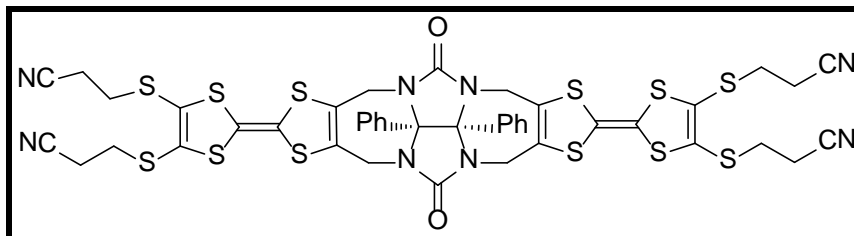
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.12$ (6H, m, Ph); 6.84 (4H, m, Ph); 4.65 (4H, d, CH_2 , $^2J = 16.4$ Hz); 3.83 (4H, d, CH_2 , $^2J = 16.4$ Hz); 3.82 (12H, s, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.9$ (CO_2Me), 156.7 (NCON), 132.1 , 130.7 , 129.5 , 129.1 , 127.7 , 127.6 , 114.5 , 105.4 , 85.9 , 53.3 , 38.4 .

HRMS (MALDI-TOF) m/z: $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_8$: 981.9727; found: 981.9709.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 1714, 1702$ (C=O).

➤ Compound 14:



$$M = 1191.47 \text{ g.mol}^{-1}$$

A solution of compound **10** (150 mg, 0.246 mmol) and compound **12** (244 mg, 0.85 mmol) in freshly distilled trimethylphosphite (5 mL) was heated at 120°C for 5h under argon atmosphere. The solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM then DCM/Acetone 98/2) affording molecular clip **14** as an orange powder (40 mg, 15% yield).

Due to its weak solubility in CDCl_3 , the ^{13}C NMR spectrum was recorded in DMSO-d_6 .

$M_p = 230\text{-}231^\circ\text{C}$

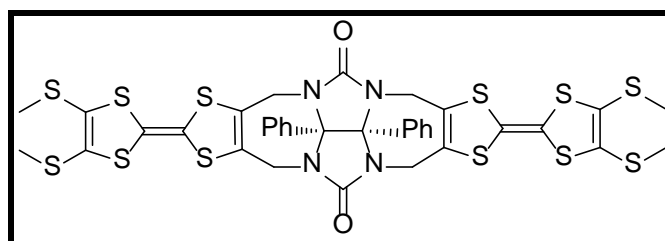
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.13$ (6H, m, Ph); 6.85 (4H, m, Ph); 4.66 (4H, d, CH_2 , $^2J = 16.5$ Hz); 3.85 (4H, d, CH_2 , $^2J = 16.5$ Hz); 3.06 (8H, m); 2.71 (8H, m).

^{13}C NMR (DMSO-d_6): $\delta = 156.0$ (NCON), 131.0 , 128.7 , 128.1 , 127.8 , 127.7 , 118.8 , 114.1 , 105.2 , 85.3 , 30.9 , 18.1 .

HRMS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_{12}$: 1089.9453; found: 1089.9480.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 2250$ (CN), 1712 (C=O)

➤ Compound 20:



$$M = 935.43 \text{ g.mol}^{-1}$$

Synthesis from compound molecular clip 14:

A solution of compound **14** (40 mg; 0.033 mmol) in DMF (3 mL) was degassed for 1 h. During this period, a solution of cesium hydroxide monohydrate (25 mg; 0.15 mmol) in methanol (3 mL) was degassed under argon. Then this solution was added dropwise to the solution of compound **14**. After the addition was completed, the reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature. Iodomethane (100 μ L) was added dropwise, and the mixture was stirred overnight at room temperature. DCM was added and the organic phase was washed three times with brine solution, dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) affording compound **20** as an orange powder (25 mg, 72 % yield).

Synthesis from diphenylglycoluril 1:

DMSO (10 mL) was degassed for 20 min, then potassium *tert*-butoxide (92 mg, 0.82 mmol) was added and the solution was degassed for 5 min. Glycoluril **1** (60 mg, 0.20 mmol) was added and the solution was degassed for supplementary 5 min. *Bis*(bromomethyl)TTF derivative **25** (200 mg, 0.41 mmol) was added and the mixture was stirred for 3h. The solution was poured into a brine solution (100 mL) previously cooled at 0°C. The mixture was filtered over a plug of celite and washed with DCM. The filtrate was extracted with DCM, dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) affording compound **20** as an orange powder (90 mg, 48 % yield).

Mp > 240°C

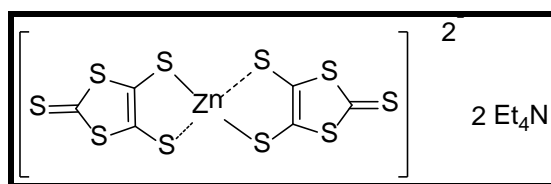
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.12 (6H, m, Ph); 6.85 (4H, m, Ph), 4.65 (4H, d, CH_2 , $^2J = 16.3$ Hz), 3.82 (4H, d, CH_2 , $^2J = 16.3$ Hz), 2.89 (12H, s, SMe).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 156.8 (NCON), 131.0, 129.5, 129.1, 127.8, 127.7, 127.5, 113.8, 108.1, 85.7, 38.5, 19.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M] + calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_{12}$, 933.9017; found: 933.9011.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu}$ = 1707 (C=O).

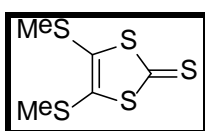
➤ Compound 21¹²⁸:



$$M = 717 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In a three necked round bottom flask, under argon, a solution of DMF (240 mL) and CS₂ (120 mL) was cooled to 0°C. Sodium (7.25 g, 0.31 mol) was added portion by portion, and the solution was stirred until the total decomposition of sodium. Then a solution of zinc chloride (10.65 g, 0.78 mol) in a mixture of 25 % ammonia (180 mL) and water (50 mL) was added at 0°C. A solution of tetraethyl ammonium chloride (33 g) in water (250 mL) was added and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The solution was filtered and washed with water (50 mL), isopropanol (50 mL) and Et₂O (50 mL) affording compound **21** as red crystals (45 g, 80% yield).

➤ Compound 22:

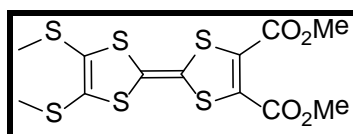


$$M = 226.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of zincate **21** (10.76 g, 0.015 mol) in acetone (80 mL) was added dropwise iodomethane (4.25 mL, 0.069 mol). The mixture was stirred 30 min at room temperature, then the solvent was removed under vacuum and the residue was purified using silica gel column chromatography (eluent : DCM). The desired product was obtained as yellow crystals (6 g, 88% yield).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.49 (s)

➤ Compound 23¹²⁹:



$$M = 412.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In a 250 mL round bottom flask were added compound **22** (2.26 g, 1 mmol), compound **11** (2.35 g, 1 mmol) and trimethylphosphite (100 mL). The mixture was slowly heated to 80°C and then to 110 °C

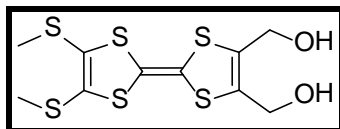
¹²⁸ Wang, C., Batsanov, A. S., Bryce, M. R. and Howard, J. A. K. *Synthesis* **1998**, 11 (11), 1615.

¹²⁹ Hudhomme, P., Blanchard, P., Sallé, M., Le Moustarder, S., Riou, A., Jubault, M., Gorgues, A. and Duguay, G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (8), 878.

for 3h. After reaching room temperature, the solvent was removed under vacuum. The product was obtained by purification on a silica gel chromatography (eluent: DCM), as a purple powder (2 g, 48 % yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84$ (s, 6H, CO_2Me); 2.42 (s, 6H, SMe).

➤ Compound 24¹²⁷:

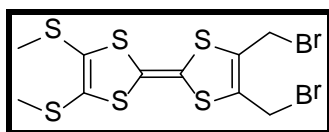


$$M = 356.59 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a three-necked round bottom flask, under argon atmosphere, to a solution of TTF **23** (1 g, 2.42 mmol) and THF (25 mL) were added portion by portion zinc chloride (0.727 g, 5.33 mmol) and sodium borohydride (0.466 g, 12.3 mmol). The mixture was refluxed for 3h, then cooled down at 0°C. EtOAc was first added (30 mL) and a saturated aqueous solution of ammonium chloride (15 mL) was added dropwise. Additional THF (5 mL) and EtOAc (100 mL) were added, the aqueous layer was discarded while the organic layer was washed two times with a saturated aqueous solution of ammonium chloride, dried over MgSO_4 , filtered and partially evaporated. The residue was purified over a plug of Florisil[®] (eluent: EtOAc) to afford compound **24** (0.6 g, 69 % yield) as an orange powder.

$^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 5.07$ (t, 2H, $^3J = 6.0$ Hz, CH_2OH); 3.78 (d, 4H, $^3J = 6.0$ Hz, CH_2OH); 2.88 (s, 6H, SMe).

➤ Compound 25⁷⁸:



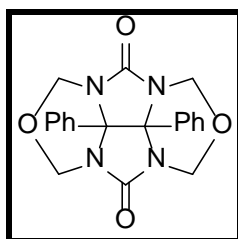
$$M = 482.38 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a three-necked round bottom flask, TTF **24** (0.285 mg, 0.8 mmol) was dissolved in a mixture of THF (9 mL) and carbon tetrachloride (9 mL). At 0°C, under a constant nitrogen bubbling, was added dropwise phosphorus tribromide (0.11 mL). The mixture was stirred for 1h at 0°C, then EtOAc was added and the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and partially evaporated. The residue was purified over a plug of Florisil[®] (eluent: EtOAc) to afford compound **25** (0.2 g, 52 % yield) as purple crystals.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.41$ (s, 4H, CH_2Br); 1.98 (s, 6H, SMe).

Chapter 2:

➤ Compound 2⁶²:

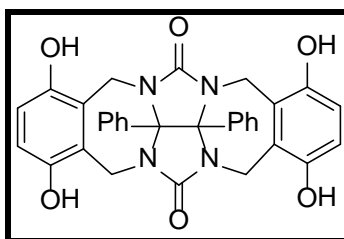


$$M = 378.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Compound **1** (4 g, 0.0136 mol) and paraformaldehyde (2 g) were dissolved in DMSO (30 mL). Then pH = 9 was obtained by adding NaOH 1M solution, and the reaction mixture was stirred for 16h at room temperature. Then pH was adjusted to 1 by adding concentrated HCl solution (12 N), and the solution was heated at 100°C for 2h. After reaching room temperature, ice was added into the solution to allow precipitation. The solid was filtered and washed with water. Compound **2** was isolated as a white solid (3.8 g, 73% yield).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.17-7.07 (m, 10H, Ph); 5.45 (d, 4H, ²J = 11.0 Hz, CH₂O); 4.56 (d, 4H, ²J = 11.0 Hz, CH₂O).

➤ Compound 31¹³⁰:



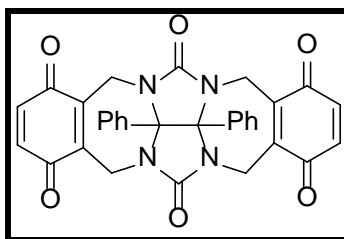
$$M = 562.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of compound **2** (2g, 5.3 mmol) in 1,2-DCE (120 mL) was added PTSA.H₂O (2.24, 11.8 mmol). The reaction mixture was heated for 10 min at reflux. Then hydroquinone (2.26 g, 20 mmol) was added, and the mixture was stirred at reflux using a Dean-Stark apparatus for 24h. After evaporation of the solvent under reduced pressure, MeOH was added and the product was precipitated by the addition of Et₂O. The solid was filtrated and compound **31** was isolated as a brown powder (2 g, 67% yield).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 8.50 (bs, 4H, OH); 7.17-70.7 (m, 10H, Ph); 6.47 (s, 4H, H_{hydroquinone}); 5.35 (d, 4H, ²J = 16.0 Hz, CH₂); 3.56 (d, 4H, ²J = 16.0 Hz, CH₂).

¹³⁰ Sijbesma, R. P. and Nolte, R. J. M. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1993**, 112 (12), 643.

➤ Compound 30:



$$M = 558.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Method A:

To a solution of compound **31** (185 mg, 0.33 mmol) in DMSO (5 mL) were added copper chloride (25 mg) and then pyridine (0.25 mL). The mixture was stirred at room temperature for 2h while air was bubbling into the solution. CHCl_3 was added, and the organic layer was washed with HCl 1N, and an aqueous ammonia solution 5%. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated to dryness. The desired compound was obtained, after precipitation in a mixture of DCM/petroleum ether, as a pale pink solid (141 mg; 76% yield).

Method C:

To a solution of compound **31** (200 mg, 0.35 mmol) in THF (20 mL) was added DDQ (340 mg, 1.50 mmol) under argon atmosphere. The mixture was stirred at room temperature for 30 min. DCM was added, and the organic layer was washed three times with water. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated to dryness. The crude was purified by silica gel column chromatography (eluent: DCM and then DCM/MeOH 94/6) to afford compound **30** a pale pink solid (180 mg; 91% yield).

M.p > 230°C

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.14\text{-}7.17$ (m, 6H, Ph); 6.98-7.01 (m, 4H, Ph); 6.74 (s, 4H, $\text{H}_{\text{quinone}}$); 5.52 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 3.71 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2).

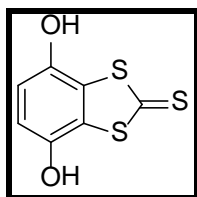
^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 185.4$ ($\text{C}_{\text{quinone}}$), 157.4 (NCON), 141.7, 136.1, 131.5, 129.6, 129.3, 128.0, 85.6, 36.5.

MS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 580.99$ and $[\text{M}+\text{H}]^+ = 559.02$.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 1727$ (C=O amide), 1654 (C=O quinone), 1287 (C-N).

HRMS for $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{Na}$ Calcd: 581.1432; Found: 581.1431.

➤ Compound 34⁹³:

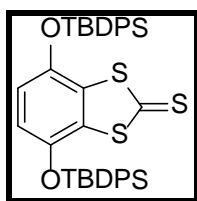


$$M = 216.30 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of iminium **33** available in the laboratory (9.8 g, 0.031 mol) in MeOH (130 mL) was added $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (60 g, 0.25 mol). The solution was stirred 3h at room temperature, then poured into 2L of water and 80 mL of glacial acetic acid. The solution was kept in the refrigerator for 48h, and the resulting solid was filtered giving compound **34** as yellow crystals (5 g, 75% yield).

M.p = 239°C

➤ Compound 35⁹³:

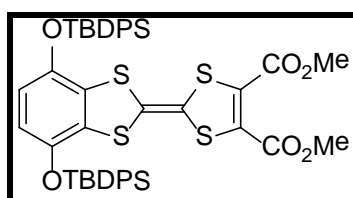


$$M = 693.10 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of compound **34** (1.1 g, 5 mmol) and imidazole (1.7 g, 25 mmol) in DMF (15 mL) was added TBDPSCl (3.4 mL, 13 mmol). The mixture was stirred for 2h30 at room temperature. MeOH was added (200 mL) and the resulting solid was filtered affording compound **35** as a yellow powder (3 g, 81% yield).

¹H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.60$ (m, 8H, Ph); 7.41 (m, 4H, Ph); 7.33 (m, 8H, Ph); 5.99 (s, 2H, $\text{H}_{\text{hydroquinone}}$); 1.07 (s, 18H, tBu).

➤ Compound 36⁸¹:



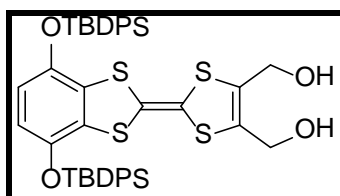
$$M = 879.28 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a 250 mL round bottom flask were added compound **35** (1.8 g, 2.6 mmol), compound **11** (0.8 g, 3.4 mmol) and trimethylphosphite (100 mL). The reaction mixture was slowly heated to 80°C and then to

110 °C for 3h. After reaching room temperature the solvent was removed under vacuum. The product was obtained by purification on a silica gel chromatography (eluent: DCM/EP 7/3), as a purple powder (1.2 g, 50 % yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.61$ (m, 8H, Ph); 7.39 (m, 4H, Ph); 7.31 (m, 8H, Ph); 5.77 (s, 2H, $\text{H}_{\text{hydroquinone}}$); 3.88 (s, 6H, CO_2Me); 1.07 (s, 18H, tBu).

➤ Compound 37⁷⁹:

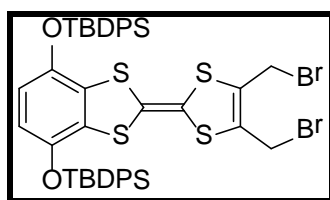


$$M = 823.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of TTF **36** (1.8 g, 2 mmol) in THF (20 mL) were added successively zinc chloride (1.2 g, 8.8 mmol) and NaBH_4 (0.68 g, 17.9 mmol). The mixture was heated at reflux during 2h30 under argon atmosphere. After cooling the crude at 0°C, EtOAc (60 mL) was added and then a saturated aqueous solution of ammonium chloride was added dropwise. The organic layer was washed with brine two times and then dried over MgSO_4 , filtered and partially evaporated. The product was purified by filtration over a plug of Florisil[®] (eluent: EtOAc), to obtain TTF **37** as a yellow solid (1.5 g, 88% yield)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.66$ (m, 8H, Ph); 7.43 (m, 4H, Ph); 7.38 (m, 8H, Ph); 5.82 (s, 2H, $\text{H}_{\text{hydroquinone}}$); 4.55 (t, 2H, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, CH_2OH); 4.45 (d, 4H, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, CH_2OH); 1.07 (s, 18H, tBu).

➤ Compound 29⁷⁹:

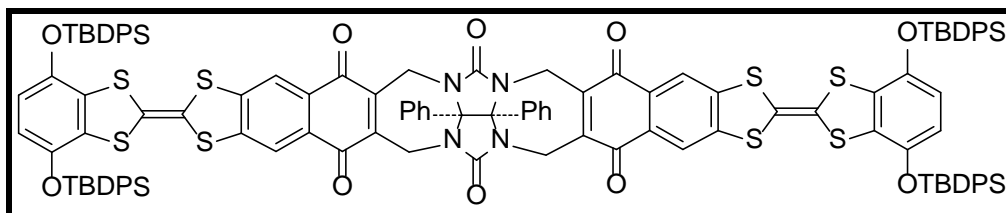


$$M = 949.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In a three-necked round bottom flask, TTF **37** (0.410 mg, 0.5 mmol) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) and carbon tetrachloride (10 mL). At 0°C, under a constant nitrogen bubbling into the solution, was added dropwise phosphorus tribromide (0.07 mL). The mixture was stirred for 3h at 0°C, then EtOAc was added and the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated to dryness. The residue was purified over a plug of florisil (eluent: EtOAc) affording compound **29** (0.33 g, 70 % yield) as orange crystals.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.66$ (m, 8H, Ph); 7.05-7.12 (m, 12H, Ph); 5.87 (s, 2H, $\text{H}_{\text{hydroquinone}}$); 3.28 (s, 4H, CH_2Br); 1.15 (s, 18H, tBu).

► **Compound 28:**



$$M = 2128.98 \text{ g.mol}^{-1}$$

Method using toluene as solvent:

To a solution of compound **30** (100 mg, 0.18 mmol) in dry toluene (20 mL) were added TTF **29** (340 mg, 0.36 mmol), then crown-ether 18-C-6 (682 mg, 2.58 mmol) and potassium iodide (114 mg, 0.69 mmol) under argon atmosphere. The mixture was stirred for 24h at room temperature. Then the solvent was removed under reduced pressure, and the crude was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM then DCM/EtOAc 97/3) to afford molecular clip **28** as a green solid (84 mg, 22% yield).

Method using BMI-I as solvent:

1-Butyl-3-methylimidazolium iodide (BMI-I) (750 mg, 2.8 mmol) was placed in a round bottom flask under an argon atmosphere. Compound **30** (100 mg, 0.18 mmol) and 2,3-bis(bromométhyl)TTF **29** (340 mg, 0.36 mmol) were added, and the solution was stirred at 60°C for 72 h. After addition of DCM, the organic layer was washed with brine, dried over MgSO_4 , and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified using a silica gel column chromatography (eluent: DCM) to afford compound **28** as a green solid (80 mg, 21% yield).

Mp = 109°C

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.90$ (s, 4H, H_{Ar}); 7.62 (m, 16H, H_{Ar}); 7.40-7.08 (m, 34H, H_{Ar}); 5.78 (s, 4H, $\text{H}_{\text{hydroquinone}}$); 5.62 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 3.74 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 1.07 (s, 36H, tBu).

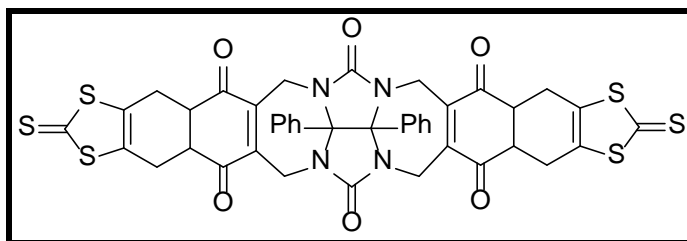
$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 182.3$ ($\text{C}_{\text{quinone}}$), 157.6 (NCON), 145.3, 144.3, 144.1, 135.8, 132.5, 132.3, 130.5, 129.9, 129.6, 129.5, 128.4, 119.5, 116.4, 85.8, 68.2, 36.7, 30.1, 26.7, 26.0, 19.7.

MS (MALDI-TOF, dithranol) m/z: 2126 (M^+).

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 1719$ (C=O ester), 1662 (C=O amide), 1258 (C-N), 1017 (C-O).

HRMS for $\text{C}_{120}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_8\text{Si}_4\text{Na}$: Calcd: 2149.4331; Found: 2149.4224.

➤ Compound 38:



$$M = 879.10 \text{ g.mol}^{-1}$$

Method using toluene as solvent:

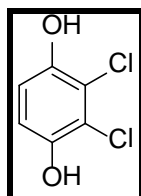
To a solution of compound **30** (100 mg; 0.18 mmol) in dry toluene (20 ml) were added compound **9** (115 mg, 0.36 mmol), and then crown ether 18-C-6 (682 mg, 2.58 mmol) and potassium iodide (114 mg, 0.69 mmol) under argon atmosphere. The mixture was stirred for 48h at room temperature. Then the solvent was removed under reduced pressure, and the crude was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM then DCM/MeOH 97/3) to afford compound **38** as a yellow solid (20 mg, 12% yield).

Method using BMI-I as solvent:

1-Butyl-3-methylimidazolium iodide (BMI-I) (750 mg, 2.8 mmol) was placed in a round bottom flask under an argon atmosphere. Compound **30** (100 mg, 0.18 mmol) and compound **9** (115 mg, 0.36 mmol) were added, and the solution was stirred at 60°C for 72 h. After addition of DCM, the organic layer was washed with brine, dried over MgSO₄, and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified using a silica gel column chromatography (eluent: DCM) to afford compound **38** as a yellow solid (88 mg, 53%).

MS (MALDI-TOF, dithranol) m/z : 878.07

➤ Compound 39⁹⁷:



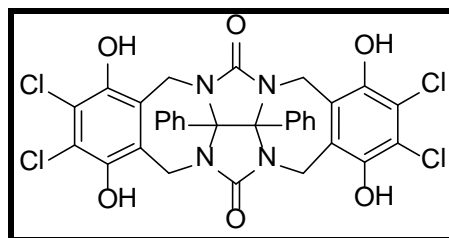
$$M = 179.00 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a suspension of benzoquinone (2.16 g, 0.02 mol) in dry Et₂O (18 mL) was added SO₂Cl₂ (3.25 mL) under argon atmosphere. The mixture was stirred 16h at room temperature. After cooling at 0°C, the remaining solid was filtered and washed with cold Et₂O. The solid was dissolved in glacial acetic acid, H₂SO₄ was added and the mixture was stirred at 60°C for 24h. The reaction was quenched over ice.

The aqueous layer was extracted two times with Et₂O. The organic layer was then washed with brine, dried over MgSO₄ and filtered. After removing Et₂O, the residue was purified using a silica gel column chromatography (eluent: Cyclohexane/ EtOAc 7/3) to afford the desired product as a white solid (1.7 g, 48% yield).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.00 ppm (s).

➤ Compound 40:



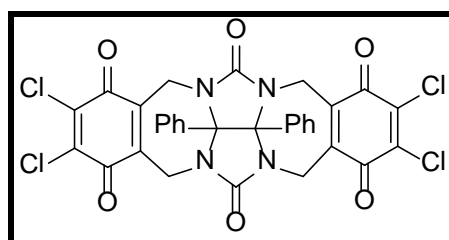
$$M = 700.35 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of compound **2** (500 mg, 1.33 mmol) in 1,2-DCE (30 mL) was added PTSA.H₂O (560 mg, 2.95 mmol). The mixture was refluxed for 10 min. Then hydroquinone **39** (950 mg, 5.3 mmol) was added, and the mixture was refluxed for 24h using a Dean-Stark apparatus. After evaporation of the solvent under reduced pressure, MeOH was added and the product was precipitated by the addition of Et₂O. The solid was filtrated to obtain compound **40** as a beige powder (680 mg, 73 % yield).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 9.09 (bs, 4H, OH); 7.17 (m, 6H, Ph); 7.03 (m, 4H, Ph); 5.42 (d, 4H, ²J = 16.5 Hz, CH₂); 3.73 (d, 4H, ²J = 16.5 Hz, CH₂).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 156.8 (NCON), 144.2 (COH), 133.2, 128.6, 127.8, 126.8, 120.0, 84.5, 48.6, 37.2.

➤ Compound 41:



$$M = 696.32 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of compound **40** (160 mg, 0.23 mmol) in dry THF (13 mL) was added DDQ (222 mg, 0.98 mmol) under argon atmosphere. The mixture was stirred at room temperature for 30 min. DCM was added, and the organic layer was washed three times with water. The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated. The residue was purified by silica gel column chromatography

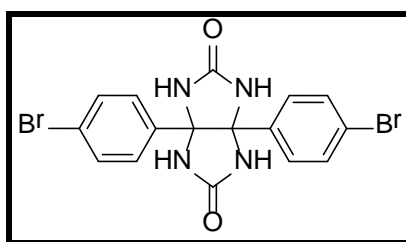
(eluent: DCM and then DCM/MeOH 94/6) to afford compound **41** as a pale pink solid (180 mg, 91% yield).

Mp > 240°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.16$ (m, 6H, Ph); 7.00 (m, 4H, Ph); 5.59 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 3.78 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2).

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 1705$ (C=O), 1688 (C=O quinone).

➤ Compound 42:



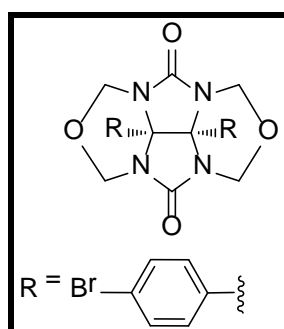
$$M = 452.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A mixture of urea (0.653 g, 0.01 mol), 4,4-dibromobenzil (2 g, 0.005 mol) and TFA (1 mL) in toluene (20 mL) was heated at reflux overnight using a Dean-Stark apparatus. The solution was allowed to reach room temperature and then was filtered. The solid was washed with ethanol to afford the product as a yellow powder (1.5 g, 61% yield).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 7.91$ (4H, bs, NH); 7.34 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, Ph); 7.02 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, Ph).

MS (MALDI-TOF, dithranol) m/z : 450.82.

➤ Compound 43:



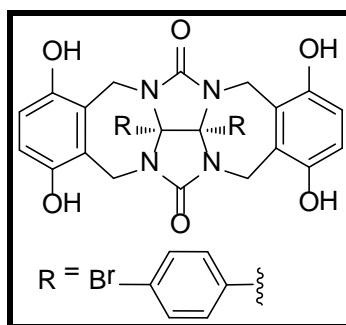
$$M = 536.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Compound **42** (1 g, 2.2 mmol) and paraformaldehyde (0.325 g) were mixed in DMSO (5 mL). Then pH = 9 was obtained by adding NaOH 1M solution, and the mixture was stirred for 16h at room

temperature. Then the pH was adjusted to 1 by adding concentrated HCl, and the solution was heated at 100°C for 2h. After reaching room temperature, ice was added to allow precipitation. The solid was filtered and washed with water affording compound **43** as a white solid (0.7 g, 50% yield).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 7.44 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz, Ph); 7.17 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz, Ph); 5.44 (d, 4H, 2J = 11.1 Hz, CH_2); 4.60 (d, 4H, 2J = 11.1 Hz, CH_2).

➤ Compound 44:

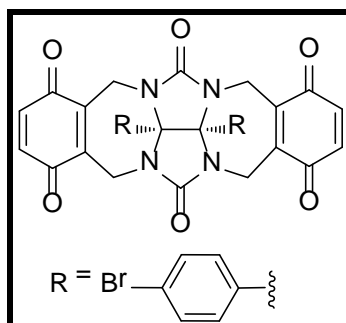


$$M = 720.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of compound **43** (500 mg, 0.93 mmol) in 1,2-DCE (20 mL) was added PTSA.H₂O (388 mg, 2.04 mmol). The mixture refluxed for 10 min. Hydroquinone **39** (390 mg, 3.5 mmol) was added, and the mixture was stirred at reflux for 24h using a Dean-Stark apparatus. After evaporation of the solvent under reduced pressure, MeOH was added and the product was precipitated by the addition of Et₂O. The solid was filtrated to obtain compound **44** as a beige powder (430 mg, 64 % yield).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 8.73 (bs, 4H, OH); 7.41 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz, Ph); 6.96 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz, Ph); 6.54 (s, 2H, H_{hydroquinone}); 6.46 (s, 2H, H_{hydroquinone}); 5.30 (d, 4H, 2J = 15.9 Hz, CH_2); 3.57 (d, 4H, 2J = 15.9 Hz, CH_2).

➤ Compound 45:



$$M = 716.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

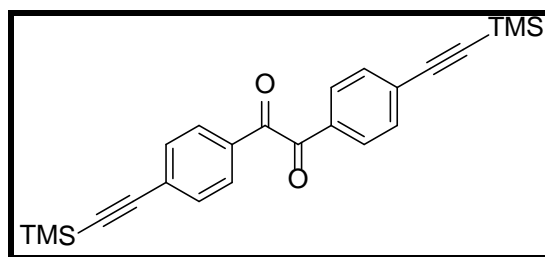
To a solution of compound **44** (200 mg, 0.27 mmol) in dry THF (15 mL) was added DDQ (262 mg, 1.15 mmol) under argon atmosphere. The mixture was stirred at room temperature for 30 min. DCM

was added, and the organic layer was washed three times with water. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated. The residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: DCM then DCM/MeOH 94/6) to afford compound **45** as a pale pink solid (94 mg, 50% yield).

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.37$ (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, Ph); 6.88 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz, Ph); 6.75 (s, 4H, $\text{H}_{\text{quinone}}$); 5.30 (d, 4H, $^2J = 15.9$ Hz, CH_2); 3.63 (d, 4H, $^2J = 15.9$ Hz, CH_2).

MS (MALDI-TOF, dithranol) m/z : 717.5.

➤ Compound 46 :



$$M = 402.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, 4,4' dibromobenzil (400 mg, 1.09 mmol), copper iodide (30 mg, 0.15 mmol), palladium *bis*(triphenylphosphine) chloride (II) (50 mg, 0.07 mmol), triethylamine (3 mL) and freshly distilled toluene (20 mL) were mixed. The solution was degassed three times under argon, then trimethylsilyl acetylene (400 μL , 2.83 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 100°C . DCM was added and the organic layer was washed three times with brine, dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: DCM/EP 2/8) to afford compound **46** (300 mg, 68 % yield) as a yellow powder.

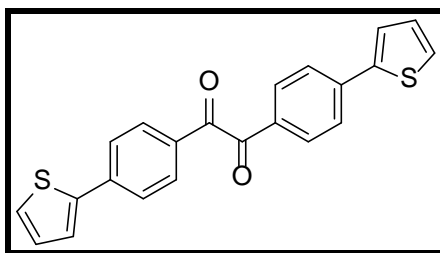
$\text{Mp} = 110^\circ\text{C}$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.00$ (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz, Ph); 7.60 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz, Ph); 0.26 (s, 18H, TMS).

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 193.2$ (C=O), 132.5, 132.1, 130.0, 129.7, 103.7 (C_{alkyne}), 100.0 (C_{alkyne}), -0.2 (C_{TMS}).

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 2155$ (C_{alkyne}), 1667 (C=O).

➤ Compound 47 :



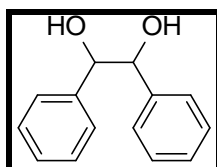
$$M = 374.47 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, were mixed glycoluril derivative **42** (100 mg, 0.22 mmol), palladium *tetrakis*triphenylphosphine (22 mg, 0.019 mmol), 2-tributylstannylthiophene (0.28 mL, 0.88 mmol) and freshly distilled toluene (20 mL). The solution was degassed three times under argon and the reaction mixture was stirred overnight at 100°C. DCM was added and the organic phase was washed three times with brine, dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: DCM/EP 2/8) affording compound **47** (80 mg, 98 % yield) as a powder.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.01 (m, 4H, Ph); 7.74 (m, 4H, Ph); 7.47 (dd, 2H, ⁴J = 1.2 Hz, ³J = 3.6 Hz, CH_{thiophene}); 7.40 (dd, 2H, ⁴J = 1.2 Hz, ³J = 3.6 Hz, CH_{thiophene}); 7.13 (dd, 2H, ⁴J = 3.6 Hz, ³J = 3.6 Hz, CH_{thiophene}).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 193.5, 142.4, 140.4, 131.5, 130.7, 128.5, 127.2, 125.9, 125.3.

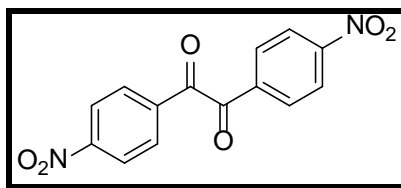
➤ Compound 48¹⁰⁴ :



$$M = 214.26 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a suspension of benzil (50 g, 0.24 mol) in ethanol (100 mL) was added sodium borohydride (10 g, 0.27 mol) portion by portion. After stirring 10 min, 100 mL of water and carbon powder were added. The solution was filtered through a plug of celite. Then recrystallization in water (200 mL) gave hydroxybenzoin (40 g, 78%).

➤ Compound 49¹⁰⁴ :



$$M = 300.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

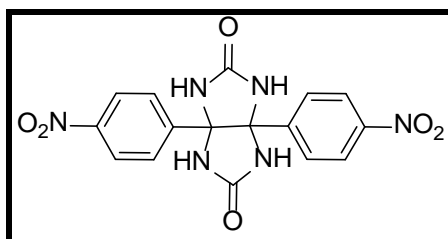
Hydroxybenzoin (25 g, 0.11 mol) was added portion by portion to a solution of fuming nitric acid (30 mL). The solution was stirred for 2 h at 0°C. Then 15 mL of water was added and the mixture was refluxed for 30 min. The mixture was poured into 100 g of ice and filtered. The remaining gum was boiled with water and filtered. The remaining solid was recrystallized in acetone to give dinitrobenzil **49** (6 g, 10% yield) as a yellow solid.

Mp = 184-185°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.42 (m, 4H, Ph); 8.27 (m, 4H, Ph).

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 1671 (C=O diketone), 1524 (C-NO₂).

➤ Compound 50:



$$M = 384.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of 4,4'-dinitrobenzil **49** (4 g, 13.3 mmol) and urea (2 g, 33 mmol) in toluene (20 mL) was added TFA (4 mL). The mixture was refluxed overnight using a Dean-Stark apparatus. Then the precipitate was filtered and washed with EtOH to afford compound **50** (5 g, quantitative yield) as a white solid.

Mp > 240°C

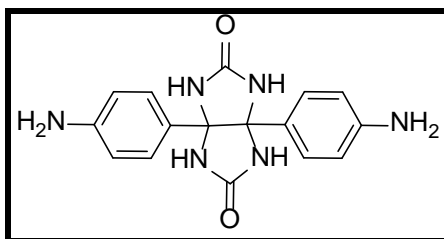
¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 8.19 (bs, 4H, NH); 7.98 (d, 4H, ³J = 6.9 Hz, Ph); 7.37 (d, 4H, ³J = 6.9 Hz, Ph).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 160.3, 147.1, 145.4, 128.7, 122.8, 81.3.

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 3222 (N-H), 1671 (C=O amide), 1350 (C-NO₂)

HRMS (LTQ orbitrap) m/z: [M]⁻ calcd for C₁₆H₁₁N₆O₆, 383.07401; found: 383.07362.

➤ Compound 51 :



$$M = 324.34 \text{ g.mol}^{-1}$$

A solution of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12 g, 60 mmol) in a mixture of concentrated HCl (20 mL) and EtOH (100 mL) was heated at 70 °C. When the solution became homogenous, compound **50** (4 g, 10 mmol) was added and the solution was stirred for 3h at 70°C. The precipitate was filtered, washed with water, EtOH and Et_2O . The chlorhydrate was poured into 10 mL of DCM and the pH was adjusted to 12 with NaOH 1M. The precipitate was washed with water, EtOH and Et_2O to afford glycoluril derivative **51** (2.5 g, 77% yield) as a white powder.

Mp > 240°C

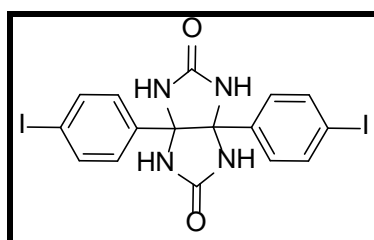
^1H NMR (DMSO- d_6): $\delta = 7.33$ (4H, bs, NH); 6.70 (4H, d, $^3J = 8.6$ Hz, Ar); 6.24 (4H, d, $^3J = 8.6$ Hz, Ar); 4.90 (4H, bs, NH_2).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): $\delta = 160.6$ (C=O), 147.7, 127.6, 125.4, 112.6, 81.7.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 3332$ (N-H), 1684 (C=O amide).

HRMS (LTQ orbitrap) m/z: $[\text{M}]\text{H}^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_2$, 325.14130; found: 325.14075.

➤ Compound 52:



$$M = 546.10 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of compound **51** (2.5 g, 7.7 mmol) in concentrated HCl (17.5 mL) was added dropwise at 0°C a solution of sodium nitrite (1.2 g, 17 mmol) in water (20 mL). The solution was stirred for 20 min and then a solution of potassium iodide (12.86 g, 77 mmol) in water (30 mL) was added. The

mixture was stirred overnight, filtered and washed with water, EtOH and Et₂O to afford compound **52** (1.5 g, 40%) as a pink powder.

Mp > 240°C

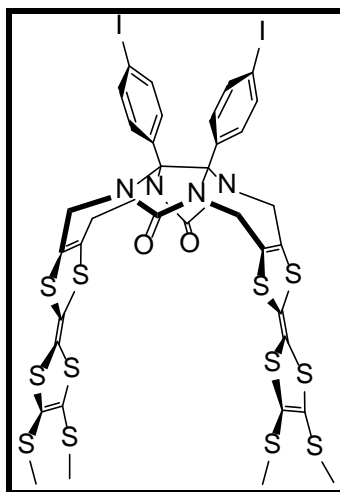
¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.85 (bs, 4H, NH); 7.51 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz, Ph), 6.88 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz, Ph).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 160.3 (NCON), 138.1, 136.2, 129.2, 94.3, 81.2.

IR (neat, cm⁻¹): ν̄ = 3197 (N-H), 1670 (C=O amide).

HRMS (LTQ orbitrap) m/z: [M]⁻ calcd for C₁₆H₁₂I₂N₄O₂, 545.90496; found: 545.9033.

➤ Compound 53:



M = 1187.22 g.mol⁻¹

DMSO (8 mL), freshly distilled over CaH₂, was degassed for 20 min, then potassium *tert*-butoxide (125 mg, 1.12 mmol) was added and the solution was degassed for 5 min. *Bis*(4-iodophenyl)glycoluril **52** (152 mg, 0.28 mmol) was added and the solution was degassed for supplementary 5 min. *Bis*(bromomethyl) TTF derivative **25** (270 mg, 0.56 mmol) was added and the mixture was stirred for 3h. The reaction mixture was poured into a brine solution (100 mL) previously cooled at 0°C. The mixture was filtered over a plug of celite and washed with DCM. The filtrate was extracted with DCM, dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) to afford molecular clip **53** as an orange powder (110 mg, 33 % yield).

Mp > 240°C

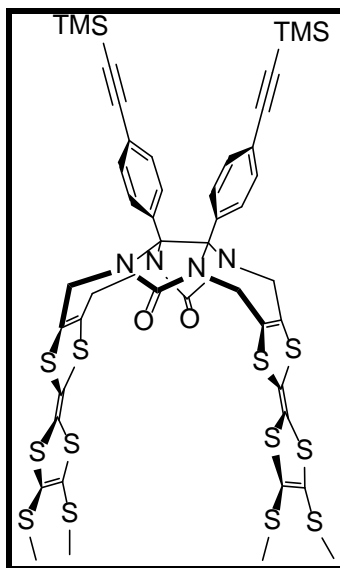
¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.53 (m, 4H, PH); 6.60 (m, 4H, Ph); 4.62 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz, CH₂); 3.75 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz, CH₂); 2.39 (s, 12H, SMe).

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 156.4$ (NCON), 138.5, 130.8, 129.4, 127.6, 127.4, 113.2, 96.1, 85.5, 38.4, 19.2.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 1705$ (C=O amide).

HRMS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_{12}$, 1185.69501; found: 1185.6941.

➤ Compound 54:



$$M = 1127.83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, compound **53** (150 mg, 0.13 mmol), copper iodide (23 mg, 0.12 mmol), palladium *bis*(triphenylphosphine) chloride (II) (34 mg, 0.07 mmol), triethylamine (2 mL) and freshly distilled toluene (20 mL) were mixed. The solution was degassed three times under argon, then trimethylsilyl acetylene (400 μL , 2.83 mmol) was added and the reaction mixture was stirred overnight at 100°C. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) to afford product **54** (80 mg, 54 % yield) as an orange powder.

Mp > 240°C

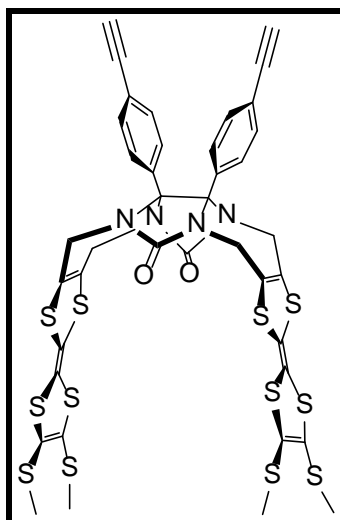
^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.26$ (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz, Ph); 6.82 (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz, Ph); 4.63 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 3.74 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 2.39 (s, 12H, SMe); 0.23 (s, 18H, TMS).

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 156.4$ (NCON), 132.7, 130.9, 127.6, 127.5, 127.4, 124.7, 113.5, 108.3, 103.4, 96.8, 85.6, 38.4, 19.2, 0.2 (TMS).

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 2155$ (C \equiv C), 1713 (C=O).

HRMS (MALDI-TOF)(m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_{12}\text{Si}_2$, 1125.9807; found: 1125.9824.

➤ Compound 55:



$$M = 983.47 \text{ g.mol}^{-1}$$

To a solution of compound **54** (65 mg, 0.058 mmol) in a 1:1 mixture of MeOH (5 mL) and DCM (5 mL), was added in one portion potassium carbonate (80 mg, 0.58 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3h. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure to afford compound **55** (57 mg, quantitative yield), without further purification, as an orange powder.

Mp > 240°C

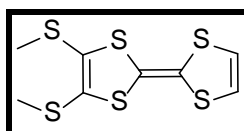
^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.28$ (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz, Ph); 6.84 (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz, Ph); 4.63 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 3.76 (d, 4H, $^2J = 16.5$ Hz, CH_2); 3.10 (s, 2H, $\equiv\text{C-H}$); 2.39 (s, 12H, SMe).

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 156.4, 132.8, 131.4, 127.7, 127.6, 127.4, 123.8, 113.4, 85.6, 82.1, 79.3, 38.4, 29.7, 19.3$.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 1709$ (C=O).

HRMS (MALDI-TOF) m/z: $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_{12}$, 981.9017; found: 981.9012.

➤ Compound 56¹³¹:



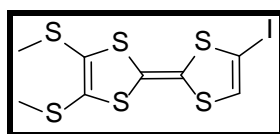
$$M = 296.54 \text{ g.mol}^{-1}$$

¹³¹ Papavassiliou, G. C., Mousdis, G. A., Yiannopoulos, S. Y., Kakoussis, V. C. and Zambounis, J. S. *Synthetic Metals* **1988**, 27 (3–4), 373.

TTF **23** (1 g, 2.42 mmol) and lithium bromide (3.36 g, 38.4 mmol) in freshly distilled DMF (100 mL) were heated at 90 °C under argon for 1h. Then lithium bromide (5.07 g, 58 mmol) was added again and the mixture was heated at 150 °C for 3h. After reaching room temperature EtOAc was added and the organic phase was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: DCM) to afford compound **56** (500 mg, 70% yield) as a red oil.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.33 (s, 1H); 2.43 (s, 6H).

➤ Compound **57**¹³²:



M = 422.44 g.mol⁻¹

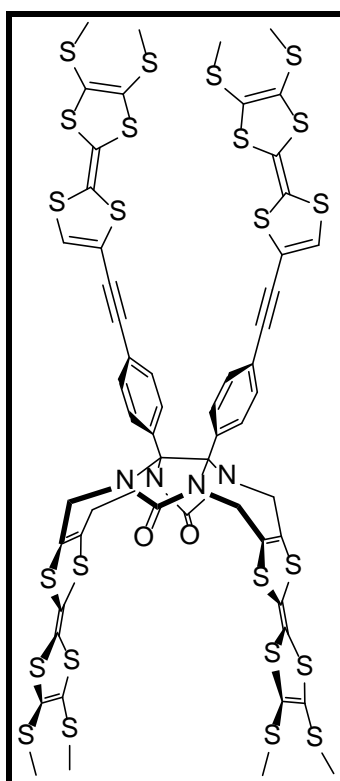
In a Schlenk tube, under argon atmosphere, TTF **56** (500 mg, 1.18 mmol) in THF (45 mL) was cooled to -78 °C. A solution of butyllithium in hexane (1.6 M, 740 μL, 1.18 mmol) was added dropwise, and stirred for 2h at -78 °C. Then perfluorohexyl iodide (430 μL, 2 mmol) was added and the solution was allowed to reach room temperature overnight. A saturated aqueous solution of ammonium chloride was added, and the reaction mixture was extracted with toluene. The organic layer was washed three times with ammonium chloride solution. The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: Toluene/PE 2/8) to afford compound **57** (500 mg, 70 % yield) as a red oil.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.43 (bs, 1H); 2.42 (s, 6H).

MS (MALDI-TOF) m/z : 421.8 [M]⁺.

¹³² Iyoda, M., Kuwatani, Y., Hara, K., Ogura, E., Suzuki, H., Ito, H. and Mori, T. *Chemistry Letters* **1997**, 26 (7), 599.

➤ Compound 58:



$$M = 1572.82 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, molecular clip **55** (55 mg, 0.056 mmol), TTF **57** (94 mg, 0.22 mmol), copper iodide (10 mg, 0.05 mmol), palladium *tetrakis*(triphenylphosphine) (30 mg, 0.02 mmol), *i*Pr₂NH (5 mL) and freshly distilled THF (5 mL) were mixed. The solution was degassed three times under argon and the reaction mixture was stirred overnight at 80°C. DCM was added and the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/EP 1/1 then DCM) to afford double molecular clip **58** (45 mg, 51% yield) as an orange powder.

Mp > 240°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.21 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, Ph); 6.85 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, Ph); 6.58 (s, 2H, H_{TTF}); 4.64 (d, 4H, ²J = 16.5 Hz, CH₂); 3.76 (d, 4H, ²J = 16.5 Hz, CH₂); 2.42 (s, 12H, SMe); 2.39 (s, 12H, SMe).

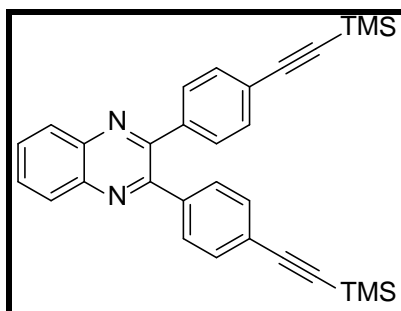
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 156.4, 132.2, 131.7, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4, 125.6, 123.6, 115.2, 113.3, 112.9, 109.5, 108.5, 92.1, 85.6, 82.4, 38.5, 19.3.

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 1710 (C=O amide).

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calcd for C₅₆H₄₂N₄O₂S₂₄, 1569.6605; found: 1569.6566.

Chapter 3:

➤ Compound 59:



$$M = 474.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Compound **46** (280 mg, 0.696 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and *o*-phenylenediamine (80.6 mg, 0.746 mmol) and PTSA.H₂O (21.3mg, 0.124 mmol) were added. The reaction mixture was refluxed overnight using a Dean-Stark apparatus. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/PE 1/1) to afford compound **59** (307 mg, 59% yield) as white crystals.

Mp = 216°C

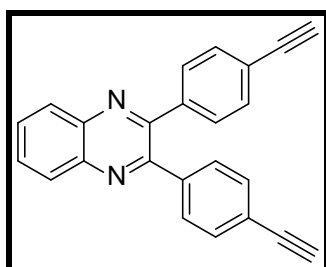
¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.16 (m, 2H, H_{quinoxaline}); 7.78 (m, 2H, H_{quinoxaline}); 7.44 (m, 8H, Ph); 0.27 (s, 18H, TMS).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 152.4, 141.2, 138.7, 131.9, 130.2, 129.7, 129.2, 123.7, 104.5, 95.9, -0.13 (TMS).

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 2150 (C≡C).

MS (MALDI-TOF) m/z : 475.3 [M]⁺.

➤ Compound 60:



$$M = 330.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of compound **59** (150 mg, 0.31 mmol) in a mixture of MeOH (5 mL) and DCM (5 mL), was added in one portion potassium carbonate (500 mg, 3.6 mmol). The reaction mixture was stirred at

room temperature for 3h. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure affording compound **60** (100 mg, quantitative yield), without further purification, as a white powder.

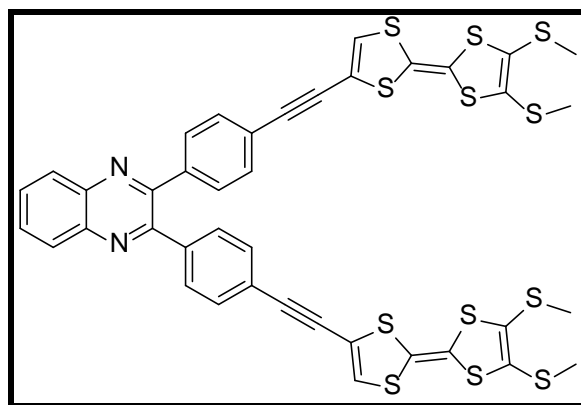
Mp = 183°C

^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.17 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.80 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.49 (s, 8H, Ph); 3.16 (s, 2H, $\equiv\text{C-H}$).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 152.5, 141.4, 139.3, 132.3, 130.5, 129.9, 129.4, 122.9, 83.3, 78.8.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu}$ = 3283 (C-H).

➤ Compound 61:



M = 919.43 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, compound **60** (52 mg, 0.16 mmol), TTF **57** (200 mg, 0.47 mmol), copper iodide (16 mg, 0.075 mmol), palladium *tetrakis*(triphenylphosphine) (45 mg, 0.03 mmol), $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (10 mL) and freshly distilled THF (10 mL) were mixed. The solution was degassed three times under argon and the reaction mixture was stirred overnight at 80°C. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/EP 1/1 then DCM) affording compound **61** (80 mg, 58% yield) as a red solid.

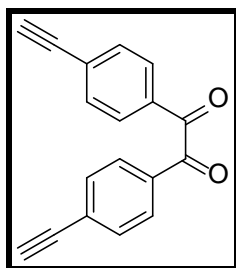
Mp = 102-104°C

^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.18 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 8.16 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.50 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, Ph); 7.43 (d, 4H, $^3J = 8.3$ Hz, Ph); 6.59 (s, 2H, H_{TTF}); 2.44 (s, 12H, SMe).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 152.3, 139.4, 131.7, 130.1, 129.4, 124.9, 122.8, 115.9, 109.1, 93.4, 82.1, 19.4.

MS (MALDI-TOF) m/z: 918,0 $[\text{M}]^+$

➤ Compound 62:



$$M = 258.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

To a solution of compound **46** (121 mg, 0.30 mmol) in a mixture of MeOH (5 mL) and DCM (5 mL), was added in one portion potassium carbonate (581 mg, 4.2 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3h. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine, dried over MgSO₄, filtered and evaporated under reduced pressure. Compound **62** (77 mg, quantitative yield) was isolated without further purification, as a white powder.

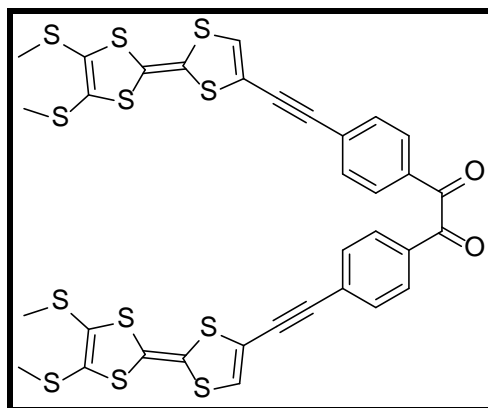
Mp > 240°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.94 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz, Ph); 7.62 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz, Ph); 3.32 (s, 2H, ≡C-H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 193.0 (C=O), 132.7, 132.4, 129.8, 128.9, 82.5, 81.8.

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 3267 (C-H_{alkyne}), 1662 (C=O).

➤ Compound 63:



$$M = 832.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, compound **62** (66 mg, 0.26 mmol), TTF **57** (200 mg, 0.47 mmol), copper iodide (18 mg, 0.1 mmol), palladium *bis*(triphenylphosphine) chloride (II) (21 mg, 0.03 mmol), triethylamine (0.5 mL) and freshly distilled toluene (7 mL) were mixed. The solution was degassed three times under argon, and the reaction mixture was stirred overnight at 100°C. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine, dried over MgSO₄, filtered and

evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) affording compound **63** (119 mg, 60 % yield) as a purple solid.

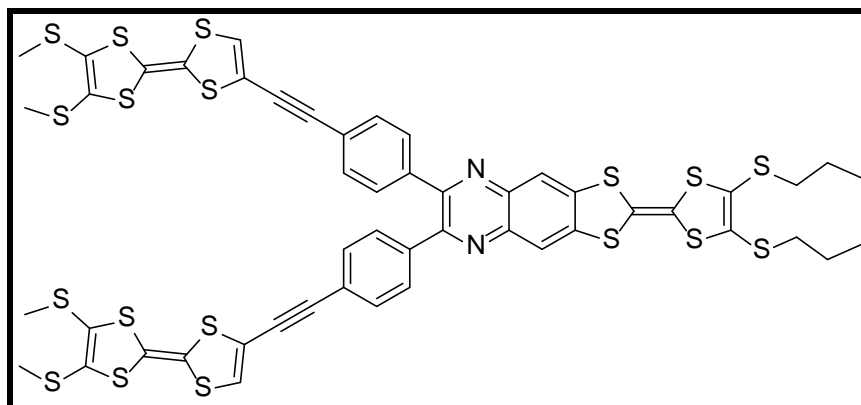
Mp = 178°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.94 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, Ph); 7.56 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, Ph); 6.67 (s, 2H, H_{TTF}); 2.44 (s, 12H, SMe).

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 2190 (C=C), 1674 (C=O diketone).

MS (MALDI-TOF, dithranol) m/z : 845,8 [M]⁺.

➤ Compound 65:



M = 1244.02 g.mol⁻¹

A solution of benzil **63** (100 mg, 0.12 mmol) and diamino-TTF **64** (60 mg, 0.138 mmol) in EtOH (20 mL) and glacial acetic acid (1 mL) was refluxed for 8h under nitrogen. After addition of DCM, the organic layer was washed with water, a saturated solution of NaHCO₃ and then water. The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM) and then precipitated in a mixture of DCM and hexane to afford compound **65** as a red powder (86 mg, 58 % yield).

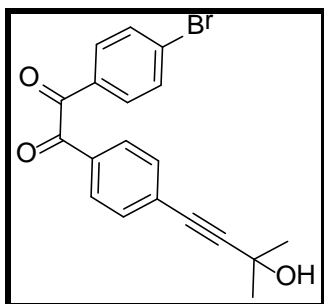
Mp > 133-135°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.92 (s, 2H, H_{quinoxaline}); 7.46 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, Ph); 7.41 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, Ph); 6.58 (s, 2H, H_{TTF}); 2.83 (t, 4H, ³J = 7.3 Hz, CH₂); 2.43 (s, 12H, SMe); 1.71 (m, 4H, ³J = 7.3 Hz, CH₂); 1.03 (t, 6H, ³J = 7.3 Hz, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 151.7, 142.2, 140.1, 138.9, 131.5, 131.5, 129.9, 127.8, 127.4, 124.8, 122.7, 119.8, 115.8, 114.8, 113.3, 109.0, 108.2, 93.2, 82.0, 38.4, 23.2, 19.2, 13.2.

HRMS (LTQ Orbitrap) m/z: [M]⁺ calcd for C₅₀H₃₈N₂S₁₈, 1241.8008; found: 1241.7986.

➤ Compound 66:



$$M = 371.22 \text{ g.mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, 4,4'-dibromobenzil (500 mg, 1.36 mmol), copper iodide (35 mg, 0.18 mmol), palladium *bis*(triphenylphosphine) chloride (II) (42 mg, 0.06 mmol) in a mixture of toluene (20 mL) and triethylamine (2 mL) were degassed three times. Then 2-methylbut-3-yn-2-ol (171 μL , 1.77 mmol) was added and the reaction mixture was heated at 100°C overnight. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: to/PE 2/8) affording compound **66** (210 mg, 41 % yield) as a yellow oil.

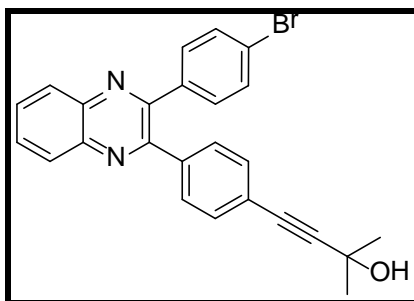
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.90$ (m, 2H, Ph), 7.83 (m, 2H, Ph); 7.66 (m, 2H, Ph); 7.53 (m, 2H, Ph); 2.01 (bs, 1H, OH); 1.63 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 152.5, 152.2, 141.4, 141.4, 138.6, 137.9, 131.8, 131.7, 131.6, 130.5, 129.9, 129.3, 129.3, 123.7, 123.6, 95.5, 81.8, 65.8, 31.6$.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu} = 3452$ (OH), 1660 ($\text{C}=\text{O}$).

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrO}_3$, 371.0246; found: 371.0285.

➤ Compound 67:



$$M = 443.34 \text{ g.mol}^{-1}$$

Compound **66** (150 mg, 0.4 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and *o*-phenyldiamine (130 mg, 1.2 mmol) and PTSA. H_2O (14 mg, 0.07 mmol) were added. The reaction mixture was refluxed overnight using a Dean-Stark apparatus. The solvent was removed under reduced pressure, and the

residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/PE 1/1) affording compound **67** (170 mg, 96% yield) as a yellow solid.

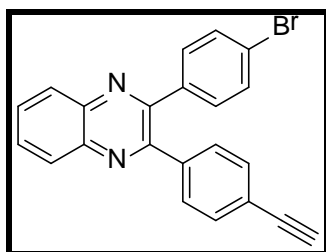
^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.17 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.81 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.50 (m, 4H, Ph), 7.40 (m, 4H, Ph); 2.03 (bs, 1H, OH); 1.63 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 152.5, 152.2, 141.4, 141.3, 138.6, 137.9, 131.8, 131.7, 131.6, 130.5, 129.9, 129.3, 129.3, 123.7, 123.6, 95.5, 81.8, 65.8, 31.6.

IR (neat, cm^{-1}): $\bar{\nu}$ = 3300 (OH).

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}$, 442.0681; found: 442.0688.

➤ Compound 68:



$$M = 385.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

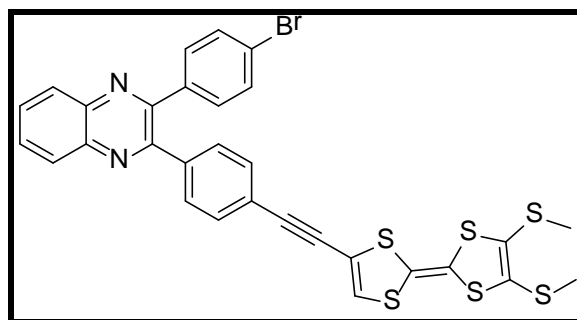
To a solution of compound **67** (150 mg, 0.33 mmol) in toluene (10 mL) was added KOH (53 mg, 0.95 mmol). The mixture was refluxed for 3h. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure. Compound **68** (90 mg, 75% yield) was isolated without further purification as a white powder.

^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.17 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.81 (m, 2H, $\text{H}_{\text{quinoxaline}}$); 7.50 (m, 6H, Ph); 7.40 (m, 2H, Ph); 3.17 (s, 1H, alcyne).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 152.2, 152.0, 141.2, 139.1, 137.7, 132.2, 131.6, 131.4, 130.4, 129.8, 129.2, 129.2, 123.7, 122.8, 83.1, 78.7.

HRMS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{BrN}_2$, 385.0340; found: 385.0336.

➤ Compound 69:



$$M = 679.78 \text{ g. mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, compound **68** (80 mg, 0.2 mmol), TTF **57** (93 mg, 0.22 mmol), copper iodide (15 mg, 0.07 mmol), palladium *tetrakis*(triphenylphosphine) (40 mg, 0.03 mmol), *i*Pr₂NH (5 mL) and freshly distilled THF (5 mL) were mixed. The solution was degassed three times under argon and the reaction mixture was stirred overnight at 80°C. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine, dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The crude was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/EP 1/1 then DCM) affording compound **69** (62 mg, 45% yield) as an orange solid.

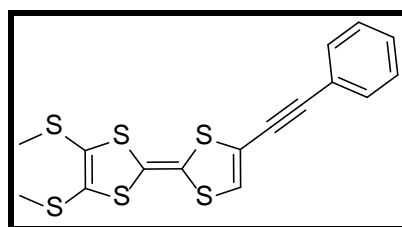
Mp = 199°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.17 (m, 2H, H_{quinoxaline}); 7.81 (m, 2H, H_{quinoxaline}); 7.53 to 7.39 (m, 8H, Ph); 6.59 (s, 1H, H_{TTF}); 2.44 (s, 6H, SMe).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 152.1, 152.0, 141.2, 139.2, 137.6, 131.7, 131.6, 131.4, 130.5, 130.4, 129.9, 129.2, 127.8, 127.4, 124.8, 123.7, 122.6, 115.7, 93.2, 19.2.

HRMS (MALDI-TOF) m/z: [M]⁺ calcd for C₃₀H₁₉BrN₂S₆, 677.90559; found: 677.9054.

➤ Compound 70:



$$M = 396.65 \text{ g. mol}^{-1}$$

In a Schlenk tube, under argon atmosphere, TTF **57** (240 mg, 0.57 mmol), phenylacetylene (0.630 mL, 5.7 mmol) copper iodide (20 mg, 0.1 mmol), palladium *tetrakis*(triphenylphosphine) (50 mg, 0.04 mmol), *i*Pr₂NH (10 mL) and freshly distilled THF (10 mL) were mixed. The solution was degassed

three times under argon and the reaction mixture was stirred overnight at 80°C. After addition of DCM, the organic layer was washed three times with brine, dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum. The residue was purified using silica gel column chromatography (eluent: DCM/EP 1/1) affording compound **70** (102 mg, 45% yield) as red crystals.

Mp = 68°C

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.46 (m, 2H, Ph); 7.35 (m, 3H, Ph); 6.56 (s, 1H, H_{TTF}); 2.43 (s, 6H, SMe).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 131.6, 129.0, 128.4, 127.7, 127.4, 124.0, 121.8, 115.9, 113.7, 93.6, 80.3, 19.24.

IR (neat, cm⁻¹): $\bar{\nu}$ = 2250 (C≡C).

MS (MALDI-TOF) m/z : 396.1 [M]⁺.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Lehn, J. M. *Pure and Applied Chemistry* **1978**, *50* (9-10), 871.
2. Bagnato, J. D.; Shum, W. W.; Strohmeier, M.; Grant, D. M.; Arif, A. M.; Miller, J. S., The Structure of Fractionally Charged Tetracyanobenzenes— Present in [TCNB]₃₂-. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (32), 5322.
3. Loutfy, R. O.; Hsiao, C. K.; Ong, B. S.; Keoshkerian, B., Electrochemical evaluation of electron acceptor materials. *Canadian Journal of Chemistry* **1984**, *62* (10), 1877.
4. Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H., Mechanism involving a preceding structural change in homogeneous redox catalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *602* (1), 77.
5. Berionni, G.; Goncalves, A.-M.; Mathieu, C.; Devic, T.; Etcheberry, A.; Goumont, R., Electrochemical and spectrophotometrical investigation of the electron-accepting strength of organic superelectrophiles: X-ray structure of their charge transfer complexes with tetrathiafulvalene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (7), 2857.
6. Baudron, S. A.; Mézière, C.; Heuzé, K.; Fourmigué, M.; Batail, P.; Molinié, P.; Auban-Senzier, P., Interplay of Charge Transfer, Dimensionality, and Amide Hydrogen Bond Network Adaptability in TCNQF₄ Complexes of EDO-TTF-CONH₂ and EDT-TTF-CONH₂. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *168* (2), 668.
7. Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L., Electrochemical detection of C₆₀- and C₇₀-: Enhanced stability of fullerides in solution. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (10), 3978.
8. Gregg, B. A.; Cormier, R. A., Liquid Crystal Perylene Diimide Films Characterized by Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Conductivity versus Potential Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (49), 9952.
9. Zhong, C. J.; Kwan, W. S. V.; Miller, L. L., Self-assembly of delocalized .pi.-stacks in solution. Assessment of structural effects. *Chemistry of Materials* **1992**, *4* (6), 1423.
10. Islam, M. M.; Okajima, T.; Ohsaka, T., Current Oscillatory Phenomena Based on Redox Reactions at a Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) in Dimethyl Sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (50), 19425.
11. Flood, A. H.; Nygaard, S.; Laursen, B. W.; Jeppesen, J. O.; Stoddart, J. F., Locking down the Electronic Structure of (Monopyrrolo)tetrathiafulvalene in [2]Rotaxanes. *Organic Letters* **2006**, *8* (11), 2205.
12. Kawase, T.; Darabi, H. R.; Oda, M., Cyclic [6]- and [8]Paraphenylacetylenes. *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35* (22), 2664.
13. Kawase, T.; Tanaka, K.; Shiono, N.; Seirai, Y.; Oda, M., Onion-Type Complexation Based on Carbon Nanorings and a Buckminsterfullerene. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (13), 1722.
14. Andersson, T.; Nilsson, K.; Sundahl, M.; Westman, G.; Wennerstrom, O., C₆₀ embedded in [gamma]-cyclodextrin: a water-soluble fullerene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (8), 604.
15. Xie, T.; Hu, S. Z.; Chen, C. F., Triptycene-derived homooxalixarene analogues: synthesis, structures, and complexation with fullerenes C₆₀ and C₇₀. *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78* (3), 981.
16. Canevet, D.; Gallego, M.; Isla, H.; de Juan, A.; Perez, E. M.; Martín, N., Macrocyclic hosts for fullerenes: extreme changes in binding abilities with small structural variations. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (9), 3184.
17. Canevet, D.; Pérez, E. M.; Martín, N., Wraparound Hosts for Fullerenes: Tailored Macrocycles and Cages. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (40), 9248.
18. Li, M.-J.; Huang, C.-H.; Lai, C.-C.; Chiu, S.-H., Hemiarceplex Formation With a Cyclotrimeratrylene-Based Molecular Cage Allows Isolation of High-Purity (≥99.0%) C₇₀ Directly from Fullerene Extracts. *Organic Letters* **2012**, *14* (24), 6146.
19. Barnes, J. C.; Juricek, M.; Strutt, N. L.; Frascioni, M.; Sampath, S.; Giesener, M. A.; McGrier, P. L.; Bruns, C. J.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Stoddart, J. F., ExBox: a polycyclic aromatic hydrocarbon scavenger. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (1), 183.
20. Juricek, M.; Barnes, J. C.; Dale, E. J.; Liu, W. G.; Strutt, N. L.; Bruns, C. J.; Vermeulen, N. A.; Ghooray, K. C.; Sarjeant, A. A.; Stern, C. L.; Botros, Y. Y.; Goddard, W. A., 3rd; Stoddart, J. F.,

Ex(2)Box: interdependent modes of binding in a two-nanometer-long synthetic receptor. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (34), 12736.

21. Chen, C. W.; Whitlock, H. W., Molecular tweezers: a simple model of bifunctional intercalation. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100* (15), 4921.
22. (a) Leblond, J.; Petitjean, A., Molecular tweezers: concepts and applications. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (6), 1043; (b) Hardouin-Lerouge, M.; Hudhomme, P.; Sallé, M., Molecular clips and tweezers hosting neutral guests. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (1), 30.
23. Zimmerman, S. C.; VanZyl, C. M., Rigid molecular tweezers: synthesis, characterization, and complexation chemistry of a diacridine. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109* (25), 7894.
24. Zimmerman, S. C.; Mrksich, M.; Baloga, M., Highly efficient complexation of a π -acceptor by a molecular tweezer containing two π -donors: the role of preorganization. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (22), 8528.
25. Petitjean, A.; Houry, R. G.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M., Dynamic Devices. Shape Switching and Substrate Binding in Ion-Controlled Nanomechanical Molecular Tweezers. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (21), 6637.
26. (a) Tsuchido, Y.; Suzaki, Y.; Ide, T.; Osakada, K., Dynamic Properties of Molecular Tweezers with a Bis(2-hydroxyphenyl)pyrimidine Backbone. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (16), 4762; (b) Suzaki, Y.; Tsuchido, Y.; Osakada, K., Tweezers-like aromatic molecules and their luminescent properties depending on the structures. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52* (30), 3883.
27. (a) Klärner, F.-G.; Panitzky, J.; Preda, D.; Scott, L. T., Modeling of Supramolecular Properties of Molecular Tweezers, Clips, and Bowls. *Molecular modeling annual* **2000**, *6* (2), 318; (b) Kamieth, M.; Klärner, F.-G.; Diederich, F., Modeling the Supramolecular Properties of Aliphatic-Aromatic Hydrocarbons with Convex–Concave Topology. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (23), 3303.
28. Klärner, F.-G.; Lobert, M.; Naatz, U.; Bandmann, H.; Boese, R., Synthesis and Supramolecular Properties of Trimethylene-Bridged Clips. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9* (20), 5036.
29. Havlík, M.; Král, V.; Kaplánek, R.; Dolenský, B., One-Pot Reaction as an Efficient Method for Rigid Molecular Tweezers. *Organic Letters* **2008**, *10* (21), 4767.
30. Parchaňský, V.; Matějka, P.; Dolenský, B.; Havlík, M.; Bouř, P., Modeling of a Tröger's tweezer and its complexation properties. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *934* (1–3), 117.
31. Dolensky, B.; Havlik, M.; Kral, V., Oligo Troger's bases-new molecular scaffolds. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (10), 3839.
32. Sygula, A.; Fronczek, F. R.; Sygula, R.; Rabideau, P. W.; Olmstead, M. M., A Double Concave Hydrocarbon Buckycatcher. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (13), 3842.
33. Yanney, M.; Sygula, A., Tridental molecular clip with corannulene pincers: is three better than two? *Tetrahedron Letters* **2013**, *54* (21), 2604.
34. Mulla, K.; Shaik, H.; Thompson, D. W.; Zhao, Y., TTFV-Based Molecular Tweezers and Macrocycles as Receptors for Fullerenes. *Organic Letters* **2013**, *15* (17), 4532.
35. Iwamoto, H.; Hidaka, Y.; Fukazawa, Y., Conformational control of molecular tweezers containing a disulfide bond by redox reactions. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (2), 277.
36. Colquhoun, H. M.; Zhu, Z.; Williams, D. J., Extreme Complementarity in a Macrocyclic–Tweezer Complex. *Organic Letters* **2003**, *5* (23), 4353.
37. Shao, C.; Stolte, M.; Würthner, F., Quadruple π stack of two perylene bisimide tweezers: a bimolecular complex with kinetic stability. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (29), 7482.
38. (a) Ulrich, S.; Lehn, J.-M., Adaptation and Optical Signal Generation in a Constitutional Dynamic Network. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (23), 5640; (b) Ulrich, S.; Petitjean, A.; Lehn, J.-M., Metallo-Controlled Dynamic Molecular Tweezers: Design, Synthesis, and Self-Assembly by Metal-Ion Coordination. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010* (13), 1913.
39. Backes, C.; Schmidt, C. D.; Hauke, F.; Hirsch, A., Perylene-Based Nanotweezers: Enrichment of Larger-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry – An Asian Journal* **2011**, *6* (2), 438.
40. Kim, D.; Lee, S.; Gao, G.; Seok Kang, H.; Ko, J., A molecular-clip-based approach to cofacial zinc–porphyrin complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695* (1), 111.

41. Haino, T.; Fujii, T.; Fukazawa, Y., Guest Binding and New Self-Assembly of Bisporphyrins. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (7), 2572.
42. Haino, T.; Watanabe, A.; Hirao, T.; Ikeda, T., Supramolecular polymerization triggered by molecular recognition between bisporphyrin and trinitrofluorenone. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (6), 1473.
43. Mondal, P.; Chaudhary, A.; Rath, S. P., Supramolecular BODIPY-Zn(ii)-bisporphyrin dyad and trinitrofluorenone encapsulated triad as models of antenna-reaction center: synthesis, structure and photophysical properties. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (34), 12381.
44. Rossom, W. V.; Kunderát, O.; Ngo, T. H.; Lhoták, P.; Dehaen, W.; Maes, W., An oxacalix[2]arene[2]pyrimidine-bis(Zn-porphyrin) tweezer as a selective receptor towards fullerene C70. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (18), 2423.
45. Wu, Z.-Q.; Shao, X.-B.; Li, C.; Hou, J.-L.; Wang, K.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T., Hydrogen-Bonding-Driven Preorganized Zinc Porphyrin Receptors for Efficient Complexation of C60, C70, and C60 Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (49), 17460.
46. (a) Wudl, F., Smith, G. M. and Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. D, Chemical Communications* **1970**, 1453. (b) Wudl, F., Wobschall, D. and Hufnagel, E. J. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, *94* (2), 670. (c) Lichtenberger, D. L., Johnston, R. L., Hinkelmann, K., Suzuki, T. and Wudl, F. *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112* (9), 3302 (d) Martin, N., Tetrathiafulvalene: the advent of organic metals. *Chemical Communications* **2013**, *49* (63), 7025.
47. Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D., Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives: key building-blocks for switchable processes. *Chemical Communications* **2009**, (17), 2245.
48. (a) Lyskawa, J.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Mazari, M.; Sallé, M.; Dubois, L.; Viel, P.; Bureau, C.; Palacin, S., Univocal Demonstration of the Electrochemically Mediated Binding of Pb²⁺ by a Modified Surface Incorporating a TTF-Based Redox-Switchable Ligand. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (39), 12194; (b) Lyskawa, J.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Mazari, M.; Sallé, M., Tetrathiafulvalene-Based Podands for Pb²⁺ Recognition. *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006* (10), 2322.
49. Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Jeppesen, J. O.; Lynch, V. M.; Becher, J.; Sessler, J. L., Tetra-TTF Calix[4]pyrrole: A Rationally Designed Receptor for Electron-Deficient Neutral Guests. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (50), 16296.
50. Skibiński, M.; Gómez, R.; Lork, E.; Azov, V. A., Redox responsive molecular tweezers with tetrathiafulvalene units: synthesis, electrochemistry, and binding properties. *Tetrahedron* **2009**, *65* (50), 10348.
51. Duker, M. H.; Schafer, H.; Zeller, M.; Azov, V. A., Rationally designed calix[4]arene-pyrrolotetrathiafulvalene receptors for electron-deficient neutral guests. *J Org Chem* **2013**, *78* (10), 4905.
52. Poulsen, T.; Nielsen, K. A.; Bond, A. D.; Jeppesen, J. O., Bis(tetrathiafulvalene)-Calix[2]pyrrole[2]-thiophene and Its Complexation with TCNQ. *Organic Letters* **2007**, *9* (26), 5485.
53. Watat, M.-L. L.; Dülcks, T.; Kemken, D.; Azov, V. A., Tripodal pyrrolotetrathiafulvalene receptors for recognition of electron-deficient molecular guests. *Tetrahedron Letters* **2014**, *55* (3), 741.
54. Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Sarova, G. H.; Petersen, B. M.; Bond, A. D.; Becher, J.; Jensen, F.; Guldi, D. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O., Supramolecular Receptor Design: Anion-Triggered Binding of C60. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (41), 6848.
55. Davis, C. M.; Lim, J. M.; Larsen, K. R.; Kim, D. S.; Sung, Y. M.; Lyons, D. M.; Lynch, V. M.; Nielsen, K. A.; Jeppesen, J. O.; Kim, D.; Park, J. S.; Sessler, J. L., Ion-Regulated Allosteric Binding of Fullerenes (C60 and C70) by Tetrathiafulvalene-Calix[4]pyrroles. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (29), 10410.
56. Perez, E. M.; Martin, N., Curves ahead: molecular receptors for fullerenes based on concave-convex complementarity. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (8), 1512.
57. Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Fernández, G.; Martín, N., exTTF as a Building Block for Fullerene Receptors. Unexpected Solvent-Dependent Positive Homotropic Cooperativity. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (22), 7172.
58. Perez, E. M.; Capodilupo, A. L.; Fernandez, G.; Sanchez, L.; Viruela, P. M.; Viruela, R.; Orti, E.; Bietti, M.; Martin, N., Weighting non-covalent forces in the molecular recognition of C60. Relevance of concave-convex complementarity. *Chemical Communications* **2008**, (38), 4567.

59. Fernández, G.; Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Martín, N., Self-Organization of Electroactive Materials: A Head-to-Tail Donor–Acceptor Supramolecular Polymer. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (6), 1094.
60. Grimm, B.; Santos, J.; Illescas, B. M.; Muñoz, A.; Guldi, D. M.; Martín, N., A New exTTF-Crown Ether Platform To Associate Fullerenes: Cooperative $n-\pi$ and $\pi-\pi$ Effects. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (49), 17387.
61. Huerta, E.; Isla, H.; Pérez, E. M.; Bo, C.; Martín, N.; Mendoza, J. d., Tripodal exTTF-CTV Hosts for Fullerenes. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (15), 5351.
62. Niele, F. G. M.; Nolte, R. J. M., Palladium(II) cage compounds based on diphenylglycoluril. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (1), 172.
63. Sijbesma, R. P.; Kentgens, A. P. M.; Nolte, R. J. M., Binding of Dihydroxybenzenes in a Synthetic Molecular Clip - Effect of Hydrogen-Bonding and Pi-Stacking. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56* (10), 3199.
64. Sijbesma, R. P.; Wijmenga, S. S.; Nolte, R. J. M., A molecular clip that binds aromatic guests by an induced-fit mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (25), 9807.
65. Reek, J. N. H.; Elemans, J. A. A. W.; Nolte, R. J. M., Synthesis, Conformational Analysis, and Binding Properties of Molecular Clips with Two Different Side Walls. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (7), 2234.
66. Chiang, P. T.; Cheng, P. N.; Lin, C. F.; Liu, Y. H.; Lai, C. C.; Peng, S. M.; Chiu, S. H., A macrocycle/molecular-clip complex that functions as a quadruply controllable molecular switch. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (3), 865.
67. Cheng, K.-W.; Lai, C.-C.; Chiang, P.-T.; Chiu, S.-H., Reading the operation of an acid/base-controllable molecular switch by naked eye. *Chemical Communications* **2006**, (27), 2854.
68. Norrehed, S.; Polavarapu, P.; Yang, W.; Gogoll, A.; Grennberg, H., Conformational restriction of flexible molecules in solution by a semirigid bis-porphyrin molecular tweezer. *Tetrahedron* **2013**, *69* (34), 7131.
69. Branda, N.; Grotzfeld, R. M.; Valdes, C.; Rebek, J., Jr., Control of Self-Assembly and Reversible Encapsulation of Xenon in a Self-Assembling Dimer by Acid-Base Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (1), 85.
70. Kang, J.; Jo, J.-h.; In, S., Carboxylate anion selective receptor with glycoluril molecular scaffold. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45* (27), 5225.
71. (a) Creaven, B. S.; Gallagher, J. F.; McDonagh, J. P.; McGinley, J.; Murray, B. A.; Whelan, G. S., A new binding motif in molecular clips: 1-D polymeric self-inclusion in a phenol complex of a bis(methoxyphenyl)glycoluril. *Tetrahedron* **2004**, *60* (1), 137; (b) Rezaei-Seresht, E.; Hokmabadi, F., First immobilization of a glycoluril-derived molecular clip on Merrifield resin: facile separation of dihydroxybenzenes by affinity chromatography. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (18), 2473; (c) She, N.; Gao, M.; Cao, L.; Wu, A.; Isaacs, L., Sensor for Nitrophenol Based on a Fluorescent Molecular Clip. *Organic Letters* **2009**, *11* (12), 2603; (d) Wang, Z.-G.; Zhou, B.-H.; Chen, Y.-F.; Yin, G.-D.; Li, Y.-T.; Wu, A.-X.; Isaacs, L., Substituent Effects Control the Self-Association of Molecular Clips in the Crystalline State. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (12), 4502; (e) Li, L.; She, N. F.; Fei, Z.; So, P. K.; Wang, Y. Z.; Cao, L. P.; Wu, A. X.; Yao, Z. P., Novel fluorescent molecular clips: selective recognition towards Fe³⁺ in aqueous solution. *J Fluoresc* **2011**, *21* (3), 1103; (f) Rezaei-Seresht, E.; Salemi, S.; Ahmadi, M.; Taghizadeh, S., Synthesis and computational study of two new glycoluril clips containing benzocrown ether side walls. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2012**, *76* (1-2), 69; (g) Bogaschenko, T. Y.; Lyapunov, A. Y.; Kikot, L. S.; Mazepa, A. V.; Botoshansky, M. M.; Fonari, M. S.; Kirichenko, T. I., Synthesis, crystal structure, and alkali metal picrate extraction capabilities of molecular clips based on diphenylglycoluril and benzocrown ethers. *Tetrahedron* **2012**, *68* (24), 4757; (h) Reek, J. N. H.; Kros, A.; Nolte, R. J. M., Novel water soluble molecular clips. Towards nanostructures with controlled shape. *Chemical Communications* **1996**, (2), 245; (i) Elemans, J. A. A. W.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M., Hierarchical Self-Assembly of Amphiphilic Metallohosts To Give Discrete Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (7), 1532.
72. Butler, A. R.; Leitch, E., Mechanistic studies in the chemistry of urea. Part 4. Reactions of urea, 1-methylurea, and 1,3-dimethylurea with benzil in acid solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1980**, (1), 103.

73. Durand, C.; Hudhomme, P.; Duguay, G.; Durand, C.; Jubault, M.; Gorgues, A., A new promising [small pi]-donor of the tetrathiafulvalene series: bis(2,3-dithiabutane-1,4-diyl)tetrathiafulvalene, the symmetrical outer S-position isomer of BEDT-TTF. *Chemical Communications* **1998**, (3), 361.
74. O'Connor, B. R.; Jones, F. N., Reactions of ethylene di- and trithiocarbonates with acetylenes. Anomalous reaction with bromocyanoacetylene to give a thioacyl bromide. *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, 35 (6), 2002.
75. Fox, M. A.; Pan, H.-l., Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Tetrakis(alkoxymethyl)tetrathiafulvalenes. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, 59 (22), 6519.
76. Svenstrup, N.; Rasmussen, K. M.; Hansen, T. K.; Becher, J., The Chemistry of TTFTT; 1: New Efficient Synthesis and Reactions of Tetrathiafulvalene-2,3,6,7-tetrathiolate (TTFTT): An Important Building Block in TTF-Syntheses. *Synthesis* **1994**, 1994 (08), 809.
77. Parg, R. P.; Kilburn, J. D.; Ryan, T. G., A One-Step Synthesis of 1,3-Dithiol-2-ylphosphonate Esters from 1,3-Dithiole-2-thiones. *Synthesis* **1994**, 1994 (02), 195.
78. Smeets, J. W. H.; Sijbesma, R. P.; Niele, F. G. M.; Spek, A. L.; Smeets, W. J. J.; Nolte, R. J. M., Novel concave building block for the synthesis of organic hosts. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (3), 928.
79. Halgren, T. A., *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 490
80. Hudhomme, P.; Liu, S. G.; Kreher, D.; Cariou, M.; Gorgues, A., New versatile building blocks in tetrathiafulvalene (TTF) chemistry: 2,3-bis(bromomethyl) and tetrakis(bromomethyl)TTFs. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40 (15), 2927.
81. Baffreau, J.; Dumur, F.; Hudhomme, P., New Versatile Building Block for the Construction of Tetrathiafulvalene-Based Donor–Acceptor Systems. *Organic Letters* **2006**, 8 (7), 1307.
82. Spanggaard, H.; Prehn, J.; Nielsen, M. B.; Levillain, E.; Allain, M.; Becher, J., Multiple-Bridged Bis-Tetrathiafulvalenes: New Synthetic Protocols and Spectroelectrochemical Investigations. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122 (39), 9486.
83. Chiang, P. T.; Chen, N. C.; Lai, C. C.; Chiu, S. H., Direct observation of mixed-valence and radical cation dimer states of tetrathiafulvalene in solution at room temperature: association and dissociation of molecular clip dimers under oxidative control. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14 (21), 6546.
84. Lyskawa, J.; Salle, M.; Balandier, J.-Y.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Allain, M.; Viel, P.; Palacin, S., Monitoring the formation of TTF dimers by Na⁺ complexation. *Chemical Communications* **2006**, (21), 2233.
85. Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, B.; Kaufman, F. B.; Seiden, P. E., Optical properties of the radical cation tetrathiafulvalenium in its mixed-valence and monovalence halide salts. *Physical Review B* **1979**, 19 (2), 730.
86. (a) Olson, M. A.; Braunschweig, A. B.; Ikeda, T.; Fang, L.; Trabolsi, A.; Slawin, A. M. Z.; Khan, S. I.; Stoddart, J. F., Thermodynamic forecasting of mechanically interlocked switches. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, 7 (21), 4391; (b) Bryce, M. R.; Cooke, G.; Duclairoir, F. M. A.; Rotello, V. M., An investigation of the complexation behaviour of structurally modified tetrathiafulvalene derivatives with the electron deficient cyclophane cyclobis(paraquat-p-phenylene). *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (6), 1143; (c) Nielsen, M. B.; Jeppesen, J. O.; Lau, J.; Lomholt, C.; Damgaard, D.; Jacobsen, J. P.; Becher, J.; Stoddart, J. F., Binding Studies between Tetrathiafulvalene Derivatives and Cyclobis(paraquat-p-phenylene). *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66 (10), 3559.
87. Liu, Y.; Flood, A. H.; Bonvallet, P. A.; Vignon, S. A.; Northrop, B. H.; Tseng, H.-R.; Jeppesen, J. O.; Huang, T. J.; Brough, B.; Baller, M.; Magonov, S.; Solares, S. D.; Goddard, W. A.; Ho, C.-M.; Stoddart, J. F., Linear Artificial Molecular Muscles. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (27), 9745.
88. Thordarson, P., Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (3), 1305.
89. Hirose, K., A Practical Guide for the Determination of Binding Constants. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry* **2001**, 39 (3-4), 193.
90. Hardouin-Lerouge, M. Synthèse et propriétés de clips moléculaires électroactifs pour la reconnaissance supramoléculaire de molécules neutres. Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2011.

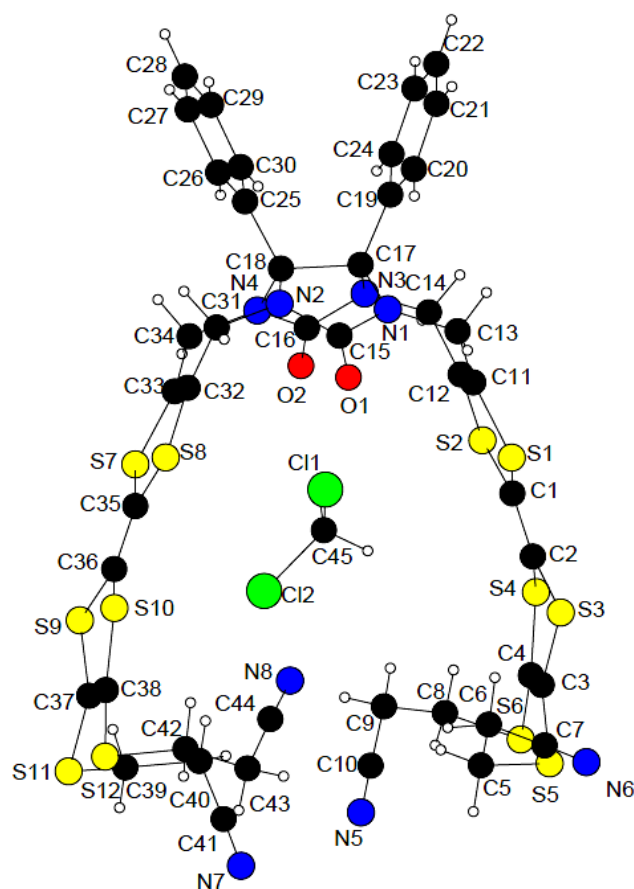
91. (a) Cava, M. P.; Deana, A. A.; Muth, K., Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. VIII. The Mechanism of Formation of 1,2-Dibromobenzocyclobutene; A New Diels-Alder Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81* (24), 6458; (b) Cava, M. P.; Napier, D. R., Condensed Cyclobutane Aromatic Systems. IV. Benzocyclobutene and 1-Bromobenzocyclobutene. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (9), 2255.
92. Sijbesma, R. P.; Kentgens, A. P. M.; Lutz, E. T. G.; van der Maas, J. H.; Nolte, R. J. M., Binding features of molecular clips derived from diphenylglycoluril. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (20), 8999.
93. Dumur, F.; Gautier, N.; Gallego-Planas, N.; Şahin, Y.; Levillain, E.; Mercier, N.; Hudhomme, P.; Masino, M.; Girlando, A.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C., Novel Fused D–A Dyad and A–D–A Triad Incorporating Tetrathiafulvalene and p-Benzoquinone. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (6), 2164.
94. Walker, D.; Hiebert, J. D., 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone and Its Reactions. *Chemical Reviews* **1967**, *67* (2), 153.
95. Thomas, A. D.; Miller, L. L., Repetitive Diels-Alder reactions for the growth of linear polyacenequinoid derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51* (22), 4160.
96. Bénard, C. P.; Geng, Z.; Heuft, M. A.; VanCrey, K.; Fallis, A. G., Double Diels–Alder Strategies to Soluble 2,9- and 2,9,6,13-Tetraethynylpentacenes, Photolytic [4 + 4] Cycloadditions, and Pentacene Crystal Packing. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72* (19), 7229.
97. Pochorovski, I.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ebert, M.-O.; Schweizer, W. B.; Diederich, F., Quinone-Based, Redox-Active Resorcin[4]arene Cavitands. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (1), 262.
98. Jain, A.; Rao, K. V.; Mogera, U.; Sagade, A. A.; George, S. J., Dynamic Self-Assembly of Charge-Transfer Nanofibers of Tetrathiafulvalene Derivatives with F4TCNQ. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (44), 12355.
99. Tiefenbacher, K.; Dube, H.; Ajami, D.; Rebek, J., Jr., A transparent photo-responsive organogel based on a glycoluril supergelator. *Chemical Communications* **2011**, *47* (26), 7341.
100. Mitamura, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; Osuka, A., Straightforward access to aryl-substituted tetrathiafulvalenes by palladium-catalysed direct C-H arylation and their photophysical and electrochemical properties. *Chemical Science* **2011**, *2* (10), 2017.
101. Baruah, B.; Boruah, A.; Prajapati, D.; Sandhu, J. S., Sm or Zn-Induced Coupling Reactions. A Facile Route to 1,2-Diketones. *Tetrahedron Letters* **1997**, *38* (43), 7603.
102. Jia, H.-P.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W., C–H oxidation using graphite oxide. *Tetrahedron* **2011**, *67* (24), 4431.
103. Nakano, E.; Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Abe, J., Electrochemistry of Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers: Rational Understanding of the Electronic Structures. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (12), 2288.
104. Barnett, S. F.; Defeo-Jones, D. D.; Hartman, G. D.; Huber, H. E.; Stirdivant, S. M.; Heimbrook, D. C. Preparation of quinazolines and analogs as Akt inhibitors and indoles as protein kinase inhibitors for use in synergistic combination therapy for the treatment of cancer. US20040102360A1, 2004.
105. Chen, H.; Nilsen, C. N.; Choudhury, A.; Sorgi, K. L., A safe and convenient synthesis of 4-benzyloxy-3-chloroaniline. *ARKIVOC (Gainesville, FL, U. S.)* **2008**, (14), 1.
106. Ma, H.; Kang, M.-S.; Xu, Q.-M.; Kim, K.-S.; Jen, A. K. Y., Thiol-Linked Anthraquinone Anthryl Acetylene Molecule: Synthesis, Self-assembly, and Photoelectrochemical Properties. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (11), 2896.
107. Sessler, J. L.; Cho, D.-G.; Lynch, V., Diindolylquinoxalines: Effective Indole-Based Receptors for Phosphate Anion. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (51), 16518.
108. Zapata, F.; Caballero, A.; Molina, P.; Tarraga, A., A ferrocene-quinoxaline derivative as a highly selective probe for colorimetric and redox sensing of toxic mercury(II) cations. *Sensors (Basel)* **2010**, *10* (12), 11311.
109. Jia, H.-P.; Forgie, J. C.; Liu, S.-X.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Neels, A.; Skabara, P. J.; Decurtins, S., Tetrathiafulvalene-annulated dipyrrolylquinoxaline: the effect of fluoride on its optical and electrochemical behaviors. *Tetrahedron* **2012**, *68* (5), 1590.

110. Amacher, A.; Yi, C.; Yang, J.; Bircher, M. P.; Fu, Y.; Cascella, M.; Gratzel, M.; Decurtins, S.; Liu, S.-X., A quinoxaline-fused tetrathiafulvalene-based sensitizer for efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* **2014**, 50 (49), 6540.
111. Jia, C.; Liu, S. X.; Tanner, C.; Leiggenger, C.; Neels, A.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Leutwyler, S.; Hauser, A.; Decurtins, S., An experimental and computational study on intramolecular charge transfer: a tetrathiafulvalene-fused dipyrrophenazine molecule. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13 (13), 3804.
112. Chen, Z.; Lohr, A.; Saha-Moller, C. R.; Würthner, F., Self-assembled [small pi]-stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (2), 564.
113. Smulders, M. M.; Nieuwenhuizen, M. M.; de Greef, T. F.; van der Schoot, P.; Schenning, A. P.; Meijer, E. W., How to distinguish isodesmic from cooperative supramolecular polymerisation. *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16 (1), 362.
114. Park, S.-M.; Herndon, W. C., Determination of dimerization constants of organic compounds by nmr spectrometric methods. *Tetrahedron Letters* **1978**, 19 (27), 2363.
115. Kastler, M.; Pisula, W.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K., Influence of Alkyl Substituents on the Solution- and Surface-Organization of Hexa-peri-hexabenzocoronenes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (12), 4286.
116. Ford, W. E., Photochemistry of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride dyes: visible absorption and fluorescence of the di(glycyl)imide derivative monomer and dimer in basic aqueous solutions. *Journal of Photochemistry* **1987**, 37 (1), 189.
117. Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C., Fluorescent J-type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes. *Chemistry – A European Journal* **2001**, 7 (10), 2245.
118. Shao, C.; Stolte, M.; Würthner, F., Backbone-Directed Perylene Dye Self-Assembly into Oligomer Stacks. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (40), 10463.
119. Enozawa, H.; Hasegawa, M.; Takamatsu, D.; Fukui, K.-i.; Iyoda, M., Synthesis of Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro- [18]annulenes and Their Self-Assembly. *Organic Letters* **2006**, 8 (9), 1917.
120. Andersson, A. S.; Kilså, K.; Hassenkam, T.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Gross, M.; Brøndsted Nielsen, M.; Diederich, F., Synthesis and Characteristics of a Nonaggregating Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro[18]annulene. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (33), 8451.
121. Iyoda, M.; Hasegawa, M.; Takano, J.-i.; Hara, K.; Kuwatani, Y., Intramolecular Charge Interaction in the Radical Cations and Dications of Conjugated Tetrathiafulvalene Dimers. *Chemistry Letters* **2002**, 31 (6), 590.
122. Hasegawa, M.; Takano, J.-i.; Enozawa, H.; Kuwatani, Y.; Iyoda, M., Aggregation of star-shaped tris(tetrathiafulvalenylethynyl) benzene in solution and in the solid state. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45 (21), 4109.
123. Hasegawa, M.; Enozawa, H.; Kawabata, Y.; Iyoda, M., Hexagonally Ordered Nanostructures Comprised of a Flexible Disk-like Molecule with High Self-Assembling Properties at Neutral and Cationic States. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (11), 3072.
124. Ziessel, R.; Steffen, A.; Starck, M., Design and synthesis of phosphorylated pyridine-based ligands for lanthanide complexation. Part 1. *Tetrahedron Letters* **2012**, 53 (29), 3713.
125. Geng, Y.; Fiolka, C.; Kramer, K.; Hauser, J.; Laukhin, V.; Decurtins, S.; Liu, S.-X., A quinoxaline-fused tetrathiafulvalene derivative and its semiconducting charge-transfer salt: synthesis, crystal structures and physical properties. *New Journal of Chemistry* **2014**, 38 (5), 2052.
126. Cotelle, Y.; Allain, M.; Legoupy, S.; Hudhomme, P., Fused Glycoluril-Tetrathiafulvalene Molecular Clips as Receptors for Neutral Electron Acceptor Guests. *Organic Letters* **2014**, 16 (10), 2590.
127. Blanchard, P. Hydroxyméthyl-tétrathiafulvalènes: vers un nouveau contrôle de l'organisation structurale des métaux organiques correspondants par liaison hydrogène. Thèse de doctorat, Université de Nantes et Angers, 1994.
128. Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K., An Improved Large-Scale (90 g) Synthesis of Bis(tetraethylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiol)zincate: Synthesis and X-

- ray Crystal Structures of Bicyclic and Tricyclic 1,4-Dithiocines Derived from 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT). *Synthesis* **1998**, 11 (11), 1615.
129. Hudhomme, P.; Blanchard, P.; Sallé, M.; Le Moustarder, S.; Riou, A.; Jubault, M.; Gorgues, A.; Duguay, G., Studies of the First S-Position Isomer of Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (8), 878.
130. Sijbesma, R. P.; Nolte, R. J. M., Synthesis of concave receptors derived from diphenylglycoluril. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1993**, 112 (12), 643.
131. Papavassiliou, G. C.; Mousdis, G. A.; Yiannopoulos, S. Y.; Kakoussis, V. C.; Zambounis, J. S., Conducting solids based on some new unsymmetrical tetraheterofulvalenes. *Synthetic Metals* **1988**, 27 (3-4), 373.
132. Iyoda, M.; Kuwatani, Y.; Hara, K.; Ogura, E.; Suzuki, H.; Ito, H.; Mori, T., Halogenated Bis(methylthio)tetrathiafulvalenes as a Unique Donor System. *Chemistry Letters* **1997**, 26 (7), 599.

ANNEXES CRISTALLOGRAPHIQUES

Composé 14 :



Empirical formula	C ₄₄ H ₃₄ N ₈ O ₂ S ₁₂
Formula weight	1091.57316
Temperature	273 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P-1
Unit cell dimensions	a=8.2764(6) Å α = 71.044(6)° b=17.108(2) Å β = 86.04(1)° c=20.280(2) Å γ = 86.672(8)°
Volume	2707.4(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.479
Absorption coefficient	0.662 mm ⁻¹
F(000)	1237.0
Crystal size	0.38 x 0.18 x 0.07 mm
θ range for data collection	3.12 to 27.6°
Limiting indices	-10 $\leq h \leq$ 10, -22 $\leq k \leq$ 22, -26 $\leq l \leq$ 26

Reflections collected/unique	51487/17083 [R(int) = 0.0604]
Completeness to θ	0.978
Absorption correction	Semi empirical from equivalents
Max. and Min. transmission	0.955 and 0.843
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	12287/ 0 / 640
Goodness-of-fit on F^2	1.042
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1308
R indices (all data)	R1 = 0.1302, wR2 = 0.1584
Largest diff. peak and hole	0.983 and -0.652 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-0.0200(5)	0.5983(2)	0.8943(2)	0.0360(9)
C(2)	-0.1197(5)	0.6657(2)	0.8784(2)	0.0386(10)
C(3)	-0.2230(5)	0.8138(2)	0.8116(2)	0.0358(9)
C(4)	-0.3505(5)	0.7654(2)	0.8176(2)	0.0358(9)
C(5)	-0.0698(6)	0.9320(3)	0.6996(3)	0.0646(15)
C(6)	0.1045(7)	0.9239(4)	0.7198(3)	0.0804(19)
C(7)	0.1460(8)	0.9852(6)	0.7497(5)	0.112(3)
C(8)	-0.5710(6)	0.7255(3)	0.7383(2)	0.0477(11)
C(9)	-0.4416(7)	0.7228(3)	0.6829(3)	0.0568(13)
C(10)	-0.4097(6)	0.8033(4)	0.6321(3)	0.0587(13)
C(11)	0.2296(5)	0.4961(2)	0.91497(19)	0.0332(9)
C(12)	0.1028(5)	0.4495(2)	0.91853(19)	0.0327(9)
C(13)	0.4030(5)	0.4643(2)	0.9222(2)	0.0361(9)
C(14)	0.1141(5)	0.3567(2)	0.9308(2)	0.0330(9)
C(15)	0.5380(4)	0.4539(2)	0.81217(19)	0.0289(8)
C(16)	0.1793(5)	0.3422(2)	0.81544(19)	0.0308(9)
C(17)	0.4002(4)	0.3354(2)	0.88434(19)	0.0278(8)

C(18)	0.4642(4)	0.3228(2)	0.81150(19)	0.0287(8)
C(19)	0.4662(5)	0.2712(2)	0.94875(19)	0.0324(9)
C(20)	0.6125(6)	0.2831(3)	0.9742(2)	0.0468(11)
C(21)	0.6765(7)	0.2219(3)	1.0297(3)	0.0646(15)
C(22)	0.5967(8)	0.1499(4)	1.0604(3)	0.0702(17)
C(23)	0.4528(7)	0.1381(3)	1.0369(3)	0.0637(15)
C(24)	0.3875(6)	0.1990(3)	0.9810(2)	0.0470(11)
C(25)	0.5560(5)	0.2415(2)	0.81790(19)	0.0317(9)
C(26)	0.4733(6)	0.1719(3)	0.8198(2)	0.0451(11)
C(27)	0.5602(8)	0.0971(3)	0.8286(3)	0.0621(15)
C(28)	0.7234(8)	0.0921(3)	0.8356(3)	0.0687(16)
C(29)	0.8069(7)	0.1610(3)	0.8334(3)	0.0574(13)
C(30)	0.7230(5)	0.2351(3)	0.8243(2)	0.0436(10)
C(31)	0.6322(5)	0.4147(2)	0.70916(19)	0.0335(9)
C(32)	0.5062(5)	0.4514(2)	0.65578(19)	0.0306(9)
C(33)	0.3671(5)	0.4167(2)	0.65260(19)	0.0308(9)
C(34)	0.3083(5)	0.3358(2)	0.70386(19)	0.0346(9)
C(35)	0.3697(5)	0.5526(2)	0.54722(19)	0.0310(9)
C(36)	0.3347(5)	0.6182(2)	0.4924(2)	0.0329(9)
C(37)	0.1791(5)	0.7371(2)	0.40220(19)	0.0316(9)
C(38)	0.3180(5)	0.7704(2)	0.4098(2)	0.0322(9)
C(39)	-0.1481(5)	0.7670(3)	0.4097(2)	0.0419(10)
C(40)	-0.1346(5)	0.7926(3)	0.4740(2)	0.0434(10)
C(41)	-0.1251(5)	0.8818(3)	0.4565(2)	0.0482(11)
C(42)	0.4367(5)	0.9106(3)	0.4299(3)	0.0478(11)
C(43)	0.3067(6)	0.9304(3)	0.4781(3)	0.0540(12)
C(44)	0.2411(6)	0.8588(3)	0.5329(3)	0.0566(13)
C(45)	-0.0096(9)	0.5705(10)	0.7146(4)	0.227(8)
C(46)	0.889(2)	-0.0045(17)	1.0290(10)	0.124(11)
N(1)	0.4536(4)	0.41853(18)	0.87480(16)	0.0305(7)
N(2)	0.5673(4)	0.39368(18)	0.78082(15)	0.0288(7)
N(3)	0.2254(4)	0.33243(18)	0.88167(15)	0.0279(7)
N(4)	0.3137(4)	0.33144(19)	0.77601(15)	0.0315(7)
N(5)	-0.3870(7)	0.8666(4)	0.5930(3)	0.0878(17)

N(6)	0.1809(10)	1.0331(6)	0.7712(6)	0.175(4)
N(7)	-0.1191(6)	0.9523(3)	0.4410(3)	0.0702(13)
N(8)	0.1927(7)	0.8045(4)	0.5769(3)	0.0899(17)
O(1)	0.5848(3)	0.52396(16)	0.79008(14)	0.0401(7)
O(2)	0.0404(3)	0.35598(18)	0.79628(15)	0.0429(7)
S(1)	0.18922(14)	0.60194(6)	0.90183(5)	0.0389(3)
S(2)	-0.08989(13)	0.49852(6)	0.90826(6)	0.0403(3)
S(3)	-0.05566(14)	0.76714(6)	0.86145(6)	0.0432(3)
S(4)	-0.33059(14)	0.66269(7)	0.87309(6)	0.0467(3)
S(5)	-0.22514(15)	0.92038(7)	0.76866(7)	0.0507(3)
S(6)	-0.53849(13)	0.80005(7)	0.78195(6)	0.0447(3)
S(7)	0.24543(13)	0.46714(6)	0.58229(5)	0.0367(3)
S(8)	0.55013(12)	0.54504(6)	0.59032(5)	0.0346(2)
S(9)	0.16091(12)	0.62925(6)	0.44352(5)	0.0374(2)
S(10)	0.46492(12)	0.70160(6)	0.45855(6)	0.0390(3)
S(11)	0.02620(13)	0.79104(7)	0.34802(5)	0.0417(3)
S(12)	0.37289(14)	0.87158(7)	0.36317(6)	0.0443(3)
Cl(1)	0.18859(19)	0.56591(10)	0.72749(8)	0.0816(5)
Cl(2)	-0.0776(2)	0.60929(12)	0.63130(9)	0.0947(5)
Cl(3)	1.0245(4)	0.0734(2)	1.0211(3)	0.1627(17)
H(5A)	-0.0853	0.8910	0.6772	0.078
H(5B)	-0.0864	0.9860	0.6651	0.078
H(6A)	0.1238	0.8694	0.7532	0.097
H(6B)	0.1753	0.9283	0.6787	0.097
H(8A)	-0.5765	0.6710	0.7730	0.057
H(8B)	-0.6749	0.7385	0.7171	0.057
H(9A)	-0.3421	0.6994	0.7053	0.068
H(9B)	-0.4744	0.6864	0.6586	0.068
H(13A)	0.4727	0.5107	0.9133	0.043
H(13B)	0.4165	0.4286	0.9698	0.043
H(14A)	0.1484	0.3288	0.9777	0.040
H(14B)	0.0071	0.3382	0.9278	0.040
H(20)	0.6663	0.3321	0.9536	0.056
H(21)	0.7742	0.2294	1.0465	0.078

H(22)	0.6412	0.1088	1.0977	0.084
H(23)	0.3987	0.0893	1.0583	0.076
H(24)	0.2892	0.1910	0.9650	0.056
H(26)	0.3619	0.1754	0.8153	0.054
H(27)	0.5064	0.0504	0.8298	0.074
H(28)	0.7797	0.0418	0.8419	0.082
H(29)	0.9183	0.1570	0.8381	0.069
H(30)	0.7785	0.2816	0.8225	0.052
H(31A)	0.6812	0.3652	0.7015	0.040
H(31B)	0.7168	0.4540	0.7020	0.040
H(34A)	0.1977	0.3288	0.6944	0.041
H(34B)	0.3746	0.2905	0.6964	0.041
H(39A)	-0.2439	0.7943	0.3861	0.050
H(39B)	-0.1629	0.7079	0.4245	0.050
H(40A)	-0.2281	0.7741	0.5057	0.052
H(40B)	-0.0386	0.7658	0.4978	0.052
H(42A)	0.5122	0.8701	0.4581	0.057
H(42B)	0.4958	0.9604	0.4069	0.057
H(43A)	0.3504	0.9667	0.4999	0.065
H(43B)	0.2184	0.9606	0.4504	0.065
H(45A)	-0.0629	0.6032	0.7415	0.272
H(45B)	-0.0482	0.5148	0.7348	0.272
H(46A)	0.7859	0.0200	1.0110	0.149
H(46B)	0.8708	-0.0367	1.0779	0.149

Table 3. Bond lengths [Å] for molecular clip **14**.

C(1)-C(2)	1.341(6)	C(3)-S(5)	1.746(4)
C(1)-S(1)	1.755(4)	C(3)-S(3)	1.766(4)
C(1)-S(2)	1.763(4)	C(4)-S(6)	1.750(4)
C(2)-S(4)	1.761(4)	C(4)-S(4)	1.758(4)
C(2)-S(3)	1.762(4)	C(5)-C(6)	1.513(7)
C(3)-C(4)	1.354(6)	C(5)-S(5)	1.804(6)

C(5)-H(5A)	0.9700	C(17)-C(18)	1.611(5)
C(5)-H(5B)	0.9700	C(18)-N(4)	1.458(5)
C(6)-C(7)	1.438(12)	C(18)-N(2)	1.463(4)
C(6)-H(6A)	0.9700	C(18)-C(25)	1.518(5)
C(6)-H(6B)	0.9700	C(19)-C(24)	1.374(6)
C(7)-N(6)	1.107(11)	C(19)-C(20)	1.398(6)
C(8)-C(9)	1.508(7)	C(20)-C(21)	1.378(6)
C(8)-S(6)	1.814(4)	C(20)-H(20)	0.9300
C(8)-H(8A)	0.9700	C(21)-C(22)	1.371(8)
C(8)-H(8B)	0.9700	C(21)-H(21)	0.9300
C(9)-C(10)	1.452(7)	C(22)-C(23)	1.363(8)
C(9)-H(9A)	0.9700	C(22)-H(22)	0.9300
C(9)-H(9B)	0.9700	C(23)-C(24)	1.385(6)
C(10)-N(5)	1.133(7)	C(23)-H(23)	0.9300
C(11)-C(12)	1.338(5)	C(24)-H(24)	0.9300
C(11)-C(13)	1.505(6)	C(25)-C(30)	1.392(6)
C(11)-S(1)	1.758(4)	C(25)-C(26)	1.396(5)
C(12)-C(14)	1.523(5)	C(26)-C(27)	1.397(7)
C(12)-S(2)	1.751(4)	C(26)-H(26)	0.9300
C(13)-N(1)	1.451(5)	C(27)-C(28)	1.363(8)
C(13)-H(13A)	0.9700	C(27)-H(27)	0.9300
C(13)-H(13B)	0.9700	C(28)-C(29)	1.387(8)
C(14)-N(3)	1.453(5)	C(28)-H(28)	0.9300
C(14)-H(14A)	0.9700	C(29)-C(30)	1.374(6)
C(14)-H(14B)	0.9700	C(29)-H(29)	0.9300
C(15)-O(1)	1.212(4)	C(30)-H(30)	0.9300
C(15)-N(1)	1.376(5)	C(31)-N(2)	1.451(5)
C(15)-N(2)	1.378(5)	C(31)-C(32)	1.514(5)
C(16)-O(2)	1.224(4)	C(31)-H(31A)	0.9700
C(16)-N(4)	1.364(5)	C(31)-H(31B)	0.9700
C(16)-N(3)	1.377(5)	C(32)-C(33)	1.340(5)
C(17)-N(3)	1.456(5)	C(32)-S(8)	1.755(4)
C(17)-N(1)	1.462(4)	C(33)-C(34)	1.519(5)
C(17)-C(19)	1.519(5)	C(33)-S(7)	1.758(4)

C(34)-N(4)	1.444(5)	C(40)-H(40B)	0.9700
C(34)-H(34A)	0.9700	C(41)-N(7)	1.145(6)
C(34)-H(34B)	0.9700	C(42)-C(43)	1.501(7)
C(35)-C(36)	1.333(5)	C(42)-S(12)	1.812(5)
C(35)-S(8)	1.759(4)	C(42)-H(42A)	0.9700
C(35)-S(7)	1.760(4)	C(42)-H(42B)	0.9700
C(36)-S(10)	1.763(4)	C(43)-C(44)	1.463(7)
C(36)-S(9)	1.769(4)	C(43)-H(43A)	0.9700
C(37)-C(38)	1.351(5)	C(43)-H(43B)	0.9700
C(37)-S(11)	1.749(4)	C(44)-N(8)	1.129(6)
C(37)-S(9)	1.773(4)	C(45)-Cl(1)	1.673(8)
C(38)-S(12)	1.750(4)	C(45)-Cl(2)	1.723(8)
C(38)-S(10)	1.757(4)	C(45)-H(45A)	0.9700
C(39)-C(40)	1.516(6)	C(45)-H(45B)	0.9700
C(39)-S(11)	1.817(4)	C(46)-Cl(3)	1.75(3)
C(39)-H(39A)	0.9700	C(46)-Cl(3)#1	1.874(17)
C(39)-H(39B)	0.9700	C(46)-H(46A)	0.9700
C(40)-C(41)	1.457(7)	C(46)-H(46B)	0.9700
C(40)-H(40A)	0.9700	Cl(3)-C(46)#1	1.874(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y,-z+2

Table 4. Bond angles [deg] for molecular clip **14**.

C(2)-C(1)-S(1)	123.2(3)	C(4)-C(3)-S(3)	116.4(3)
C(2)-C(1)-S(2)	122.1(3)	S(5)-C(3)-S(3)	118.6(2)
S(1)-C(1)-S(2)	114.6(2)	C(3)-C(4)-S(6)	125.0(3)
C(1)-C(2)-S(4)	123.7(3)	C(3)-C(4)-S(4)	116.6(3)
C(1)-C(2)-S(3)	124.1(3)	S(6)-C(4)-S(4)	118.0(2)
S(4)-C(2)-S(3)	112.2(2)	C(6)-C(5)-S(5)	117.2(4)
C(4)-C(3)-S(5)	124.5(3)	C(6)-C(5)-H(5A)	108.0

S(5)-C(5)-H(5A)	108.0	C(11)-C(13)-H(13B)	109.0
C(6)-C(5)-H(5B)	108.0	H(13A)-C(13)-H(13B)	107.8
S(5)-C(5)-H(5B)	108.0	N(3)-C(14)-C(12)	114.0(3)
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.3	N(3)-C(14)-H(14A)	108.7
C(7)-C(6)-C(5)	113.4(6)	C(12)-C(14)-H(14A)	108.7
C(7)-C(6)-H(6A)	108.9	N(3)-C(14)-H(14B)	108.7
C(5)-C(6)-H(6A)	108.9	C(12)-C(14)-H(14B)	108.7
C(7)-C(6)-H(6B)	108.9	H(14A)-C(14)-H(14B)	107.6
C(5)-C(6)-H(6B)	108.9	O(1)-C(15)-N(1)	126.4(4)
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.7	O(1)-C(15)-N(2)	126.1(4)
N(6)-C(7)-C(6)	178.2(12)	N(1)-C(15)-N(2)	107.4(3)
C(9)-C(8)-S(6)	114.2(3)	O(2)-C(16)-N(4)	126.3(3)
C(9)-C(8)-H(8A)	108.7	O(2)-C(16)-N(3)	125.4(4)
S(6)-C(8)-H(8A)	108.7	N(4)-C(16)-N(3)	108.3(3)
C(9)-C(8)-H(8B)	108.7	N(3)-C(17)-N(1)	112.8(3)
S(6)-C(8)-H(8B)	108.7	N(3)-C(17)-C(19)	112.6(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.6	N(1)-C(17)-C(19)	112.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	113.7(4)	N(3)-C(17)-C(18)	101.9(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.8	N(1)-C(17)-C(18)	101.5(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	108.8	C(19)-C(17)-C(18)	114.6(3)
C(10)-C(9)-H(9B)	108.8	N(4)-C(18)-N(2)	112.6(3)
C(8)-C(9)-H(9B)	108.8	N(4)-C(18)-C(25)	112.7(3)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.7	N(2)-C(18)-C(25)	111.9(3)
N(5)-C(10)-C(9)	178.8(7)	N(4)-C(18)-C(17)	101.6(3)
C(12)-C(11)-C(13)	124.8(4)	N(2)-C(18)-C(17)	102.0(3)
C(12)-C(11)-S(1)	117.2(3)	C(25)-C(18)-C(17)	115.3(3)
C(13)-C(11)-S(1)	117.9(3)	C(24)-C(19)-C(20)	118.9(4)
C(11)-C(12)-C(14)	124.6(4)	C(24)-C(19)-C(17)	120.7(4)
C(11)-C(12)-S(2)	117.9(3)	C(20)-C(19)-C(17)	120.3(4)
C(14)-C(12)-S(2)	117.5(3)	C(21)-C(20)-C(19)	119.7(5)
N(1)-C(13)-C(11)	112.9(3)	C(21)-C(20)-H(20)	120.2
N(1)-C(13)-H(13A)	109.0	C(19)-C(20)-H(20)	120.2
C(11)-C(13)-H(13A)	109.0	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(5)
N(1)-C(13)-H(13B)	109.0	C(22)-C(21)-H(21)	119.9

C(20)-C(21)-H(21)	119.9	C(33)-C(32)-C(31)	125.5(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.7(5)	C(33)-C(32)-S(8)	117.3(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.7	C(31)-C(32)-S(8)	117.2(3)
C(21)-C(22)-H(22)	119.7	C(32)-C(33)-C(34)	125.2(3)
C(22)-C(23)-C(24)	119.6(5)	C(32)-C(33)-S(7)	117.6(3)
C(22)-C(23)-H(23)	120.2	C(34)-C(33)-S(7)	117.2(3)
C(24)-C(23)-H(23)	120.2	N(4)-C(34)-C(33)	113.4(3)
C(19)-C(24)-C(23)	120.8(5)	N(4)-C(34)-H(34A)	108.9
C(19)-C(24)-H(24)	119.6	C(33)-C(34)-H(34A)	108.9
C(23)-C(24)-H(24)	119.6	N(4)-C(34)-H(34B)	108.9
C(30)-C(25)-C(26)	119.5(4)	C(33)-C(34)-H(34B)	108.9
C(30)-C(25)-C(18)	120.1(3)	H(34A)-C(34)-H(34B)	107.7
C(26)-C(25)-C(18)	120.4(4)	C(36)-C(35)-S(8)	121.3(3)
C(25)-C(26)-C(27)	119.1(5)	C(36)-C(35)-S(7)	124.4(3)
C(25)-C(26)-H(26)	120.4	S(8)-C(35)-S(7)	114.4(2)
C(27)-C(26)-H(26)	120.4	C(35)-C(36)-S(10)	122.5(3)
C(28)-C(27)-C(26)	120.3(5)	C(35)-C(36)-S(9)	124.5(3)
C(28)-C(27)-H(27)	119.8	S(10)-C(36)-S(9)	112.9(2)
C(26)-C(27)-H(27)	119.8	C(38)-C(37)-S(11)	124.4(3)
C(27)-C(28)-C(29)	121.0(5)	C(38)-C(37)-S(9)	117.2(3)
C(27)-C(28)-H(28)	119.5	S(11)-C(37)-S(9)	118.0(2)
C(29)-C(28)-H(28)	119.5	C(37)-C(38)-S(12)	124.4(3)
C(30)-C(29)-C(28)	119.2(5)	C(37)-C(38)-S(10)	116.4(3)
C(30)-C(29)-H(29)	120.4	S(12)-C(38)-S(10)	118.3(2)
C(28)-C(29)-H(29)	120.4	C(40)-C(39)-S(11)	114.3(3)
C(29)-C(30)-C(25)	120.8(4)	C(40)-C(39)-H(39A)	108.7
C(29)-C(30)-H(30)	119.6	S(11)-C(39)-H(39A)	108.7
C(25)-C(30)-H(30)	119.6	C(40)-C(39)-H(39B)	108.7
N(2)-C(31)-C(32)	113.6(3)	S(11)-C(39)-H(39B)	108.7
N(2)-C(31)-H(31A)	108.8	H(39A)-C(39)-H(39B)	107.6
C(32)-C(31)-H(31A)	108.8	C(41)-C(40)-C(39)	112.1(4)
N(2)-C(31)-H(31B)	108.8	C(41)-C(40)-H(40A)	109.2
C(32)-C(31)-H(31B)	108.8	C(39)-C(40)-H(40A)	109.2
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.7	C(41)-C(40)-H(40B)	109.2

C(39)-C(40)-H(40B)	109.2	H(46A)-C(46)-H(46B)	108.2
H(40A)-C(40)-H(40B)	107.9	C(15)-N(1)-C(13)	122.5(3)
N(7)-C(41)-C(40)	178.1(5)	C(15)-N(1)-C(17)	113.9(3)
C(43)-C(42)-S(12)	117.2(3)	C(13)-N(1)-C(17)	123.1(3)
C(43)-C(42)-H(42A)	108.0	C(15)-N(2)-C(31)	120.7(3)
S(12)-C(42)-H(42A)	108.0	C(15)-N(2)-C(18)	112.5(3)
C(43)-C(42)-H(42B)	108.0	C(31)-N(2)-C(18)	121.2(3)
S(12)-C(42)-H(42B)	108.0	C(16)-N(3)-C(14)	120.1(3)
H(42A)-C(42)-H(42B)	107.2	C(16)-N(3)-C(17)	112.2(3)
C(44)-C(43)-C(42)	115.2(4)	C(14)-N(3)-C(17)	121.5(3)
C(44)-C(43)-H(43A)	108.5	C(16)-N(4)-C(34)	122.9(3)
C(42)-C(43)-H(43A)	108.5	C(16)-N(4)-C(18)	113.6(3)
C(44)-C(43)-H(43B)	108.5	C(34)-N(4)-C(18)	123.3(3)
C(42)-C(43)-H(43B)	108.5	C(1)-S(1)-C(11)	95.14(19)
H(43A)-C(43)-H(43B)	107.5	C(12)-S(2)-C(1)	95.0(2)
N(8)-C(44)-C(43)	177.7(6)	C(2)-S(3)-C(3)	94.08(19)
Cl(1)-C(45)-Cl(2)	120.3(5)	C(4)-S(4)-C(2)	94.35(19)
Cl(1)-C(45)-H(45A)	107.2	C(3)-S(5)-C(5)	103.5(2)
Cl(2)-C(45)-H(45A)	107.2	C(4)-S(6)-C(8)	101.7(2)
Cl(1)-C(45)-H(45B)	107.2	C(33)-S(7)-C(35)	95.13(18)
Cl(2)-C(45)-H(45B)	107.2	C(32)-S(8)-C(35)	95.43(18)
H(45A)-C(45)-H(45B)	106.9	C(36)-S(9)-C(37)	94.33(18)
Cl(3)-C(46)-Cl(3)#1	109.4(11)	C(38)-S(10)-C(36)	95.26(18)
Cl(3)-C(46)-H(46A)	109.8	C(37)-S(11)-C(39)	99.89(19)
Cl(3)#1-C(46)-H(46A)	109.8	C(38)-S(12)-C(42)	103.7(2)
Cl(3)-C(46)-H(46B)	109.8	C(46)-Cl(3)-C(46)#1	70.6(11)
Cl(3)#1-C(46)-H(46B)	109.8		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y,-z+2

Table 5. Anisotropic displacement parameters for molecular clip **14**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

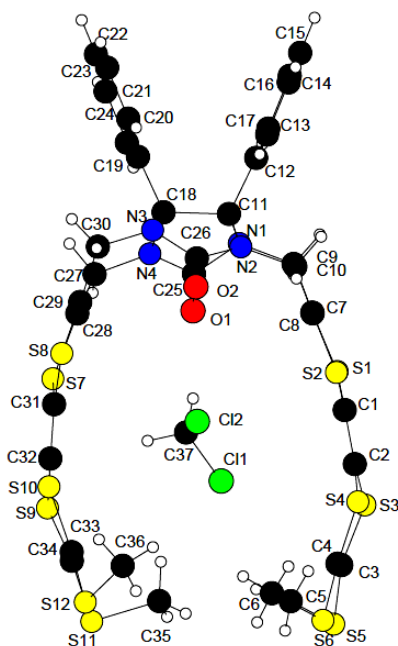
$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.053(3)	0.024(2)	0.030(2)	-0.0077(16)	0.0004(19)	-0.0045(18)
C(2)	0.049(3)	0.031(2)	0.035(2)	-0.0093(17)	-0.0027(19)	-0.0031(19)
C(3)	0.043(2)	0.027(2)	0.040(2)	-0.0139(17)	-0.0069(19)	0.0035(18)
C(4)	0.043(2)	0.030(2)	0.037(2)	-0.0148(17)	-0.0035(18)	0.0011(18)
C(5)	0.063(3)	0.052(3)	0.063(3)	0.005(2)	-0.008(3)	-0.010(3)
C(6)	0.056(3)	0.067(4)	0.086(4)	0.018(3)	-0.002(3)	0.002(3)
C(7)	0.057(4)	0.102(6)	0.164(8)	-0.017(6)	-0.051(5)	-0.005(4)
C(8)	0.056(3)	0.046(3)	0.043(3)	-0.014(2)	-0.010(2)	-0.010(2)
C(9)	0.082(4)	0.045(3)	0.051(3)	-0.026(2)	-0.003(3)	0.001(3)
C(10)	0.056(3)	0.081(4)	0.043(3)	-0.024(3)	0.004(2)	-0.017(3)
C(11)	0.045(2)	0.026(2)	0.029(2)	-0.0100(16)	0.0003(18)	-0.0034(17)
C(12)	0.044(2)	0.027(2)	0.026(2)	-0.0082(16)	0.0034(17)	-0.0024(17)
C(13)	0.045(2)	0.031(2)	0.038(2)	-0.0165(18)	-0.0063(19)	-0.0079(18)
C(14)	0.036(2)	0.028(2)	0.034(2)	-0.0100(17)	0.0067(17)	-0.0061(17)
C(15)	0.0269(19)	0.026(2)	0.033(2)	-0.0068(16)	-0.0078(16)	-0.0047(16)
C(16)	0.036(2)	0.026(2)	0.029(2)	-0.0051(16)	-0.0013(17)	-0.0113(16)
C(17)	0.032(2)	0.0241(19)	0.030(2)	-0.0115(15)	-0.0009(16)	-0.0087(16)
C(18)	0.032(2)	0.025(2)	0.029(2)	-0.0082(15)	-0.0005(16)	-0.0100(16)
C(19)	0.043(2)	0.031(2)	0.0247(19)	-0.0110(16)	-0.0034(17)	0.0001(17)
C(20)	0.053(3)	0.042(3)	0.049(3)	-0.017(2)	-0.016(2)	0.002(2)
C(21)	0.075(4)	0.068(4)	0.058(3)	-0.026(3)	-0.038(3)	0.020(3)
C(22)	0.104(5)	0.058(4)	0.042(3)	-0.008(3)	-0.027(3)	0.031(3)
C(23)	0.082(4)	0.046(3)	0.046(3)	0.006(2)	-0.003(3)	0.004(3)
C(24)	0.057(3)	0.038(3)	0.038(2)	-0.0012(19)	-0.005(2)	-0.003(2)
C(25)	0.046(2)	0.025(2)	0.0245(19)	-0.0080(15)	0.0024(17)	-0.0047(17)
C(26)	0.060(3)	0.033(2)	0.043(2)	-0.0112(19)	-0.007(2)	-0.008(2)
C(27)	0.102(5)	0.031(3)	0.059(3)	-0.020(2)	-0.012(3)	-0.003(3)

C(28) 0.096(5) 0.045(3) 0.067(4) -0.025(3) -0.009(3) 0.026(3)
 C(29) 0.058(3) 0.054(3) 0.058(3) -0.018(2) 0.000(2) 0.014(3)
 C(30) 0.045(3) 0.037(2) 0.047(3) -0.012(2) -0.002(2) 0.001(2)
 C(31) 0.033(2) 0.036(2) 0.029(2) -0.0052(17) 0.0006(17)-0.0111(17)
 C(32) 0.036(2) 0.030(2) 0.027(2) -0.0094(16) 0.0021(16)-0.0077(17)
 C(33) 0.036(2) 0.030(2) 0.027(2) -0.0089(16)-0.0019(17)-0.0078(17)
 C(34) 0.044(2) 0.034(2) 0.028(2) -0.0112(17)-0.0009(17)-0.0166(18)
 C(35) 0.035(2) 0.027(2) 0.032(2) -0.0113(16)-0.0014(17)-0.0033(16)
 C(36) 0.031(2) 0.031(2) 0.037(2) -0.0115(17)-0.0015(17)-0.0034(16)
 C(37) 0.031(2) 0.033(2) 0.030(2) -0.0105(16) 0.0006(16) 0.0024(17)
 C(38) 0.034(2) 0.026(2) 0.036(2) -0.0087(16) 0.0010(17) 0.0037(16)
 C(39) 0.027(2) 0.046(3) 0.055(3) -0.019(2) -0.0035(19)-0.0002(18)
 C(40) 0.038(2) 0.042(3) 0.048(3) -0.012(2) 0.004(2) 0.0003(19)
 C(41) 0.041(3) 0.057(3) 0.050(3) -0.024(2) 0.007(2) -0.005(2)
 C(42) 0.039(2) 0.037(2) 0.068(3) -0.017(2) -0.005(2) -0.009(2)
 C(43) 0.054(3) 0.047(3) 0.062(3) -0.019(2) -0.003(2) -0.004(2)
 C(44) 0.051(3) 0.066(3) 0.054(3) -0.019(3) -0.009(2) -0.007(3)
 C(45) 0.059(5) 0.49(2) 0.072(5) -0.020(9) -0.012(4) 0.028(8)
 C(46) 0.080(14) 0.24(3) 0.078(13) -0.098(16) -0.031(11) 0.122(17)
 N(1) 0.0386(18) 0.0234(16) 0.0335(18)-0.0143(13) 0.0005(14)-0.0062(14)
 N(2) 0.0338(17) 0.0244(16) 0.0284(16)-0.0077(13)-0.0013(13)-0.0092(13)
 N(3) 0.0322(17) 0.0249(16) 0.0288(17)-0.0120(13) 0.0027(14)-0.0044(13)
 N(4) 0.0347(18) 0.0349(18) 0.0252(16)-0.0082(14)-0.0022(14)-0.0128(14)
 N(5) 0.098(4) 0.100(4) 0.056(3) -0.010(3) 0.011(3) -0.036(3)
 N(6) 0.112(6) 0.175(9) 0.262(11) -0.085(8) -0.091(7) -0.013(6)
 N(7) 0.076(3) 0.056(3) 0.079(3) -0.027(2) 0.020(3) -0.008(2)
 N(8) 0.092(4) 0.097(4) 0.068(3) -0.004(3) -0.005(3) -0.034(3)
 O(1) 0.0472(17) 0.0255(15) 0.0461(17)-0.0072(12)-0.0046(14)-0.0133(13)
 O(2) 0.0326(16) 0.0504(18) 0.0462(17)-0.0140(14)-0.0052(13)-0.0110(13)
 S(1) 0.0497(6) 0.0256(5) 0.0414(6) -0.0108(4) 0.0007(5) -0.0058(4)
 S(2) 0.0403(6) 0.0285(5) 0.0494(6) -0.0100(5) 0.0060(5) -0.0035(4)
 S(3) 0.0483(6) 0.0283(6) 0.0528(7) -0.0101(5) -0.0172(5) -0.0010(5)
 S(4) 0.0494(7) 0.0336(6) 0.0525(7) -0.0069(5) -0.0013(5) -0.0084(5)
 S(5) 0.0490(7) 0.0250(6) 0.0745(8) -0.0105(5) -0.0124(6) 0.0039(5)

S(6)	0.0379(6)	0.0497(7)	0.0538(7)	-0.0271(5)	-0.0061(5)	0.0048(5)
S(7)	0.0395(6)	0.0344(6)	0.0357(6)	-0.0078(4)	-0.0075(4)	-0.0114(4)
S(8)	0.0357(5)	0.0306(5)	0.0347(5)	-0.0049(4)	-0.0039(4)	-0.0096(4)
S(9)	0.0345(5)	0.0340(6)	0.0433(6)	-0.0104(4)	-0.0057(5)	-0.0058(4)
S(10)	0.0289(5)	0.0291(5)	0.0538(7)	-0.0055(5)	-0.0055(5)	-0.0024(4)
S(11)	0.0367(6)	0.0497(7)	0.0362(6)	-0.0098(5)	-0.0080(5)	0.0044(5)
S(12)	0.0533(7)	0.0311(6)	0.0429(6)	-0.0034(5)	-0.0032(5)	-0.0064(5)
Cl(1)	0.0788(10)	0.0873(11)	0.0855(11)	-0.0314(9)	-0.0239(8)	-0.0127(8)
Cl(2)	0.0726(10)	0.1162(14)	0.0789(11)	-0.0088(10)	-0.0119(8)	0.0042(9)
Cl(3)	0.098(2)	0.129(3)	0.241(5)	-0.026(3)	-0.034(3)	-0.007(2)

Compound 20:



Empirical formula	$C_{37}H_{32}Cl_2N_4O_2S_{12}$
Formula weight	1020.29
Temperature	273 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 12.722(2) Å α = 75.631(5)° b = 13.0363(7) Å β = 88.850(6)°

	$c = 13.7737(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 85.215(5)^\circ$
Volume	2205.2(4) \AA^3	
Z, Calculated density	2, 1.537	
Absorption coefficient	0.755 mm^{-1}	
F(000)	1048	
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.11 mm	
θ range for data collection	3.45 to 27.52°	
Limiting indices	-16 $\leq h \leq 16$, -16 $\leq k \leq 16$, -17 $\leq l \leq 17$	
Reflections collected/unique	63582 / 10088 [R(int) = 0.0867]	
Completeness to θ	99.4 %	
Absorption correction	Semi empirical from equivalents	
Max. and Min. transmission	0.920 and 0.817	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/ restraints / parameters	10088 / 0 / 518	
Goodness-of-fit on F^2	1.033	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1239 [5439 Fo]	
R indices (all data)	R1 = 0.1544, wR2 = 0.1555	
Largest diff. peak and hole	0.948 and -1.095 e.\AA^{-3}	

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.0750(3)	0.3174(3)	0.2592(3)	0.0303(10)
C(2)	0.1373(4)	0.2266(3)	0.2716(3)	0.0333(10)
C(3)	0.2824(4)	0.0843(3)	0.3527(3)	0.0354(11)
C(4)	0.3101(4)	0.1146(4)	0.2557(4)	0.0381(11)
C(5)	0.3535(4)	0.0511(4)	0.5479(4)	0.0510(13)
C(6)	0.4731(5)	0.1883(6)	0.1293(5)	0.088(2)
C(7)	-0.0306(3)	0.4874(3)	0.2852(3)	0.0249(9)
C(8)	-0.0055(3)	0.5095(3)	0.1884(3)	0.0288(10)
C(9)	-0.0897(3)	0.5659(3)	0.3373(3)	0.0271(9)
C(10)	-0.0317(4)	0.6145(3)	0.1139(3)	0.0305(10)
C(11)	-0.0477(3)	0.7450(3)	0.2247(3)	0.0226(9)

C(12)	-0.1583(3)	0.7954(3)	0.1940(3)	0.0241(9)
C(13)	-0.2352(3)	0.8032(3)	0.2649(3)	0.0301(10)
C(14)	-0.3337(3)	0.8564(4)	0.2348(4)	0.0374(11)
C(15)	-0.3556(3)	0.8995(3)	0.1341(4)	0.0369(11)
C(16)	-0.2792(3)	0.8903(3)	0.0635(4)	0.0348(11)
C(17)	-0.1814(3)	0.8385(3)	0.0928(3)	0.0286(10)
C(18)	0.0337(3)	0.8272(3)	0.2396(3)	0.0216(8)
C(19)	-0.0161(3)	0.9334(3)	0.2527(3)	0.0239(9)
C(20)	-0.0458(3)	0.9442(3)	0.3474(3)	0.0297(10)
C(21)	-0.0952(4)	1.0394(4)	0.3592(4)	0.0381(11)
C(22)	-0.1157(4)	1.1228(4)	0.2777(4)	0.0463(13)
C(23)	-0.0874(4)	1.1131(4)	0.1831(4)	0.0465(13)
C(24)	-0.0380(3)	1.0186(3)	0.1704(3)	0.0337(10)
C(25)	0.0498(3)	0.6708(3)	0.3714(3)	0.0208(9)
C(26)	0.0905(3)	0.7535(3)	0.1064(3)	0.0287(10)
C(27)	0.1851(3)	0.7985(3)	0.3655(3)	0.0282(10)
C(28)	0.2815(3)	0.7816(3)	0.3029(3)	0.0281(10)
C(29)	0.2859(3)	0.8181(3)	0.2031(3)	0.0320(10)
C(30)	0.1976(3)	0.8877(3)	0.1398(3)	0.0335(10)
C(31)	0.4586(3)	0.6983(3)	0.2500(3)	0.0335(10)
C(32)	0.5431(3)	0.6279(4)	0.2504(4)	0.0371(11)
C(33)	0.6530(4)	0.4485(4)	0.2925(4)	0.0431(12)
C(34)	0.6656(4)	0.4850(4)	0.1934(4)	0.0414(12)
C(35)	0.5735(9)	0.2610(6)	0.3759(7)	0.162(5)
C(36)	0.6652(5)	0.4475(6)	0.0036(5)	0.085(2)
C(37)	0.2867(6)	0.4558(5)	0.3936(5)	0.085(2)
N(1)	-0.0429(2)	0.6672(2)	0.3217(2)	0.0206(7)
N(2)	0.0044(3)	0.7033(3)	0.1459(2)	0.0253(8)
N(3)	0.0975(3)	0.8387(3)	0.1488(2)	0.0251(8)
N(4)	0.0905(2)	0.7654(2)	0.3286(2)	0.0213(7)
O(1)	0.0869(2)	0.6037(2)	0.4428(2)	0.0302(7)
O(2)	0.1493(2)	0.7310(2)	0.0422(2)	0.0395(8)
S(1)	0.00408(9)	0.35659(8)	0.35659(8)	0.0341(3)
S(2)	0.06080(10)	0.40848(9)	0.14214(8)	0.0379(3)

S(3)	0.15475(9)	0.12946(9)	0.38468(9)	0.0380(3)
S(4)	0.21317(10)	0.19458(10)	0.17308(9)	0.0428(3)
S(5)	0.35605(11)	-0.01019(10)	0.44351(10)	0.0493(4)
S(6)	0.42524(12)	0.06732(12)	0.20475(11)	0.0606(4)
S(7)	0.39471(9)	0.70758(10)	0.36260(9)	0.0373(3)
S(8)	0.40146(9)	0.78513(9)	0.14227(9)	0.0405(3)
S(9)	0.59166(10)	0.53660(11)	0.35886(10)	0.0458(3)
S(10)	0.61368(10)	0.61712(10)	0.14144(10)	0.0471(3)
S(11)	0.69700(15)	0.32179(14)	0.36378(12)	0.0798(6)
S(12)	0.73978(11)	0.41698(12)	0.11753(11)	0.0579(4)
Cl(1)	0.2952(3)	0.32907(17)	0.45366(19)	0.1375(10)
Cl(2)	0.2876(3)	0.4877(3)	0.26663(16)	0.1619(14)
H(5A)	0.3874	0.1162	0.5289	0.077
H(5B)	0.3900	0.0037	0.6039	0.077
H(5C)	0.2817	0.0658	0.5663	0.077
H(6A)	0.4259	0.2178	0.0741	0.132
H(6B)	0.5420	0.1730	0.1041	0.132
H(6C)	0.4769	0.2384	0.1695	0.132
H(9A)	-0.1618	0.5794	0.3129	0.033
H(9B)	-0.0920	0.5335	0.4086	0.033
H(10A)	0.0005	0.6121	0.0500	0.037
H(10B)	-0.1075	0.6253	0.1041	0.037
H(13)	-0.2214	0.7732	0.3325	0.036
H(14)	-0.3848	0.8629	0.2827	0.045
H(15)	-0.4214	0.9344	0.1142	0.044
H(16)	-0.2935	0.9192	-0.0042	0.042
H(17)	-0.1305	0.8324	0.0447	0.034
H(20)	-0.0326	0.8876	0.4031	0.036
H(21)	-0.1145	1.0465	0.4228	0.046
H(22)	-0.1488	1.1864	0.2861	0.056
H(23)	-0.1015	1.1700	0.1278	0.056
H(24)	-0.0193	1.0121	0.1065	0.040
H(27A)	0.1977	0.7586	0.4343	0.034
H(27B)	0.1742	0.8731	0.3651	0.034

H(30A)	0.1871	0.9542	0.1597	0.040
H(30B)	0.2192	0.9040	0.0701	0.040
H(35A)	0.5161	0.3152	0.3678	0.243
H(35B)	0.5695	0.2132	0.4410	0.243
H(35C)	0.5691	0.2224	0.3253	0.243
H(36A)	0.5936	0.4310	0.0185	0.127
H(36B)	0.6955	0.4062	-0.0403	0.127
H(36C)	0.6666	0.5218	-0.0284	0.127
H(37A)	0.3449	0.4880	0.4157	0.102
H(37B)	0.2222	0.4889	0.4150	0.102

Table 3. Bond lengths [Å] for molecular clip **20**.

C(1)-C(2)	1.345(6)	C(7)-C(9)	1.531(5)
C(1)-S(2)	1.752(4)	C(7)-S(1)	1.768(4)
C(1)-S(1)	1.757(4)	C(8)-C(10)	1.509(6)
C(2)-S(3)	1.751(5)	C(8)-S(2)	1.750(4)
C(2)-S(4)	1.763(4)	C(9)-N(1)	1.460(5)
C(3)-C(4)	1.345(6)	C(9)-H(9A)	0.9700
C(3)-S(5)	1.746(5)	C(9)-H(9B)	0.9700
C(3)-S(3)	1.766(5)	C(10)-N(2)	1.449(5)
C(4)-S(6)	1.743(5)	C(10)-H(10A)	0.9700
C(4)-S(4)	1.776(5)	C(10)-H(10B)	0.9700
C(5)-S(5)	1.808(5)	C(11)-N(2)	1.453(5)
C(5)-H(5A)	0.9600	C(11)-N(1)	1.462(5)
C(5)-H(5B)	0.9600	C(11)-C(12)	1.524(5)
C(5)-H(5C)	0.9600	C(11)-C(18)	1.602(5)
C(6)-S(6)	1.805(7)	C(12)-C(13)	1.384(6)
C(6)-H(6A)	0.9600	C(12)-C(17)	1.394(6)
C(6)-H(6B)	0.9600	C(13)-C(14)	1.399(6)
C(6)-H(6C)	0.9600	C(13)-H(13)	0.9300
C(7)-C(8)	1.330(6)	C(14)-C(15)	1.386(6)

C(14)-H(14)	0.9300	C(28)-C(29)	1.340(6)
C(15)-C(16)	1.381(6)	C(28)-S(7)	1.762(4)
C(15)-H(15)	0.9300	C(29)-C(30)	1.524(6)
C(16)-C(17)	1.383(6)	C(29)-S(8)	1.753(4)
C(16)-H(16)	0.9300	C(30)-N(3)	1.461(5)
C(17)-H(17)	0.9300	C(30)-H(30A)	0.9700
C(18)-N(4)	1.458(5)	C(30)-H(30B)	0.9700
C(18)-N(3)	1.460(5)	C(31)-C(32)	1.353(6)
C(18)-C(19)	1.524(5)	C(31)-S(8)	1.756(5)
C(19)-C(20)	1.389(6)	C(31)-S(7)	1.763(4)
C(19)-C(24)	1.390(6)	C(32)-S(9)	1.750(5)
C(20)-C(21)	1.388(6)	C(32)-S(10)	1.762(5)
C(20)-H(20)	0.9300	C(33)-C(34)	1.340(7)
C(21)-C(22)	1.367(7)	C(33)-S(11)	1.752(5)
C(21)-H(21)	0.9300	C(33)-S(9)	1.762(4)
C(22)-C(23)	1.378(7)	C(34)-S(12)	1.746(5)
C(22)-H(22)	0.9300	C(34)-S(10)	1.770(5)
C(23)-C(24)	1.384(6)	C(35)-S(11)	1.805(10 n)
C(23)-H(23)	0.9300	C(35)-H(35A)	0.9600
C(24)-H(24)	0.9300	C(35)-H(35B)	0.9600
C(25)-O(1)	1.216(4)	C(35)-H(35C)	0.9600
C(25)-N(4)	1.367(5)	C(36)-S(12)	1.791(6)
C(25)-N(1)	1.386(5)	C(36)-H(36A)	0.9600
C(26)-O(2)	1.222(5)	C(36)-H(36B)	0.9600
C(26)-N(2)	1.358(5)	C(36)-H(36C)	0.9600
C(26)-N(3)	1.387(5)	C(37)-Cl(1)	1.650(7)
C(27)-N(4)	1.454(5)	C(37)-Cl(2)	1.695(7)
C(27)-C(28)	1.517(5)	C(37)-H(37A)	0.9700
C(27)-H(27A)	0.9700	C(37)-H(37B)	0.9700
C(27)-H(27B)	0.9700		

Table 4. Bond angles [deg] for molecular clip **20**.

C(2)-C(1)-S(2)	121.5(3)	N(1)-C(9)-H(9B)	108.7
C(2)-C(1)-S(1)	124.0(3)	C(7)-C(9)-H(9B)	108.7
S(2)-C(1)-S(1)	114.5(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.6
C(1)-C(2)-S(3)	125.0(3)	N(2)-C(10)-C(8)	112.7(3)
C(1)-C(2)-S(4)	122.3(3)	N(2)-C(10)-H(10A)	109.1
S(3)-C(2)-S(4)	112.7(2)	C(8)-C(10)-H(10A)	109.1
C(4)-C(3)-S(5)	124.1(3)	N(2)-C(10)-H(10B)	109.1
C(4)-C(3)-S(3)	116.8(3)	C(8)-C(10)-H(10B)	109.1
S(5)-C(3)-S(3)	118.4(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.8
C(3)-C(4)-S(6)	124.6(4)	N(2)-C(11)-N(1)	112.3(3)
C(3)-C(4)-S(4)	116.2(3)	N(2)-C(11)-C(12)	111.9(3)
S(6)-C(4)-S(4)	118.6(3)	N(1)-C(11)-C(12)	114.1(3)
S(5)-C(5)-H(5A)	109.5	N(2)-C(11)-C(18)	100.9(3)
S(5)-C(5)-H(5B)	109.5	N(1)-C(11)-C(18)	102.3(3)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(12)-C(11)-C(18)	114.2(3)
S(5)-C(5)-H(5C)	109.5	C(13)-C(12)-C(17)	119.2(4)
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(13)-C(12)-C(11)	121.3(4)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(17)-C(12)-C(11)	119.5(3)
S(6)-C(6)-H(6A)	109.5	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(4)
S(6)-C(6)-H(6B)	109.5	C(12)-C(13)-H(13)	120.0
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(14)-C(13)-H(13)	120.0
S(6)-C(6)-H(6C)	109.5	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(4)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(15)-C(14)-H(14)	119.8
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(8)-C(7)-C(9)	124.5(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.5(4)
C(8)-C(7)-S(1)	117.0(3)	C(16)-C(15)-H(15)	120.2
C(9)-C(7)-S(1)	118.5(3)	C(14)-C(15)-H(15)	120.2
C(7)-C(8)-C(10)	125.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.4(4)
C(7)-C(8)-S(2)	117.8(3)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8
C(10)-C(8)-S(2)	116.8(3)	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
N(1)-C(9)-C(7)	114.0(3)	C(16)-C(17)-C(12)	120.6(4)
N(1)-C(9)-H(9A)	108.7	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(7)-C(9)-H(9A)	108.7	C(12)-C(17)-H(17)	119.7

N(4)-C(18)-N(3)	112.5(3)	C(28)-C(27)-H(27B)	109.2
N(4)-C(18)-C(19)	112.6(3)	H(27A)-C(27)-H(27B)	107.9
N(3)-C(18)-C(19)	112.5(3)	C(29)-C(28)-C(27)	124.0(4)
N(4)-C(18)-C(11)	101.0(3)	C(29)-C(28)-S(7)	116.9(3)
N(3)-C(18)-C(11)	101.9(3)	C(27)-C(28)-S(7)	119.1(3)
C(19)-C(18)-C(11)	115.4(3)	C(28)-C(29)-C(30)	124.1(4)
C(20)-C(19)-C(24)	118.9(4)	C(28)-C(29)-S(8)	117.7(3)
C(20)-C(19)-C(18)	119.9(3)	C(30)-C(29)-S(8)	118.2(3)
C(24)-C(19)-C(18)	121.1(4)	N(3)-C(30)-C(29)	113.6(3)
C(21)-C(20)-C(19)	120.1(4)	N(3)-C(30)-H(30A)	108.8
C(21)-C(20)-H(20)	119.9	C(29)-C(30)-H(30A)	108.8
C(19)-C(20)-H(20)	119.9	N(3)-C(30)-H(30B)	108.8
C(22)-C(21)-C(20)	120.4(4)	C(29)-C(30)-H(30B)	108.8
C(22)-C(21)-H(21)	119.8	H(30A)-C(30)-H(30B)	107.7
C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(32)-C(31)-S(8)	125.0(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120.2(4)	C(32)-C(31)-S(7)	120.9(4)
C(21)-C(22)-H(22)	119.9	S(8)-C(31)-S(7)	114.1(2)
C(23)-C(22)-H(22)	119.9	C(31)-C(32)-S(9)	123.3(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.9(4)	C(31)-C(32)-S(10)	123.4(4)
C(22)-C(23)-H(23)	120.0	S(9)-C(32)-S(10)	113.3(2)
C(24)-C(23)-H(23)	120.0	C(34)-C(33)-S(11)	125.7(4)
C(23)-C(24)-C(19)	120.4(4)	C(34)-C(33)-S(9)	117.7(4)
C(23)-C(24)-H(24)	119.8	S(11)-C(33)-S(9)	116.5(3)
C(19)-C(24)-H(24)	119.8	C(33)-C(34)-S(12)	124.6(4)
O(1)-C(25)-N(4)	125.7(4)	C(33)-C(34)-S(10)	115.8(3)
O(1)-C(25)-N(1)	126.3(4)	S(12)-C(34)-S(10)	119.2(3)
N(4)-C(25)-N(1)	108.0(3)	S(11)-C(35)-H(35A)	109.5
O(2)-C(26)-N(2)	126.7(4)	S(11)-C(35)-H(35B)	109.5
O(2)-C(26)-N(3)	125.7(4)	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
N(2)-C(26)-N(3)	107.5(3)	S(11)-C(35)-H(35C)	109.5
N(4)-C(27)-C(28)	112.2(3)	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
N(4)-C(27)-H(27A)	109.2	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(28)-C(27)-H(27A)	109.2	S(12)-C(36)-H(36A)	109.5
N(4)-C(27)-H(27B)	109.2	S(12)-C(36)-H(36B)	109.5

H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5	C(26)-N(3)-C(30)	117.8(3)
S(12)-C(36)-H(36C)	109.5	C(18)-N(3)-C(30)	121.3(3)
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5	C(25)-N(4)-C(27)	123.0(3)
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5	C(25)-N(4)-C(18)	113.8(3)
Cl(1)-C(37)-Cl(2)	118.4(4)	C(27)-N(4)-C(18)	123.1(3)
Cl(1)-C(37)-H(37A)	107.7	C(1)-S(1)-C(7)	94.64(19)
Cl(2)-C(37)-H(37A)	107.7	C(8)-S(2)-C(1)	95.1(2)
Cl(1)-C(37)-H(37B)	107.7	C(2)-S(3)-C(3)	93.7(2)
Cl(2)-C(37)-H(37B)	107.7	C(2)-S(4)-C(4)	93.2(2)
H(37A)-C(37)-H(37B)	107.1	C(3)-S(5)-C(5)	102.5(2)
C(25)-N(1)-C(9)	118.8(3)	C(4)-S(6)-C(6)	102.0(3)
C(25)-N(1)-C(11)	110.7(3)	C(28)-S(7)-C(31)	94.6(2)
C(9)-N(1)-C(11)	121.8(3)	C(29)-S(8)-C(31)	94.8(2)
C(26)-N(2)-C(10)	123.0(3)	C(32)-S(9)-C(33)	93.8(2)
C(26)-N(2)-C(11)	114.4(3)	C(32)-S(10)-C(34)	94.3(2)
C(10)-N(2)-C(11)	122.6(3)	C(33)-S(11)-C(35)	98.8(3)
C(26)-N(3)-C(18)	111.2(3)	C(34)-S(12)-C(36)	103.4(3)

Table 5. Anisotropic displacement parameters for molecular clip **20**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

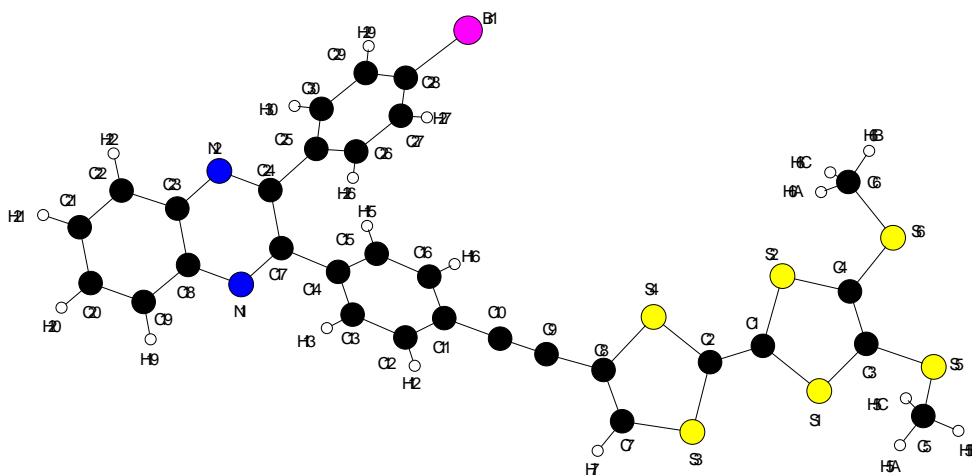
$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.036(3)	0.025(2)	0.032(2)	-0.0115(19)	0.001(2)	-0.0015(19)
C(2)	0.037(3)	0.029(2)	0.035(3)	-0.011(2)	-0.004(2)	0.002(2)
C(3)	0.035(3)	0.031(2)	0.040(3)	-0.012(2)	-0.001(2)	0.003(2)
C(4)	0.037(3)	0.035(3)	0.042(3)	-0.014(2)	-0.002(2)	0.011(2)
C(5)	0.052(3)	0.059(3)	0.043(3)	-0.015(3)	-0.008(3)	0.003(3)
C(6)	0.076(5)	0.116(6)	0.073(5)	-0.024(4)	0.029(4)	-0.015(4)
C(7)	0.028(2)	0.020(2)	0.028(2)	-0.0072(17)	-0.0016(18)	-0.0011(17)
C(8)	0.034(2)	0.026(2)	0.029(2)	-0.0140(19)	-0.0034(19)	0.0040(19)

C(9) 0.028(2) 0.024(2) 0.029(2) -0.0068(18) 0.0031(18)-0.0012(18)
 C(10) 0.039(3) 0.029(2) 0.025(2) -0.0104(19)-0.0070(19) 0.0033(19)
 C(11) 0.027(2) 0.022(2) 0.018(2) -0.0045(16) 0.0026(17) 0.0024(17)
 C(12) 0.022(2) 0.022(2) 0.030(2) -0.0082(18)-0.0003(18)-0.0015(17)
 C(13) 0.030(2) 0.032(2) 0.030(2) -0.0114(19) 0.0011(19)-0.0008(19)
 C(14) 0.026(2) 0.041(3) 0.049(3) -0.021(2) 0.008(2) 0.001(2)
 C(15) 0.025(2) 0.032(2) 0.055(3) -0.014(2) -0.010(2) 0.0048(19)
 C(16) 0.035(3) 0.029(2) 0.038(3) -0.004(2) -0.005(2) -0.003(2)
 C(17) 0.026(2) 0.029(2) 0.028(2) -0.0016(18) 0.0010(18)-0.0040(18)
 C(18) 0.023(2) 0.021(2) 0.021(2) -0.0040(16) 0.0025(17)-0.0039(17)
 C(19) 0.022(2) 0.022(2) 0.027(2) -0.0045(17)-0.0003(17)-0.0001(17)
 C(20) 0.031(2) 0.027(2) 0.030(2) -0.0065(19) 0.0025(19)-0.0012(19)
 C(21) 0.040(3) 0.036(3) 0.042(3) -0.017(2) 0.009(2) -0.001(2)
 C(22) 0.038(3) 0.033(3) 0.069(4) -0.020(3) 0.009(3) 0.008(2)
 C(23) 0.053(3) 0.025(2) 0.054(3) 0.001(2) 0.003(3) 0.008(2)
 C(24) 0.039(3) 0.027(2) 0.031(2) -0.0016(19) 0.001(2) 0.003(2)
 C(25) 0.025(2) 0.021(2) 0.018(2) -0.0074(17) 0.0061(17) 0.0020(17)
 C(26) 0.033(3) 0.031(2) 0.018(2) -0.0009(18) 0.0011(19) 0.0063(19)
 C(27) 0.026(2) 0.029(2) 0.029(2) -0.0093(19) 0.0012(18) 0.0019(18)
 C(28) 0.019(2) 0.031(2) 0.038(3) -0.015(2) -0.0011(18) 0.0012(18)
 C(29) 0.026(2) 0.030(2) 0.041(3) -0.010(2) 0.006(2) -0.0042(19)
 C(30) 0.032(3) 0.029(2) 0.035(3) -0.0002(19) 0.013(2) -0.0019(19)
 C(31) 0.022(2) 0.033(2) 0.048(3) -0.015(2) 0.009(2) -0.0028(19)
 C(32) 0.032(3) 0.037(3) 0.049(3) -0.022(2) 0.011(2) -0.009(2)
 C(33) 0.039(3) 0.046(3) 0.045(3) -0.020(2) -0.006(2) 0.016(2)
 C(34) 0.034(3) 0.037(3) 0.055(3) -0.018(2) -0.002(2) 0.007(2)
 C(35) 0.251(13) 0.060(5) 0.153(9) 0.030(5) -0.114(9) -0.038(7)
 C(36) 0.087(5) 0.111(6) 0.062(4) -0.047(4) -0.009(4) 0.043(4)
 C(37) 0.078(5) 0.067(4) 0.106(6) -0.020(4) 0.010(4) 0.009(4)
 N(1) 0.0278(19) 0.0149(16) 0.0181(17)-0.0021(13) 0.0023(14)-0.0020(14)
 N(2) 0.031(2) 0.0255(18) 0.0200(18)-0.0095(14) 0.0013(15) 0.0025(15)
 N(3) 0.0263(19) 0.0249(18) 0.0221(18)-0.0026(14) 0.0100(14)-0.0029(15)
 N(4) 0.0200(18) 0.0224(17) 0.0206(17)-0.0034(14)-0.0015(14)-0.0013(14)
 O(1) 0.0366(17) 0.0270(15) 0.0228(16) 0.0003(13)-0.0032(13) 0.0023(13)

O(2) 0.0450(19) 0.0464(19) 0.0268(17)-0.0119(14) 0.0129(15) 0.0048(15)
S(1) 0.0459(7) 0.0229(6) 0.0315(6) -0.0059(5) 0.0069(5) 0.0052(5)
S(2) 0.0543(8) 0.0339(6) 0.0268(6) -0.0146(5) -0.0032(5) 0.0118(6)
S(3) 0.0374(7) 0.0315(6) 0.0409(7) -0.0037(5) 0.0043(5) 0.0034(5)
S(4) 0.0531(8) 0.0422(7) 0.0330(7) -0.0160(5) -0.0035(6) 0.0175(6)
S(5) 0.0557(9) 0.0457(8) 0.0427(8) -0.0106(6) -0.0098(6) 0.0201(6)
S(6) 0.0547(9) 0.0726(10) 0.0504(9) -0.0185(7) 0.0092(7) 0.0262(7)
S(7) 0.0271(6) 0.0437(7) 0.0434(7) -0.0180(6) -0.0004(5) 0.0057(5)
S(8) 0.0319(7) 0.0399(7) 0.0477(7) -0.0089(6) 0.0160(5) -0.0003(5)
S(9) 0.0401(7) 0.0534(8) 0.0488(8) -0.0267(6) -0.0017(6) 0.0117(6)
S(10) 0.0460(8) 0.0355(7) 0.0578(8) -0.0119(6) 0.0199(6) 0.0035(6)
S(11) 0.1025(14) 0.0762(11) 0.0490(9) -0.0144(8) -0.0127(9) 0.0592(10)
S(12) 0.0556(9) 0.0637(9) 0.0563(9) -0.0287(7) 0.0016(7) 0.0261(7)
Cl(1) 0.228(3) 0.0678(13) 0.1140(18)-0.0104(12)-0.0328(19)-0.0266(16)
Cl(2) 0.219(3) 0.209(3) 0.0641(13)-0.0001(15)-0.0229(15)-0.152(3)

Compound 69 :



Empirical formula	C ₃₀ H ₁₉ BrN ₂ S ₆
Formula weight	679.14
Temperature	273 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a=19.512(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b=7.9445(7) Å $\beta = 96.116(9)^\circ$ c=38.299(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	5903.1(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.530
Absorption coefficient	1.841 mm ⁻¹
F(000)	2752
Crystal size	0.37 x 0.23 x 0.04 mm
θ range for data collection	3.57 to 27.51°
Limiting indices	-25 ≤ h ≤ 25, -9 ≤ k ≤ 10, -49 ≤ l ≤ 47
Reflections collected/unique	23518 / 6589 [R(int) = 0.0501]
Completeness to θ	0.982
Absorption correction	Semi empirical from equivalents
Max. and Min. transmission	0.929 and 0.818
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/ restraints / parameters	6589 / 0 / 354
Goodness-of-fit on F ²	1.009
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0928 [3329 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1395, wR2 = 0.1156

Largest diff. peak and hole 0.422 and -0.478 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.48861(16)	0.2847(4)	-0.15899(9)	0.0458(9)
C(2)	0.53899(16)	0.2805(4)	-0.13249(9)	0.0429(8)
C(3)	0.39507(18)	0.1815(5)	-0.20633(9)	0.0493(9)
C(4)	0.36609(17)	0.3108(5)	-0.19121(9)	0.0494(9)
C(5)	0.3568(2)	-0.1457(5)	-0.22155(11)	0.0718(12)
C(6)	0.2660(2)	0.5217(6)	-0.16967(12)	0.0815(14)
C(7)	0.64577(18)	0.1966(5)	-0.09133(9)	0.0516(10)
C(8)	0.61801(17)	0.3218(4)	-0.07454(9)	0.0442(9)
C(9)	0.64484(17)	0.3892(4)	-0.04108(9)	0.0485(9)
C(10)	0.66541(17)	0.4524(4)	-0.01397(9)	0.0472(9)
C(11)	0.69046(18)	0.5364(4)	0.01822(8)	0.0447(9)
C(12)	0.75979(18)	0.5801(4)	0.02483(9)	0.0472(9)
C(13)	0.78310(17)	0.6728(4)	0.05452(8)	0.0434(9)
C(14)	0.73750(16)	0.7247(4)	0.07787(8)	0.0382(8)
C(15)	0.66867(17)	0.6769(4)	0.07159(9)	0.0461(9)
C(16)	0.64535(18)	0.5837(4)	0.04203(9)	0.0488(9)
C(17)	0.76413(16)	0.8248(4)	0.10930(8)	0.0378(8)
C(18)	0.84777(17)	0.8541(4)	0.15578(8)	0.0424(8)
C(19)	0.91107(18)	0.8046(5)	0.17399(9)	0.0552(10)
C(20)	0.93471(19)	0.8816(5)	0.20471(10)	0.0604(11)
C(21)	0.8965(2)	1.0089(5)	0.21860(9)	0.0600(10)
C(22)	0.83555(19)	1.0601(5)	0.20161(9)	0.0576(10)
C(23)	0.80973(17)	0.9845(4)	0.16931(8)	0.0427(8)
C(24)	0.72828(16)	0.9667(4)	0.12166(8)	0.0394(8)
C(25)	0.66622(17)	1.0382(4)	0.10063(8)	0.0411(8)
C(26)	0.66890(17)	1.0771(4)	0.06554(9)	0.0448(9)

C(27)	0.61157(18)	1.1358(4)	0.04478(9)	0.0506(9)
C(28)	0.55050(18)	1.1522(5)	0.05940(10)	0.0561(10)
C(29)	0.54682(19)	1.1197(5)	0.09454(11)	0.0654(12)
C(30)	0.60479(19)	1.0624(5)	0.11475(9)	0.0583(10)
S(1)	0.48406(5)	0.14840(13)	-0.19518(2)	0.0558(3)
S(2)	0.42038(5)	0.43067(13)	-0.16108(3)	0.0615(3)
S(3)	0.60676(5)	0.13528(12)	-0.13185(2)	0.0554(3)
S(4)	0.54366(5)	0.41715(13)	-0.09629(2)	0.0559(3)
S(5)	0.35310(6)	0.05916(14)	-0.24021(3)	0.0767(4)
S(6)	0.28160(5)	0.37714(18)	-0.20252(3)	0.0895(4)
Br(1)	0.47174(2)	1.22749(7)	0.030349(13)	0.0944(2)
N(1)	0.82340(14)	0.7729(3)	0.12554(7)	0.0440(7)
N(2)	0.74982(14)	1.0420(3)	0.15151(7)	0.0467(7)
H(5A)	0.4040	-0.1787	-0.2161	0.108
H(5B)	0.3339	-0.2239	-0.2380	0.108
H(5C)	0.3343	-0.1453	-0.2004	0.108
H(6A)	0.2732	0.4679	-0.1471	0.122
H(6B)	0.2192	0.5608	-0.1736	0.122
H(6C)	0.2969	0.6154	-0.1703	0.122
H(7)	0.6855	0.1431	-0.0814	0.062
H(12)	0.7907	0.5470	0.0093	0.057
H(13)	0.8296	0.7003	0.0588	0.052
H(15)	0.6379	0.7079	0.0874	0.055
H(16)	0.5992	0.5527	0.0382	0.059
H(19)	0.9367	0.7192	0.1650	0.066
H(20)	0.9767	0.8489	0.2165	0.072
H(21)	0.9131	1.0594	0.2398	0.072
H(22)	0.8106	1.1450	0.2112	0.069
H(26)	0.7102	1.0634	0.0557	0.054
H(27)	0.6142	1.1636	0.0214	0.061
H(29)	0.5058	1.1361	0.1044	0.078
H(30)	0.6025	1.0397	0.1384	0.070

Table 3. Bond lengths [Å].

C(1)-C(2)	1.336(4)	C(14)-C(17)	1.489(4)
C(1)-S(1)	1.754(3)	C(15)-C(16)	1.388(4)
C(1)-S(2)	1.761(3)	C(15)-H(15)	0.9300
C(2)-S(3)	1.753(3)	C(16)-H(16)	0.9300
C(2)-S(4)	1.756(3)	C(17)-N(1)	1.319(4)
C(3)-C(4)	1.334(5)	C(17)-C(24)	1.434(4)
C(3)-S(5)	1.753(3)	C(18)-N(1)	1.366(4)
C(3)-S(1)	1.763(4)	C(18)-C(23)	1.405(5)
C(4)-S(6)	1.741(4)	C(18)-C(19)	1.408(4)
C(4)-S(2)	1.761(4)	C(19)-C(20)	1.362(5)
C(5)-S(5)	1.776(4)	C(19)-H(19)	0.9300
C(5)-H(5A)	0.9600	C(20)-C(21)	1.395(5)
C(5)-H(5B)	0.9600	C(20)-H(20)	0.9300
C(5)-H(5C)	0.9600	C(21)-C(22)	1.356(5)
C(6)-S(6)	1.754(5)	C(21)-H(21)	0.9300
C(6)-H(6A)	0.9600	C(22)-C(23)	1.418(4)
C(6)-H(6B)	0.9600	C(22)-H(22)	0.9300
C(6)-H(6C)	0.9600	C(23)-N(2)	1.367(4)
C(7)-C(8)	1.330(5)	C(24)-N(2)	1.319(4)
C(7)-S(3)	1.724(3)	C(24)-C(25)	1.493(4)
C(7)-H(7)	0.9300	C(25)-C(30)	1.380(5)
C(8)-C(9)	1.435(5)	C(25)-C(26)	1.385(4)
C(8)-S(4)	1.765(3)	C(26)-C(27)	1.383(4)
C(9)-C(10)	1.184(4)	C(26)-H(26)	0.9300
C(10)-C(11)	1.441(5)	C(27)-C(28)	1.376(5)
C(11)-C(16)	1.385(5)	C(27)-H(27)	0.9300
C(11)-C(12)	1.393(5)	C(28)-C(29)	1.380(5)
C(12)-C(13)	1.390(4)	C(28)-Br(1)	1.896(3)
C(12)-H(12)	0.9300	C(29)-C(30)	1.378(5)
C(13)-C(14)	1.390(4)	C(29)-H(29)	0.9300
C(13)-H(13)	0.9300	C(30)-H(30)	0.9300
C(14)-C(15)	1.392(4)		

Table 4. Bond angles [deg]

C(2)-C(1)-S(1)	123.8(3)	C(9)-C(10)-C(11)	177.4(4)
C(2)-C(1)-S(2)	122.8(3)	C(16)-C(11)-C(12)	119.1(3)
S(1)-C(1)-S(2)	113.35(17)	C(16)-C(11)-C(10)	120.5(3)
C(1)-C(2)-S(3)	121.3(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(3)
C(1)-C(2)-S(4)	123.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(3)
S(3)-C(2)-S(4)	114.85(18)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(4)-C(3)-S(5)	124.2(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(4)-C(3)-S(1)	117.5(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.5(3)
S(5)-C(3)-S(1)	117.8(2)	C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(3)-C(4)-S(6)	124.0(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(3)-C(4)-S(2)	116.6(3)	C(13)-C(14)-C(15)	118.7(3)
S(6)-C(4)-S(2)	119.1(2)	C(13)-C(14)-C(17)	119.1(3)
S(5)-C(5)-H(5A)	109.5	C(15)-C(14)-C(17)	122.2(3)
S(5)-C(5)-H(5B)	109.5	C(16)-C(15)-C(14)	120.9(3)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(16)-C(15)-H(15)	119.6
S(5)-C(5)-H(5C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15)	119.6
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(11)-C(16)-C(15)	120.4(3)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(11)-C(16)-H(16)	119.8
S(6)-C(6)-H(6A)	109.5	C(15)-C(16)-H(16)	119.8
S(6)-C(6)-H(6B)	109.5	N(1)-C(17)-C(24)	121.6(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	N(1)-C(17)-C(14)	115.3(3)
S(6)-C(6)-H(6C)	109.5	C(24)-C(17)-C(14)	123.1(3)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	N(1)-C(18)-C(23)	120.7(3)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	N(1)-C(18)-C(19)	119.7(3)
C(8)-C(7)-S(3)	118.9(3)	C(23)-C(18)-C(19)	119.5(3)
C(8)-C(7)-H(7)	120.6	C(20)-C(19)-C(18)	120.1(3)
S(3)-C(7)-H(7)	120.6	C(20)-C(19)-H(19)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	125.6(3)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0
C(7)-C(8)-S(4)	116.7(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(3)
C(9)-C(8)-S(4)	117.7(3)	C(19)-C(20)-H(20)	119.7
C(10)-C(9)-C(8)	176.7(4)	C(21)-C(20)-H(20)	119.7

C(22)-C(21)-C(20)	120.7(3)	C(28)-C(27)-H(27)	120.6
C(22)-C(21)-H(21)	119.6	C(26)-C(27)-H(27)	120.6
C(20)-C(21)-H(21)	119.6	C(27)-C(28)-C(29)	121.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.3(3)	C(27)-C(28)-Br(1)	118.3(3)
C(21)-C(22)-H(22)	119.9	C(29)-C(28)-Br(1)	120.6(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.9	C(30)-C(29)-C(28)	119.0(3)
N(2)-C(23)-C(18)	121.3(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.5
N(2)-C(23)-C(22)	119.9(3)	C(28)-C(29)-H(29)	120.5
C(18)-C(23)-C(22)	118.8(3)	C(29)-C(30)-C(25)	121.4(3)
N(2)-C(24)-C(17)	121.4(3)	C(29)-C(30)-H(30)	119.3
N(2)-C(24)-C(25)	117.4(3)	C(25)-C(30)-H(30)	119.3
C(17)-C(24)-C(25)	121.1(3)	C(1)-S(1)-C(3)	93.73(17)
C(30)-C(25)-C(26)	118.2(3)	C(4)-S(2)-C(1)	94.16(17)
C(30)-C(25)-C(24)	122.0(3)	C(7)-S(3)-C(2)	94.98(16)
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(3)	C(2)-S(4)-C(8)	94.47(16)
C(27)-C(26)-C(25)	121.4(3)	C(3)-S(5)-C(5)	102.40(18)
C(27)-C(26)-H(26)	119.3	C(4)-S(6)-C(6)	104.62(19)
C(25)-C(26)-H(26)	119.3	C(17)-N(1)-C(18)	117.4(3)
C(28)-C(27)-C(26)	118.7(3)	C(24)-N(2)-C(23)	117.2(3)

Table 5. Anisotropic displacement parameters

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0399(19)	0.053(2)	0.043(2)	-0.0127(18)	-0.0017(16)	0.0035(17)
C(2)	0.0388(19)	0.046(2)	0.043(2)	-0.0108(17)	0.0004(15)	0.0005(16)
C(3)	0.052(2)	0.051(2)	0.040(2)	0.0078(19)	-0.0155(17)	-0.0087(19)
C(4)	0.040(2)	0.058(2)	0.048(2)	0.008(2)	-0.0059(16)	-0.0008(18)
C(5)	0.089(3)	0.055(3)	0.069(3)	-0.014(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
C(6)	0.062(3)	0.077(3)	0.107(4)	0.025(3)	0.019(2)	0.022(2)

C(7) 0.053(2) 0.051(2) 0.047(2) -0.007(2) -0.0123(17) 0.0113(19)
 C(8) 0.044(2) 0.047(2) 0.040(2) -0.0031(18)-0.0064(15)-0.0015(17)
 C(9) 0.050(2) 0.050(2) 0.043(2) -0.0003(19)-0.0034(17) 0.0045(18)
 C(10) 0.052(2) 0.047(2) 0.041(2) -0.0023(19)-0.0030(17) 0.0057(17)
 C(11) 0.056(2) 0.040(2) 0.0361(19) 0.0012(17)-0.0086(17) 0.0055(18)
 C(12) 0.051(2) 0.052(2) 0.0372(19)-0.0061(18)-0.0015(16) 0.0122(18)
 C(13) 0.0415(19) 0.051(2) 0.0358(19)-0.0039(18)-0.0056(16) 0.0064(17)
 C(14) 0.045(2) 0.0346(19) 0.0339(18)-0.0006(16)-0.0026(15) 0.0038(16)
 C(15) 0.049(2) 0.049(2) 0.041(2) -0.0062(18) 0.0074(16)-0.0025(18)
 C(16) 0.046(2) 0.049(2) 0.050(2) -0.0046(19)-0.0030(18)-0.0049(17)
 C(17) 0.045(2) 0.038(2) 0.0292(17) 0.0003(16)-0.0003(15) 0.0007(16)
 C(18) 0.048(2) 0.041(2) 0.0378(19)-0.0041(18)-0.0004(16)-0.0004(17)
 C(19) 0.056(2) 0.058(2) 0.048(2) -0.009(2) -0.0090(18) 0.0098(19)
 C(20) 0.055(2) 0.077(3) 0.045(2) -0.006(2) -0.0147(18) 0.004(2)
 C(21) 0.072(3) 0.068(3) 0.038(2) -0.009(2) -0.0079(19)-0.009(2)
 C(22) 0.070(3) 0.055(2) 0.045(2) -0.018(2) -0.0039(19) 0.007(2)
 C(23) 0.052(2) 0.039(2) 0.0366(19)-0.0003(18)-0.0012(16)-0.0025(18)
 C(24) 0.0452(19) 0.041(2) 0.0328(19) 0.0024(17) 0.0055(15) 0.0032(16)
 C(25) 0.048(2) 0.038(2) 0.037(2) -0.0052(17) 0.0041(16) 0.0034(16)
 C(26) 0.042(2) 0.047(2) 0.047(2) 0.0035(19) 0.0088(16) 0.0111(17)
 C(27) 0.053(2) 0.053(2) 0.045(2) 0.0092(19) 0.0030(18) 0.0081(19)
 C(28) 0.048(2) 0.060(3) 0.059(3) -0.002(2) -0.0010(19) 0.0114(19)
 C(29) 0.049(2) 0.087(3) 0.063(3) 0.000(2) 0.016(2) 0.017(2)
 C(30) 0.061(3) 0.075(3) 0.041(2) 0.002(2) 0.0112(19) 0.015(2)
 S(1) 0.0501(6) 0.0675(7) 0.0478(5) -0.0196(5) -0.0043(4) 0.0025(5)
 S(2) 0.0489(6) 0.0725(7) 0.0594(6) -0.0198(6) -0.0115(5) 0.0150(5)
 S(3) 0.0524(6) 0.0589(6) 0.0517(6) -0.0195(5) -0.0091(4) 0.0146(5)
 S(4) 0.0524(6) 0.0624(7) 0.0490(6) -0.0211(5) -0.0130(4) 0.0155(5)
 S(5) 0.1000(8) 0.0661(7) 0.0547(6) 0.0057(6) -0.0346(6) -0.0258(6)
 S(6) 0.0460(6) 0.1233(11) 0.0933(9) -0.0023(8) -0.0203(6) 0.0167(6)
 Br(1) 0.0601(3) 0.1281(5) 0.0902(4) 0.0040(3) -0.0143(2) 0.0367(3)
 N(1) 0.0480(17) 0.0429(17) 0.0391(16)-0.0072(14)-0.0038(13) 0.0040(14)
 N(2) 0.0585(18) 0.0419(18) 0.0388(17)-0.0070(15) 0.0012(14) 0.0046(15)

Thèse de Doctorat

Yoann COTELLE

Clips moléculaires à base de tétrathiafulvalène : Synthèse et reconnaissance de molécules neutres électro-déficientes

Molecular clips based on tetrathiafulvalene : Synthesis and recognition of electro-deficient neutral molecules

Résumé

Le tétrathiafulvalène (TTF) est l'une des molécules hétérocycliques les plus étudiées de ces quarante dernières années en raison de ses propriétés électroniques remarquables. En tant que donneur d'électrons, il a ainsi été associé à des molécules acceptrices d'électrons pour former des complexes de transfert de charge. Néanmoins, son intégration dans des architectures de type clips moléculaires reste pour l'instant limitée. Ce travail est dédié à la synthèse et aux caractérisations spectroscopiques et électrochimiques de clips moléculaires associant deux bras TTF articulés autour d'une plateforme rigidifiée de type glycolurile ou conformationnellement plus flexible avec le motif quinoxaline. Nous avons ainsi synthétisé des édifices moléculaires en forme de pince qui présentent une taille de cavité et un pouvoir donneur modulables. L'étude porte ensuite sur les propriétés de reconnaissance de molécules invitées neutres électro-déficientes planes (m-dinitrobenzène, TCNQ-F4, macrocycles de type bis-bipyridinium) ou tridimensionnelles (fullerène C60). Ces phénomènes de reconnaissance sont favorisés par l'établissement d'interactions de type donneur-accepteur. Nous présentons également la synthèse d'une architecture originale en forme de double pince avec l'objectif de pouvoir réaliser une double reconnaissance spécifique d'accepteurs d'électrons. Un autre domaine de la chimie supramoléculaire est abordé avec la mise en évidence en solution d'un phénomène d'agrégation de ces clips moléculaires, qui peut permettre d'envisager l'accès à des matériaux hautement auto-organisés à l'état solide.

Mots clés

Tétrathiafulvalène - Clips moléculaires -----

Abstract

Key Words

Tetrathiafulvalene - Molecular Clips -----
