



HAL
open science

Synthèse d'ensembles supramoléculaires chiraux bi- et tridimensionnels par auto-assemblage de ligands azotés avec des complexes de palladium (II)

Nicolas Gimeno

► **To cite this version:**

Nicolas Gimeno. Synthèse d'ensembles supramoléculaires chiraux bi- et tridimensionnels par auto-assemblage de ligands azotés avec des complexes de palladium (II). Chimie organique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30216 . tel-02316160

HAL Id: tel-02316160

<https://theses.hal.science/tel-02316160>

Submitted on 15 Oct 2019

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Nicolas GIMENO

Le 19 novembre 2018

Synthèse d'ensembles supramoléculaires chiraux bi- et tridimensionnels par auto-assemblage de ligands azotés avec des complexes de palladium (II).

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Maryse GOUYGOU et Jérôme VOLKMAN

Jury

Mme Sylvie FERLAY, Rapporteur

M. Hani AMOURI, Rapporteur

M. David VIRIEUX, Examineur

Mme Véronique GILARD-POTEAU, Examineur

Mme Maryse GOUYGOU, Directeur de thèse

M. Jérôme VOLKMAN, Co-directeur de thèse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe C « Catalyse et Chimie Fine » du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241, à l'ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques), INPT (Institut National Polytechnique de Toulouse).

Je tiens à remercier en premier lieu, Hani AMOURI, Sylvie FERLAY, Véronique GILARD-POTEAU et David VIRIEUX d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse et pour leurs conseils concernant les corrections à apporter à ce manuscrit.

Je remercie mes directeurs de thèse, Maryse GOUYGOU et Jérôme VOLKMAN, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ses travaux de recherche, pour leur disponibilité et pour leur soutien scientifique.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe C : Rosa AXET, Odile DECHYBARET, Jérôme DURAND, Nora IMLYEN, Philippe KALCK, Carole LE BERRE, Toky RASAMINIRINA, Idaline ROMANA, Laurent ROPIQUET, Philippe SERP et Martine URRUTIGOYTI pour leur accueil et leur soutien tout au long de ces trois années.

J'adresse également mes remerciements à Florence GAYET pour sa bonne humeur.

Je voudrais également remercier Christian BIJANI et Yannick COPPEL pour leur aide, leurs explications et la réalisation des différentes expériences de spectroscopie RMN.

Je remercie Iker DEL ROSAL et Romuald POTEAU pour leurs explications et la réalisation des calculs DFT.

Un grand merci à Jérémy SOULIE du CIRIMAT pour sa disponibilité et son aide concernant l'utilisation du lyophilisateur.

Je remercie particulièrement mes deux thésardes préférées Yuanyuan MIN et Camila RIVERA CARCAMO pour m'avoir supporté et soutenu ces deux dernières années. Thank you very much !

Je voudrais remercier profondément ma famille, ma mère Michèle GABARRON, mon père Antoine GIMENO et mon frère Luc GIMENO, qui ont été présents dans les moments difficiles et dont le soutien inébranlable me permet tous les jours d'avancer et de donner le maximum de ce que j'ai à offrir.

Enfin, je souhaiterais dédier ses travaux à mes grands-parents, Félicia GARCIA-LOPEZ, Marie-Madelaine GABARRON et Michel GABARRON. Leurs sacrifices et leur amour sont aujourd'hui encore une source de motivation et de fierté dont je leur serai éternellement reconnaissant.

Résumé

Les complexes de coordination supramoléculaires constitués de briques moléculaires chirales sont bien décrits dans la littérature. En revanche, les systèmes combinant briques moléculaires chirales et chiralité inhérente restent encore très peu explorés.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche. Nous avons étudié de nouveaux ensembles supramoléculaires de coordination tridimensionnels chiraux pour des applications potentielles en catalyse. La synthèse a été développée par auto-assemblage de briques moléculaires différentes : ligands azotés bitopiques, ligands tritopiques et complexes de coordination.

Neuf auto-assemblages différents ont été réalisés avec les ligands bitopiques dérivés de l'imidazole et de complexes de Pd (II) et de Pt (II). Les auto-assemblées triangulaires **T-7**, **T-9**, **T-10**, **T-12**, **T-13** et **T-15** ont été obtenues majoritairement alors que les structures **T-11**, **C-11a** et **C-11b** ou encore **T-14** et **C-14**, ont été obtenues sous la forme d'un mélange triangle-carré dont les proportions dépendent de la concentration et de la nature du solvant. Leur caractérisation et l'étude de leur structure en solution ont permis de mettre en évidence une chiralité inhérente à leur structure. A notre connaissance, l'auto-assemblée **T-7** est la première structure triangulaire chirale, composée de briques moléculaires achirales, complètement caractérisée en solution.

A partir de l'auto-assemblage ligand tritopique / ligand bitopique / complexe métallique, trois structures prismatiques chirales ont été synthétisées grâce à l'encapsulation d'un invité pyrènedicarboxaldéhyde (**I-8**). La structure **Prism-2** a été obtenue avec un excellent rendement et une très bonne pureté. Sa caractérisation par spectroscopie RMN en solution et son analyse en DFT ont permis de déterminer la chiralité inhérente de la structure obtenue comme un racémique **P-(Prism-2⊃(I-8)₂)** et **M-(Prism-2⊃(I-8)₂)**. L'analogue énantiopur **Prism-3** est obtenu par l'auto-assemblage de **L^{4Me}**, **4tpt** et du complexe énantiopur **Pd-5** en présence de **I-8**. La spectroscopie RMN en solution a permis de déterminer la configuration de l'énantiomère obtenu, **(λ,P)-(Prism-3⊃(I-8)₂)**, et confirme la chiralité inhérente de ces structures prismatiques.

Mots-clés : Auto-assemblage, Coordination, Supramolécule, Chiralité, Encapsulation.

Abstract

Supramolecular coordination complexes, constituted of chiral molecular bricks, are well described in the literature. However, supramolecular complexes combining chiral building blocks and inherent chirality are underexplored.

In this context, we have undertaken the synthesis of novel chiral three-dimensional supramolecular coordination complexes for their potential uses in catalysis. Their synthesis have been carried out by self-assembly of different molecular bricks: ditopic and tritopic nitrogen-ligands, and coordination complexes. Nine different self-assemblies have been synthesized with imidazole-based ditopic ligands and palladium(II), or platinum(II), coordination complexes. On the one hand, the triangular self-assemblies **T-7**, **T-9**, **T-10**, **T-12**, **T-13** and **T-15** have been obtained as the major component. On the other hand, structures **T-11**, **C-11a-b** or **T-14** and **C-14** have been obtained as a mixture of triangular and square structures in a ratio depending on the concentration and the solvent. The full characterization of these structures in solution has shown their inherent chirality. To our knowledge **T-7** is the first triangular supramolecular coordination complex constituted of achiral components shown to be chiral in solution.

Self-assembly syntheses of tritopic and ditopic ligands as well as palladium(II) coordination complexes were carried out, in the presence of pyrenecarboxaldehyde (**I-8**). Three chiral prismatic structures have been obtained. **Prism-2** has been characterized by NMR spectroscopy in solution and DFT analysis which supports its inherent chirality. The racemic (**P-(Prism-2⊃(I-8))₂** / **M-(Prism-2⊃(I-8))₂**) has been isolated with an excellent yield and a very good purity.

Prism-3, an enantiopure analog of **Prism-2**, was obtained by self-assembly synthesis of **L^{4Me}**, **4tpt** and the enantiopure coordination complex **Pd-5** in the presence of **I-8**. The configuration of the isolated enantiomer was carried out by NMR spectroscopy in solution and assigned to (**λ,P**)-(**Prism-3⊃(I-8))₂**, confirming the inherent chirality of the different prismatic structures.

Keywords: Self-assembly, Coordination, Supramolecule, Chirality, Encapsulation.

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
I ENSEMBLES SUPRAMOLECULAIRES DE COMPLEXES DE COORDINATION. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	20
I.1 Méthodologie de synthèse	20
I.1.1 Approche géométrique	20
I.1.2 Auto-assemblage moléculaire	22
I.1.2.1 Phénomène d'autocorrection	22
I.1.2.2 Contrôle thermodynamique : facteurs enthalpiques et entropiques	23
I.1.2.3 Auto-assemblées multi-composants.....	25
I.1.3 Méthode séquentielle	28
I.1.3.1 Ligands organométalliques bitopiques	28
I.1.3.2 Complexes organométalliques homobimétalliques.....	29
I.1.4 Conclusion	30
I.2 Chiralité d'ensembles de coordination supramoléculaires bidimensionnels	31
I.2.1 Synthèses d'ensembles supramoléculaires à partir de briques moléculaires chirales	31
I.2.1.1 Complexes chiraux	31
I.2.1.2 Ligands chiraux.....	32
I.2.1.3 Synthèses d'ensembles supramoléculaires de chiralité inhérente à la structure	32
I.2.1.4 Induction chirale intramoléculaire	34
I.2.2 Conclusion	37
I.3 Exemples d'ensembles supramoléculaires de complexes de coordination tridimensionnels	38
I.3.1 Tétraèdres supramoléculaires de complexes de coordination.....	38
I.3.1.1 Tétraèdres M_4L_6	39
I.3.1.1.1 Tétraèdres anioniques	39

I.3.1.1.2	<i>Tétraèdres cationiques</i>	41
I.3.1.2	<i>Tétraèdre M_4L_4</i>	42
I.3.1.3	<i>Tétraèdre M_6L_4</i>	45
I.3.2	Prismes triangulaires supramoléculaires de complexes de coordination	46
I.3.2.1	<i>Auto-assemblage trimoléculaire</i>	46
I.3.2.2	<i>Auto-assemblage bimoléculaire</i>	48
I.3.2.3	<i>Prismes chiraux</i>	49
I.3.3	Conclusion	51
I.4	Domaines d'application	52
I.4.1	Systèmes hôte-invité	52
I.4.1.1	<i>Exemple d'un système hôte-invité bidimensionnel</i>	52
I.4.1.2	<i>Exemples de systèmes hôte-invités tridimensionnels</i>	53
I.4.2	Nano-réacteurs	54
I.4.2.1	<i>Application en catalyse</i>	55
I.4.2.2	<i>Synthèses asymétriques</i>	55
I.4.3	Conclusion	57
I.5	Introduction du sujet de thèse	58
I.6	Bibliographie	60
II	SYNTHESES DES BRIQUES MOLECULAIRES	66
II.1	Ligands bitopiques	66
II.1.1	Ligands bitopiques dérivés de la pyridine	67
II.1.1.1	<i>Ligands L^{naph} et L^{anth1}</i>	68
II.1.1.2	<i>Ligand L^{anth2}</i>	71
II.1.2	Dérivés imidazoles.....	74
II.1.2.1	<i>Description des ligands envisagés</i>	74
II.1.2.2	<i>Synthèse des ligands</i>	76
II.1.2.3	<i>Synthèse alternative du ligand L^{4Me}</i>	77
II.1.3	Conclusion	78
II.2	Ligands tridentes	79
II.2.1	Ligands pyridines.....	79

II.2.2	Ligands imidazoles	81
II.2.3	Conclusion	83
II.3	Complexes de coordination	84
II.3.1	Description des complexes envisagés	84
II.3.2	Synthèse des complexes.....	84
II.3.2.1	<i>Synthèse des complexes [MCl₂(L-L)]</i>	85
II.3.2.2	<i>Synthèse des complexes [M(NO₃)₂(L-L)]</i>	85
II.3.3	Conclusion	86
II.4	Conclusion.....	87
II.5	Protocoles expérimentaux / Experimental procedures	88
II.6	Bibliographie.....	100
III	AUTO-ASSEMBLEES DE COORDINATION	
	BIDIMENSIONNELLES	104
III.1	Introduction	104
III.2	Rappels bibliographiques	104
III.2.1	Structures bidimensionnelles triangulaires et carrées	104
III.2.1.1	<i>Effet stérique.....</i>	105
III.2.1.2	<i>Effet de la concentration.....</i>	105
III.2.1.3	<i>Effet de la température</i>	106
III.2.2	Méthodes de caractérisation.....	107
III.2.2.1	<i>Spectroscopie RMN</i>	107
III.2.2.2	<i>Spectrométrie de masse</i>	109
III.2.2.3	<i>Cristallographie.....</i>	110
III.3	Synthèses et caractérisations des auto-assemblées bidimensionnelles	111
III.3.1	Étude préliminaire : synthèse et caractérisation de l'auto-assemblée [Pd _n (en) _n (L ^H) _n] ²ⁿ⁺	111
III.3.2	Synthèses et caractérisations des auto-assemblées de type [M _n (N-N) _n (L ^X) _n] ²ⁿ⁺ ..	117
III.3.2.1	<i>Auto-assemblages</i>	117

III.3.2.2	Caractérisation des auto-assemblées $[Pd_n(en)_n(L)_n]^{2n+}$, $L = L^H, L^{4Me}, L^{2Me}$	119
III.3.2.3	Caractérisation de $[Pd_n(tmeda)_n(L^H)_n]^{2n+}$	121
III.3.2.4	Caractérisation $[Pd_n(bipy)_n(L^H)_n]^{2n+}$	123
III.3.2.5	Caractérisation des auto-assemblages énantiopures $[Pd_n(dach)_n(L^{4Me})_n]^{2n+}$ $[Pd_n(dach)_n(L^{2Me})_n]^{2n+}$ et $[Pd_n(tmdach)_n(L^H)_n]^{2n+}$	124
III.3.2.6	Caractérisation $[Pt_n(tmeda)_n(L^H)_n]^{2n+}$	127
III.3.3	Conclusion	128
III.4	Analyse conformationnelle des auto-assemblées	130
III.4.1	Étude d'un complexe modèle	130
III.4.2	Analyse des conformations des structures carrées de palladium et de platine	130
III.4.3	Analyse des conformations des structures triangulaires chirales de palladium T-13, T-14 et T-15	132
III.4.4	Analyse conformationnelle de la structure triangulaire T-7.PF ₆	136
III.4.5	Conclusion	138
III.5	Conclusion	138
III.6	Procédures expérimentales / Experimental procedure	139
III.6.1	Variation de la concentration	139
III.6.2	Expérience DOSY / DOSY experiment	140
III.6.3	Mode opératoire de la synthèse des auto-assemblées / Self-assemblies synthesis procedure	140
III.7	Bibliographie	147
IV	AUTO-ASSEMBLEES DE COORDINATION TRIDIMENSIONNELLES	150
IV.1	Introduction	150
IV.2	Synthèses et caractérisation des structures prismatiques	152
IV.2.1	Détermination de la voie de synthèse	152
IV.2.1.1	Essais préliminaires	152
IV.2.1.2	Optimisation des conditions opératoires	153
IV.2.1.3	Caractérisation de l'auto-assemblée Prism-1	156

IV.2.2	Essais d'auto-assemblages	157
IV.2.3	Caractérisation du système auto-assemblé Prism-2 \supset (I-8) ₂	160
IV.2.4	Conclusion	164
IV.3	Étude de la structure de l'auto-assemblée de coordination prismatique Prism-2	
	165	
IV.3.1	Interactions hôte-invitées	166
IV.3.2	Synthèse d'une structure prismatique de coordination énantio pure	171
IV.3.3	Conclusion	175
IV.4	Conclusion.....	176
IV.5	Protocoles expérimentaux / Experimental procedures	177
IV.5.1	Procedures.....	177
	<i>Auto-assemblies general procedure.....</i>	<i>177</i>
	<i>Ion metathesis:.....</i>	<i>177</i>
	<i>Guest titration of (M/P)-Prism-2\supset(I-8)₂.NO₃.....</i>	<i>177</i>
IV.5.2	DFT calculation	178
IV.5.3	Characterization	178
IV.6	Bibliographie.....	180
V	PROJETS EN COURS ET PERSPECTIVES	184
V.1	Echange d'invités encapsulés	184
V.1.1	Echange en solution	184
V.1.2	Echange en phase solide	184
V.1.3	Essais préliminaires en catalyse.....	186
V.1.4	Synthèse de nouvelles structures prismatiques	187
V.2	Protocoles expérimentaux.....	188
	<i>Dosage de l'extraction des invités</i>	<i>188</i>
	<i>Procédure générale du test en catalyse</i>	<i>188</i>
V.3	Bibliographie.....	189
	CONCLUSION GENERALE	191

ANNEXES	195
Annexe 1: Expériences de spectroscopie RMN.....	196
<i>DOSY</i> :	196
<i>NOESY / ROESY</i> :	196
Annexe 2 : Matériels	198
<i>Spectroscopie RMN</i>	198
<i>Spectrométrie de masse</i>	198
<i>Calculs DFT</i>	198
<i>Analyses cristallographiques</i>	198
Annexe 3 : Caractérisation du composé 7	199
Annexe 4 : Caractérisation de L^H	201
Annexe 5 : Caractérisation de L^{2Me}	202
Annexe 6 : Caractérisation de L^{4Me}	204
Annexe 7 : Caractérisation de tit	207
Annexe 8 : Caractérisation de tipt	208
Annexe 9 : Caractérisation de Pd-3	211
Annexe 10 : Caractérisation de Pd-10	212
Annexe 11 : Caractérisation de Pd-4	213
Annexe 12 : Caractérisation de Pd-5	215
Annexe 13 : Caractérisation du mélange T-9 / C-9	217
Annexe 14 : Caractérisation du mélange T-10 / C-10	223
Annexe 15 : Caractérisation du mélange T-11 / C-11	224
Annexe 16 : Caractérisation de T-12	225
Annexe 17 : Caractérisation du mélange T-7 / C-7	232

Annexe 18 : Caractérisation du mélange T-13 / C-13	234
Annexe 19 : Caractérisation du mélange T-14 / C-14	235
Annexe 20 : Caractérisation du mélange T-15 / C-15	236
Annexe 21 : Caractérisation du mélange T-8 / C-8	239
Annexe 22 : Caractérisation du complexe modèle Pd-12	240
Annexe 23 : Analyse des orientations de I-8 dans Prism-2.....	241
Annexe 24 : Caractérisation du système Prism-1\supset(I-8)₂	243
Annexe 25 : Caractérisation du système Prism-2\supset(I-8)₂	246
Annexe 26 : Caractérisation du système Prism-3\supset(I-8)₂	250
Annexe 27 : Calculs DFT du système Prism-2.....	253

Liste des abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
bipy	2,2-bipyridine
BINAP	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl
dach	Diaminocyclohexane
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density functional theory (ou théorie de la densité fonctionnelle)
DOSY	Diffusion order spectroscopy
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction par rayon X
(en)	Ethylènediamine
GC	Chromatographie en phase gazeuse
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NOESY	Nuclear overhauser effect spectroscopy
OTf-	CF ₃ SO ₃ -
Rdt ou rdt	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROESY	Rotating-frame overhauser effect spectroscopy
T.A ou r.t	Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane
tmdach	N,N,N',N'-tétraméthyle-diaminocyclohexane
tmeda	Tétraméthyléthylènediamine
XANTPHOS	4,5-Bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'émergence de complexes de coordination supramoléculaires au cours de ces trente dernières années est liée à une méthode de synthèse très flexible « type légos ». Ceci a permis le développement de leurs applications dans des domaines aussi variés que l'électrochimie, la catalyse biomimétique ou plus généralement, leur utilisation comme nano-réacteurs.

Le développement de ces systèmes supramoléculaires, en particulier pour des applications en biologie, nécessite que l'on s'intéresse à leur chiralité. La chiralité peut être engendrée soit par l'organisation tridimensionnelle des briques moléculaires, soit par l'utilisation de briques moléculaires elles-mêmes chirales (ligands et/ou complexes de coordination). Il est aussi possible de combiner ces deux types de chiralité.

Si les systèmes supramoléculaires constitués de briques moléculaires chirales sont bien décrits, les systèmes combinant briques moléculaires chirales et chiralité inhérente restent encore très peu explorés. Dans ce contexte, nous avons souhaité étudier de nouveaux ensembles supramoléculaires de coordination tridimensionnels chiraux pour des applications potentielles en catalyse. Nous avons fait le choix d'une stratégie de synthèse par auto-assemblage qui présente l'avantage de permettre un criblage rapide à partir de briques moléculaires facilement accessibles. Cependant, l'auto-assemblage est un processus sous contrôle thermodynamique et des structures bi- et tridimensionnelles peuvent également être formées.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une brève revue bibliographique des systèmes supramoléculaires bidimensionnels, ou métallomacrocycles, chiraux triangulaires et carrés ainsi que des systèmes tridimensionnels, ou cages moléculaires, chiraux tétraédriques et prismatiques. Il permet d'introduire les différents concepts et définitions nécessaires à la compréhension des travaux de thèse.

Dans le deuxième chapitre, les différentes briques moléculaires choisies pour l'auto-assemblage des ensembles supramoléculaires sont introduites. Nous présenterons trois familles de briques moléculaires: ligands bitopiques bidentes azotés, ligands tritopiques tridentes azotés et complexes de coordination de palladium (II) et de platine (II). La conception, la synthèse et la caractérisation de ces briques moléculaires seront entièrement décrites.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'auto-assemblage de deux briques moléculaires différentes: ligands bitopiques et complexes métalliques pour la formation de structures bidimensionnelles triangulaires et carrées. Après un bref rappel bibliographique sur ces auto-assemblées, nous rapporterons les résultats des auto-assemblages obtenus et les caractérisations des structures formées en solution. Une attention particulière sera portée à l'étude de la chiralité de ces structures bidimensionnelles.

Le quatrième chapitre porte sur les synthèses par auto-assemblages de nouvelles structures tridimensionnelles prismatiques chirales obtenues à partir de trois briques moléculaires différentes : ligands tritopiques, ligands bitopiques et complexes métalliques. L'étude des structures prismatiques

présentant une chiralité inhérente ainsi que l'approche vers un analogue énantiopur à partir de briques moléculaires chirales seront détaillées.

Enfin, le cinquième chapitre traite des projets en cours de réalisation concernant les auto-assemblées prismatiques chirales. Les propriétés d'encapsulation de molécules organiques et leur rôle en tant que nano-réacteurs seront abordées ainsi qu'une première approche de leur caractérisation à l'état solide. Les perspectives à venir de ce projet seront également présentées.

Chapitre I

**ENSEMBLES SUPRAMOLÉCULAIRES DE
COMPLEXES DE COORDINATION.
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I Ensembles supramoléculaires de complexes de coordination.

Étude bibliographique

Durant ces trente dernières années, de très nombreux ensembles supramoléculaires ont été synthétisés et utilisés en électrochimie, en chimie biomimétique ou bien en tant que nanoréacteurs.¹⁻⁸ Ce chapitre bibliographique n'a pas pour ambition de faire un état de l'art exhaustif de tous les ensembles supramoléculaires de complexes de coordination. Il présente une sélection de systèmes supramoléculaires bi- et tridimensionnels en mettant l'accent sur les structures chirales. Il a donc essentiellement pour but d'introduire les différents concepts et définitions nécessaires à la compréhension des travaux de thèse.

La première partie introduira les différentes approches synthétiques, en particulier l'approche géométrique, le processus d'auto-assemblage et les facteurs thermodynamiques impliqués dans le processus. Des exemples de synthèse de métallomacrocycles, appelés ensembles bidimensionnels, viendront illustrer cette partie.

La deuxième partie sera consacrée à la chiralité des ensembles supramoléculaires bidimensionnels. Les principales méthodes de synthèse de ces ensembles chiraux seront illustrées.

La troisième partie portera sur la synthèse et la chiralité de deux types de cages, appelées ensembles tridimensionnels, polyédriques classiques que sont: le tétraèdre et le pentaèdre prismatique.

La quatrième partie présentera les principales applications en chimie organique des ensembles supramoléculaires de complexes de coordination décrits dans les trois premières parties.

Enfin, les travaux de thèse seront introduits et présentés dans une dernière partie.

I.1 Méthodologie de synthèse

I.1.1 Approche géométrique









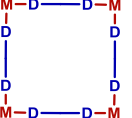


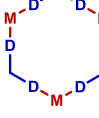
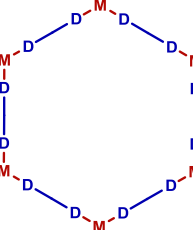

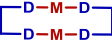
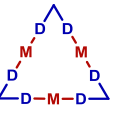
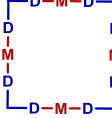
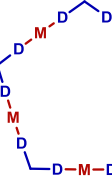
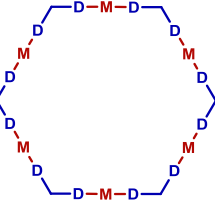
Les synthèses des ensembles supramoléculaires de complexes de coordination bi- et tridimensionnels reposent sur la formation de liaisons de coordination entre un complexe et un ou plusieurs ligands.¹ Les complexes utilisés peuvent être monométalliques ou polymétalliques et posséder au moins deux sites de coordination. Les ligands sont multitopiques, c'est à dire qu'ils possèdent au moins deux groupes donneurs distincts, chaque groupe pouvant posséder un ou plusieurs sites donneurs. Pour la suite, l'angle de coordination sera défini comme l'angle formé par les vecteurs de coordination des sites de coordination du complexe ou des sites donneurs du ligand. Ces angles sont donc compris entre 0° et 180°.

Les ensembles supramoléculaires peuvent être associés à des figures géométriques de type polygones ou polyèdres. Ainsi, les caractéristiques des supramolécules doivent être proches de celles des figures

géométriques envisagées. Ces caractéristiques permettent d'établir la géométrie des briques moléculaires nécessaires à la synthèse des supramolécules envisagées et notamment la valeur de leurs angles de coordination.

Prenons le cas le plus simple d'ensembles bidimensionnels synthétisés à partir d'un complexe monométallique **M** et d'un ligand bitopique **D-D** (Tableau I.1-1). Dans le cas du complexe, les angles de coordination sont définis et directement liés à la géométrie de coordination du métal. Pour les géométries classiques telles que plan carré, octaédrique ou bipyramidale à base triangulaire, les valeurs des angles de coordination sont discrètes et avoisinent 90° , 120° ou 180° . Ainsi, la coordination d'un complexe monométallique et d'un ligand bitopique peut entraîner, selon leurs angles de coordination, la formation de différents polygones supramoléculaires (triangle, losange, carré, rectangle, pentagone, hexagone), aussi appelés métallomacrocycles ou ensembles supramoléculaires de complexes de coordination bidimensionnels (Tableau I.1-1).⁹

Tableau I.1-1 : Métallomacrocycles envisageables selon les angles de coordination des briques moléculaires

	 0°	 60°	 90°	 109°	 120°	 180°
 90°						
 120°						
 180°						Oligomères

Il apparaît que certaines structures supramoléculaires, telles que le carré ou l'hexagone, peuvent être synthétisées à partir de différentes combinaisons [complexe monométallique-ligand bitopique]. Dans ces cas, le complexe et le ligand peuvent occuper alternativement les côtés ou les sommets du polygone. En revanche, d'autres polygones moléculaires, tels que le triangle, le losange ou encore le pentagone, ne pourraient être synthétisés qu'à partir d'une seule combinaison complexe-ligand occupant respectivement les côtés et les sommets de la structure. Par exemple, les angles d'un triangle équilatéral sont de 60° , or aucun métal n'adopte, en théorie, une géométrie de coordination formant des angles de coordination proches de 60° .

De manière générale, les angles de coordination des briques moléculaires, définis par la figure polygonale, sont les caractéristiques essentielles à la synthèse des supramolécules.

Néanmoins, le mécanisme impliqué dans la synthèse de ces ensembles bidimensionnels peut également jouer un rôle important dans la stratégie de synthèse. En effet, la synthèse de ces superstructures est essentiellement favorisée par la formation de liaisons de coordination qui peuvent impliquer plusieurs équilibres et mécanismes de coordination/décoordination thermodynamiquement réversibles.

Deux principales voies de synthèse peuvent alors être identifiées : l'auto-assemblage moléculaire et la méthode que nous qualifierons de séquentielle.

I.1.2 Auto-assemblage moléculaire

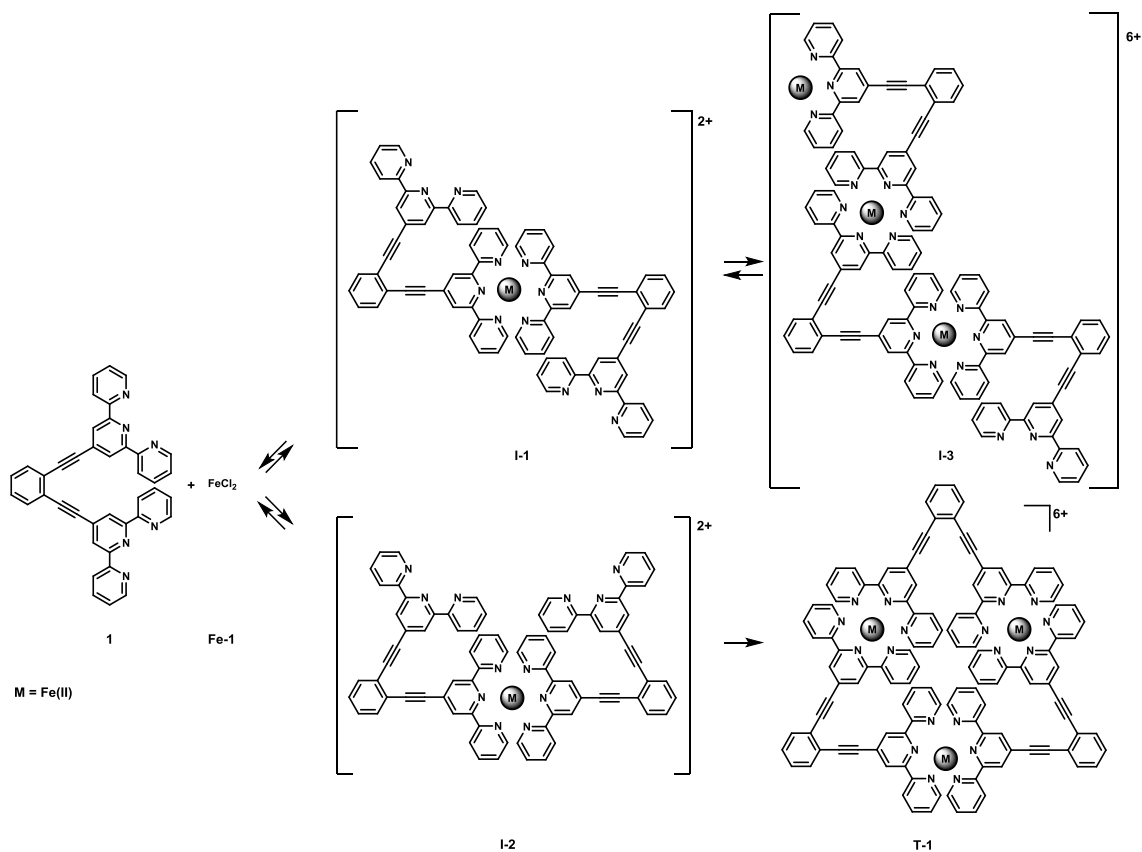
L'auto-assemblage moléculaire est un processus au cours duquel différentes molécules indépendantes s'assemblent et s'organisent spontanément de manière autonome. Ce processus est réversible car il repose sur la formation de liaisons de coordination auxquelles peuvent s'ajouter des interactions plus faibles de type van der Waals et/ou liaisons hydrogènes entre les différentes briques moléculaires.

I.1.2.1 Phénomène d'autocorrection

L'auto-assemblage moléculaire étant un processus réversible, la structure finale obtenue correspond au produit thermodynamique. Ainsi, l'auto-assemblage implique une succession d'intermédiaires et d'équilibres réversibles jusqu'à tomber dans un puit thermodynamique correspondant à la structure géométrique supramoléculaire la plus stable. Le phénomène d'autocorrection est un concept formel résultant du déplacement de l'ensemble des équilibres impliqués dans le processus d'auto-assemblage vers la formation de l'auto-assemblée thermodynamique.

Par exemple, dans le cas de métallomacrocycles supramoléculaires, la géométrie des structures polygonales est définie (Tableau I.1-1). Ainsi, si une liaison métal-ligand adopte une conformation défavorable à la formation du produit thermodynamique, elle peut « s'autocorriger » *via* un mécanisme de coordination/décoordination/recoordination et adopter une géométrie plus favorable.

Prenons l'exemple de la structure supramoléculaire triangulaire **T-1** (Schéma I.1-1).¹⁰ Le ligand bitopique **1** est un dérivé aromatique possédant deux groupes donneurs terpyridines. Chaque groupe donneur est donc tridentate et l'angle de coordination du ligand est égal à 60°. Le complexe de fer FeCl₂ (**Fe-1**) utilisé est au degré d'oxydation (II) et sa géométrie de coordination est octaédrique. Chaque centre métallique de coordinance six ne peut donc se coordonner qu'avec deux groupes donneurs tridentes du ligand **1**. Ainsi, l'angle de coordination apparent du complexe est proche de 180°. Les angles des briques moléculaires respectent donc ceux établis dans le Tableau I.1-1 pour l'obtention d'un triangle. Expérimentalement seul le produit **T-1** est obtenu.

Schéma I.1-1 : Synthèse de la supramolécule triangulaire **T-1**

La première étape du mécanisme de formation de **T-1** est la coordination de deux ligands sur un même centre métallique qui, *a priori*, peut s'effectuer de deux façons différentes pour produire deux intermédiaires **I-1** et **I-2** (Schéma I.1-1). Dans le cas de **I-1**, l'angle de coordination des deux groupes donneurs libres est égal à 180° alors que pour **I-2** celui-ci est égal à 60°. Il apparaît donc que seul l'intermédiaire **I-2** est favorable à la formation de **T-1**. La géométrie de l'intermédiaire **I-1** favorise la formation de structures oligomériques telle que **I-3**. Cependant, sous contrôle thermodynamique, le système aura tendance à maximiser le nombre de liaisons de coordination formées pendant la réaction. Cette force motrice permet d'expliquer la formation exclusive de **T-1**. De plus, l'absence de composés géométriquement défavorables à la synthèse de **T-1**, tel que **I-1**, met en évidence le phénomène d'autocorrection du processus d'auto-assemblage.

I.1.2.2 Contrôle thermodynamique : facteurs enthalpiques et entropiques

L'obtention du triangle **T-1** a été expliquée par des considérations thermodynamiques et essentiellement par des facteurs enthalpiques. Or, dans de nombreux cas, les facteurs entropiques jouent également un rôle important et ne peuvent pas être négligés.

Par exemple, lorsque la 4,4'-bipyridine (**2**), un ligand bitopique, est mise en présence du *cis*-[Pd(NO₃)₂tmeda] (**Pd-1**, tmeda=tétraméthyléthylènediamine) dans des proportions stœchiométriques,

un mélange de structures carrée (**C-1**), et triangulaire (**T-2**), est observé par spectroscopie RMN ^1H dans un rapport (72/28) (Schéma I.1-2).¹¹

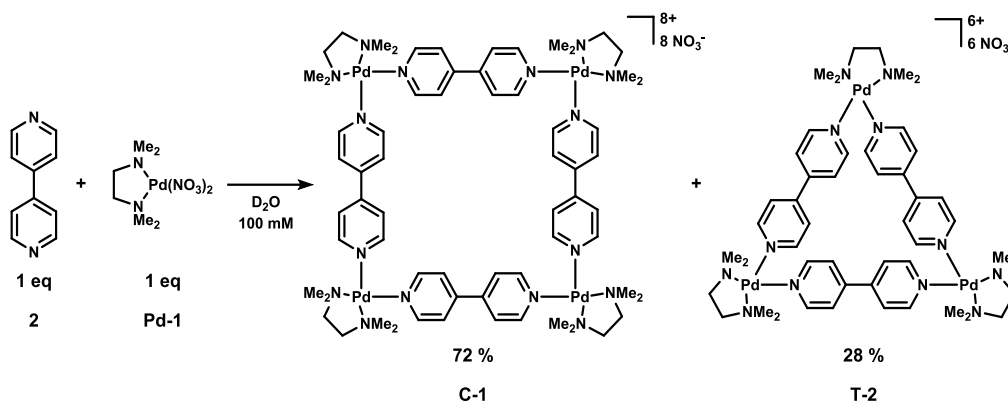


Schéma I.1-2 : Synthèse du carré **C-1** et du triangle **T-2** à partir du ligand **2** et du complexe **Pd-1**

Le ligand bitopique **2** d'angle de coordination de 180° et le complexe **Pd-1** avec deux sites de coordination en configuration *cis* forment un couple ligand-complexe d'angles $180^\circ/90^\circ$. D'après le Tableau I.1-1, ce couple de briques moléculaires favorise une structure carrée. La présence de composés triangulaires est donc *a priori* surprenante car de fortes déformations sont nécessaires pour accommoder une géométrie triangulaire. Ainsi, le métallomacrocyclo **T-2** est un polygone moléculaire enthalpiquement défavorisé.

Par contre, **T-2** est entropiquement favorisé. Pour simplifier la discussion, nous supposons les molécules isolées dans le vide et ne tiendrons pas compte des effets de solvant, de contre-ions, de température ou de volume. Plus le nombre de molécules dans le milieu est important, plus le désordre est important et donc plus l'entropie augmente. Ainsi dans des proportions stœchiométriques 1/1 de ligands **2** et de complexes **Pd-1**, le nombre total de molécules dénombrées dans le milieu à l'équilibre est dépendant de la structure envisagées (Schéma I.1-3).¹¹

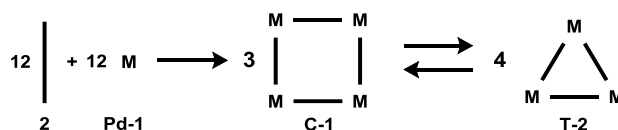


Schéma I.1-3 : Représentation de l'équilibre **C-1/T-2** à partir de douze ligands **2** et douze complexes **Pd-1**

Quatre supramolécules triangulaires peuvent être formées contre seulement trois carrées. Le métallomacrocyclo triangulaire **T-2** est donc bien le polygone moléculaire entropiquement favorisé. Cette réaction illustre l'importance de l'ensemble des facteurs thermodynamiques impliqués dans la synthèse d'auto-assemblées supramoléculaires et une étude plus approfondie de ce mélange et de l'équilibre carré/triangle en solution sera détaillée dans le chapitre III.

Les structures supramoléculaires présentées précédemment n'impliquaient qu'un seul complexe et un seul ligand, ce qui est généralement le cas dans la synthèse d'auto-assemblées bidimensionnelles. Cependant, des auto-assemblées impliquant trois briques moléculaires ont également été décrites.

1.1.2.3 Auto-assemblées multi-composants

Le métallomacrocycle carré **C-2** a été synthétisé à partir d'un complexe organométallique **Pd-2** et de deux ligands bitopiques différents, **2** et **3** (Schéma I.1-4).¹²

Le complexe utilisé est le *cis*-[Pd(NO₃)₂(en)] (**Pd-2**, (en)=éthylènediamine) avec le palladium au degré d'oxydation (II). Contrairement au complexe **Pd-1**, **Pd-2** est peu encombré, ce qui permet de conserver l'angle de coordination proche de 90° et favorise la formation de la structure carrée. Le ligand **2**, précédemment décrit, et le ligand 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-bipyridine (**3**) sont des ligands bitopiques d'angles de coordination égaux à 180°. L'utilisation de ces trois briques moléculaires dans les proportions stœchiométriques 2/1/1, permet la synthèse quantitative de la structure supramoléculaire carrée **C-2** (Schéma I.1-4).

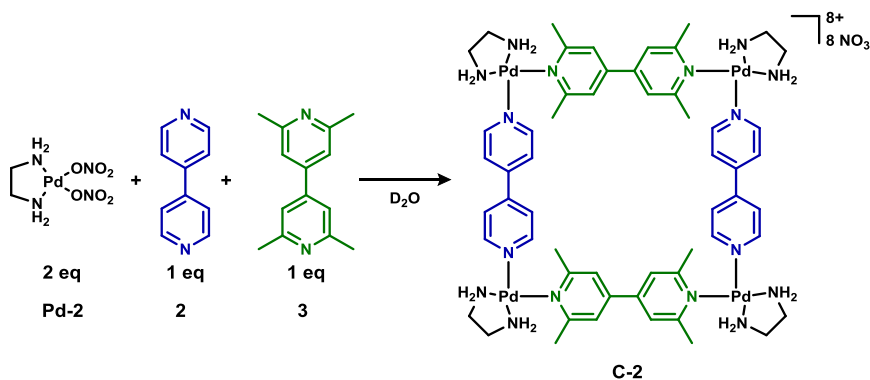


Schéma I.1-4 : Schéma réactionnel de la synthèse du carré **C-2**

En première approche, l'obtention de la structure **C-2** seule peut sembler étonnante puisque six métallomacrocycles (**C-2**, **C-3**, **C-4**, **C-5a**, **C-5b** et **C-5c**) peuvent être envisagées à partir des ligands **2** et **3** (Figure I.1-1).

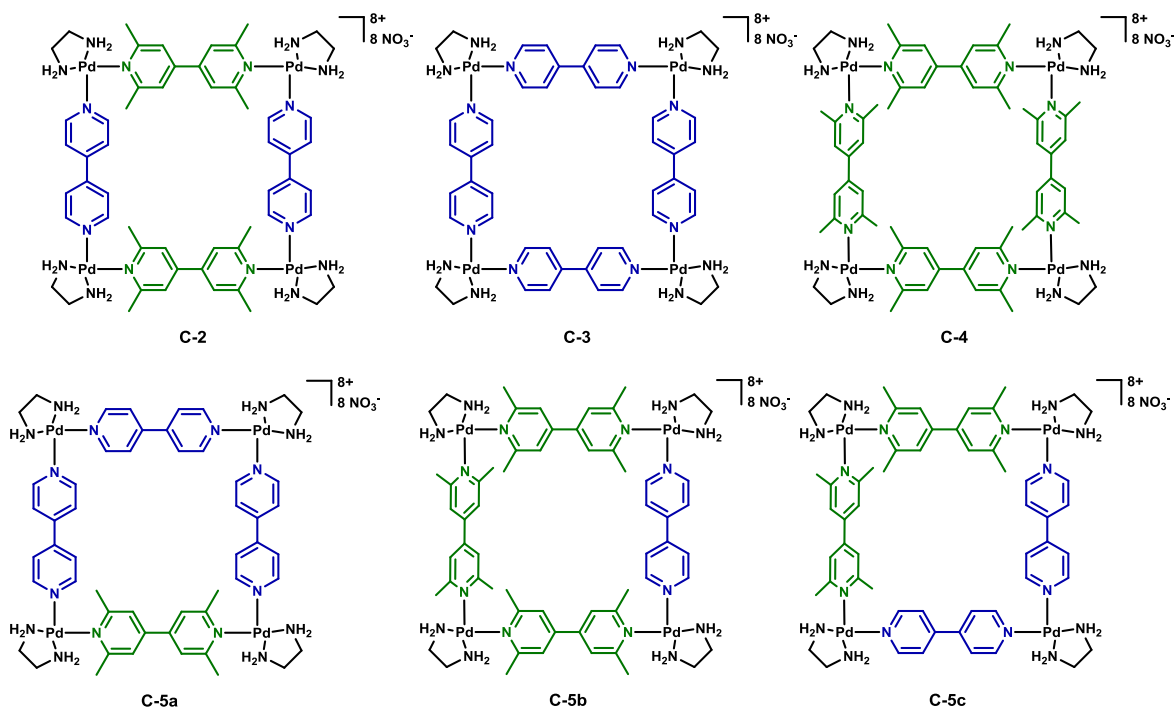


Figure I.1-1 : Métallamacrocycles théoriquement envisageables à partir des briques moléculaires **Pd-2**, **2** et **3**

Étudions tout d'abord les carrés **C-3** et **C-4** pouvant être indépendamment synthétisés à partir du complexe **Pd-2** et des ligands **2** et **3**, respectivement (Schéma I.1-5 : Synthèse des carrés **C-3** et **C-4**).^{12,13} La supramolécule carrée **C-3** est obtenue quantitativement à partir du complexe **Pd-2** et du ligand **2**. Il est à noter que ce carré a été le premier métallamacrocycle reporté dans la littérature par le groupe de Fujita en 1990.¹² En revanche, le carré **C-4** n'a pas été observé, ni aucune autre auto-assemblée à partir du complexe **Pd-2** et du ligand **3**. Les interactions stériques sont trop importantes entre les méthyles des ligands **3** et défavorisent la coordination de deux ligands sur un même complexe de palladium **Pd-2**. La même raison est envisagée pour expliquer l'absence des carrés **C-5b** et **C-5c**.

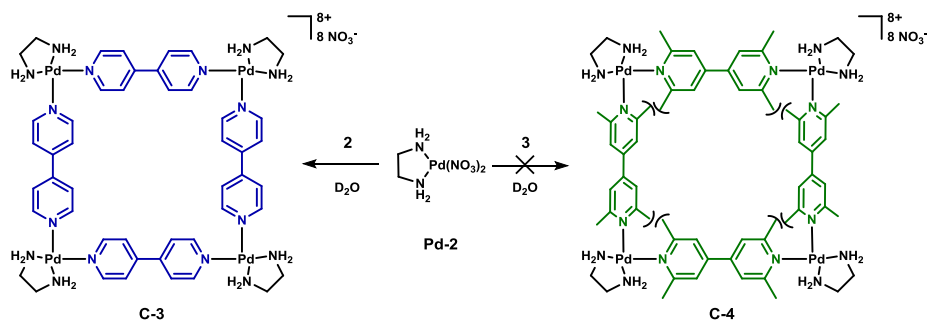


Schéma I.1-5 : Synthèse des carrés **C-3** et **C-4**

Bien que cela puisse paraître contre intuitif, l'absence des carrés **C-3** et **C-5a** est une conséquence directe de la non formation des carrés **C-4** et **C-5b**, respectivement. En effet, étudions les différents équilibres

impliqués dans la synthèse du carré **C-2** à partir de l'introduction de huit complexes **Pd-2**, de quatre ligands **2** et de quatre ligands **3** (Schéma I.1-6).

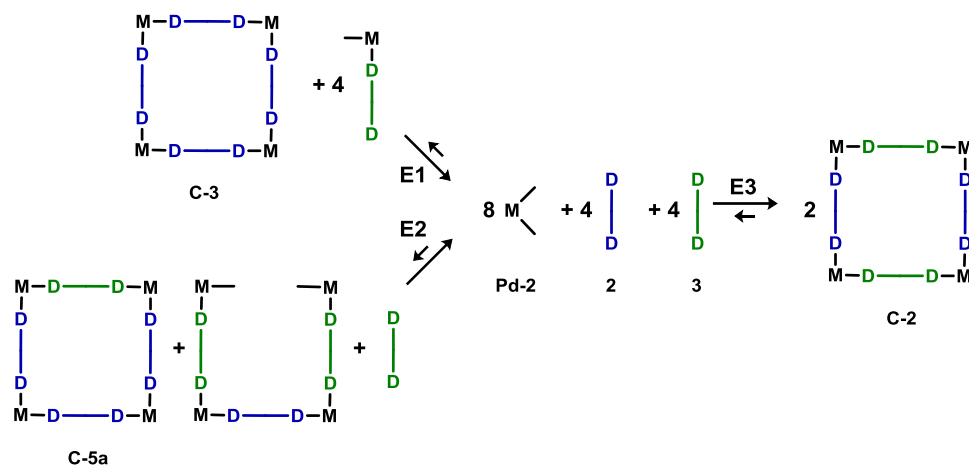


Schéma I.1-6 : Représentation des équilibres impliqués dans l'auto-assemblage du carré **C-2**

En maximisant pour chaque équilibre le nombre de liaisons de coordination créées, il apparaît que ce nombre diffère selon les équilibres. En effet, dans le cas de l'équilibre **E1**, douze liaisons Pd-N peuvent être créées : huit *via* la synthèse du carré **C-3** et quatre autres peuvent être envisagées *via* la coordination d'un seul ligand **3** et d'un complexe **Pd-2**. De même, quatorze liaisons peuvent être envisagées avec l'équilibre **E2**. Dans le cas de l'équilibre **E3**, le nombre de liaisons de coordination formées est optimal et égal à seize. Ainsi, en s'appuyant sur les facteurs enthalpiques, le métallomacrocyclo carré **C-2** est le produit thermodynamique. Dès lors, même si les carrés **C-3** et **C-5a** se forment au cours de la réaction, le phénomène d'autocorrection impliqué dans le processus d'auto-assemblage déplace les équilibres vers la formation du carré **C-2** seul.

Il est à noter que la stœchiométrie utilisée est essentielle à l'obtention du carré **C-2**. Il est probable que l'utilisation des briques moléculaires **Pd-2/2/3** dans les proportions stœchiométriques 4/3/1 favoriserait le carré **C-5a**.

En résumé, la synthèse d'ensembles de coordination supramoléculaires *via* un processus d'auto-assemblage est réalisée en une seule étape. Les caractéristiques géométriques des briques moléculaires sont les éléments clés de la synthèse d'une auto-assemblée de complexes de coordination. Ce processus spontané, en équilibre, favorise le ou les produits thermodynamiques. Le déplacement de l'équilibre vers une auto-assemblée unique représente souvent la principale difficulté de la synthèse. L'étude et la compréhension de la stabilité thermodynamique des structures supramoléculaires envisagées sont donc fondamentales.

I.1.3 Méthode séquentielle

La méthode séquentielle est une synthèse multi-étape dont la dernière étape implique un processus d'auto-assemblage. Cette méthode permet notamment la formation d'ensembles de coordination supramoléculaires à partir d'au moins trois briques moléculaires. Elle repose à la fois sur les cinétiques d'échanges de ligands avec les complexes et sur la stabilité des auto-assemblées formées.

Deux approches peuvent être identifiées ; l'une utilisant un ligand organométallique bitopique et l'autre impliquant un complexe organométallique homobimétallique (Schéma I.1-7).

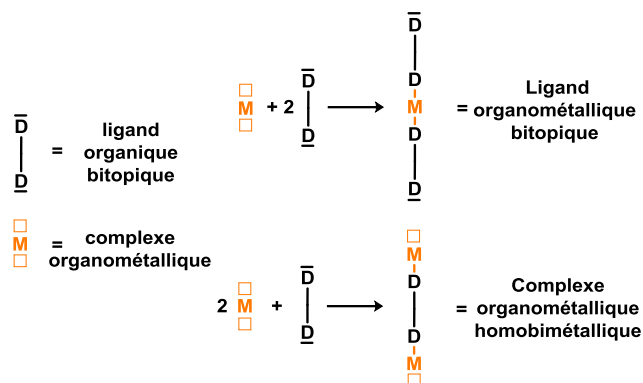


Schéma I.1-7 : Représentations des ligands organométalliques bitopiques et des complexes organométalliques homobimétalliques

I.1.3.1 Ligands organométalliques bitopiques Cette approche est basée sur les différentes cinétiques d'échange d'un même ligand coordonné à deux centres métalliques différents (M-D et M'-D) ; les cinétiques de coordination/décoordination étant différentes selon la nature du centre métallique impliqué.

Prenons l'exemple de la synthèse, en deux étapes, du métallomacrocyclé carré hétérobimétallique **C-6** (Schéma I.1-8).¹⁴

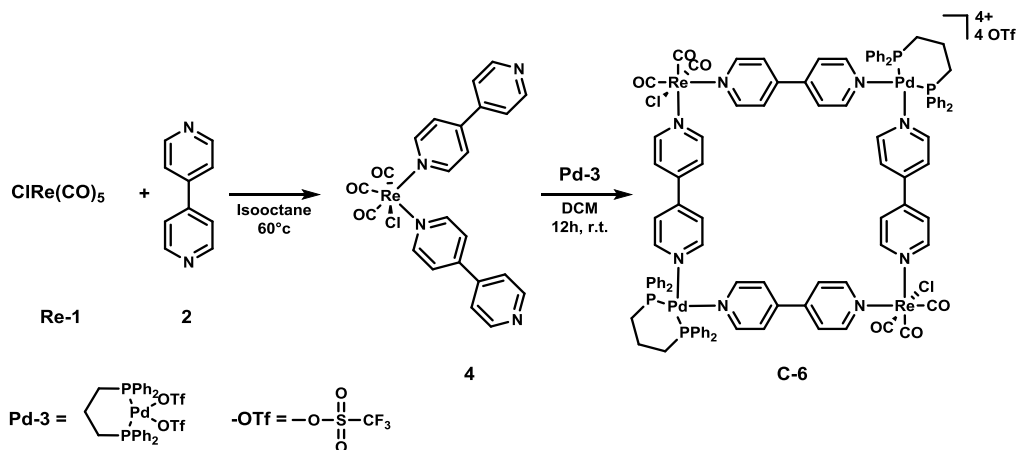


Schéma I.1-8 : Synthèse du métallomacrocyclé carré hétérobimétallique **C-6**

La première étape consiste à synthétiser le ligand organométallique **4** à partir du précurseur de rhénium **Re-1** et du ligand bitopique **2** *via* échange de ligand.

La seconde étape est la synthèse de la structure carrée **C-6** *via* coordination du ligand **4** et du complexe **Pd-3**. La cinétique de décooordination de la liaison Re-N est lente par rapport aux cinétiques de coordination/décooordination d'une liaison Pd-N. Cette dernière étape peut donc être considérée comme l'auto-assemblage classique d'un ligand bitopique et d'un complexe organométallique monométallique dont les angles de coordination $90^\circ/90^\circ$ respectent celles définies dans le Tableau I.1-1 pour la formation d'une structure carrée. En effet, les deux ligands **2** étant coordonnés en configuration *cis* sur le rhénium (I) adoptant une géométrie octaédrique, le ligand **4** apparait comme un ligand bitopique d'angle de coordination proche de 90° . Le palladium du complexe **Pd-3** est au degré d'oxydation (II), sa géométrie de coordination est donc plan carré. Les sites de coordination étant occupés par les ligands labiles triflates en configuration *cis*, l'angle de coordination de **Pd-3** est proche de 90° .

I.1.3.2 Complexes organométalliques homobimétalliques

La seconde approche est aussi basée sur les cinétiques d'échange de ligand sur un même centre métallique. Cette approche a été notamment employée dans la synthèse de polygones moléculaires rectangulaires. Prenons l'exemple de la synthèse du rectangle **R-1** (Schéma I.1-9).¹⁵

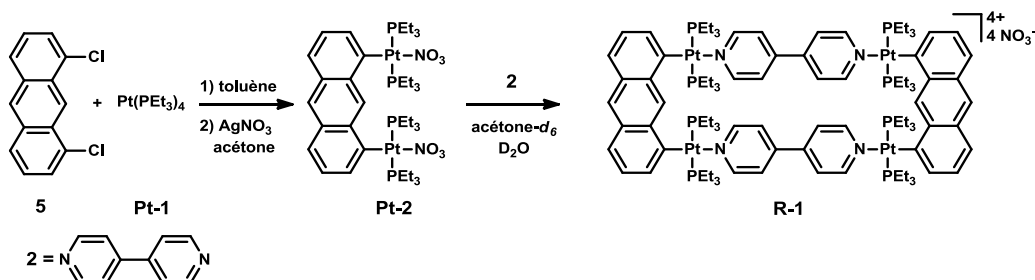


Schéma I.1-9 : Schéma réactionnel de la synthèse du rectangle **R-1**







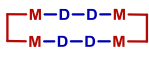
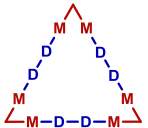
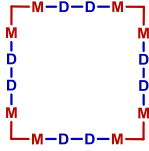
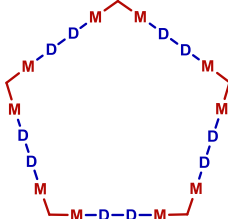
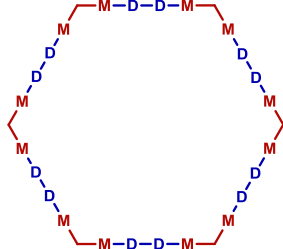
La synthèse se décompose en deux étapes distinctes. La première étape consiste à synthétiser le complexe **Pt-2** *via* une addition oxydante entre le complexe **Pt-1** et le ligand **5** puis une métathèse entre les ligands chlorures et les ligands nitrates. La seconde étape consiste en l'auto-assemblage du rectangle **R-1** *via* la coordination du ligand **2** avec le complexe **Pt-2**.

Le complexe **Pt-2** est un complexe organométallique homobimétallique possédant deux sites de coordination et dont l'angle de coordination est proche de 0° . Par analogie avec le Tableau I.1-1 et en rappelant que l'angle de coordination du ligand **2** est égal à 180° , le couple $0^\circ/180^\circ$ formé par le complexe **Pt-2** et le ligand **2** favorise la formation d'un rectangle.

Il est à noter que dans le cas des complexes homobimétalliques, l'angle de coordination est lié à la géométrie d'un ligand espaceur organique. Ainsi, tous les metallomacrocycles, du triangle à l'hexagone,

peuvent être synthétisés à partir d'un complexe organométallique homobimétallique et d'un ligand bitopique d'angle à 180° (Tableau I.1-2).¹⁵⁻¹⁹

Tableau I.1-2 : Métallomacrocycles obtenus à partir d'un ligand bitopique à 180° et de complexes organométalliques homobimétalliques

	 0°	 60°	 90°	 109°	 120°
 180°					

La méthode séquentielle utilisée pour la synthèse d'ensembles organométalliques supramoléculaires nécessite la synthèse de ligands multitopiques ou la synthèse de complexes homométalliques. La dernière étape de la synthèse implique un processus d'auto-assemblage permettant d'obtenir le produit thermodynamique.

I.1.4 Conclusion

Les caractéristiques géométriques des briques moléculaires, vecteurs de coordination, mode de coordination et angles de coordination, sont les éléments fondamentaux de la synthèse d'ensembles de coordination supramoléculaires bidimensionnels. La force motrice de ces réactions est la formation de liaisons de coordination entre un complexe organométallique et un ou plusieurs ligands multitopiques. L'auto-assemblage bimoléculaire ou multi-composants permet la synthèse en une seule étape d'auto-assemblées organométalliques supramoléculaires. Seuls les produits thermodynamiques sont obtenus grâce au phénomène d'autocorrection impliqué dans le processus. Ainsi, il n'est pas rare que plusieurs auto-assemblées soient en équilibre à la fin de la réaction. Déplacer cet équilibre vers la formation d'une seule structure est généralement le principal défi de cette approche.

La méthode séquentielle permet la synthèse d'auto-assemblées organométalliques supramoléculaires tout en limitant la formation de produits secondaires. Elle représente une alternative à l'auto-assemblage en une seule étape, en particulier dans le cas où plusieurs briques moléculaires sont nécessaires (exemple du rectangle). Cependant, elle nécessite plusieurs étapes de synthèse, notamment la synthèse des complexes multi-métalliques ou des ligands multitopiques avant l'étape d'auto-assemblage. Ainsi, cette méthode ne permet pas un screening rapide de toutes les briques moléculaires envisageables.

I.2 Chiralité d'ensembles de coordination supramoléculaires bidimensionnels

Nous allons voir dans ce paragraphe comment introduire ou créer des éléments de chiralité au sein d'ensembles supramoléculaires bidimensionnels. L'approche classique est de synthétiser les auto-assemblées chirales à partir de briques moléculaires chirales (ligands ou complexes). Ainsi, les éléments de chiralité de la supramolécule correspondent à ceux des complexes et/ou ligands chiraux utilisés. Une seconde approche consiste à créer un élément de chiralité lors de l'assemblage.

I.2.1 Synthèses d'ensembles supramoléculaires à partir de briques moléculaires chirales

I.2.1.1 Complexes chiraux

L'un des premiers métallomacrocycles chiraux a été synthétisé par le groupe de Stang en 1996.²⁰ L'auto-assemblée carrée **C-7** a été obtenue à partir d'un donneur bitopique **6** et d'un complexe de palladium chiral **Pd-4** (Schéma I.2-1). Les angles de coordination du ligand **6** (proche de 90°) et du complexe **Pd-4** (proche de 90°) sont en accord avec ceux favorisant une structure carrée (Tableau I.1-1).

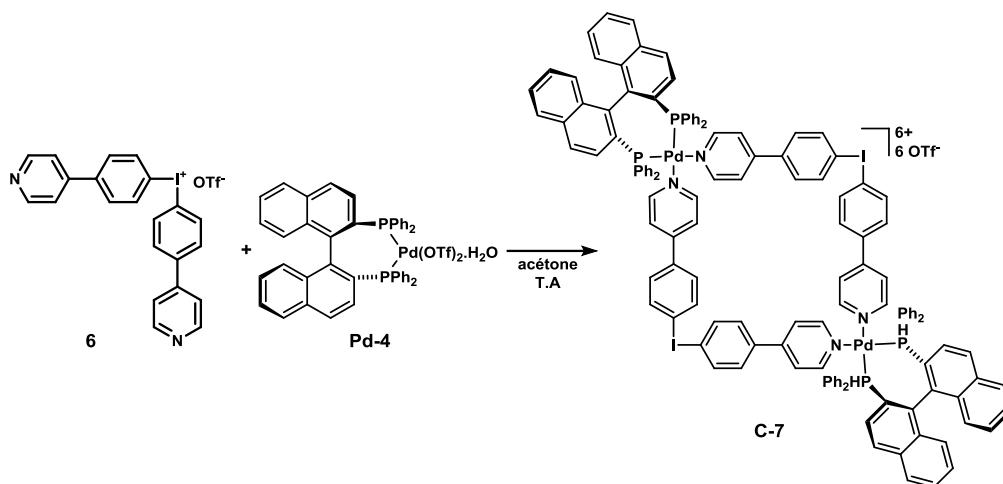


Schéma I.2-1 : Schéma réactionnel de la synthèse du polygone moléculaire carré chiral **C-7**²⁰

Ici, l'élément de chiralité de la supramolécule **C-7** est l'axe de chiralité présent sur chacun des ligands chélatants (R)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((R)-BINAP) coordonnés aux palladiums. Néanmoins, il est parfois difficile de synthétiser le complexe chiral souhaité (instabilité du complexe, problème de solubilité...) et une approche alternative consistant à utiliser un ligand bitopique chiral peut alors être envisagée.

I.2.1.2 Ligands chiraux

Par exemple, le métallomacrocyclé carré chiral **C-9** a été synthétisé à partir du complexe **Re-1** et du ligand bitopique chiral **7** (Schéma I.2-2).²¹ Les angles de coordination du complexe de rhénium (I) (proche de 90°) et du ligand bitopique **7** (proche de 180°) sont en accord avec ceux définies dans le Tableau I.1-1 et favorisent une structure carrée.

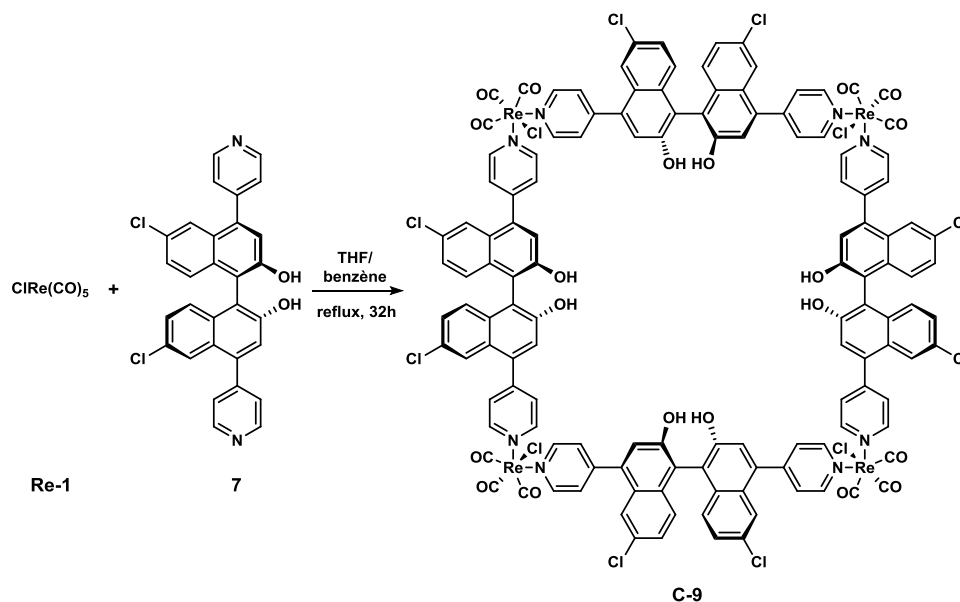


Schéma I.2-2: Synthèse du métallomacrocyclé carré **C-9**

La chiralité de la supramolécule **C-9** est induite par les axes de chiralité présents sur chacun des côtés de la structure occupés par le ligand **7**. En effet, le ligand bitopique aromatique **7** est un atropisomère de configuration R possédant un axe de chiralité passant par les deux atomes d'azote de la molécule. Ces axes sont conservés dans les conditions opératoires et induisent la chiralité de l'auto-assemblée obtenue.

En résumé, l'utilisation de briques moléculaires chirales est une méthode efficace pour synthétiser des ensembles de coordination supramoléculaires chiraux.

I.2.1.3 Synthèses d'ensembles supramoléculaires de chiralité inhérente à la structure

Une seconde approche est d'utiliser des briques moléculaires achirales qui vont s'auto-assembler pour former une structure chirale.

L'un des premiers métallomacrocyclés chiraux synthétisés à partir de briques moléculaires achirales a été décrit par le groupe de Lehn en 1996.²² Le pentagone **Penta-1**, assimilable à une étoile à cinq branches, est issu de l'auto-assemblage du ligand tritopique **8** et du complexe de fer (II) **Fe-1** (Schéma

I.2-3). Ces briques moléculaires sont achirales mais deux éléments de chiralité peuvent être identifiés au sein de la structure.

L'élément le plus évident est le centre de chiralité hélicoïdal situé sur chacun des atomes de fer. En effet, la coordination des trois groupes donneurs chélatants bipyridines induit une chiralité hélicoïdale, de configuration Δ ou Λ , au niveau du centre métallique (Figure I.2-1).

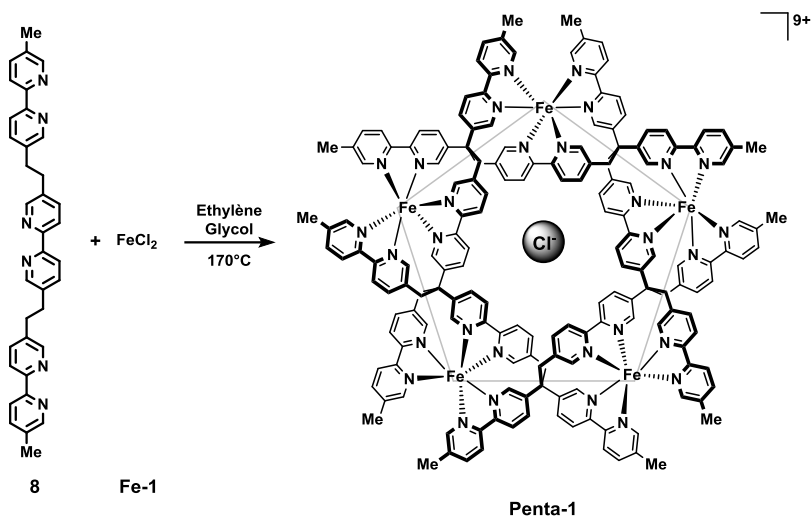


Schéma I.2-3 : Synthèse du mélange racémique du pentagone supramoléculaire **Penta-1**

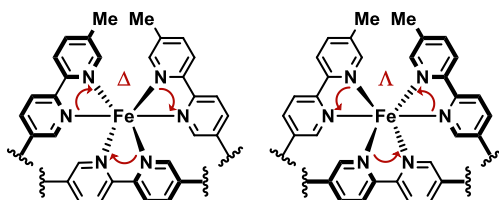


Figure I.2-1: Chiralité hélicoïdale des centres métalliques du pentagone **Penta-1**

Ici, la coordination est homochirale et ne permet donc la formation que de deux métallomacrocycles énantiomères : $(\Delta\Delta\Delta\Delta)$ -**Penta-1** (représenté Schéma I.2-3) et $(\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda)$ -**Penta-1**.

Le second élément de chiralité est l'axe de chiralité hélicoïdale créé par l'enchevêtrement des ligands **8**. Cette organisation induit une torsion de la structure qui peut être décrite comme une double hélice cyclique.²² Une nouvelle fois, deux énantiomères peuvent être identifiés selon le sens de rotation de l'hélice : **(P)-Penta-1** si la rotation est vers la droite (Schéma I.2-4) et **(M)-Penta-1** si la rotation est vers la gauche.

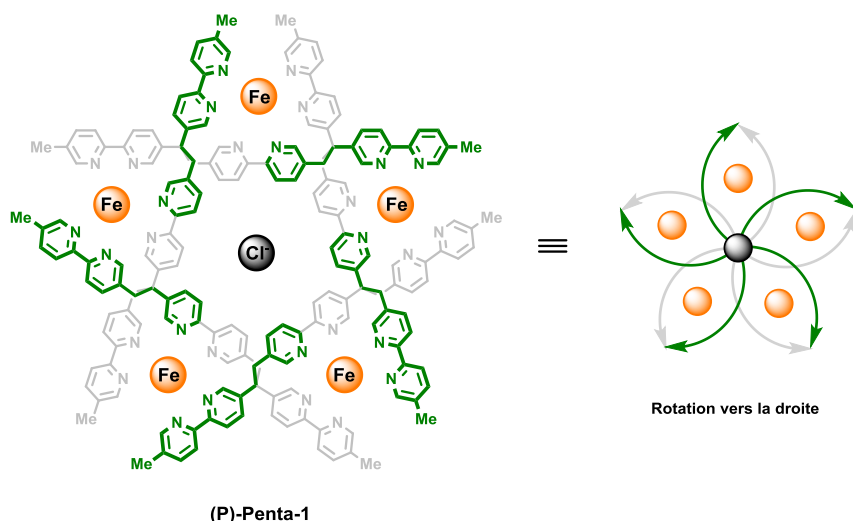


Schéma I.2-4 : Représentation de l'énantiomère **(P)-Penta-1**

Ces deux éléments de chiralité sont dépendants l'un de l'autre ce qui explique l'obtention d'un unique couple d'énantiomères **(P)-Penta-1** et **(M)-Penta-1** (ou respectivement **($\Delta\Delta\Delta\Delta$)-Penta-1** et **($\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$)-Penta-1**).

Sans l'utilisation d'un auxiliaire chiral énantiopur, ces auto-assemblées sont obtenues sous forme d'un mélange racémique.

I.2.1.4 Induction chirale intramoléculaire

Pour obtenir une structure chirale énantiopure, il est généralement nécessaire d'utiliser un complexe énantiopur. Cette méthode a notamment été utilisée pour la synthèse du métallomacrocycle chiral carré **C-10** (Schéma I.2-5).²³ Ce polygone supramoléculaire est issu de l'auto-assemblage du complexe **Pd-4** (précédemment décrit) et du ligand bitopique **9** dont l'angle de coordination est égal à 180°.

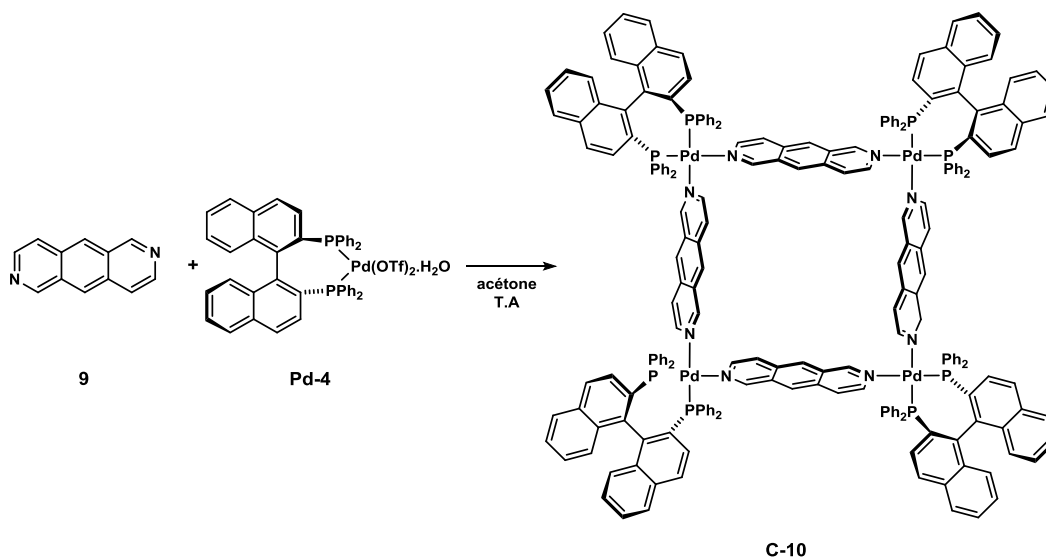


Schéma I.2-5 : Synthèse du métallomacrocycle carré énantiopur **C-10**

Pour la suite du manuscrit et dans le cas de ligands bitopiques, nous poserons l'hypothèse que bien que deux vecteurs de coordination soient colinéaires, ils peuvent être alignés ou non. Par exemple, le ligand **9** a la particularité d'avoir un angle de coordination égal à 180° mais les deux vecteurs de coordination ne sont pas alignés (Schéma I.2-6). Par conséquent, la coordination de deux ligands **9** avec un centre métallique plan carré peut adopter deux conformations : *syn* si les deux azotes libres sont du même côté du plan de coordination, *anti* s'ils sont de part et d'autre du plan (Schéma I.2-7).

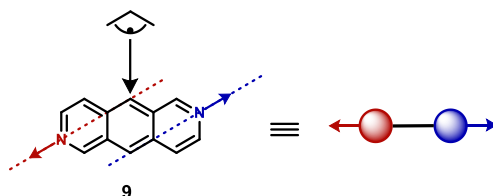


Schéma I.2-6 : Représentation du ligand **9**

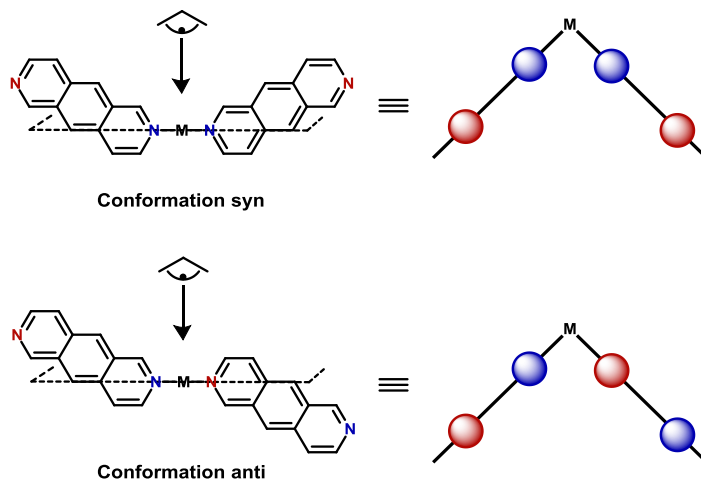


Schéma I.2-7 : Représentations des conformations *syn* et *anti* issues de la coordination du ligand **9**

Dès lors, l'auto-assemblage du ligand **9** avec un complexe métallique d'angle de coordination égal à 90° peut théoriquement former (Tableau I.1-1) différents métallomacrocycles carrés. En construisant les structures par rapport aux conformations *anti* (A) et *syn* (S) pouvant être adoptées au niveau des coins, huit structures appartenant à des groupes ponctuels de symétrie différents sont théoriquement envisageables (Figure I.2-2). Les conformations **AAAS** et **SSSA** ne sont pas autorisées car un côté ne respecte pas la configuration du ligand **9** (Schéma I.2-6).

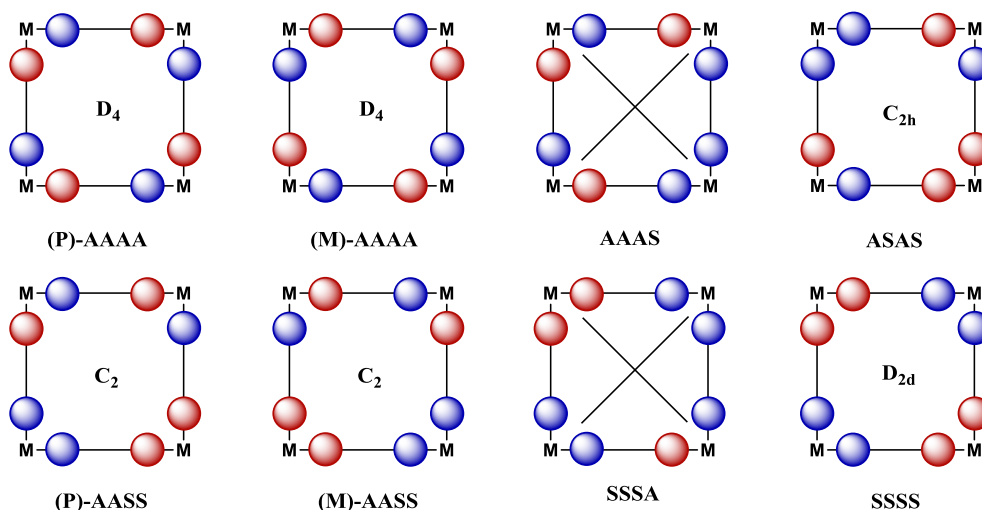


Figure I.2-2 : Structures carrées théoriquement envisageables à partir du ligand **9**

Les conformations **AAAA** et **AASS** sont chirales et deux couples d'énantiomères peuvent ainsi être identifiés. L'élément de chiralité impliqué est l'axe de chiralité hélicoïdal induit par la géométrie du ligand **9**. Les stéréodescripteurs P et M ont ainsi été utilisés pour différencier les conformations énantiomères, en prenant pour référence les azotes du dérivé **9**. Ainsi, les six stéréoisomères **(P)-AAAA**, **(M)-AAAA**, **(P)-AASS**, **(M)-AASS**, **ASAS** et **SSSS** sont géométriquement envisageables.

Expérimentalement, un mélange de ces conformations a été observé par spectroscopie RMN ³¹P lors de l'auto-assemblage du ligand **9** avec le complexe achiral **Pd-3**.²⁰ Par contre, lorsque le complexe chiral **Pd-4** est employé, seule la conformation **(P)-AAAA** est adoptée (Schéma I.2-5). Cette induction asymétrique a été expliquée par l'existence d'interactions stériques entre le phényle en position axiale du (S)-BINAP et le cycle aromatique terminal du ligand **9** (Schéma I.2-8).

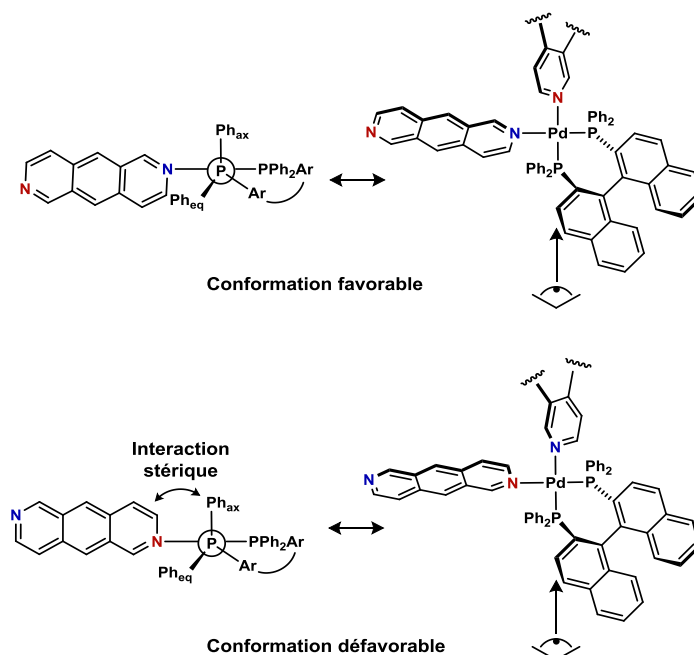


Schéma I.2-8 : Représentation de l'interaction phényle-anthracène selon la coordination du ligand **9**

Ainsi, l'utilisation de complexes chiraux dans la synthèse d'auto-assemblées possédant un élément de chiralité propre à leur géométrie est une stratégie rapide et efficace permettant généralement l'obtention de la structure sous forme énantiopure.

I.2.2 Conclusion

L'emploi de briques moléculaires chirales permet d'introduire des éléments de chiralité au sein d'une structure supramoléculaire. Si cette structure possède une chiralité inhérente, alors l'utilisation de briques moléculaires énantiopures permet une induction asymétrique conduisant à des composés énantioenrichis. Ces stratégies de synthèse peuvent être appliquées et généralisées à tous les ensembles chiraux de complexes de coordination supramoléculaires tridimensionnels.

I.3 Exemples d'ensembles supramoléculaires de complexes de coordination tridimensionnels

Les exemples d'auto-assemblées polyédriques synthétisées durant ces deux dernières décennies sont nombreux : tétraèdres, pentaèdres prismatiques ou pyramidales, hexaèdres cubiques ou bipyramidaux, octaèdres, dodécaèdres, sphères...^{1,2,24,25} Ces structures ont été synthétisées à partir de l'auto-assemblage de plusieurs briques moléculaires, composées d'un ou plusieurs ligands et d'un complexe métallique. Les concepts d'auto-assemblages détaillés pour les ensembles bidimensionnels, s'appliquent de la même façon pour les ensembles tridimensionnels. Nous nous restreindrons aux deux premiers polyèdres supramoléculaires pouvant être synthétisés à partir de deux et trois briques moléculaires, respectivement le tétraèdre et le pentaèdre prismatique.

I.3.1 Tétraèdres supramoléculaires de complexes de coordination

Un tétraèdre est un polyèdre composé de quatre sommets, quatre faces et six côtés. A partir de deux briques moléculaires, un complexe (M) et un ligand (L), il existe trois combinaisons possibles pour former un tétraèdre organométallique supramoléculaire : M_4L_6 , M_4L_4 et M_6L_4 (Schéma I.3-1).

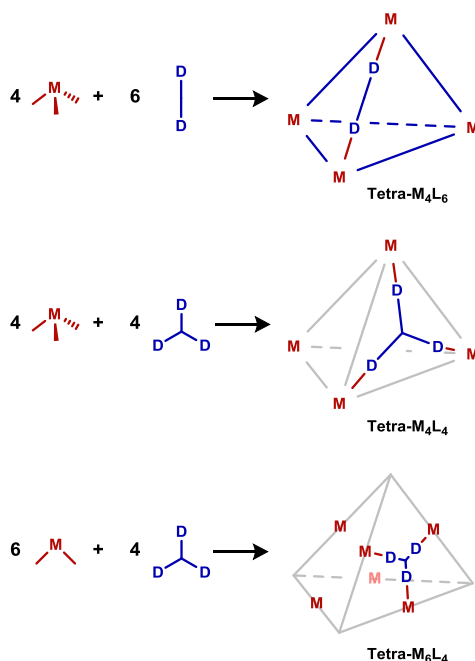


Schéma I.3-1 : Représentation des trois types de tétraèdres supramoléculaires

Le tétraèdre **Tetra- M_4L_6** est issu de l'auto-assemblage d'un complexe possédant trois sites de coordination et d'un ligand bitopique. Les centres métalliques occupent les quatre sommets de la structure et les ligands sont associés aux six côtés du polyèdre.

Le tétraèdre **Tetra-M₄L₄** est issu de l'auto-assemblage d'un ligand tritopique et d'un complexe possédant trois sites de coordination. Les centres métalliques représentent à nouveau les quatre sommets de la structure mais les ligands occupent les quatre faces du polyèdre.

Le tétraèdre **Tetra-M₆L₄** est issu de l'auto-assemblage d'un ligand tritopique et d'un complexe organométallique possédant deux sites de coordination. Les ligands occupent les quatre faces de la structure et les centres métalliques sont situés au niveau des milieux des côtés du polyèdre. Les quatre sommets étant vacants, la figure géométrique est communément qualifiée de tétraèdre tronqué.

1.3.1.1 *Tétraèdres M₄L₆*

A ce jour, le tétraèdre de type M₄L₆ est l'une des structures polyédriques les plus décrites dans la littérature.^{1,2,26,27} Les auto-assemblées de type M₄L₆ sont synthétisées à partir d'un complexe monométallique privilégiant une géométrie de coordination octaédrique et d'un ligand bitopique, dont chaque groupe donneur est bidenté (Schéma I.3-2).

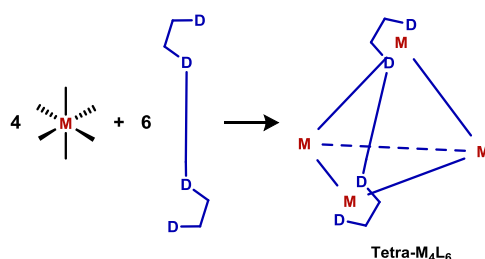
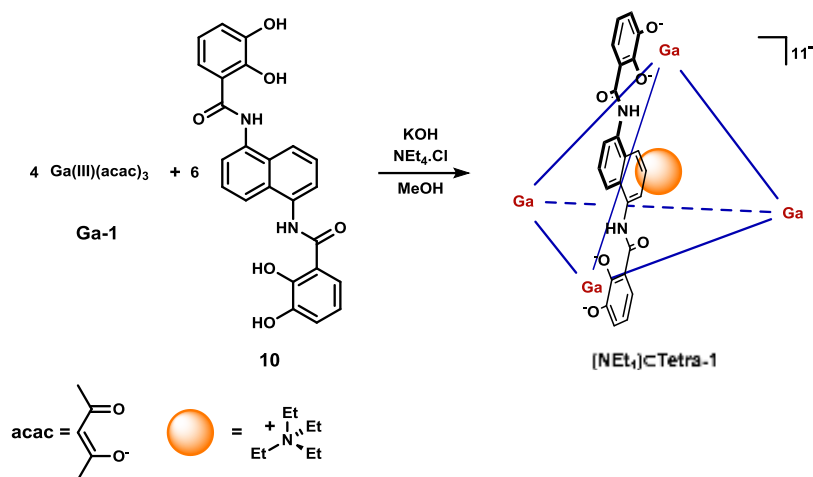


Schéma I.3-2 : Représentation de la synthèse d'un tétraèdre M₄L₆

1.3.1.1.1 *Tétraèdres anioniques*

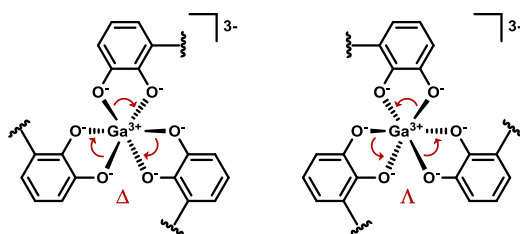
L'auto-assemblée tétraédrique **Tetra-1**, synthétisée à partir du complexe de gallium **Ga-1** et du ligand **10** dérivé du naphthalène, possède une charge (12-) avec un invité encapsulé chargé (1+) (Schéma I.3-3).²⁸ En effet, chaque gallium (III) est chargé positivement (3+) et les ligands **10** possèdent deux motifs catécholates chargés négativement (2-).


 Schéma I.3-3: Synthèse de l'auto-assemblée **Tetra-1**

Les protons correspondant aux éthyles de la molécule invitée, observés par spectroscopie RMN ^1H , sont plus blindés que les protons des éthyles du tétraéthylammonium seul. Ce blindage est caractéristique de l'encapsulation de la molécule invitée à l'intérieur de la cavité de la structure

Tetra-1.²⁸ L'encapsulation de l'invité monocationique est principalement favorisée par des interactions électrostatiques dues à la charge globale négative du tétraèdre supramoléculaire. Le composé **Tetra-1** (NEt_4) est alors qualifié de système hôte-invité.

De plus, la coordination des groupements hydroxy sur le centre métallique crée une chiralité hélicoïdale (Figure I.3-1) de configuration Δ ou Λ .


 Figure I.3-1 : Représentations des conformations Δ et Λ d'un sommet du tétraèdre **Tetra-1**

La coordination observée est homochirale, c'est-à-dire que les quatre centres métalliques d'une même structure adoptent une conformation identique. Par conséquent, seul le mélange racémique ($\Delta\Delta\Delta\Delta$)-**Tetra-1** et ($\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$)-**Tetra-1** est obtenu.

Les interactions faibles entre la cage supramoléculaire et la molécule encapsulée ont notamment permis le dédoublement du racémique ($\Delta\Delta\Delta\Delta/\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$)-**Tetra-1** par précipitation (Schéma I.3-4). En effet, en présence du cation chiral (-)-N-méthylnicotinium ((-)-**Nic**), seul le système énantiopur ($\Delta\Delta\Delta\Delta$)-**Tetra-1** ((-)-**Nic**) précipite. Le cation (-)-**Nic** peut ensuite être remplacé par le cation achiral Et_4N^+ via un échange d'ion, sans qu'une racémisation de l'auto-assemblée soit observée.

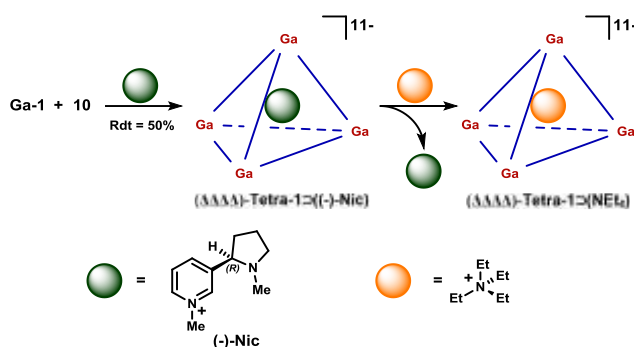


Schéma I.3-4 : Dédoublage du racémique ($\Delta\Delta\Delta\Delta/\Lambda\Delta\Delta\Delta$)-Tetra-1 par précipitation

Par la suite, des exemples de synthèses asymétriques d'auto-assemblées tétraédriques énantiomériquement pures, utilisant des ligands bitopiques anioniques chiraux, ont également été reportés.²⁹⁻³¹

I.3.1.1.2 Tétraèdres cationiques

La synthèse des tétraèdres globalement chargés positivement est semblable à celle des structures chargées négativement. La différence réside dans l'utilisation de ligands bitopiques neutres dont les sites donneurs sont des atomes d'azote. Ainsi, les ligands bitopiques dérivés du 2-(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine (**11**) ou du 2,2'-bipyridine (**12**) (Figure I.3-2) ont été utilisés dans la synthèse d'auto-assemblées tétraédriques chargées négativement.^{26,32,33}

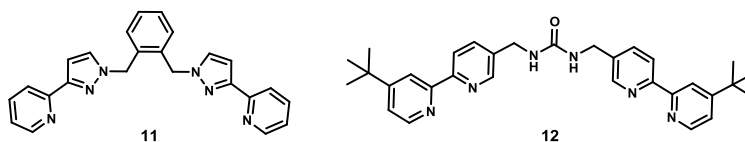
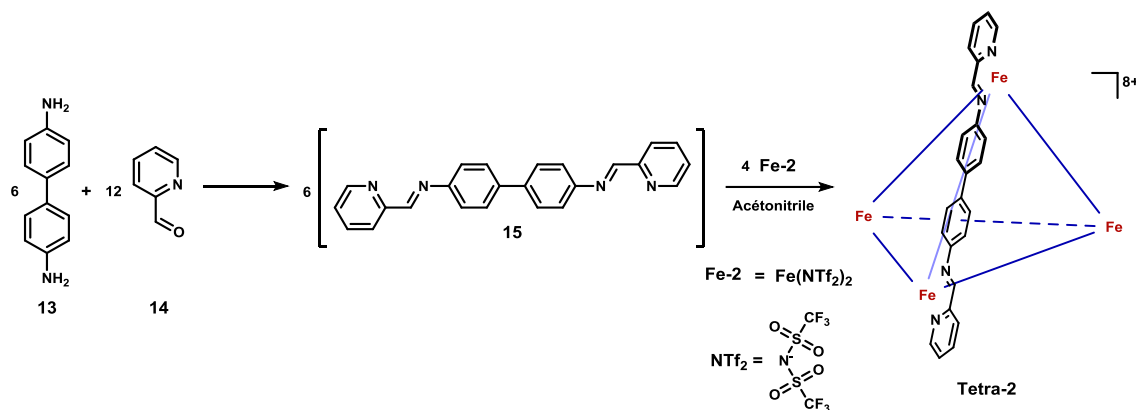


Figure I.3-2 : Exemples de ligands neutres utilisés dans la synthèse de tétraèdre M_4L_6

Une méthode de synthèse apparaît néanmoins différente de celles évoquées précédemment car elle implique l'auto-assemblage de deux ligands organiques et d'un complexe organométallique (Schéma I.3-5).³⁴

Schéma I.3-5: Synthèse de l'auto-assemblée **Tetra-2**

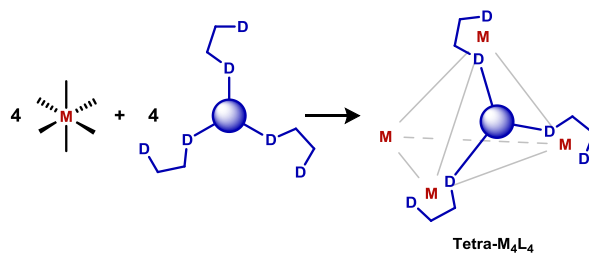
En effet, le tétraèdre **Tetra-2** est formellement issu de l'auto-assemblage du ligand bitopique **15** et du complexe de fer **Fe-2**. Or, le ligand **15** est formé *in situ* via la condensation du 4,4'-diaminobiphényl (**13**) avec deux molécules de 2-formylpyridine (**14**). Il est d'ailleurs probable que la force motrice de la réaction de condensation soit la coordination du ligand **15** avec le centre métallique de fer (II). Par conséquent, la supramolécule **Tetra-2** est issue de l'auto-assemblage des composés **13** et **14** et du complexe **Fe-2**. Contrairement à l'auto-assemblée **Tetra-1**, les cinq stéréoisomères ($\Delta\Delta\Delta$)/($\Lambda\Lambda\Lambda$)-**Tetra-2**, ($\Delta\Delta\Delta$)/($\Lambda\Lambda\Lambda$)-**Tetra-2** et ($\Delta\Delta\Delta$)-**Tetra-2**, ont été observés par spectroscopie RMN ^1H et ^{19}F . Dans cette structure tétraédrique chargée positivement, aucun anion NTf_2^- encapsulé dans la cage n'a pu être mis en évidence.

Néanmoins, l'utilisation des complexes $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, à la place du complexe **Fe-2**, a permis la synthèse des systèmes **Tetra-2** \supset (PF_6) et **Tetra-2** \supset (BF_4), respectivement. Alors que les cinq diastéréoisomères du système **Tetra-2** \supset (PF_6) ont pu être identifiés, seul le racémique des énantiomères ($\Delta\Delta\Delta$)- et ($\Lambda\Lambda\Lambda$)-**Tetra-2** \supset (BF_4) a été observé. La nature de l'ion encapsulé a donc une influence importante sur le comportement d'un système hôte-invité.

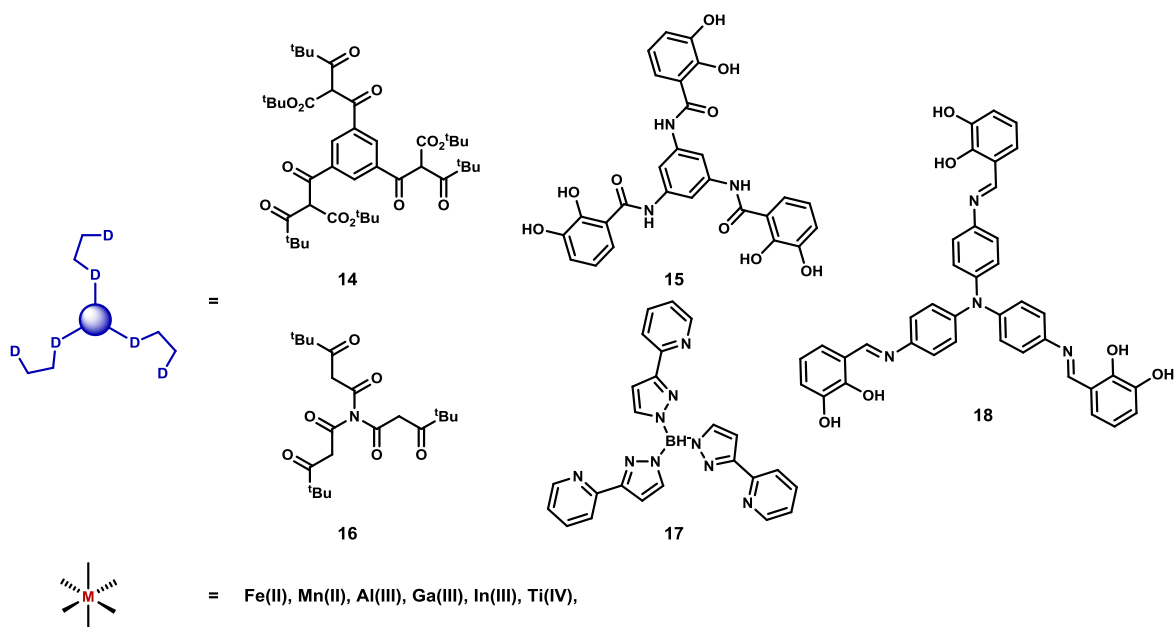
Par ailleurs, une induction asymétrique peut être réalisée en utilisant des ligands chiraux permettant la synthèse de tétraèdres supramoléculaires énantiomériquement enrichis.³⁵⁻³⁷

I.3.1.2 Tétraèdre M_4L_4

Les auto-assemblées de type M_4L_4 sont synthétisées à partir d'un complexe monométallique privilégiant une géométrie de coordination octaédrique et d'un ligand tritopique dont chaque groupe donneur est bidentate (Schéma I.3-2).


 Schéma I.3-6: Synthèse d'un tétraèdre M_4L_4

Les centres métalliques et groupes donneurs des ligands tritopiques permettant l'auto-assemblage de structures tétraédriques M_4L_4 sont analogues à ceux utilisés dans la synthèse des tétraèdres M_4L_6 (Figure I.3-3). Ainsi, les ligands tritopiques dérivés de l'acétylacétone (**14** et **16**); du catéchole (**15** et **18**) ou du 2-(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine (**17**) sont des ligands classiques pour la synthèse d'auto-assemblées tétraédriques.³⁸⁻⁴²


 Figure I.3-3 : Ligands et centres métalliques classiques utilisés dans la synthèse d'auto-assemblées tétraédriques M_4L_4

De même que pour les auto-assemblées tétraédriques M_4L_6 , les sommets de la structure sont occupés par les centres métalliques hexacoordinés, de configuration Δ ou Λ . L'observation des différents stéréoisomères, de conformation $(\Delta\Delta\Delta\Delta)$, $(\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda)$, $(\Delta\Delta\Delta\Lambda)$, $(\Lambda\Lambda\Lambda\Delta)$ ou $(\Delta\Delta\Lambda\Lambda)$, dépend de la rigidité de la structure et des interactions avec un éventuel invité. Les tailles des ligands et de la cavité sont notamment des paramètres importants dans l'encapsulation de molécules et par conséquent, pour l'efficacité d'un dédoublement *via* un invité chiral.⁴³

L'utilisation d'auxiliaires chiraux a également été reportée pour la synthèse asymétrique d'auto-assemblées énantiomériquement pures.² En effet, si l'on considère la synthèse du tétraèdre chiral **Tetra-3**, deux voies de synthèse ont été décrites (Schéma I.3-7).⁴⁴

La voie 1 implique l'auto-assemblage des briques moléculaires **Fe-3**, **19** et **20** pour former la structure homochirale **Tetra-3** qui est obtenue sous forme du racémique ($\Delta\Delta\Delta\Delta$)-/($\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$)-.

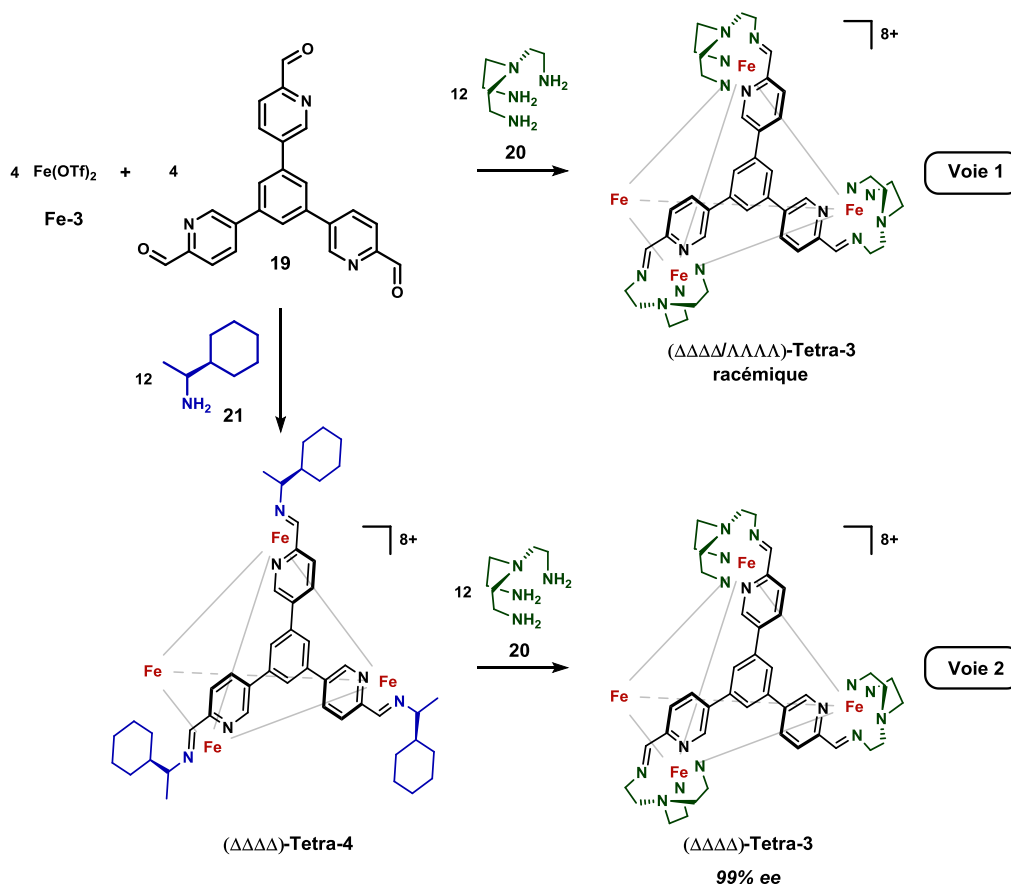


Schéma I.3-7 : Voies de synthèse du tétraèdre **Tetra-3**

La voie 2 consiste à la synthèse de l'auto-assemblée **Tetra-3** en deux étapes indépendantes. La première est l'auto-assemblage du complexe **Fe-3**, du ligand tritopique **19** et de l'auxiliaire chiral (S)-1-cyclohexylethylamine (**21**), conduisant à la structure énantiomériquement pure ($\Delta\Delta\Delta\Delta$)-**Tetra-4**.³⁶ La seconde étape est une transimination qui se produit dans la sphère de coordination du Fe pour obtenir la structure **Tetra-3**. La stéréochimie de la structure **Tetra-4** est conservée et seul l'énantiomère ($\Delta\Delta\Delta\Delta$)-**Tetra-4** est obtenu. Il est à noter que cette stratégie de synthèse asymétrique n'a pas pu être exploitée dans le cas des auto-assemblées de type M_4L_6 chirales.

La rigidité des auto-assemblées M_4L_4 a pu être exploitée pour la synthèse de tétraèdres énantiopurs mais avec une accessibilité limitée à la cavité interne en contrepartie.

I.3.1.3 *Tétraèdre M_6L_4*

Les auto-assemblages de type M_6L_4 sont synthétisés à partir d'un complexe monométallique possédant un angle de coordination avoisinant 90° et d'un ligand tritopique tridentate d'angles de coordination proches de 120° (Schéma I.3-8).

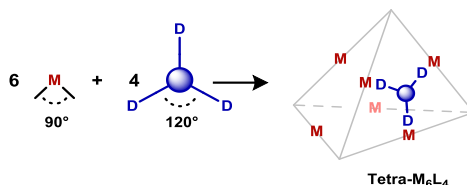


Schéma I.3-8 : Représentation de la synthèse d'un tétraèdre M_6L_4

Le premier tétraèdre tronqué M_6L_4 (**Tetra-5**) a été synthétisé par le groupe de Fujita en 1995 (Schéma I.3-9).⁴⁵ Il a été qualifié d'octaèdre dont les centres métalliques sont situés aux six sommets de la structure et les huit faces sont alternativement occupées et inoccupées par les quatre ligands tritopiques. Les deux analogies géométriques sont justes puisque tout octaèdre régulier est inscrit dans un tétraèdre régulier (Figure I.3-4).

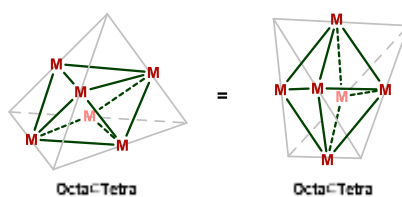


Figure I.3-4: Représentations d'un octaèdre inscrit dans un tétraèdre

L'auto-assemblée **Tetra-5** a été synthétisée à partir du complexe de palladium (II) **Pd-2** et du ligand tritopique 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (**22**) (Schéma I.3-9).

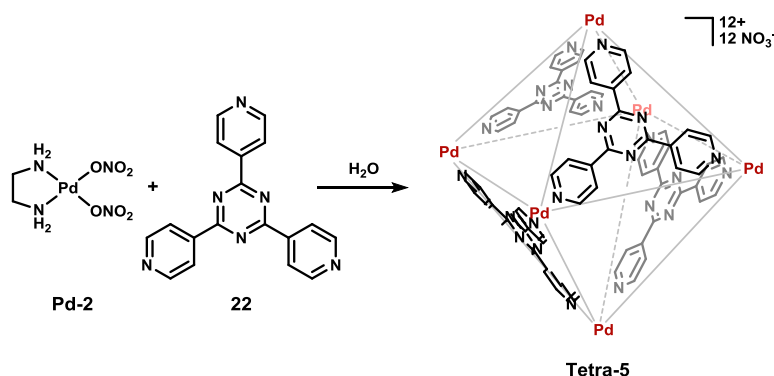


Schéma I.3-9 : Synthèse de l'octaèdre **Tetra-5**

Depuis, plusieurs tétraèdres de type M_6L_4 ont été décrits, en particulier avec des complexes de coordination Pt(II) (plan carré) ou Ru(II) (octaédriques).^{46,47,48} Des auto-assemblées chirales ont également été décrites mais uniquement *via* l'utilisation de complexes chiraux énantiopurs.^{49,50}

Toutefois, il faut signaler que ces tétraèdres-tronqués M_6L_4 sont rigides et que leur cavité est accessible grâce aux faces non occupées de la structure.

I.3.2 Prismes triangulaires supramoléculaires de complexes de coordination

Un pentaèdre prismatique, ou prisme triangulaire droit, est un polyèdre composé de neuf côtés, cinq faces et six sommets. Formellement, la structure peut être définie par trois éléments fondamentaux : deux bases triangulaires reliées par trois piliers et formant six sommets d'angle à 90° . Par analogie, les auto-assemblées prismatiques sont généralement synthétisées à partir d'un ligand tritopique (base), un ligand bitopique (pilier) et d'un complexe possédant deux sites de coordination d'angle avoisinant 90° (Schéma I.3-10).

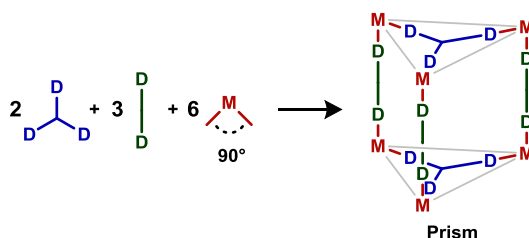


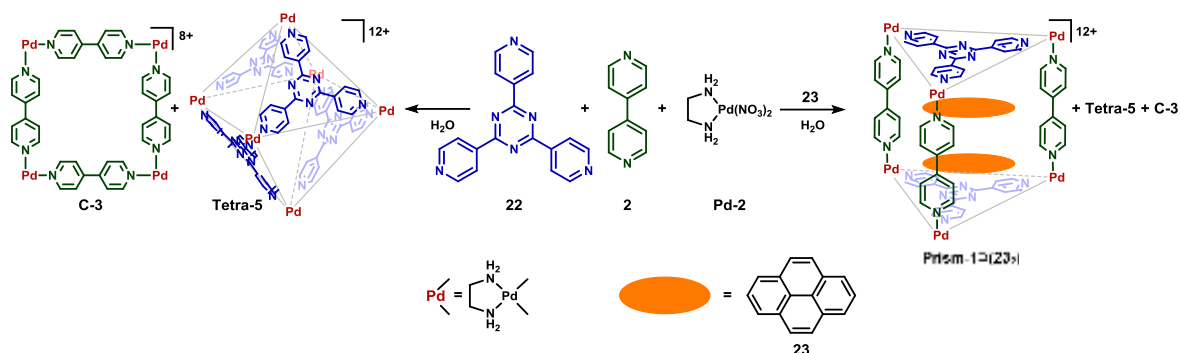
Schéma I.3-10 : Représentation de la synthèse d'un prisme triangulaire droit

Nous verrons dans cette partie les deux méthodes principales de synthèse de prismes supramoléculaires ainsi qu'un exemple de structure chirale.

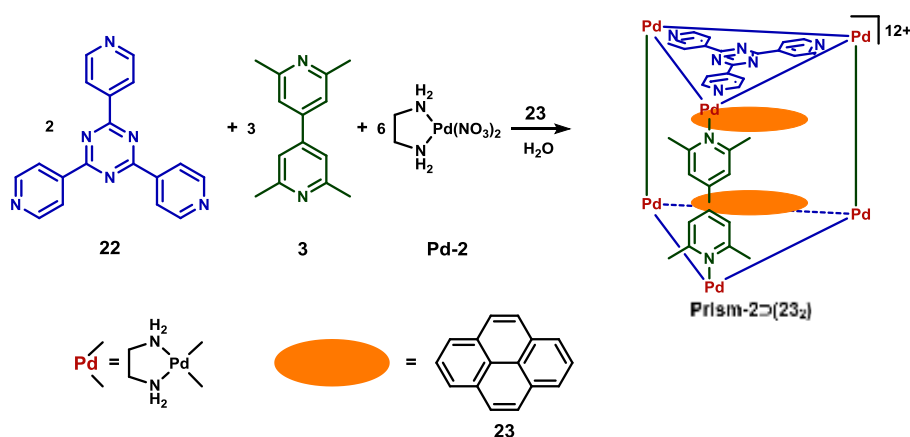
I.3.2.1 Auto-assemblage trimoléculaire

La voie de synthèse la plus rapide est la formation du prisme directement à partir de l'auto-assemblage des trois briques moléculaires. Néanmoins, il n'est pas rare que sous contrôle thermodynamique d'autres auto-assemblées bidimensionnelles ou tridimensionnelles stables se forment également.

Par exemple, lors de l'auto-assemblage des briques moléculaires **22**, **2** et **Pd-2** dans les proportions stœchiométriques 8/12/24, seuls le carré **C-3** et tétraèdre **Tetra-5** sont obtenus (Schéma I.3-11).¹² Ces structures, **C-3** et **Tetra-5**, sont formées à partir de l'auto-assemblage du complexe **Pd-2** et des ligands bitopique **2** et tritopique **22**, respectivement.


 Schéma I.3-11 : Synthèse du prisme **Prism-1**

Dans les mêmes conditions, l'utilisation de l'invité **23** permet l'obtention du système **Prism-1**(**23**)₂. En effet, les interactions électrostatiques π - π entre les cycles aromatiques du ligand **22** et ceux du pyrène **23**, entraînent l'encapsulation de ce dernier dans la cage, ce qui stabilise le système **Prism-1**(**23**)₂. Le système prismatique devient alors l'auto-assemblée thermodynamiquement favorisée. Néanmoins, il a été observé par spectroscopie RMN ¹H, un mélange **Prism-1**(**23**)₂, **C-3** et **Tetra-5** en équilibre (avec 60% du composé **Prism-1**(**23**)₂). Pour obtenir une auto-assemblée prismatique seule, le ligand bitopique **2** a été remplacé par le ligand bitopique plus encombré **3** (Schéma I.3-12). La structure carrée ne pouvant être formée, l'équilibre est entièrement déplacé vers la formation du système **Prism-2**(**23**)₂.


 Schéma I.3-12: Synthèse du prisme **Prism-2**

Lorsque la structure prismatique est assez stable, l'invité utilisé lors de sa synthèse peut être extrait avec un solvant organique et ainsi permettre l'obtention de l'auto-assemblée seule.⁵¹

Par ailleurs, l'utilisation d'un invité n'est pas toujours nécessaire à la formation d'une auto-assemblée prismatique, notamment lorsque des ligands chargés sont utilisés.⁵²⁻⁵⁴

I.3.2.2 Auto-assemblage bimoléculaire

Pour éviter le mélange de plusieurs auto-assemblées, la méthode de synthèse séquentielle peut être privilégiée. Elle permet d'assembler la structure prismatique avec seulement deux briques moléculaires : un ligand tritopique (voie 1) ou bitopique (voie 2) et un complexe organométallique (Schéma I.3-13). Les sommets de la structure ne sont alors plus occupés par les centres métalliques mais par les sites donneurs du ligand bidentate formant les piliers du prisme.

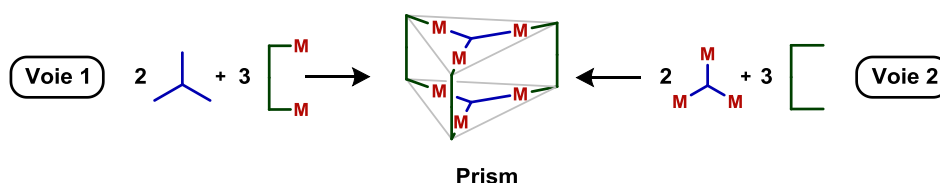


Schéma I.3-13 : Représentation des voies de synthèse bimoléculaires d'une auto-assemblée prismatique

Ainsi, l'auto-assemblage du ligand tritopique **24** et du complexe organométallique de platine **Pt-2** permet la formation de l'ensemble prismatique **Prism-3**, et représente un exemple concret de la voie de synthèse 1 (Schéma I.3-14).⁵⁵

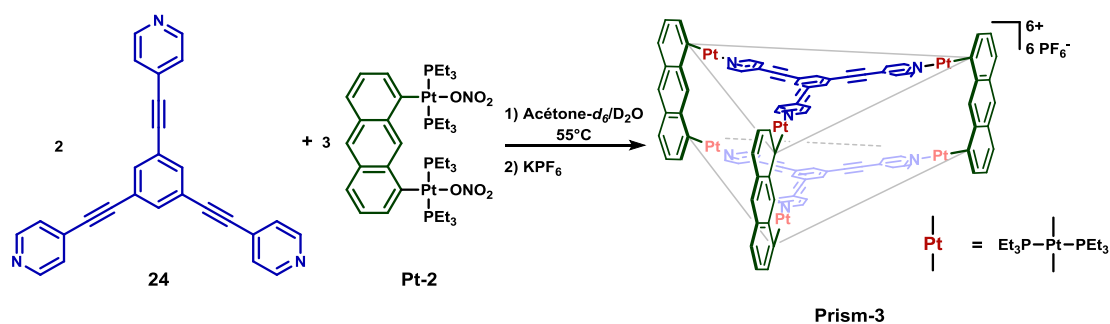
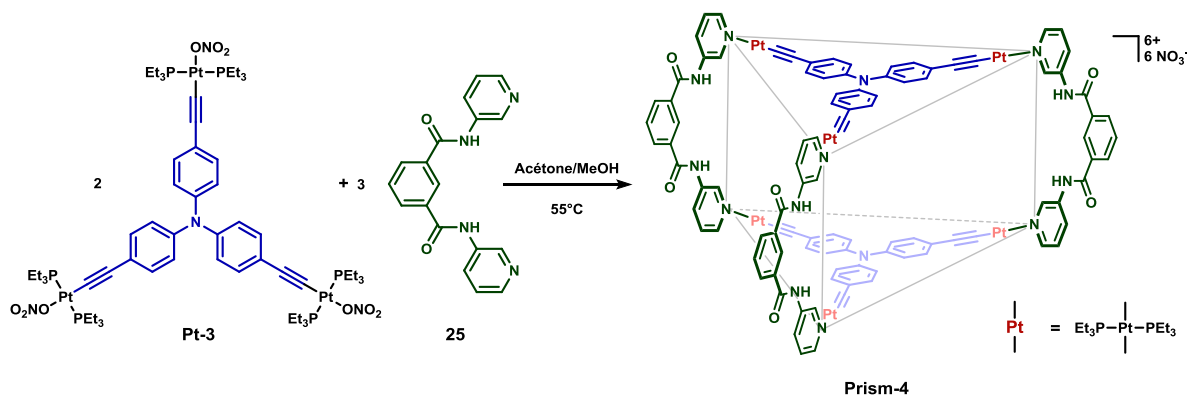


Schéma I.3-14 : Synthèse du prisme **Prism-3**

Le ligand **24** possède des angles de coordination très proches de 120° . Les deux sites de coordination du complexe bimétallique **Pt-2** forment un angle proche de 0° , induit par le ligand espaceur anthracène. L'assemblage de ces deux briques moléculaires ne peut former aucune auto-assemblée secondaire et la supramolécule **Prism-3** est obtenue quantitativement.

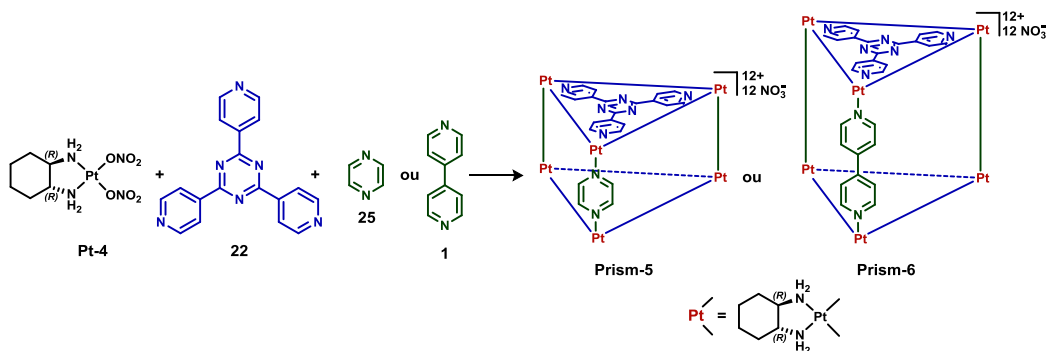
La voie 2, impliquant un complexe organométallique homotrimétallique, représente une voie alternative à la voie 1, notamment lorsque différents piliers sont envisagés. Le complexe doit posséder trois sites de coordination formant des angles de coordination proches de 120° . Et les angles de coordination du ligand bitopique doivent être proches de 0° pour que la coordination puisse s'effectuer. Malgré les différentes conformations possibles des briques moléculaires (complexe **Pt-3** et ligand **25**), la supramolécule **Prism-4** a été obtenue avec un rendement de 96% (Schéma I.3-15).⁵⁶


 Schéma I.3-15 : Synthèse du prisme **Prism-4**

La synthèse séquentielle bimoléculaire est donc une méthode permettant la synthèse d'auto-assemblées prismatiques. Le principal inconvénient est qu'il est difficile de réaliser une variation rapide des deux briques moléculaires du prisme car de nouvelles synthèses multi-étapes doivent être réalisées à chaque fois pour toute nouvelle auto-assemblée.

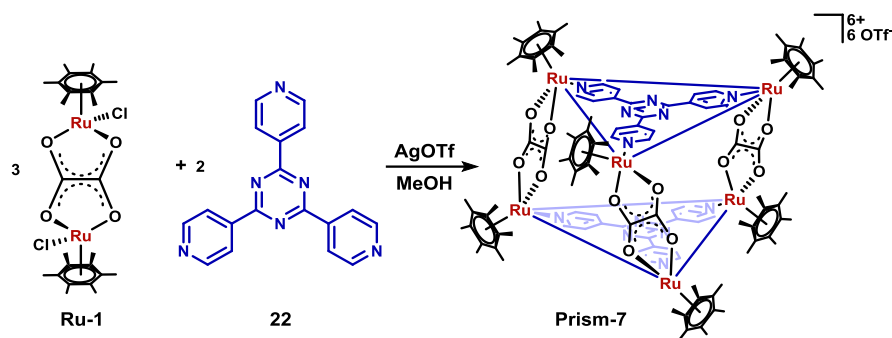
I.3.2.3 Prismes chiraux

A notre connaissance, il n'existe que deux exemples d'auto-assemblées chirales énantio-pures de type prisme droit, **Prism-5** et **Prism-6** (Schéma I.3-16).⁵⁷

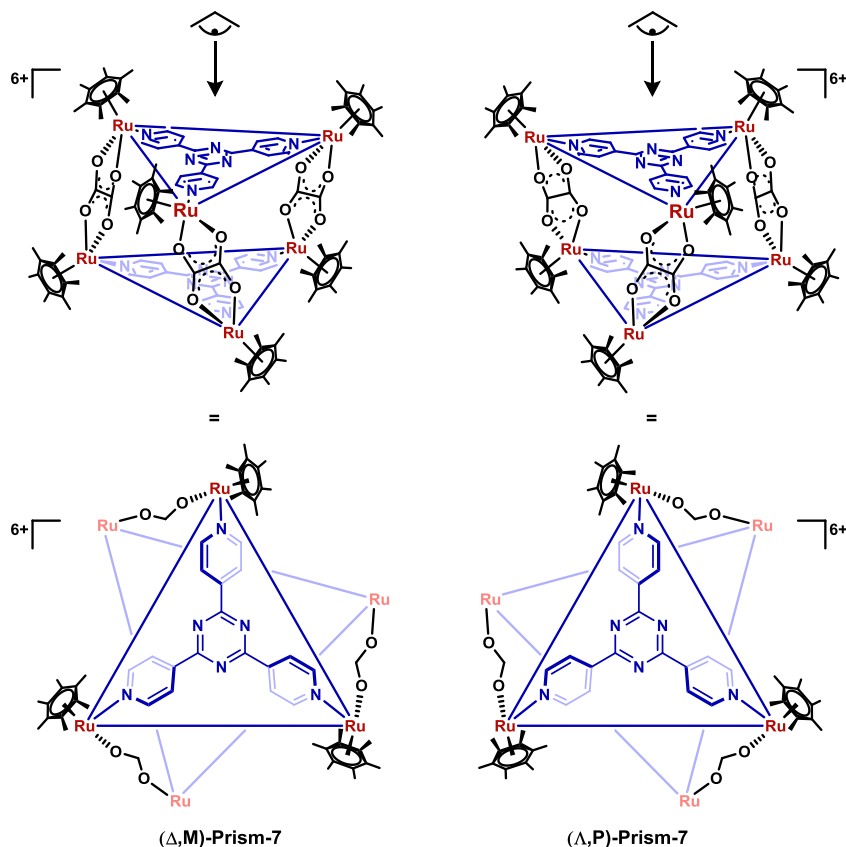

 Schéma I.3-16 : Auto-assemblage des prismes chiraux **Prism-5** et **Prism-6**

Elles ont été synthétisées par auto-assemblage du complexe énantio-pur **Pt-4**, du ligand **22** et respectivement des ligands **25** et **1**.

Aussi, seul un type de structures prismatiques chirales, dont la chiralité est inhérente à sa géométrie, ont été décrites. Ces auto-assemblées bimoléculaires impliquent des complexes bimétalliques possédant un élément de chiralité hélicoïdale et des ligands tritopiques. Notamment, la supramolécule chirale **Prism-7** qui a été obtenue par auto-assemblage bimoléculaire du complexe bimétallique **Ru-1** et du ligand tritopique **22** (Schéma I.3-17).⁵⁸


 Schéma I.3-17 : Synthèse du prisme chiral **Prism-7**

Le ruthénium du complexe **Ru-1** est au degré d'oxydation (II) et de géométrie de coordination tétraédrique. La flexibilité des ligands espaceurs oxalates permet au complexe d'adapter sa géométrie pour pouvoir se coordonner avec le ligand **22** et ainsi assembler le prisme déformé **Prism-7**. L'orientation des piliers induit un axe de chiralité hélicoïdale confondu avec l'axe de symétrie C_3 du prisme. Ainsi, chaque ruthénium de la face supérieure est lié à un ruthénium de la face inférieure *via* un oxalate, en induisant une torsion du prisme vers la gauche (M) ou vers la droite (P) (Schéma I.3-18).


 Schéma I.3-18 : Représentation des prismes énantiomères Δ,M -**Prism-7** et Δ,P -**Prism-7**

De plus, un second élément de chiralité hélicoïdale propre au ligand tritopique **22** est observé à l'état solide. Afin de limiter les interactions stériques entre l'hexaméthylbenzène et les oxygènes de l'oxalate,

les pyridines adoptent une conformation de configuration Δ ou Λ . Cette conformation est homochirale pour l'ensemble des six pyridines et dépend de l'orientation des piliers du prisme.

En solution, seuls deux prismes énantiomères (Δ ,**M**)-Prism-7 et (Λ ,**P**)-Prism-7 en équilibre ont été observés par spectroscopie RMN ^1H en présence d'un contre ion chiral.

I.3.3 Conclusion

Deux types de structures tridimensionnelles ont été présentés, les structures tétraédriques et prismatiques.

Les structures tétraédriques sont synthétisées par auto- assemblage à partir de deux briques moléculaires. Trois types de tétraèdres chiraux, M_4L_6 , M_4L_4 et M_6L_4 , ont été présentés et leur chiralité provient généralement des briques moléculaires chirales utilisées.

Les pentaèdres prismatiques multi-composants peuvent être synthétisés *via* deux voies de synthèses : l'auto-assemblage trimoléculaire et la méthode séquentielle. Deux exemples de structures chirales ont notamment été présentés.

I.4 Domaines d'application

Les domaines d'application des ensembles organométalliques de complexes de coordination supramoléculaires sont divers (électrochimie, photochimie, biochimie ou chimie organique) et ont fait l'objet de plusieurs revues scientifiques.^{1,2,6,24,25,59-62} De récentes études ont notamment mis en avant leurs propriétés photochimiques et leurs intérêts dans le ciblage cellulaire.^{54,63,64}

Dans ce paragraphe, nous nous restreindrons aux applications des structures bidimensionnelles et tridimensionnelles précédemment évoquées en tant qu'hôtes et nanoréacteurs.

I.4.1 Systèmes hôte-invité

Les ensembles supramoléculaires bidimensionnels et tridimensionnels peuvent être considérés comme des supramolécules amphiphiles. Ils possèdent un caractère hydrophile car généralement chargés et donc solubles dans des solvants aqueux ou polaires (eau, méthanol, acétone, acétonitrile...). En parallèle, leur cavité interne hydrophobe permet des interactions non covalentes de type van der Waals entre les auto-assemblées « hôtes » et des molécules « invitées ». Des interactions électrostatiques peuvent également exister lorsque les invités sont chargés.

I.4.1.1 Exemple d'un système hôte-invité bidimensionnel

Bien que les auto-assemblées soient chargées, les interactions hydrophobes sont généralement prédominantes. Prenons l'exemple de l'association des molécules organiques **26a-d** avec le carré **C-1** dans D₂O (Figure I.4-1).⁶⁵

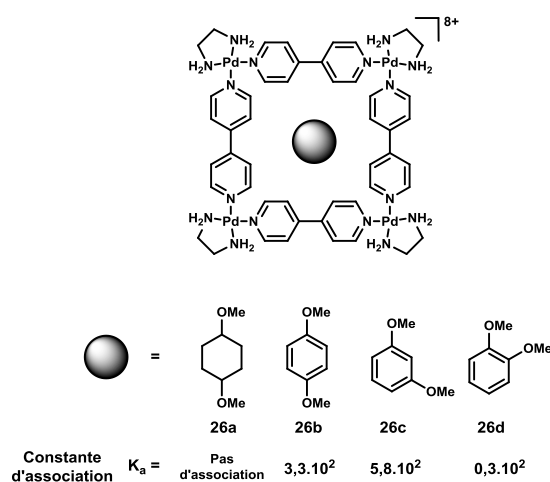


Figure I.4-1 : Constantes d'association de molécules organiques avec le carré **C-1**

Une association des composés **26b-d** avec **C-1**, caractérisée par un blindage des protons de l'invité, a été observée par spectroscopie RMN ¹H. Cette association est due aux interactions hydrophobes π - π

entre l'hôte et l'invité. Ceci est confirmé par l'absence d'association entre le dérivé **26a** et le métallomacrocycle **C-1**. La différence des valeurs des constantes d'association entre les molécules **26b**, **26c** et **26d** et l'hôte a été attribuée à des interactions électrostatiques entre les groupements méthoxy, partiellement chargés négativement, et l'environnement électropositif autour des centres métalliques.

I.4.1.2 Exemples de systèmes hôte-invités tridimensionnels

Les auto-assemblées tridimensionnelles possèdent des cavités hydrophobes de tailles plus grandes que celles des structures bidimensionnelles. Ainsi, des molécules de tailles plus importantes peuvent être encapsulées. En particulier, l'encapsulation d'un invité énantiopur peut induire le dédoublement de tétraèdres chiraux tel que **Tetra-1** décrit précédemment.

Les hôtes tridimensionnels peuvent également permettre la stabilisation ou solubilisation de molécules organiques et complexes organométalliques dans des solvants aqueux.^{66,67} En particulier, comme la taille de la cavité est importante, il est possible de co-encapsuler deux invités. Ainsi, les complexes d'iridium **Ir-1** et de rhodium **Rh-1** peuvent être co-encapsulés dans l'hôte **Tetra-6** (Schéma I.4-1) avec une molécule de pyrène (**23**) pour former respectivement les systèmes **Tetra-6**⊃(**Ir-1**)(**23**) et **Tetra-6**⊃(**Rh-1**)(**23**) avec un taux d'encapsulation de 98%.⁶⁸ Il est à noter que les complexes d'iridium **Ir-1** et de rhodium **Rh-1** ainsi que le pyrène **23** ne peuvent pas être encapsulés seuls dans l'hôte.

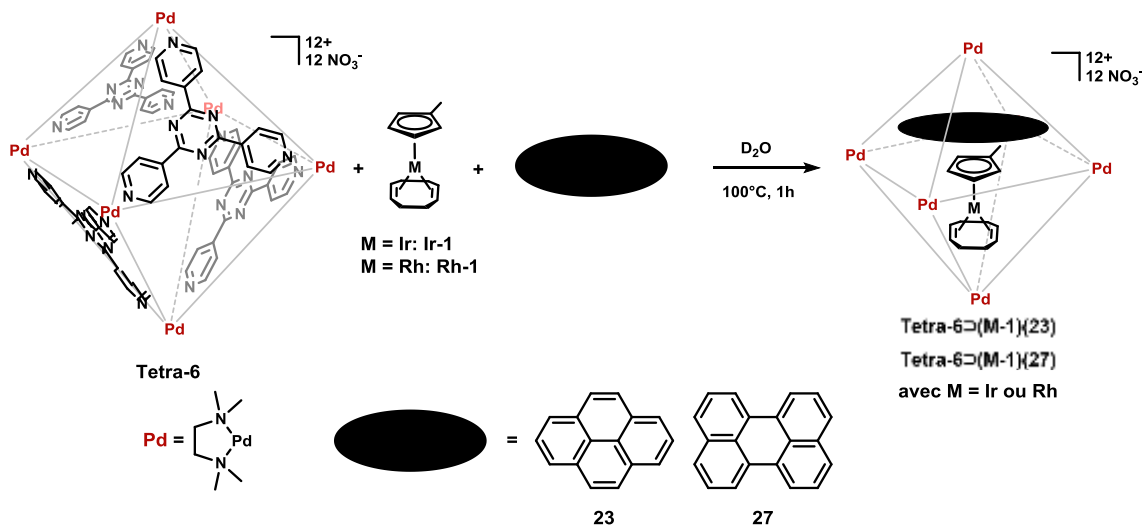


Schéma I.4-1- Co-encapsulation d'un complexe métallique et d'une molécule aromatique dans la cage octaédrique **Tetra-6**

L'efficacité de l'encapsulation dépend néanmoins de l'invité utilisé. En effet, l'utilisation de la molécule aromatique plus volumineuse de pérylène (**27**) diminue le taux d'encapsulation des complexes invités. Ainsi, les systèmes **Tetra-6**⊃(**Ir-1**)(**23**) et **Tetra-6**⊃(**Rh-1**)(**23**) ont été obtenus avec un taux d'encapsulation de 32% et 37% respectivement.

Par ailleurs, le prisme **Prism-8** a été utilisé comme vecteur hydrosoluble pour des principes actifs hydrophobes, tels que les complexes de palladium **Pd-5** et de platine **Pt-5**. L'auto-assemblage du complexe bimétallique **Ru-2** et du ligand tritopique **22**, en présence de triflate d'argent et du complexe **Pd-5** ou **Pt-5**, conduit à la formation des systèmes **Prism-8**⊃(**Pd-5**) et **Prism-8**⊃(**Pt-5**) respectivement (Schéma I.4-2).⁶⁹

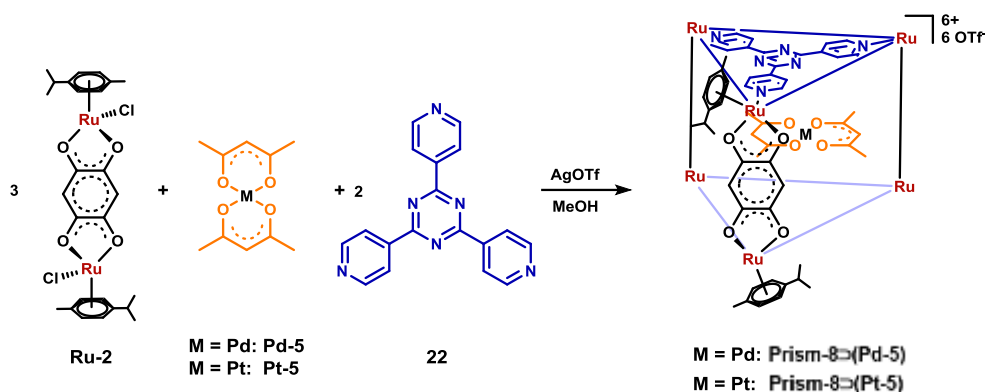


Schéma I.4-2 : Synthèse des systèmes **Prism-6**⊃(**Pd-5**) et **Prism-6**⊃(**Pt-5**)

Ces systèmes ont montré une activité cytotoxique contre les cellules ovariennes humaines cancéreuses A2780 (Tableau I.4-1). Le système **Prism-8**⊃(**Pd-5**) est dix fois plus actif (entrée 1) que le système **Prism-8**⊃(**Pt-5**) (entrée 2) et vingt fois plus que l'hôte **Prism-8** seul (entrée 3).

Tableau I.4-1 : Cytotoxicité des complexes contre les cellules ovariennes humaines cancéreuses A2780

Entrée	1	2	3	4	5
Complexe	Prism-6 ⊃(Pd-5)	Prism-6 ⊃(Pt-5)	Prism-6	Pd-5	Pt-5
IC ₅₀ * [μM]	1	12	23	inactif	inactif

*IC₅₀= concentration d'agent actif nécessaire à inhiber 50% de la population des cellules tumorales.

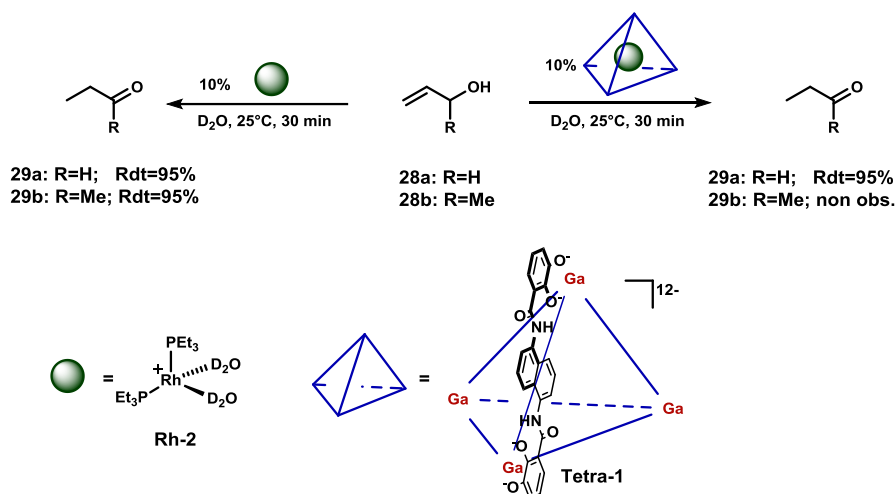
L'encapsulation dans l'hôte des agents actifs est primordiale puisque les complexes **Pd-5** et **Pt-5** seuls sont inactifs (entrée 4 et 5) en raison de leur faible solubilité dans l'eau. Le prisme supramoléculaire joue ainsi le rôle à la fois de principe actif et de vecteur moléculaire. L'activité de l'hôte seul est attribuée à la présence des complexes de ruthénium, connus pour leur activité contre les cellules tumorales.⁶⁹

I.4.2 Nano-réacteurs

En raison de leur cavité hydrophobe, permettant l'encapsulation de molécules, et leur solubilité dans des solvants polaires due à leur charge, les hôtes tridimensionnels peuvent jouer le rôle de nano-réacteurs pour des réactions en milieu aqueux. Ainsi, les auto-assemblées sont susceptibles d'être utilisées en catalyse et/ou en synthèse, y compris asymétrique.

I.4.2.1 Application en catalyse

Il a été montré que les hôtes tridimensionnels pouvaient encapsuler des complexes organométalliques. Lorsque ce complexe est un catalyseur, le système hôte-invité peut devenir un catalyseur supramoléculaire avec un environnement stérique contraignant. Ainsi, l'utilisation du système **Tetra-1** \supset (**Rh-2**) dans la catalyse de l'isomérisation des alcools allyliques **28a** et **28b** induit une sélectivité par exclusion stérique (Schéma I.4-3).⁷⁰ En effet, le complexe **Rh-2** isolé catalyse l'isomérisation des deux alcools **28a** et **28b** formant respectivement les cétones **29a** et **29b**. Or, lorsque les réactions sont réalisées en présence du système **Tetra-1** \supset (**Rh-2**), seule la cétone **29a** est obtenue. L'absence de formation de **29b** est due au volume restreint de **Tetra-1** qui n'autorise pas l'accès de l'alcool **28b** au catalyseur **Rh-2** situé à l'intérieur de la cavité. Il a par ailleurs été montré que l'hôte **Tetra-1** seul ne catalysait par la réaction d'isomérisation, la catalyse est donc seulement due au complexe **Rh-2** encapsulé.

Schéma I.4-3 : Réaction d'isomérisation d'alcools allyliques en présence et absence du système **Tetra-1** \supset (**Rh-2**)

Toutefois, il n'est pas toujours nécessaire d'encapsuler un catalyseur dans les hôtes tridimensionnels pour effectuer des réactions chimiques catalysées.⁷¹

I.4.2.2 Synthèses asymétriques

L'environnement asymétrique des cages supramoléculaires chirales peut notamment être exploité lors de synthèses asymétriques. Par exemple, le tétraèdre chiral $\Delta\Delta\Delta\Delta$ -**Tetra-1** a été utilisé dans la catalyse énantiosélective du réarrangement aza-Cope des composés **32a**, **32b** et **32c** (Schéma I.4-4).⁷²

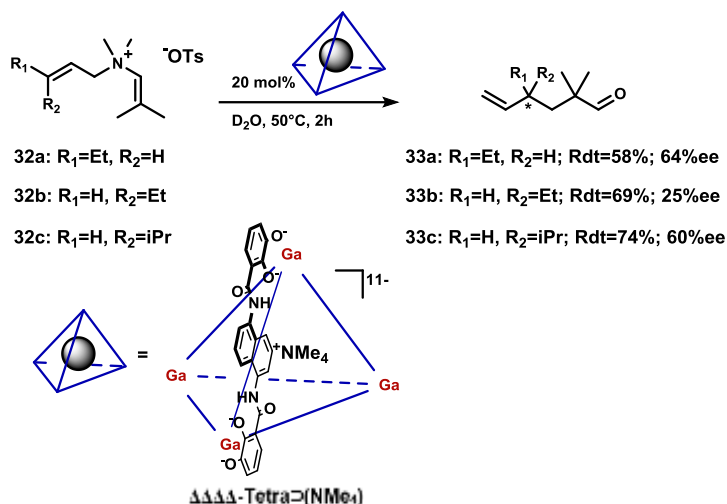


Schéma I.4-4 : Catalyse énantiosélective d'un réarrangement aza-Cope par l'auto-assemblée **Tetra-1**

Ce réarrangement s'effectue grâce à l'encapsulation des réactifs prochiraux chargés **32a**, **32b** et **32c** qui se substituent au tétraméthyl ammonium dans **Tetra-1**.⁷³ Après hydrolyse des iminiums réarrangés, les cétones neutres **33a**, **33b** et **33c** sont ainsi obtenues avec des rendements de 58%, 69% et 74% et des excès énantiomériques de 64%, 25% et 60% respectivement. En fin de réaction, les cétones encapsulées sont remplacées par l'ion ammonium permettant la conservation de la stéréochimie de **Tetra-1**.

Le petit volume des cavités des tétraèdres M_4L_6 , comme **Tetra-1**, ne permet généralement l'encapsulation que d'une seule molécule alors que deux molécules peuvent être encapsulées simultanément dans les tétraèdres tronqués M_6L_4 . Ainsi, **Tetra-7** permet de co-encapsuler le dérivé aromatique **34** et le dérivé maléimide **35** dans D_2O pour former le système **Tetra-7 \supset (34)(35)** (Schéma I.4-5).⁷⁴

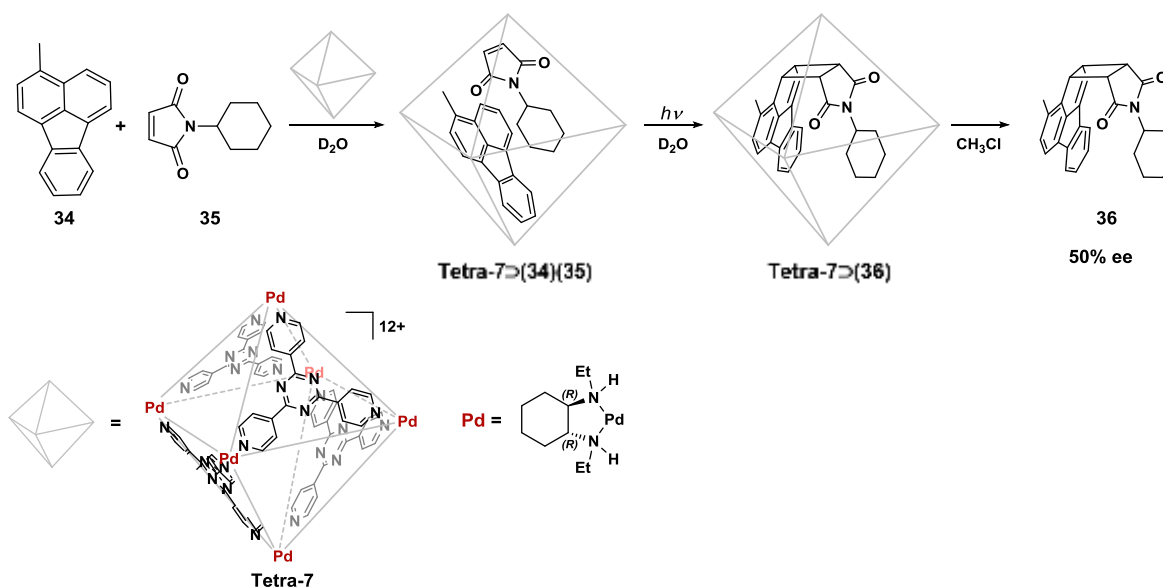


Schéma I.4-5 : Synthèse énantiosélective du composé chiral **36**

Celui-ci est ensuite irradié afin de permettre la cycloaddition [2+2] quantitative des réactifs encapsulés et obtenir le système **Tetra-7**→(**36**). Le produit **36** ne peut être récupéré que par une extraction avec du chloroforme, ce qui ne permet pas de réaliser cette réaction catalytiquement. Le rendement total de la réaction n'est pas communiqué, mais seul le produit **36** *endo* a été obtenu avec un excès énantiomérique de 50% déterminé par HPLC chirale.

Si la réaction est réalisée sans **Tetra-7** dans les mêmes conditions, le produit **36** n'est pas obtenu. **Tetra-7** joue ainsi le rôle de nano-réacteur orientant les deux réactifs co-encapsulés dans la cavité, ce qui explique la régiosélectivité observée. L'énantiosélectivité de la réaction a été rationalisée par les auteurs. Elle ne serait pas directement due à la chiralité des ligands (R,R)-N,N'-diéthyl-1,2-diaminocyclohexanes (dedach) situés à l'extérieur de la cavité mais plutôt à une induction asymétrique de ces derniers sur les ligands **22** formant les faces de **Tetra-7**. Les ligands dedach induiraient donc une chiralité hélicoïdale des pyridines du ligand **22** identique à celle décrite dans le cas du prisme chiral **Prism-7**.

I.4.3 Conclusion

L'atout fondamental des ensembles supramoléculaires de complexes de coordination est leur caractère amphiphile. Leur charge globale assure une solubilisation en milieu aqueux, et leur cavité hydrophobe permet l'encapsulation de différentes molécules organiques ou complexes organométalliques. Le nombre d'invités encapsulés dépend du volume de l'auto-assemblée tridimensionnelle. Ainsi, les cages supramoléculaires ont été essentiellement utilisées en tant que nano-réacteurs en catalyse ou en synthèse (asymétrique).

1.5 Introduction du sujet de thèse

Comme le montre ce chapitre bibliographique, la synthèse et l'utilisation d'auto-assemblées prismatiques triangulaires chirales reste un domaine très largement inexploré. A notre connaissance, il existe des prismes droits chiraux, énantiomériquement purs, décorés par des ligands chiraux, configurationnellement stables (**Prism-5** et **Prism-6**) et des prismes de chiralité hélicoïdale mais configurationnellement instables (**Prism-7**).^{57,58}

L'objectif de ces travaux de thèse a été de synthétiser des prismes chiraux présentant une chiralité hélicoïdale pour des applications potentielles en catalyse (Figure I.5-1).

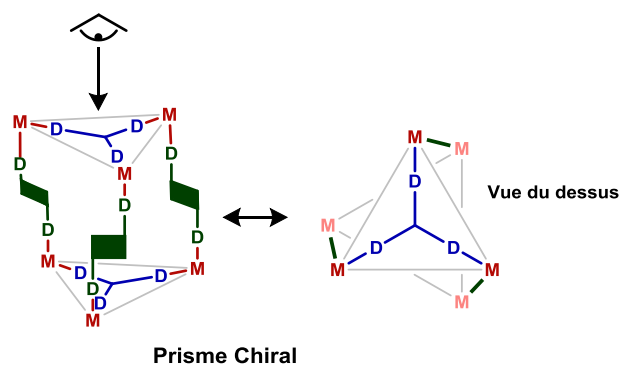


Figure I.5-1 : Représentation d'un prisme chiral envisagé

Pour induire une torsion chirale de la structure, nous avons envisagé le design de ligands suivant : des ligands azotés bitopiques et achiraux possédant un angle de coordination de 180° avec des vecteurs de coordination non alignés (Figure I.5-2).



Figure I.5-2 : Modèle de ligands envisagés

La synthèse a été envisagée dans des conditions d'auto-assemblage en utilisant ce type de ligand azoté bitopique, et deux autres briques moléculaires : un ligand azoté tritopique d'angle de coordination de 120° et un complexe d'angle de coordination de 90° (Schéma I.5-1).

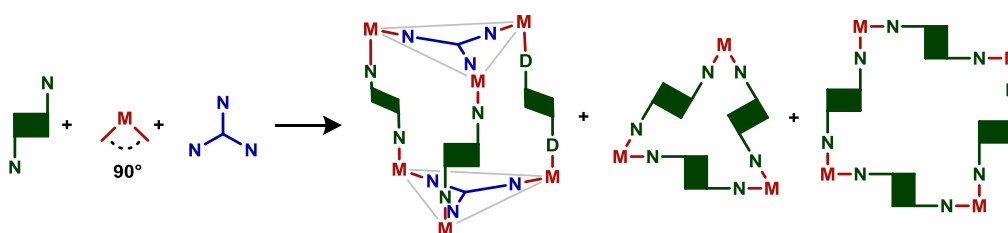


Schéma I.5-1 : Auto-assemblées envisageables à partir du ligand bitopique azoté

A priori, dans les conditions thermodynamiques, un mélange **prisme**, **triangle** et **carré** peut être obtenu. Le défi sera de déplacer l'équilibre vers un unique produit : le prisme chiral.

Pour cela, nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux auto-assemblées bidimensionnelles obtenues à partir de ligands bitopiques et de complexes métalliques (Schéma I.5-2). Une attention toute particulière sera portée sur la caractérisation complète des espèces en solution et de leur éventuelle chiralité.

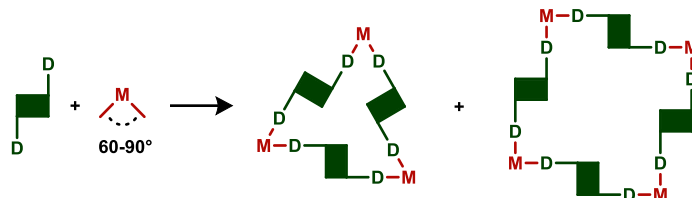


Schéma I.5-2: Synthèse d'un triangle et/ou un carré chiral

Puis, les auto-assemblées prismatiques chirales seront présentées et entièrement caractérisées. La chiralité des édifices sera aussi décrite ainsi que la possible encapsulation de molécules organiques. Enfin, les projets en cours et perspectives liés à ces prismes chiraux seront également présentés. Cependant, dans le chapitre suivant, nous allons tout d'abord nous intéresser au design et à la synthèse des différentes briques moléculaires.

1.6 Bibliographie

- (1) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 6810–6918.
- (2) Amouri, H.; Desmarets, C.; Moussa, J. Confined Nanospaces in Metallocages: Guest Molecules, Weakly Encapsulated Anions, and Catalyst Sequestration. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2015–2041.
- (3) Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K.; Fujita, M. Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (19), 3418–3438.
- (4) Hof, F.; Craig, S. L.; Nuckolls, C.; Rebek, J., Julius. Molecular Encapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (9), 1488–1508.
- (5) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (3), 853–908.
- (6) Leenders, S. H. A. M.; Gramage-Doria, R.; Bruin, B. de; Reek, J. N. H. Transition Metal Catalysis in Confined Spaces. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *44* (2), 433–448.
- (7) Northrop, B. H.; Yang, H.-B.; Stang, P. J. Coordination-Driven Self-Assembly of Functionalized Supramolecular Metallacycles. *Chem. Commun.* **2008**, *0* (45), 5896–5908.
- (8) Hall, J. R.; Loeb, S. J.; Shimizu, G. K. H.; Yap, G. P. A. Supramolecular Arrays of 4,7-Phenanthroline Complexes: Self-Assembly of Molecular Pd₆ Hexagons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (1–2), 121–123.
- (9) Würthner, F.; You, C.-C.; Saha-Möller, C. R. Metallosupramolecular Squares: From Structure to Function. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (3), 133–146.
- (10) Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N.; Fronczek, F. R.; Lukyanova, O.; Echegoyen, L.; Newkome, G. R. Construction of Triangular Metallomacrocycles: [M₃(1,2-Bis(2,2':6',2''-Terpyridin-4-Yl-Ethynyl)Benzene)₃] [M = Ru(II), Fe(II), 2Ru(II)Fe(II)]. *Chem. Commun.* **2005**, 713–715.
- (11) Holló-Sitkei, E.; Tárkányi, G.; Párkányi, L.; Megyes, T.; Besenyi, G. Steric Effects in the Self-Assembly of Palladium Complexes with Chelating Diamine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (10), 1573–1583.
- (12) Yoshizawa, M.; Nagao, M.; Kumazawa, K.; Fujita, M. Side Chain-Directed Complementary Cis-Coordination of Two Pyridines on Pd(II): Selective Multicomponent Assembly of Square-, Rectangular-, and Trigonal Prism-Shaped Molecules. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (23), 5383–5388.
- (13) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Preparation of a Macrocyclic Polynuclear Complex, [(En)Pd(4,4'-Bpy)]₄(NO₃)₈ (En = Ethylenediamine, Bpy = Bipyridine), Which Recognizes an Organic Molecule in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5645–5647.
- (14) Slone, R. V.; Yoon, D. I.; Calhoun, R. M.; Hupp, J. T. Luminescent Rhenium/Palladium Square Complex Exhibiting Excited State Intramolecular Electron Transfer Reactivity and Molecular Anion Sensing Characteristics. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (47), 11813–11814.
- (15) Kuehl, C. J.; Huang, S. D.; Stang, P. J. Self-Assembly with Postmodification: Kinetically Stabilized Metalla-Supramolecular Rectangles. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (39), 9634–9641.
- (16) Kryschenko, Y. K.; Seidel, S. R.; Arif, A. M.; Stang, P. J. Coordination-Driven Self-Assembly of Predesigned Supramolecular Triangles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (17), 5193–5198.
- (17) Olive, A. G. L.; Parkan, K.; Givélet, C.; Michl, J. Covalent Stabilization: A Sturdy Molecular Square from Reversible Metal-Ion-Directed Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (50), 20108–20111.
- (18) Zhao, L.; Ghosh, K.; Zheng, Y.; Lyndon, M. M.; Williams, T. I.; Stang, P. J. Construction of Coordination-Driven Self-Assembled [5 + 5] Pentagons Using Metal–Carbonyl Dipyridine Ligands. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 5590–5592.
- (19) Yang, H.-B.; Das, N.; Huang, F.; Hawkrigde, A. M.; Díaz, D. D.; Arif, A. M.; Finn, M. G.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. Incorporation of 2,6-Di(4,4'-Dipyridyl)-9-Thiabicyclo[3.3.1]Nonane into Discrete 2D Supramolecules via Coordination-Driven Self-Assembly. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (17), 6644–6647.
- (20) Olenyuk, B.; Whiteford, J. A.; Stang, P. J. Design and Study of Synthetic Chiral Nanoscopic Assemblies. Preparation and Characterization of Optically Active Hybrid, Iodonium–Transition-

- Metal and All-Transition-Metal Macrocyclic Molecular Squares. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (35), 8221–8230.
- (21) Lee, S. J.; Lin, W. A Chiral Molecular Square with Metallo-Corners for Enantioselective Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (17), 4554–4555.
- (22) Hasenknopf, B.; Lehn, J.-M.; Kneisel, B. O.; Baum, G.; Fenske, D. Self-Assembly of a Circular Double Helicate. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (16), 1838–1840.
- (23) Stang, P. J.; Olenyuk, B. Directed Self-Assembly of Chiral, Optically Active Macrocyclic Tetranuclear Molecular Squares. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (7), 732–736.
- (24) Cook, T. R.; Stang, P. J. Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages *via* Coordination. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7001–7045.
- (25) Chen, L.-J.; Yang, H.-B.; Shionoya, M. Chiral Metallosupramolecular Architectures. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (9), 2555–2576.
- (26) Custelcean, R. Anion Encapsulation and Dynamics in Self-Assembled Coordination Cages. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (6), 1813–1824.
- (27) Castilla, A. M.; Ramsay, W. J.; Nitschke, J. R. Stereochemistry in Subcomponent Self-Assembly. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (7), 2063–2073.
- (28) Caulder, D. L.; Powers, R. E.; Parac, T. N.; Raymond, K. N. The Self-Assembly of a Predesigned Tetrahedral M4L6 Supramolecular Cluster. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840–1843.
- (29) Enemark, E. J.; Stack, T. D. P. Stereospecificity and Self-Selectivity in the Generation of a Chiral Molecular Tetrahedron by Metal-Assisted Self-Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (7), 932–935.
- (30) Liu, T.; Liu, Y.; Xuan, W.; Cui, Y. Chiral Nanoscale Metal–Organic Tetrahedral Cages: Diastereoselective Self-Assembly and Enantioselective Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (24), 4121–4124.
- (31) Zhao, C.; Sun, Q.-F.; Hart-Cooper, W. M.; DiPasquale, A. G.; Toste, F. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Chiral Amide Directed Assembly of a Diastereo- and Enantiopure Supramolecular Host and Its Application to Enantioselective Catalysis of Neutral Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18802.
- (32) Glasson, C. R. K.; Meehan, G. V.; Clegg, J. K.; Lindoy, L. F.; Turner, P.; Duriska, M. B.; Willis, R. A New FeII Quaterpyridyl M4L6 Tetrahedron Exhibiting Selective Anion Binding. *Chem. Commun.* **2008**, *0* (10), 1190–1192.
- (33) Custelcean, R.; Bonnesen, P. V.; Duncan, N. C.; Zhang, X.; Watson, L. A.; Berkel, G. V.; Parson, W. B.; Hay, B. P. Urea-Functionalized M4L6 Cage Receptors: Anion-Templated Self-Assembly and Selective Guest Exchange in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8525–8534.
- (34) Clegg, J. K.; Cremers, J.; Hogben, A. J.; Breiner, B.; Smulders, M. M. J.; Thoburn, J. D.; Nitschke, J. R. A Stimuli Responsive System of Self-Assembled Anion-Binding Fe4L6⁸⁺ Cages. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (1), 68–76.
- (35) Ousaka, N.; Clegg, J. K.; Nitschke, J. R. Nonlinear Enhancement of Chiroptical Response through Subcomponent Substitution in M4L6 Cages. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (6), 1464–1468.
- (36) Castilla, A. M.; Miller, M. A.; Nitschke, J. R.; Smulders, M. M. J. Quantification of Stereochemical Communication in Metal–Organic Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10616–10620.
- (37) Mal, P.; Schultz, D.; Beyeh, K.; Rissanen, K.; Nitschke, J. R. An Unlockable–Relockable Iron Cage by Subcomponent Self-Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (43), 8297–8301.
- (38) Saalfrank, R. W.; Glaser, H.; Demleitner, B.; Hampel, F.; Chowdhry, M. M.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Vaughan, G. B. M.; Yeh, R.; Davis, A. V.; et al. Self-Assembly of Tetrahedral and Trigonal Antiprismatic Clusters [Fe4(L4)4] and [Fe6(L5)6] on the Basis of Trigonal Tris-Bidentate Chelators. *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8* (2), 493–497.
- (39) Albrecht, M. Into the Next Dimension: Nanometer-Sized, Oligonuclear Coordination Compounds with C3-Symmetric Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (23), 3463–3465.
- (40) Saalfrank, R. W.; Maid, H.; Scheurer, A.; Heinemann, F. W.; Puchta, R.; Bauer, W.; Stern, D.; Stalke, D. Template and PH-Mediated Synthesis of Tetrahedral Indium Complexes [Cs₃{In4(L)4}]⁺ and [In4(HNL)4]4⁺: Breaking the Symmetry of N-Centered C3 (L)3[–] To Give Neutral [In4(L)4]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (46), 8941–8945.

- (41) Amoroso, A. J.; Jeffery, J. C.; Jones, P. L.; McCleverty, J. A.; Thornton, P.; Ward, M. D. Self-Assembly of a Ferromagnetically Coupled Manganese(II) Tetramer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1443.
- (42) Albrecht, M.; Janser, I.; Meyer, S.; Weis, P.; Fröhlich, R. A Metallocsupramolecular Tetrahedron with a Huge Internal Cavity. *Chem. Commun.* **2003**, *0* (23), 2854–2855.
- (43) Yeh, R. M.; Xu, J.; Seeber, G.; Raymond, K. N. Large M₄L₄ (M = Al(III), Ga(III), In(III), Ti(IV)) Tetrahedral Coordination Cages: An Extension of Symmetry-Based Design. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (18), 6228–6239.
- (44) Castilla, A. M.; Ousaka, N.; Bilbeisi, R. A.; Valeri, E.; Ronson, T. K.; Nitschke, J. R. High-Fidelity Stereochemical Memory in a FeII₄L₄ Tetrahedral Capsule. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17999–18006.
- (45) Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. Self-Assembly of Ten Molecules into Nanometre-Sized Organic Host Frameworks. *Nature* **1995**, *378* (6556), 469–471.
- (46) Kusakawa, T.; Fujita, M. Self-Assembled M₆L₄-Type Coordination Nanocage with 2,2'-Bipyridine Ancillary Ligands. Facile Crystallization and X-Ray Analysis of Shape-Selective Enclathration of Neutral Guests in the Cage. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13576–13582.
- (47) Yamashita, K.; Kawano, M.; Fujita, M. Ru(II)-Cornered Coordination Cage That Senses Guest Inclusion by Color Change. *Chem. Commun.* **2007**, No. 40, 4102–4103.
- (48) Leininger, S.; Fan, J.; Schmitz, M.; Stang*, P. J. Archimedean Solids: Transition Metal Mediated Rational Self-Assembly of Supramolecular- Truncated Tetrahedra. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, *97*, 1380.
- (49) Stang*, P. J.; Olenyuk*, B.; Middiman, D. C. M.; Smith, R. D. Transition-Metal-Mediated Rational Design and Self-Assembly of Chiral, Nanoscale Supramolecular Polyhedra with Unique T Symmetry†. *Organometallics* **1997**, *37*, 3094.
- (50) Nishioka, Y.; Yamaguchi, T.; Kawano, M.; Fujita, M. Asymmetric [2 + 2] Olefin Cross Photoaddition in a Self-Assembled Host with Remote Chiral Auxiliaries. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (26), 8160–8161.
- (51) Yoshizawa, M.; Nakagawa, J.; Kumazawa, K.; Nagao, M.; Kawano, M.; Ozeki, T.; Fujita, M. Discrete Stacking of Large Aromatic Molecules within Organic-Pillared Coordination Cages. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (12), 1810–1813.
- (52) Bar, A. K.; Mostafa, G.; Mukherjee, P. S. A Pd₆ Molecular Cage via Multicomponent Self-Assembly Incorporating Both Neutral and Anionic Linkers. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (17), 7647–7649.
- (53) Zheng, Y.-R.; Zhao, Z.; Wang, M.; Ghosh, K.; Pollock, J. B.; Cook, T. R.; Stang, P. J. A Facile Approach toward Multicomponent Supramolecular Structures: Selective Self-Assembly via Charge Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (47), 16873–16882.
- (54) He, Z.; Li, M.; Que, W.; Stang, P. J. Self-Assembly of Metal-Ion-Responsive Supramolecular Coordination Complexes and Their Photophysical Properties. *Dalton Trans.* **2017**.
- (55) Kuehl, C. J.; Yamamoto, T.; Seidel, S. R.; Stang, P. J. Self-Assembly of Molecular Prisms via an Organometallic “Clip.” *Org. Lett.* **2002**, *4* (6), 913–915.
- (56) Ghosh, S.; Mukherjee, P. S. Self-Assembly of a Nanoscopic Prism via a New Organometallic Pt₃ Acceptor and Its Fluorescent Detection of Nitroaromatics. *Organometallics* **2008**, *27* (3), 316–319.
- (57) Sawada, T.; Yoshizawa, M.; Sato, S.; Fujita, M. Minimal Nucleotide Duplex Formation in Water through Enclathration in Self-Assembled Hosts. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (1), 53–56.
- (58) Govindaswamy, P.; Linder, D.; Lacour, J.; Süss-Fink, G.; Therrien, B. Self-Assembled Hexanuclear Arene Ruthenium Metallo-Prisms with Unexpected Double Helical Chirality. *Chem. Commun.* **2006**, *0* (45), 4691–4693.
- (59) Yamaguchi, K. Cold-Spray Ionization Mass Spectrometry: Principle and Applications. *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38* (5), 473–490.
- (60) Taylor, L.; Riddell, I.; Smulders, M. M. J. Application Driven Self-Assembly of Discrete, Three-Dimensional Architectures in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *0*.
- (61) Sinha, I.; Mukherjee, P. S. Chemical Transformations in Confined Space of Coordination Architectures. *Inorg. Chem.* **2018**.

- (62) Brown, C. J.; Toste, F. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Supramolecular Catalysis in Metal–Ligand Cluster Hosts. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (9), 3012–3035.
- (63) Gupta, G.; Das, A.; Park, K. C.; Tron, A.; Kim, H.; Mun, J.; Mandal, N.; Chi, K.-W.; Lee, C. Y. Self-Assembled Novel BODIPY-Based Palladium Supramolecules and Their Cellular Localization. *Inorg. Chem.* **2017**.
- (64) Musser, A. J.; Neelakandan, P. P.; Richter, J. M.; Mori, H.; Friend, R. H.; Nitschke, J. R. Excitation Energy Delocalization and Transfer to Guests within MII 4L6 Cage Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 12050–12059.
- (65) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Macrocylic Polynuclear Complexes [(En)M(4,4'-Bpy)]₄(NO₃)₈ (M = Pd or Pt) as “Inorganic Cyclophane.” Their Ability for Molecular Recognition. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32* (40), 5589–5592.
- (66) Mal, P.; Breiner, B.; Rissanen, K.; Nitschke, J. R. White Phosphorus Is Air-Stable within a Self-Assembled Tetrahedral Capsule. *Science* **2009**, *324* (5935), 1697–1699.
- (67) Brown, C. J.; Miller, G. M.; Johnson, M. W.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. High-Turnover Supramolecular Catalysis by a Protected Ruthenium(II) Complex in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (31), 11964–11966.
- (68) Leenders, S. H. A. M.; Becker, R.; Kumpulainen, T.; de Bruin, B.; Sawada, T.; Kato, T.; Fujita, M.; Reek, J. N. H. Selective Co-Encapsulation Inside an M6L4 Cage. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (43), 15468–15474.
- (69) Therrien, B.; Süß-Fink, G.; Govindaswamy, P.; Renfrew, A. K.; Dyson, P. J. The “Complex-in-a-Complex” Cations [(Acac)₂M⊂Ru₆(p-IPrC₆H₄Me)₆(Tpt)₂(Dhbq)₃]₆⁺: A Trojan Horse for Cancer Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (20), 3773–3776.
- (70) Leung, D. H.; Bergman*, R. G.; Raymond*, K. N. Highly Selective Supramolecular Catalyzed Allylic Alcohol Isomerization - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2746–2747.
- (71) Wang, J.; Brown, C. J.; Bergman, R. G.; Raymond*, K. N.; Toste, F. D. Hydroalkoxylation Catalyzed by a Gold(I) Complex Encapsulated in a Supramolecular Host. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7358.
- (72) Brown, C. J.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Enantioselective Catalysis of the Aza-Cope Rearrangement by a Chiral Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (48), 17530–17531.
- (73) Fiedler, D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Supramolecular Catalysis of a Unimolecular Transformation: Aza-Cope Rearrangement within a Self-Assembled Host. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (48), 6748–6751.
- (74) Murase, T.; Peschard, S.; Horiuchi, S.; Nishioka, Y.; Fujita, M. Remote chiral transfer into [2+2] and [2+4] cycloadditions within self-assembled molecular flasks. *Supramol. Chem.*, 2011, **23**, 199–208.

Chapitre 2

SYNTHÈSES DES BRIQUES MOLÉCULAIRES

II Synthèses des briques moléculaires

Au cours de ce chapitre seront décrites les différentes méthodes de synthèse des trois briques moléculaires envisagées pour l'auto-assemblage des ensembles bidimensionnels et tridimensionnels. Les descriptions, stratégies de synthèse et caractérisations des ligands bitopiques bidentes, ligands tritopiques tridentes et complexes de coordination seront successivement détaillées.

II.1 Ligands bitopiques

La géométrie des ligands bitopiques bidentes achiraux est l'élément clé de la synthèse des ensembles supramoléculaires chiraux (Figure II.1-1).

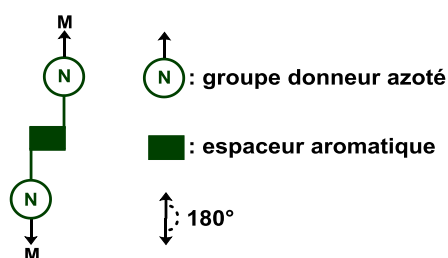


Figure II.1-1 : Représentation des ligands bitopiques envisagés

Ils sont composés de deux groupes donneurs azotés monodentes autorisant la coordination avec deux centres métalliques. Grâce à la présence d'un espaceur aromatique entre ces groupes donneurs, les deux vecteurs de coordination colinéaires ne sont pas alignés, ce qui devrait permettre d'induire un élément de chiralité lors de la synthèse d'auto-assemblées. L'angle de coordination formé par ces vecteurs avoisine 180°. Ce qui est notamment indispensable à la formation d'un prisme par auto-assemblage trimoléculaire (voir chapitre I.3.2).

Ainsi, huit ligands ont été envisagés : trois dont le groupe donneur est une pyridine (L^{naph} , L^{anth1} et L^{anth2}) et cinq dérivés de l'imidazole (L^{H} , $L^{2\text{Me}}$, $L^{4\text{Me}}$, $L^{2,4\text{Me}}$ et $L^{2\text{iPr}}$) (Figure II.1-2).

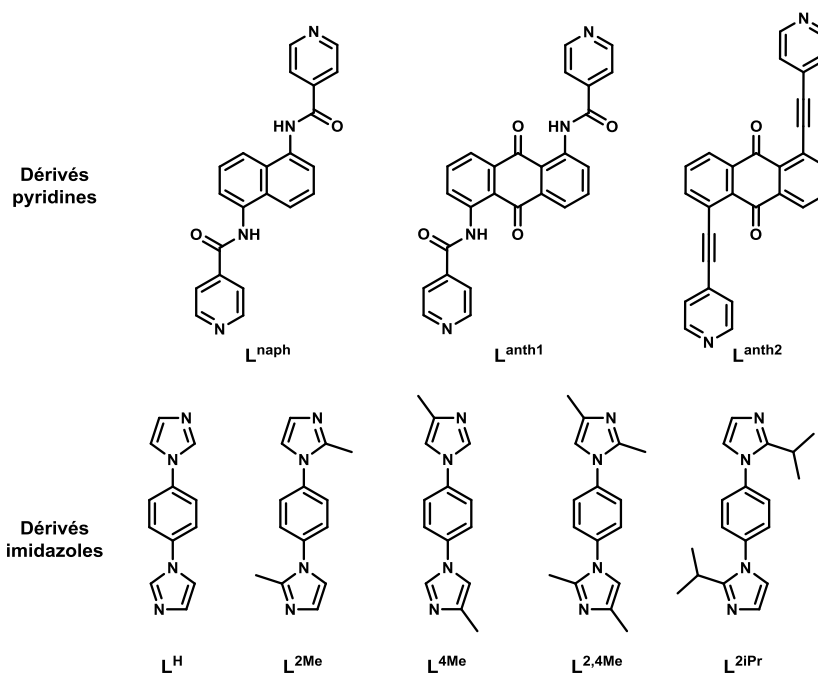


Figure II.1-2 : Ligands bitopiques envisagés

Tout d'abord, les dérivés pyridines seront décrits puis les ligands imidazoles.

II.1.1 Ligands bitopiques dérivés de la pyridine

Ces ligands bitopiques basés sur deux groupes donneurs pyridiniques diffèrent uniquement par la nature et la taille des espaces utilisés (Figure II.1-3).

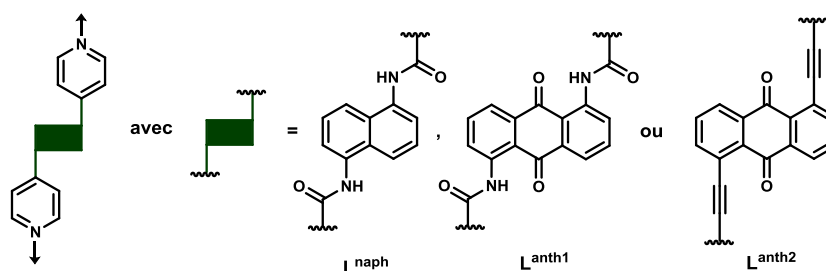


Figure II.1-3: Ligands envisagés avec des groupes donneurs pyridines

Ainsi, les ligands L^{naph} et L^{anth1} sont composés de deux fonctions amides séparées par un espaceur aromatique alors que le ligand L^{anth2} est constitué de deux triples liaisons et d'un espaceur aromatique.

II.1.1.1 Ligands L^{naph} et L^{anth1}

Les fonctions amides des ligands bitopiques L^{naph} et L^{anth1} permettent d'envisager de très nombreux conformères de par la libre rotation des liaisons N-C(Ar) et N-C(O) de l'amide. Par exemple, une rotation de 180° autour de la liaison N-C(Ar) permet d'envisager la coordination de deux conformères différents **L-1** et **L-2** (Schéma II.1-1). Cette rotation a peu d'influence sur l'angle de coordination du ligand bitopique qui reste proche de 180° .

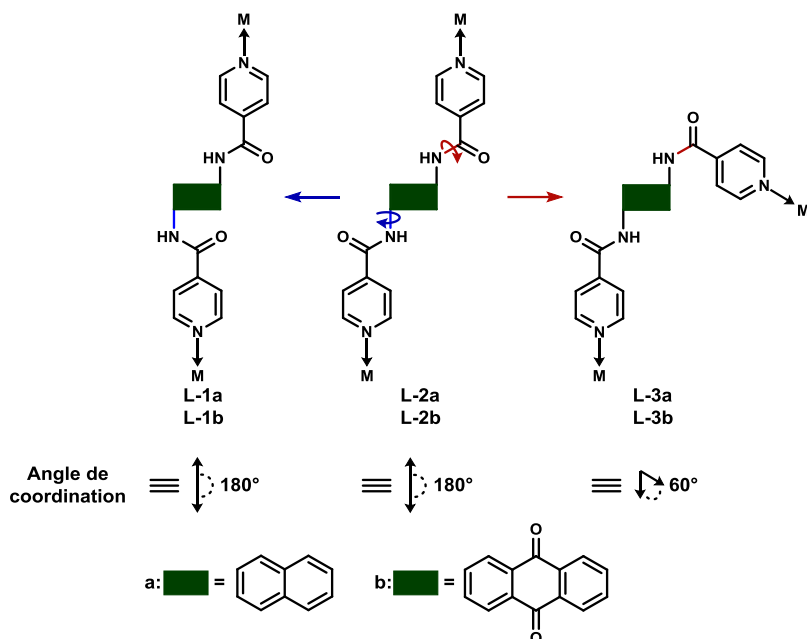


Schéma II.1-1: Angles de coordination attendus en fonction de la conformation adoptée

Par contre, la rotation autour de la liaison N-C(O) modifie fortement l'angle de coordination du ligand. En effet, une rotation de 180° autour de cette liaison permet d'envisager une coordination de type **L-3** avec un angle de coordination proche de 60° .

Dans le cas particulier de l'espaceur **b**, il est peu probable d'observer le mode de coordination **L-1b** car il existe une liaison H intramoléculaire stabilisant la conformation **L-2b** et **L-3b** (Figure II.1-4).

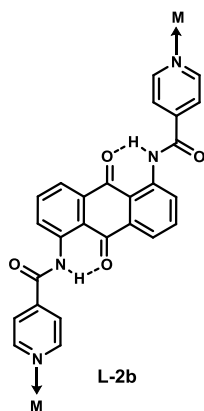


Figure II.1-4 : Liaisons hydrogènes envisageables avec la conformation **L-2b**

Plusieurs conformations de coordination sont donc à priori accessibles pour les ligands L^{naph} et L^{anth1} .

En ce qui concerne la synthèse de ces deux composés, l'analyse rétro-synthétique permet d'envisager deux voies de synthèse n'impliquant chacune qu'une seule étape (Schéma I.1-2).

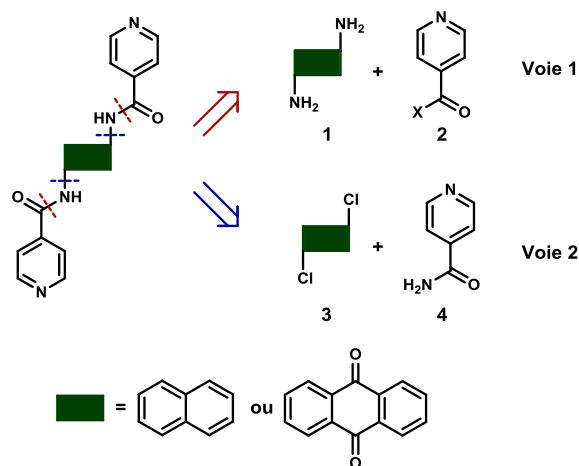


Schéma II.1-2: Analyse rétro-synthétique du composé L^{naph}

La première voie consiste à réaliser une amidation entre le composé aromatique nucléophile **1** et un dérivé d'ester de pyridine électrophile **2**. La seconde voie de synthèse envisageable est un couplage entre le dérivé aromatique dihalogéné **3** et l'amidopyridine **4**.

La synthèse du ligand L^{naph} a été réalisée selon la voie 1, décrite dans la littérature (Schéma II.1-3).¹

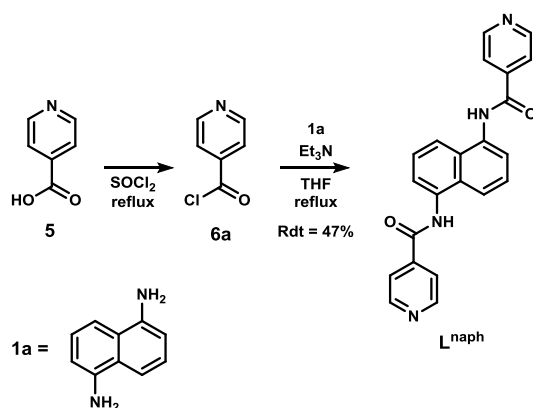


Schéma II.1-3: Schéma réactionnel du ligand L^{naph}

L'acide 4-pyridinecarboxylique (**5**) est activé par le chlorure de thionyle, formant ainsi le chlorure de 4-pyridinyle (**6a**). L'addition-élimination nucléophile du 1,5-naphtalènediamine (**1a**) sur le chlorure d'acyle en présence de triéthylamine permet l'obtention du ligand L^{naph} avec un rendement, non optimisé, de 47%. L^{naph} a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et NOESY et par spectrométrie de masse.

Dans le cas du ligand L^{anth1} , la voie 1 de synthèse d'amidation précédemment décrite a été explorée (Schéma I.1-4). Cependant, la synthèse de L^{anth1} , dans les mêmes conditions que celles de L^{naph} , n'a donné aucun résultat. L'augmentation de la température de la réaction en remplaçant le THF par le toluène n'a pas non plus permis d'obtenir le ligand attendu. L'activation de l'acide **5** *in situ* en utilisant de l'anhydride d'acide **6b** suivie de l'addition du nucléophile **1b** en présence de triéthylamine, n'a pas non plus permis la synthèse du ligand L^{anth1} . De même, l'augmentation de la nucléophilie du composé diaminé **1b**, par déprotonation à l'aide d'une base forte ($t\text{BuOK}$, NaH ou $^t\text{Buli}$), en présence de l'ester **6c**, n'a pas conduit à la formation du ligand attendu.

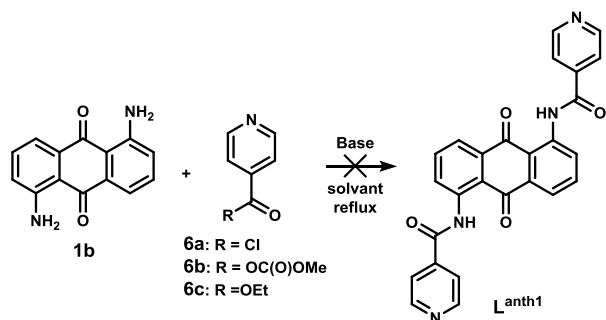


Schéma II.1-4 : Schéma réactionnel d'amidation de la diaminoanthraquinone **1b**

Par ailleurs, il est apparu que la diaminoanthraquinone **1b** était peu soluble dans les différents solvants organiques (THF, toluène, AcOEt, DCM, DMF, DMSO). Cette insolubilité pouvant expliquer l'absence de résultat, cette stratégie n'a pas été approfondie et la seconde voie de synthèse (voie 2) a été envisagée. Ainsi, un couplage d'Ullmann catalysé au cuivre, entre le 1,5-dichloroanthraquinone (**3**) et l'amide **4**, a été effectué (Schéma II.1-5).

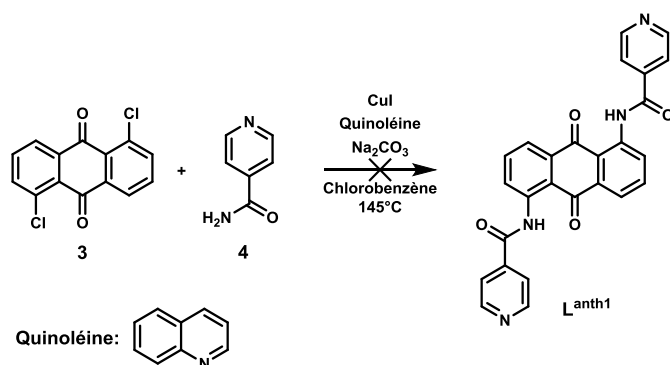


Schéma II.1-5 : Schéma réactionnel du couplage d'Ullmann

La réaction réalisée en présence de ligand quinoléine et de Na_2CO_3 comme base dans le chlorobenzène à 145°C pendant 24 h n'a pas permis d'observer par spectroscopie RMN ^1H la formation du composé L^{anth1} attendu.

En parallèle, une seconde méthode de couplage métallocatalysé a été réalisée. Le couplage palladocatalysé réalisé dans les conditions de Buchwald-Hartwig, entre le composé **3** et l'amide **4**, n'a pas conduit à la formation du composé L^{anth1} attendu quels que soient les complexes de palladium, les

solvants et les températures de réactions utilisés. Cependant, le produit monosubstitué **7** a pu être isolé (Schéma II.1-6) et caractérisé par spectrométrie de masse et spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C (Annexe 3).

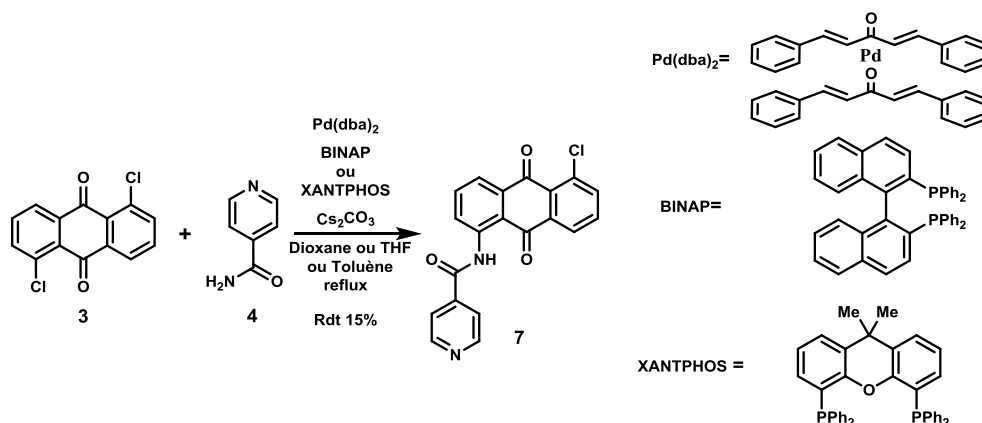


Schéma II.1-6 : Schéma réactionnel de la synthèse palladocatalysée

La monosubstitution semblant être réalisée dans ces conditions, un couplage palladocatalysé a été tenté à partir du produit **7** et l'amide **4** (Schéma II.1-7).

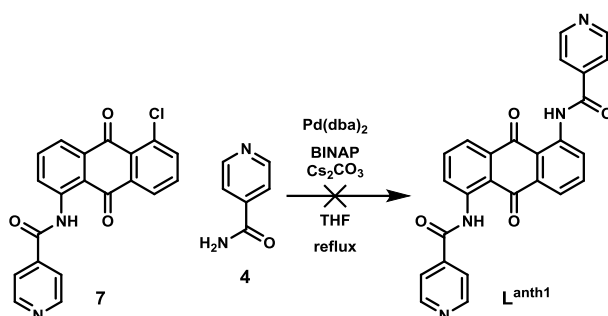


Schéma II.1-7: Couplage à partir du composé **7**

Une fois de plus, aucune trace du produit attendu n'a été observé par spectroscopie RMN ^1H , bien que le réactif **7** est été consommé en très grande partie durant la réaction. Néanmoins, un solide orange-marron, insoluble dans les solvants organiques classiques (DCM, AcOEt, DMSO, DMF) ou dans une solution aqueuse acide, a été formé au cours de la réaction. Un solide insoluble et de même couleur, a aussi été observé dans la plupart des réactions précédentes. Il est donc possible que ce solide soit le produit attendu L^{anth1} mais que sa trop faible solubilité ne permet pas son identification par RMN.

Ainsi, les différentes voies de synthèse utilisées ne permettent pas d'obtenir le ligand L^{anth1} et sa synthèse n'a donc pas été approfondie.

II.1.1.2 Ligand L^{anth2}

Contrairement aux deux ligands précédents, le ligand L^{anth2} est plus rigide (Figure II.1-5). En effet, les deux triples liaisons entre les groupes donneurs pyridines et l'espaceur aromatique ne permettent, α

priori, aucun autre conformère. La géométrie du ligand est donc définie et l'angle de coordination, formé par les deux vecteurs de coordinations colinéaires non alignés, est fixe et égal à 180°.

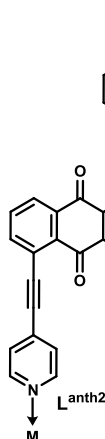


Figure II.1-5: Ligand $L^{\text{anth}2}$

L'analyse rétro-synthétique du ligand $L^{\text{anth}2}$ permet d'envisager deux voies de synthèse impliquant chacune deux étapes et l'utilisation de trois réactifs : l'anthraquinone **3**, la pyridine **9** et l'alcyne **10** (Schéma II.1-8).

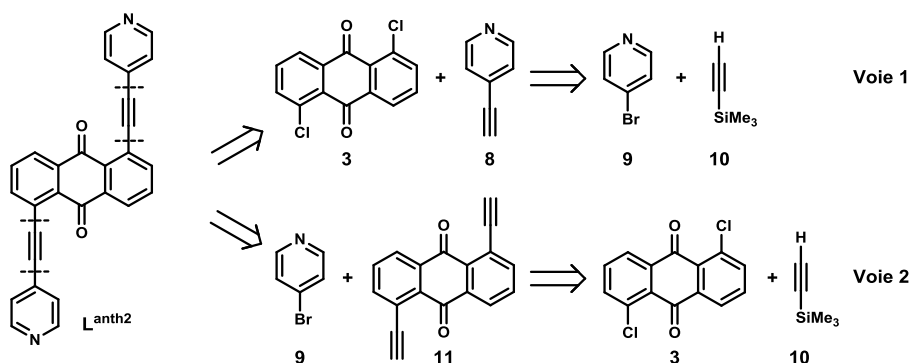


Schéma II.1-8: Analyse rétro-synthétique du ligand $L^{\text{anth}2}$

La synthèse du composé $L^{\text{anth}2}$, décrite dans la littérature, privilégie la voie 1.² La stratégie repose sur deux couplages de Sonogashira successifs : le premier pour synthétiser le composé intermédiaire **8** à partir des réactifs **9** et **10** (Schéma II.1-9) puis le second, entre les composés **8** et **3**, pour obtenir le ligand $L^{\text{anth}2}$.

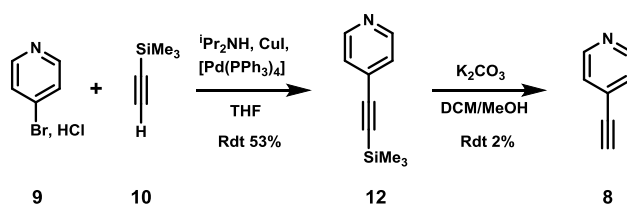


Schéma II.1-9: Schéma réactionnel de la synthèse du composé **8**

Le couplage entre la 4-bromopyridine (**9**) (obtenue à partir du 4-aminopyridine)³ et le 2-(triméthylsilyl)éthynyle (**10**) en présence d'une base non nucléophile et de complexes de cuivre (I) et palladium (0), a permis la synthèse du composé intermédiaire **12** avec un rendement de 53%. La déprotection du composé **12** a été réalisée dans le méthanol en présence d'une base inorganique K₂CO₃. Bien que la réaction soit quantitative, la 4-éthynylpyridine (**8**) se sublime à température ambiante sous pression réduite, ce qui diminue drastiquement le rendement. Ainsi, la montée en échelle de quelques centaines de milligrammes au gramme n'a pas pu être réalisée.

Le rendement global de cette voie de synthèse étant relativement faible, la voie de synthèse 2 a été privilégiée.

Le composé intermédiaire 1,5-bis(éthynyl)-9,10-anthracènedione (**11**) a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature (Schéma II.1-10).⁴

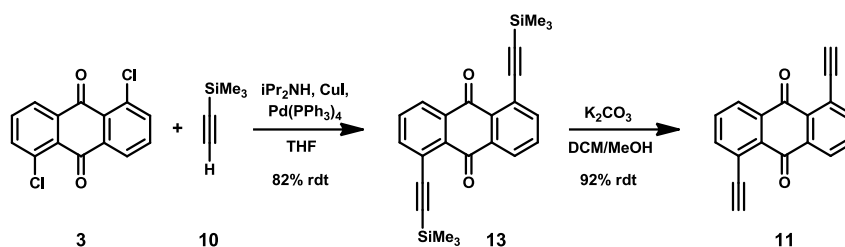


Schéma II.1-10: Schéma réactionnel de la synthèse du composé **11**

Le premier couplage de Sonogashira entre les composés **3** et **10**, permet d'obtenir **13** avec un rendement de 82%. L'étape de déprotection, réalisée dans un mélange méthanol/dichlorométhane (1/2) en présence d'une base, conduit au composé **11** avec un rendement de 92%.

Le second couplage de Sonogashira entre les composés **9** et **11** a été réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (Schéma II.1-11). Seul le solvant a été modifié, le DMF permettant une meilleure solubilité des réactifs par rapport au THF.

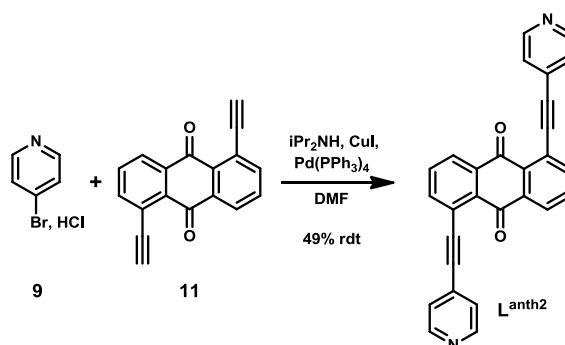


Schéma II.1-11 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand **L^{anth2}**

Le composé **L^{anth2}** a ainsi été obtenu avec un rendement de 49%.

L'ensemble des données de caractérisation RMN ¹H des composés **11**, **13** et **L^{anth2}** sont en accord avec les données reportées dans la littérature et aucune caractérisation supplémentaire n'a été effectuée.^{2,4}

Bien que le ligand L^{anth1} n'ait pas pu être isolé, les ligands L^{naph} et L^{anth2} devraient permettre d'étudier l'influence de la taille et la rigidité des dérivés pyridines lors de la synthèse d'auto-assemblées supramoléculaires.

II.1.2 Dérivés imidazoles

Les ligands bitopiques, dont les groupes donneurs sont des imidazoles séparés par un cycle aromatique, constituent le second groupe de ligands envisagés. Ils devraient pouvoir mettre en évidence l'influence de la nature des sites donneurs lors du processus d'auto-assemblage, par rapport aux dérivés pyridines. Cinq dérivés imidazoles ont été envisagés : L^{H} , L^{2Me} , L^{4Me} , $L^{\text{2,4Me}}$ et L^{2iPr} (Figure II.1-6).

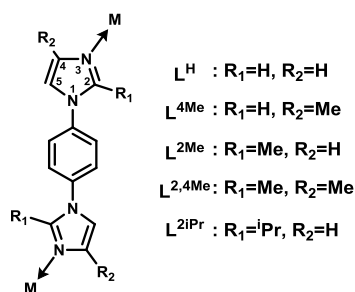


Figure II.1-6: Ligands imidazoles envisagés

Ces ligands diffèrent par leur encombrement stérique au niveau des sites de coordination.

II.1.2.1 Description des ligands envisagés

Commençons avec le ligand non encombré L^{H} . La libre rotation autour des deux liaisons N-C(Ar) permet d'envisager plusieurs conformères lors de la coordination avec un centre métallique : soit la conformation *syn* où les deux sites donneurs sont du même côté de la molécule, soit la conformation *anti* où les azotes sont de part et d'autre de l'axe de la molécule (Figure II.1-7).

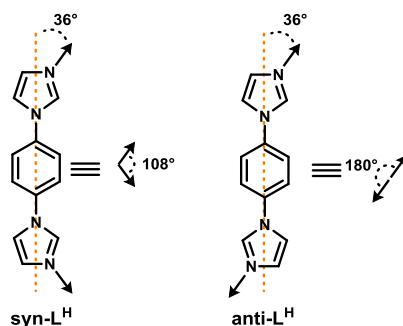


Figure II.1-7 : Angles de coordination des dérivés imidazoles

En assimilant les imidazoles à des pentagones réguliers, il est possible de déterminer la valeur approximative des angles de coordination des ligands bitopiques pour chaque conformation envisagée. L'angle entre l'axe de la molécule, formé par les deux azotes en positions 1, et les vecteurs de coordination reste proche de 36° quel que soit la conformation adoptée. Par contre, l'angle de coordination du ligand dépend du conformère. Ainsi, il est compris entre 108° et 144° en conformation *syn* et entre 144° et 180° en conformation *anti*. Cependant, pour conserver la délocalisation des électrons des cycles aromatiques sur l'ensemble de la molécule, les conformations quasi planes **syn-L^H** et **anti-L^H** devraient être favorisées (Figure II.1-7).

L'encombrement de la position 4 de l'imidazole par un groupement méthyle limite l'accès au site donneur sans influencer la planéité de la molécule. Les conformations du ligand **L^{4Me}** devraient donc être proches de celles du ligand **L^H**. Par contre, tout en limitant l'accès au site donneur, l'encombrement de la position 2 de l'imidazole par un groupement alkyle influence la planéité de la molécule.⁵ En effet, les interactions stériques entre l'alkyle et le phényle devraient défavoriser la conservation des trois cycles dans le même plan. Ainsi, les conformations les plus stables des ligands **L^{2Me}**, **L^{2iPr}** et **L^{2,4Me}** sont *a priori* différentes de celles des ligands **L^H** et **L^{4Me}**.

II.1.2.2 Synthèse des ligands

L'analyse rétro-synthétique permet d'envisager une même approche synthétique pour les cinq ligands imidazoles (Schéma II.1-12). Elle se décompose en une seule étape de bisubstitution nucléophile entre le dérivé dibromé aromatique **14** et les imidazoles nucléophiles **15a-e**.

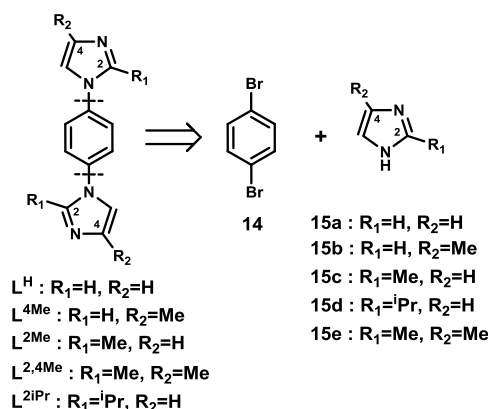
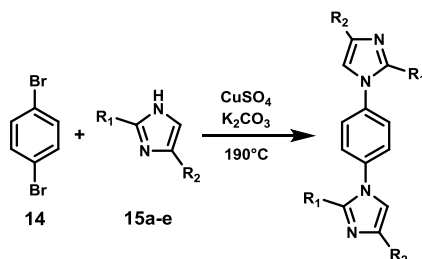


Schéma II.1-12: Analyse rétro-synthétique des ligands imidazoles

Les conditions de synthèse ont été adaptées de celles décrites pour la synthèse du ligand L^H (Schéma II.1-13) mais n'ont pas été optimisées.⁶ La substitution aromatique des imidazoles **15a-e** sur le 1,4-dibromobenzène (**14**) a ainsi été réalisée sans solvant, en présence de cuivre (II) et d'une base. Elle a conduit à la formation des ligands L^H , L^{4Me} et L^{2Me} qui ont pu être isolés et caractérisés par spectrométrie de masse et spectroscopie RMN 1H et ^{13}C (Annexes 4-6).



Entrée	R ₁	R ₂	Produit	Rendement
1	H	H	L^H	46%
2	H	Me	L^{4Me}	31%
3	Me	H	L^{2Me}	20%
4	<i>i</i> Pr	H	L^{2iPr}	0%
5	Me	Me	$L^{2,4Me}$	0%

 Schéma II.1-13: Schéma réactionnel général de la synthèse des ligands imidazoles⁶

L'encombrement de la position 2 par un groupement alkyle (R_1) diminue la nucléophilie de l'imidazole. Ceci peut expliquer la diminution de rendement observé pour le ligand L^{2Me} (20%, entrée 3) par rapport

au ligand non encombré L^H (46%, entrée 1). De même, lorsque l'imidazole est plus encombré (entrées 4 et 5), aucune trace de produit attendu n'a été détecté. Cependant, un groupement méthyle en position 4 a un effet stérique moindre, ce qui se traduit par un rendement plus élevé (entrée 3 vs entrée 2).

Par ailleurs, des produits monosubstitués ont été observés lors de la synthèse des produits L^H , L^{4Me} et L^{2Me} et ils se sont avérés difficiles à éliminer.

Une seconde voie de synthèse dans des conditions plus douces a alors été envisagée pour limiter leur formation.

II.1.2.3 Synthèse alternative du ligand L^{4Me}

Cette synthèse a été effectuée à partir d'un dérivé diiodé. Les conditions opératoires ont été adaptées d'une synthèse du ligand L^H .⁷ La réaction du 4(5)-méthylimidazole (**15b**) sur le 1,4-diiodobenzène (**18**), en présence de cuivre (II), du ligand salicylhydrazone (**Sal**) et d'une base, a permis l'obtention d'un produit disubstitué avec un rendement de 47% (Schéma II.1-14). Les analyses par spectroscopie RMN 1H , COSY et ^{13}C et par spectrométrie de masse confirment la présence de ce produit sous forme d'un seul isomère (Annexe 6).

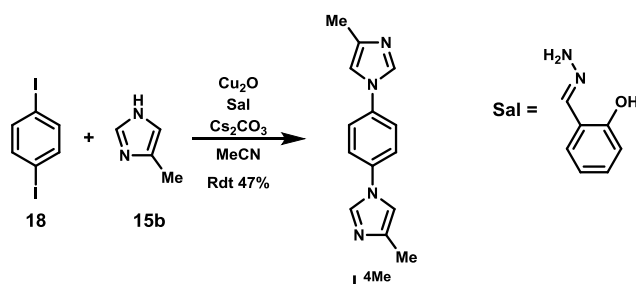


Schéma II.1-14 : Synthèse du ligand L^{4Me} dans des conditions douces

Trois isomères sont a priori envisageables lors de la substitution du réactif **15b** (Erreur ! Source du r envoi introuvable. Figure II.1-8).

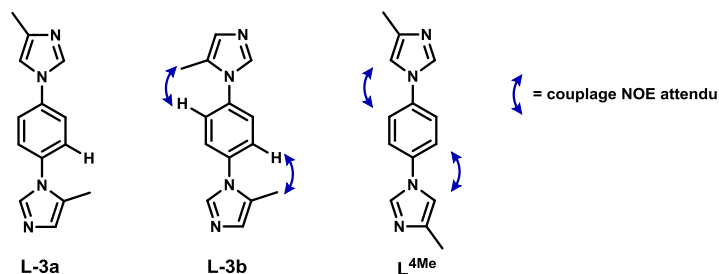


Figure II.1-8 : Couplages NOE attendus selon les isomères

L'expérience RMN 1H permet d'exclure la formation du composé **L-3a** pour lequel le nombre de signaux attendus n'est pas observé. Par ailleurs, la RMN NOESY permet d'éliminer la formation de

l'isomère **L-3b** car un couplage spatial entre les protons du phényle et le proton en position 5 de l'imidazole a été observé et pas celui entre les protons du phényle et ceux du méthyle en position 5 de l'imidazole. Le produit disubstitué obtenu correspond bien au ligand **L^{4Me}** attendu.

Les trois ligands **L^H**, **L^{4Me}** et **L^{2Me}** synthétisés devraient permettre d'évaluer l'influence de l'encombrement stérique proche des sites donneurs ainsi que la planéité du ligand sur la synthèse des auto-assemblées supramoléculaires.

II.1.3 Conclusion

Au total, cinq ligands bidentes ont pu être synthétisés : deux dérivés de la pyridine (**L^{naph}** et **L^{anth2}**) et trois dérivés de l'imidazole (**L^H**, **L^{4Me}** et **L^{2Me}**).

II.2 Ligands tridentes

Les ligands tridentes seront utilisés dans l'auto-assemblage d'une supramolécule prismatique. Ils serviront de bases à la structure en se coordonnant avec trois centres métalliques.

Ces ligands tritopiques sont composés de trois groupes donneurs azotés séparés par un espaceur aromatique (Figure II.2-1). Les trois angles de coordination formés par les trois vecteurs de coordination devraient être égaux à 120° .

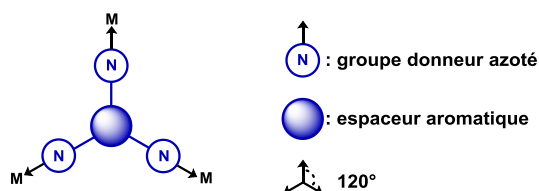


Figure II.2-1 : Représentation des ligands tritopiques envisagés

Cinq ligands ont notamment été envisagés : deux dérivés de la pyridine (**4tpt** et **3tpt**) et trois dérivés de l'imidazole (**tit**, **tib** et **tipt**) (Figure II.2-2).

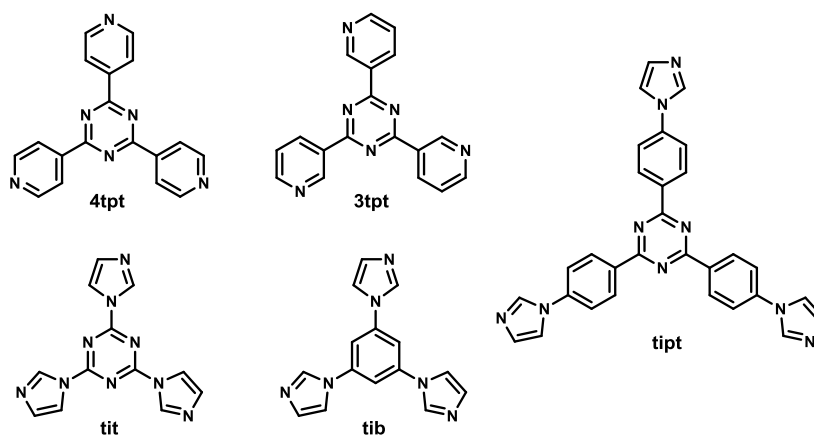


Figure II.2-2: Ligands tritopiques envisagés

II.2.1 Ligands pyridines

Les vecteurs de coordination du ligand **4tpt** sont fixes et forment trois angles de coordination proches de 120° . En revanche, les vecteurs de coordination du ligand **3tpt** peuvent évoluer selon la rotation des pyridines autour des liaisons C-C entre les cycles triazine et pyridine. Ainsi, lors de la coordination avec trois centres métalliques trois conformations, que nous qualifierons de *proP*, *décalée* et *proM*, peuvent être adoptées (Schéma II.2-1).

La conformation *décalée* réunit toutes les conformations où les trois angles de coordinations ne sont pas égaux. La valeur de ces angles est alors comprise entre 0° et 240° , seul le conformère d'angles $0^\circ/120^\circ/240^\circ$ a été représenté.

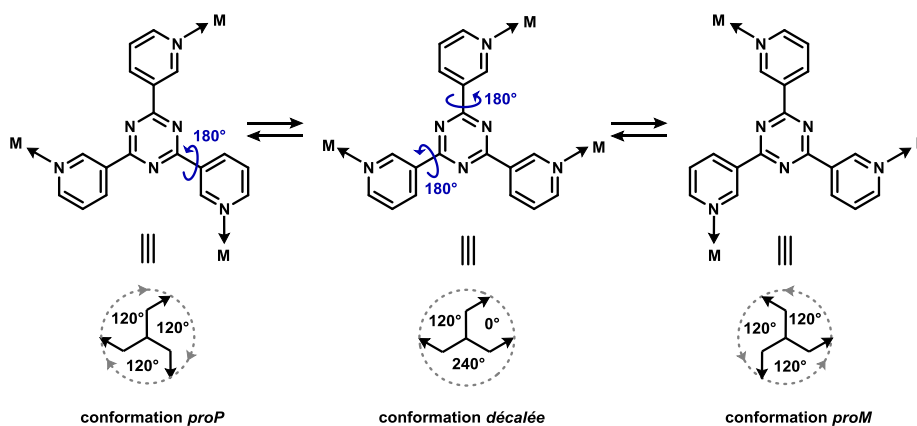


Schéma II.2-1: Conformations envisageables lors de la coordination du ligand **3tpt**

Les conformations *proP* et *proM* sont les conformations pour lesquelles les trois angles de coordination sont égaux à 120° . Ces conformations ont la particularité de créer un axe de chiralité hélicoïdale lorsque les faces du dessus et du dessous ne sont pas équivalentes. Ainsi, l'orientation des vecteurs de coordination permet de définir une configuration P ou M pour le ligand **3tpt**.

L'analyse rétro-synthétique permet d'envisager une même synthèse pour les deux composés **4tpt** et **3tpt** (Schéma II.2-2) basée sur une réaction de condensation.

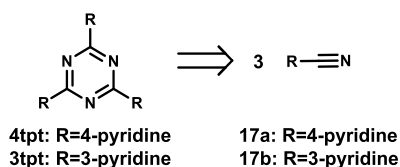


Schéma II.2-2: Analyse rétro-synthétique des dérivés de la pyridine

La synthèse s'appuie sur la formation du cycle triazine à partir du dérivé nitrile **17a** ou **17b** (Schéma II.2-3).

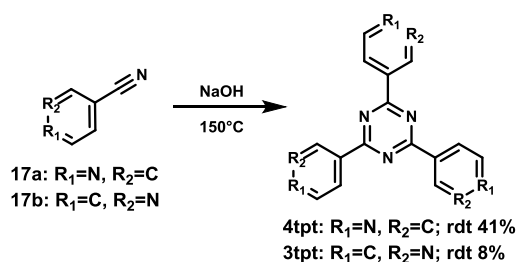


Schéma II.2-3: Schéma réactionnel de la synthèse des dérivés pyridines

Les synthèses des ligands **4tpt** et **3tpt** ont été réalisées selon la méthode décrite dans la littérature, à partir des cyanopyridines **17a** et **17b** respectivement, sans solvant et en présence d'hydroxyde de sodium.⁸ L'hydroxyde joue le rôle de nucléophile qui, après addition sur le nitrile, permet de former l'amidure correspondante. La formation de la triazine découle ensuite de trois étapes d'addition nucléophile et d'une étape d'élimination.

Le ligand **4tpt** a été obtenu avec un rendement de 41% (non optimisé) et caractérisé par spectroscopie RMN ¹H. Le spectre étant en parfait accord avec la littérature, aucune caractérisation supplémentaire n'a été effectuée.⁸

Le ligand **3tpt**, obtenu avec un rendement de 8%, a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C et par spectroscopie de masse. Il est à noter que malgré le faible rendement, la synthèse n'a pas été optimisée car la quantité obtenue était suffisante pour réaliser les tests d'auto-assemblage.

Ainsi, l'utilisation des ligands **4tpt** et **3tpt** devraient permettre d'évaluer l'influence de la rigidité et de la prochiralité des ligands tritopiques lors de l'auto-assemblage d'une structure prismatique.

II.2.2 Ligands imidazoles

Les trois ligands imidazoles **tit**, **tib** et **tipt**, sont des ligands tritopiques dont les trois groupes donneurs sont des groupements imidazoles séparés par un espaceur aromatique. Ces ligands possèdent les mêmes propriétés géométriques que le ligand **3tpt** et peuvent donc être considérés comme prochiraux. La seule différence est la valeur des angles de coordination des conformations *décalées* qui est comprise entre 48° et 192°, si l'on suppose les imidazoles assimilables à des pentagones réguliers (Schéma II.2-4).

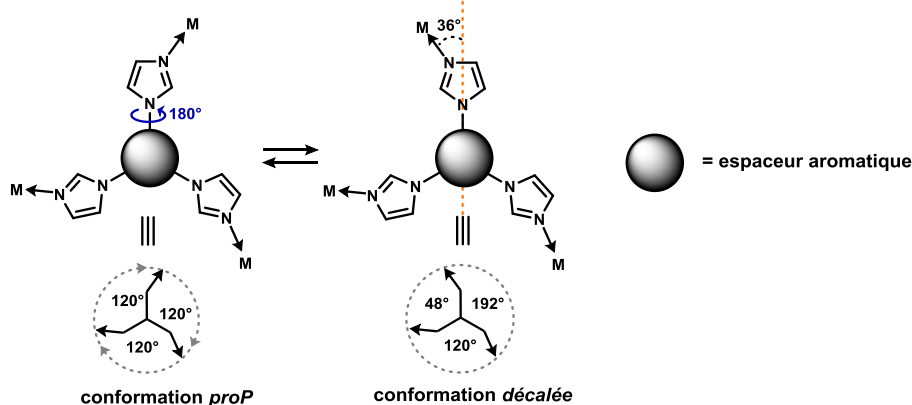
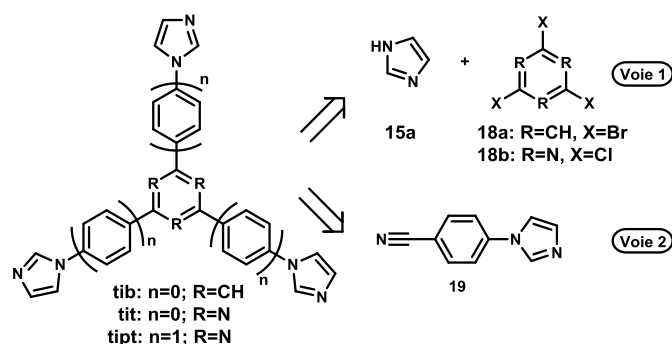
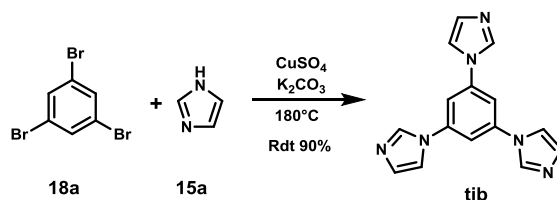


Schéma II.2-4: Angles de coordinations envisageables selon les conformations adoptées.

Les ligands **tib**, **tit** et **tipt** diffèrent uniquement par la nature de leur espaceur aromatique : benzène, triazine et triphényltriazine respectivement. Leur analyse rétro-synthétique permet d'envisager deux voies de synthèses (Schéma II.2-5) ; soit une substitution nucléophile aromatique (voie 1), soit la cyclisation du cycle aromatique triazine (voie 2).

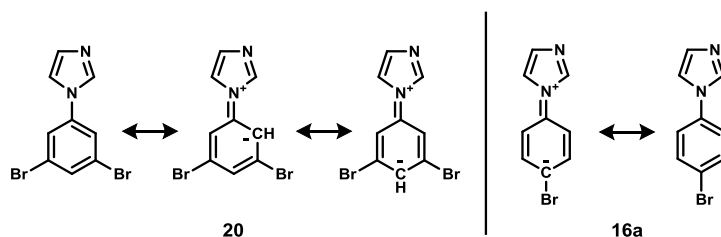

 Schéma II.2-5 : Analyse rétro-synthétique des ligands **tib**, **tit** et **tipt**

Le ligand **tib** a été synthétisé selon la méthode de synthèse (voie 1) des ligands bitopiques imidazoles précédemment décrite (Schéma II.2-6).


 Schéma II.2-6 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand **tib**

La substitution aromatique de l'imidazole **15a** sur le 1,3,5-tribromobenzène (**18a**), en présence de cuivre (II) et d'une base, permet d'obtenir le ligand **tib** avec un rendement de 90%. Le ligand a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et HMBC et par spectrométrie de masse.

Il est à noter que le rendement obtenu pour **tib** est nettement supérieur à celui du ligand **L^H** (rdt=46%). Une hypothèse est que les carbones en alpha du brome du composé monosubstitué **20** reste électrophile après l'addition d'un imidazole, contrairement à celui du composé **16a** (Schéma II.2-7). En effet, la délocalisation du doublet non liant de l'azote de l'imidazole enrichit les positions ortho et para des composés **20** et **16a**.


 Schéma II.2-7 : Etude formelle de l'électrophilie des intermédiaires **19** et **16a**

Ainsi, l'électrophilie des différents intermédiaires bromés est peu influencé par les substitutions nucléophiles successives de l'imidazole sur le composé **18a**. Au contraire, l'intermédiaire **16a** est moins

électrophile que le composé dibromé **14** de départ, ce qui pourrait expliquer les faibles rendements observés lors de la synthèse des ligands bitopiques imidazoles.

La substitution nucléophile aromatique de l'imidazole **15a** sur le 1,3,5-trichlorotriazine (**18b**) (voie 1) a également permis la synthèse du ligand **tit** avec un rendement de 20% (Figure II.2-3).

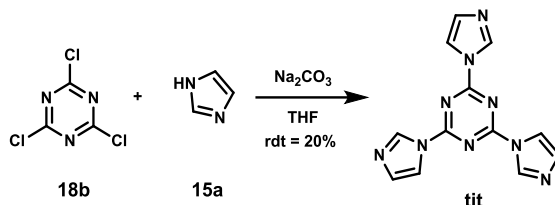


Figure II.2-3 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand **tit**

Le ligand a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et COSY et par spectrométrie de masse (Annexe 7). Cependant, ce composé s'est révélé instable, particulièrement dans des conditions acides. En raison de son instabilité, l'optimisation de la synthèse et de la purification du composé **tit** n'a pas été approfondie.

Enfin, la synthèse du ligand **tipt** a été réalisée selon la méthode de synthèse (voie 2) (Schéma I.2-8).

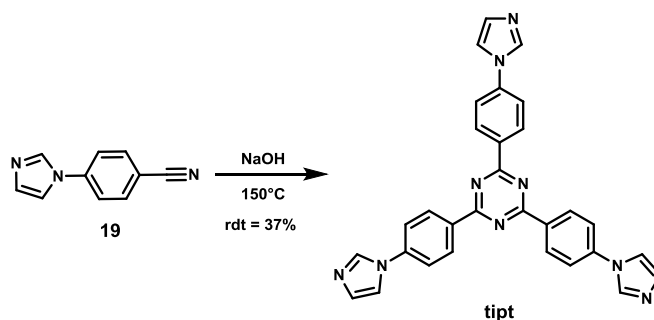


Schéma II.2-8: Schéma réactionnel de la synthèse du **tipt**

La cyclisation du composé **19** en présence d'hydroxyde de sodium a ainsi permis la synthèse du ligand **tipt** avec un rendement de 37% (non optimisé). Le ligand tritopique imidazole a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , COSY, HMBC et ^{13}C et par spectrométrie de masse (Annexe 8).

Les ligands **tib** et **tipt** devraient permettre d'étudier l'influence de l'espaceur aromatique et la prochiralité des ligands tritopiques servant de base lors de l'auto-assemblage de structures prismatiques chirales.

II.2.3 Conclusion

Au total, quatre ligands tritopiques ont été synthétisés : deux dérivés pyridines (**4tpt** et **3tpt**) et deux dérivés (**tib** et **tipt**).

II.3 Complexes de coordination

Les complexes de coordination sont les éléments indispensables à la formation des auto-assemblées supramoléculaires bi- ou tridimensionnelles.

Ces complexes sont constitués d'un centre métallique plan carré, un ligand chélatant imposant une coordination *cis* et deux ligands labiles pouvant être associés aux sites de coordination du complexe (Figure II.3-1).

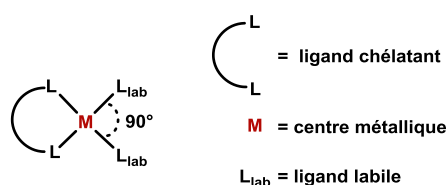


Figure II.3-1 : Représentation des complexes envisagés

Cinq complexes de palladium et un de platine ont ainsi été envisagés : quatre achiraux (**Pd-1**, **Pd-2**, **Pd-3** et **Pt-1**) et deux chiraux énantiopurs (**Pd-4** et **Pd-5**) (Figure II.3-2).

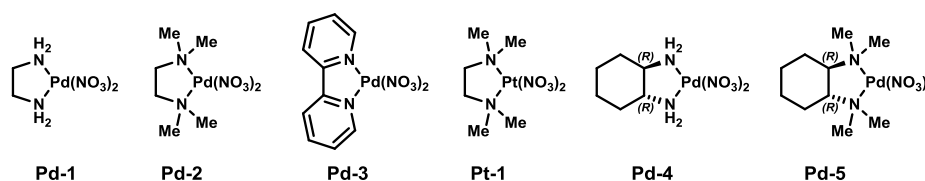


Figure II.3-2: Complexes envisagés

II.3.1 Description des complexes envisagés

La géométrie de coordination des centres métalliques au degré d'oxydation II, est plan carré. Les ligands chélatants achiraux envisagés ; l'éthylènediamine (en), la *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine (tmeda) et la 2,2'-bipyridine (bipy) modifient l'encombrement stérique du centre métallique. Il en est de même, pour les ligands chiraux énantiopures : le (*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane (*R,R*-dach) et le (*R,R*)-*N,N,N',N'*-tétraméthyl-1,2-diaminocyclohexane (*R,R*-tmdach). Les angles de coordination devraient rester proche de 90° pour **Pd-1** et **Pd-4** mais plus faibles pour les complexes plus encombrés **Pd-2**, **Pd-3**, **Pd-5** et **Pt-1**.

Les ions nitrates sont eux utilisés pour leur labilité et solubilité dans l'eau

II.3.2 Synthèse des complexes

La synthèse de ces complexes a été réalisée selon la méthode suivante qui se décompose en deux étapes : la coordination du ligand chélatant avec le centre métallique puis une métathèse d'ions (Schéma II.3-1).

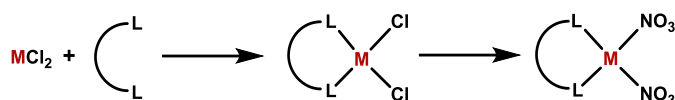
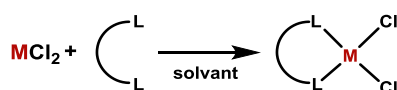


Schéma II.3-1 : Méthode de synthèse des complexes

II.3.2.1 Synthèse des complexes $[MCl_2(L-L)]$

La coordination entre un précurseur chloré (MCl_2) et un ligand chélatant (L-L) dans un solvant polaire permet la synthèse du complexe $[MCl_2(L-L)]$ correspondant (Schéma II.3-2).



Entrée	MCl_2	L-L	solvant	$[MCl_2(L-L)]$	Rdt
1	$PdCl_2$	en	H_2O/HCl	Pd-6	87%
2	$PdCl_2$	tmeda	acétone	Pd-7	88%
3	$PdCl_2$	bipy	acétonitrile	Pd-8	75%
4	$PdCl_2$	R,R-dach	H_2O/HCl	Pd-9	87%
5	$PdCl_2$	R,R-tmdach	acétone	Pd-10	74%
6	K_2PtCl_4	tmeda	H_2O/HCl	Pt-2	37%

Schéma II.3-2 : Synthèse des complexes $[MCl_2(L-L)]$

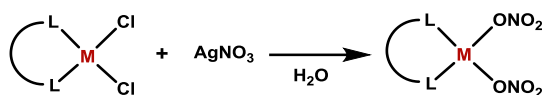
Les complexes (**Pd-6**)⁹, (**Pd-7**)⁸, (**Pd-8**)¹⁰ et (**Pd-9**)¹¹ ont été obtenus selon les méthodes décrites dans la littérature avec un rendement de 87%, 88%, 75% et 87% respectivement.

Le complexe $[PdCl_2(R,R-tmdach)]$ (**Pd-10**) a quant à lui été synthétisé en adaptant la méthode de synthèse du complexe **Pd-9**. Il a été obtenu avec un rendement de 74% (entrée 5) et caractérisé par spectroscopie RMN ¹H (Annexe 10).

Enfin, le complexe $[PtCl_2(tmeda)]$ (**Pt-2**), décrit dans la littérature,¹² a été obtenu avec un rendement de 37% (entrée 6) et caractérisé par spectroscopie RMN ¹H.

II.3.2.2 Synthèse des complexes $[M(NO_3)_2(L-L)]$

L'ajout de nitrate d'argent à une suspension aqueuse des complexes $[MCl_2(L-L)]$ permet la synthèse des complexes $[M(NO_3)_2(L-L)]$ correspondants (Schéma II.3-3). La métathèse des ions chlorures par les ions nitrates est favorisée par la précipitation d'AgCl et la solubilisation du produit final dans l'eau.



Entrée	[MCl ₂ (L-L)]	L-L	[M(NO ₃) ₂ (L-L)]	Rdt
1	Pd-6	en	Pd-1	99%
2	Pd-7	tmeda	Pd-2	98%
3	Pd-8	bipy	Pd-3	29%
4	Pd-9	R,R-dach	Pd-4	82%
5	Pd-10	R,R-tmdach	Pd-5	98%
6	Pt-2	tmeda	Pt-1	45%

Schéma II.3-3 : Synthèse des complexes [M(NO₃)₂(L-L)]

L'ensemble des synthèses a été réalisé selon la méthode de synthèse du complexe [Pd(NO₃)₂(en)] (**Pd-1**) décrite dans la littérature.⁹ Il est à noter qu'en raison de la labilité des ions nitrates en milieu aqueux, il est probable que l'espèce caractérisée en solution par spectroscopie RMN ¹H dans D₂O, soit le complexe [M(L-L)(D₂O)₂][NO₃]₂.

Les complexes **Pd-1**, [Pd(NO₃)₂(tmeda)] (**Pd-2**), [Pd(NO₃)₂(R,R-dach)] (**Pd-4**) et [Pd(NO₃)₂(R,R-tmdach)] (**Pd-5**) ont ainsi été synthétisés avec des rendements supérieurs à 82% (entrées 1, 2, 4 et 5). Les complexes **Pd-1** et **Pd-2** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H.^{8,16} Les complexes énantiopurs **Pd-4** et **Pd-5** ont été complètement caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C, DEPT-135, COSY, HMBC et NOESY (Annexes 11-12).

Les complexes [Pd(NO₃)₂(bipy)] (**Pd-3**) et Pt(NO₃)₂(tmeda)] (**Pt-1**) ont quant à eux été obtenus avec des rendements plus faibles mais dans des quantités suffisantes pour être utilisés par la suite. Ces deux complexes ont été caractérisés par RMN ¹H (Annexe 9).^{8,13}

II.3.3 Conclusion

Les six complexes envisagés ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie RMN. Les complexes **Pd-1**, **Pd-2** et **Pd-3** devraient pouvoir mettre en évidence l'influence de l'encombrement stérique des ligands chélatants sur la géométrie des auto-assemblées bi- et tridimensionnelles. L'utilisation du complexe **Pt-1** permettra en outre d'étudier l'influence de la nature du centre métallique et notamment la cinétique d'auto-assemblage.

Enfin, les complexes **Pd-4** et **Pd-5** énantiopurs devraient introduire un élément de chiralité aux ensembles supramoléculaires auto-assemblés et de comparer ces ensembles supramoléculaires avec ceux obtenus avec **Pd-1** et **Pd-2** respectivement.

II.4 Conclusion

Quinze briques moléculaires différentes ont été synthétisées et entièrement caractérisées. Elles sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure II.4-1) et seront utilisées pour l'auto-assemblage de ensembles supramoléculaires bi- et tridimensionnels.

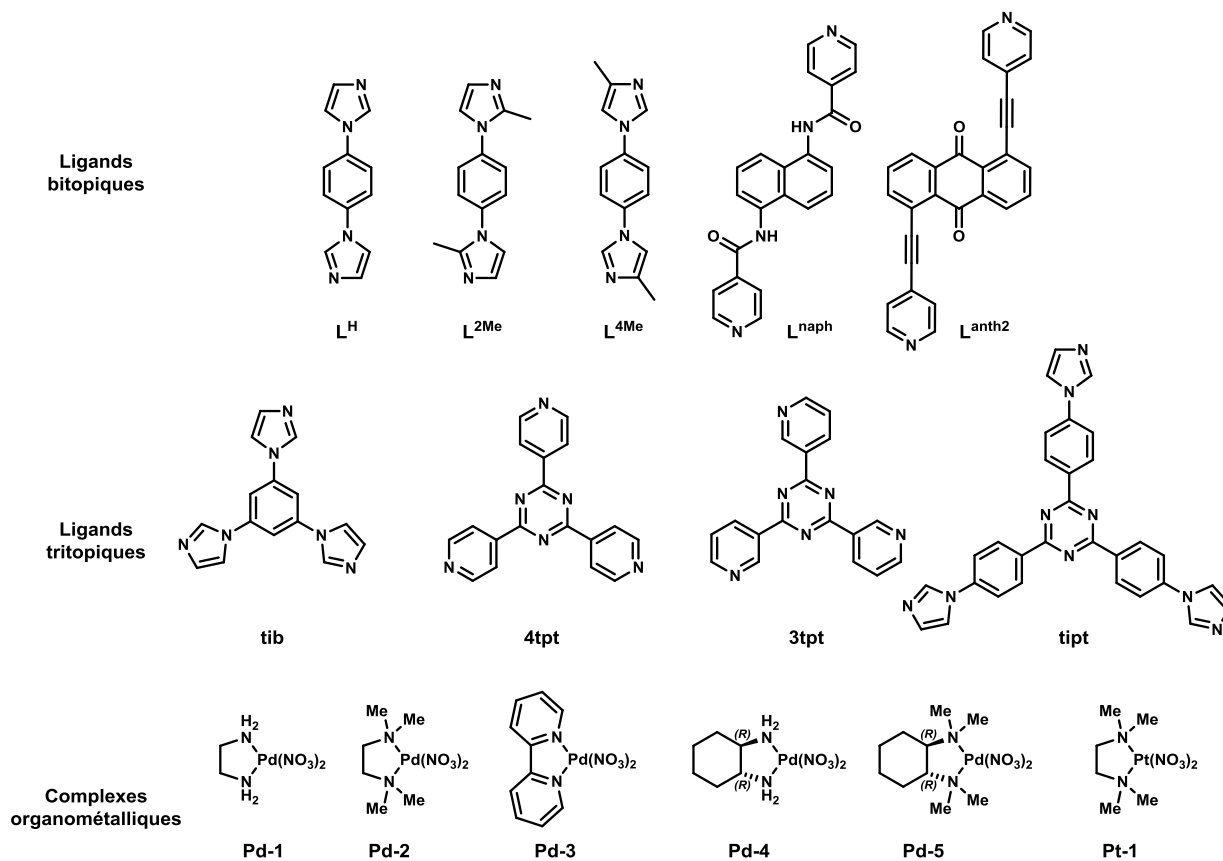


Figure II.4-1 : Briques moléculaires synthétisées

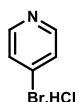
II.5 Protocoles expérimentaux / Experimental procedures

La synthèse des différentes briques moléculaires a demandé beaucoup de temps car il s'est avéré que de nombreux protocoles étaient imprécis. Cette partie expérimentale sera donc rédigée en anglais pour être accessible au plus grand nombre de personnes.

[Pd(PPh₃)₄]:¹⁴

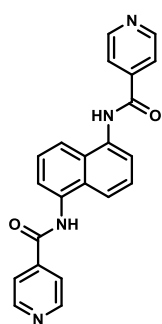
PdCl₂ (1.000 g, 5.6 mmol, 1 equiv.) and recrystallized triphenylphosphine (7.402 g, 28.2 mmol, 5 equiv.) were suspended in DMSO (70 mL, 0.08 M). The resulting mixture was warmed at 140 °C under nitrogen atmosphere until complete dissolution of the solid. To the resulting stirred yellow solution was added dropwise hydrated hydrazine (1.1 mL, 22 mmol, 4 equiv.). The red solution was cooled to room temperature. The yellow precipitate formed was filtrated, washed with ethanol (2×10 mL) and ethyl ether (3×10 mL) and dried under vacuum. The desired product was obtained as a yellow solid (5.924 g, 91% yield).

4-bromopyridine hydrochloride salt:³



To an aqueous solution of 48% hydrobromic acid (12 mL, 105 mmol, 4.9 equiv.), 4-aminopyridine (2.000 g, 21.3 mmol, 1.0 equiv.) was added at 0 °C. Bromine (3.3 mL, 64.0 mmol, 3.0 equiv.) was added dropwise to the stirred mixture at 0 °C. To the resulting yellow/orange slurry, a solution of sodium nitrite (3.785 g, 53.5 mmol, 2.5 equiv.) in H₂O (11 mL, 4.8 M) was added. The solution turned red and a yellow gas emission was observed. After stirring an additional 10 minutes, the bath was removed and the vigorously stirred reaction mixture was allowed to warm slowly to room temperature. Diethyl ether (30 mL) was added and the mixture was basified until pH > 8 with a saturated aqueous solution of Na₂CO₃. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3×20 mL) and the organic layers were combined. To the red solution was added MgSO₄ and the resulting suspension was stirred at room temperature for 1 h. After filtration, HCl_(g) was added to precipitate the product as a white solid (3.216 g, 78% yield).

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ (ppm): 8.68 (1H, d, *J*= 6.9 Hz, H-aryl), 8.35 (1H, d, *J*= 6.9 Hz, H-aryl)

***N,N'*-1,5-naphthalenediyl-bis(4-pyridine)carboxamide (**L^{naph}**):¹**

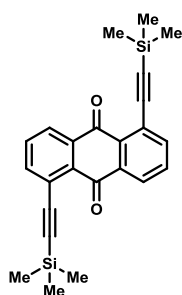
(1) A solution of 4-pyridinecarboxylic acid (1.150 g, 9.33 mmol, 1.0 equiv.) in SOCl₂ (7 mL, 93.3 mmol, 10 equiv.) was refluxed for 3h in a Schlenk. SOCl₂ was then removed under reduced pressure and the resulting white solid was utilized directly for the next step without further purification.

(2) 4-pyridinecarboxylic chloride (9.3 mmol, 3 equiv.), triethylamine (1.4 mL, 10.3 mmol, 3.3 equiv.) and 1,5-naphthalendiamine (500 mg, 3.1 mmol, 1.0 equiv.) were added in a dried Schlenk under N₂. Anhydrous THF (15 mL, 0.2 M) was then added and the resulting mixture was stirred at reflux for 2 h. The suspension was cooled to room temperature and stirred overnight. The resulting mixture was washed with a saturated solution of NH₄Cl (30 mL) and HCl_(aq) (10 mL, 1 M). The brown precipitate was filtered, washed with H₂O (2×10 mL), ethyl acetate (3×10 mL) and acetone (3×10 mL) and dried under vacuum. The desired product was obtained as a brown solid (536 mg, 47% yield).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 11.0 (1H, s, NH), 9.00 (2H, dd, *J*₁= 4.3 Hz, *J*₂= 1.8 Hz, N-CH₂), 8.29 (2H, dbroad, *J*= 5.5 Hz, C-CH₂), 8.04 (1H, d, *J*= 8.3 Hz, NH-C-CH), 7.71 (1H, d, *J*= 7.3 Hz, NH-C-C-CH), 7.63 (1H, dd, *J*₁= 8.2 Hz, *J*₂= 7.5 Hz, CH-CH-CH).

¹³C NMR (75 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 163.8 (CO), 147.0 (N-CH₂), 133.2 (C-aryl), 129.8 (C-aryl), 125.7 (CH-CH-CH), 124.3 (NH-C-C-CH), 123.5 (C-CH₂), 122.3 (NH-C-CH).

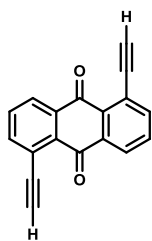
HRMS (TOF, ES⁺): Calculated for (M+H⁺) C₂₂H₁₇N₄O₂⁺: 369.1352. Found: 369.1341.

1,5-bis[2-(trimethylsilyl)ethynyl]-9,10-anthracenedione (13**):⁴**

1,5-dichloro-9,10-anthracenedione (1.000 g, 3.62 mmol, 1.0 equiv.) and 2-(trimethylsilyl)ethynyl (1.3 mL, 9.06 mmol, 2.5 equiv.) were suspended in a degassed solution of diisopropylamine (2.6 mL, 18.1 mmol, 5.0 equiv.) in anhydrous THF (20 mL, 0.2 M). The resulting suspension was degassed for another 20 minutes and Pd(PPh₃)₄ (832 mg, 0.72 mmol, 20 mol%) and CuI (136.8 mg, 0.72 mmol, 20% mol) were added. The mixture was stirred for 30 h at 60 °C and monitored by TLC (hexane

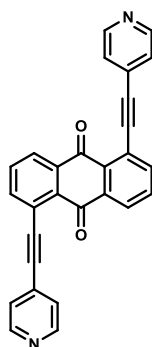
9/1 ethyl acetate). The red/black mixture was concentrated under reduced pressure and the resulting solid was extracted with ethyl acetate (3×30 mL). The organic layer was washed with H₂O (10 mL) and brine (10 mL) and concentrated under reduced pressure. Purification of the residue by column chromatography on silica using hexane/ethyl acetate (99/1) as eluent. The product was obtained as a yellow solid (1.200 g, 82% yield).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.34 (1H, dd, *J*₁= 7.7 Hz, *J*₂= 0.8 Hz, C(O)-C-CH), 7.90 (1H, dd, *J*₁= 7.7 Hz, *J*₂= 0.8 Hz, C(O)-C-C-CH), 7.70 (1H, t, *J*= 7.7 Hz, CH-CH-CH), 0.35 (9H, s, CH₃).

1,5-bis(ethynyl)-9,10-anthracenedione (11):⁴

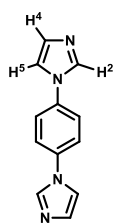
To a suspension of potassium carbonate (1.727 mg, 12.5 mmol, 10 equiv.) in methanol (5 mL) and dichloromethane (10 mL) 1,5-bis((trimethylsilyl)ethynyl)anthraquinone (501 g, 1.25 mmol, 1.0 equiv.) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 3 h and monitored by TLC (hexane 8/2 ethyl acetate). The green mixture was concentrated under reduced pressure to remove all the methanol. The resulting green solid was washed with dichloromethane (2×10 mL) and dried *in vacuo*. The desired product was obtained as a green solid (294 mg, 92% yield).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 8.38 (1H, dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz, C(O)-C-CH), 7.96 (1H, dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz, C(O)-C-C-CH), 7.76 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, CH-CH-CH), 3.61 (1H, s, CH-alkyne).

1,5-bis[2-(4-pyridinyl)ethynyl]-9,10-anthracenedione (L^{anth2}):²

1,5-bis(ethynyl)-9,10-anthracenedione (1.000 g, 3.9 mmol, 1.0 equiv.), CuI (152 mg, 0.8 mmol, 20 mol%) and Pd(PPh₃)₄ (924 mg, 0.8 mmol, 20% mol) were suspended in a degassed solution of dried DMF (40 mL, 0.1 M) and diisopropylamine (5.0 mL, 37 mmol, 10 equiv.). The suspension was degassed for another 30 minutes at 40 °C. 4-bromopyridine (2.1eq.) was added portionwise under an argon flow at 40 °C with stirring. The resulting black mixture was stirred at 40 °C for 4 days and monitored by TLC (hexane 3/7 ethyl acetate). H₂O (40 mL) and dichloromethane (40 mL) were added and the black precipitate was filtered, washed with H₂O and dichloromethane and dried under vacuum. The product was obtained as a black solid (783 mg, 49% yield).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 8.68 (2H, ddboard, $J_1 = 2.7$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, N-CH), 8.43 (1H, dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, C(O)-C-CH), 8.00 (1H, dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, C(O)-C-C-CH), 7.82 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, CH-CH-CH), 7.56 (2H, dboard, $J = 5.5$ Hz, N-CH-CH).

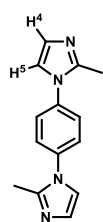
1,4-bis(1-imidazolyl)benzene(L^H):

The synthesis procedure of **L^H** was adapted from the literature.⁶ A mixture of 1,4-dibromobenzene (3.000 g, 12.7 mmol, 1.0 equiv.), imidazole (17.292 g, 254 mmol, 20 equiv.), K₂CO₃ (7.020 g, 138.2 mmol, 4.0 equiv.), and CuSO₄·H₂O (317 mg, 1.27 mmol, 10% mol) was stirred at 190 °C for 46 h, under a nitrogen atmosphere. The resulting solid mixture was cooled to room temperature and HCl_(aq) (200 mL, 2 N) was added until complete dissolution of the solid. After three washings with dichloromethane (3×50 mL), dichloromethane (100 mL) was added to the aqueous layer and the resulting mixture was stirred and basified by addition of ammonium hydroxide (50 mL, 25%) until pH > 8. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3×50 mL) and the organic layers were combined and washed with a saturated aqueous solution of K₂CO₃ (25 mL), H₂O (25 mL) and brine (25 mL). The organic layer was dried with MgSO₄, concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The resulting solid was purified by column chromatography on silica, eluent dichloromethane/ethanol with a gradient from 3% to 10% of ethanol. The desired compound was obtained as a white solid (1.237 g, 46% yield). (Annexe 4)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 7.97 (1H, dd, *J*=1.2 Hz, H²), 7.65 (2H, s, H-aryl), 7.49 (1H, t, *J*=1.4 Hz, H⁵), 7.13 (1H, dd, *J*= 1.1 Hz, H⁴).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 137.1 (C-aryl), 136.7 (CH²), 131.1 (CH⁴), 123.3 (CH-aryl), 119.2 (CH⁵).

HRMS (TOF, DCI-CH₄): Calculated for (M+H⁺) C₁₂H₁₁N₄⁺: 211.0984. Found: 211.0994.

1,4-bis(1-(2-methyl)imidazolyl)benzene (L^{2Me}):

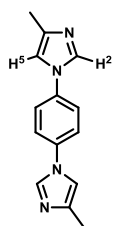
The synthesis procedure of **L^{2Me}** was adapted from the literature.⁶ A mixture of 1,4-dibromobenzene (3.000 g, 12.7 mmol, 1 equiv.), 2-methylimidazole (20.855 g, 254 mmol, 20 equiv.), K₂CO₃ (7.020 g, 138.2 mmol, 4 equiv.), and CuSO₄·H₂O (317 mg, 1.27 mmol, 10% mol) were stirred at 190 °C for 46 h, under a nitrogen atmosphere. The mixture was cooled to room temperature. The resulting solid mixture was dissolved with HCl_(aq) (2N, 200 mL) and washed with dichloromethane (3×20 mL). The stirred aqueous layer was basified by addition of NH_{3(aq)} in presence of dichloromethane (100 mL), until pH > 8. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3×25 mL) and the organic layers were combined and washed with a saturated aqueous solution of K₂CO₃ (15 mL), H₂O (20 mL) and brine (20 mL). The organic layer was dried with MgSO₄, concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The resulting yellow solid was purified by column chromatography on silica, gradient of eluent dichloromethane/ethanol from 1% to 10% of ethanol. The desired compound was obtained as a white solid (607 mg, 20% yield). (Annexe 5)

^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ (ppm): 7.61 (2H, s, H-aryl), 7.35 (1H, d, $J= 1.4$ Hz, H^5), 6.94 (1H, d, $J= 1.4$ Hz, H^4), 2.34 (3H, s, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ (ppm): 143.7 (C- CH_3), 136.9 (C-aryl), 127.4 (CH^4), 126.2 (CH-aryl), 120.9 (CH^5), 13.7 (CH_3).

HRMS (TOF, ES⁺): Calculated for $(\text{M}+\text{H}^+)$ $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4^+$: 239.1297. Found: 239.1304.

1,4-bis(1-(4-methyl)imidazolyl)benzene ($\text{L}^{4\text{Me}}$):

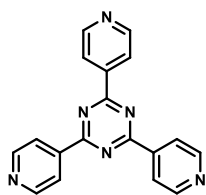


The synthesis procedure of $\text{L}^{4\text{Me}}$ was adapted from the literature.⁷ 1,4-diiodobenzène (2.000 g, 6.06 mmol, 1 equiv.), 4(5)-methylimidazole (3.732 g, 45.45 mmol, 7.5 equiv.), Cs_2CO_3 (5.923 g, 18.18 mmol, 3 equiv.), salicylhydrazone (165 mg, 1.21 mmol, 20% mol) and Cu_2O (43.4 mg, 0.30 mmol, 5% mol) were suspended in stirred anhydrous acetonitrile (10 mL, 0.6 M), under a nitrogen atmosphere. The green/yellow mixture was stirred at 80 °C for 48h. After removing acetonitrile under reduced pressure, dichloromethane (20 mL) and $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (60 mL, 2 M, $\text{pH} < 2$) were added and the mixture was filtered. The organic layer was extracted with $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (10 mL, 0.5 M) and H_2O (10 mL). The aqueous layers were combined and washed with dichloromethane (10 mL). The resulting aqueous layer was stirred and basified with $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ (25 mL, 25%) in presence of dichloromethane (50 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2×20 mL) and the organic layers were washed with $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ (10 mL, 25%), H_2O (20 mL) and brine (20 mL) and dried with MgSO_4 . The organic solvent was removed under reduced pressure and the resulting yellow solid was purified by column chromatography on silica: gradient of eluent dichloromethane/ethanol from 2.5% to 10% of ethanol. The resulting yellow solid was dissolved in a minimum amount of dichloromethane (50 mL) and diethyl ether was added (150 mL). The precipitate was filtered and washed with diethyl ether (3×10 mL). The operation was repeated with the filtrate until no new precipitate was observed. The solids were combined and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (690 mg, 47% yield). (Annexe 6)

^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ (ppm): 8.18 (1H, sboard, H^2), 7.73 (2H, s, H-aryl), 7.49 (1H, sboard, H^5), 2.17 (3H, d, $J= 1$ Hz, CH_3).

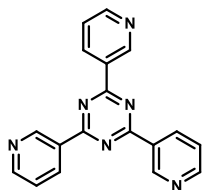
^{13}C NMR (75 MHz $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ (ppm): 138.4 (C-aryl), 135.1 (C- CH_3), 134.7 (CH^2), 121.0 (CH-aryl), 114.1 (CH^5), 13.6 (CH_3).

HRMS (TOF, ES⁺): Calculated for $(\text{M}+\text{H}^+)$ $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4^+$: 239.1297. Found: 239.1297.

2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin. (4tpt).⁸

A flask was charged with 4-cyanopyridine (30 g, 288 mmol, 1 equiv.) and heated to 150 °C. Powdered NaOH (1.152 g, 28.8 mmol, 10% mol) was added to the resulting liquid. The mixture was stirred at 150 °C for 24 h and then cooled to room temperature. The resulting solid was washed with acetone (3×15 mL) and methanol (2×15 mL). The yellow solid was completely dissolved in HCl_(aq) (30 mL, 2 M), filtered and precipitated with a solution of NaOH_(aq) (100 mL, 5 M). The resulting white precipitate was filtered, washed with H₂O (3×20 mL) and acetone (3×10 mL) and dried under vacuum. The product was obtained as a white solid (1.244 g, 41% yield).

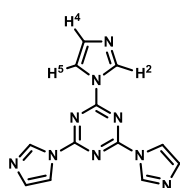
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.95 (1H, dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, N-CH), 8.56 (1H, dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, C-CH).

2,4,6-tris(3-pyridinyl)-1,3,5-triazine (3tpt):

The synthesis procedure of **3tpt** was adapted from the literature.⁸ A dried Schlenk was charged with 3-cyanopyridine (3.000 g, 28.8 mmol, 1 equiv.) and heated to 150 °C until a colorless solution was obtained. Powdered NaOH (70 mg, 1.75 mmol, 6% mol) was added to the resulting liquid and the mixture was stirred at 150 °C for 72 h. The mixture was cooled to room temperature and the resulting brown solid was washed with acetone (2×15 mL), methanol (2×10 mL) and H₂O (15 mL) and completely dissolved with HCl_(aq) (20 mL, 2 M) and H₂O (90 mL). The resulting mixture was washed twice with dichloromethane (10 mL). The stirred aqueous layer was basified with K₂CO_{3(s)} (pH > 9) in presence of dichloromethane (100 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3×20 mL) and the combined organic layers were washed with H₂O (10 mL) and brine (10 mL). The organic solution was dried with MgSO₄, concentrated under reduced pressure and dried under vacuum. The desired product was obtained as a white solid (248 mg, 8% yield).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.94 (1H, s, N-CH-C), 9.02 (1H, td, $J_1 = 1.9$ Hz, $J_2 =$ Hz, C-CH-CH), 8.89 (1H, dd, $J_1 =$ Hz, $J_2 =$ Hz, N-CH-CH), 7.58 (1H, ddd, $J_1 =$ Hz, $J_2 =$ Hz, $J_3 =$ Hz, CH-CH-CH).
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 170.9 (N-C-N), 153.3 (N-CH-CH), 150.5 (N-CH-C), 136.8 (C-CH-CH), 131.4 (CH-CH-CH), 124.0 (CH-C-CH).

HRMS (TOF, DCI-CH₄): Calculated for (M+H⁺) C₁₈H₁₃N₆⁺: 313.1202. Found: 313.1206.

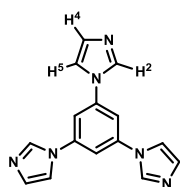
2,4,6-tris(1-imidazolyl)-1,3,5-triazine (tit):

The synthesis procedure of **tit** was adapted from the literature.¹⁵ To a stirred solution of 1,3,5-trichlorotriazine (1.000 g, 5.42 mmol, 1 equiv.) in anhydrous THF (20 mL, 0.27 M) was added imidazole (1.846 g, 27.1 mmol, 5 equiv.) portionwise at 0 °C. The white solution turned to a milky yellow mixture. The resulting mixture was stirred at 0 °C for 10 min and Na₂CO_{3(s)} (3.447 g, 32.52 mmol, 6 equiv.) was added. The bath of ice was removed and the mixture was stirred at room temperature for 20 h. The solvent was removed under reduced pressure and dichloromethane was added (25 mL). The resulting suspension was filtered and the solid was washed with H₂O (10 mL) and dichloromethane (2×10 mL). The solid was dried under vacuum to yield the desired product as a white solid (299 mg, 20% yield, purity > 75%). (Annexe 7).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.71 (1H, t, *J*= 1.0 Hz, H²), 7.92 (1H, t, *J*= 1.5 Hz, H⁵), 7.28 (1H, t, *J*₁= 1.6 Hz, *J*₂= 0.8 Hz, H⁴).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 136.8 (CH²), 132.5 (CH⁴), 116.6 (CH⁵), C-aryl non-visible.

HRMS (TOF, ES⁺): Calculated for (M+H⁺) C₁₂H₁₀N₉⁺: 280.1059. Found: 280.1065.

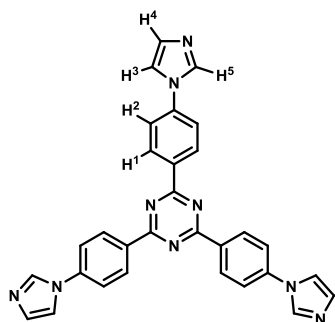
1,3,5-tri(1-imidazolyl)benzene (tib):

The synthesis procedure of **tib** was adapted from the literature.¹⁶ 1,3,5-tribromobenzene (1.000 g, 3.18 mmol, 1 equiv.), imidazole (6.493 g, 95.4 mmol, 30 equiv.), CuSO₄·H₂O (479 mg, 1.9 mmol, 60% mol.) and potassium carbonate (1.757 g, 12.7 mmol, 4 equiv.) were added into a dried Schlenk, under inert atmosphere. The mixture was warmed at 180 °C and stirred at this temperature for 41 h. The mixture was cooled to room temperature. The resulting brown solid was completely dissolved with HCl_(aq) (30 mL, 2 M), H₂O (10 mL) and dichloromethane (50 mL). The aqueous layer was washed three times with dichloromethane (10 mL) and basified with a solution of NaOH (70 mL, 2M) and a saturated solution of Na₂CO₃ (25 mL). The resulting precipitate was filtered, washed with H₂O and acetone and dried under vacuum. The desired product was obtained as a grey solid (794 mg, 90% yield).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 8.54 (1H, sboard, H²), 8.03 (1H, sboard, H⁵), 7.96 (1H, sboard, H-aryl), 7.18 (1H, sboard, H⁴).

¹³C NMR (75 MHz (CD₃)₂SO) δ (ppm): 139.1 (C-aryl), 136.0 (CH²), 130.1 (CH⁴), 118.3 (CH⁵), 109.3 (CH-aryl).

HRMS (TOF, DCI-CH₄): Calculated for (M+H⁺) C₁₄H₁₅N₄⁺: 277.1202. Found: 277.1216.

2,4,6-tris[4-(1H-imidazole-1-yl)phenyl]-1,3,5-triazine (tib):

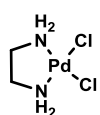
The synthesis procedure of **tib** was adapted from the literature.⁸ A dried Schlenk was charged with 4-(1-imidazolyl)benzonitrile (1.000 g, 5.9 mmol, 1 equiv.) and heated to 160 °C. Powdered NaOH (26 mg, 0.6 mmol, 10% mol) was added to the resulting liquid and the mixture was stirred at 160 °C for 27 h. The resulting brown solid was cooled to room temperature and HCl_(aq) (20 mL, 2M), H₂O (20 mL) and dichloromethane (10 mL) were added. The resulting undissolved yellow solid was filtered,

washed with H₂O (2×10 mL), ethanol (10 mL) and acetone (2×10 mL) and dried under vacuum. The desired compound was obtained as a pale yellow solid (367 mg, 37% yield). (Annexe 8)

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 9.80 (1H, sbroad, H⁵), 9.00 (2H, dboard, *J*= 8.8 Hz, H¹), 8.43 (1H, t, *J*= 1.7 Hz, H⁴), 8.12 (2H, dboard, *J*= 8.8 Hz, H²), 7.90 (1H, t, *J*= 1.7 Hz, H³).

¹³C NMR (75 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 170.2 (C-triazine), 135.5 (CH⁵), 135.1 (C-aryl), 131.4 (C-aryl), 130.6 (CH¹), 122.5 (CH³), 122.0 (CH²), 120.3 (CH⁴).

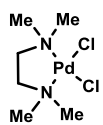
HRMS (TOF, DCI-CH₄): Calculated for C₃₀H₂₂N₉⁺:508.1998. Found: 508.1983.

[PdCl₂(en)](Pd-6):⁹

PdCl₂ (2.000 g, 11.2 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in a solution of HCl_(aq) (30 mL, 0.5 M).

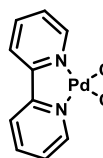
An aqueous solution of ethylenediamine (en) (5 mL, 20 mmol, 4 M, 1.8 equiv.) was added dropwise to the brown suspension. A pink precipitate was initially formed. The mixture was stirred at 50 °C for 15 min and a second aqueous solution of ethylenediamine (10 mL, 39 mmol, 4 M, 3.5 equiv.) was added until a yellow solution was obtained. The solution was filtered and acidified with HCl_(aq) (2 M) until a yellow precipitate was observed. The suspension was kept at room temperature overnight and the yellow precipitate formed was collected by filtration, washed with acetone (3×10 mL) and dried under vacuum to give 1.336 g of an orange-yellow solid. The aqueous filtrate was concentrated under reduced pressure, dissolved with 15 mL of HCl_(aq) (1 M) and kept at room temperature for 3 days. The yellow precipitate was collected by filtration, washed with acetone (3×5 mL), dried *in vacuo* and combined with the first crop. The desired product was obtained as a yellow solid (2.316 g, 87% yield).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 4.87 (2H, s, NH₂), 2.33 (2H, s, CH₂).

[PdCl₂(tmeda)](Pd-7):⁸

PdCl₂ (2.000 g, 11.28 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in acetone (50 mL, 0.22 M) and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda) (1.7 mL, 11.28 mmol, 1.0 equiv.) was added. The suspension was stirred at room temperature for 48 h. The precipitate was filtered, washed with H₂O (10 mL), acetone (20 mL) and diethyl ether (10 mL) and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (2.930 g, 88% yield).

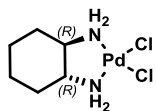
¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 2.72 (2H, s, CH₂), 2.64 (6H, s, CH₃).

[PdCl₂(bipy)](Pd-8):¹⁰

PdCl₂ (500 mg, 2.82 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in degassed acetonitrile (30 mL, 94 mM), under nitrogen atmosphere. A degassed solution of 2,2'-bipyridine (bipy) in acetonitrile (20 mL, 2.68 mmol, 0.13 M, 0.95 equiv.) was slowly added to the suspension.

The resulting mixture was stirred at room temperature for 3 h. The yellow precipitate formed was filtered, washed with acetonitrile (3×20 mL) and ethanol (2×20 mL) and dried under vacuum to yield the desired product as a yellow-brown solid (669 mg, 75% yield).

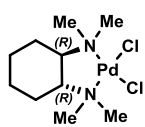
¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 9.13 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, -N-CH-CH-), 8.58 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, CH-CH-C), 8.37 (1H, td, *J*₁ = 7.9 Hz, *J*₂ = 1.2 Hz, CH-CH-C), 7.81 (1H, ddd, *J*₁ = 7.3 Hz, *J*₂ = 5.9 Hz, *J*₃ = 1.3 Hz, -N-CH-CH-).

[PdCl₂(R,R-dach)](Pd-9):¹¹

To a suspension of PdCl₂ (587 mg, 3.3 mol, 1.0 equiv.) in 50 mL of water, KCl (247 mg, 3.3 mol, 1.0 equiv.) was added at 45 °C and stirred for 10 min until a brown solution of K₂PdCl₄ was formed. A solution of (1R,2R)-cyclohexane-1,2-diamine (R,R-dach) (377 mg, 3.3 mol, 1.0 equiv.) dissolved in 100 mL of 0.5M HCl was slowly added. After the reaction mixture was stirred for 1 h at 45 °C, the pH was adjusted with dilute NaOH (1 M) to pH 7, and the yellow complex precipitated from the solution. The reaction mixture was stirred for another 3 h at 45 °C, and the pH was controlled in the first hour. After the suspension was cooled to room temperature the yellow complex was filtered, washed with cold water and was dried *in vacuo* (330 mg, yield 87 %).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 4.96 (1H, m, NH), 4.66 (1H, m, NH), 2.13 (1H, m, N-CH), 1.80 (1H, m, CH-CH_{eq}H), 1.47 (1H, m, CH₂-CH_{eq}H), 1.14 (1H, m, CH-CH_{ax}H), 0.91 (1H, m, CH₂-CH_{ax}H).

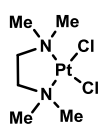
¹³C NMR (75 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): Not enough signal.

[PdCl₂(R,R-tmdach)] (Pd-10):

The synthesis procedure of **Pd-10** was adapted from the literature.⁸ To a suspension of PdCl₂ (500 mg, 2.82 mmol, 1.0 equiv.) in acetone (10 mL), a solution of *N,N,N',N'*-(R,R)-tetramethyldiaminocyclohexane (tmdach) (480 mg, 2.82 mmol, 1.0 equiv.) in acetone (2.5 mL) was added. The suspension was stirred at room temperature for 24 h and then filtered. The solid was washed with H₂O (10 mL), acetone (10 mL) and diethyl ether (3×5 mL) and dried *in vacuo* to yield the product as a yellow solid (730 mg, 74% yield). (Annexe 10)

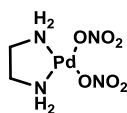
¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 3.03 (1H, m, N-CH), 2.71 (3H, s, CH_{3ax}), 2.66 (3H, s, CH_{3eq}), 2.00 (1H, m, CH-CH_{eq}H), 1.63 (1H, m, CH₂-CH_{eq}H), 1.25 (1H, m, CH-CH_{ax}H), 1.05 (1H, m, CH₂-CH_{ax}H).

¹³C NMR (75 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): Not enough signal.

[PtCl₂(tmeda)](Pt-2):¹²

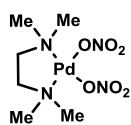
To a solution of K₂PtCl₄ (500 mg, 1.2 mmol, 1.0 equiv.) in H₂O (10 mL, 0.12 M), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda) (0.5 mL, 3.3 mmol, 2.8 equiv.) was added. The pH of the solution was adjusted to 7 with a diluted solution of HCl_(aq). The solution was stirred at room temperature overnight. The yellow precipitate formed was filtered and washed with hot water (60°C, 20 mL), ethanol (2×1.5 mL) and diethyl ether (1.5 mL). The solid was dried under vacuum to yield the product as a yellow solid (168 mg, 37%).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 2.79 (6H, s, CH₃), 2.74 (4H, s, CH₂).

[Pd(NO₃)₂(en)](Pd-1):¹³

[PdCl₂(en)] (2.291 g, 9.65 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in H₂O (65 mL, 0.15 M) and AgNO₃ (3.2615 g, 19.20 mmol, 1.99 equiv.) was added to the suspension, protected from light. The suspension was stirred at room temperature in the dark for 72 h. The AgCl precipitate was removed by filtration and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The resulting solid was dissolved in a minimum of H₂O (25 mL), filtered (0.45 μm) and freeze-dried to obtain the product as a yellow solid (2.776 g, 99% yield).

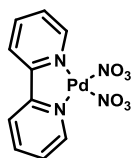
¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 5.68 (2H, s, NH₂), 2.58 (2H, s, CH₂).

[Pd(NO₃)₂(tmeda)](Pd-2):⁸

[PdCl₂(tmeda)] (1.000 g, 3.4 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in H₂O (100 mL, 34 mM).

To the suspension protected from light, AgNO₃ (1.157 g, 6.8 mmol, 2.0 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 48 h. The resulting suspension was filtered to remove AgCl and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The solid was dissolved in a minimum of H₂O (20 mL), filtered (0.45 μm) and freeze-dried to yield the product as a yellow solid (1.153 g, 98% yield).

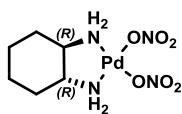
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ (ppm): 2.85 (2H, s, CH₂), 2.64 (6H, s, CH₃).

[Pd(NO₃)₂(bipy)] (Pd-3):¹⁴

[PdCl₂(bipy)] (1.001 g, 3.0 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in H₂O (150 mL, 20 mM).

To the suspension protected from light, AgNO₃ (1.012 g, 5.96 mmol, 1.99 equiv.) was added and the mixture was stirred at 60 °C for 20 h. AgCl was removed by filtration and the solution was concentrated under reduced pressure. The resulting solid was washed with acetone (2×10 mL) and dried under vacuum. The desired complex was obtained as a yellow-brown solid (336 mg, 29% yield). (Annexe 9)

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ (ppm): 8.60 (1H, dd, *J*₁= 8.0 Hz, *J*₂= 0.9 Hz, -C-CH-CH-), 8.45 (1H, td, *J*₁= 7.8 Hz, *J*₂= 1.4 Hz, -C-CH-CH), 8.27 (1H, dd, *J*₁= 5.7 Hz, *J*₂= 1.0 Hz, -N-CH-CH), 7.83 (1H, ddd, *J*₁= 7.4 Hz, *J*₂= 5.8 Hz, *J*₃= 1.3 Hz, -N-CH-CH).

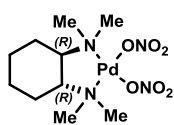
[Pd(NO₃)₂(R,R-dach)](Pd-4):

The synthesis procedure of **Pd-4** was adapted from the literature.⁸ [PdCl₂((R,R)-dach)]

(1.000 g, 3.43 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in H₂O (100 mL, 34 mM). To the suspension protected from light, AgNO₃ (1.158 mg, 6.82 mmol, 1.99 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 72 h. The resulting suspension was filtered to remove AgCl and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The resulting solid was dissolved in H₂O (20 mL), filtered (0.45 μm) and freeze-dried to obtain the product as a yellow solid (968 mg, 82% yield). (Annexe 11)

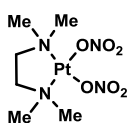
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ (ppm): 2.53 (2H, m, CH), 2.04 (2H, m, CH-CHH_{eq}), 1.65 (2H, m, CH-CH₂-CHH_{eq}), 1.30 (2H, m, CH-CHH_{ax}), 1.13 (2H, m, CH-CH₂-CHH_{ax})

¹³C NMR (75 MHz D₂O) δ (ppm): 61.5 (CH), 32.3 (CH-CH₂), 23.2 (CH-CH₂-CH₂).

[Pd(NO₃)₂(R,R-tmdach)](Pd-5):

The synthesis procedure of **Pd-5** was adapted from the literature.⁸ [PdCl₂((R,R)-tmdach)] (915 mg, 2.63 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in H₂O (77 mL, 34 mM). To the suspension protected from light, AgNO₃ (885 mg, 5.21 mmol, 1.98 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 72 h. The resulting suspension was filtered to remove AgCl and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The solid was dissolved in a minimum amount of H₂O (65 mL), filtered (0.45 μm) and freeze-dried to obtain the product as a yellow solid (1.027 g, 98% yield, purity > 95%). (Annexe 12)

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ (ppm): 3.20 (2H, m, N-CH), 2.70 (6H, s, CH_{3ax}), 2.61 (6H, s, CH_{3eq}), 2.10 (2H, m, CH-CH_{eq}H), 1.70 (2H, m, CH₂-CH_{eq}H), 1.45 (2H, m, CH-CH_{ax}H), 1.13 (2H, m, CH₂-CH_{ax}H).
¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ (ppm): 73.1 (CH), 48.8 (CH_{3eq}), 43.1 (CH_{3ax}), 24.0 (CH₂-CH₂), 23.9 (CH₂-CH₂).

[Pt(NO₃)₂(tmeda)](Pt-1):

The synthesis procedure of **Pt-1** was adapted from the literature.⁸ [PtCl₂(tmeda)] (724 mg, 1.89 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in H₂O (50 mL, 34 mM). To the suspension protected from light, AgNO₃ (640.3 mg, 3.77 mmol, 1.99 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 48 h. The resulting suspension was filtered (0.45 μm) to remove AgCl and the filtrate was freeze-dried to yield the product as a white solid (368 mg, 45% yield, purity > 90%).

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ (ppm): 2.79 (2H, s, CH₂), 2.75 (6H, s, CH₃).

11.6 Bibliographie

- (1) Cardile, S. A.; Burchell, T. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. Self-Assembly of Polymers through Dynamic Coordination Chemistry and Hydrogen Bonding: Polymers from Mercury(II) Halides and Bis(Amidopyridine) Ligands. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17* (1), 235–240.
- (2) Baghernejad, M.; Zhao, X.; Baruël Ørnsø, K.; Füeg, M.; Moreno-García, P.; Rudnev, A. V.; Kaliginedi, V.; Vesztergom, S.; Huang, C.; Hong, W.; et al. Electrochemical Control of Single-Molecule Conductance by Fermi-Level Tuning and Conjugation Switching. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (52), 17922–17925.
- (3) Murray, A.; Langham, W. H. A Synthesis of Isonicotinic Acid by Halogen—Metal Exchange and Its Application to the Preparation of Isonicotinic-C14 Acid Hydrazide1. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (24), 6289–6290.
- (4) Gouloumis, A.; González-Rodríguez, D.; Vázquez, P.; Torres, T.; Liu, S.; Echegoyen, L.; Ramey, J.; Hug, G. L.; Guldi, D. M. Control Over Charge Separation in Phthalocyanine–Anthraquinone Conjugates as a Function of the Aggregation Status. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12674–12684.
- (5) Roy, B.; Saha, R.; Ghosh, A. K.; Patil, Y.; Mukherjee, P. S. Versatility of Two Diimidazole Building Blocks in Coordination-Driven Self-Assembly. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (6), 3579–3588.
- (6) Crandall, I. E.; Szarek, W. A.; Vlahakis, J. Z. Triazolium and Imidazolium Salts as Parasiticides and Their Preparation, Pharmaceutical Compositions and Use in the Treatment of Malaria. WO 2010025558 A1, **2010**.
- (7) Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M. Highly Efficient and Mild Copper-Catalyzed N- and C-Arylations with Aryl Bromides and Iodides. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10* (22), 5607–5622.
- (8) Leenders, S. H. A. M.; Becker, R.; Kumpulainen, T.; de Bruin, B.; Sawada, T.; Kato, T.; Fujita, M.; Reek, J. N. H. Selective Co-Encapsulation Inside an M6L4 Cage. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (43), 15468–15474.
- (9) Ahlrichs, R.; Ballauff, M.; Eichkorn, K.; Hanemann, O.; Kettenbach, G.; Klüfers, P. Aqueous Ethylenediamine Dihydroxo Palladium(II): A Coordinating Agent for Low- and High-Molecular Weight Carbohydrates. *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4* (5), 835–844.
- (10) BaniKhaled, M. O.; Becker, J. D.; Koppang, M.; Sun, H. Perfluoroalkylation of Square-Planar Transition Metal Complexes: A Strategy To Assemble Them into Solid State Materials with a Π - π Stacked Lamellar Structure. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (4), 1869–1878.
- (11) Allscher, T.; Arendt, Y.; Klüfers, P. Conformational Fluctuation in Palladium(II)–methyl Aldopentopyranoside Complexes. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345* (16), 2381–2389.
- (12) Watt, G. W.; Upchurch, D. G. Deprotonation of Bipyridyl(Ethylenediamine)Platinum(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (4), 914–917.
- (13) Ma, M. T.; Hoang, H. N.; Scully, C. C. G.; Appleton, T. G.; Fairlie, D. P. Metal Clips That Induce Unstructured Pentapeptides To Be α -Helical In Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4505–4512.
- (14) Adrian, R. A.; Zhu, S.; Klausmeyer, K. K.; Walmsley, J. A. Synthesis and X-Ray Crystal Structure Determination of Monomeric Cis-Pd(2,2'-Bipyridine)(NO₃)₂. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10* (12), 1527–1530.
- (15) Tobin, J. M.; Liu, J.; Hayes, H.; Demleitner, M.; Ellis, D.; Arrighi, V.; Xu, Z.; Vilela, F. BODIPY-Based Conjugated Microporous Polymers as Reusable Heterogeneous Photosensitisers in a Photochemical Flow Reactor. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (43), 6662–6670.
- (16) Redón, R.; García-Peña, N. G.; Ugalde-Saldivar, V. M.; García, J. J. Palladium-Triazine Aminoalcohol Nanocomposite, Its Reactivity on Heck Reaction. *J. Mol. Catal. Chem.* **2009**, *300* (1–2), 132–141.

Chapitre 3

AUTO-ASSEMBLÉES DE COORDINATION

BIDIMENSIONNELLES

III Auto-assemblées de coordination bidimensionnelles

III.1 Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux auto-assemblées bidimensionnelles obtenues à partir de ligands bitopiques et de complexes métalliques. En effet, lors de la synthèse des nouveaux ensembles de coordination prismatiques chiraux dans des conditions d'auto-assemblage sous contrôle thermodynamique, des métallomacrocycles bimoléculaires chiraux, triangle et carrée, peuvent être obtenues.

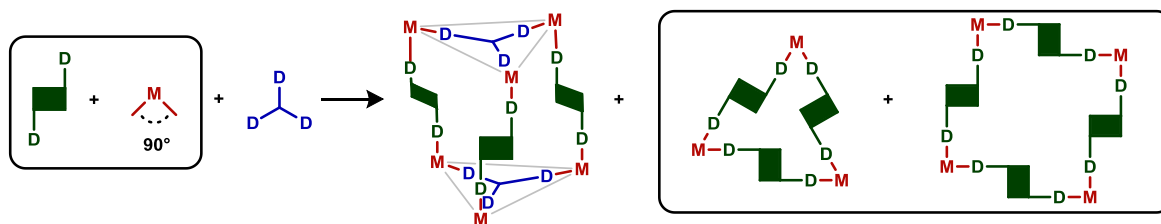


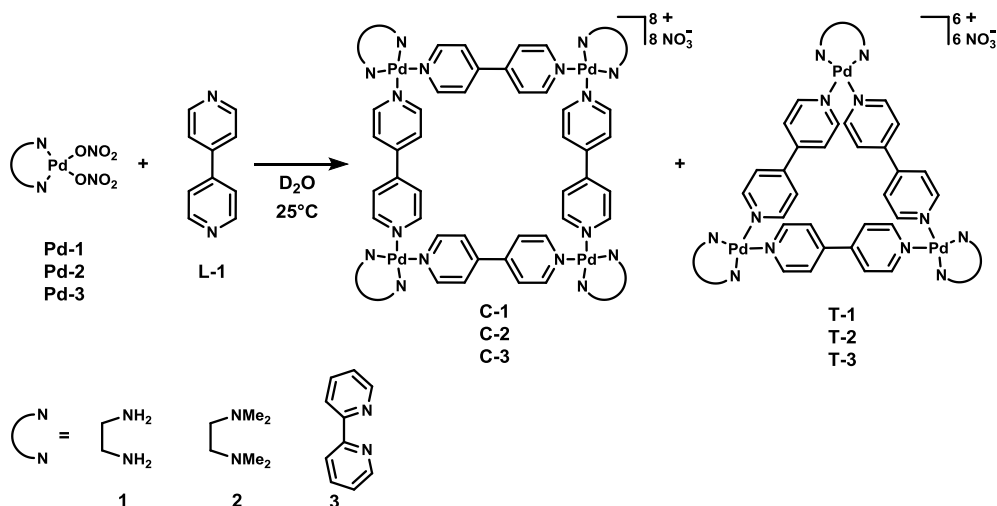
Schéma III.1-1: Auto-assemblées envisageables à partir de deux briques moléculaires

Ainsi, il est apparu nécessaire d'étudier l'auto-assemblage bimoléculaire entre un ligand bitopique et un complexe métallique et de caractériser parfaitement ces espèces en solution. Une attention particulière sera aussi portée à l'étude de leur conformation.

III.2 Rappels bibliographiques

III.2.1 Structures bidimensionnelles triangulaires et carrées

Des structures bidimensionnelles, triangulaires **T-1**, **T-2** et **T-3** et carrées **C-1**, **C-2** et **C-3**, ont été reportées et obtenues par auto-assemblage à partir du ligand **L-1** et des complexes **Pd-1**, **Pd-2** et **Pd-3** respectivement (Schéma III.2-1).¹⁻³ Il est à noter que les proportions des espèces en solution dépendent de l'encombrement stérique du ligand complexé sur le palladium.



 Schéma III.2-1: Synthèse d'auto-assemblées à partir des complexes **Pd-1**, **Pd-2** et **Pd-3**

III.2.1.1 Effet stérique

Ainsi en passant du ligand (en) (**1**) aux ligands tmeda (**2**) et bipy (**3**), l'encombrement augmente, ce qui se traduit par une diminution de l'angle de coordination et donc une augmentation de la proportion de structure triangulaire. Effectivement, avec le ligand (en) seule la structure carrée a été observée.

Au contraire, les ligands tmeda et bipy conduisent à une quantité non négligeable de triangles **T-2** et **T-3** (Tableau III.2-1).¹⁻³

 Tableau III.2-1: Ratio carré/triangle, observé par spectroscopie RMN 1H , en fonction du ligand chélatant utilisé

Entrée		Carré	Triangle
1	en	100 %	0 %
2	tmeda	72 %	28 %
3	bipy	66 %	34 %

III.2.1.2 Effet de la concentration

Il est à noter que lorsque la concentration varie, les proportions triangle/carré varient, ce qui montre l'existence d'un équilibre entre les deux structures. Prenons l'exemple des structures **T-3** et **C-3**, lorsque la concentration diminue, la proportion de triangle augmente (Tableau III.2-2).³

Tableau III.2-2 : Ratio C-3/T-3, observé par spectroscopie RMN ^1H , en fonction de la concentration en complexe Pd-3

Entrée	[Pd] _{tot} (mM)	C-3 (%)	T-3 (%)
1	20	66	34
2	10	58	42
3	5	47	53
4	3	39	61
5	1	28	72

Cela peut être rationalisé avec la relation d'équilibre (Schéma III.2-2). En effet, si la concentration du milieu diminue, le quotient réactionnel augmente et l'équilibre est donc déplacé vers la formation de la structure triangulaire, ce qui a été observé expérimentalement.

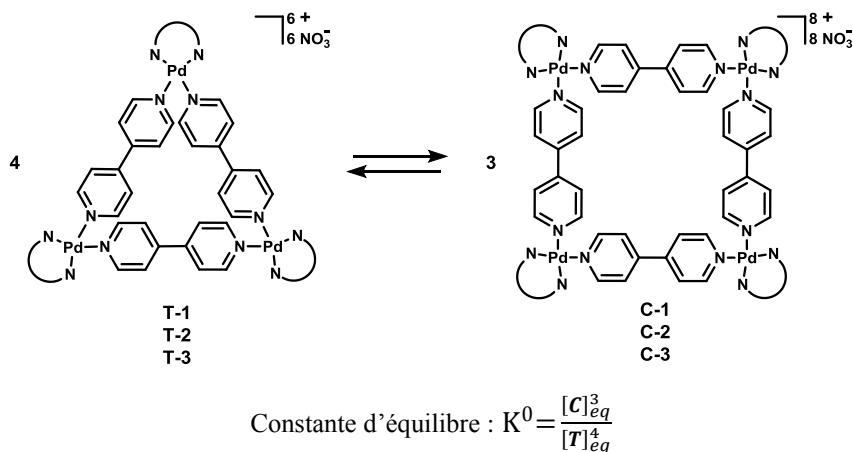


Schéma III.2-2: Equilibre triangle/carré

III.2.1.3 Effet de la température

De même que pour la concentration, une variation de température entraîne une évolution du système vers une des deux supramolécules. La structure carrée est généralement enthalpiquement favorisée car elle engendre moins de déformation au niveau des ligands et des centres métalliques. Sa formation est souvent exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$) et une augmentation de la température déplace alors l'équilibre dans le sens de l'espèce triangulaire enthalpiquement défavorisée (Équation 1).

$$\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Avec K^0 constante d'équilibre, T la température et $\Delta_r H^0$ l'enthalpie de réaction.

Équation 1 : Relation de Van't Hoff

Par exemple dans le cas du mélange **C-2/T-2**, pour une concentration fixée à 50 mM, lorsque la température est augmentée de 25 °C à 50 °C, le ratio **C-2/T-2** évolue de 68/32 à 56/44.

Par ailleurs, les effets du solvant (solvatation) et/ou des contre-ions (interactions électrostatiques) peuvent également jouer un rôle non négligeable.

La caractérisation des deux structures triangulaire et carrée représente la principale difficulté lorsqu'un mélange des deux métallomacrocycles est observé.

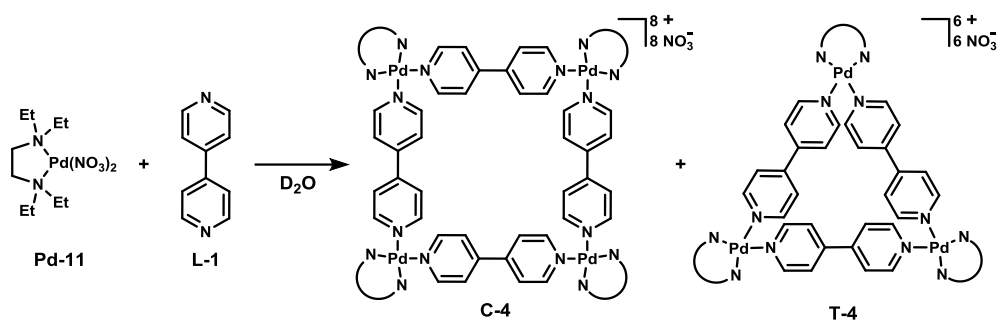
III.2.2 Méthodes de caractérisation

Les trois principales méthodes de caractérisation utilisées pour ces espèces sont : la spectroscopie RMN, la spectrométrie de masse et la cristallographie.

III.2.2.1 Spectroscopie RMN

La structure carrée possède quatre unités [complexe-ligand] ou [Pd(N-N)(L)], magnétiquement équivalentes de part les éléments de symétries présents dans la structure. De même, la structure triangulaire possède trois unités [Pd(N-N)(L)] également magnétiquement équivalentes. Dans le cas d'un mélange triangle/carré, il sera donc possible d'observer deux jeux de signaux similaires à des déplacements chimiques différents en RMN ¹H, lorsque l'échange est lent à l'échelle de temps de la RMN. L'attribution de ces différents signaux aux structures correspondantes s'avère alors compliquer et la plupart des expériences de spectroscopie RMN classiques sont inadaptées.

Néanmoins, l'expérience de spectroscopie RMN 1D DOSY (Diffusion Order SpectroscopY) peut être très utile. En effet, elle permet de déterminer le coefficient de diffusion des espèces en solution qui est directement relié à leur volume hydrodynamique assimilé à une sphère de rayon r (Annexe 1). Plus ce volume est important, plus le coefficient de diffusion est faible. La structure carrée étant plus volumineuse que la structure triangulaire, la détermination du coefficient D permet généralement l'attribution des signaux. Prenons l'exemple du mélange **C-4/T-4** issu de l'auto-assemblage du complexe **Pd-11** et du ligand bitopique **L-1** (Schéma III.2-3).²


 Schéma III.2-3 : Auto-assemblage des briques moléculaires **Pd-11** et **L-1**

A une concentration $[Pd]_{\text{tot}}$ de 13 mM dans D_2O , un ratio de 18/82 est observé par spectroscopie RMN 1H . Le coefficient D de l'espèce majoritaire est de $2,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et celui de l'espèce minoritaire est de $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau III.2-3).² L'espèce possédant le plus faible coefficient est associée à la structure la plus volumineuse, le carré **C-4**, et celle de coefficient le plus élevé est associée au triangle **T-4**.

 Tableau III.2-3 : Coefficient D des structures déterminées par DOSY dans D_2O à 13 mM

Entrée	Structure	Coefficient de diffusion D ($\times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Rayon hydrodynamique r associé (\AA)
1	C-4	2,2	8,8
2	T-4	2,4	8,0
3	C-1	2,7	7,2
4	T-1	3,6	5,4
5	C-2	2,5	7,7
6	T-2	2,9	6,7

La même relation peut être établie avec les métallomacrocycles **C-1**, **T-1**, **C-2** et **T-2** précédemment décrits (Schéma III.2-1).

Le volume d'une supramolécule est fortement influencé par l'encombrement des briques moléculaires utilisées. Par exemple, un complexe avec un fort encombrement tel que **Pd-11** ou **Pd-2** va induire une augmentation du volume de la sphère hydrodynamique indépendamment de la taille de la structure géométrique. L'influence des briques moléculaires est telle qu'une structure triangulaire peut apparaître plus volumineuse qu'une structure carrée. Par exemple le métallomacrocycle **T-4** possède un coefficient de diffusion plus faible ($2,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, entrée 2) que celui de l'auto-assemblée **C-1** ($2,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Ainsi, l'expérience DOSY permet de déterminer le volume relatif des espèces présentes dans un solvant donné à concentration et température connues. Les rayons hydrodynamiques des structures peuvent être calculées grâce à l'équation de Stokes-Einstein (Annexe 1) mais les valeurs obtenues sont relatives et dépendent des conditions opératoires, en particulier de la viscosité du solvant.

L'analyse par spectrométrie de masse apparaît alors comme une méthode de caractérisation complémentaire.

III.2.2.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse par ionisation electrospray (ESI) est souvent inadaptée pour la caractérisation de structures bidimensionnelles de palladium et de platine. En effet, l'instabilité des auto-assemblées chargées due aux forces Coulombiennes entraîne la formation de nombreux fragments lors de l'étape de désolvatation à haute température.⁴ Il est alors difficile de déterminer à quelles structures moléculaires appartiennent les différents fragments.

La méthode d'ionisation par electrospray à basse température, « cold-spray ionization » (CSI), permet de réaliser l'étape de désolvatation entre -50°C et 15°C, ce qui limite la fragmentation des espèces peu stables.⁵ Les conditions douces de la méthode permettent généralement d'obtenir un spectrogramme représentatif des espèces présentes en solution. Cependant, il est possible d'observer des fragmentations et des réarrangements qui modifient la proportion des espèces initialement présentes.

Des études en phase gazeuse, réalisées en utilisant la technique « Fourier transform ionisation cyclotron resonance (FT-ICR) », ont montré la fragmentation du carré **C-5** (Schéma III.2-4) en **T-5** et **[Pt-3(L-1)]⁺**.⁶

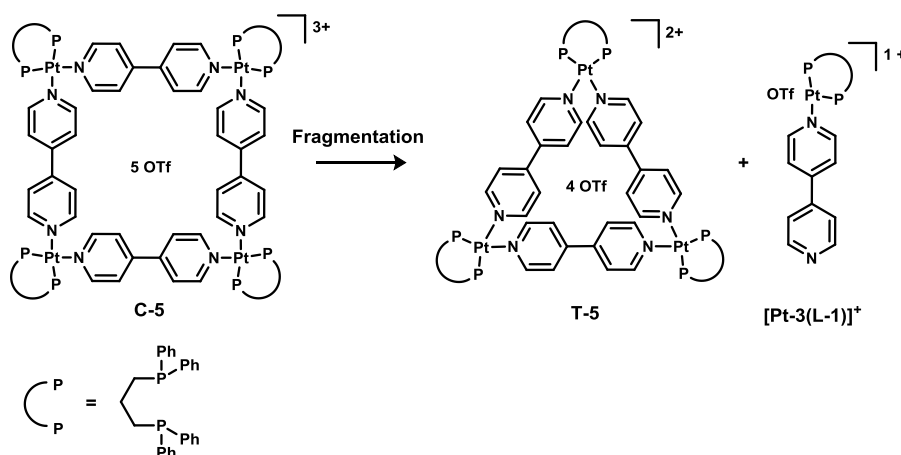


Schéma III.2-4: Fragmentation du carré **C-5** en triangle **T-5**

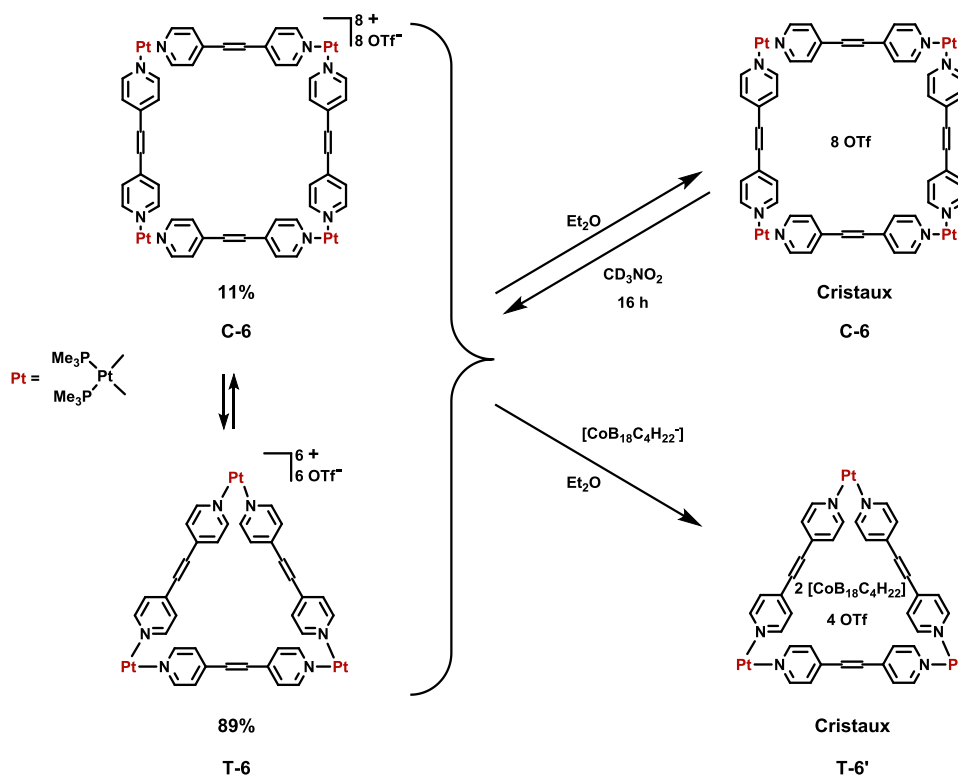
En effet, seule l'auto-assemblée **C-5** est observée par spectroscopie RMN ¹H en solution. Or, la masse du triangle **T-5** est également détectée en quantité non négligeable

En conclusion l'origine d'une masse correspondant à une structure triangulaire peut provenir de deux sources différentes : de la structure triangulaire elle-même ou de la structure carrée. Celle d'une structure carrée en revanche provient plus probablement de la structure elle-même.

III.2.2.3 Cristallographie

La diffraction par rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de caractériser les espèces à l'état solide. Cependant, l'espèce cristallisée obtenue à partir d'un mélange triangle/carré ne correspond pas forcément à l'espèce majoritaire en solution. Par exemple, dans le cas du mélange **C-6/T-6** l'espèce majoritaire en solution est la structure triangulaire **T-6** (89%).⁷ Cependant, la diffusion de diéthyle éther dans cette solution entraîne la cristallisation de la structure minoritaire carrée **C-6**. Lorsque les cristaux obtenus sont redissous dans le nitrométhane deutéré, l'équilibre initial 89/11 est à nouveau observé par spectroscopie RMN (Schéma III.2-5).⁷

En présence du contre ion $[\text{CoB}_{18}\text{C}_4\text{H}_{22}]^-$, la diffusion de diéthyle éther dans le mélange permet l'obtention de cristaux correspondants à la structure triangulaire, où deux contre-ions triflates ont été remplacés par des ions cobalticarboranes.


 Schéma III.2-5: Cristallisation des structures **C-6** et **T-6**

Ainsi, à partir d'un même équilibre en solution, où l'auto-assemblée carrée **C-6** était très minoritaire, les deux structures **C-6** et **T-6** ont pu être cristallisées.

III.3 Synthèses et caractérisations des auto-assemblées bidimensionnelles

Pendant notre étude des systèmes bidimensionnels, les auto-assemblées triangulaires **T-7** et **T-8** et carrée **C-8**, synthétisées à partir des complexes **Pd-2** ou **Pt-1** et du ligand **L^H**, ont été reportées dans la littérature (Schéma III.3-1).⁸

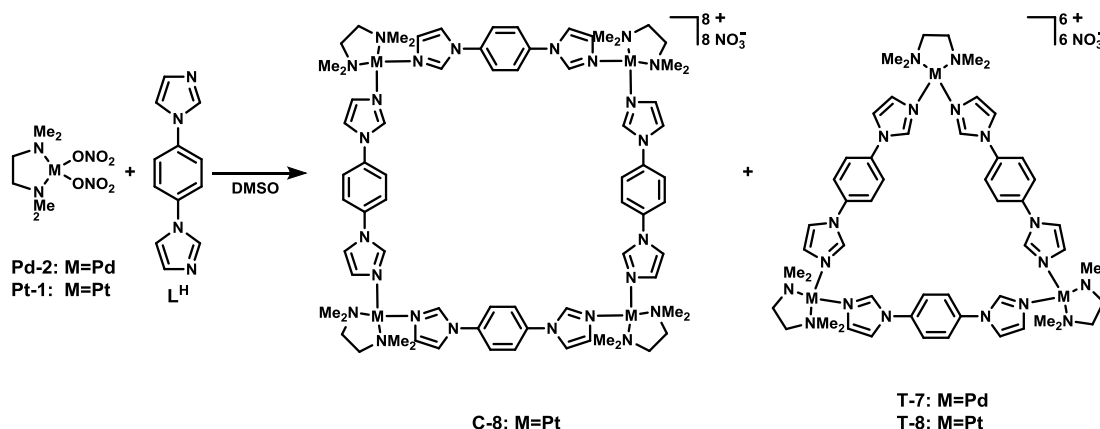


Schéma III.3-1 : Synthèse des structures reportées **C-8**, **T-7** et **T-8**⁸

Les auteurs ont montré par spectroscopie RMN (¹H et DOSY) et par spectrométrie de masse ESI, la formation exclusive de la structure triangulaire **T-7** en solution. Cette structure a aussi été caractérisée à l'état solide par DRX. Dans le cas du platine, les deux espèces ont été observées en solution et attribuées par des caractérisations peu rigoureuses (ESI MS) aux espèces **C-8** et **T-8**.

Après une étude préliminaire sur des systèmes semblables, nous présenterons des résultats contradictoires, notamment au niveau de la conformation des structures triangulaires et du ratio triangle/carré observés en solution.

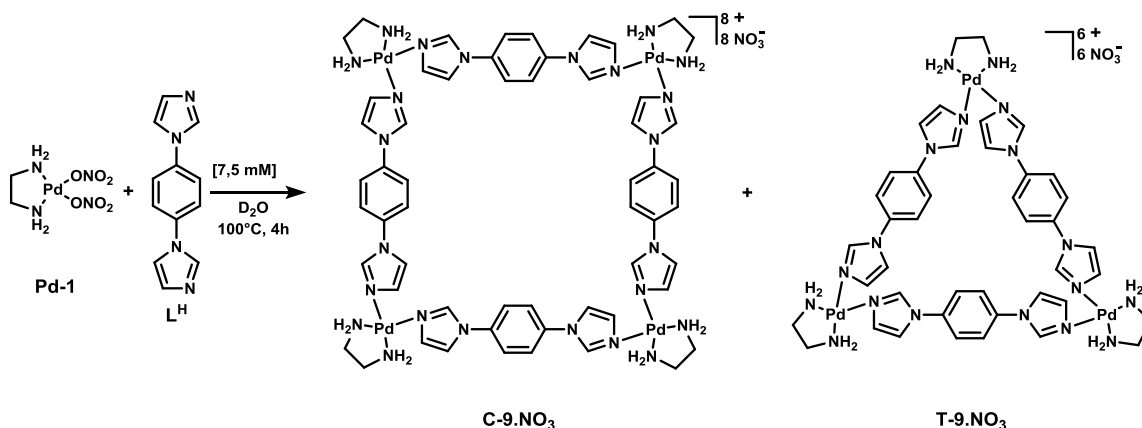
Ces travaux ont néanmoins servi de référence et l'auto-assemblage du ligand **L^H** avec le complexe **Pd-1** a été la première synthèse étudiée.

III.3.1 Étude préliminaire : synthèse et caractérisation de l'auto-assemblée $[\text{Pd}_n(\text{en})_n(\text{L}^{\text{H}})_n]^{2n+}$

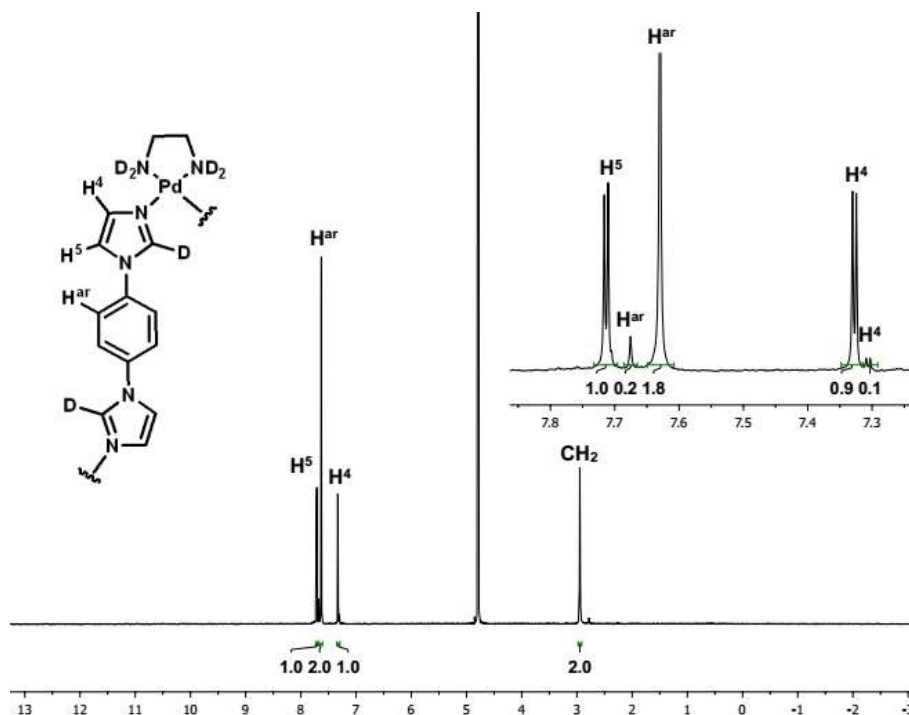
Le ligand **L^H** et le complexe **Pd-1** représentent les deux briques moléculaires les moins encombrées parmi celles envisagées. *A priori*, l'angle de coordination du complexe **Pd-1**, proche de 90°, doit favoriser la formation de la structure carrée.

La synthèse a été réalisée dans l'eau car le complexe **Pd-1** est entièrement soluble alors que le ligand **L^H** y est très peu soluble. Ainsi, la coordination avec le complexe permet sa solubilisation et l'avancement de la réaction a pu être suivie par spectroscopie RMN ¹H.

L'auto-assemblage du complexe **Pd-1** et du ligand **L^H** en quantité stœchiométrique, a été réalisé dans l'eau deutérée, à 100°C et à différentes concentrations (Schéma III.3-2).


 Schéma III.3-2 : Auto-assemblage des briques moléculaires **Pd-1** et **L^H**

A une concentration de 7,5 mM, deux jeux de signaux sont observés par spectroscopie RMN ¹H dans des proportions proches de 90/10 (Figure III.3-1).


 Figure III.3-1 : Spectre RMN ¹H de l'auto-assemblage de **Pd-1** et **L^H** dans D₂O

Les signaux des protons aromatiques, localisés entre 7 et 8 ppm, ont été attribués aux protons du ligand **L^H** et le singulet à 2.95 ppm a été associé aux CH₂ de l'éthylène diamine (en). Les protons NH₂ du ligand chélatant (en) et la position 2 de l'imidazole se sont deutérées et ne sont donc pas visibles sur le spectre. L'existence d'un seul signal pour chacun des protons H⁴, H⁵ et H^{ar} met néanmoins en évidence la haute symétrie de la molécule. Par ailleurs, les protons CH₂ sont déblindés par rapport à ceux du complexe **Pd-1** seul (2.68 ppm), ce qui tend à montrer la coordination des deux briques moléculaires. De plus,

l'intégration correspond à un ratio ligand/complexe de 1/1, ce qui est compatible avec l'auto-assemblage d'un métallomacrocycle.

L'expérience DOSY a permis de déterminer un coefficient de diffusion égal à $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'espèce majoritaire. Par comparaison, le coefficient de diffusion du dérivé imidazolium libre $L^H \cdot Cl$ (Figure III.3-2) a été établi à $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui met en évidence le caractère supramoléculaire de l'espèce majoritaire.

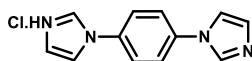


Figure III.3-2 : Molécule $L^H \cdot Cl$

Malheureusement, la concentration de l'espèce minoritaire est trop faible pour pouvoir déterminer avec précision son coefficient DOSY.

Par ailleurs, l'analyse par spectrométrie de masse à basse température (CSI) n'a donné aucun résultat exploitable, ce qui était attendu puisque les ions nitrates sont connus pour déstabiliser les métallomacrocycles dans les conditions de l'analyse par CSI.⁹ Il est donc impossible dans ces conditions d'identifier les deux structures bien que l'équilibre triangle/carré **T-9/C-9** soit supposé.

La réaction effectuée dans H_2O pour éviter les problèmes de deutération, a permis d'isoler deux espèces après une métathèse d'ions (PF_6^-), meilleurs contre-ions pour les analyses par CSI (Schéma III.3-3).

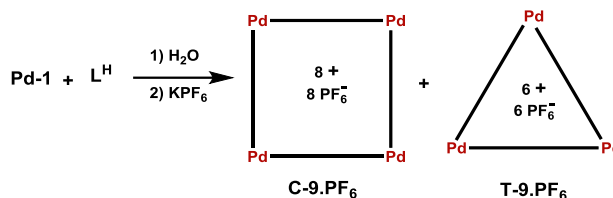


Schéma III.3-3 : Synthèse des auto-assemblées $C-9.PF_6$ et $T-9.PF_6$

Ainsi, l'auto-assemblage dans l'eau suivi de la précipitation des auto-assemblées par ajout d'une solution de KPF_6 a permis l'obtention du mélange avec un rendement de 78%. Ces espèces sont notamment solubles dans les solvants organiques tels que l'acétonitrile et l'acétone, permettant une caractérisation complète par spectroscopie RMN.

L'analyse du mélange en solution à une concentration de 15 mM en palladium montre une espèce très majoritaire (Figure III.3-3).

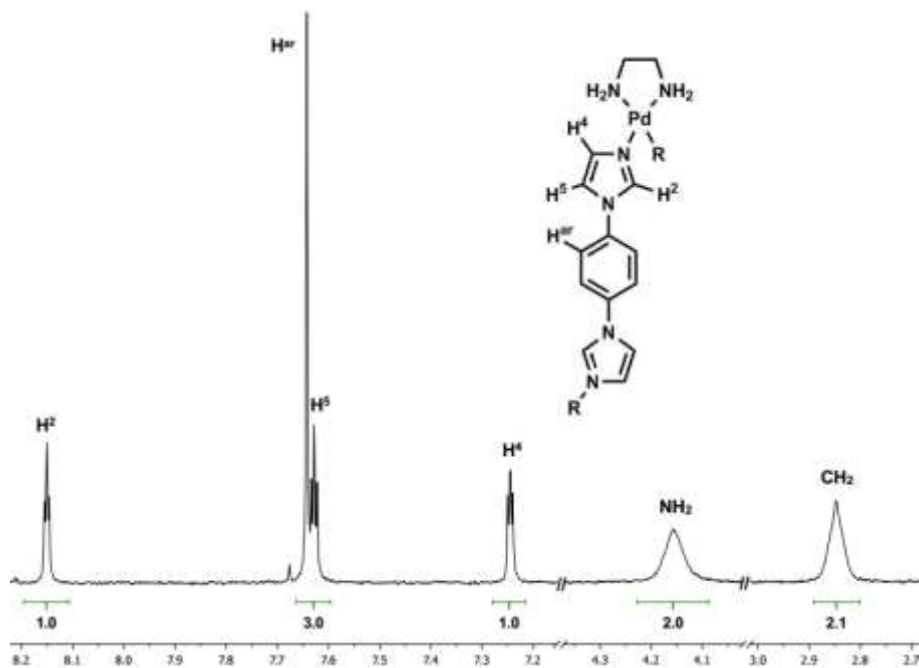


Figure III.3-3 : Spectre RMN ¹H du mélange *C-9.PF₆* / *T-9.PF₆* dans CD₃CN

L'attribution des signaux a été effectuée par spectroscopie RMN ¹³C, COSY, HSQC et ROESY (Annexe 13). Par ailleurs, le couplage spatial visible en ROESY entre les protons NH₂ de (en) et les protons H² et H⁴ de l'imidazole confirme la coordination de **L^H** avec **Pd-1** (Figure III.3-4).

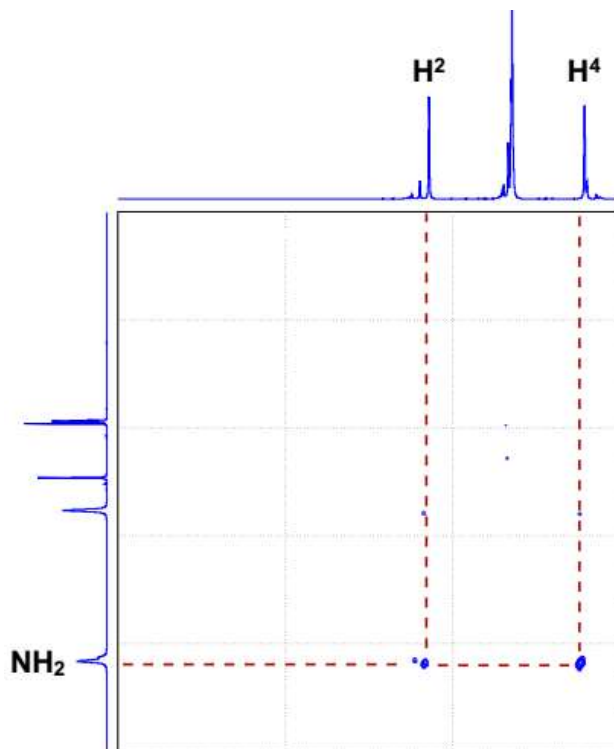


Figure III.3-4 : Zoom du spectre ROESY du mélange *C-9.PF₆* / *T-9.PF₆* dans CD₃CN

La coordination du ligand explique le déblindage des protons des imidazoles de l'auto-assemblées par rapport à ceux du ligand L^H libre (Annexe 13).

Par ailleurs, les déplacements chimiques ^{31}P et ^{19}F de l'auto-assemblée et de KPF_6 dans CD_3CN sont identiques. Les interactions entre l'auto-assemblée et ses contre-ions PF_6^- sont donc à priori très faibles. Enfin, le coefficient D de l'auto-assemblée ($7,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est très inférieur à celui du ligand libre L^H ($17,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), confirmant ainsi le caractère supramoléculaire de l'auto-assemblée (Annexe 13).

Une variation de la concentration permet de mettre en évidence l'équilibre entre les deux espèces en solution (Tableau III.3-1). L'augmentation de la concentration entraîne une augmentation de l'espèce minoritaire qui a ainsi pu être caractérisée. A forte concentration (67 mM), une troisième espèce a été observée par RMN (Annexe 13).

Tableau III.3-1 : Variation de la concentration dans CD_3CN à température ambiante

Entrée	Concentration [Pd] (mM)	T-9.PF₆	C-9.PF₆	Coefficient D T-9 ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ^a	Coefficient D C-9 ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ^a
1	7.5	98 %	2 %	-	-
2	15	95 %	5 %	7,8	5,9
3	30	90 %	10 %*	-	-
4	60	82 %	18 %*	-	-
5	67	82 %	18 %*	6,9	5,7 (4,8) ^b

^aRayon hydrodynamique associé non calculé. ^bTroisième espèce supramoléculaire observée.

L'espèce majoritaire possède le coefficient de diffusion le plus élevé (entrées 2 et 5), ce qui permet de l'associer à la structure triangulaire **T-9**. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la concentration qui tend à défavoriser sa formation : 98% à 7.5 mM (entrée 1) et 82% à 60 mM (entrée 4). La deuxième espèce a un coefficient D plus faible (entrées 2 et 5) et sa quantité augmente avec la concentration. Elle est donc attribuée à la structure carrée **C-9**.

Il est à noter que la diffusion dans l'acétonitrile de l'auto-assemblée **T-9.PF₆** semble plus sensible à la concentration que la structure carrée **C-9.PF₆** (entrées 2 et 5). Le coefficient D associé à **T-9.PF₆** diminue de $7,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 15 mM jusqu'à $6,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 67 mM, alors que celui de **C-9.PF₆** reste similaire, respectivement $5,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $5,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'analyse par spectrométrie de masse CSI a permis de confirmer la présence des structures **T-9.PF₆** et **C-9.PF₆** (Figure III.3-5). Leur massif isotopique est en parfait accord avec ceux calculés pour chacune d'elles (Annexe 13). Les masses correspondant au triangle $[Pd_3(en)_3(L^H)_3][PF_6]_4$ (2+) et au dimère $[Pd_3(en)_3(L^H)_3]_2[PF_6]_9$ (3+) possèdent les pics de plus hautes intensités. La masse correspondant au carré $[Pd_4(en)_4(L^H)_4][PF_6]_5$ (3+) a également été détectée avec une plus faible intensité. La méthode d'analyse CSI semble donc conserver les proportions observées en solution.

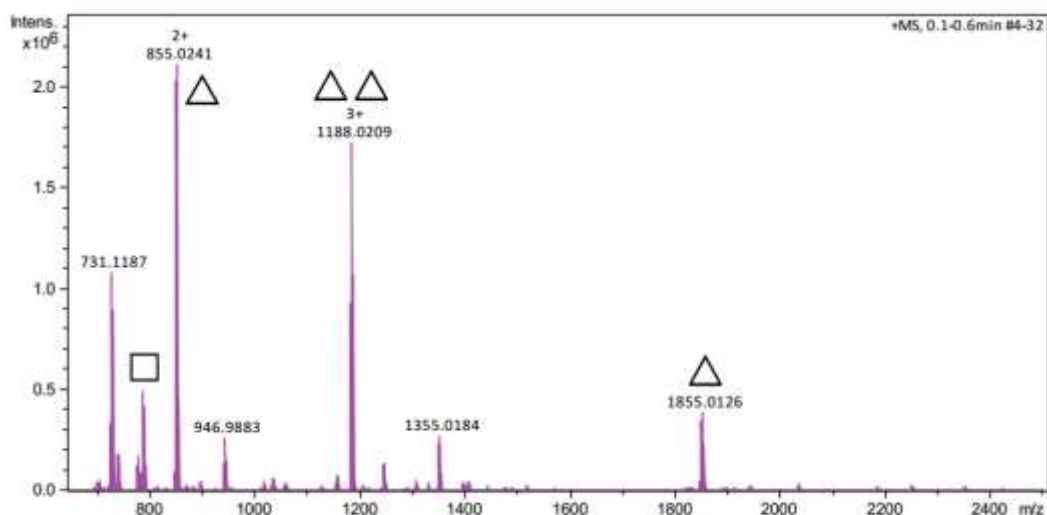


Figure III.3-5: Spectrogramme de masse du mélange **C-9.PF₆** / **T-9.PF₆**

Des tentatives de cristallisation ont été effectuées. Malheureusement, elles ont toutes échoué quel que soit le contre-ion utilisé (nitrate ou hexafluorophosphate), la méthode d'évaporation du solvant (eau, acétonitrile ou acétone) ou la méthode de diffusion du solvant (éthanol, diéther, acétone, ou dichlorométhane).

En résumé, à une concentration en palladium inférieure à 30 mM, deux auto-assemblées sont en équilibre. L'espèce majoritaire a été attribuée au métallomacrocyclé triangulaire **T-9.PF₆** et l'espèce minoritaire à la structure carrée **C-9.PF₆**. L'auto-assemblage à partir du complexe **Pd-1** et du ligand **L^H** a ainsi pu être entièrement caractérisé par les expériences de spectroscopie RMN et spectrométrie de masse.

III.3.2 Synthèses et caractérisations des auto-assemblées de type $[M_n(N-N)_n(L^x)_n]^{2n+}$

III.3.2.1 Auto-assemblages

Suite à ce résultat encourageant, nous avons étudié l'auto-assemblage des complexes de palladium et platine avec les ligands bitopiques présentés au chapitre 2 (Figure III.3-6 et Figure III.3-7).

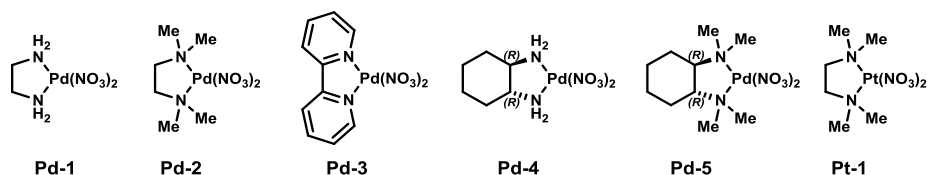


Figure III.3-6: Complexes envisagés

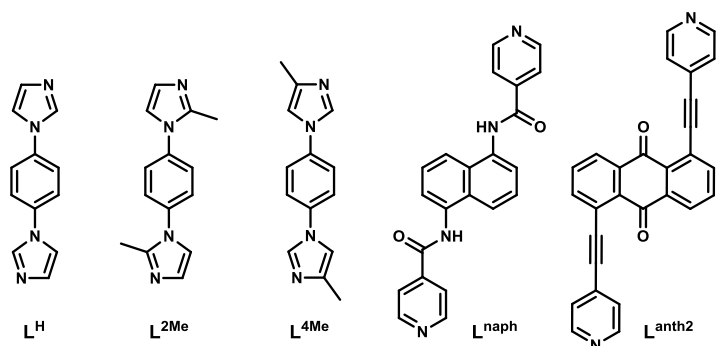


Figure III.3-7 : Ligands bitopiques envisagés

Un criblage de l'auto-assemblage des différentes briques moléculaires a été étudié *in situ* dans D_2O (5 mM, $100^\circ C$) par spectroscopie RMN 1H . Pour les résultats positifs, la synthèse a ensuite été réalisée dans H_2O dans les mêmes conditions expérimentales (Schéma III.3-4). Après précipitation par ajout d'une solution de KPF_6 , le mélange obtenu a été isolé.

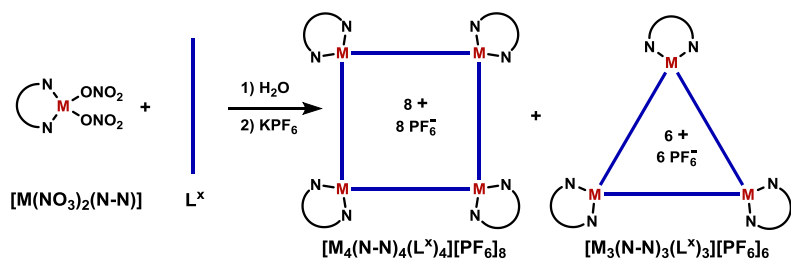


Schéma III.3-4 : Synthèses des différentes auto-assemblées

Les auto-assemblées PF_6 sont obtenues avec des rendements variant de 59% à 90%. Aucun auto-assemblage n'a été observé avec les ligands L^{naph} et L^{anth} . Les résultats des expériences effectuées avec les ligands dérivés de l'imidazole L^H , L^{4Me} , L^{2Me} sont présentés dans le Tableau III.3-2.

Tableau III.3-2 : Résultats obtenus lors des auto-assemblages bimoléculaires

Entrée	Complexe [M(NO ₃) ₂ (N-N)]	Ligand bitopique L ^X	[M _n (N-N) _n (L ^X) _n][NO ₃] _n observée dans D ₂ O	[M _n (N-N) _n (L ^X) _n][PF ₆] _n Rendement ^b
1	Pd-1	L^H	oui	78 %
2	Pd-1	L^{4Me}	oui	90 %
3	Pd-1	L^{2Me}	oui	86 %
4	Pd-2	L^H	oui ^a	89 %
5	Pd-2	L^{4Me}	non	-
6	Pd-2	L^{2Me}	non	-
7	Pd-3	L^H	oui	87 %
8	Pd-3	L^{4Me}	non	-
9	Pd-3	L^{2Me}	non	-
10	Pd-4	L^{4Me}	oui	59 %
11	Pd-4	L^{2Me}	oui	68 %
12	Pd-5	L^H	oui	84 %
13	Pt-1	L^H	oui ^a	73 %

^aExpériences déjà décrites dans la littérature.⁸^bRendement en produit isolé.

Le complexe **Pd-1**, stériquement moins encombré que le complexe **Pd-2**, permet une coordination avec les ligands **L^H**, **L^{4Me}**, **L^{2Me}** (entrées 1-3) présentant un encombrement stérique variable. Dans le cas du complexe **Pd-2**, seul le ligand **L^H** (entrée 4) conduit à un auto-assemblage.

Les résultats obtenus avec le complexe-**Pd-3** (entrées 7-9) sont comparables à ceux obtenus avec le complexe **Pd-2** (entrées 4-6) pour les mêmes raisons d'encombrement stérique au niveau du palladium. Le complexe énantiomériquement pur **Pd-4**, équivalent du complexe **Pd-1**, permet aussi la formation d'auto-assemblées avec les ligands **L^{4Me}** et **L^{2Me}** (entrées 10-11). De la même façon, le complexe énantiomériquement pur **Pd-5** s'assemble uniquement avec **L^H** comme il cela a été observé avec **Pd-2** (entrées 12 et 4).

Le complexe **Pt-1**, analogue de **Pd-1**, permet un auto-assemblage avec le ligand **L^H**. Il est à remarquer que cet auto-assemblage nécessite un chauffage prolongé à 100°C en raison des cinétiques de coordination plus lentes sur le centre métallique de platine.

Cette étude montre que l'auto-assemblage est fortement influencé par l'encombrement stérique des ligands chélatants sur le complexe et/ou l'encombrement stérique des ligands bitopiques.

Ainsi, seulement neuf auto-assemblages différents ont pu être réalisés. La caractérisation et l'identification des auto-assemblées obtenues ont alors été effectuées.

III.3.2.2 Caractérisation des auto-assemblées $[Pd_n(en)_n(L)_n]^{2n+}$, $L = L^H, L^{4Me}, L^{2Me}$

L'auto-assemblage du complexe **Pd-1** avec le ligand L^H a été entièrement caractérisé précédemment par des expériences de spectroscopie RMN et de spectrométrie de masse. Cet auto-assemblage conduit à la formation de deux auto-assemblées en équilibre, l'espèce majoritaire étant le triangle **T-9.PF₆** et l'espèce minoritaire le carré **C-9.PF₆**.

Lors de l'auto-assemblage du complexe **Pd-1** avec le ligand L^{4Me} , une seule espèce a été observée par spectroscopie RMN 1H dans l'acétonitrile deutérée et complètement caractérisée par des expériences de RMN ^{13}C , HSQC, COSY, ROESY (Annexe 14) et DOSY. Un coefficient de diffusion de $7,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été déterminé par spectroscopie RMN DOSY, pour une concentration en palladium de 15 mM dans l'acétonitrile. Ce coefficient est du même ordre de grandeur que celui déterminé pour le triangle **T-9.PF₆** ($7,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, entrée 2, Tableau III. 3-1).

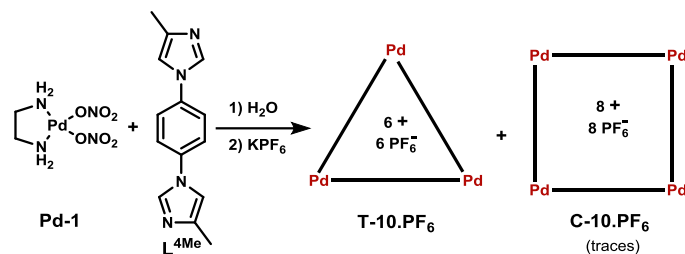


Schéma III.3-5 : Auto-assemblage de **Pd-1** et L^{4Me}

L'analyse par spectrométrie de masse CSI permet d'identifier un pic de forte intensité correspondant à la structure triangulaire **T-10.PF₆**. Une masse correspondant à l'auto-assemblée carrée **C-10.PF₆** a également été détectée mais le pic est de très faible intensité. Cette espèce doit donc être présente en solution mais non détectable par RMN.

L'auto-assemblage du complexe **Pd-1** avec le ligand L^{2Me} devait conduire à des résultats similaires à ceux décrits précédemment, les ligands L^{2Me} et L^{4Me} ne se différenciant que par la non planéité de L^{2Me} . Cependant, trois espèces différentes ont été observées par spectroscopie RMN 1H dans l'acétonitrile deutérée (Figure III.3-8).

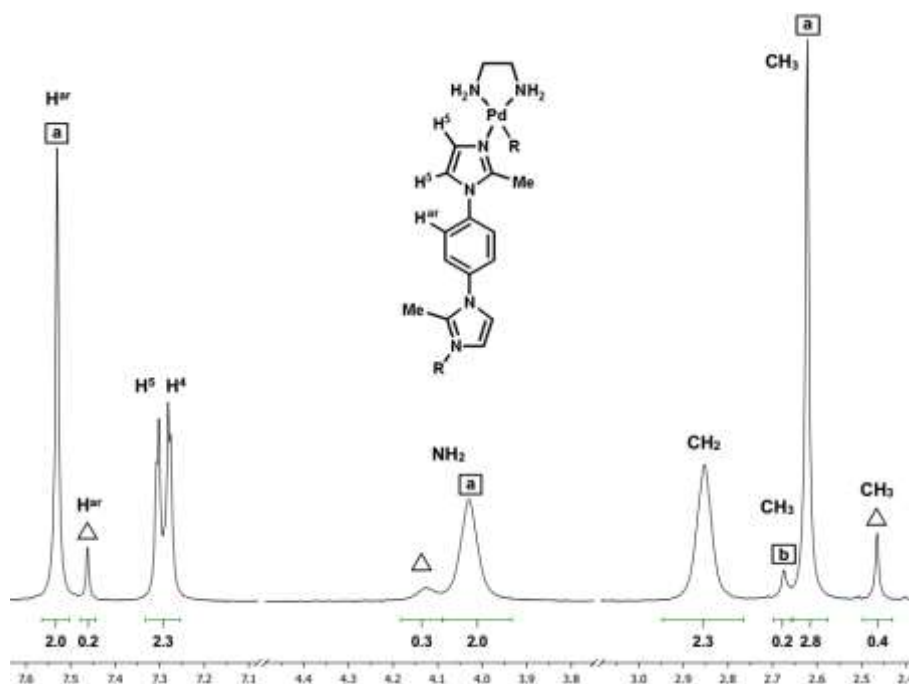


Figure III.3-8 : Spectre RMN ^1H (CD_3CN) du mélange C-11a.PF_6 / C-11b.PF_6 / T-11.PF_6

L'attribution des différents signaux observés sur le spectre a été réalisée comme précédemment grâce à des expériences de RMN ^{13}C , HSQC et ROESY (Annexe 15). L'analyse par spectroscopie RMN DOSY à 15 mM dans l'acétonitrile permet de déterminer les coefficients de diffusion des trois espèces en solution. Ainsi, les coefficients D de l'espèce majoritaire, de l'espèce minoritaire et de la troisième espèce dont seuls les protons du méthyle de l'imidazole sont identifiables, sont respectivement de $5,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $7,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $5,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont proches de celles obtenues lors de l'auto-assemblage de L^{H} et Pd-1 (entrée 5, Tableau III. 3-1).

L'espèce majoritaire peut être attribuée à la structure carrée C-11a.PF_6 et la minoritaire à la structure triangulaire T-11.PF_6 . Le coefficient D de la troisième espèce est proche de la valeur observée pour l'espèce majoritaire. L'hypothèse privilégiée est donc que cette troisième espèce corresponde à un second métallomacrocycle carré C-11b.PF_6 (Schéma III.3-6).

Le mélange obtenu à 15 mM est constitué de T-11.PF_6 , C-11a.PF_6 et C-11b.PF_6 dans les proportions 11/80/9. Ces trois espèces sont en équilibre étant donné qu'une variation de concentration entraîne un changement de la distribution des auto-assemblées (Partie expérimentale).

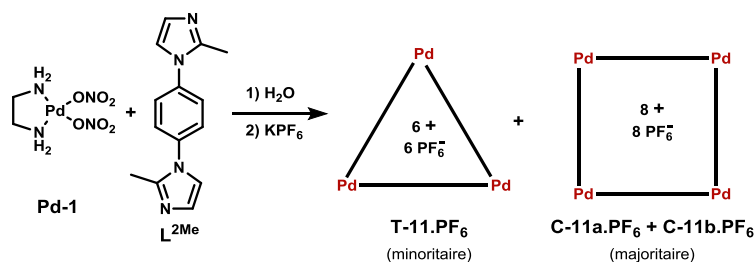


Schéma III.3-6 : Auto-assemblage de Pd-1 et $\text{L}^{2\text{Me}}$

L'analyse par spectrométrie de masse CSI permet de détecter les masses des structures carrée **C-11.PF₆** et triangulaire **T-11.PF₆**. Les pics de plus hautes intensités correspondent à la structure carrée chargée (3+) et (4+) ou à sa forme dimérique (5+) et (4+). Le pic correspondant à la structure triangulaire (2+) est de très faible intensité comparée à celles associées à la structure carrée.

En conclusion, l'auto-assemblage du complexe **Pd-1** et des ligands **L^H**, **L^{4Me}**, **L^{2Me}** conduit dans tous les cas à la formation de la structure triangulaire dont les proportions varient en fonction de l'encombrement stérique du ligand. Cette structure est majoritaire avec le ligand **L^H** et quasiment exclusive dans le cas du ligand **L^{4Me}**. Par contre, elle est minoritaire dans le cas du **L^{2Me}** puisque des espèces carrées sont obtenues majoritairement. L'obtention de deux structures carrées peut être expliquée par des conformations différentes des quatre ligands **L** coordonnés au palladium et qui seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre.

III.3.2.3 Caractérisation de $[Pd_n(tmeda)_n(L^H)_n]^{2n+}$

Comme mentionné précédemment, l'auto-assemblage du complexe **Pd-2** avec le ligand **L^H** (Schéma III.3-1) a déjà été reporté.⁸ La structure bidimensionnelle triangulaire **T-7.PF₆** a déjà été obtenue, cependant, la caractérisation de l'auto-assemblée **T-7.PF₆** n'ayant pas été entièrement décrite en solution, une caractérisation complète a été réalisée.

L'analyse du produit brut par spectroscopie RMN ¹H (Schéma III.3-7) a permis de différencier deux espèces en solution dans les proportions 9/1 (Schéma III.3-7), ce qui a été confirmé par des expériences de spectroscopie RMN ¹³C, COSY, HSQC et ROESY (Annexe 17).

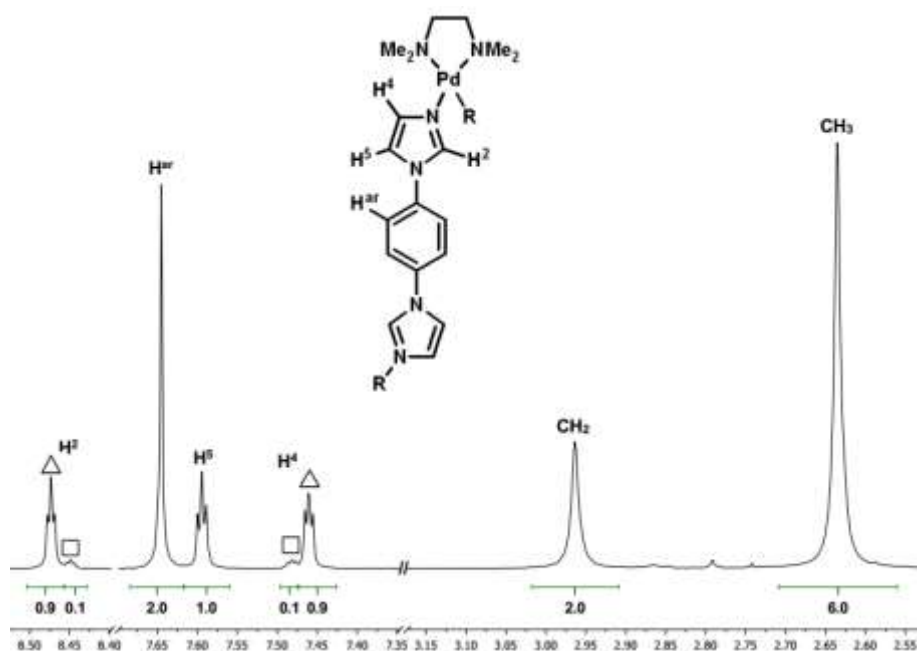


Figure III.3-9 : Spectre RMN ¹H (CD₃CN) du mélange **T-7.PF₆** / **C-7.PF₆**

Les coefficients de diffusion des espèces majoritaire et minoritaire ont été déterminés par DOSY et sont respectivement de $7,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $5,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ainsi, l'espèce majoritaire est le triangle **T-7.PF₆** et l'espèce minoritaire est l'auto-assemblée carrée **C-7.PF₆**, ce qui est en accord avec la littérature, bien que la structure carrée n'ait jamais été décrite.⁸ L'équilibre entre ces deux espèces n'a néanmoins pas pu être mis en évidence lors d'une augmentation de la concentration.

Les résultats reportés dans la littérature faisaient état d'une unique espèce triangulaire en solution. Pour vérifier que la présence de la structure carrée **C-7** n'était pas due à un effet de solvant ou de contre-ions, l'auto-assemblage du complexe **Pd-2** avec le ligand **L^H** a été réalisé dans H₂O et le produit a été isolé. L'analyse par spectroscopie RMN ¹H dans D₂O a permis d'identifier à nouveau deux jeux signaux dans les proportions 95/5 respectivement attribués à la structure triangulaire **T-7.NO₃** ($D = 2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) et carrée **C-7.NO₃** ($D = 1,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ce qui est en contradiction avec les résultats de la littérature.⁸

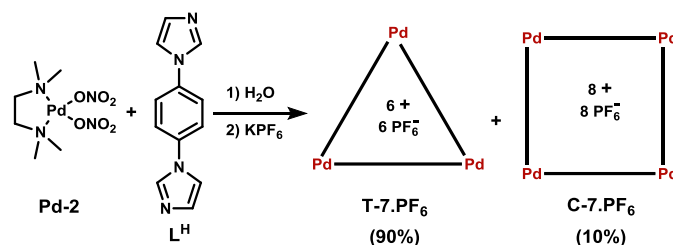


Schéma III.3-7- : Auto-assemblage de **Pd-2** et **L^H**

L'analyse par spectrométrie de masse CSI a confirmé la présence des deux auto-assemblées **T-7.PF₆** et **C-7.PF₆** en solution.

Des monocristaux ont été formés par diffusion de vapeur de diéthyléther dans une solution de **T-7.PF₆** / **C-7.PF₆** dans l'acétonitrile. La structure déterminée par DRX (Figure III.3-10) est en accord avec celle décrite dans la littérature.⁸

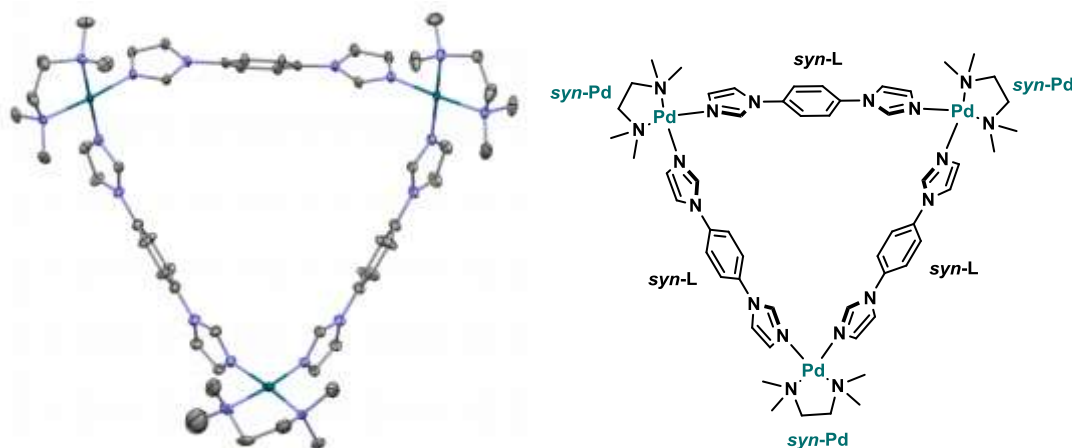


Figure III.3-10 : Structure cristalline de l'auto-assemblée **T-7.PF₆** (les molécules de solvant et les contre-ions **PF₆** ont été omis pour plus de clarté)

Elle montre que les conformations adoptées par les trois ligands L^H sont identiques, conformation *syn*, et que la conformation au niveau du palladium est aussi *syn* (Figure III.3-11). L'étude des conformations sera discutée plus en détail dans la partie III-4.

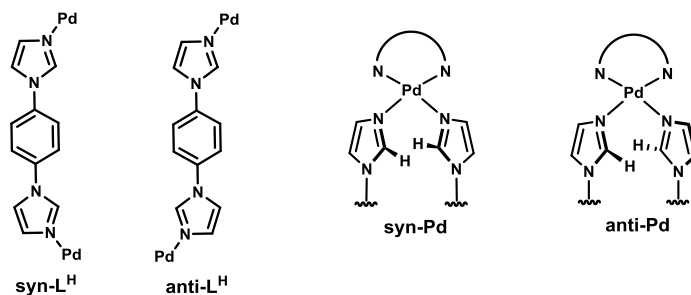


Figure III.3-11 : Conformations *syn* et *anti* du ligand L^H et du complexe Pd

La molécule possède donc un axe de symétrie C_3 qui rend magnétiquement équivalents les imidazoles, ce qui est en accord apparent avec les signaux observés sur spectre le RMN proton.

L'auto-assemblage du complexe **Pd-2** et du ligand L^H entraîne la formation d'un mélange de structures triangulaires et carrées qui ont été observées dans l'eau et l'acétonitrile.

III.3.2.4 Caractérisation $[Pd_n(bipy)_n(L^H)_n]^{2n+}$

L'auto-assemblage de **Pd-3** avec L^H (Schéma III.3-8) conduit à la formation d'une seule espèce qui a été caractérisée par spectroscopie RMN 1H , ^{13}C , COSY, HSQC et ROESY (Annexe 16) quelle que soit la concentration.

Le coefficient de diffusion, déterminé par DOSY est égal à $6,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une valeur intermédiaire entre celles déterminées précédemment pour une structure triangulaire et une structure carrée

L'analyse par spectrométrie de masse CSI met en évidence la présence d'une seule structure en solution correspondant à un métallomacrocycle triangulaire. Aucune trace de l'auto-assemblée carrée n'a été détectée.

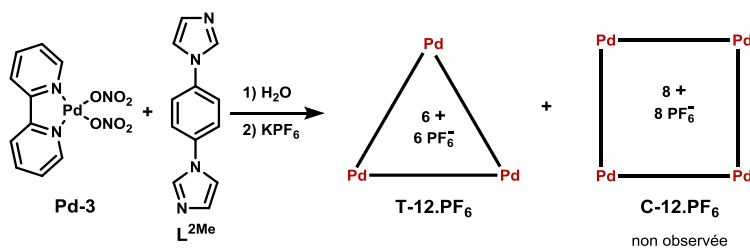


Schéma III.3-8: Auto-assemblage de **Pd-3** et L^H

Des monocristaux, obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution de **T-12.PF₆** dans l'acétonitrile, ont permis une analyse DRX (Figure III.3-12) (Annexe 16).

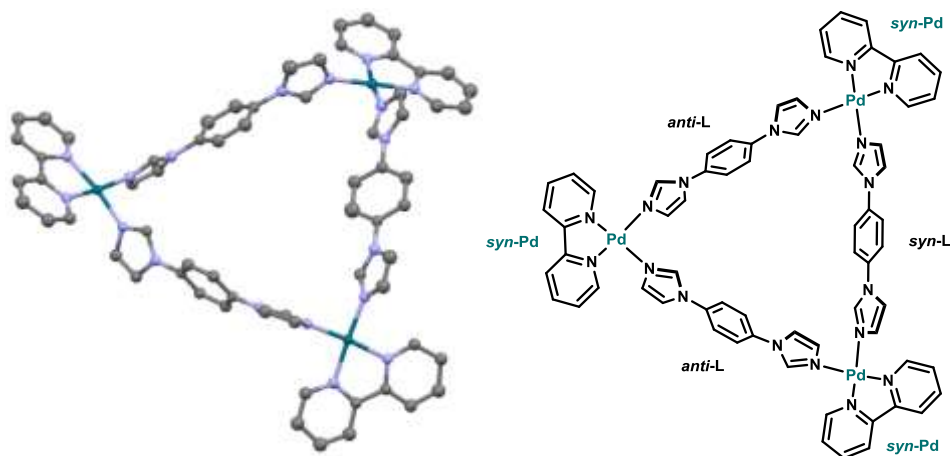
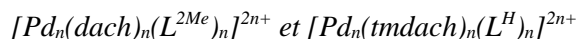


Figure III.3-12: Structure cristalline de l'auto-assemblée **T-12.PF₆**

La structure obtenue confirme la formation d'une espèce triangulaire et montre que les conformations adoptées par les trois ligands **L^H** sont différentes : un est en conformation *syn* alors que les deux autres sont en conformation *anti* (Figure III.3-11). Cette structure ne possède donc pas d'axe de symétrie C_3 , les imidazoles devraient donc être tous magnétiquement inéquivalents. Or, un seul signal pour chacun des protons des imidazoles est observé par spectroscopie RMN ^1H (Annexe 16). A elle seule, la structure de l'état solide ne permet pas d'expliquer l'espèce caractérisée en solution. Un équilibre conformationnel en solution n'est donc pas à exclure.

L'auto-assemblage du complexe **Pd-3** et du ligand **L^H** entraîne la synthèse d'un unique métallomacrocycle triangulaire **T-12.PF₆**.

III.3.2.5 Caractérisation des auto-assemblages énantiopures $[\text{Pd}_n(\text{dach})_n(\text{L}^{4\text{Me}})_n]^{2n+}$



L'utilisation des complexes énantiopurs **Pd-4** et **Pd-5** permet d'introduire un élément de chiralité au sein des auto-assemblées synthétisées. L'encombrement et la géométrie des complexes **Pd-4** et **Pd-5** étant proches de ceux du complexe **Pd-2**, les auto-assemblages sont similaires à ceux décrits précédemment avec **Pd-2**.

L'analyse par spectroscopie RMN ^1H dans l'acétonitrile deutéré de l'auto-assemblage de **Pd-4** et **L^{4Me}**, met en évidence la présence en solution de deux espèces (95/5 à 15 mM) (Figure III.3-13). L'espèce majoritaire **T-13** a été entièrement caractérisée grâce à des expériences RMN ^{13}C , COSY, HSQC et ROESY (Annexe 18).

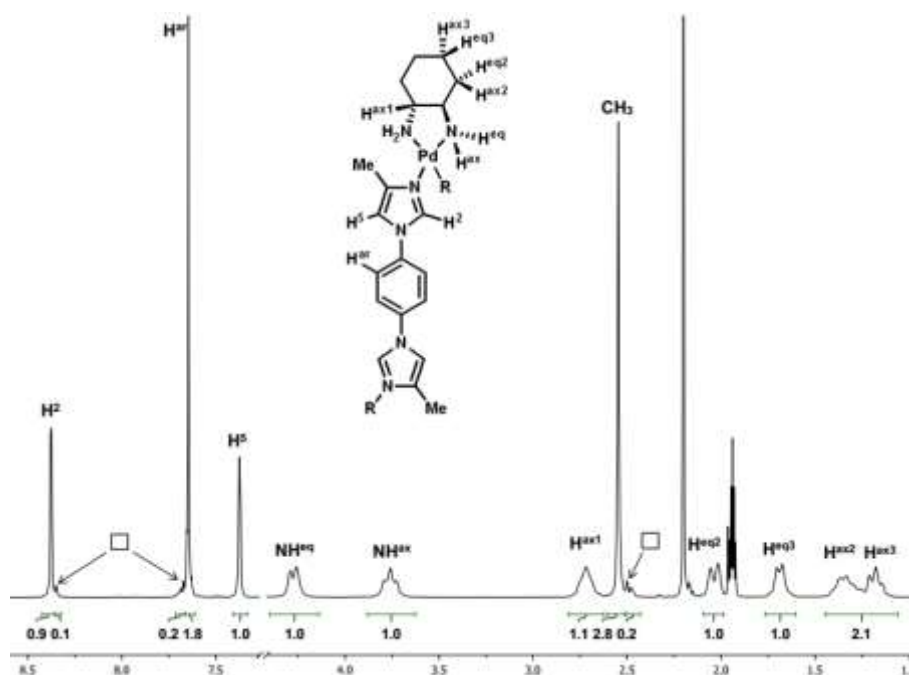


Figure III.3-13 : Spectre RMN ^1H de l'auto-assemblées T-13.PF_6 dans CD_3CN

Le coefficient de diffusion de l'espèce majoritaire a été déterminé à $6,5 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une structure triangulaire par analogie avec l'auto-assemblée T-12.PF_6 (Schéma III.3-9). Cette hypothèse est appuyée par la variation de la concentration de la solution (Partie expérimentale). La seconde espèce, très minoritaire qui apparaît à haute concentration, n'a pas pu être caractérisée mais pourrait correspondre à une structure carrée. Pour des raisons encore inexpliquées, l'analyse par spectrométrie de masse CSI n'a donné aucun résultat exploitable. L'instabilité de l'auto-assemblée reste la principale hypothèse envisagée.

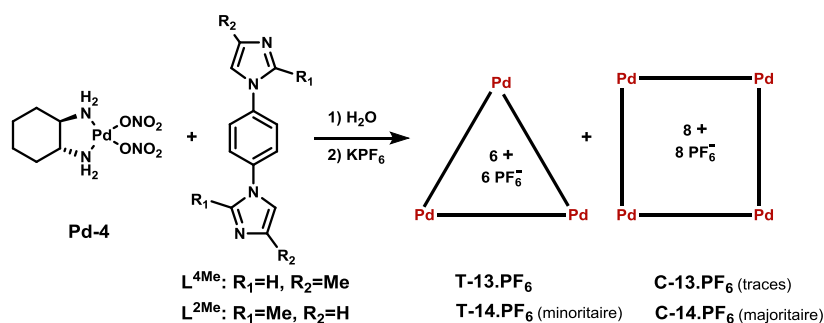


Schéma III.3-9 : Auto-assemblage de Pd-4 et L^{4Me} ou L^{2Me}

De la même façon, l'auto-assemblage de Pd-4 et L^{2Me} conduit à deux espèces (66/34 à 15mM) (Figure III.3-14) entièrement caractérisés en solution par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, ROESY (Annexe 19) et DOSY. Contrairement au résultat précédent, la structure carrée C-14.PF_6 ($D = 6,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) correspond à l'espèce majoritaire et la structure triangulaire T-14.PF_6 ($D = 7,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à l'espèce minoritaire. Aucune analyse par spectrométrie de masse n'a pu être exploitée.

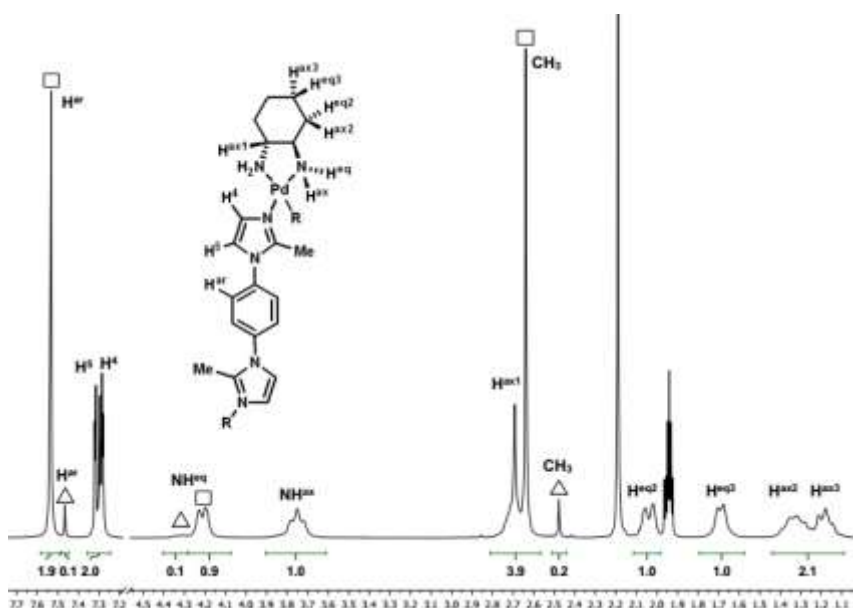


Figure III.3-14 : Spectre RMN ^1H du mélange **C-14.PF₆** / **T-14.PF₆** dans CD_3CN

L'auto-assemblage de **Pd-5** avec le ligand L^{H} favorise l'espèce triangulaire **T-15**. Elle est l'unique espèce observée par spectroscopie RMN ^1H en solution dans l'acétonitrile deutéré et a entièrement été caractérisée par spectroscopie RMN ^{13}C , COSY, HSQC et ROESY (Annexe 20).

Le coefficient de diffusion déterminé par DOSY est de $8,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui tend à indiquer une structure triangulaire. L'analyse par spectrométrie de masse à basse température confirme que la structure triangulaire **T-15.PF₆** est l'espèce très majoritaire, même si des traces de la structure **C-15.PF₆** ont été détectées (Schéma III.3-10).

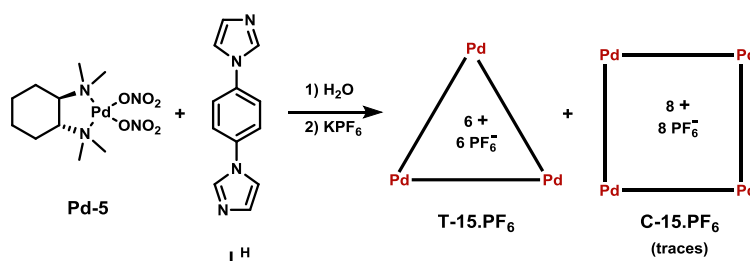


Schéma III.3-10 : Auto-assemblage de **Pd-5** et L^{H}

Ainsi, des structures triangulaires énantiopures **T-13.PF₆** et **T-15.PF₆** ont été obtenues par auto-assemblage **Pd-4** / $\text{L}^{4\text{Me}}$ et **Pd-5** / L^{H} et isolées avec des rendements de 59 et 84% respectivement. Un mélange de structures carrée et triangulaire énantiopures a aussi été obtenu lors de l'auto-assemblage **Pd-4** / $\text{L}^{2\text{Me}}$

III.3.2.6 Caractérisation $[Pt_n(tmeda)_n(L^H)_n]^{2n+}$

L'auto-assemblage du complexe **Pt-1** et du ligand L^H a été envisagé pour faciliter l'étude conformationnelle et avait déjà été décrit.⁸ Contrairement aux résultats reportés, trois espèces (au lieu de 2) ont été observées (Figure III.3-15) lorsque la réaction est effectuée en solution aqueuse à 100°C pendant 24h. Ces différentes espèces ont pu être identifiées par spectroscopie RMN 1H , ^{13}C , COSY, ROESY (Annexe 21), HSQC et DOSY dans l'acétonitrile deutéré.

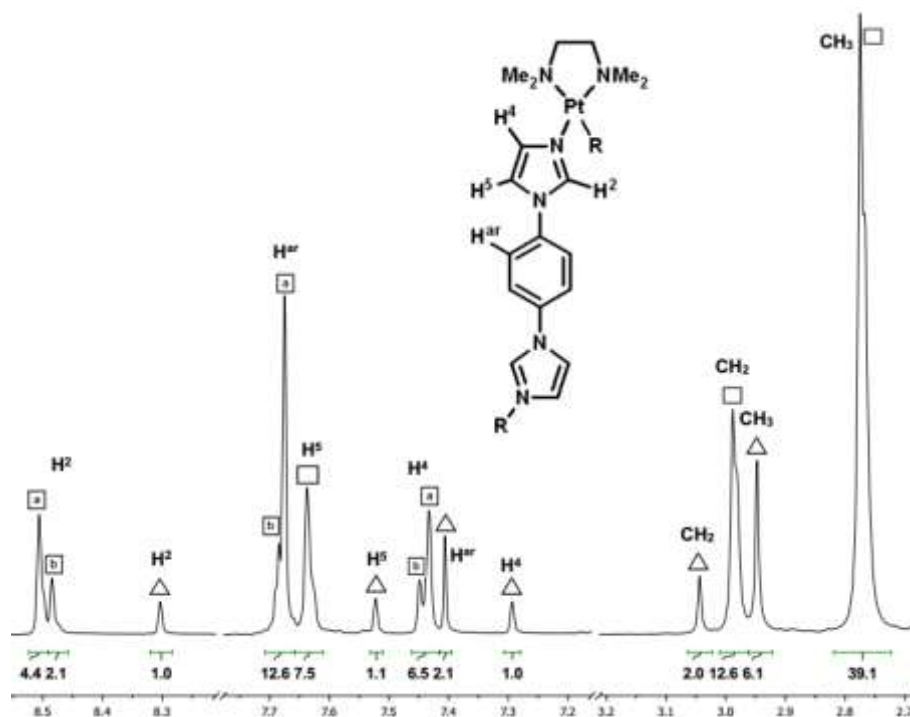


Figure III.3-15: Spectre RMN 1H du mélange **T-8.PF₆** / **C-8a.PF₆** / **C-8b.PF₆** dans CD_3CN

Les coefficients de diffusion $6,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $6,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ déterminés par DOSY ont été attribués à deux auto-assemblées carrées **C-8a.PF₆** et **C-8b.PF₆** (Schéma III.3-11). Le coefficient de diffusion de $8,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a quant à lui été attribué à une structure triangulaire **T-8.PF₆**.

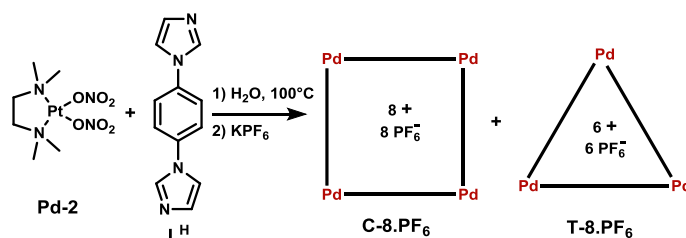


Schéma III.3-11: Auto-assemblage de **Pt-1** et L^H

La présence des auto-assemblées triangulaire et carrées en solution a été confirmée par spectrométrie de masse CSI.

Il est à noter que l'auto-assemblage du complexe **Pt-1** avec **L^H** conduit à la formation d'une structure triangulaire et de deux structures carrées alors que le complexe **Pd-1** analogue donne une structure triangulaire majoritaire et une structure carrée.

Les résultats rapportés dans la littérature concernaient des assemblées avec des contre-ions nitrates en solution dans l'eau. Un suivi de la réaction par spectroscopie RMN ¹H a donc été réalisé dans D₂O (Figure III.3-16). Après 96 h, l'équilibre est atteint et quatre espèces de coefficient de diffusion différents ont été observées ($1,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ces coefficients ont été associés à trois structures carrées et une structure triangulaire. La structure triangulaire est très minoritaire et apparaît comme le produit cinétique de la réaction.

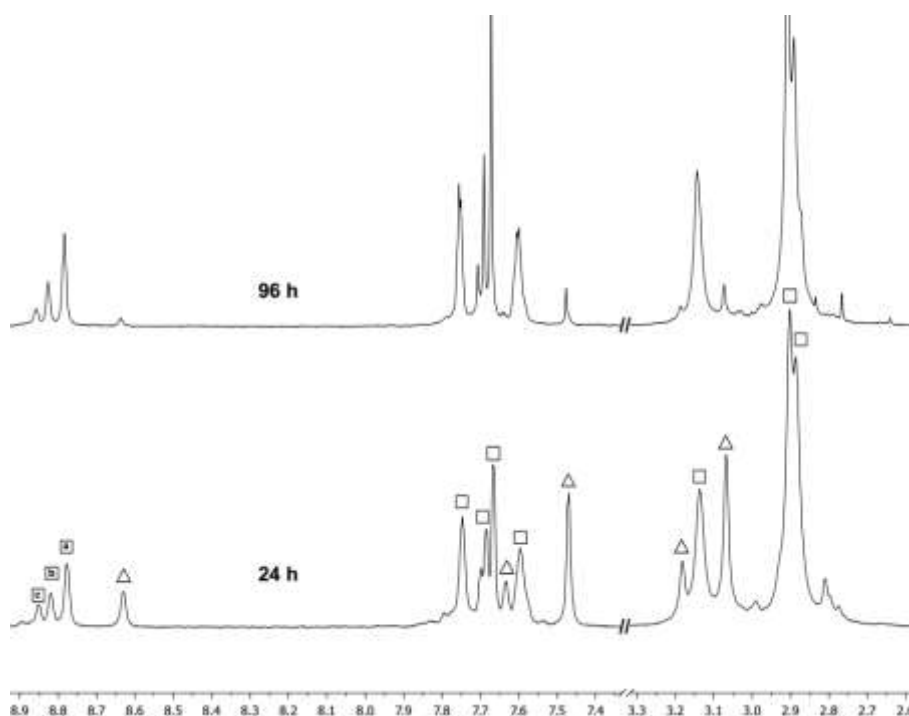


Figure III.3-16 : Spectre RMN ¹H du mélange **C-8.NO₃** / **T-8.NO₃** dans D₂O après 24 h et 96 h de réaction

Le mélange à l'équilibre est donc constitué de trois structures carrées et d'une structure triangulaire. A très faible concentration (2,5 mM), la proportion des deux espèces majoritaires (**C-8a.NO₃** et **C-8b.NO₃**) a été déterminée (70/30). Ce ratio correspond au ratio rapporté dans la littérature mais a été attribué aux structures triangle/carrée.⁸

III.3.3 Conclusion

Neuf auto-assemblages différents ont été réalisés. Ces auto-assemblages ont conduit à la formation de plusieurs métallomacrocycles triangulaire et carrés en équilibre en solution.

Les auto-assemblées triangulaires **T-7**, **T-9**, **T-10**, **T-12**, **T-13** et **T-15** ont été obtenues quasiment pures ou en très large majorité.

En revanche, les structures **T-11**, **C-11a** et **C-11b** ou encore **T-14** et **C-14** ont été obtenues sous la forme d'un mélange et leur proportion dépend de la concentration et de la nature du solvant utilisées.

Tableau III.3-3 : Auto-assemblées bidimensionnelles obtenues

Entrée	Complexe [M(NO ₃) ₂ (N-N)]	Ligand bitopique L ^X	Triangle	Carré
1	Pd-1 		T-9 majoritaire	C-9 minoritaire
2	Pd-1 		T-10 majoritaire	C-10 traces
3	Pd-1 		T-11 minoritaire	C-11a-b majoritaire
4	Pd-2 		T-7 majoritaire ^a	C-7 minoritaire ^a
5	Pd-3 		T-12	-
6	Pd-4 		T-13 majoritaire	C-13 minoritaire
7	Pd-4 		T-14 minoritaire	C-14 majoritaire
8	Pd-5 		T-15 majoritaire	-
9	Pt-1 		T-8 minoritaire ^b	C-8a-c majoritaire ^b

^aRésultats en accord avec la littérature.⁸

^bRésultats en désaccord avec la littérature

III.4 Analyse conformationnelle des auto-assemblées

La présence de plusieurs métallomacrocycles carrés **C-8** et **C-11** issus de l'auto-assemblage de briques moléculaires achirales (**Pt-1** et **Pd-1** et des ligands **L^H** et **L^{2Me}**) peut s'expliquer par l'existence au sein de la structure de plusieurs conformations du ligand bitopique coordonné sur le centre métallique.

III.4.1 Étude d'un complexe modèle

Afin d'étudier les conformations possibles que peuvent adopter les ligands bitopiques dérivés de l'imidazole lors de sa coordination sur le centre métallique, nous avons synthétisé le complexe modèle **Pd-12** par coordination du N-1,2-diméthylimidazole (**L-3**) sur le complexe **Pd-2** (Schéma III.4-1). Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour la synthèse des systèmes bidimensionnels. Le produit isolé a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, COSY et NOESY (Annexe 22).

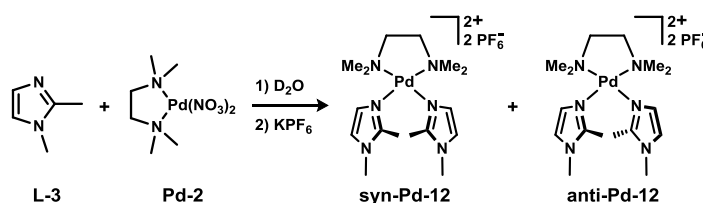


Schéma III.4-1 : Synthèse du complexe modèle **Pd-12**

Deux espèces sont effectivement distinguables par spectroscopie RMN ¹H ce qui suggère que la rotation autour de la liaison N-Pd est au minimum lente à l'échelle du temps de la RMN. De plus, l'expérience RMN NOESY permet d'observer pour une espèce un couplage spatial entre le méthyle de la position 2 et les protons en position 4 et 5 de l'autre imidazole. Ce complexe est donc attribué au complexe **anti-Pd-12**. Par contre, pour la seconde espèce aucun couplage n'est observé, ce qui correspond bien à ce qui est attendu pour le complexe **syn-Pd-12**.

III.4.2 Analyse des conformations des structures carrées de palladium et de platine

Plusieurs structures carrées ont été identifiées comme produit majoritaire avec des complexes de **Pd-1**, **Pd-4** et **Pt-1** (**C-11a**, **C-11b**, **C-8a**, **C-8b** et **C-8c**). Chaque centre métallique peut *a priori* adopter une conformation syn-[M] ou anti-[M] (Figure III.4-1). Comme évoqué au chapitre II, chaque ligand bitopique imidazole possède également deux conformations possibles, syn-L et anti-L, selon la position des sites de coordination. Des représentations schématiques seront adoptées par la suite pour plus de simplicité (Figure III.4-1).

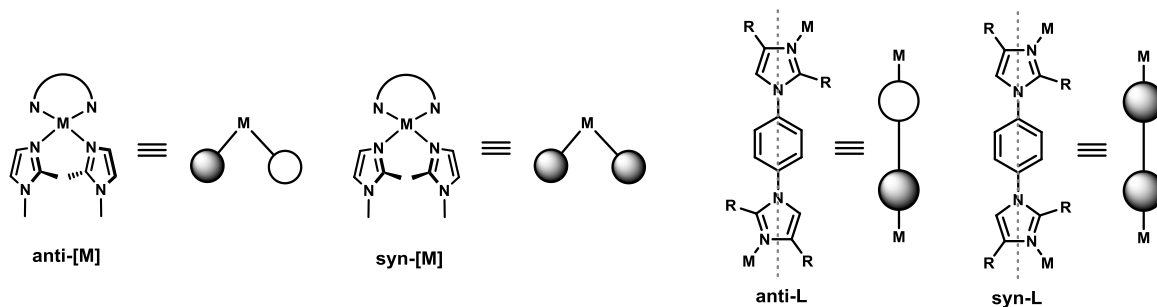


Figure III.4-1 : Représentation des conformations des ligands et des centres métalliques

Nous allons commencer à étudier les structures de platine **C-8a-b** qui permettent de s'affranchir des éventuels équilibres de coordination/décoordination, les cinétiques à température ambiante étant très lente.

L'expérience de NOESY s'est avérée ici inadaptée car la taille des structures correspond à la zone où l'intensité des couplages NOE est proche de zéro (Annexe 1). Une expérience ROESY a été privilégiée. Elle a été réalisée dans l'acétonitrile à 233K pour augmenter l'intensité des effets ROE (Figure III.4-2).

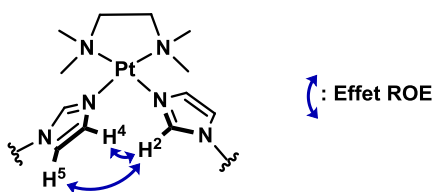


Figure III.4-2 : Couplages ROE observés pour le mélange **C-8.PF₆** / **T-8.PF₆** dans CD_3CN

Un couplage entre les protons H^2 et les protons H^4 et H^5 des imidazoles est observable pour chacune des structures carrées **C-8a** et **C-8b**. L'équivalence magnétique observée pour les protons H^2 et le couplage entre ces protons et les protons H^4 et H^5 des imidazoles permet d'envisager deux structures **S2** et **S4** pour les structures carrées **C-8a** et **C-8b** (Figure III.4-3)

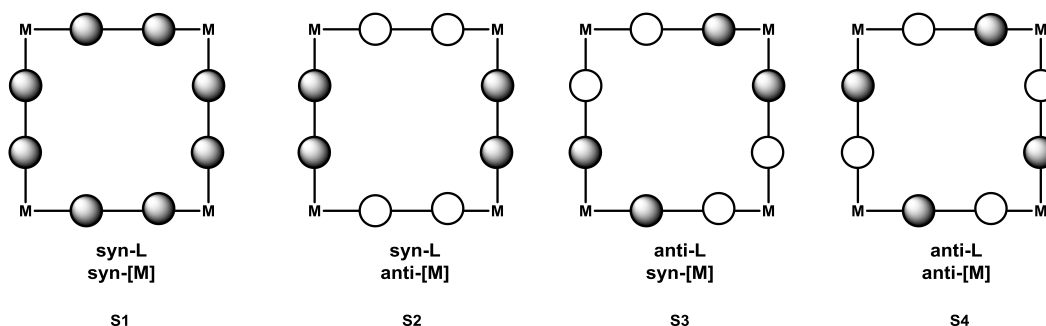


Figure III.4-3: Structures carrées envisageables

Cependant, il n'est pas possible de différencier la conformation *syn-L* et *anti-L* par spectroscopie RMN et donc de déterminer les structures exactes de **C-8a** et **C-8b**.

Il est néanmoins important de constater que la structure carrée **S4** est chirale car de symétrie D_4 . L'axe de symétrie C_4 est confondu avec un axe de chiralité hélicoïdale et les stéréodescripteurs P et M peuvent alors être employés pour définir la configuration (Figure III.4-4).

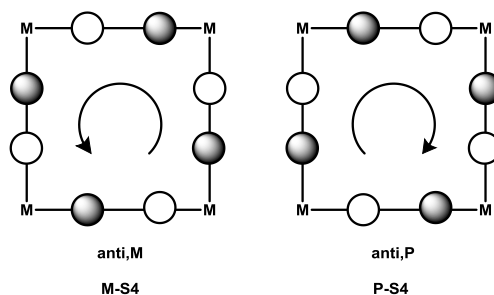


Figure III.4-4 : Configurations S_4

Dans le cas des structures carrées de palladium (**C-9a** et **C-11a-b**), des résultats similaires ont été obtenus et l'assignation n'a pas non plus pu être effectuée.

III.4.3 Analyse des conformations des structures triangulaires chirales de palladium

T-13, T-14 et T-15

Nous allons considérer dans un premier temps la structure **T-15**. L'analyse par spectroscopie RMN 1H dans l'acétonitrile deutéré montre la haute symétrie de la structure puisqu'un seul jeu de signaux est observé pour chaque proton (Figure III.4-5).

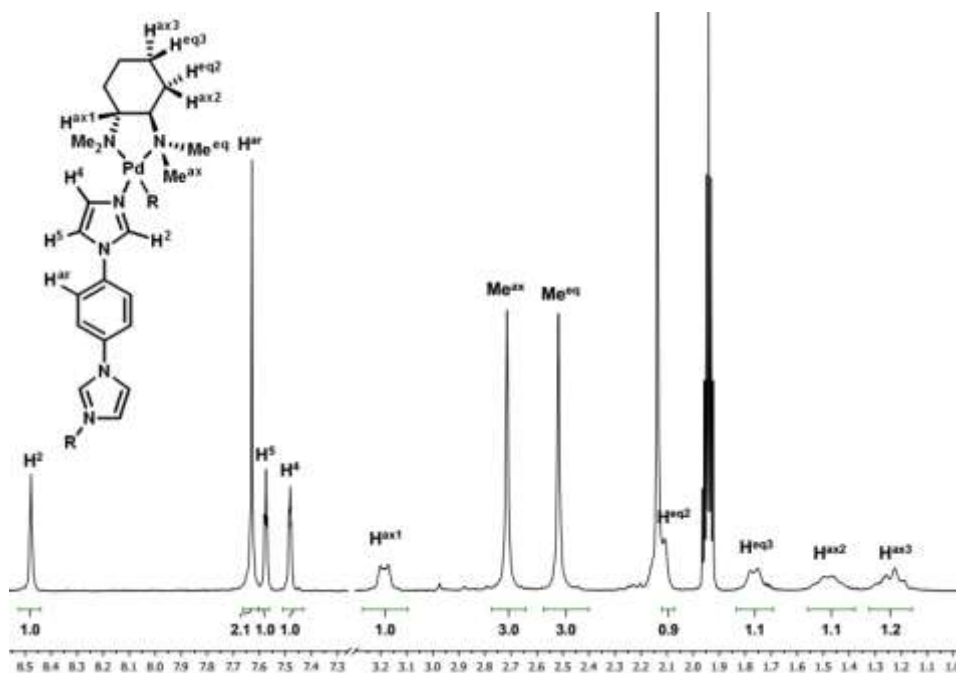


Figure III.4-5 : Spectre RMN 1H de **T-15.PF₆** dans CD_3CN

A température ambiante, l'analyse du spectre RMN ROESY met en évidence la conformation **anti-Pd** de **T-15** car deux couplages entre les protons H² de l'imidazole et les protons H⁴ et H⁵ de l'autre imidazole sont observés (Figure III.4-6).

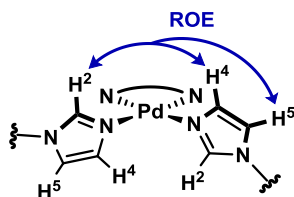


Figure III.4-6 : Couplages ROE observés

En conséquence, la seule structure possible est la structure **S7 anti-L/ anti-Pd** (Figure III.4-7).

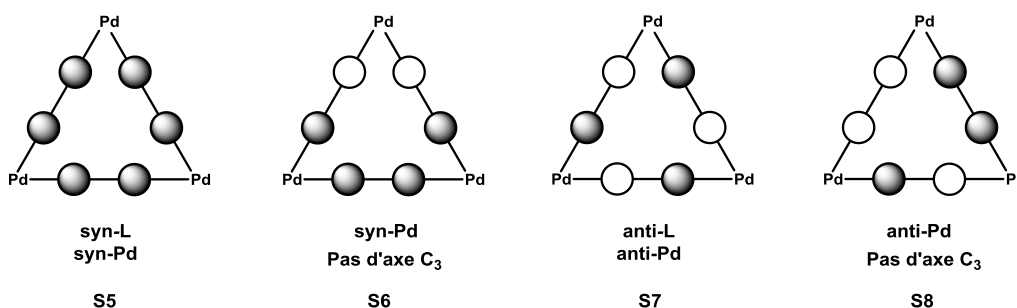


Figure III.4-7 : Stéréoisomères envisageables avec les trois centres métalliques homochiraux

Il est important de constater que **S7** est une structure chirale car de symétrie D₃. L'axe de symétrie C₃ est confondu avec un axe de chiralité hélicoïdale et les stéréodescripteurs P et M peuvent alors être employés pour définir la configuration (Figure III.4-8).

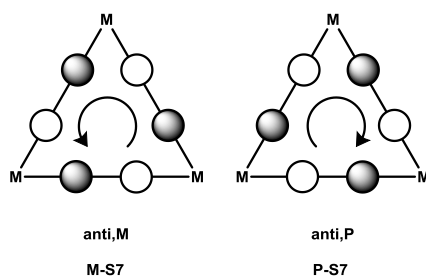


Figure III.4-8 : Configurations M et P de S7

Ces deux structures sont des diastéréoisomères puisque le ligand énantiopur tmdach est coordonné sur le palladium.

Lors de la coordination du ligand (*R,R*)-tmdach sur le centre métallique, les sites donneurs azotés doivent être en position équatoriale du cyclohexane pour pouvoir se coordiner. La conformation chaise du ligand est alors fixée et la configuration relative des atomes d'azote est définie par le stéréodescripteur λ (Schéma III.4-2).

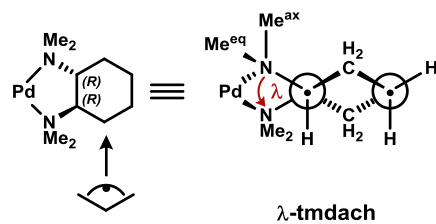


Schéma III.4-2 : Représentation de la configurations λ de (R,R)-tmdach

Les deux méthyles des azotes sont alors diastéréotopes, adoptant une position pseudo-axiale ou pseudo-équatoriale. Les deux auto-assemblées diastéréoisomères (λ ,P)-T-15 et (λ ,M)-T-15 sont donc *a priori* envisageables.

L'analyse ROESY a aussi mis en évidence les couplages entre les méthyles axiaux du ligand (R,R)-tmdach avec les protons H² et H⁴ de l'imidazole ainsi que les couplages entre les méthyles équatoriaux avec les même protons H² et H⁴ (Annexe 20).

Ces données montrent l'existence en solution à température ambiante de deux structures (λ ,P)-T-15 et (λ ,M)-T-15 (Schéma III.4-3).

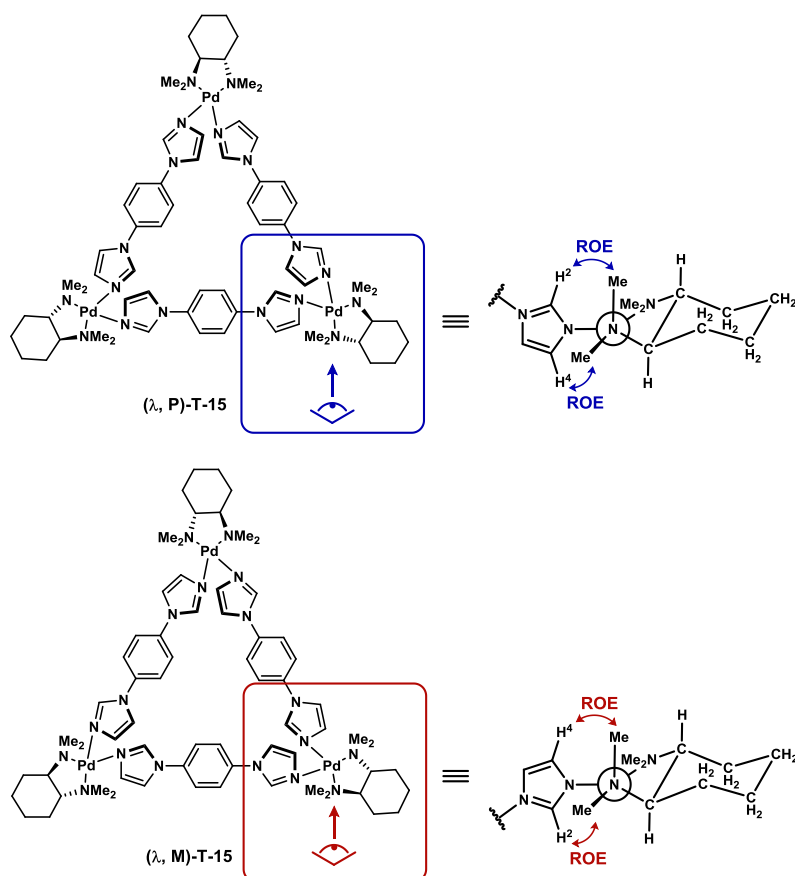


Schéma III.4-3: Couplages spatiaux caractéristiques des auto-assemblées

Etant donné qu'un seul jeu de signaux est observé en RMN ¹H pour ces 2 diastéréoisomères, on peut supposer l'existence d'un équilibre rapide en solution à température ambiante.

Nous avons donc effectué un suivi par spectroscopie RMN ^1H en abaissant la température dans l'acétone deutérée (Figure III.4-9).

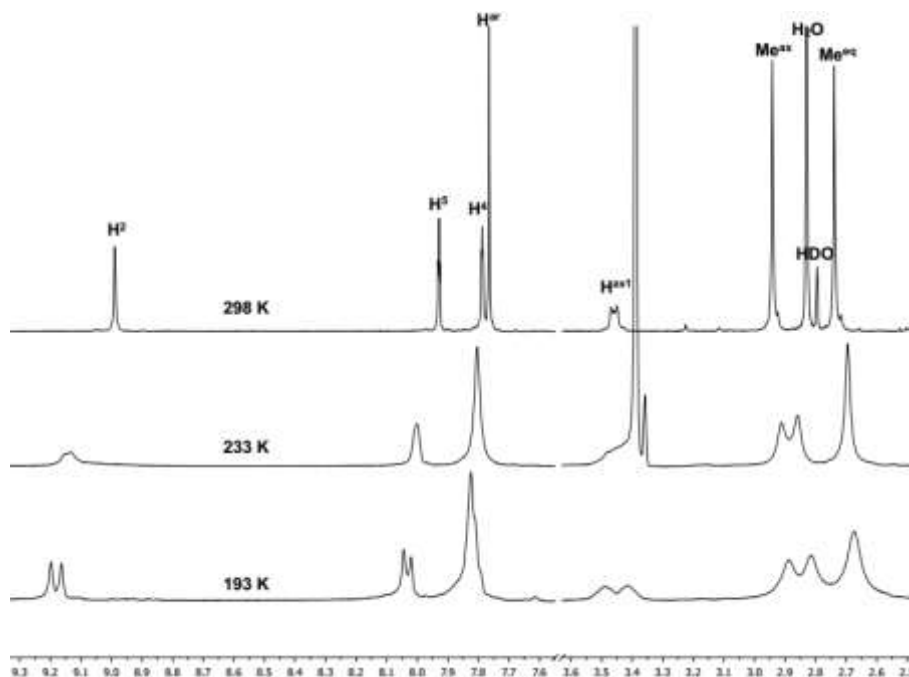


Figure III.4-9 : Variation de température d'une solution de **T-15.PF₆** dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Lors de la diminution de la température, un élargissement de tous les signaux est observé. La décoalescence est observée à 223K. A 193K, les deux diastéréoisomères (λ, \mathbf{P}) -**T-15** et (λ, \mathbf{M}) -**T-15** sont clairement identifiables et apparaissent dans les proportions 50/50.

L'expérience ROESY à 193K ne permet pas de confirmer sans ambiguïté la conformation **anti-Pd** compte tenu de la superposition des signaux H^4 et H^{ar} de l'imidazole.

Nous avons donc réalisé une expérience complémentaire en remplaçant le ligand **L^H** par le ligand analogue deutéré **L-4** (Figure III.4-10).

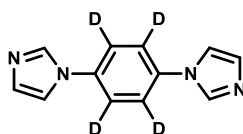


Figure III.4-10 : Ligand **L-4**

L'expérience RMN ROESY permet alors d'observer le couplage spatial entre le proton H^2 et les protons H^4 et H^5 (Annexe 20). Ceci confirme la conformation **anti-Pd** des deux diastéréoisomères.

De plus, cette expérience montre aussi les couplages entre H^2 et Me^{ax} et entre H^4 et Me^{eq} caractéristiques de l'auto-assemblée (λ, \mathbf{P}) -**T-15**. De même les couplages observés entre H^4 et Me^{ax} et entre H^2 et Me^{eq} sont caractéristiques de l'auto-assemblée (λ, \mathbf{M}) -**T-15** (Schéma III.4-3).

Ces expériences ont permis d'attribuer les signaux des deux structures deutérées (λ,P)-**T-15** et (λ,M)-**T-15** sur le spectre RMN 1H (Figure III.4-11).

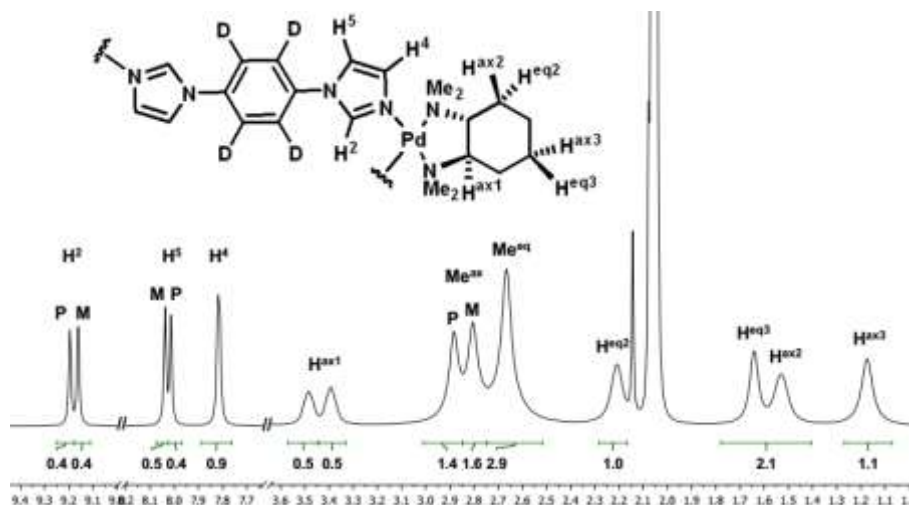


Figure III.4-11 : Spectre RMN 1H du mélange ($\lambda,P/M$)-(**T-15**.PF₆) deutérées, à 193K dans (CD₃)₂CO

Ces structures triangulaires originales **T-15** ont été caractérisées pour la première fois en solution. Elles présentent une chiralité inhérente avec des palladiums homochiraux.

La structure triangulaire chirale **T-13** se comporte a priori de la même façon mais l'équilibre entre les deux diastéréoisomères n'a pas pu être observé à basse température. La structure triangulaire chirale **T-14** étant minoritaire, son analyse conformationnelle n'a pas pu être réalisée.

III.4.4 Analyse conformationnelle de la structure triangulaire **T-7**.PF₆

L'analyse par spectroscopie RMN 1H à température ambiante montre la haute symétrie de la structure majoritaire **T-7** puisqu'un seul jeu de signaux est observé pour chaque proton (Annexe 17).

La RMN ROESY met en évidence un couplage spatial entre les protons en position 2 des imidazoles (H²) et les protons en position 4 et 5 (H⁵ et H⁴) des imidazoles (Annexe 17). Ce couplage est caractéristique d'une conformation **anti-Pd** et donc de structures triangulaires chirales.

Par analogie avec l'exemple précédent, il existe probablement un équilibre (équilibre 2, Schéma III-4-4) entre les deux espèces P et M de **T-7**.

En RMN 1H à 193K, le dédoublement des protons H² et H⁵ démontre la présence de deux espèces magnétiquement inéquivalentes (Figure III.4-12). De plus, l'inéquivalence des méthyles de la tmeda coordonnée au palladium est observée. Ce résultat montre la présence de deux diastéréoisomères en solution à 193K.

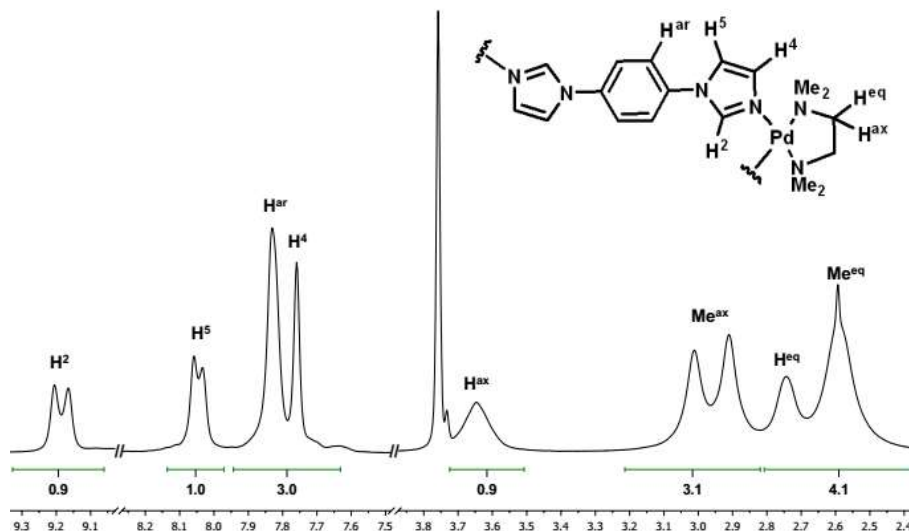


Figure III.4-12 : Spectre RMN ^1H du mélange T-7.PF_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 193K

La présence de ces deux diastéréoisomères ne peut s'expliquer que par le ralentissement concomitant de l'équilibre 2 et de l'équilibre 1.

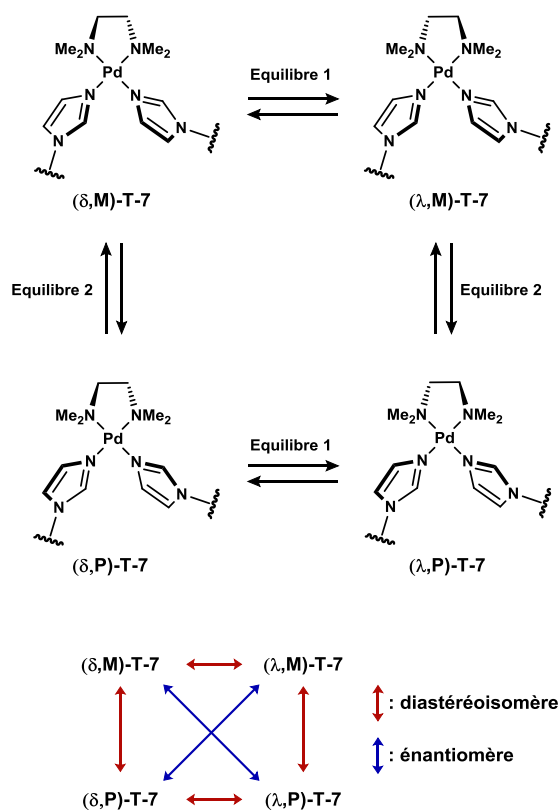


Schéma III.4-4 : Equilibres mis en évidence par température variable

En conclusion, la structure triangulaire T-7.PF_6 est chirale et elle est obtenue sous forme d'un mélange racémique, $(\delta,\text{M})\text{-(T-7.PF}_6) / (\lambda,\text{P})\text{-(T-7.PF}_6)$ et $(\delta,\text{P})\text{-(T-7.PF}_6) / (\lambda,\text{M})\text{-(T-7.PF}_6)$. Il est à noter que cette structure en solution est différente de la structure caractérisée à l'état solide.⁸

De même, la conformation **anti-Pd** a été confirmé par ROESY pour les autres structures triangulaires **T-8**, **T-9**, **T-10**, **T-11** et **T-12**. Ces structures sont donc à priori chirales mais l'équilibre entre les deux diastéréoisomères n'a pas pu être observé à basse température.

III.4.5 Conclusion

Les structures triangulaires **T-7**, **T-8**, **T-9**, **T-10**, **T-11** et **T-12** ont été obtenues sous forme d'un racémique (**M/P**)-**T-7**, (**M/P**)-**T-8**, (**M/P**)-**T-9**, (**M/P**)-**T-10**, (**M/P**)-**T-11** et (**M/P**)-**T-12**.

Les structures triangulaires **T-13**, **T-14** et **T-15** ont été obtenues sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères (λ ,**M/P**)-**T-13**, (λ ,**M/P**)-**T-14** et (λ ,**M/P**)-**T-15**.

Bien que la conformation **anti-Pd** est été mise en évidence pour les structures carrées **C-8**, **C-11** et **C-14**, les expériences de spectroscopie RMN n'ont pas permis de définir leur structure exacte.

III.5 Conclusion

A partir des onze briques moléculaires initialement envisagées (cinq ligands azotés bitopiques et six complexes), neuf auto-assemblages différents ont été réalisés avec les ligands bitopiques de l'imidazole. Ces auto-assemblages ont conduit à la formation de structures triangulaires et/ou carrées en équilibre en solution. Ces structures ont été complètement caractérisées en solution et l'analyse conformationnelle réalisée grâce à différentes expériences de spectroscopie RMN ^1H , ROESY à température ambiante et en température variable, a permis de démontrer la chiralité inhérente des auto-assemblées triangulaires. Par contre, aucune induction asymétrique n'a pu être mise en évidence lors de l'utilisation de complexes énantiopurs.

Ces résultats représentent les premiers exemples d'auto-assemblées de coordination bidimensionnelles chirales synthétisées à partir de ligands imidazoles.

III.6 Procédures expérimentales / Experimental procedure

III.6.1 Variation de la concentration

Dans un vial de 5 mL est dissous 60 mmol de l'auto-assemblée dans 1,0 mL d'acétonitrile deutéré. 0,5 mL de cette solution sont prélevés pour réaliser l'expérience de spectroscopie RMN ^1H (60 mM) et 0,5 mL d'acétonitrile deutéré sont rajoutés. La manipulation est répétée deux fois pour pouvoir obtenir les solutions à 30, 15 et 7,5 mM.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.6-1.

Tableau III.6-1 : Proportion des auto-assemblées déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans l'acétonitrile deutéré en fonction de la concentration en palladium total

Entrée	Structure	[Pd] _{tot} = 7,5 mM	[Pd] _{tot} = 15 mM	[Pd] _{tot} = 30 mM	[Pd] _{tot} = 60 mM
1	T-9.PF₆	98 %	95 %	90 %	82 %
2	C-9a.PF₆	2 %	5 %	8,5 %	12 %
3	C-9b.PF₆	-	-	1,5 %	6 %
4	T-10.PF₆	100 %	98 %	94 %	91 %
5	C-10.PF₆	-	2 %	6 %	9 %
6	T-11.PF₆	21 %	11 %	5 %	4 %
7	C-11a.PF₆	73 %	80 %	84 %	81 %
8	C-11b.PF₆	6 %	9 %	11 %	15 %
9	T-13.PF₆	96 %	95 %	94 %	93 %
10	C-13.PF₆	4 %	5 %	6 %	7 %
11	T-14.PF₆	36 %	34 %	31 %	21 %
12	C-14.PF₆	64 %	66 %	69 %	79 %
13	T-15.PF₆	100 %	98 %	98 %	97 %
14	C-15.PF₆	-	2 %	2 %	3 %

Aucune influence de la concentration notable n'a pu être mise en évidence pour les mélanges **T-7/C-7**, **T-8/C-8** et **T-12/C-12**.

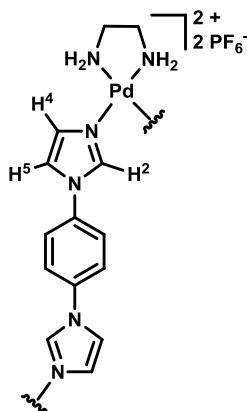
III.6.2 Expérience DOSY / DOSY experiment

DOSY experiment spectra were recorded on a Bruker Avance 500 instrument equipped with a 5 mm triple resonance inverse Z-gradient probe (TBI ^1H , ^{31}P , BB). Diffusion measurements were performed using ^1H NMR pulsed-gradients (PGSE). This pulse sequence corresponds to a Hahn-echo experiment in which 2 pulse-field gradients G of the same duration and magnitude are inserted during the 2 echo time periods τ . The following parameters were used: spectral width, 8 ppm; scan number, 8; recycling delay, 3 s; intergradient delay Δ , 60 to 100 ms; gradient pulse duration δ , 1.4 to 2.0 ms. The pulse gradients G were incremented from 2 to 98% of the maximum gradient strength in a linear ramp in 16 steps. The diffusion coefficient D can be obtained by fitting a specific resonance area I , obtained at different powers of G , using Eq. 1, where I_0 is the signal intensity for $G = 0$.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\gamma^2 G^2 \Delta \delta^2 (\Delta - \delta/3)} \quad (1)$$

III.6.3 Mode opératoire de la synthèse des auto-assemblées / Self-assemblies synthesis procedure

$[\text{Pd}_n(\text{en})_n(\text{L}^{\text{H}})_n].(\text{PF}_6)_{2n}$; (**T-9**, $n=3$; **C-9**, $n=4$):



To a degassed solution of $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ (21.8 mg, 75 μmol , 1 equiv.) in H_2O (15 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-imidazolyl)benzene (15.8 mg, 75 μmol , 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$ for 24 h. The colorless solution was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF_6 (20 mL) was added to the resulting solution. The precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H_2O (2.5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in ethanol_(abs) (2.5 mL), precipitated with diethyl ether (20 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm).

The solid was washed with diethyl ether (10 mL) and the resulting suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2.5 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (38.9 mg, 78% yield). (Annexe 13)

Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.16 (1H, t, $J = 1.4$ Hz, H^2), 7.65 (2H, s, H-aryl), 7.63 (1H, t, $J = 1.7$ Hz, H^5), 7.25 (1H, dd, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, H^4), 4.16 (2H, s, NH_2), 2.85 (2H, s, CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 138.6 (CH^2), 136.8 (C-aryl), 130.6 (CH^4), 124.1 (CH-aryl), 121.4 (CH^5), 47.8 (CH_2).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -72.46 (d, $J= 703$ Hz)

^{31}P NMR (160 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -144.55 (hept, $J= 699$ Hz)

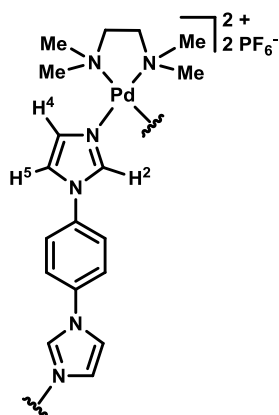
HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{F}_{24}\text{N}_{18}\text{P}_4\text{Pd}_3^{2+}$: 854.021984. Found: 854.024074.

Square data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.22 (1H, t, $J= 1.4$ Hz, H^2), 7.68 (2H, s, H-aryl), 7.65-7.63 (1H, H^5), 7.20 (1H, dd, $J_1= 1.8$ Hz, $J_2= 1.3$ Hz, H^4), 4.16 (2H, s, NH_2), 2.85 (2H, s, CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 138.7 (CH^2), 136.8 (C-aryl), 130.5 (CH^4), 124.3 (CH-aryl), 121.5 (CH^5), 47.8 (CH_2).

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{F}_{30}\text{N}_{24}\text{P}_5\text{Pd}_4^{3+}$: 743.02346. Found: 743.023476.

$[\text{Pd}_n(\text{tmeda})_n(\text{L}^{\text{H}})_n](\text{PF}_6)_{2n}$; (**T-7**, $n=3$; **C-7**, $n=4$):



To a degassed solution of $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{tmeda})]$ (26.0 mg, 75 μmol , 1 equiv.) in H_2O (15 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-imidazolyl)benzene (15.8 mg, 75 μmol , 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$ for 24 h. The yellow solution was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF_6 (20 mL) was added to the resulting colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H_2O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). Then, ethanol_(abs) (5 mL) was added followed by diethyl ether (15 mL). The suspension was

separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was washed with diethyl ether (10 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (48.1 mg, 89% yield). (Annexe 17)

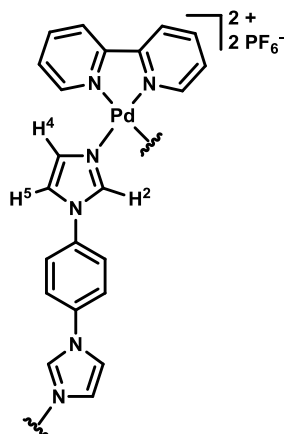
Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.54 (1H, t, $J= 1.3$ Hz, H^2), 7.65 (2H, s, H-aryl), 7.59 (1H, t, $J= 1.7$ Hz, H^5), 7.46 (1H, t, $J= 1.5$ Hz, H^4), 2.96 (2H, s, CH_2), 2.63 (2H, s, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 137.9 (CH^2), 136.6 (C-aryl), 129.6 (CH^4), 123.8 (CH-aryl), 121.7 (CH^5), 63.4 (CH_2), 51.2 (CH_3).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -72.40 (d, $J= 703$ Hz)

^{31}P NMR (160 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -144.50 (hept, $J= 699$ Hz)

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{F}_{24}\text{N}_{18}\text{P}_4\text{Pd}_3^{2+}$: 938.1159. Found: 938.1169.

[Pd₃(bipy)₃(L^H)₃].(PF₆)₆; (T-12):

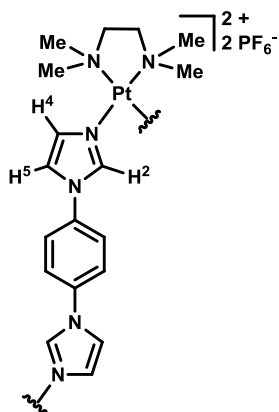
To a degassed suspension of [Pd(NO₃)₂(2,2'-bipyridyl)] (29.0 mg, 75 μmol, 1 equiv.) in H₂O (15 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-imidazolyl)benzene (15.8 mg, 75 μmol, 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The yellow solution was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF₆ (20 mL) was added to the resulting colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H₂O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). Then, ethanol_(abs) (5 mL) was added followed by diethyl ether (15 mL). The

suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was washed with diethyl ether (10 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (49.7 mg, 87% yield). (Annexe 16)

Triangle data: ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 8.62 (1H, t, *J*= 1.4 Hz, H²), 8.44-8.34 (2H, m, N-C-CH-CH), 7.79 (1H, t, *J*= 1.7 Hz, H⁵), 7.76 (2H, s, H-aryl), 7.76-7.73 (1H, m, N-CH), 7.67-7.62 (1H, m, N-CH-CH), 7.57 (1H, dd, *J*₁= 1.7 Hz, *J*₂= 1.4 Hz, H⁴).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 157.4 (C-bipyridyl), 151.8 (N-CH-CH), 143.6 (N-C-CH-CH), 138.7 (CH²), 136.9 (C-aryl), 129.9 (CH⁴), 129.2 (N-CH-CH), 125.4 (N-C-CH), 124.2 (CH-aryl), 122.6 (CH⁵).

HRMS (CSI): Calculated for C₆₆H₅₄F₂₄N₁₈P₄Pd₃²⁺: 998.022. Found: 998.0228.

[Pt_n(tmeda)_n(L^H)_n].(PF₆)_{2n}; (T-8, n=3; C-8, n=4):

To a degassed solution of [Pt(NO₃)₂(tmeda)] (34.8 mg, 80 μmol, 1 equiv.) in H₂O (16 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-imidazolyl)benzene (16.8 mg, 80 μmol, 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 100 °C for 46 h. The brown solution was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF₆ (15 mL) was added to the resulting colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H₂O (10 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). Then, the solid was dissolved in acetone (2.5 mL) and precipitated with diethyl ether (25 mL). The

resulting suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was washed with diethyl ether (20 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced

pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (47.5 mg, 73% yield). (Annexe 21)

Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.28 (1H, t, $J=1.4$ Hz, H^2), 7.52 (1H, t, $J=1.7$ Hz, H^5), 7.40 (2H, s, H-aryl), 7.29 (1H, dd, $J_1=1.7$ Hz, $J_2=1.4$ Hz, H^4), 3.05 (2H, s, CH_2), 2.94 (6H, s, CH_3)
 ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 140.6 (CH^2), (136.7 or 136.1) (C-aryl), 131.0 (CH^4), 124.1 (CH-aryl), 121.4 (CH^5), 65.5 (CH_2), 52.8 (CH_3).

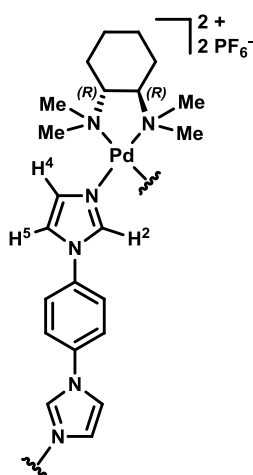
HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{F}_{24}\text{N}_{18}\text{P}_4\text{Pt}_3^{2+}$: 1071.7078. Found: 1071.7069.

Squares data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.50/ 8.47 (1H, t, $J=1.3$ Hz, H^2), 7.68/7.67/7.67 (2H, s, H-aryl), 7.64 (1H, m, H^5), 7.46-7.41 (1H, m, H^4), 2.99 (2H, s, CH_2), 2.77 (6H, s, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 138.2, 138.2, 136.8, 136.6, (136.7 or 136.1), 130.2, 124.2, 124.2, 123.9, 123.7, 122.1, 122.0, 122.0, 121.8, 65.3 (CH_2), 52.2 (CH_3).

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{72}\text{H}_{104}\text{F}_{30}\text{N}_{24}\text{P}_5\text{Pt}_4^{3+}$: 936.522. Found: 936.5239

[Pd_n(tmdach)_n(L^H)_n](PF₆)_{2n}; (T-15, n=3; C-15, n=4):



To a degassed solution of $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{R,R-1,2-tmdach})]$ (30.1 mg, 75 μmol , 1 equiv.) in H_2O (15 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-imidazolyl)benzene (15.8 mg, 75 μmol , 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The yellow solution was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF_6 (20 mL) was added to the colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H_2O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800). Then, ethanol_(abs) (5 mL) was added followed by diethyl ether (20 mL) and the suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was washed with diethyl ether (10 mL) and

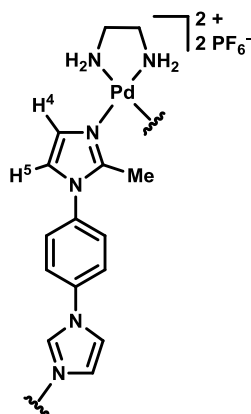
separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (45.4 mg, 84% yield). (Annexe 20)

Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.48 (1H, t, $J=1.3$ Hz, H^2), 7.63 (2H, s, H-aryl), 7.57 (1H, t, $J=1.7$ Hz, H^5), 7.48 (1H, t, $J=1.5$ Hz, H^4), 3.18 (1H, m, N-CH-CH₂), 2.71 (3H, s, $\text{CH}_{3\text{ax}}$), 2.52 (3H, s, $\text{CH}_{3\text{eq}}$), 2.11 (1H, m, N-CH-CHH_{eq}), 1.77 (1H, m, N-CH-CH₂-CHH_{eq}), 1.26 (1H, m, N-CH-CHH_{ax}), 1.22 (1H, m, N-CH-CH₂-CHH_{ax}).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 137.8 (CH^2), 136.7 (C-aryl), 129.8 (CH^4), 123.8 (CH-aryl), 121.8 (CH^5), 72.6 (CH-CH₂), 50.0 ($\text{CH}_{3\text{eq}}$), 43.9 ($\text{CH}_{3\text{ax}}$), 24.9 (CH_2), 24.8 (CH_2).

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{F}_{24}\text{N}_{18}\text{P}_4\text{Pd}_3^{2+}$: 1019.1863. Found: 1019.1882.

$[\text{Pd}_n(\text{en})_n(\text{L}^{2\text{Me}})_n](\text{PF}_6)_{2n}$; (**T-11**, $n=3$; **C-11**, $n=4$):



To a degassed solution of $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ (21.8 mg, 75 μmol , 1 equiv.) in H_2O (15 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-(2-methyl)imidazolyl)benzene (17.9 mg, 75 μmol , 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$ for 24 h. The white mixture was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF_6 (20 mL) was added to the colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H_2O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in ethanol_(abs) (5 mL), precipitated with diethyl ether (20 mL) and separated by centrifugation (10 min,

7800 rpm). The solid was washed with diethyl ether (10 mL) and the resulting suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (44.8 mg, 86% yield). (Annexe 15)

Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 7.46 (2H, s, H-aryl), 7.30-7.28 (2H, H^5+H^4), 4.13 (2H, s, NH_2), 2.85 (2H, s, CH_2), 2.47 (3H, s, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): Not enough signal.

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{F}_{24}\text{N}_{18}\text{P}_4\text{Pd}_3^{2+}$: 896.0689. Found: 896.0694.

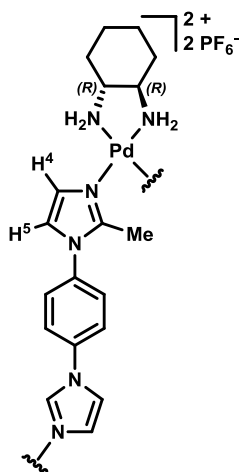
Square data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 7.53 (2H, s, H-aryl), 7.30 (1H, d, $J= 1.6$ Hz, H^4), 7.28 (1H, d, $J= 1.6$ Hz, H^5), 4.03 (2H, s, NH_2), 2.85 (2H, s, CH_2), 2.62 (3H, s, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 148.1 (C- CH_3), 137.9 (C-aryl), 130.6 (CH^4), 124.1 (CH-aryl), 121.4 (CH^5), 47.8 (CH_2).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -72.67 (d, $J= 703$ Hz)

^{31}P NMR (160 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -144.63 (hept, $J= 699$ Hz)

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{F}_{30}\text{N}_{24}\text{P}_5\text{Pd}_4^{3+}$: 780.3985. Found: 780.3995.

[Pd_n(dach)_n(L^{2Me})_n](PF₆)_{2n}; (T-14, n=3; C-14, n=4):

To a degassed solution of [Pd(NO₃)₂(R,R-dach)] (34.5 mg, 100 μmol, 1 equiv.) in H₂O (20 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-(2-methyl)imidazolyl)benzene (23.9 mg, 100 μmol, 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The white mixture was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF₆ (20 mL) was added to the colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H₂O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). Then, ethanol_(abs) (5 mL) was added followed by diethyl ether (20 mL) and the suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was washed with diethyl

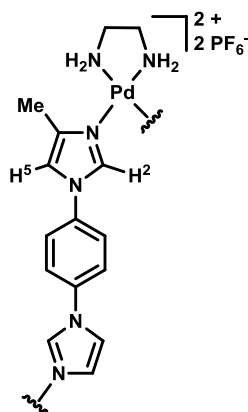
ether (10 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (44.2 mg, 59% yield). (Annexe 19)

Triangle data: ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 7.47 (2H, s, H-aryl), 7.32-7.28 (2H, H⁵+H⁴), 4.31 (1H, NHH_{eq}), 3.79 (1H, NHH_{ax}), 2.69 (1H, CH-CH₂), 2.48 (3H, s, CH₃), 2.0 (1H, CH-CHH_{eq}), 1.69 (1H, CH-CH₂-CHH_{eq}), 1.31 (1H, CH-CHH_{ax}), 1.18 (1H, CH-CH₂-CHH_{ax}).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm): Not enough signal.

Square data: ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 7.53 (2H, s, H-aryl), 7.32 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H⁴), 7.28 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H⁵), 4.31 (1H, dboard, *J* = 9.1 Hz, NHH_{eq}), 3.79 (1H, tboard, *J* = 10.1 Hz, NHH_{ax}), 2.69 (1H, s, CH-CH₂), 2.64 (3H, s, CH₃), 2.00 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, CH-CHH_{eq}), 1.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, CH-CH₂-CHH_{eq}), 1.31 (1H, m, CH-CHH_{ax}), 1.18 (1H, m, CH-CH₂-CHH_{ax}).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 148.2 (C-CH₃), 138.0 (C-aryl), 128.6 (CH⁴), 128.3 (CH-aryl), 123.7 (CH⁵), 62.0 (CH-CH₂), 34.0 (CH-CH₂), 24.6 (CH-CH₂-CH₂), 15.0 (CH₃).

[Pd_n(en)_n(L^{4Me})_n](PF₆)_{2n}; (T-10, n=3; C-10, n=4):

To a degassed solution of [Pd(NO₃)₂(en)] (21.8 mg, 75 μmol, 1 equiv.) in H₂O (15 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-(4-methyl)imidazolyl)benzene (17.9 mg, 75 μmol, 1 equiv.) was added. The mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The brown mixture was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF₆ (20 mL) was added to the colorless solution and the precipitate formed was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H₂O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in ethanol_(abs) (5 mL), precipitated with diethyl ether (20 mL) and separated by centrifugation (10 min,

7800 rpm). The solid was washed with diethyl ether (10 mL) and the suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (44.8 mg, 90% yield). (Annexe 14)

Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.33 (1H, d, $J= 1.7$ Hz, H^2), 7.63 (2H, s, H-aryl), 7.37 (1H, t, $J= 1.3$ Hz, H^5), 4.08 (2H, s, NH_2), 2.86 (2H, s, CH_2), 2.53 (3H, d, $J= 0.7$ Hz, CH_3).

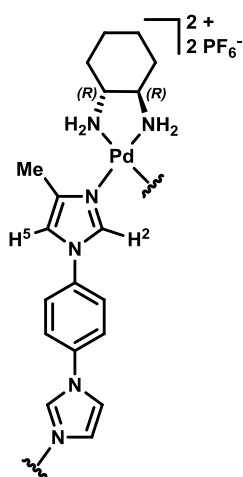
^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 139.2 (C- CH_3), 137.5 (CH^2), 136.7 (C-aryl), 123.7 (CH-aryl), 117.8(CH^5), 47.7 (CH_2), 14.0 (CH_3).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -72.54 (d, $J= 703$ Hz)

^{31}P NMR (160 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -144.56 (hept, $J= 699$ Hz)

HRMS (ESI): Calculated for $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{F}_{24}\text{N}_{18}\text{P}_4\text{Pd}_3^{2+}$: 896.0689. Found: 896.0705.

[Pd_n(dach)_n(L^{4Me})_n](PF₆)_{2n}; (T-13, n=3; C-13, n=4):



To a degassed solution of $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{R,R-dach})]$ (34.5 mg, 100 μmol , 1 equiv.) in H_2O (20 mL, 5 mM), 1,4-bis(1-(4-methyl)imidazolyl)benzene (23.8 mg, 100 μmol , 1 equiv.). The mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$ for 24 h. The white mixture was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). A saturated aqueous solution of KPF_6 (20 mL) was added to the colorless solution and the precipitate was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The resulting white solid was washed with a minimum of H_2O (5 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). Then, ethanol_(abs) (5 mL) was added followed by diethyl ether (20 mL) and the suspension was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm).

The resulting solid was washed with diethyl ether (10 mL) and separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm). The solid was dissolved in a minimum amount of acetonitrile (2 mL), filtered (0.45 μm), concentrated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The product was obtained as a white solid (51.2 mg, 68% yield). (Annexe 18)

Triangle data: ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.38 (1H, d, $J= 1.7$ Hz, H^4), 7.64 (2H, s, H-aryl), 7.37 (1H, t, $J= 1.2$ Hz, H^5), 4.28 (1H, dboard, $J= 8.9$ Hz, NHH_{eq}), 3.76 (1H, tboard, $J= 10.1$ Hz, NHH_{ax}), 2.72 (1H, sboard, CH-CH_2), 2.55 (3H, d, $J= 0.7$ Hz, CH_3), 2.04 (1H, dboard, $J= 12$ Hz, CH-CHH_{eq}), 1.69 (1H, dboard, $J= 8.4$ Hz, $\text{CH-CH}_2\text{-CHH}_{eq}$), 1.35 (1H, m, CH-CHH_{ax}), 1.18 (1H, m, $\text{CH-CH}_2\text{-CHH}_{ax}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 139.2 (C- CH_3), 137.5 (CH^2), 136.7 (C-aryl), 123.7 (CH-aryl), 117.7(CH^5), 62.1 (CH-CH_2), 33.9 (CH-CH_2), 24.6 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$), 14.0 (CH_3).

III.7 Bibliographie

- (1) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Preparation of a Macrocyclic Polynuclear Complex, [(En)Pd(4,4'-Bpy)]₄(NO₃)₈ (En = Ethylenediamine, Bpy = Bipyridine), Which Recognizes an Organic Molecule in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5645–5647.
- (2) Holló-Sitkei, E.; Tárkányi, G.; Párkányi, L.; Megyes, T.; Besenyi, G. Steric Effects in the Self-Assembly of Palladium Complexes with Chelating Diamine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (10), 1573–1583.
- (3) Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. On the Structure of Transition-Metal-Linked Molecular Squares. *Chem. Commun.* **1996**, No. 13, 1535–1536.
- (4) Yamaguchi, K. Cold-Spray Ionization Mass Spectrometry: Principle and Applications. *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38* (5), 473–490.
- (5) Sakamoto, S.; Fujita, M.; Kim, K.; Yamaguchi, K. Characterization of Self-Assembling Nano-Sized Structures by Means of Coldspray Ionization Mass Spectrometry. *Tetrahedron* **2000**, *56* (7), 955–964.
- (6) Schalley, C. A.; Müller, T.; Linnartz, P.; Witt, M.; Schäfer, M.; Lützen, A. Mass Spectrometric Characterization and Gas-Phase Chemistry of Self-Assembling Supramolecular Squares and Triangles. *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8* (15), 3538–3551.
- (7) Schweiger, M.; Seidel, S. R.; Arif, A. M.; Stang, P. J. Solution and Solid State Studies of a Triangle–Square Equilibrium: Anion-Induced Selective Crystallization in Supramolecular Self-Assembly. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (9), 2556–2559.
- (8) Roy, B.; Saha, R.; Ghosh, A. K.; Patil, Y.; Mukherjee, P. S. Versatility of Two Diimidazole Building Blocks in Coordination-Driven Self-Assembly. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (6), 3579–3588.
- (9) Sakamoto, S.; Yoshizawa, M.; Kusakawa, T.; Fujita, M.; Yamaguchi, K. Characterization of Encapsulating Supramolecules by Using CSI-MS with Ionization-Promoting Reagents. *Org. Lett.* **2001**, *3* (11), 1601.

Chapitre 4

AUTO-ASSEMBLÉES DE COORDINATION

TRIDIMENSIONNELLES

IV Auto-assemblées de coordination tridimensionnelles

IV.1 Introduction

Le principal objectif de ces travaux de thèse est de réaliser l'auto-assemblage de prismes chiraux pour des applications potentielles en catalyse.

Pour cela, nous nous sommes intéressés aux supramolécules de coordination prismatiques composées de trois briques moléculaires différentes (Schéma IV.1-1) : deux ligands azotés tritopiques pour former les deux bases du prisme, trois ligands azotés bitopiques comme piliers et six complexes métalliques pour les six sommets de la structure prismatique.

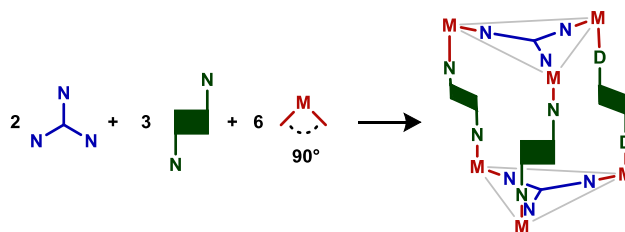


Schéma IV.1-1: Auto-assemblage d'une supramolécule de coordination prismatique chirale

Pour réaliser les auto-assemblages des cages moléculaires, nous avons synthétisé quinze briques moléculaires différentes (Figure IV.1-1) ; cinq ligands bitopiques dont les vecteurs de coordination colinéaires sont non alignés : L^H , L^{2Me} , L^{4Me} , L^{naph} et L^{anth2} ; quatre ligands tritopiques **4tpt**, **3tpt**, **tib** et **tipt**, les trois derniers étant prochiraux ; et enfin, six complexes de coordination, trois complexes de palladium achiraux **Pd-1**, **Pd-2** et **Pd-3**, deux chiraux, **Pd-4** et **Pd-5**, et un complexe de platine achiral **Pt-1**.

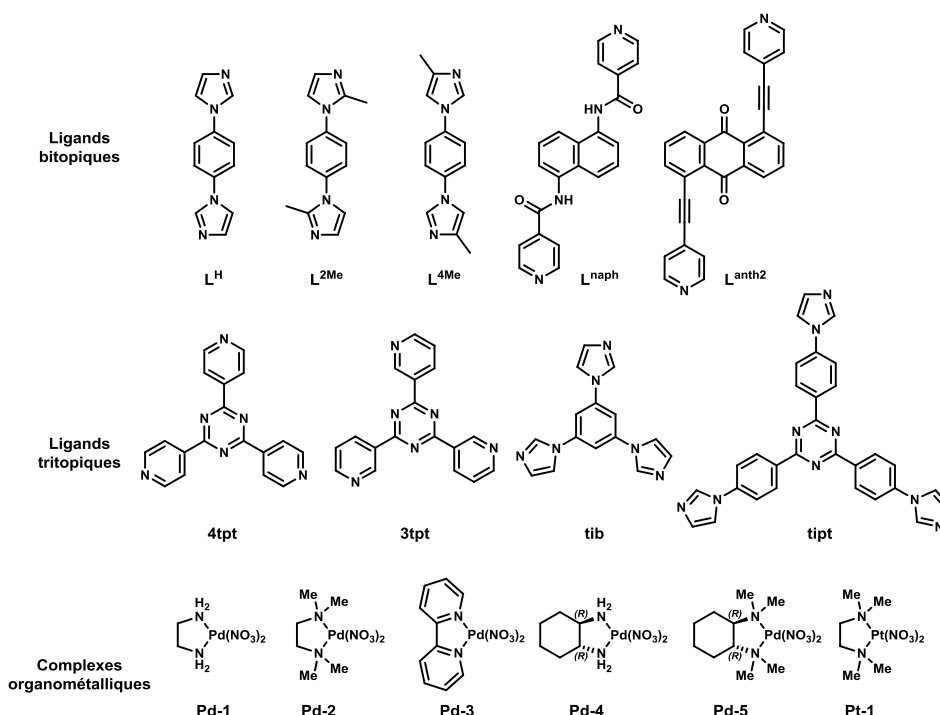


Figure IV.1-1: Briques moléculaires envisagées

Toutefois, l'auto-assemblage étant un processus sous contrôle thermodynamique, des structures tétraédriques tronquées, triangulaires et/ou carrées peuvent également être formées par auto-assemblage des complexes avec respectivement les ligands tritopiques et les ligands bitopiques (Figure IV.1-2).

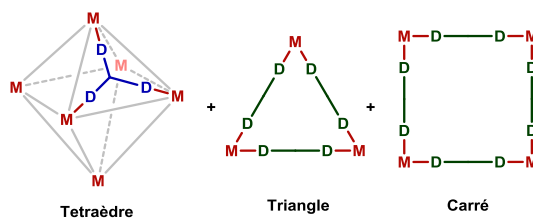


Figure IV.1-2: Structures tétraédriques tronquées, triangulaires et carrées

Pour déplacer l'équilibre vers la formation exclusive de la structure prismatique désirée, l'utilisation d'un invité aromatique a été envisagée.¹ En effet, les interactions π - π entre l'invité et les bases de la structure entraînent une encapsulation de l'invité dans la structure hôte. Le système hôte-invité stabilisé devient alors le produit thermodynamique.

Dans ce chapitre, la voie de synthèse permettant la formation des auto-assemblées de coordination prismatiques ainsi que leur caractérisation seront présentées. L'étude de leur chiralité sera également détaillée.

IV.2 Synthèses et caractérisation des structures prismatiques

IV.2.1 Détermination de la voie de synthèse

IV.2.1.1 Essais préliminaires

Les premiers essais d'auto-assemblage ont été réalisés en adaptant la procédure décrite dans la littérature pour la synthèse d'auto-assemblées de coordination prismatiques achirales.¹ Les ligands **L^H**, **4tpt** et le complexe **Pd-2** ont ainsi été introduits dans les proportions stœchiométriques 3/2/6 en présence de différents invités potentiels (**I**) (Schéma IV.2-1). Les réactions ont été effectuées dans D₂O à 100°C, dans des vials fermés, sous agitation pendant 4h. Le mélange réactionnel a ensuite été analysé par spectroscopie RMN ¹H après filtration.

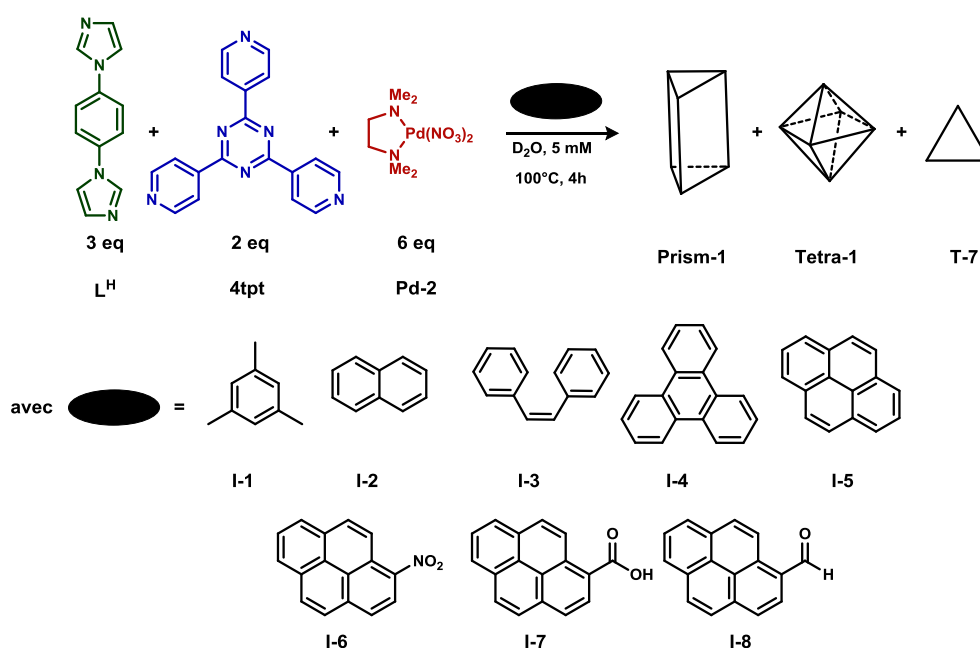


Schéma IV.2-1: Schéma réactionnel des premiers auto-assemblages envisagés

Avec le 1-pyrèncarboxaldéhyde (**I-8**), la formation d'une ou plusieurs nouvelles auto-assemblées ont été observées. En effet, l'analyse du spectre RMN ¹H du brut réactionnel permet de distinguer huit nouveaux signaux (Figure IV.2-1), qui ont tous pu être attribués à une des briques moléculaires utilisées. Les deux signaux larges à 9,1 ppm et 7,8 ppm ont été attribués aux protons du ligand **4tpt**. Les trois signaux entre 8,0 et 8,5 ppm correspondent aux protons du dérivé de l'imidazole **L^H**. Enfin, les trois signaux entre 2,6 et 3,2 ppm peuvent être associés au ligand chélatant tmeda du complexe **Pd-2**. Par ailleurs, les intégrations des protons des ligands **L^H** et **4tpt** sont en accord avec celles attendues pour une structure prismatique. Par contre, le rapport des intégrations de **Pd-2** avec **L^H** d'une part et **4tpt** d'autre part n'a pas pu être déterminé compte tenu de la complexité des signaux entre 2,5 et 3,2 ppm. On peut remarquer de nombreux signaux de faible intensité entre 5,0 et 7,0 ppm correspondant aux déplacements chimiques attendus pour un invité encapsulé.

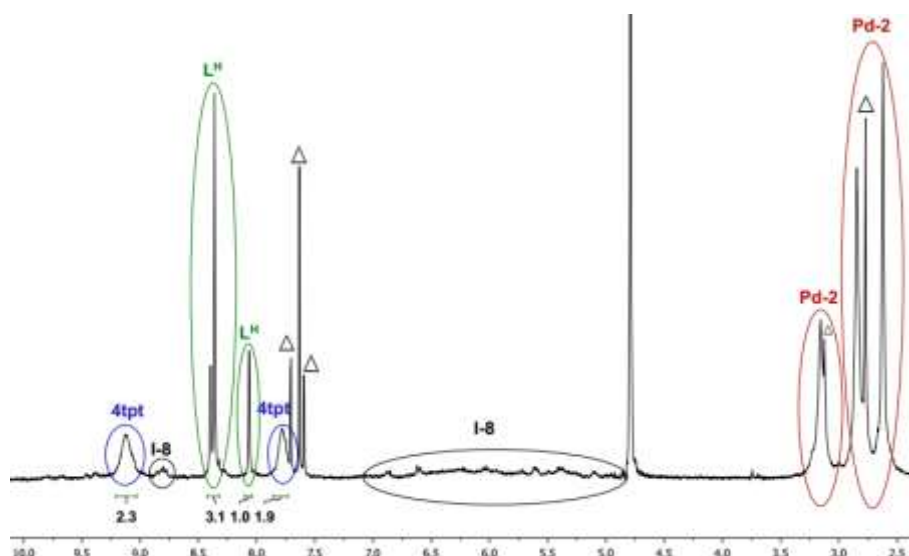


Figure IV.2-1 : Spectre RMN ^1H du brut réactionnel dans D_2O

Il est à noter que le triangle **T-7** est formé en quantité non négligeable et qu'aucune trace du tétraèdre **Tetra-1** n'est observable.¹

Bien que les résultats soient prometteurs, la formation de l'auto-assemblée **Prism-1** doit être confirmée par une étude plus approfondie.

IV.2.1.2 Optimisation des conditions opératoires

Les conditions opératoires de l'auto-assemblage de **Prism-1** ont été optimisées afin de diminuer la quantité de **T-7** formé. Ainsi, les influences de la température, du temps de réaction, de la concentration du milieu et du nombre d'équivalents d'invités ont été étudiées (Schéma IV.2-2). Les réactions ont été effectuées dans des vials dans D_2O comme précédemment. En fin de réaction, le mélange réactionnel a été analysé par spectroscopie RMN ^1H après filtration.

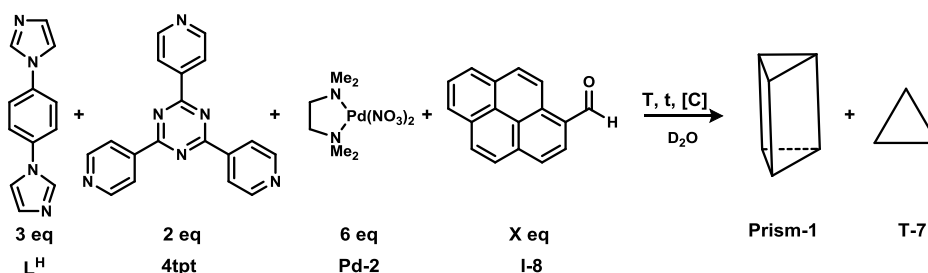


Schéma IV.2-2 : Schéma réactionnel de l'auto-assemblage de **Prism-1**

¹ La structure **Tetra-1** est connue et a été synthétisée au laboratoire selon la méthode décrite dans la littérature.^{2,3} Voir partie expérimentale

La variation de température a été étudiée pour une concentration de 5 mM en présence de six équivalents de l'invité **6**, avec des temps de réaction de 4h (Tableau IV.2-3).

Tableau IV.2-1 : Influence de la température lors de l'auto-assemblage pour la formation de **Prism-1**

Entrée	Température (°C)	Durée (h)	Concentration (mM)	Invité (eq)	Prism-1 (%)	T-7 (%)
1	40	4	5	6	57	43
2	60	4	5	6	67	33
3	80	4	5	6	55	45
4	100	4	5	6	60	40

Les distributions ont été mesurées *in situ* par spectroscopie RMN ¹H.

L'augmentation de la température de 40 à 100°C (entrées 1 à 4) montre que la formation de **Prism-1** est plus importante à 60°C. Il est à noter qu'à plus haute température, la formation de **Prism-1** diminue au profit de **T-7**.

Tableau IV.2-2 : Influence du temps de réaction lors de l'auto-assemblage pour la formation de **Prism-1**

Entrée	Température (°C)	Durée (h)	Concentration (mM)	Invité (eq)	Prism-1 (%)	T-7 (%)
2	60	4	5	6	67	33
5	60	24	5	6	86	14
6	60	48	5	6	87	13

Les distributions ont été mesurées *in situ* par spectroscopie RMN ¹H.

La variation du temps de réaction (Tableau IV.2-2) montre qu'au-delà de 24 h (entrée 5) le système n'évolue plus. L'équilibre thermodynamique est donc *a priori* atteint en 24 h.

Tableau IV.2-3 : Influence de la concentration lors de l'auto-assemblage pour la formation de **Prism-1**

Entrée	Température (°C)	Durée (h)	Concentration (mM)	Invité (eq)	Prism-1 (%)	T-7 (%)
5	60	24	5	6	86	14
7	60	24	10	6	92	9
8	60	24	20	6	94	6
9	60	24	30	6	91	9

Les distributions ont été mesurées *in situ* par spectroscopie RMN ¹H.

L'augmentation de la concentration (Tableau IV.2-3) favorise la formation de **Prism-1**, ce qui était attendu d'après le principe de Le Chatelier, la structure prismatique étant enthalpiquement favorisée. Cependant, à une concentration égale ou supérieure à 20 mM (entrées 8 et 9), des produits non identifiés précipitent, diminuant le rendement global de la réaction.

Tableau IV.2-4 : Influence de la stœchiométrie lors de l'auto-assemblage pour la formation de **Prism-1**

Entrée	Température (°C)	Durée (h)	Concentration (mM)	Invité (eq)	Prism-1 (%)	T-7 (%)
10	60	24	5	1	22	51*
11	60	24	5	2	57	43
12	60	24	5	3	72	22
13	60	24	5	4	85	15
14	60	24	5	5	84	16
5	60	24	5	6	86	14

*Formation du tétraèdre **Tetra-1** dans une proportion de 26%. Les distributions ont été mesurées *in situ* par spectroscopie RMN ¹H.

Lorsqu'un seul équivalent d'invité **I-8** est utilisé, le tétraèdre **Tetra-1** se forme en quantité significative (26%, entrée 10). A partir de deux invités, **Tetra-1** n'est plus observé (entrée 11). Au-delà de quatre équivalents, la distribution de **Prism-1** / **T-7** n'évolue plus (entrées 13, 14 et 5). L'augmentation du nombre d'équivalents de l'invité **I-8** (Tableau IV.2-4) semble donc stabiliser **Prism-1** et/ou déstabiliser **Tetra-1**.

D'après ce criblage, nous avons donc déterminé que les briques moléculaires **L^H**, **4tpt**, **Pd-2** dans des quantités stœchiométriques, à 10 mM, en présence de 4 équivalents de **I-8**, forment le **Prism-1** en 24 h à 60 °C (Schéma IV.2-3).

En réalisant la synthèse dans H₂O, **Prism-1** a été obtenu en plus grande quantité avec une pureté proche de 92% déterminée par spectroscopie RMN ¹H, ce qui a été suffisant pour l'élucidation de sa structure.

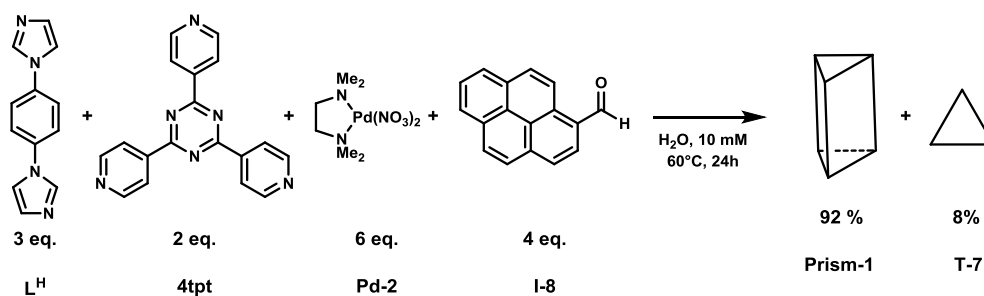


Schéma IV.2-3: Auto-assemblage optimisé de **Prism-1**

IV.2.1.3 Caractérisation de l'auto-assemblée **Prism-1**

L'attribution des signaux a été réalisée par spectroscopie RMN ^1H (Figure IV.2-2) et confirmée par spectroscopie RMN ^{13}C , COSY, HSQC et NOESY (Annexe 24).

En RMN ^1H , l'intégration des signaux des briques moléculaires L^{H} / **4tpt** / **Pd-2** coïncident avec celles attendues pour une structure prismatique (3 piliers L^{H} / 2 bases **4tpt** / 6 sommets **Pd-2**).

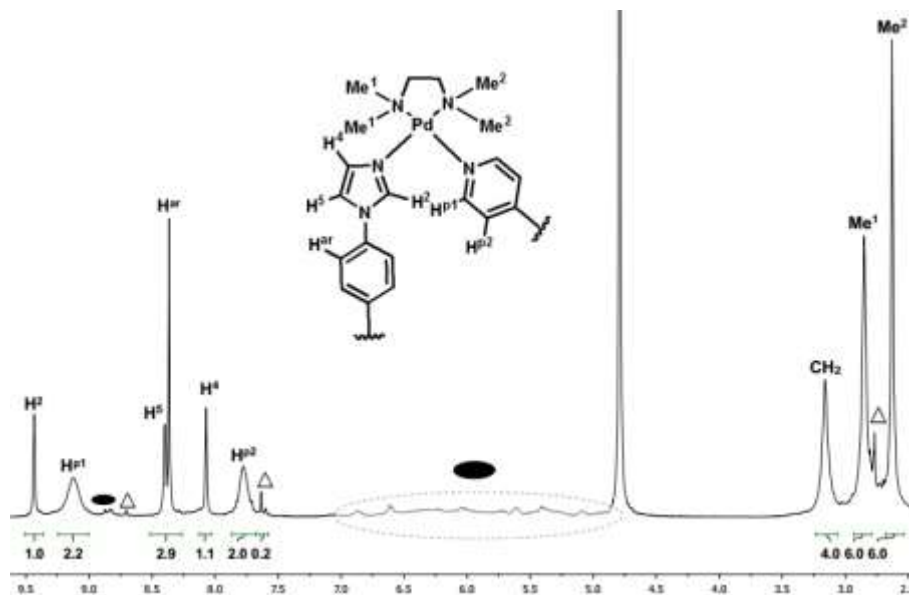


Figure IV.2-2 : Spectre RMN ^1H de **Prism-1** dans D_2O

L'analyse du spectre NOESY (Annexe 24) montre un couplage NOE entre les méthyles de la tmeda et les protons de l'imidazole et de la pyridine (Figure IV.2-3). De plus, un couplage entre les protons H^4 et H^{P1} (figure IV.2-3) a également été observé. Ces deux observations confirment la coordination des ligands L^{H} et **4tpt** sur un même centre métallique de palladium.

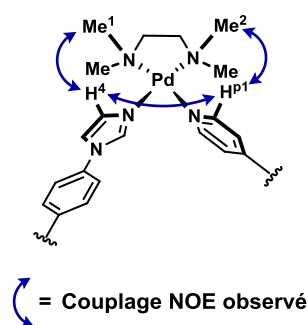


Figure IV.2-3 : Couplages NOE observés par spectroscopie RMN NOESY

Par ailleurs, tous les couplages NOE du spectre sont négatifs, ce qui met en avant la taille importante de **Prism-1** qui a été confirmée par spectroscopie RMN DOSY (Annexe 24). En effet, le coefficient de diffusion D de **Prism-1** a été déterminé ($D=1,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et correspond à une supramolécule plus volumineuse que l'auto-assemblée triangulaire **T-7** ($D=1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

L'encapsulation de l'invité **I-8** est mise en évidence par les signaux blindés observés entre 5,0 et 7,0 ppm et le signe négatif des effets NOE associés à ces protons.¹ Néanmoins, la trop faible intensité de ces signaux ne permet, ni d'observer par NOESY une interaction entre **I-8** et **Prism-1**, ni de déterminer son coefficient de diffusion avec précision.

Cependant, la formation du **Prism-1**⊃(**I-8**)_n a été mise en évidence comme le montre les analyses effectuées par spectroscopie RMN (Annexe 24).

IV.2.2 Essais d'auto-assemblages

Le succès de l'auto-assemblage de la structure prismatique **Prism-1** ayant été validé avec **Pd-2**, des essais ont été réalisés en faisant varier les ligands tritopiques (**3tpt**, **tib**, **tipt**) en présence de l'invité **I-8**. Malheureusement, aucune auto-assemblée n'a pu être clairement identifiée.

Un second criblage d'auto-assemblages a été réalisé en faisant varier les complexes de coordination, les ligands bitopiques et les invités mais en conservant le ligand **4tpt** (Schéma IV.2-4).

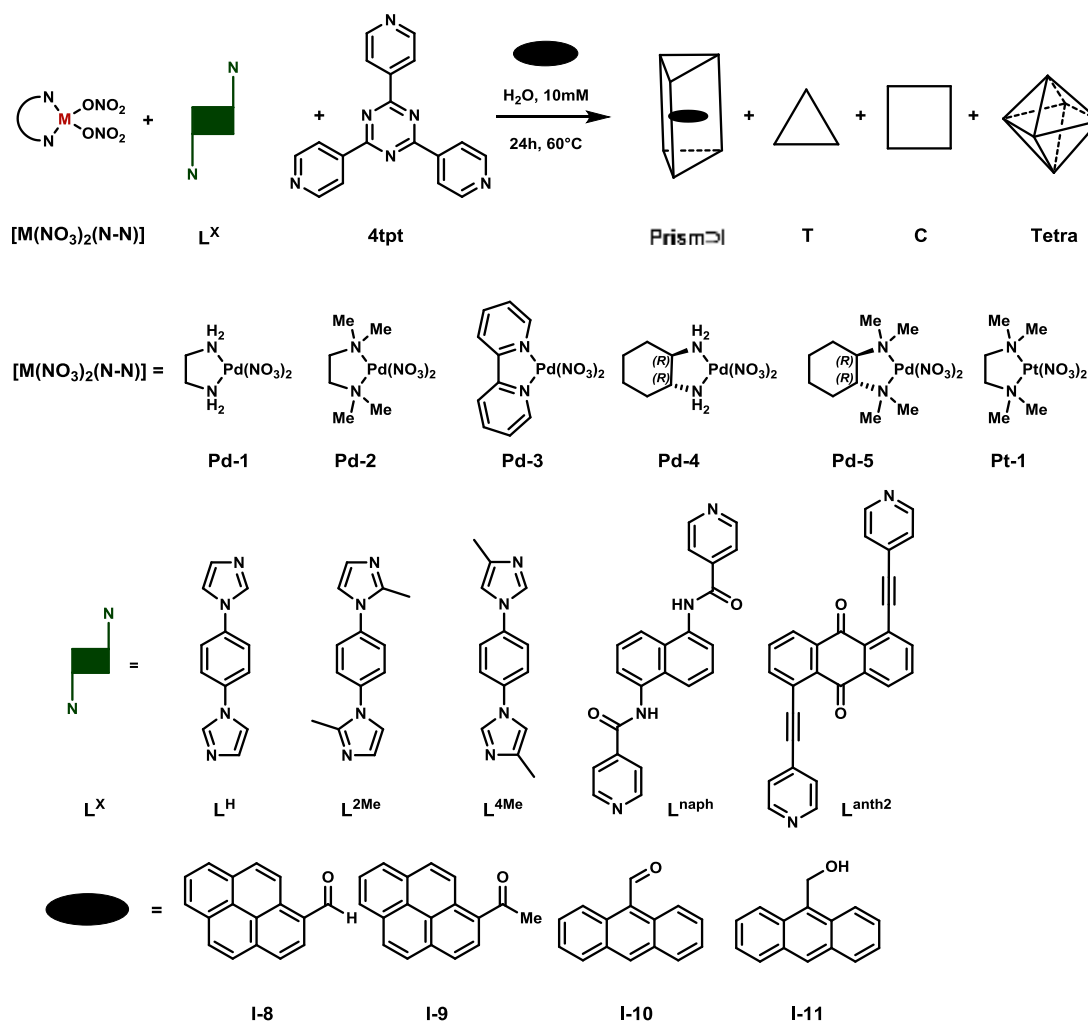


Schéma IV.2-4 : Auto-assemblages étudiés à partir des différentes briques moléculaires

Dans un premier temps, nous avons examiné l'influence du ligand bitopique. L'auto-assemblage a été effectué avec le complexe **Pd-2**, le ligand tritopique **4tpt** en présence de l'invité **I-8** (Tableau IV.2-5).

Tableau IV.2-5 : Influence de la nature du ligand bitopique lors de l'auto-assemblage **Pd-2** / L^X / **4tpt** / **I-8**

Entrée	Complexe [M(NO ₃) ₂ (N-N)]	Ligand bitopique L^X	Invité I	Prism⇨I (%)	T+C (%)	Tetra (%)
1	Pd-2	L^H	I-8	92	8	<1
2	Pd-2	L^{2Me}	I-8	nd	nd	nd
3	Pd-2	L^{4Me}	I-8	99	<1	<1
4	Pd-2	L^{naph}	I-8	0	nd	nd
5	Pd-2	L^{anth2}	I-8	0	0	100

nd = non déterminé

Les ligands L^{2Me} , L^{naph} et L^{anth2} ne semblent pas permettre la formation des auto-assemblées (entrées 2, 4 et 5) alors que le ligand L^{4Me} conduit à la formation quasi-quantitative de la structure prismatique (entrée 3) comme le montre le spectre RMN ¹H (Figure IV.2-4).

L'influence du complexe a ensuite été étudiée avec les ligands bitopiques de l'imidazole L^H , L^{2Me} et L^{4Me} (Tableau IV.2-6).

Tableau IV.2-6 : Influence de la nature du complexe lors de l'auto-assemblage [M(NO₃)₂(N-N)] / L^X / **4tpt** / **I-8**

Entrée	Complexe [M(NO ₃) ₂ (N-N)]	Ligand bitopique L^X	Invité I	Prism⇨I (%)	T+C (%)	Tetra (%)
1	Pd-2	L^H	I-8	92	8	<1
6	Pd-1	L^H	I-8	63	30	7
7	Pd-1	L^{2Me}	I-8	64	35	1
8	Pd-1	L^{4Me}	I-8	63	30	7
9	Pd-3	L^H	I-8	nd	nd	nd
10	Pd-3	L^{4Me}	I-8	nd	nd	nd
11	Pt-1	L^{4Me}	I-8	nd	nd	nd
12	Pt-1	L^H	I-8	nd	nd	nd

nd = non déterminé

L'utilisation du complexe **Pd-1** conduit aussi à la formation des auto-assemblées prismatiques (entrées 6, 7 et 8). Cependant, quel que soit l'encombrement des sites donneurs du ligand bitopique, l'équilibre

n'a pas pu être déplacé vers la formation du prisme seul et les proportions, déterminées par spectroscopie RMN ^1H , restent proches de 65%.

Dans le cas du complexe **Pd-3** (entrées 9 et 10) il n'a pas été possible de conclure définitivement quant à la formation de la structure prismatique avec les ligands L^{H} et $\text{L}^{4\text{Me}}$. La complexité des spectres, due aux nombreux protons aromatiques, ne permet pas l'intégration des différents signaux aromatiques avec précision. Néanmoins, dans le cas de l'auto-assemblage **Pd-3** / L^{H} / **4tpt** (entrée 9), des signaux pouvant correspondre à ceux d'un invité encapsulé ont été observés par spectroscopie RMN ^1H entre 5,0 et 7,0 ppm. Ce qui tend à montrer la formation d'un système hôte-invité.

Lorsque **Pt-1** a été utilisé (entrées 11 et 12), le spectre RMN ^1H était inexploitable et ne permettait pas de caractériser les espèces en solution.

Enfin, nous avons étudié l'influence de l'invité. Pour cela, nous avons choisi la réaction d'auto-assemblage entre **Pd-2**, L^{H} et **4tpt**. Rappelons que le pyrène **I-5** ne permet pas la formation de la structure prismatique **Prism-1** (Tableau IV.2-7) alors que le pyrène carboxaldéhyde **I-8** favorise la formation de **Prism-1**. Nous avons donc testé plusieurs invités possédant un atome d'oxygène (**I-9**, **I-10** et **I-11**) *a priori* impliqué dans la stabilisation de l'édifice.

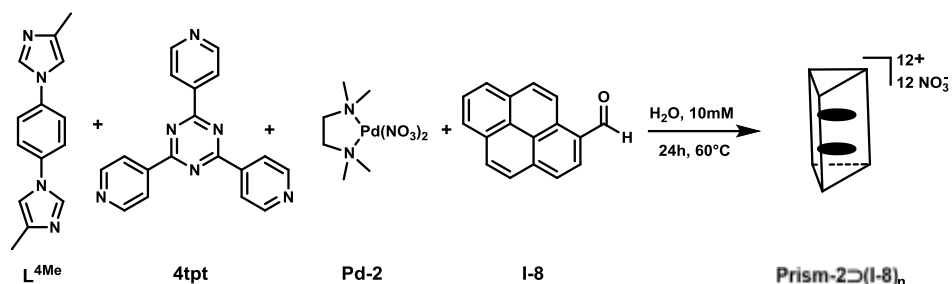
Tableau IV.2-7 : Influence de la nature de l'invité lors de l'auto-assemblage **Pd-2** / L^{H} / **4tpt** / **I**

Entrée	Complexe [M(NO ₃) ₂ (N-N)]	Ligand bitopique L^{X}	Invité I	Prism ⇌ I (%)	T+C (%)	Tetra (%)
1	Pd-2	L^{H}	I-8	92	8	<1
13	Pd-2	L^{H}	I-9	75	25	<1
14	Pd-2	L^{H}	I-10	46	43	11
15	Pd-2	L^{H}	I-11	59	22	19

La fonction cétone de l'invité **I-9**, plus encombrée que l'aldéhyde **I-8**, conduit à un moins bon résultat (entrées 1 vs 13).

Les invités dérivés de l'anthracène **I-10** et **I-11** (entrées 14 et 15) possèdent un système aromatique de taille plus petite, probablement insuffisante pour stabiliser la structure prismatique.

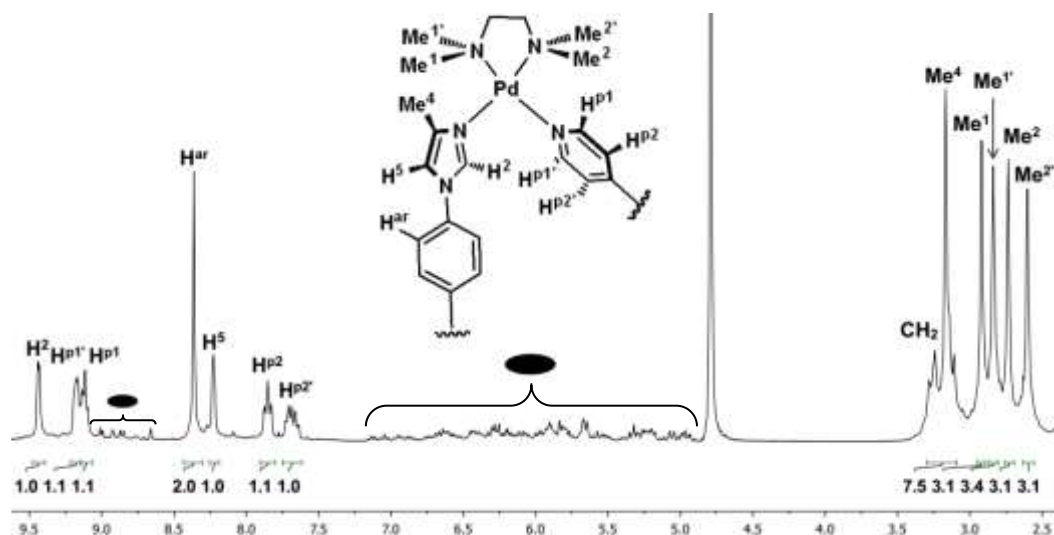
En conclusion, le meilleur résultat a été obtenu pour l'auto-assemblage **Pd-2** / $\text{L}^{4\text{Me}}$ / **4tpt** en présence de l'invité **I-8** (Schéma IV.2-5).

Schéma IV.2-5: Synthèse du système *Prism-2⊃(I-8)_n*

En réalisant la synthèse dans H₂O, **Prism-2⊃(I-8)_n** a été isolé en quantité suffisante pour être complètement caractérisé.

IV.2.3 Caractérisation du système auto-assemblé **Prism-2⊃(I-8)₂**

Le spectre RMN ¹H (Figure IV.2-4) de l'auto-assemblée **Pd-2 / 4tpt / L^{4Me}** obtenu en présence de l'invité **I-8** montre la présence des briques moléculaires dans des proportions attendues pour un prisme. De plus, il apparaît que les quatre protons de la pyridine ainsi que les quatre méthyles de la tmeda ne sont pas équivalents deux à deux. Ainsi, il est possible de définir deux jeux de signaux : le premier **H^{p1}**, **H^{p2}**, **Me¹** et **Me²** du côté du méthyle **Me⁴**, le second **H^{p1'}**, **H^{p2'}**, **Me^{1'}**, **Me^{2'}** du côté du proton **H²** de l'imidazole ; ce qui est cohérent avec l'utilisation de ligands bitopiques non alignés. Ceci est confirmé par les différents couplages NOE (**Me⁴ / Me¹**, **Me⁴ / H^{p1}**, **H^{p1} / Me²**, **H² / Me^{1'}**, **H² / H^{p1'}** et **H^{p1'} / Me^{2'}**) observables par NOESY et ROESY (Annexe 25).

Figure IV.2-4 : Spectre RMN ¹H du système *Prism-2⊃(I-8)₂* dans D₂O

Par ailleurs, les protons aromatiques et aldéhydiques de l'invité **I-8** sont clairement identifiables sur le spectre RMN ¹H (Figure IV.2-4), respectivement entre 4,9 et 7,2 ppm et entre 8,7 et 9,0. Ces protons apparaissent plus blindés que ceux de la molécule libre, ce qui est caractéristique de l'encapsulation de

l'invité. Ceci a été confirmé par spectroscopie DOSY (Annexe 25), où la totalité des signaux ont le même coefficient de diffusion, égal en moyenne à $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à une concentration de 10 mM. Ce faible coefficient correspond à une structure supramoléculaire et confirme l'encapsulation d'invités.

Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer avec précision le nombre d'invités encapsulés à l'intérieur de la cage par spectroscopie RMN ^1H .

L'analyse par spectrométrie de masse CSI a été effectuée sur les auto-assemblées après métathèse d'ions (PF_6^- et BF_4^-) (Schéma IV.2-6).

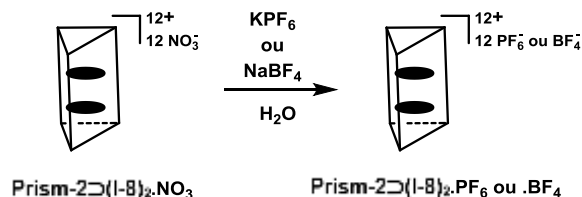


Schéma IV.2-6 : Métathèse d'ion

Elle a permis de détecter les masses correspondantes aux auto-assemblées **Prism-2.PF₆** (-3PF₆ : m/z = 1326,8289 ; -4PF₆ : m/z = 958,6303 et -5PF₆ : m/z = 737,9115), **Prism-2⊃(I-8).PF₆** (-3PF₆ : m/z = 1403,1876 et -4PF₆ : m/z = 1016,1513), **Prism-2.BF₄** (-3BF₄ : m/z = 1152,2808 ; -4BF₄ : m/z = 842,2091 et -5BF₄ : m/z = 656,5665) et **Prism-2⊃(I-8).BF₄** (-3BF₄ : m/z = 1229,3053 et -4BF₄ : m/z = 900,2295) (Annexe 25). Cela confirme sans ambiguïté la formation de la structure prismatique de l'auto-assemblée **Prism-2**. De plus, les masses correspondantes aux systèmes avec deux invités **Prism-2⊃(I-8).BF₄** (-3BF₄ : m/z = 1305,3288 et -4BF₄ : m/z = 957,7456) ont pu être identifiées ce qui indique l'encapsulation d'au moins 2 invités. Le massif isotopique de **Prism-2⊃(I-8)₂.(BF₄)₈(4+)** mesuré concorde parfaitement avec le massif isotopique calculé (Figure IV.2-5).

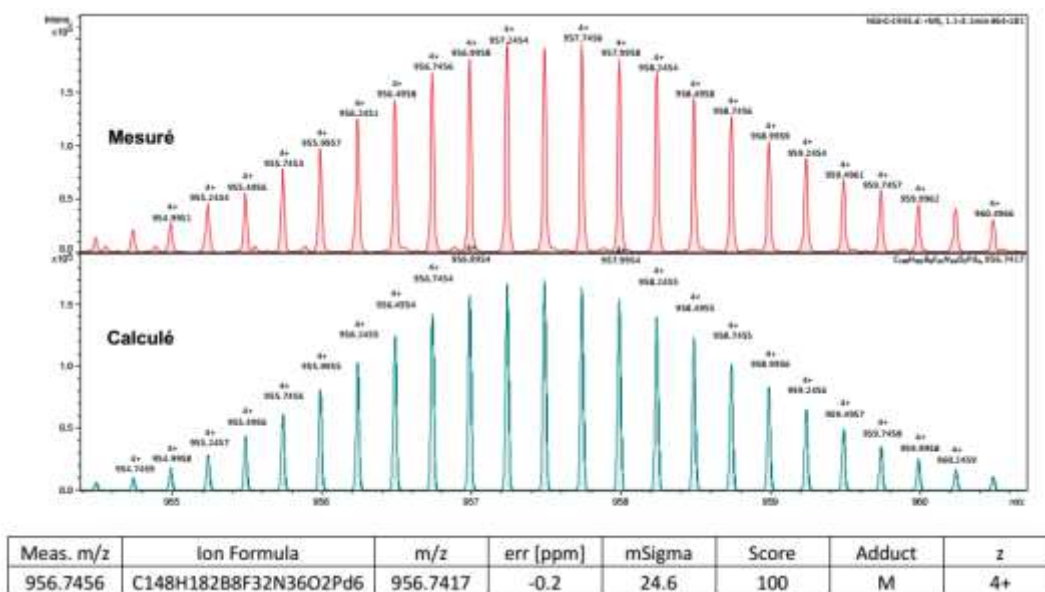


Figure IV.2-5 : Massifs isotopiques mesuré et calculé du système **Prism-2⊃(I-8)₂.(BF₄)₈(4+)**

Afin de s'assurer du nombre d'invités encapsulés, un dosage par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec étalon interne a été effectué. L'analyse permet de déterminer un nombre d'invité égal à deux.

Ainsi, l'encapsulation de deux invités **I-8** à l'intérieur de la structure est confirmée. Cependant, le spectre RMN ^1H (Figure.IV.2.4) montre un nombre surprenant de signaux pour ces deux invités **I-8**. Ceci est particulièrement vrai pour les protons aldéhydiques situés entre 8,6 et 9,2 ppm dont l'attribution a été confirmée par HSQC (voir paragraphe IV.3.1). Ces résultats semblent donc indiquer l'existence de différentes orientations des invités conduisant à l'observation de structures magnétiquement inéquivalentes. Cet effet est particulièrement notable au niveau des protons de la pyridine, ce qui explique leur complexité à 288K.

Lorsqu'on élève la température à 363K, les signaux attribués à l'invité **I-8** coalescent et ceux de la structure se simplifient (Figure IV.2-6).

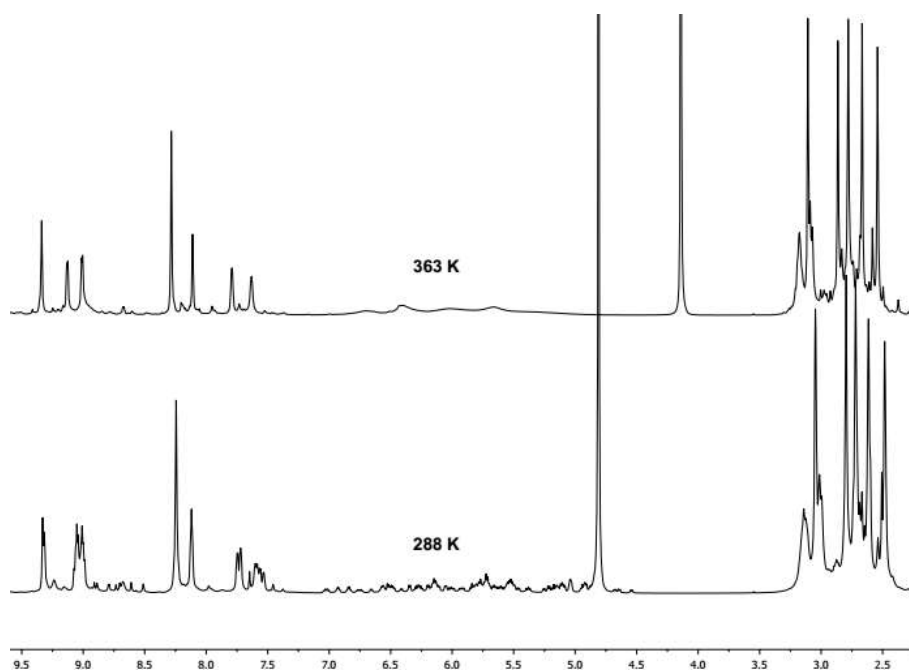


Figure IV.2-6 : Spectre RMN ^1H du système **Prism-2**-(**I-8**)₂ à 288 K et à 363 K dans D_2O

Ce résultat indique que les invités sont en équilibre rapide à l'intérieur de la structure. L'influence des invités est donc moyennée, entraînant la simplification des signaux pyridiniques de la structure. Cependant, les protons de la pyridine ainsi que ceux de la tmeda restent magnétiquement inéquivalents, indiquant que la rotation autour des quatre liaisons de coordination Pd-N est lente à l'échelle de temps de la RMN. La conformation de l'auto-assemblée est donc *a priori* fixe et la structure possède un axe de symétrie C_3 .

Le phénomène dynamique a aussi été observé par spectroscopie RMN ROESY. En effet, le signe négatif d'un effet ROE (tâche verte) est associé à des échanges de protons entre les différentes orientations des invités.

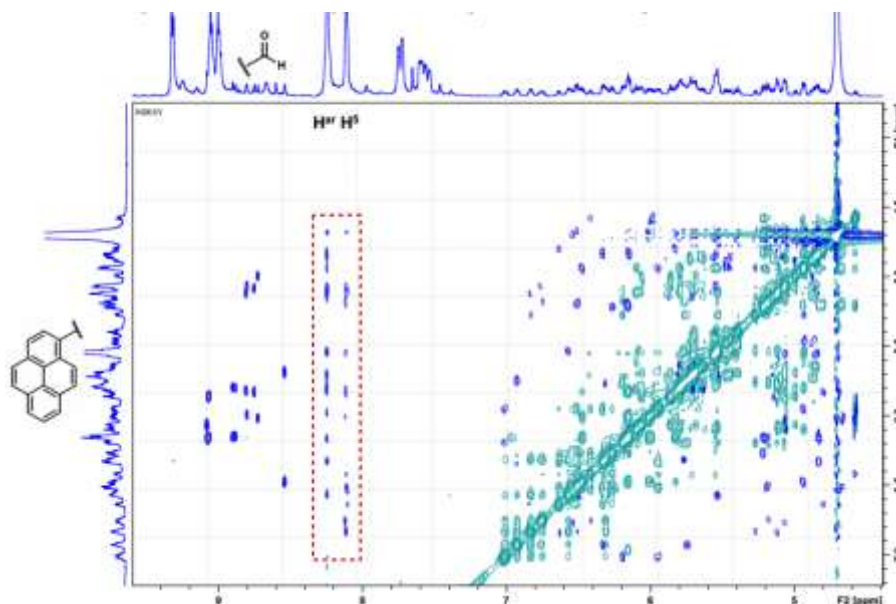


Figure IV.2-7 : Zoom du spectre RMN ROESY du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂ dans D₂O

Les couplages à travers l'espace entre les protons aromatiques de **I-8** et les protons aromatiques **H^{ar}** et **H⁵** du ligand **L^H** (servant de pilier à la structure), visibles sur le spectre ROESY (Figure IV.2-7) confirment l'encapsulation des invités dans la structure.

La structure prismatique de l'auto-assemblée **Prism-2** et l'encapsulation de deux invités **I-8** ont donc été caractérisées et confirmées en solution.

Nous avons voulu confirmer la structure du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.**X** à l'état solide. De nombreux essais de cristallisation ont été effectués. Les systèmes **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.**PF₆** et **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.**BF₄** ne sont pas assez stables en solution pour pouvoir être cristallisés. Par contre, la structure **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.**NO₃** permet l'obtention de monocristaux. Malgré leurs apparentes cristallinités confirmées au microscope, l'analyse par DRX n'a pas pu être effectuée à cause d'un trop faible nombre de diffractions.

IV.2.4 Conclusion

Des structures prismatiques **Prism-1** et **Prism-2** ont été synthétisées à partir de l'auto-assemblage **Pd-2 / 4tpt / L^H** et **L^{4Me}** respectivement, en présence de l'invité **I-8**.

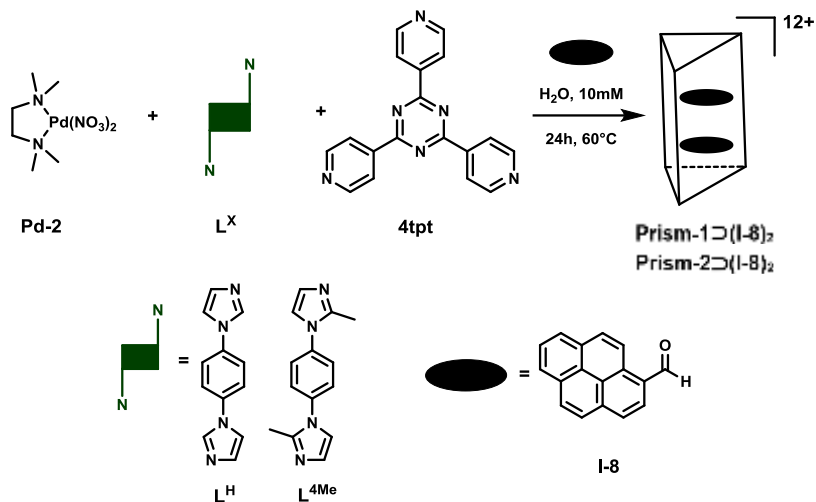


Schéma IV.2-7 : Schéma réactionnel des auto-assemblages des systèmes

Ces structures ont été obtenues avec d'excellents rendements, supérieurs à 90%, et d'excellentes puretés (déterminées par spectroscopie RMN ¹H), 98% dans le cas de **Prism-2**.

IV.3 Étude de la structure de l'auto-assemblée de coordination prismatique

Prism-2

La structure **Prism-2** a été choisie pour cette étude car elle est obtenue avec une meilleure pureté que **Prism-1**.

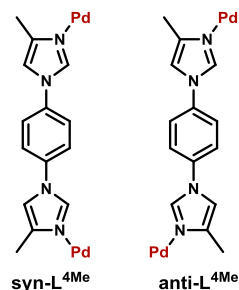


Figure IV.3-1 : Conformation *syn* et *anti* du ligand L^H

L'analyse du spectre ^1H a mis en évidence l'homochiralité des six palladiums et l'existence d'un axe de symétrie C_3 pour cette structure prismatique.

En tenant compte des conformations *syn* ou *anti* du ligand $L^{4\text{Me}}$ coordonné sur le palladium (Figure IV.3-1), il n'existe que trois conformations possibles pour l'auto-assemblée **Prism-2** : **syn-Prism-2**, **(anti,M)-Prism-2** et **(anti,P)-Prism-2** (Schéma IV.3-1).

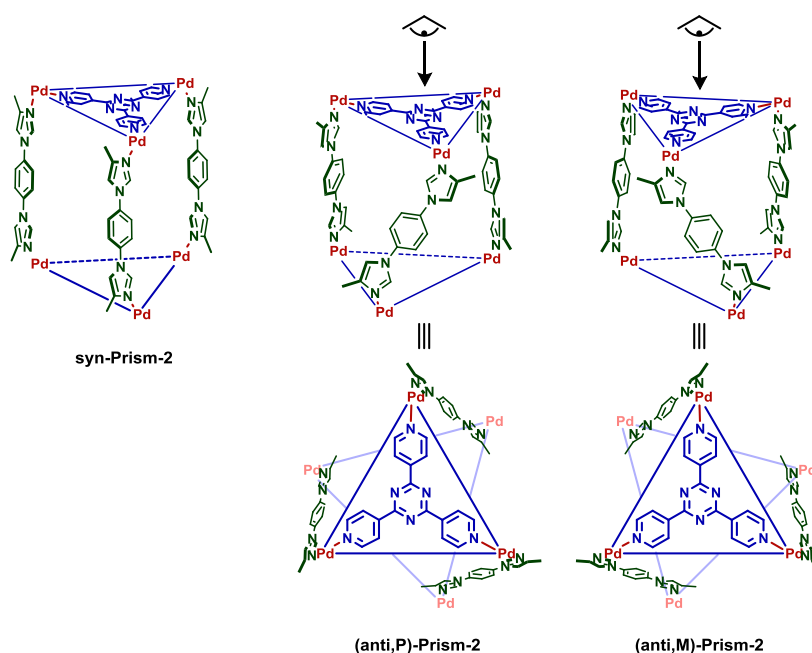


Schéma IV.3-1 : Représentation des auto-assemblées **syn-Prism-2**, **(anti,M)-Prism-2** et **(anti,P)-Prism-2**

La structure **syn-Prism-2** appartient au groupe de symétrie C_{3h} , elle est donc achirale. En revanche, les structures **(anti,M)-Prism-2** et **(anti,P)-Prism-2** appartiennent au groupe de symétrie D_3 , elles sont donc chirales et énantiomères. Leur élément de chiralité est l'axe de chiralité hélicoïdale confondu avec

l'axe de symétrie C_3 du prisme. Les stéréodescripteurs M et P ont donc été utilisés selon le sens de l'hélice induit par les piliers.

La conformation *anti* ou *syn* du système a alors été déterminée par un calcul DFT (« density functional theory ») en utilisant la fonctionnelle hybride B3PW91. Les effets de dispersion ont été pris en compte et les énergies ont été calculées dans la phase gazeuse. Une différence d'enthalpie libre de 7,3 kcal.mol⁻¹ en faveur de la conformation *anti* de **Prism-2** (auto-assemblée vide) a ainsi été calculée (Annexe 27). Une différence semblable d'enthalpie libre a également été déterminée entre les systèmes **anti-(Prism-2)⊃(I-8)₂** et **syn-(Prism-2)⊃(I-8)₂**. Il apparaît ainsi que la conformation favorisée est la conformation *anti* et par conséquent l'auto-assemblée **Prism-2** est chirale.

La structure optimisée du système **M-(Prism-2)⊃(I-8)₂** est représentée sur la Figure IV.3-2.

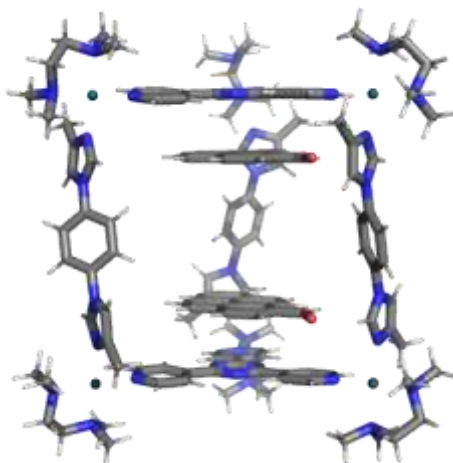


Figure IV.3-2: Structure du système **M-(Prism-2)⊃(I-8)₂** optimisée par calcul DFT utilisant la fonctionnelle hybride B3PW91

Les calculs DFT nous ont permis de trancher entre la structure chirale et la structure achirale. Ils ont mis en évidence la chiralité inhérente de cette structure. De plus, la structure optimisée montre clairement que les deux invités sont stabilisés par interaction de type π - π et que les fonctions aldéhydes pointent vers les groupements imidazoles du pilier **L^{4Me}**. (Annexe 27)

IV.3.1 Interactions hôte-invitées

Comme nous l'avons vu précédemment, le spectre RMN ¹H (Figure IV.2-4) montre un nombre surprenant de signaux pour ces deux invités **I-8**. Ceci est particulièrement vrai pour les protons aldéhydiques. Ces résultats semblent donc indiquer l'existence de différentes orientations des invités au sein de la structure. Nous nous proposons ici d'identifier les différentes orientations adoptées par les deux invités à l'intérieur de l'hôte.

Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer le nombre total de signaux aldéhydiques observables par spectroscopie RMN ; chaque signal pouvant être associé à l'orientation d'au moins un invité. Le spectre RMN ^1H du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂ (Figure IV.2-4) permet d'identifier sept signaux distincts : **H^b**, **H^c**, **H^d**, **H^e**, **H^f**, **H^g** et **H^h**. Cependant, l'expérience de spectroscopie RMN HSQC montre la présence d'au moins un huitième signal **H^a** superposé au signal du proton **H^{p1'}** (Figure IV.3-3).

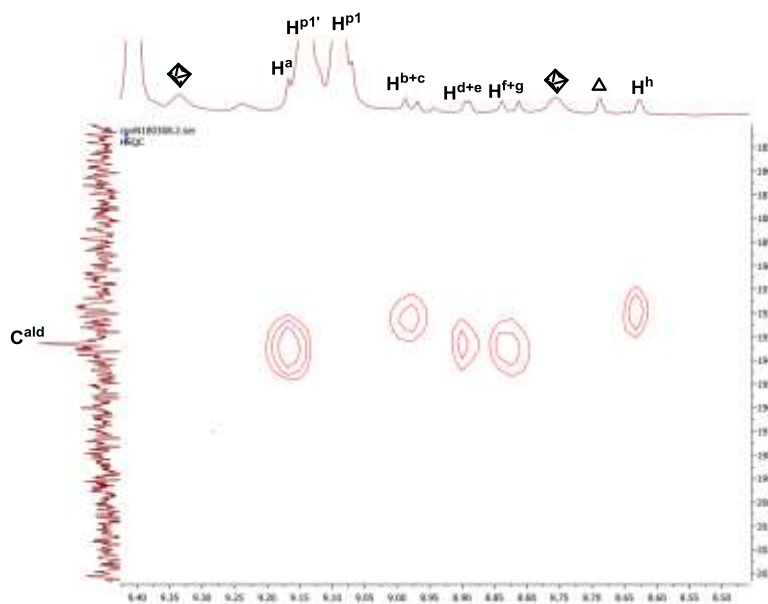


Figure IV.3-3: Zone proton/carbone aldéhydique du spectre HSQC du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂

Ainsi, au moins huit signaux distincts peuvent être identifiés mais il est impossible de déterminer le nombre exact de signaux sous **H^{p1'}**. Par ailleurs, le signal **H^h** semble plus élargi que les autres et pourrait correspondre à deux signaux superposés. Il en est de même pour **H^d** et **H^e** qui sont très proches et difficilement distinguables.

Pour déterminer le nombre exact de ces signaux, nous avons utilisé les effets ROE entre le proton aldéhydique et les deux protons **H^{inv1}** et **H^{inv2}** présents sur les cycles aromatiques de l'invité (Figure IV.3-4) et qui sont observables sur le spectre ROESY décrit précédemment (Figure IV.2-7). Chaque proton aldéydique couple dans l'espace avec seulement deux protons aromatiques de **I-8**.

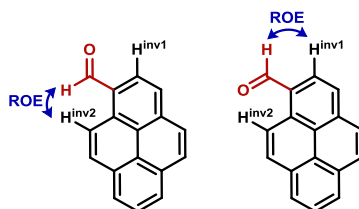


Figure IV.3-4: Effets ROE observés par spectroscopie RMN ROESY

En complément, une expérience de spectroscopie ROESY 1D a aussi été réalisée (Figure IV.3-5). En irradiant le signal **H^h**, deux triplets apparents, ou doublet de doublets, correspondant aux protons

aromatiques de **I-8** sont observés. Ceci implique la présence d'au moins deux signaux aldéhydiques pour le signal \mathbf{H}^h . L'irradiation des signaux \mathbf{H}^d et \mathbf{H}^e a permis d'identifier quatre doublets. \mathbf{H}^d et \mathbf{H}^e sont donc associés à deux protons aldéhydiques distincts. Enfin, dans le cas du signal \mathbf{H}^a , trois triplets apparents sont observés pour les protons aromatiques, ce qui implique la présence d'au moins trois protons aldéhydiques distincts sous le signal \mathbf{H}^{p1} .

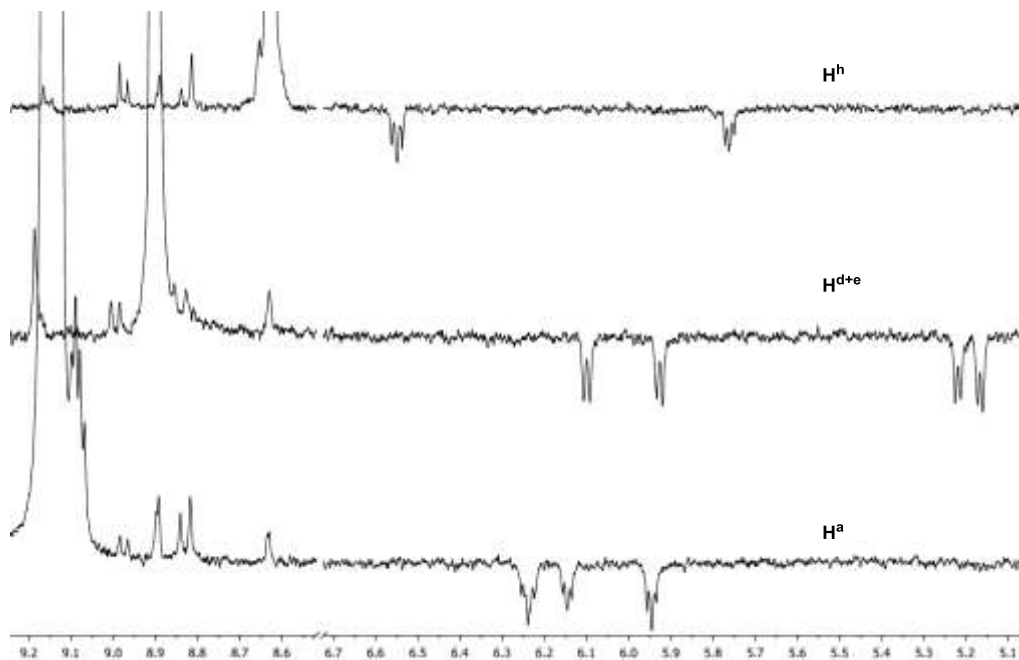


Figure IV.3-5: Zooms des spectres ROESY 1D obtenus après irradiation des zones de \mathbf{H}^a , \mathbf{H}^{d+e} et \mathbf{H}^h

Pour résumer, onze protons aldéhydiques au total sont observés : trois pour \mathbf{H}^a , six pour \mathbf{H}^b - \mathbf{H}^g et deux pour \mathbf{H}^h , ce qui permet d'envisager au maximum onze orientations différentes pour les deux invités à l'intérieur de **Prism-2**.

Nous avons tenté de distinguer les différentes orientations des invités à l'intérieur de **Prism-2**. Deux orientations relatives des deux invités peuvent être envisagées : soit les aldéhydes sont du même côté de leur axe respectif, gauche/gauche ou droite/droite (orientation A), soit ils sont de côté opposé gauche/droite (orientation B).

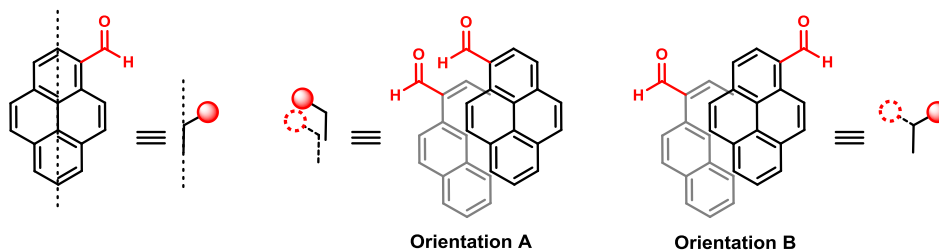


Figure IV.3-6: Représentation des orientations A et B envisagées pour $(\mathbf{I-8})_2$

De plus, nous avons supposé qu'en raison du volume restreint de la cavité de l'hôte, la dynamique d'échange des protons (observée par ROESY (Figure IV.2-7)) ne pouvait être réalisée que par la rotation des invités autour de l'axe C_3 de la structure prismatique. Dès lors, les positions relatives des deux invités l'un par rapport à l'autre restent fixes. Néanmoins, ces deux orientations ne permettent d'envisager que quatre signaux différenciables par spectroscopie RMN 1H , bien inférieurs aux onze signaux observés.

La structure optimisée de **M-(Prism-2)(I-8)₂** (Figure IV.3-2) montre une orientation des aldéhydes des deux invités vers les groupements imidazoles du pilier **L^{4Me}**. Ceci est confirmé par la spectroscopie RMN ROESY qui a permis d'observer un effet ROE entre les différents protons aldéhydiques de l'invité **I-8** avec les protons **H⁵** et **H^{ar}** de **L^{4Me}** (Figure IV.3-4). De plus, expérimentalement nous avons noté le rôle essentiel de l'atome d'oxygène dans la stabilisation du système hôte-invité puisque l'emploi des invités aromatiques **I-8**, **I-9**, **I-10** et **I-11** possédant une fonction avec un atome d'oxygène (aldéhyde, cétone ou alcool) permet la formation d'auto-assemblées prismatiques, contrairement à leur homologue **I-5** qui ne possède pas de fonction oxygénée

L'ensemble de ces résultats permet d'avancer l'hypothèse d'une interaction faible entre le proton **H²** des ligands **L^{4Me}** et l'oxygène de l'invité **I-8**, de type liaison hydrogène ou interaction de van der Waals.

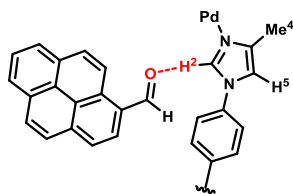


Figure IV.3-7 : Interaction envisagée entre H^2 et l'oxygène

Par conséquent, chaque fonction aldéhyde des deux invités **I-8** encapsulés peut être impliquée dans une interaction avec un des deux protons **H²** présent sur chaque pilier **L^{4Me}**. Une analyse systématique des orientations de **I-8** dans **Prism-2** a été faite (Annexe 25). Au total, seuls neuf systèmes distincts sont envisageables et permettent de prédire les signaux attendus en spectroscopie RMN 1H (Figure IV.3-8).

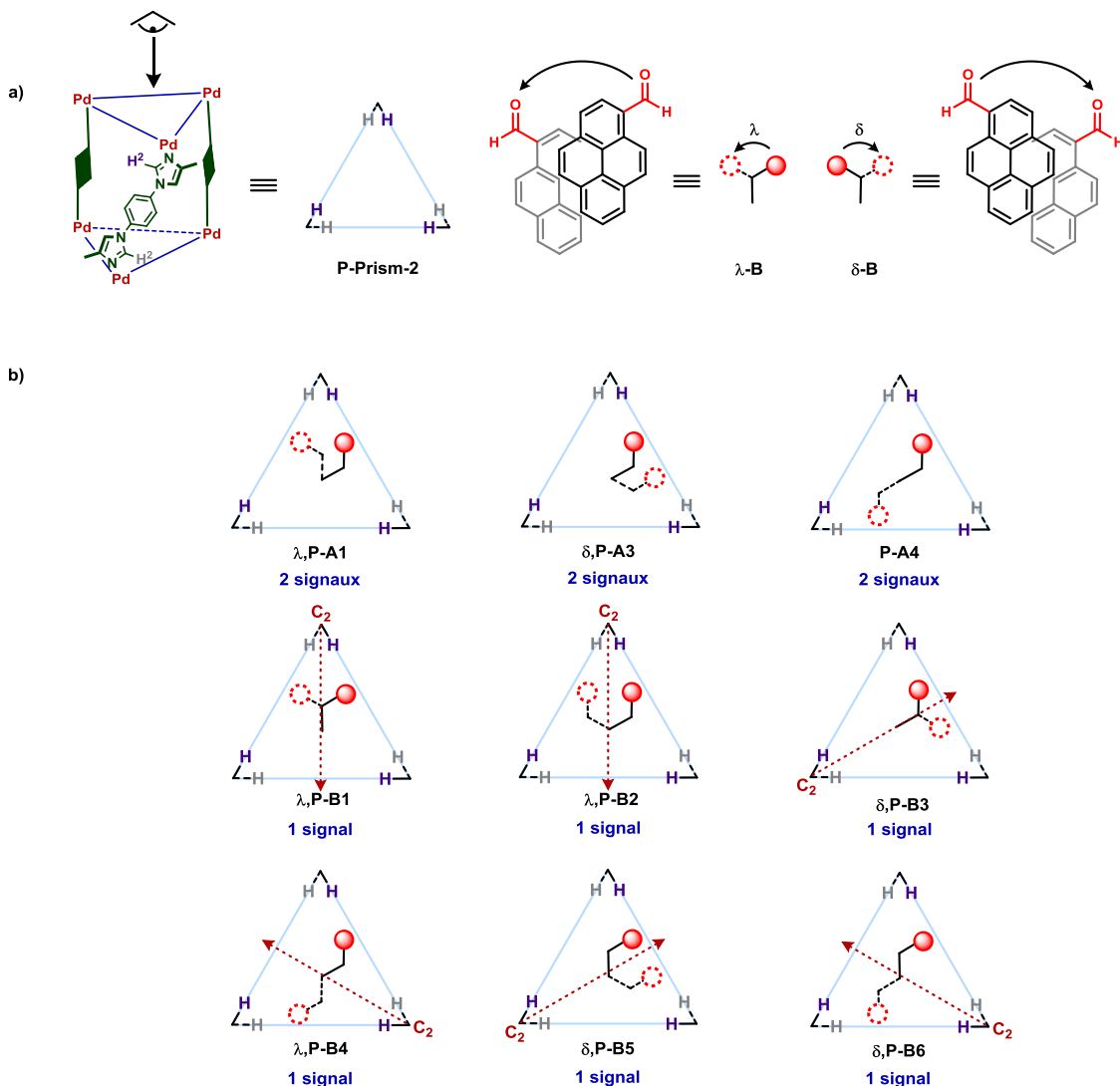


Figure IV.3-8 : a) Représentations schématiques de l'hôte et l'invité, b) orientations de **I-8** dans **Prism-2** magnétiquement inéquivalentes au sein de **Prism-2**

Les systèmes $\lambda, P-A1$, **P-A3**, et **P-A4** ne possédant aucun élément de symétrie, les protons aldéhydiques sont tous non équivalents. Par conséquent, six signaux sont attendus en spectroscopie RMN 1H (λ et δ sont utilisés pour décrire les orientations relatives des deux invités, Figure IV.3-8). Les six systèmes $\lambda, P-B1$, $\lambda, P-B2$, $\delta, P-B3$, $\lambda, P-B4$, $\delta, P-B5$, et $\delta, P-B6$ possèdent quant à eux un axe de symétrie C_2 . Les deux protons aldéhydiques d'un même système sont donc équivalents et six signaux différents sont attendus en spectroscopie RMN.

Ainsi, douze signaux aldéhydiques différents sont attendus pour le racémique (**P/M**)-(**Prism-2**)(**I-8**)₂ et onze signaux ont été clairement identifiés par spectroscopie RMN.

Le racémique (**P/M**)-(**Prism-2**)(**I-8**)₂ a donc été complètement caractérisé en solution.

IV.3.2 Synthèse d'une structure prismatique de coordination énantiopure

La chiralité de l'auto-assemblée **Prism-2**⊃(**I-8**)₂ ayant été démontrée, la synthèse d'une structure prismatique énantiopure a donc été envisagée. Ainsi, l'auto-assemblage de **L**^{4Me}, **4tpt** et **Pd-5** en présence de **I-8** a été réalisé dans les conditions optimisées et le système **Prism-3**⊃(**I-8**)₂ a été isolé avec un rendement de 77% (Schéma IV.3-2).

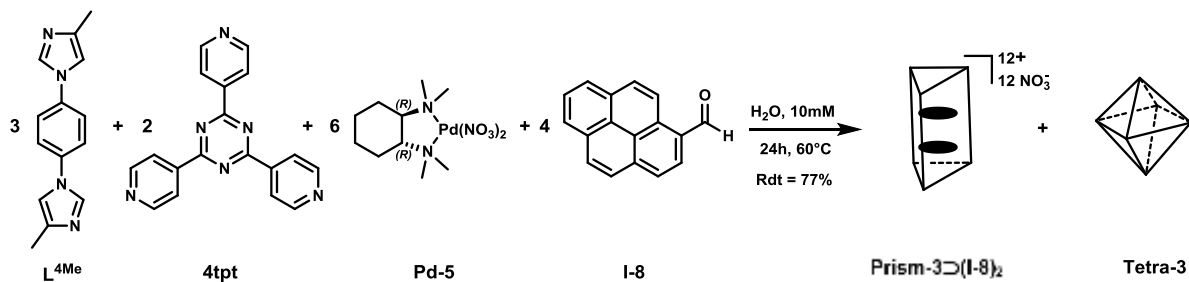


Schéma IV.3-2 : Schéma réactionnel de l'auto-assemblage du système **Prism-3**⊃(**I-8**)₂

Le spectre RMN ¹H apparait complexe à première vue (Figure IV.3-9). Par analogie avec les résultats précédents, les signaux entre 5,0 et 7,0 ppm et dans la zone entre 8,6 et 9,0 ppm ont été attribués aux protons aromatiques et aldéhydiques des invités **I-8** encapsulés. Il est à remarquer que l'on observe ici le même nombre de signaux aldéhydiques que précédemment, ce qui tend à montrer que deux invités sont encapsulés.

Trois jeux de signaux **a**, **b** et **c** peuvent aussi être distingués. Le coefficient de diffusion, déterminé par spectroscopie RMN DOSY (Annexe 26), associé à chacun d'eux est proche de $1,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui met en avant leur caractère supramoléculaire.

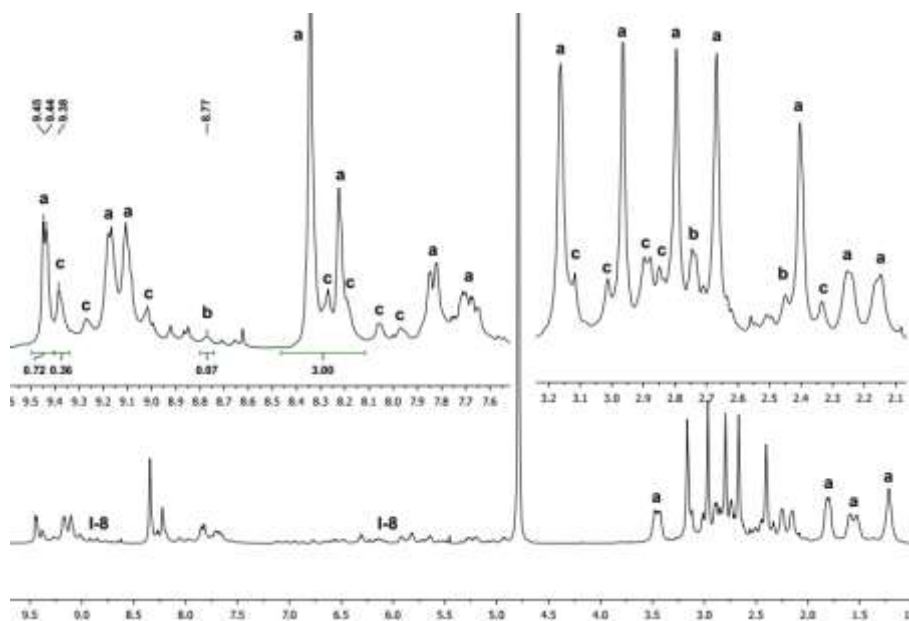


Figure IV.3-9 : Spectre RMN ¹H de l'auto-assemblage de **L**^{4Me}, **4tpt**, **Pd-5** et **I-8** dans D₂O

Les signaux **b**, du produit minoritaire, observés sur le spectre RMN ^1H (Figure IV.3-9) ont été attribués à la structure **Tetra-3** résultant de l'auto-assemblage de **4tpt** et **Pd-5** (spectre RMN ^1H en Annexe 26). Dès lors, les signaux **a** et **c** peuvent correspondre à une structure prismatique.

Par analogie avec l'auto-assemblée **Prism-2**, l'ensemble des signaux **a** du spectre RMN ^1H (Figure IV.3-9) ont été attribués aux protons attendus (Figure IV.3-10) de la structure prismatique **Prism-3** et confirmés par spectroscopie RMN ^{13}C , COSY, HSQC, NOESY et ROESY (Annexe 26).

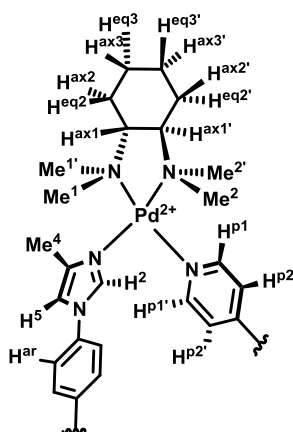


Figure IV.3-10 : Dénomination des protons de l'auto-assemblée **Prism-3** observables par spectroscopie RMN ^1H

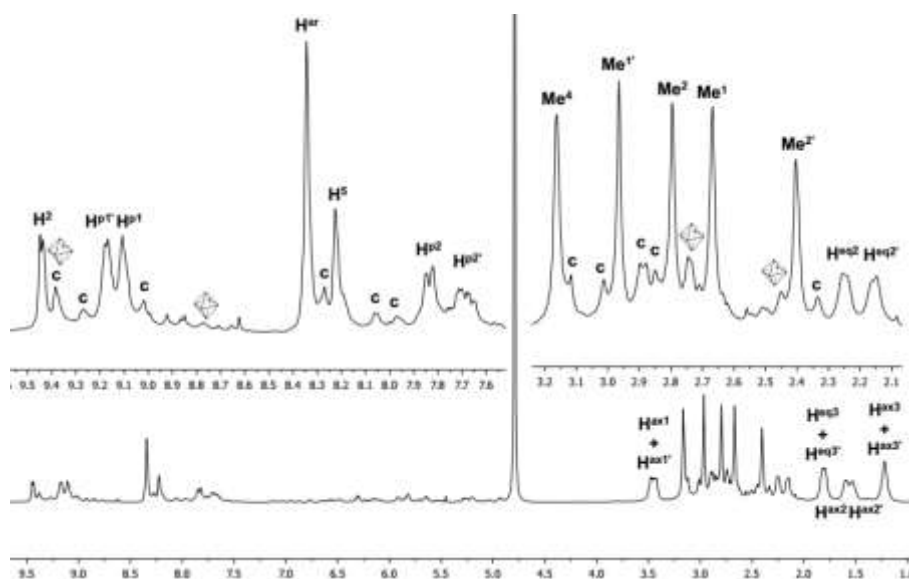


Figure IV.3-11 : Spectre RMN ^1H (D_2O) du système **Prism-3** \rightarrow (**I-8**) $_2$ dont les signaux **a** et **b** ont été attribués

L'expérience de spectroscopie RMN ROESY met en évidence différentes taches d'échange entre les signaux **a** et **c**, indiquant un phénomène dynamique. L'expérience de spectroscopie RMN ^1H à haute température (Annexe 26) montre l'absence de rotation autour des liaisons de coordination Pd-N, les protons des pyridines restant magnétiquement inéquivalents. Par conséquent, la structure prismatique de **Prism-3** est conformationnellement stable et les tâches d'échange observées ne sont attribuées qu'à

un changement d'orientations des invités dans la structure. Les signaux **a** et **c** correspondent donc aux protons d'une même auto-assemblée.

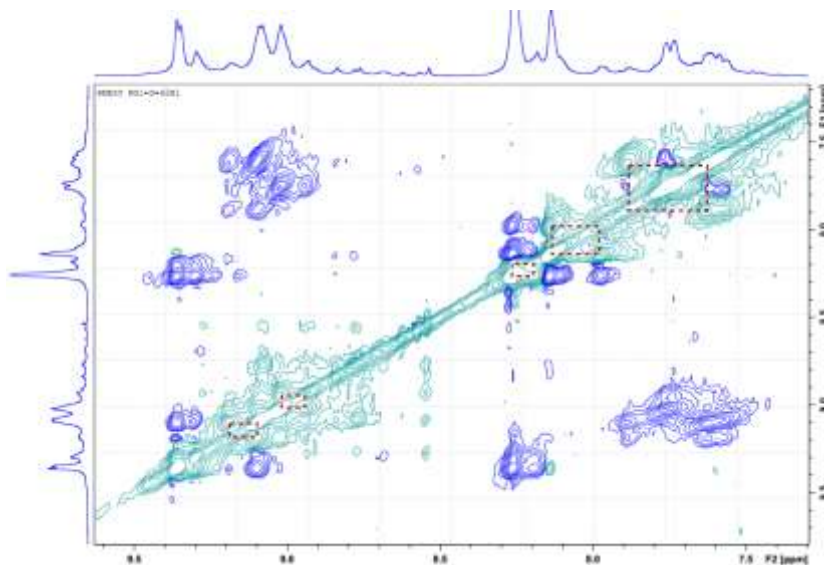


Figure IV.3-12 : Taches d'échange visibles sur le spectre ROESY du système **Prism-3**⊃(**I-8**)₂ dans D₂O

En supposant comme précédemment une interaction de type liaison hydrogène entre les protons **H²** de l'imidazole et les protons aldéhydiques des deux invités ; deux imidazoles sur les six sont impliqués dans cette interaction et quatre ne le sont pas. Le rapport (**H²** impliqués) / (**H²** non impliqués) est donc en théorie de 2/4 (soit 34/66) ; ce qui correspond au rapport observé par intégration des deux pics correspondant à **H²** (Figure IV.3-133).

Par conséquent, l'ensemble des signaux **a** et **c** du spectre RMN ¹H ont été attribués à une unique auto-assemblée prismatique chirale constituée de **L^{4Me}**, **4tpt** et **Pd-5** avec différentes orientations de **I-8** (Figure IV.3-13).

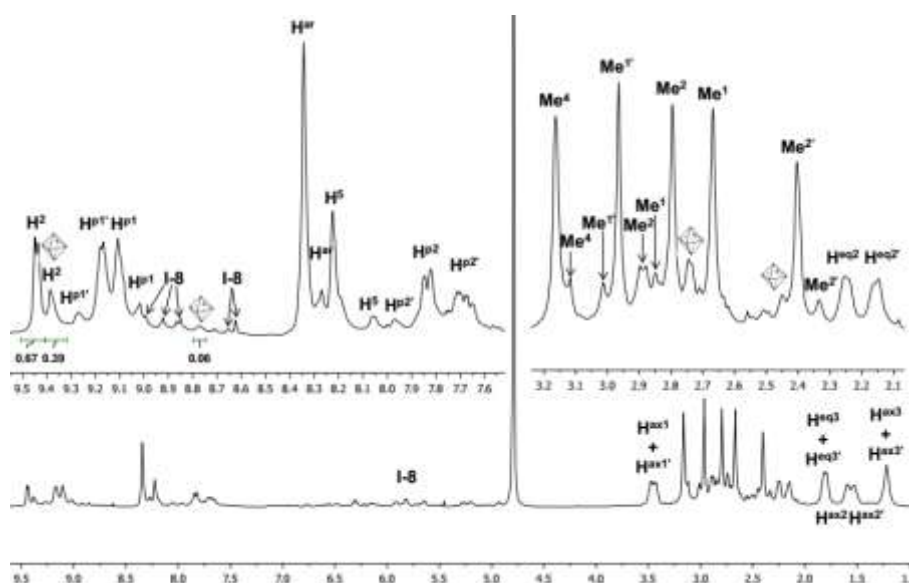


Figure IV.3-13 : Attribution des signaux du spectre RMN ¹H du système **Prism-3**⊃(**I-8**)₂ dans D₂O

Le système **Prism-3** \rightarrow (**I-8**)₂ a donc été isolé avec un rendement de 77% et une pureté proche de 97% d'après la spectroscopie RMN ¹H. A ce stade, il reste à déterminer la configuration P ou M de la structure **Prism-3**. Il est nécessaire de rappeler que la configuration relative (λ) des sites donneurs du tmdach est fixée et définie par la configuration du ligand (*R,R*)-tmdach. Ainsi, seules deux structures diastéréoisomères, (λ ,*M*)-**Prism-3** et (λ ,*P*)-**Prism-3**, sont envisageables (Figure IV.3-14). Les méthyles **Me**¹ et **Me**^{1'}, respectivement en face du méthyle **Me**⁴ et du proton **H**², peuvent alors être en position pseudo-axiale ou pseudo-équatoriale selon la conformation de la structure.

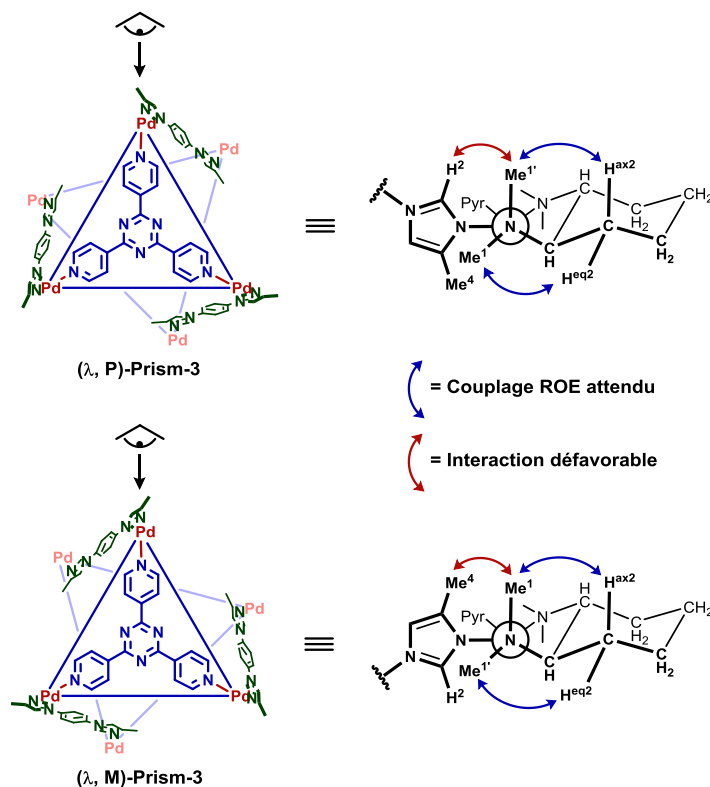


Figure IV.3-14 : Représentation des interactions spatiales des méthyles **Me**¹ et **Me**^{1'} selon la configuration de la structure **Prism-3**

Pour déterminer la conformation adoptée par le système **Prism-3** \rightarrow (**I-8**)₂, nous nous sommes appuyés sur les effets ROE entre les protons **H**^{eq2} et **H**^{ax2} et les méthyles **Me**¹ et **Me**^{1'} (Figure IV.3-14). Deux couplages ROE sont clairement identifiables entre le proton **H**^{ax2} et le méthyle **Me**^{1'} ainsi qu'entre le proton **H**^{eq2} et le méthyle **Me**¹ (Figure IV.3-15).

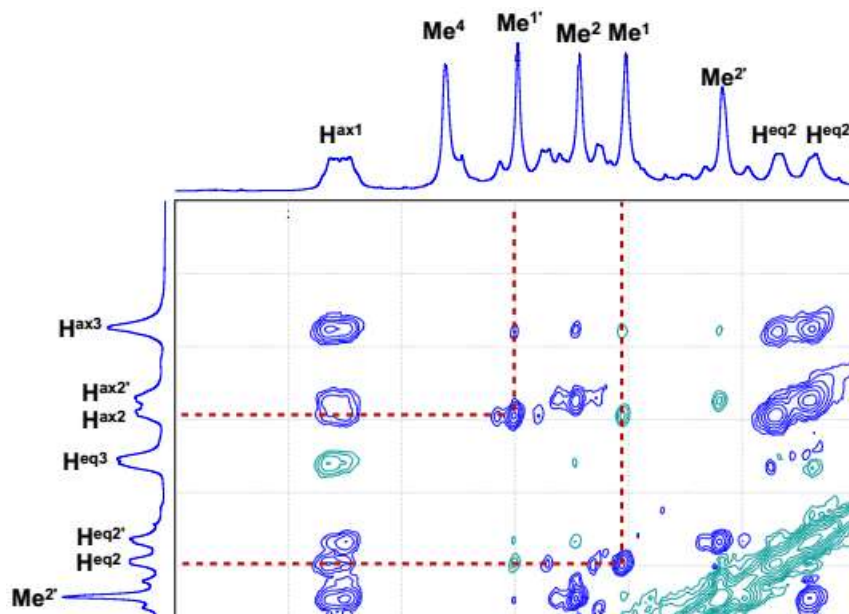


Figure IV.3-15 : Couplage ROE entre $Me^{1'}$ et H^{ax2} et entre Me^1 et H^{eq2}

En revanche, aucun effet ROE entre $Me^{1'}$ et H^{ax2} ou entre Me^1 et H^{eq2} n'est visible ; le signal négatif étant probablement dû à un double transfert d'aimantation (ROE/ROE ou ROE/couplage scalaire) induit par la proximité de H^{ax2} et H^{eq2} et la rigidité du cycle. Par conséquent, l'expérience de spectroscopie ROESY a permis de déterminer, sans ambiguïté possible, que seul le système (λ, P) - $(Prism-3 \supset (I-8))_2$ est présent en solution.

L'induction chirale peut être expliquée en considérant l'interaction stérique entre les groupements méthyles du ligand **tmdach** sur le complexe **Pd-5** et le méthyle sur la position 4 de l'imidazole. Dans le cas de la structure (λ, P) -**Prism-3**, le méthyle Me^1 est en position équatoriale, l'interaction stérique la plus importante est donc entre le proton H^2 et le méthyle Me^1 en position axiale. En revanche, lorsque la configuration M de la structure est envisagée, le méthyle Me^1 est en position axiale et interagit fortement avec le méthyle Me^4 . Ceci explique que le diastéréoisomère (λ, M) -**Prism-3** soit défavorisé et non observé.

IV.3.3 Conclusion

La conformation *anti* de la structure prismatique **Prism-2** a été mise en évidence et confirmée par calcul DFT et spectroscopie RMN. Le système **Prism-2** $\supset(I-8)_2$ est obtenu sous la forme d'un racémique de configuration P et M alors que le système (λ, P) - $(Prism-3 \supset (I-8))_2$ est obtenu énantiomériquement pur.

IV.4 Conclusion

Des structures prismatiques chirales **Prism-1** et **Prism-2** ont été synthétisées à partir de l'auto-assemblage **Pd-2** / **4tpt** / **L^H** et **L^{4Me}** respectivement, en présence de l'invité **I-8**.

Prism-2, obtenu sous forme d'un racémique **P-(Prism-2⊃(I-8)₂)** et **M-(Prism-2⊃(I-8)₂)**, a été entièrement caractérisé en solution et par DFT.

Un analogue énantio pur a été synthétisé par auto-assemblage de **L^{4Me}**, **4tpt** et **Pd-5** en présence de **I-8**. L'énantiomère (**λ,P**)-(**Prism-3⊃(I-8)₂**) obtenu a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN.

IV.5 Protocoles expérimentaux / Experimental procedures

IV.5.1 Procedures

Auto-assemblies general procedure

The ditopic (120 μmol , 3 equiv.) and tritopic ligand (80 μmol , 2 equiv.), as well as the aromatic guest (160 μmol , 4 equiv.), were added to a degassed aqueous solution (4 mL) of the complex (240 μmol , 6 equiv.). The mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The resulting orange suspension was cooled to room temperature and filtered (0.45 μm). The filtrate was freeze-dried to give the desired product as an orange solid.

(M/P)-Prism-1⊃**(I-8)**₂.NO₃: yield = 90%

(M/P)-Prism-2⊃**(I-8)**₂.NO₃: yield = 93%

(λ ,P)-Prism-3⊃**(I-8)**₂.NO₃: yield = 77%

Ion metathesis:

An aqueous solution of NaBF₄ (10 mL, 0.2 M) was added to an aqueous solution of **(M/P)-Prism-2**⊃**(I-8)**₂.NO₃ (10.3 μmol , 5 mM, 2 mL). The resulting precipitate was separated by centrifugation (10 min, 7800 rpm) and dried under vacuum for 48 h.

Guest titration of (M/P)-Prism-2⊃**(I-8)**₂.NO₃

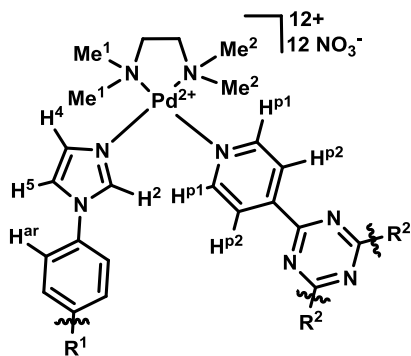
The host-guest system (29.7 mg) and an internal solution of **I-9** in acetonitrile (1.0 mL, 5.0 mg.mL⁻¹) were combined to 0.5 mL of methanol in a 5.0 mL volumetric flask. The solid was completely dissolved and the volume was adjusted with acetonitrile. The resulting solution was analyzed by GC-FID (Clarus500-FID, injection volume 0.4 μL , column Elite-5, temperature gradient from 100 °C to 300°C). Theoretical weights expected for one, two and three guests: 0.37 mg, 0.71 mg et 1.00 mg respectively. Weight found: 0.72 mg (+/- 0.04)

IV.5.2 DFT calculation

Calculations were carried out using the Gaussian09 package at the DFT level by means of the hybrid density functional B3PW91.⁴⁻⁶ For the Pd atom, the Stuttgart-Dresden pseudopotentials were used in combination with their associated basis sets augmented by a set of polarization functions (f-orbital polarization exponents of 1.472).⁷⁻⁹ For the C, H, and N atoms, a double-zeta 6-31G basis set augmented by a polarization and diffuse function were used.¹⁰⁻¹⁶ The different systems were additionally simulated with dispersion corrected functional. More precisely, dispersion corrections were treated with the D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping.¹⁷ The geometry optimizations have been achieved without any geometrical constraints. IRC calculations were carried out in order to confirm the connectivity between reactant(s), transition state and product(s). Energy data are reported in the gas phase. They correspond to the free enthalpy of the computed compounds in which thermal, vibrational electrostatic and non-electrostatic contributions have been included. The electron density and partial charge distribution were examined in terms of localized electron-pair bonding units using the NBO program available in Gaussian 09.^{18,19}

IV.5.3 Characterization

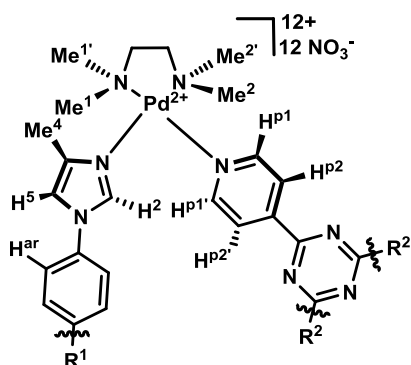
((M/P)-[Pd₆(tmeda)₆(L^{4Me})₃(4tpt)₂](NO₃)₁₂⊃(I-8)₂, (Prism-1⊃(I-8)₂): (Annexe 24)



NMR ¹H (300 MHz, D₂O, 298K) δ (ppm): 9.44 (1H, s, H²), 9.13 (2H, s, H^{p1}), 8.40 (1H, s, H⁵), 8.37 (2H, s, H^{ar}), 8.07 (1H, s, H⁴), 7.78 (1H, m, H^{p2}), 6.88-5.09 (H-aryl pyrène), 3.16 (4H, m, CH₂), 2.85 (6H, s, Me¹), 2.63 (6H, s, Me²).

NMR ¹³C (75 MHz, D₂O, 298K) δ (ppm): 166.1 (C-aryl), 159.1 (C-aryl), 151.6 (CH^{p1}), 135.8 (CH²), 129.5 (CH⁴), 128.3 (C-aryl), 125.3 (CH^{ar}), 121.2 (CH⁵), 62.7 (CH₂), 50.1 (CH₃).

(M/P)-[Pd₆(tmeda)₆(L^{4Me})₃(4tpt)₂](NO₃)₁₂⊃(I-8)₂, (Prism-2⊃(I-8)₂): (Annexe 25)



NMR ¹H (600 MHz, D₂O, 298K) δ (ppm): 9.41+9.40 (1H, s, H²), 9.14 (1H, m, H^{P1}), 9.01 (1H, m, H^{P1}), 8.33 (2H, s, H^{Ar}), 8.20 (1H, s, H⁵), 7.82 (1H, m, H^{P2}), 7.69-7.62 (1H, m, H^{P2}), 7.11-4.65 (H-aryl pyrene), 3.21 (2H, m, CH₂), 3.14 (3H, s, Me⁴), 3.10 (2H, m, CH₂), 2.89 (3H, s, Me¹), 2.81 (3H, s, Me¹), 2.70 (3H, s, Me²), 2.57 (3H, s, Me²).

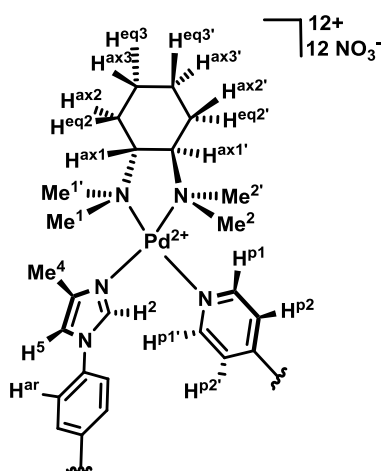
NMR ¹³C (150 MHz, D₂O, 298K) δ (ppm): 193.3 (C(O)H), 166.2 (C-aryl), 151.7 (CH^{P1}), 144.1 (C-triazine), 138.5 (C-pyridyl),

135.7 (C-Me⁴), 135.3 (CH²), 125.9 (CH^{P2}), 125.0 (CH^{P2}), 122.2 (CH-aryl), 117.8 (CH⁵), 62.8 (CH₂), 51.3 (Me¹), 50.4 (Me²), 49.9 (Me¹), 49.7 (Me²), 13.3 (Me⁴).

(M/P)-[Pd₆(tmeda)₆(L^{4Me})₃(4tpt)₂](BF₄)₁₂⊃(I-8)₂:

HRMS (CSI): Calculée pour C₁₄₈H₁₈₂B₈F₃₂N₃₆O₂Pd₆⁴⁺: 956.7417. Mesurée : 956.7156

(λ,P)-[Pd₆(R,R-tmdach)₆(L^{4Me})₃(4tpt)₂](NO₃)₁₂⊃(I-8)₂ (Prism-3⊃(I-8)₂): (Annexe 26)



NMR ¹H (600 MHz, D₂O, 298K) δ (ppm): 9.41+9.40+9.39 (1H, s, H²), 9.17 (1H, d, H^{P1}), 9.11 (1H, m, H^{P1}), 8.34 (2H, s, H^{Ar}), 8.27+8.23 (1H, s, H⁵), 7.85-7.82 (1H, m, H^{P2}), 7.76-7.66 (1H, m, H^{P2}), 7.13-4.92 (H-pyrène), 3.48-3.43 (1H, m, H^{ax1} + H^{ax1'}), 3.16 (3H, s, Me⁴), 2.96 (3H, s, Me¹), 2.80 (3H, s, Me²), 2.67 (3H, s, Me¹), 2.40 (3H, s, Me²), 2.24 (0.5 H, H^{eq2}), 2.15 (0.5 H, H^{eq2}), 1.81+1.80 (1H, H^{eq3}+H^{eq3'}), 1.59 (0.5 H, H^{ax2}), 1.52 (0.5 H, H^{ax2'}), 1.22 (1H, H^{ax3}+H^{ax3'}).

NMR ¹³C (150 MHz, D₂O, 298K) δ (ppm): signals too weak to allow assignment

IV.6 Bibliographie

- (1) Yoshizawa, M.; Nagao, M.; Kumazawa, K.; Fujita, M. Side Chain-Directed Complementary Cis-Coordination of Two Pyridines on Pd(II): Selective Multicomponent Assembly of Square-, Rectangular-, and Trigonal Prism-Shaped Molecules. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (23), 5383–5388.
- (2) Nishioka, Y.; Yamaguchi, T.; Kawano, M.; Fujita, M. Asymmetric [2 + 2] Olefin Cross Photoaddition in a Self-Assembled Host with Remote Chiral Auxiliaries. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (26), 8160–8161.
- (3) Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. Self-Assembly of Ten Molecules into Nanometre-Sized Organic Host Frameworks. *Nature* **1995**, 378 (6556), 469–471.
- (4) Gaussian09, Revision D.01. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013.
- (5) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652.
- (6) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (11), 6671–6687.
- (7) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-Adjusted Basis Functions and Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77 (2), 123–141.
- (8) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A Set of F-Polarization Functions for Pseudopotential Basis Sets of the Transition Metals Sc–Cu, Y–Ag and La–Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208 (1), 111–114.
- (9) Martin, J. M. L.; Sundermann, A. Correlation Consistent Valence Basis Sets for Use with the Stuttgart–Dresden–Bonn Relativistic Effective Core Potentials: The Atoms Ga–Kr and In–Xe. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114 (8), 3408–3420.
- (10) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54 (2), 724–728.
- (11) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56 (5), 2257–2261.
- (12) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28 (3), 213–222.
- (13) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Accuracy of AH_n Equilibrium Geometries by Single Determinant Molecular Orbital Theory. *Mol Phys* **1974**, 27 (209–214).
- (14) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-type Basis Set for Second-row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77 (7), 3654–3665.

- (15) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4* (3), 294–301.
- (16) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (7), 3265–3269.
- (17) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465.
- (18) Reed, A. E.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Analysis of Near-Hartree–Fock Water Dimer. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78* (6), 4066–4073.
- (19) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926.

Chapitre 5

PROJETS EN COURS ET PERSPECTIVES

V Projets en cours et perspectives

La synthèse et la caractérisation des auto-assemblées prismatiques chirales ayant été effectuées, nos efforts se sont portés sur l'utilisation de ces supramolécules. Nous avons en particulier abordé l'étude des phénomènes d'échange d'invités et nous avons envisagé leur utilisation en catalyse.

Ces essais préliminaires ont été réalisés avec l'auto-assemblée **Prism-2**.

V.1 Echange d'invités encapsulés

V.1.1 Echange en solution

Dans une première approche, nous avons procédé en deux étapes : extraction de l'invité (1) puis encapsulation de l'invité (2). A partir du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃, un échange d'invités a été envisagé en milieu biphasique. L'extraction de l'invité a été réalisée avec un solvant organique, tel que le dichlorométhane, à partir d'une solution aqueuse du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃. Malheureusement, l'auto-assemblée n'est pas assez stable sans invité et se décompose rapidement en solution dans l'eau.

Dans une seconde approche, nous avons procédé à l'extraction de l'invité (1) et l'encapsulation de l'invité (2) en une seule étape. Dans une solution aqueuse de **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃, un excès du dérivé anthracène **I-10** a été introduit et le mélange a été agité à 80 °C pendant 24 h (Schéma V.1-1). La formation d'un nouveau système de type **Prism-2**⊃(**I-8**)_n(**I-10**)_m.NO₃ a été mis en évidence par spectroscopie RMN ¹H.

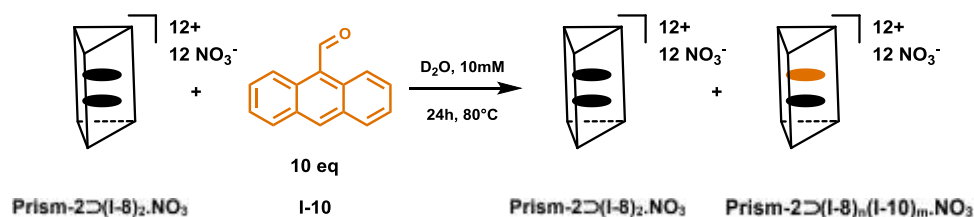


Schéma V.1-1: Encapsulation de **I-10** en solution

Cependant, en raison de la faible résolution des signaux et de leur multiplicité, il n'a pas été possible de conclure quant à la composition exacte de la cavité des invités encapsulés.

V.1.2 Echange en phase solide

Cette stratégie consiste à réaliser le processus d'extraction de l'invité 1 puis d'encapsulation de l'invité 2 en milieu hétérogène solide/liquide. Nous avons extrait l'invité par lavage du système **Prism-2**⊃(**I-**

8)₂.NO₃ à l'état solide par un solvant organique (dichlorométhane ou acétone). Le dosage du filtrat par chromatographie en phase gazeuse montre que l'extraction de l'invité **I-8** était quantitative et le solide récupéré a été obtenu avec un rendement de 88% (Schéma V.1-2).

La caractérisation du solide a été réalisée par spectroscopie RMN ¹³C et comparée à **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃ (Figure V.1-1). Aucun changement significatif des signaux propres à la structure **Prism-2** n'a pu être observé. En particulier, les signaux correspondants aux carbones du méthyle du ligand **L**^{4Me} à 16,0 ppm et les méthyles et CH₂ du ligand chélatant tmeda du complexe **Pd-2**, respectivement à 65,6 et 53,6 ppm, restent identiques, que la cavité de la structure soit occupée ou non.

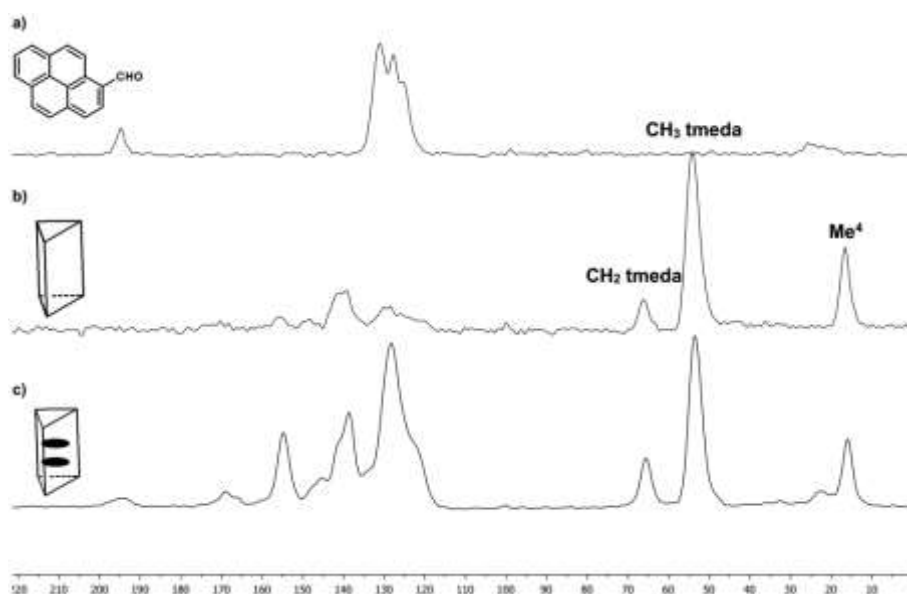


Figure V.1-1 : Spectres RMN solide ¹³C CPMAs, de a) l'invité **I-8**, b) l'auto-assemblée **Prism-2**.NO₃ et c) du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃

L'auto-assemblée **Prism-2**.NO₃ sans invité semble donc rester intacte et stable à l'état solide.

Par ailleurs, il est possible d'encapsuler à nouveau l'invité **I-8** à partir de **Prism-2** à l'état solide à température ambiante. Ainsi, la suspension du solide **Prism-2**.NO₃ dans d'une solution concentrée de **I-8** dans du dichlorométhane a permis d'obtenir à nouveau le système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃ avec un rendement de 77%.

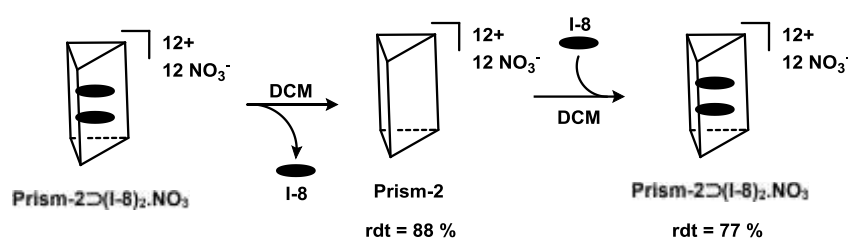


Schéma V.1-2: Schéma réactionnel de l'extraction et réencapsulation de **I-8**

Cette stratégie semble être la plus prometteuse et nous envisageons de l'étendre pour encapsuler en particulier des complexes organométalliques (Figure V.1-2).

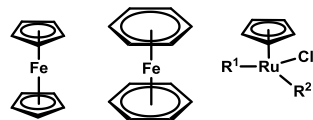


Figure V.1-2 : Exemples de complexes invités envisagés

V.1.3 Essais préliminaires en catalyse

L'auto-assemblée prismatique peut être considérée comme un nano-réacteur. Son rôle a été exploré avec une réaction de Diels-Alders modèle. En effet, la cycloaddition entre le 9-anthracèneméthanol (**I-10**) et le N-phénylmaléimide (**I-17**) a été décrite au sein-d'auto-assemblées tridimensionnelles.^{1,2}

La réaction a été réalisée dans D₂O en présence et en l'absence d'une quantité catalytique du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃ (Schéma V.1-3). Les produits organiques ont ensuite été extraits avec une solution de CDCl₃ contenant un étalon interne (**I-9**) et la phase organique a été analysée par spectroscopie RMN ¹H.

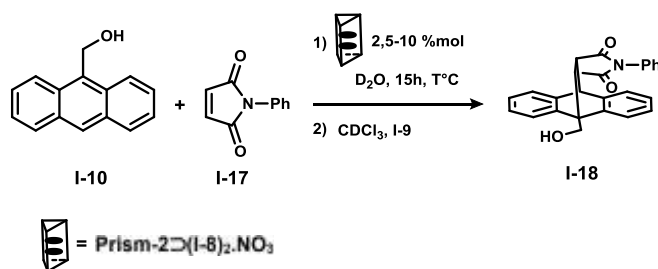


Schéma V.1-3: Cyclo-addition réalisée en présence du système **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃

Indépendamment de la présence ou non de **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃, les résultats de la réaction sont identiques. Ceci est aussi vrai pour une gamme de température de 25°C à 100°C et une charge catalytique de **Prism-2**⊃(**I-8**)₂.NO₃ variant de 2,5 % à 10 %.

En fin de réaction, la structure prismatique est décomposée comme le montre le spectre RMN ¹H de la phase aqueuse. L'étude de cette réaction est toujours en cours avec d'autres substrats aromatiques.

De plus, d'autres réactions sont envisageables. Notamment, la réaction d'addition nucléophile de la dicétone (**I-20**) sur le pyrène carboxaldéhyde **I-8** en présence d'une auto-assemblée prismatique qui a été décrite récemment (Schéma V.1-4).³

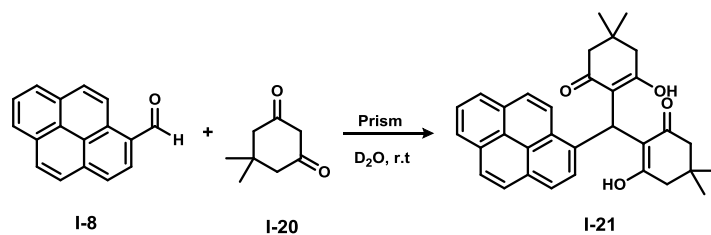


Schéma V.1-4 : Réaction du composé **I-8** avec **I-20** catalysée par une structure prismatique

L'étude de cette réaction avec le système **Prism-2**-(**I-8**)₂.NO₃ est en cours et pourrait permettre de mettre en évidence le rôle de catalyseur de notre auto-assemblée. De plus, nous pourrions aussi étudier l'induction asymétrique de l'auto-assemblée énantio pure **Prism-3** sur cette réaction avec l'utilisation d'une dicétone chirale.

D'autre part, si l'encapsulation de complexes organométalliques à l'intérieur des structures prismatiques chirales est réalisée, nous envisageons leur étude dans des réactions métallo-catalysées (Schéma V.1-5).⁴

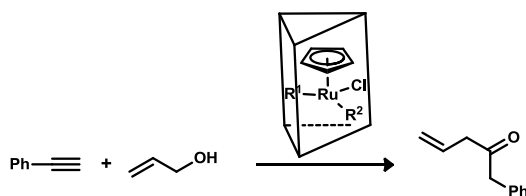


Schéma V.1-5 : Exemple d'une réaction métallo-catalysée envisagée ⁴

V.1.4 Synthèse de nouvelles structures prismatiques

Notre stratégie de synthèse a permis d'induire une chiralité inhérente aux structures prismatiques. Nous souhaitons étendre cette stratégie pour la synthèse de structures analogues de platine (II). De plus, nous développerons cette stratégie pour la synthèse de nouvelles structures énantio pures de palladium.

Pour cela, nous envisageons l'utilisation des nouvelles briques moléculaires comme celles représentées sur la Figure V.1-3.

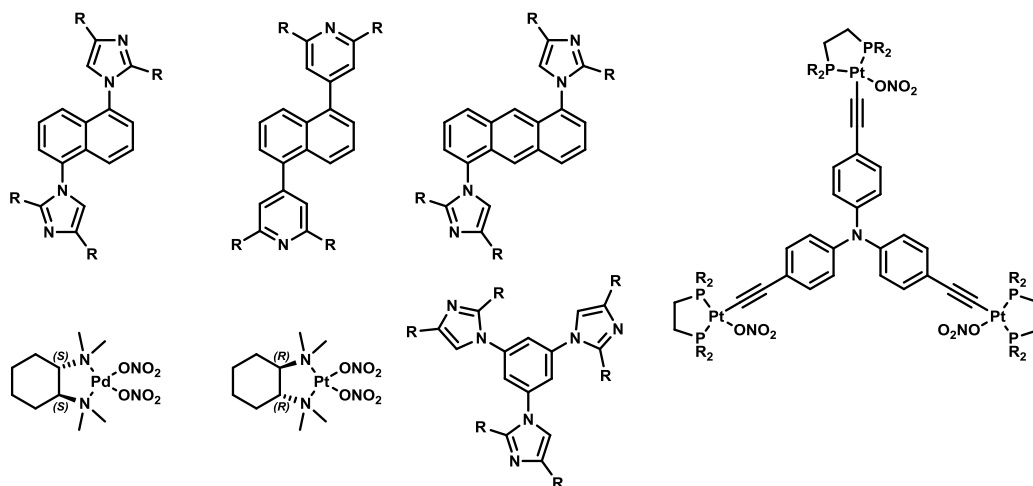


Figure V.1-3 : Nouvelles briques moléculaires envisageables

V.2 Protocoles expérimentaux

Dosage de l'extraction des invités

Dans un vial de 5 mL est introduit 29,8 mg du système hôte-invité. Le solide est ensuite lavé avec 4×2 mL de dichlorométhane. Les solutions de lavage sont réunies et introduites dans une fiole jaugée de 10 mL. 1,0 mL d'une solution étalon de **I-9** dans l'acétonitrile ($5,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) est ensuite ajouté et le volume est ajusté avec de l'acétonitrile. La solution finale est analysée par GC-FID (Clarus500-FID, volume d'injection proche de $0,4 \mu\text{L}$, colonne Elite-5, gamme de température de 100 à 300°C).

Masses théoriques attendues pour un, deux et trois équivalents : respectivement 0,19 mg, 0,36 mg et 0,50 mg.

Masse moyenne mesurée : $0,36 (+/- 0.02) \text{ mg}$

Procédure générale du test en catalyse

Le 9-anthracèneméthanol (5,4 mg, $30 \mu\text{mol}$, 1 equiv.) et le N-phénylmaléimide (6,3 mg, $30 \mu\text{mol}$, 1 equiv.) sont dans une solution aqueuse du système hôte-invité (5-10 % mol, 2 mL). Le mélange est agité à une température comprise entre 25°C et 100°C pendant 4 à 48h. Après avoir laissé le milieu revenir à température ambiante pendant 1 h, 2,0 mL d'une solution étalon de **I-9** ($20,0 \text{ mM}$) dans CDCl_3 est ajoutée. La phase organique est ensuite prélevée et analysé par spectroscopie RMN ^1H .

V.3 Bibliographie

- (1) Yoshizawa, M.; Tamura, M.; Fujita, M. Diels-Alder in Aqueous Molecular Hosts: Unusual Regioselectivity and Efficient Catalysis. *Science* **2006**, *312* (5771), 251–254.
- (2) Samanta, D.; Mukherjee, S.; Patil, Y. P.; Mukherjee, P. S. Self-Assembled Pd₆ Open Cage with Triimidazole Walls and the Use of Its Confined Nanospace for Catalytic Knoevenagel- and Diels–Alder Reactions in Aqueous Medium. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12322–12329.
- (3) Das, P.; Kumar, A.; Howlader, P.; Mukherjee, P. S. A Self-Assembled Trigonal Prismatic Molecular Vessel for Catalytic Dehydration Reactions in Water. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (51), 12565–12574.
- (4) Trost, B. M.; Vidal, B.; Thommen, M. Novel Chiral Bidentate H₅-Cyclopentadienylphosphine Ligands: Their Asymmetric Induction at the Ruthenium(II) Center and Application in Catalysis. *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5* (3), 1055–1069.

Conclusion générale

Ce manuscrit présente les synthèses par auto-assemblage de nouvelles structures bi- et tridimensionnelles.

Pour réaliser ces auto-assemblages, quinze briques moléculaires, cinq ligands azotés bitopiques, quatre ligands azotés tritopiques et six complexes de coordination de palladium et platine, ont été synthétisés et entièrement caractérisés (Figure).

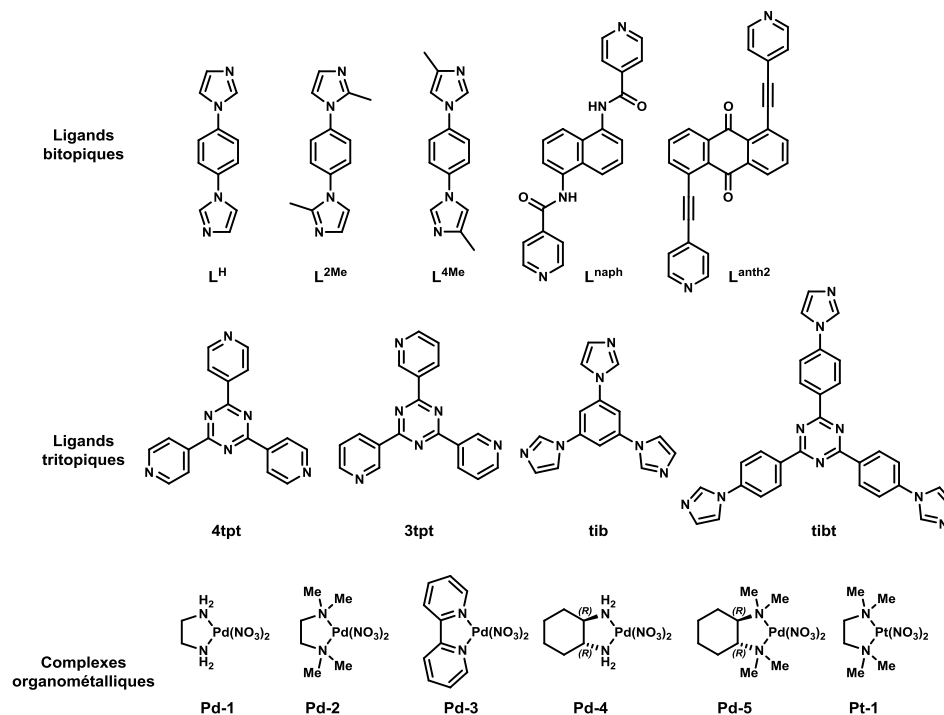


Figure 1 : Briques moléculaires synthétisées

Seuls les ligands bitopiques dérivés de l'imidazole L^H , L^{4Me} et L^{2Me} , ont permis de réaliser neuf auto-assemblages bidimensionnels différents avec les complexes **Pd-1-5** et **Pt-1** (Schéma 1).

Ces auto-assemblées sont obtenues majoritairement sous forme de structures triangulaires ou de mélange triangle/carré. Elles ont été complètement caractérisées en solution par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse. Ces structures possèdent toute une chiralité inhérente qui a été particulièrement étudiée pour le système triangulaire $L^H/Pd-2$. A notre connaissance, ce sont les premières structures triangulaires chirales composées de briques moléculaires achirales mise en évidence en solution.

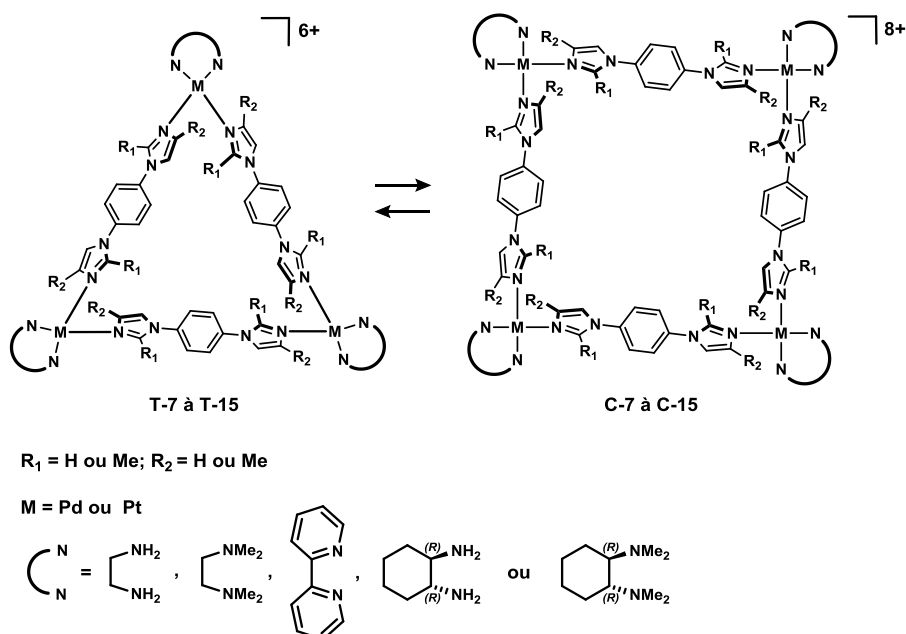


Schéma 1 : Auto-assemblées bidimensionnelles obtenues

L'utilisation d'une brique moléculaire supplémentaire de type ligand tritopique a permis la synthèse d'auto-assemblées tridimensionnelles. L'auto-assemblage **Pd-2** / **4tpt** / L^H ou L^{Me} permet la formation de deux structures prismatiques chirales **Prism-1** et **Prism-2** en présence de l'invité **I-8** (Schéma 2).

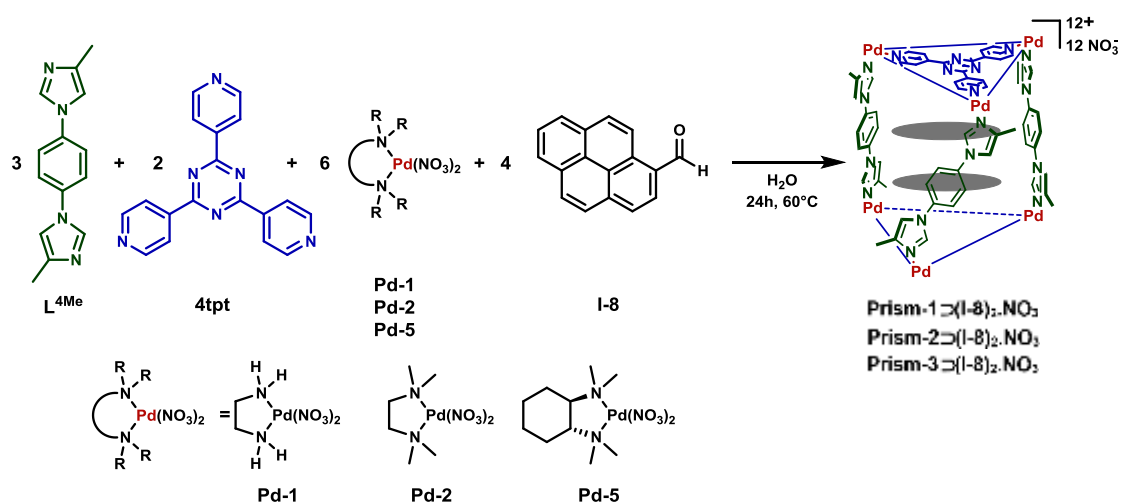


Schéma 2 : Auto-assemblages des supramolécules de coordination chirale

Seul **Prism-2** a été complètement caractérisé en solution par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse ainsi que par DFT. **Prism-2** est obtenu sous forme d'un mélange racémique **P-(Prism-2 \supseteq (I-8)₂)** et **M-(Prism-2 \supseteq (I-8)₂)**. A notre connaissance, c'est le premier exemple de structure prismatique de chiralité inhérente conformationnellement stable.

De même, l'auto-assemblage de L^{Me} , **4tpt** et **Pd-5** en présence de **I-8** conduit à un analogue énantiopur, l'énantiomère **(λ ,P)-(Prism-3 \supseteq (I-8)₂)**, qui a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN en

solution. Le prolongement de ces travaux sera d'utiliser ces structures prismatiques comme nano-réacteurs pour effectuer des réactions catalytiques, y compris asymétriques, en milieu aqueux.

ANNEXES

Annexe 1: Expériences de spectroscopie RMN

DOSY :

L'expérience de DOSY (Diffusion Order SpectroscopY) est une expérience de spectroscopie RMN 1D qui permet d'accéder au coefficient de diffusion (D) des molécules en solution. Ce coefficient de diffusion peut être directement relié au rayon hydrodynamique (r) de la molécule par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = k_B T / 6\pi\eta r$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du fluide et r le rayon hydrodynamique de la molécule.

Le volume hydrodynamique d'une molécule peut être modélisé comme la sphère permettant d'englober la totalité de la molécule. Le rayon théorique (r_T) de cette sphère dans le cas d'un triangle de côté (a) est de $r_T = \frac{a\sqrt{3}}{3}$. De même, le rayon hydrodynamique d'un carré est $r_C = \frac{a\sqrt{2}}{2}$. Le rapport des rayons des structures carré et triangulaire auto-assemblées à partir des mêmes briques moléculaires (valeur de a identique) devrait être théoriquement égal à $r_C/r_T = 1.23$.

Il est à noter que le coefficient de diffusion est dépendant de la viscosité du milieu, il peut donc être relativement sensible à la nature du solvant, à la concentration du milieu et à la nature des contre-ions.

NOESY / ROESY :

L'intensité de la résonance d'un proton peut être augmentée par le transfert de spin des protons qui lui sont proches. Ce changement d'intensité est appelé effet nucléaire Overhauser (NOE). Cet effet à l'avantage d'être indépendant des couplages scalaires à travers les liaisons et ne dépendant que de la proximité spatiale des protons impliqués. L'intensité maximale de l'effet NOE dépend de la fréquence du spectromètre (ω_0) et du temps de corrélation (τ_c), lui-même dépendant de la viscosité du solvant et de la masse molaire des molécules.

L'expérience de NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) est une expérience de spectroscopie RMN 1D ou 2D basée sur les effets NOE. Cette expérience permet de déterminer la proximité spatiale des différents protons d'une molécule. Son signe est positif pour des petites molécules et négatif pour les grosses molécules. Néanmoins, l'intensité du signal est proche de zéro pour des molécules de taille intermédiaire (généralement autour de 1000 g.mol⁻¹). Dans ce cas, l'expérience ROESY (Rotating-frame Overhauser Effect SpectroscopY) est à privilégier.

La ROESY est également une expérience de spectroscopie RMN 1D ou 2D basée sur les effets NOE. Elle diffère par la séquence d'impulsion magnétique appliquée. Contrairement à la NOESY, un couplage

spatial est toujours positive et l'expérience permet de mettre en évidence des échanges chimiques de protons. D'intensité plus faible que la NOESY, la ROESY est généralement employée lorsque l'intensité du NOE est proche de 0 (Schéma 1).

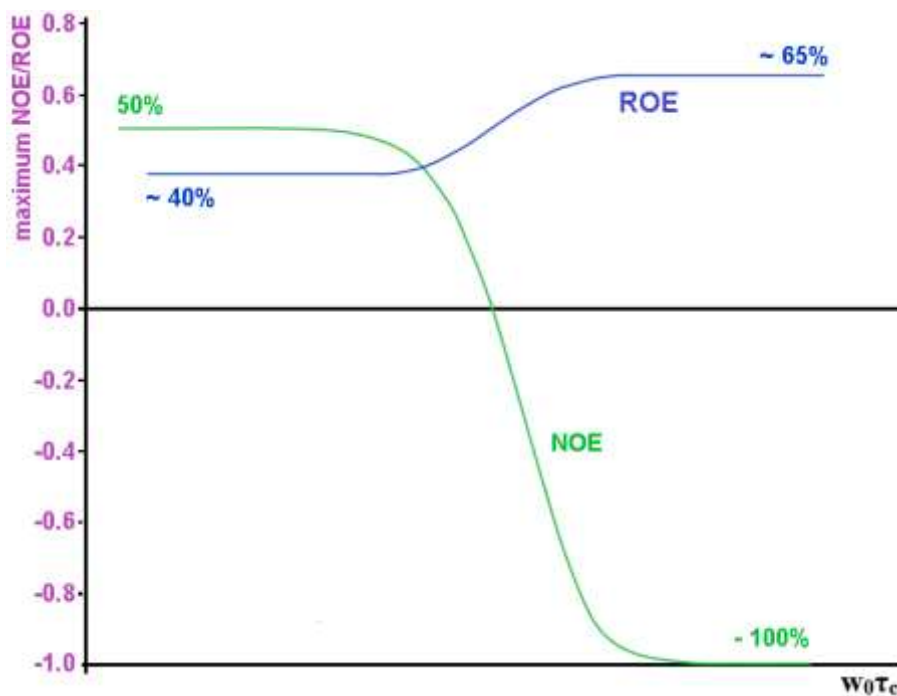


Schéma 1 : Evolution de l'intensité des couplage NOE et ROE en fonction du produit $w_0\tau_c$

Annexe 2 : Matériels

Spectroscopie RMN

Les expériences de spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, DOSY, NOESY et ROESY ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Fourier 300 ou Bruker Avance 500 ou Bruker Avance NEO 600, au Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS-Toulouse.

Spectrométrie de masse

Les expériences de spectrométrie de masse (ESI) ont été réalisées avec un spectromètre GCT Premier ou UPLC Xevo G2 QTOF par l'Institut de Chimie de Toulouse.

Les expériences de spectrométrie de masse à basse température (CSI) ont été réalisées avec un spectromètre Bruker QTOF Impact II par l'Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, université Claude Bernard Lyon 1.

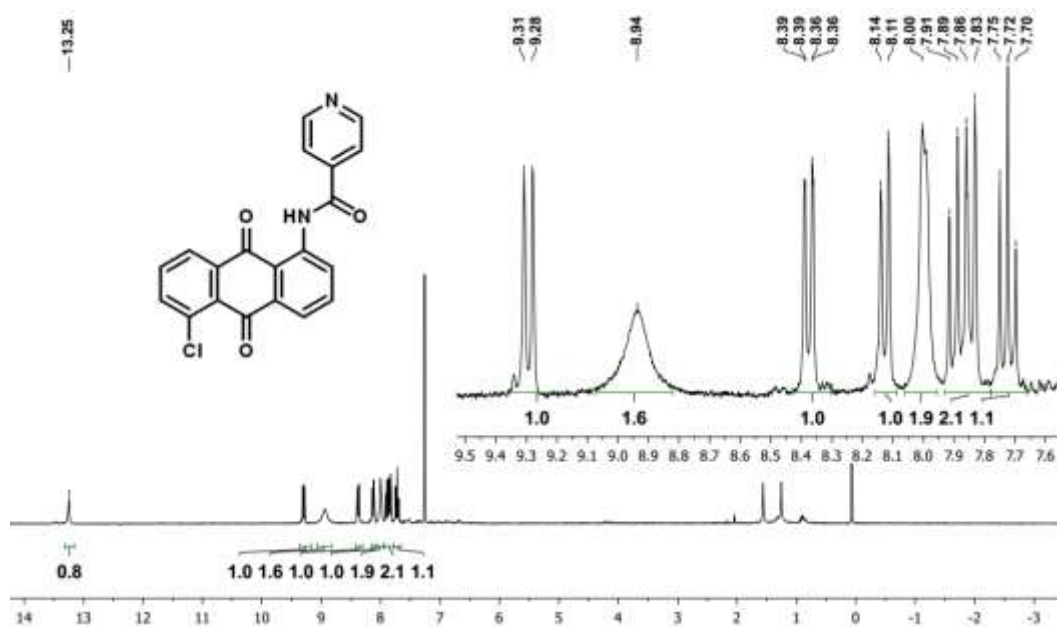
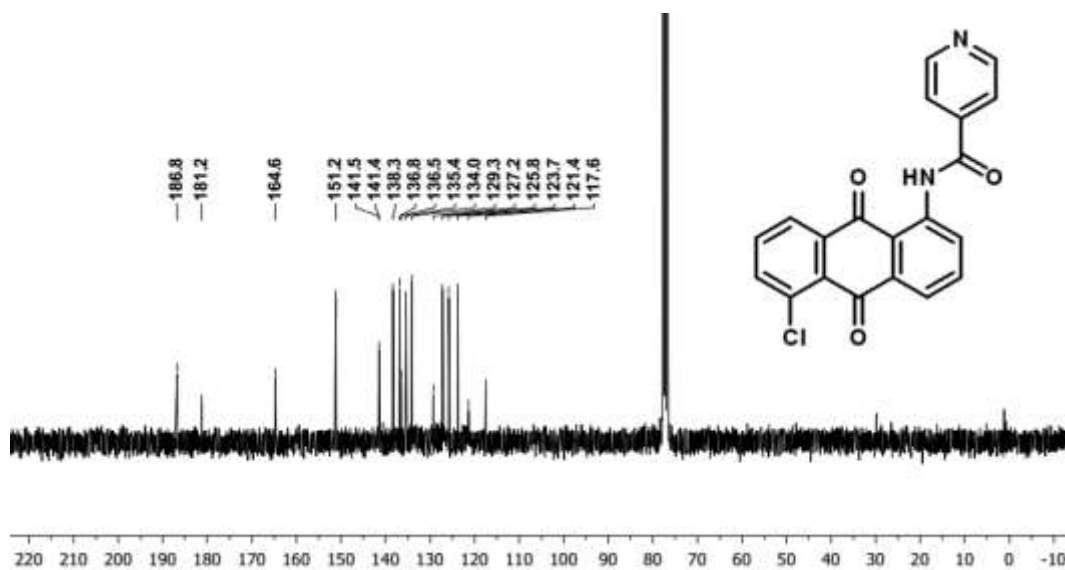
Calculs DFT

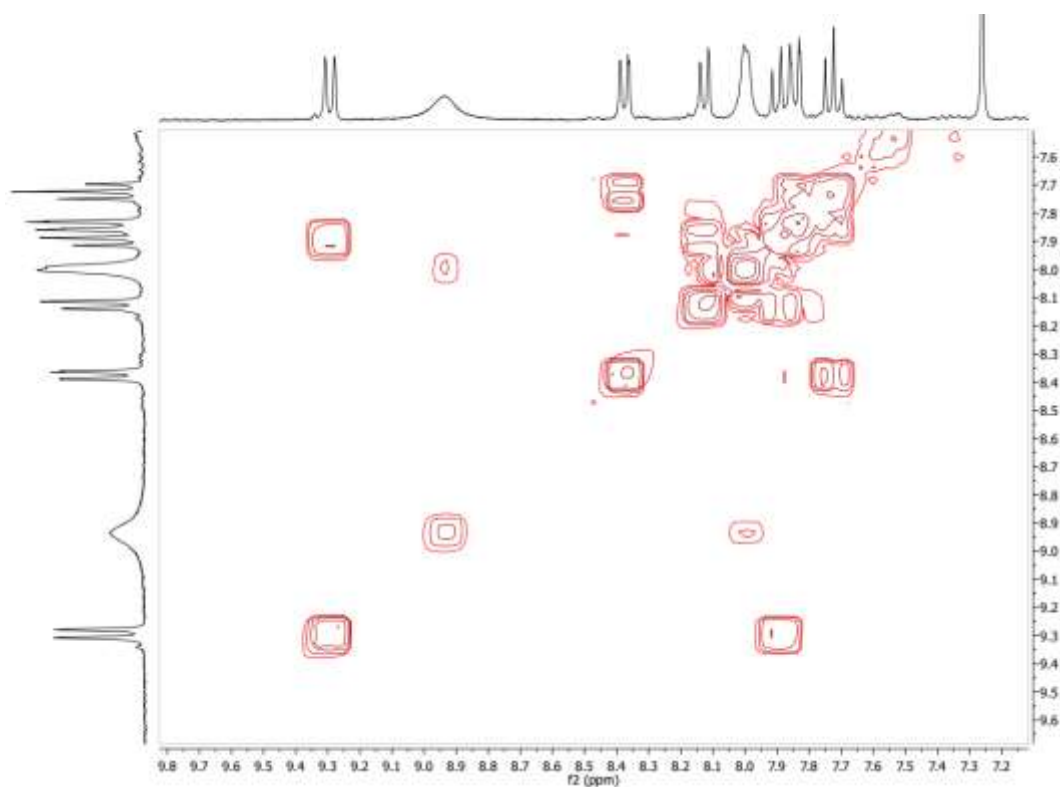
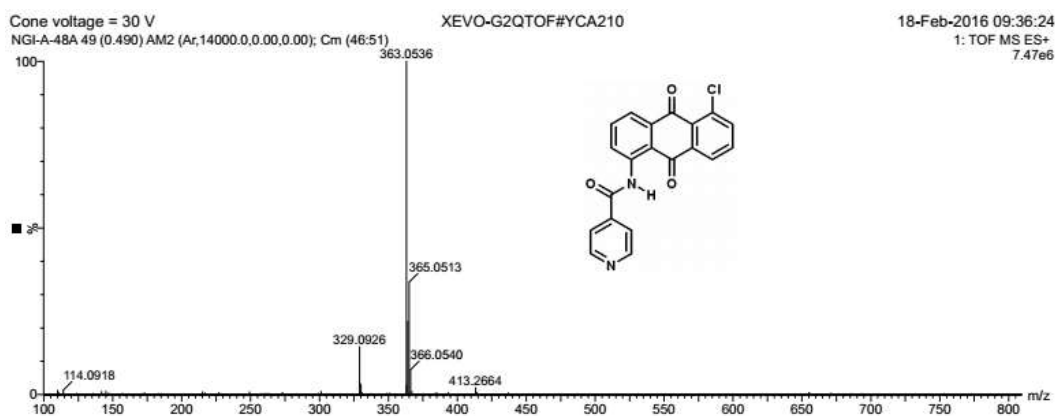
Les calculs de DFT ont été réalisés par I. Del Rosal et R. Poteau au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, INSA-Toulouse.

Analyses cristallographiques

Les analyses cristallographiques ont été réalisées avec un diffractomètre Xcalibur, Eos, Gemini ultra, au Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS-Toulouse.

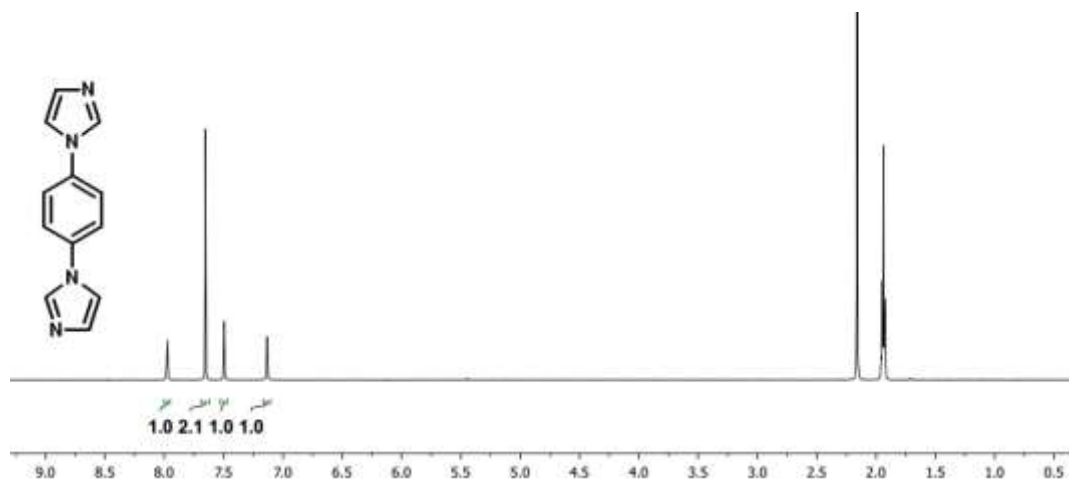
Annexe 3 : Caractérisation du composé 7

Spectre RMN ^1H du composé 7 dans CDCl_3 Spectre RMN ^{13}C du composé 7 dans CDCl_3 

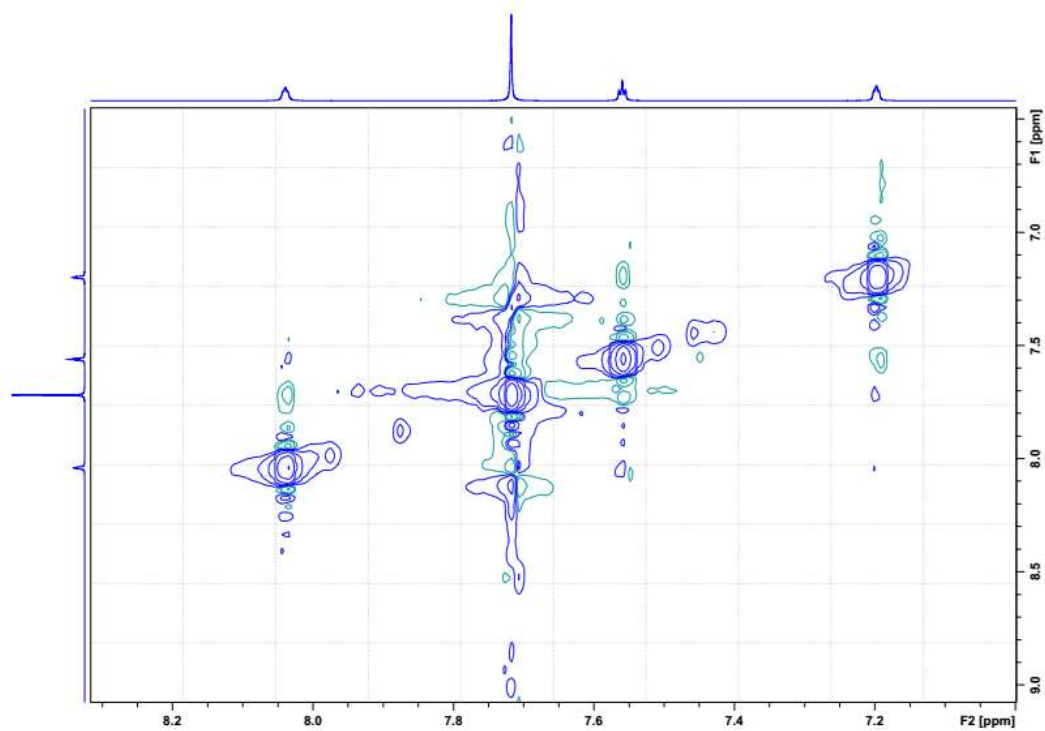
Spectre RMN COSY du composé **7** dans CDCl₃Spectrogramme de masse du composé **7**

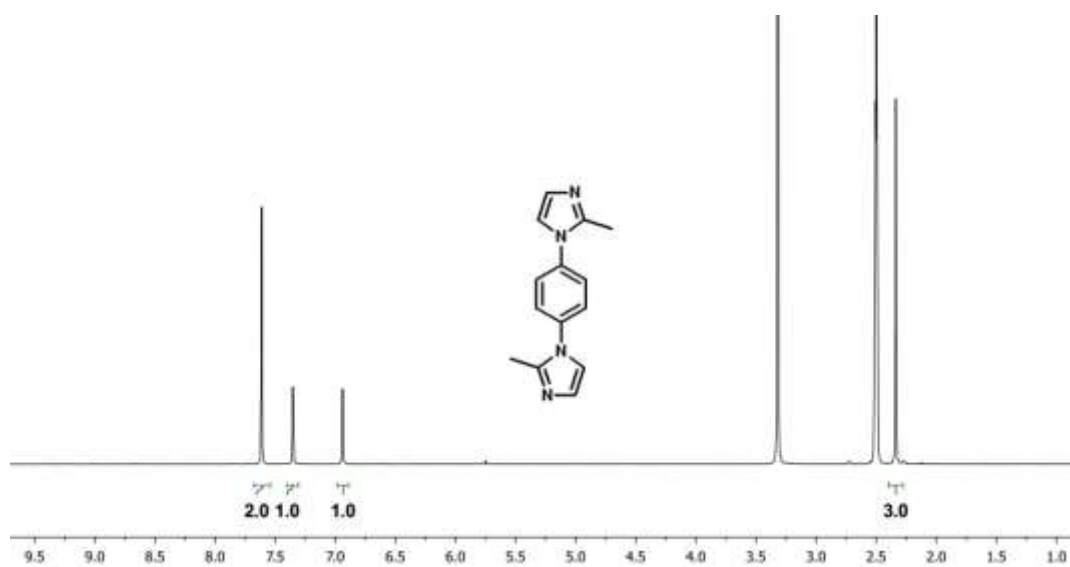
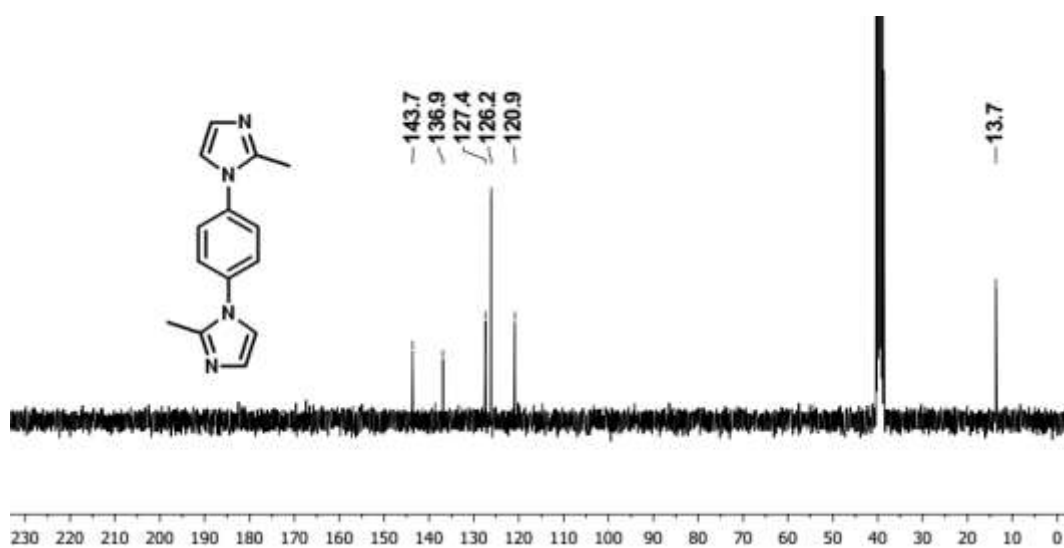
Annexe 4 : Caractérisation de L^H

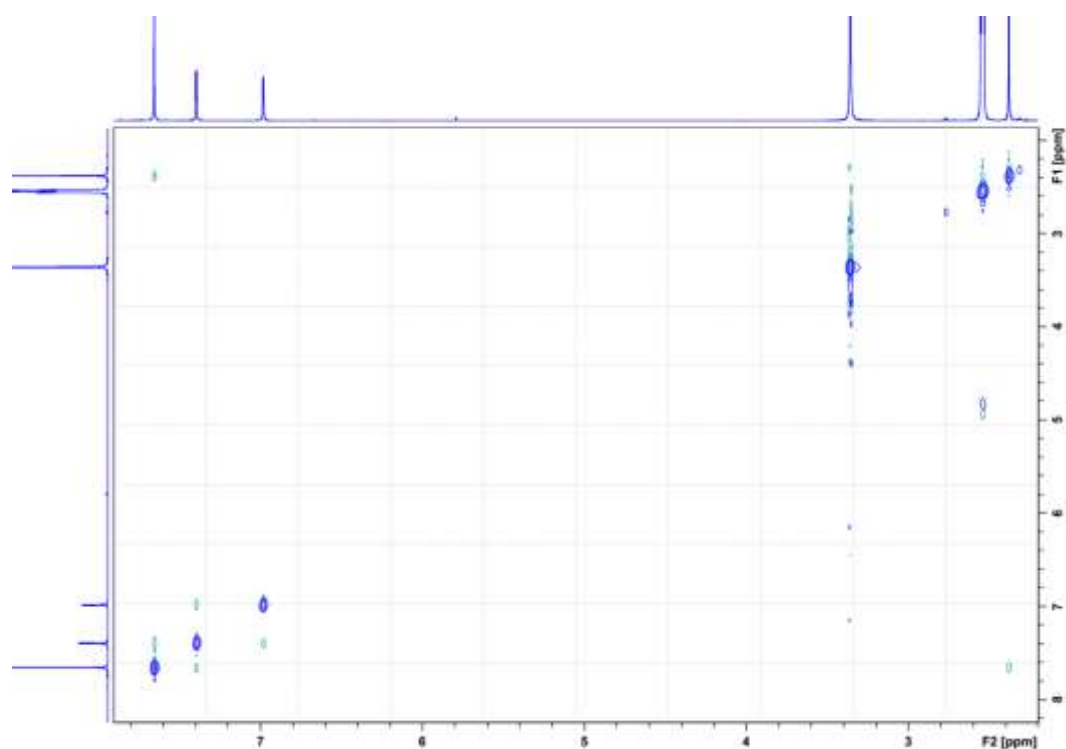
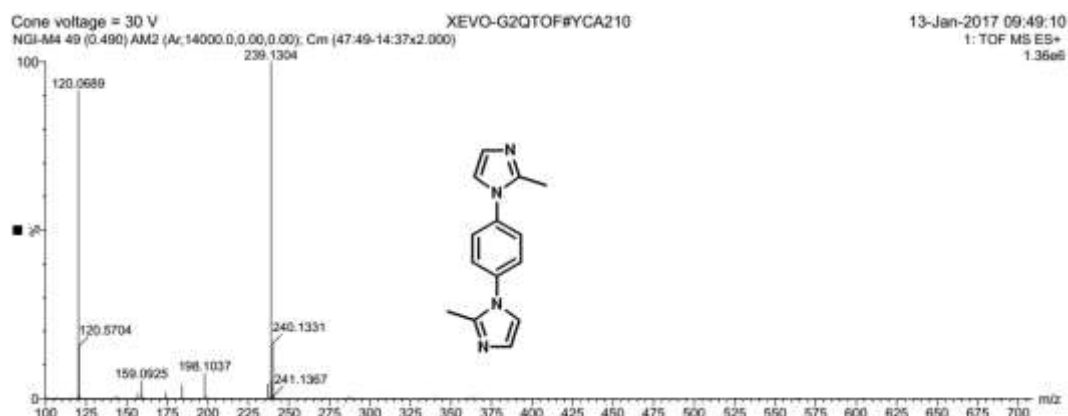
Spectre RMN ¹H du ligand L^H dans CD₃CN (*cf.* p 91)

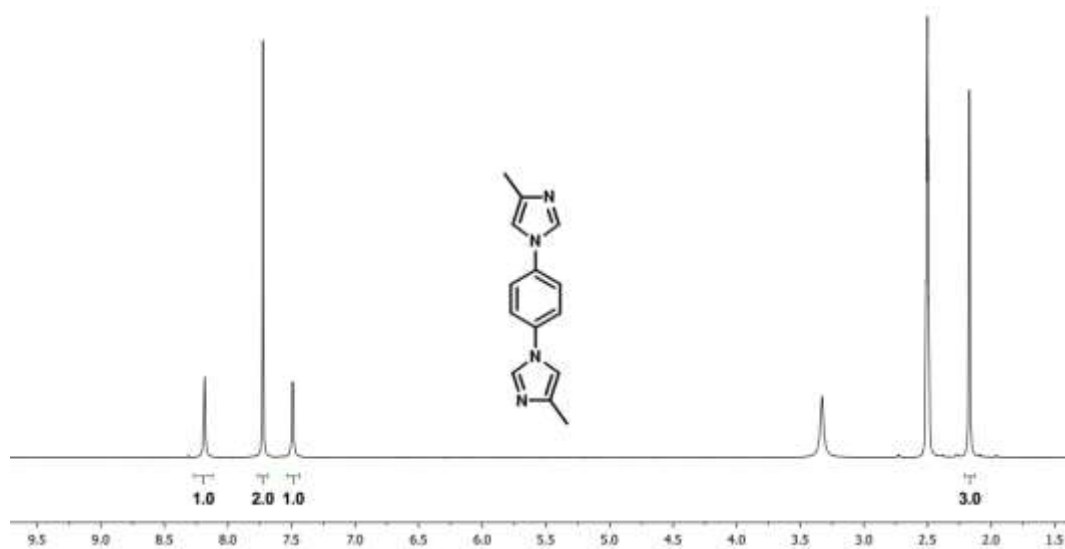
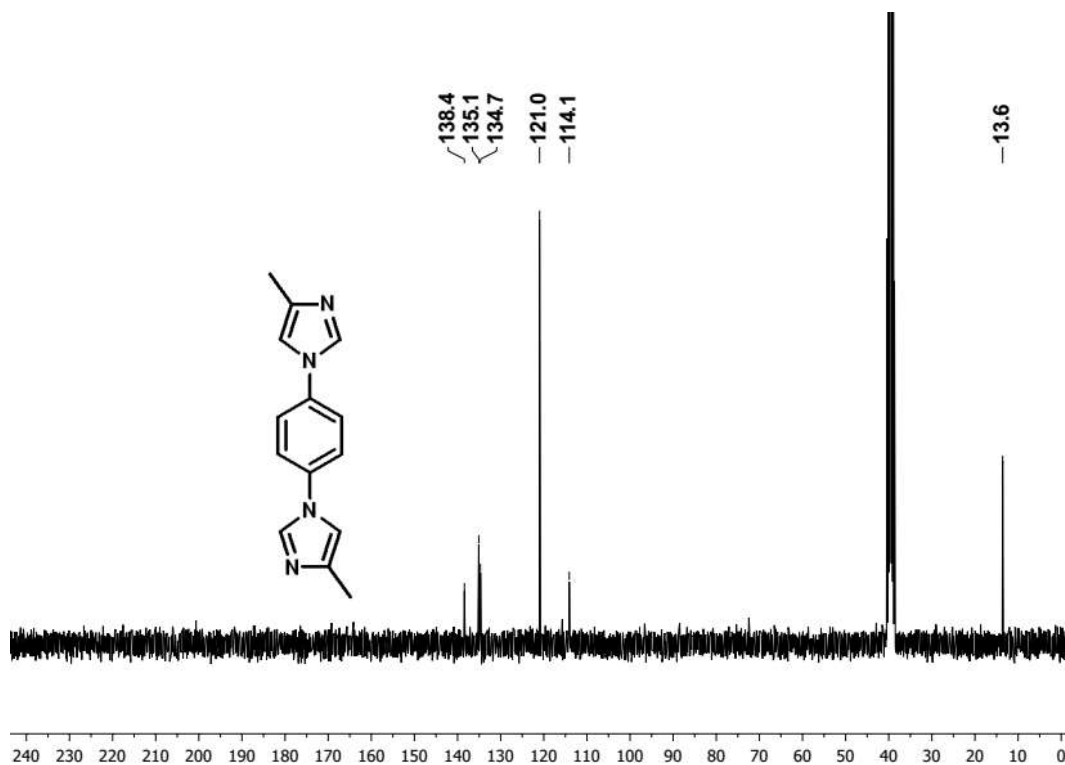


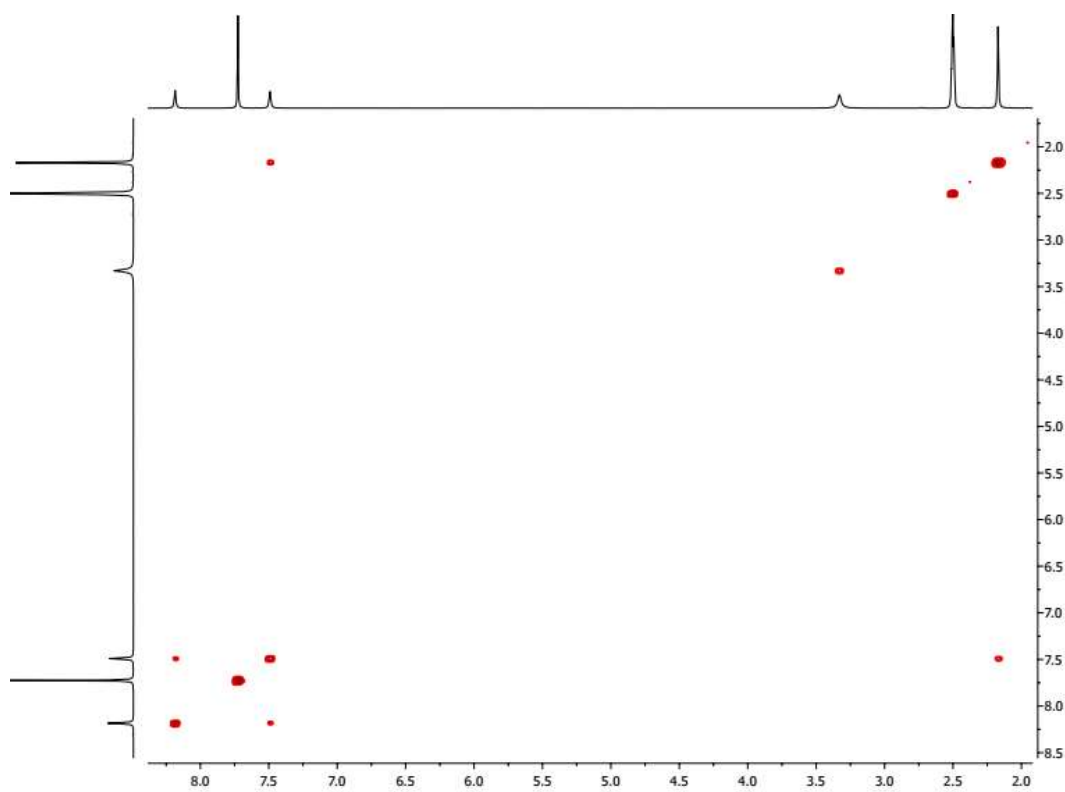
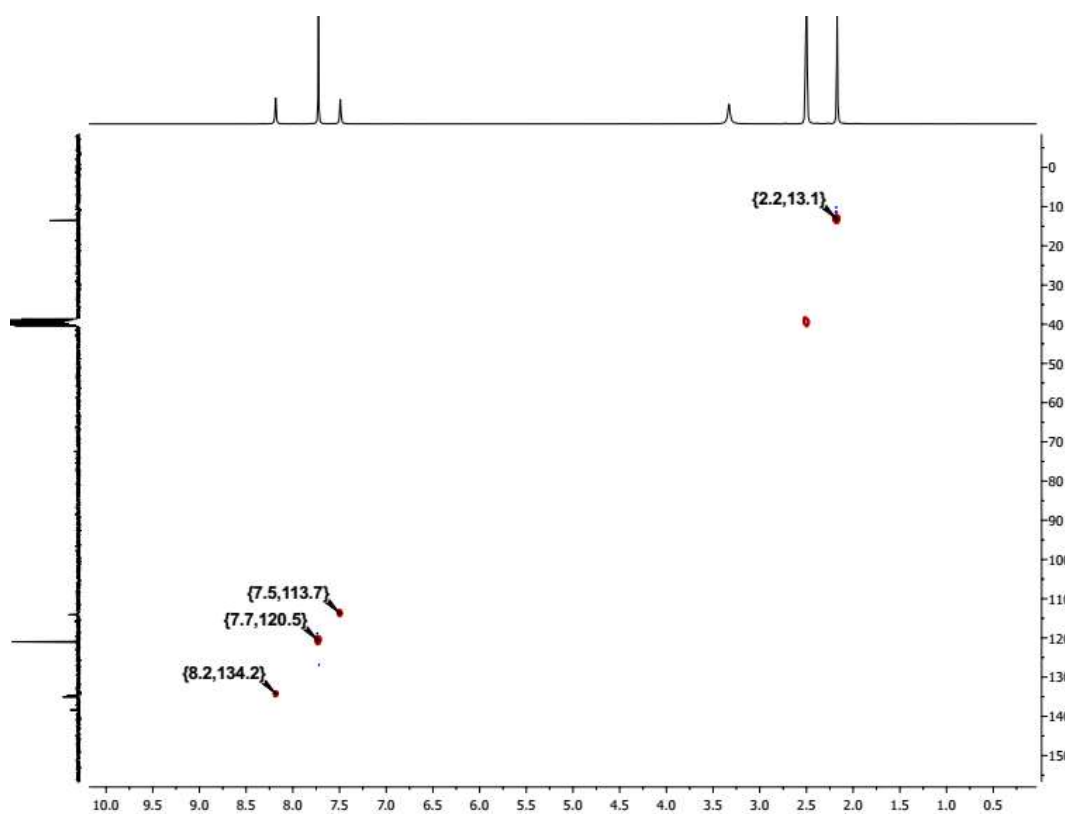
Spectre RMN NOESY du ligand L^H dans CD₃CN

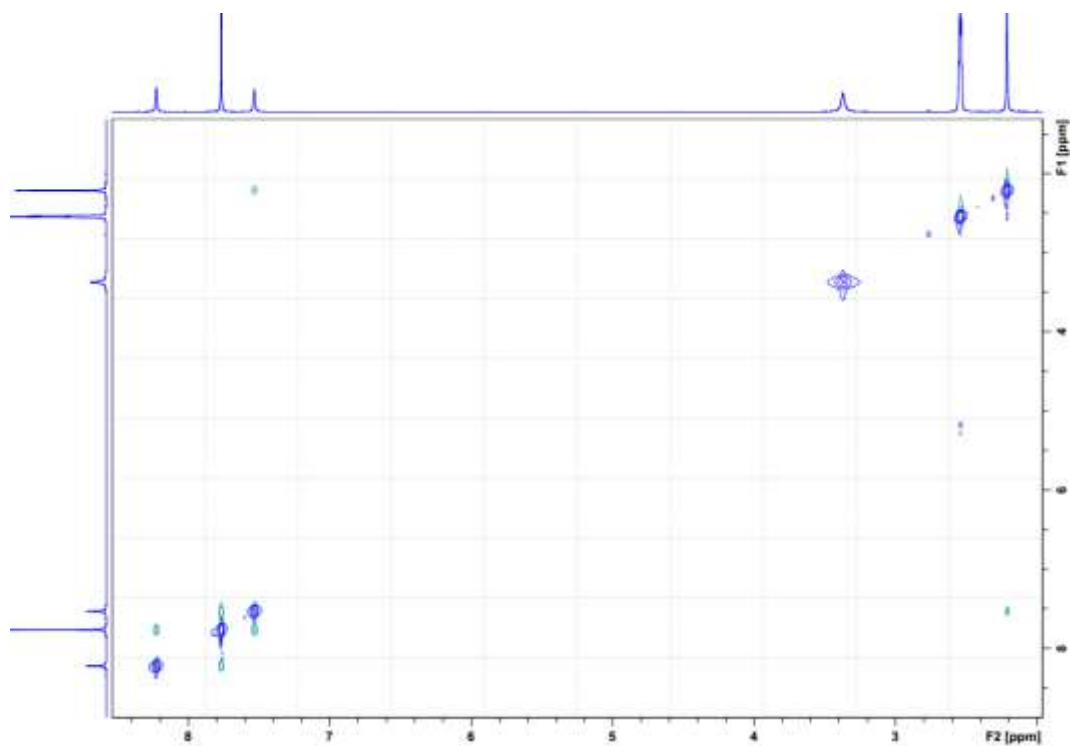
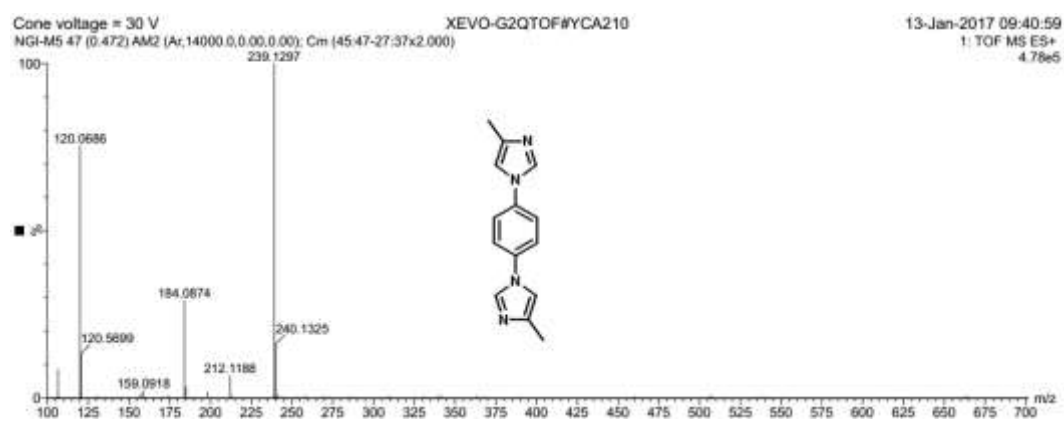


Annexe 5 : Caractérisation de L^{2Me}Spectre RMN ¹H du ligand L^{2Me} dans (CD₃)₂SO (cf. p 91)Spectre RMN ¹³C du ligand L^{2Me} dans (CD₃)₂SO (cf. p 91)

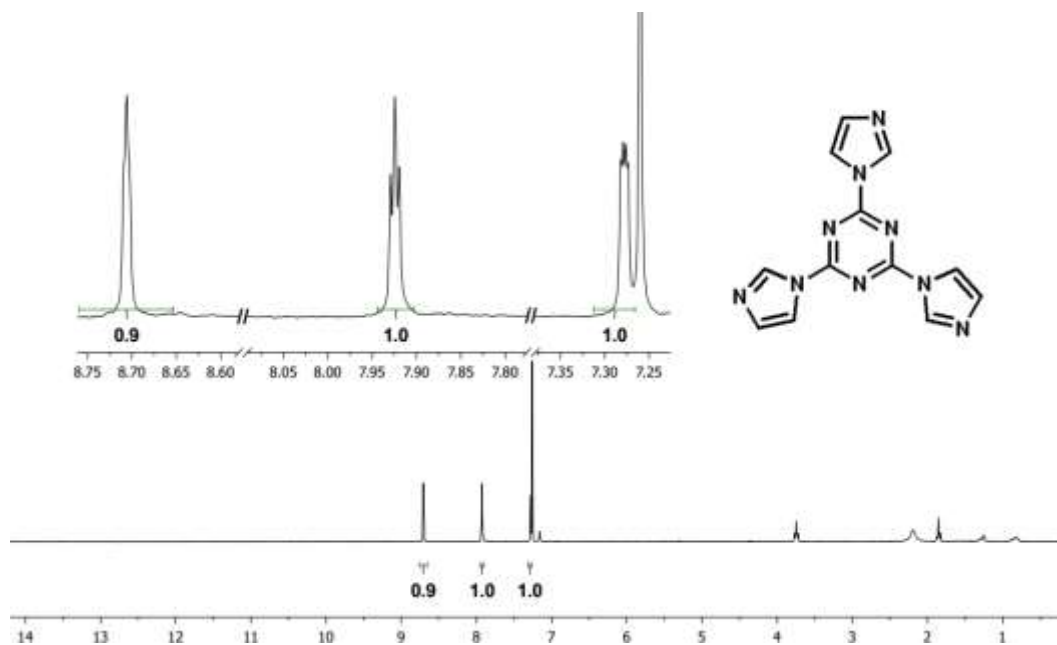
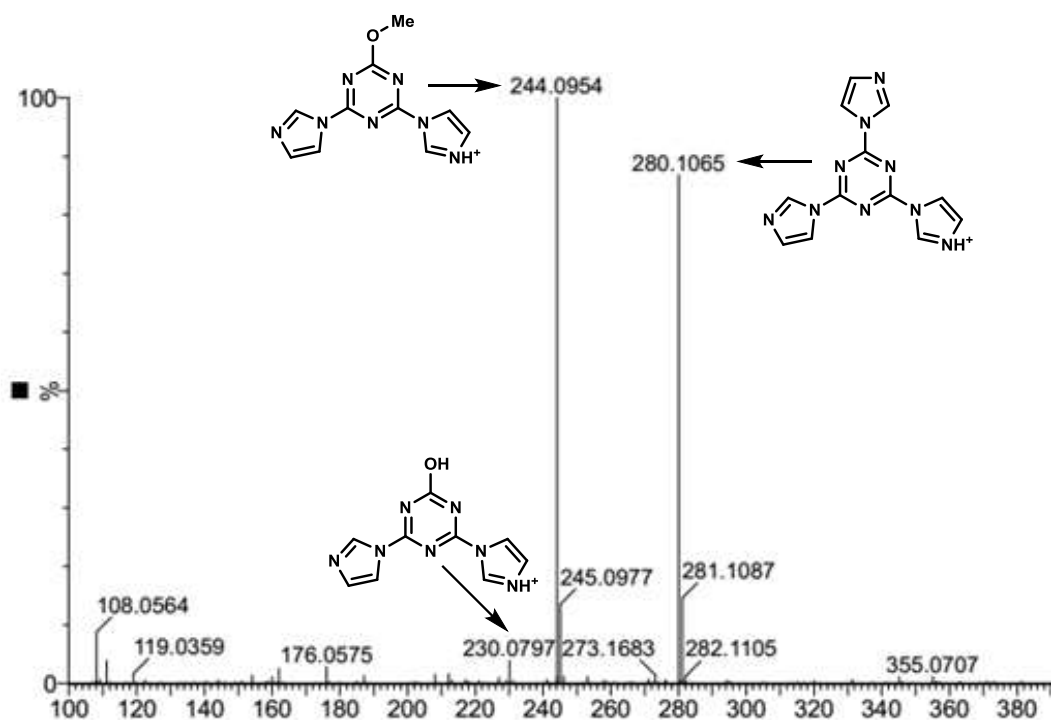
Spectre RMN NOESY du ligand L^{2Me} dans $(CD_3)_2SO$ Spectrogramme de masse du ligand L^{2Me} 

Annexe 6 : Caractérisation de L^{4Me}Spectre de RMN ¹H du ligand L^{4Me} dans (CD₃)₂SO (cf. p 92)Spectre de RMN ¹³C du ligand L^{4Me} dans (CD₃)₂SO (cf. p 92)

Spectre de RMN COSY du ligand L^{4Me} dans $(CD_3)_2SO$ Spectre de RMN HSQC du ligand L^{4Me} dans $(CD_3)_2SO$ 

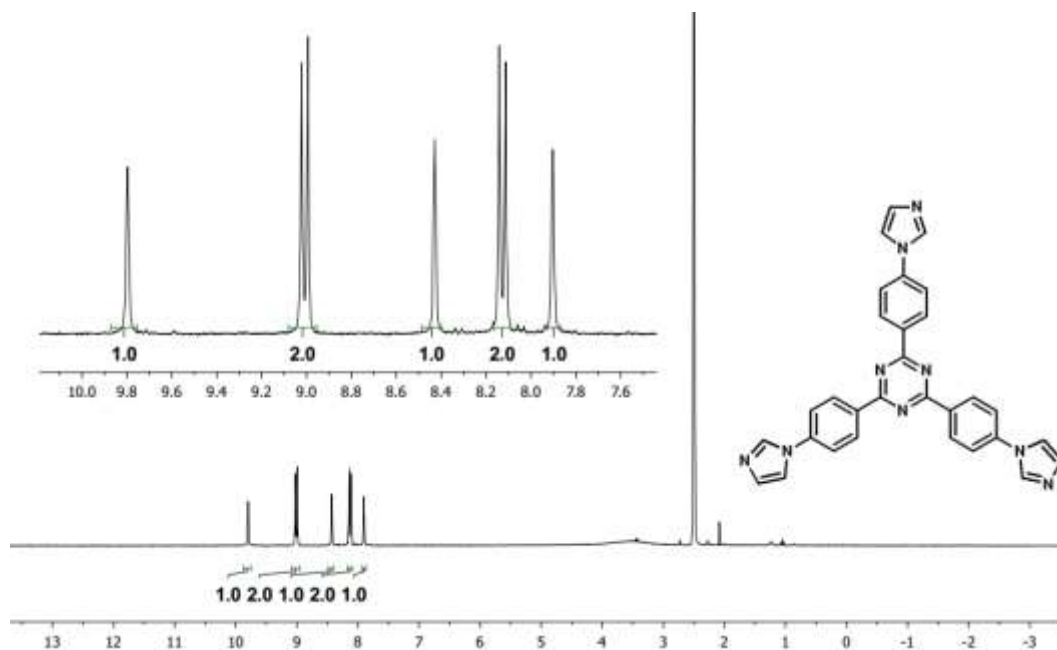
Spectre de RMN NOESY du ligand L^{4Me} dans $(CD_3)_2SO$ Spectrogramme de masse du composé L^{4Me} 

Annexe 7 : Caractérisation de tit

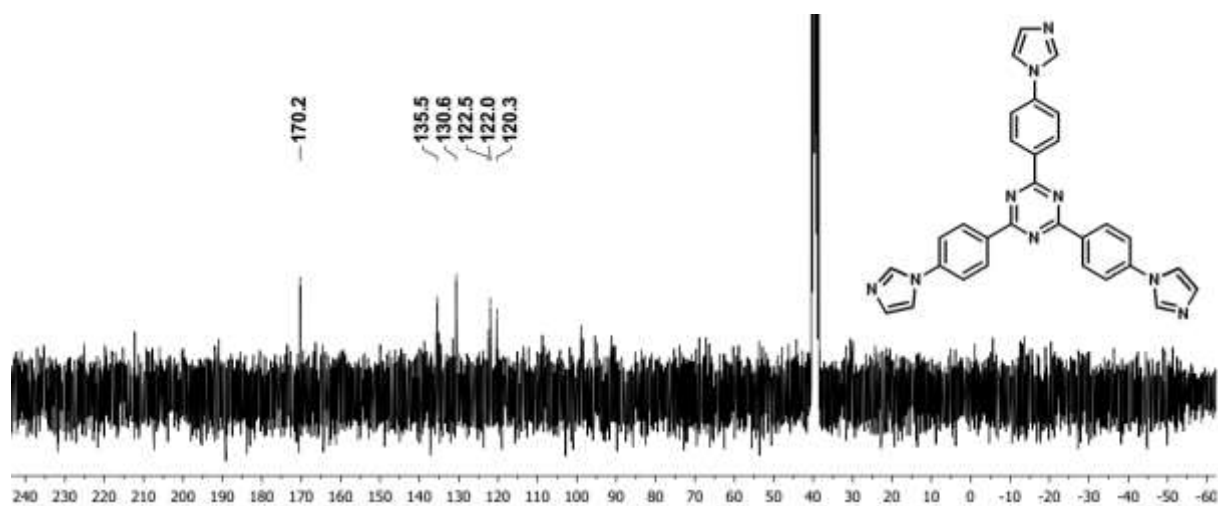
Spectre RMN ^1H du composé **tit** dans CDCl_3 (cf. p 94)Spectrogramme de masse du composé **tit**

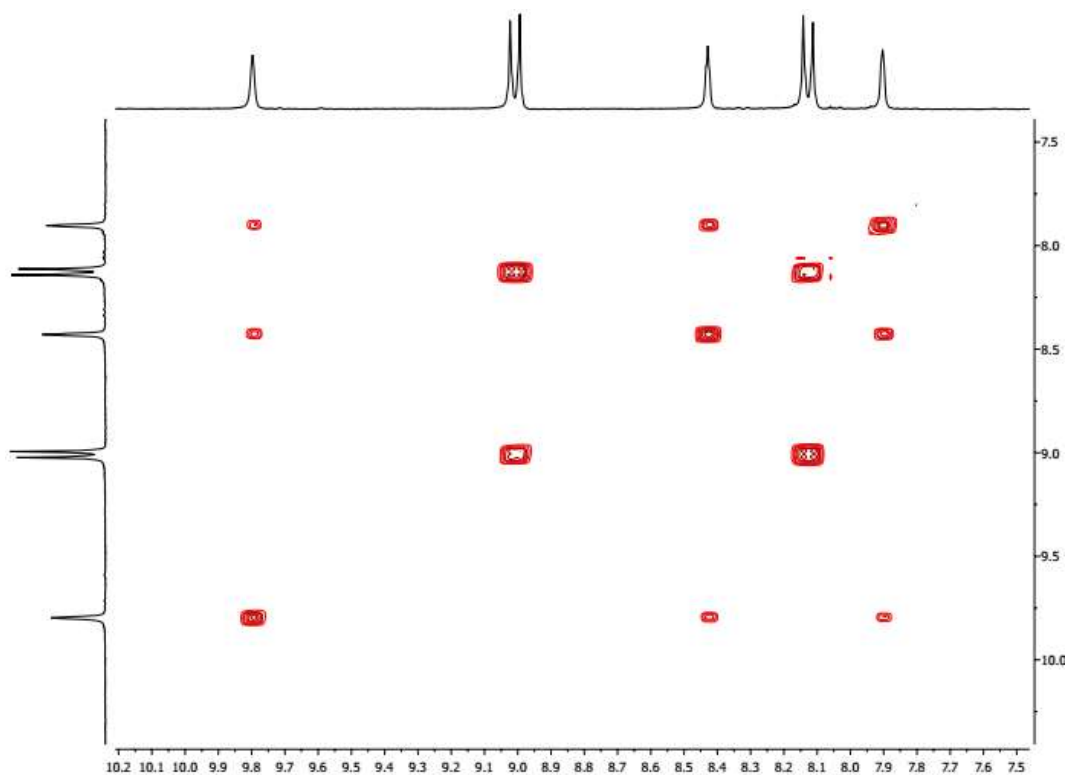
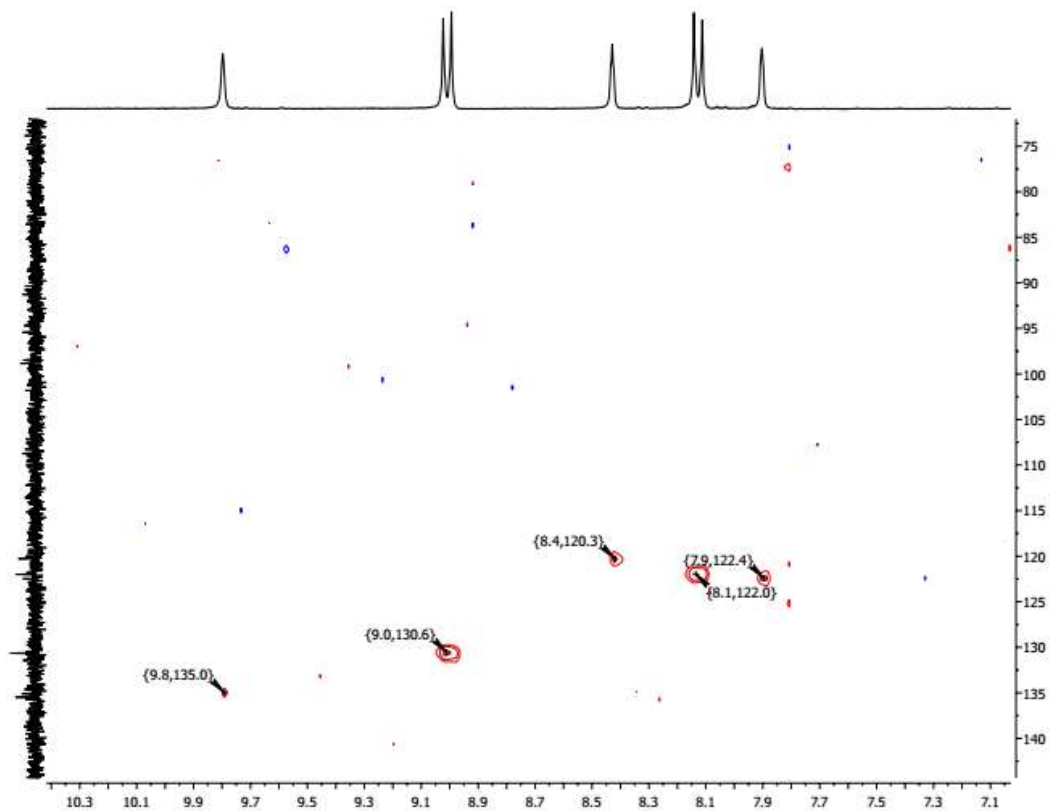
Annexe 8 : Caractérisation de **tipt**

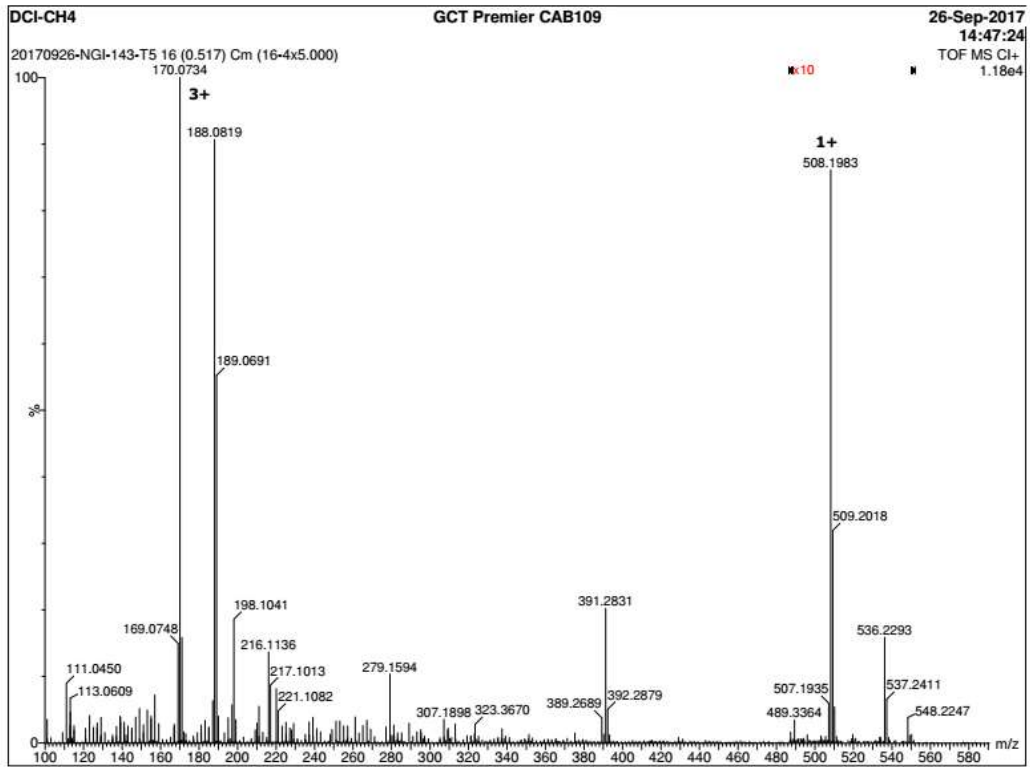
Spectre RMN ^1H du composé **tipt** dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (cf. p 95)



Spectre RMN ^{13}C du composé **tipt** dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (cf. p 95)

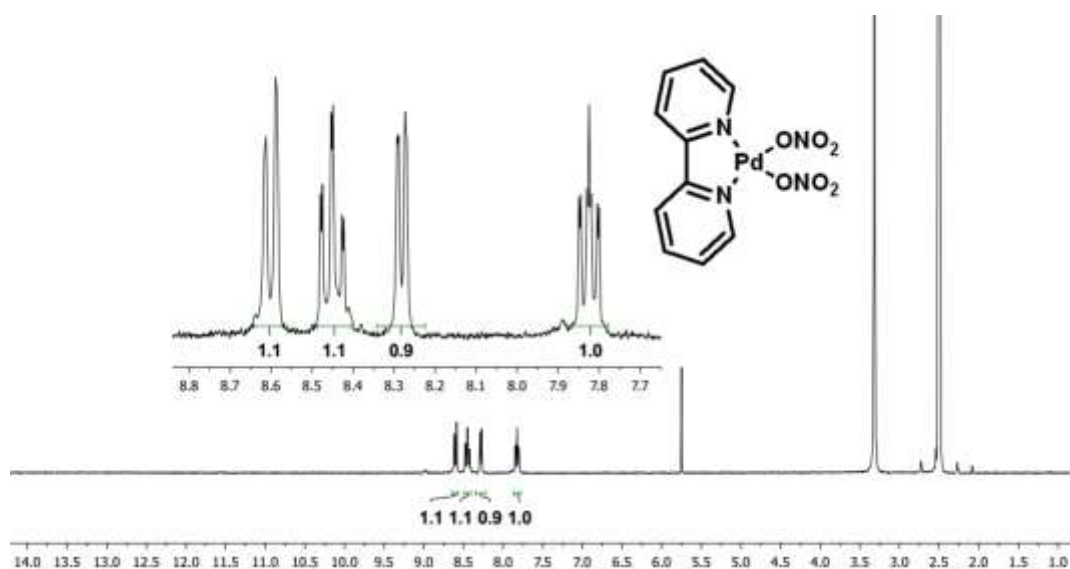


Spectre RMN COSY du composé **tipt** dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ Spectre RMN HSQC du composé **tipt** dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 

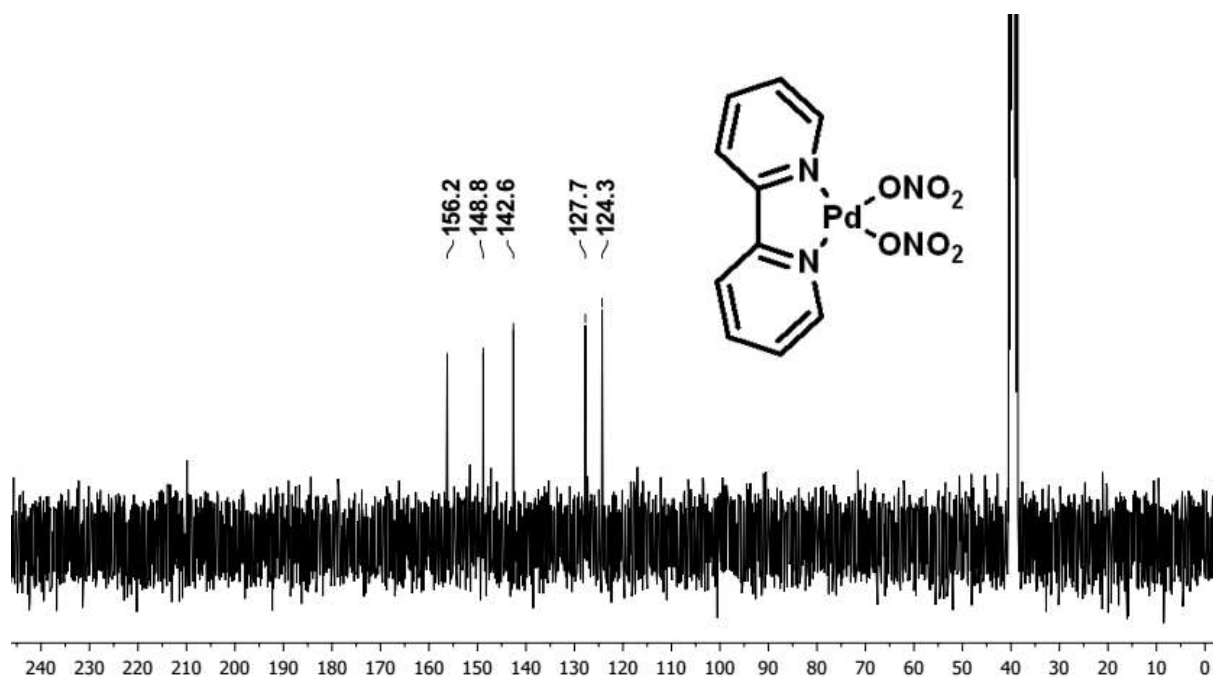
Spectrogramme de masse du composé **tip**

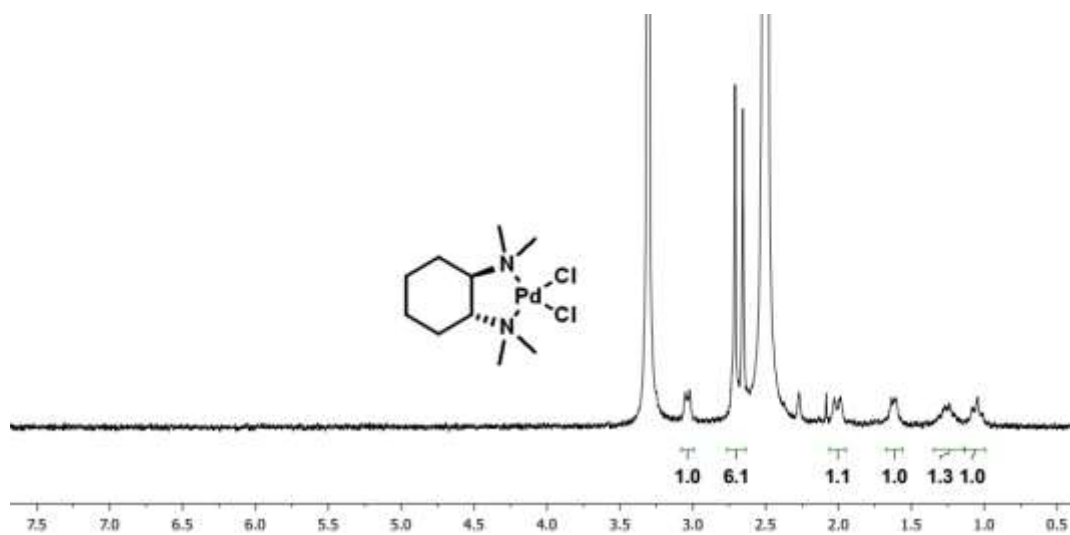
Annexe 9 : Caractérisation de Pd-3

Spectre RMN ^1H du complexe **Pd-3** dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (cf. p 98)

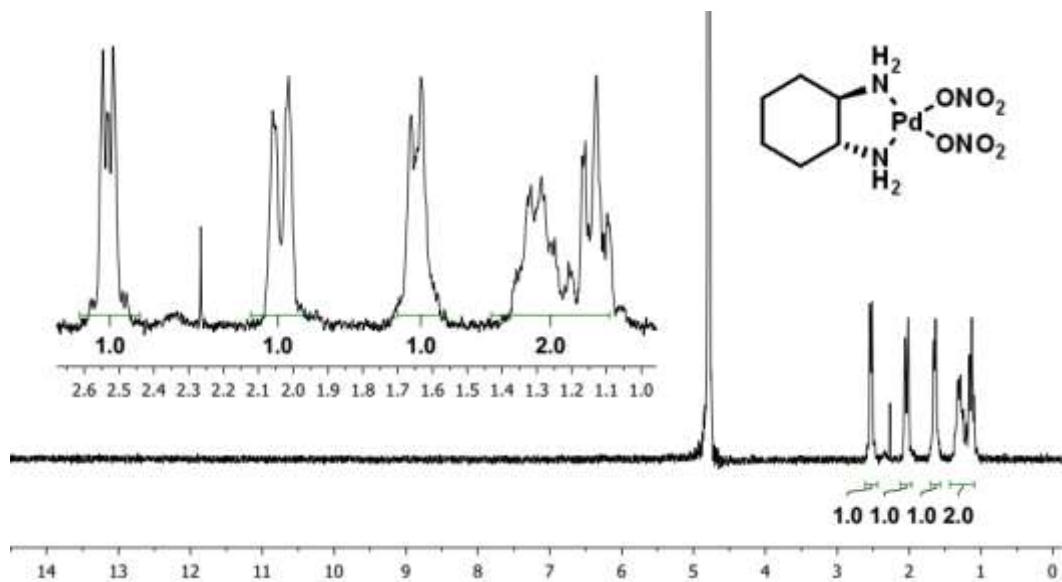
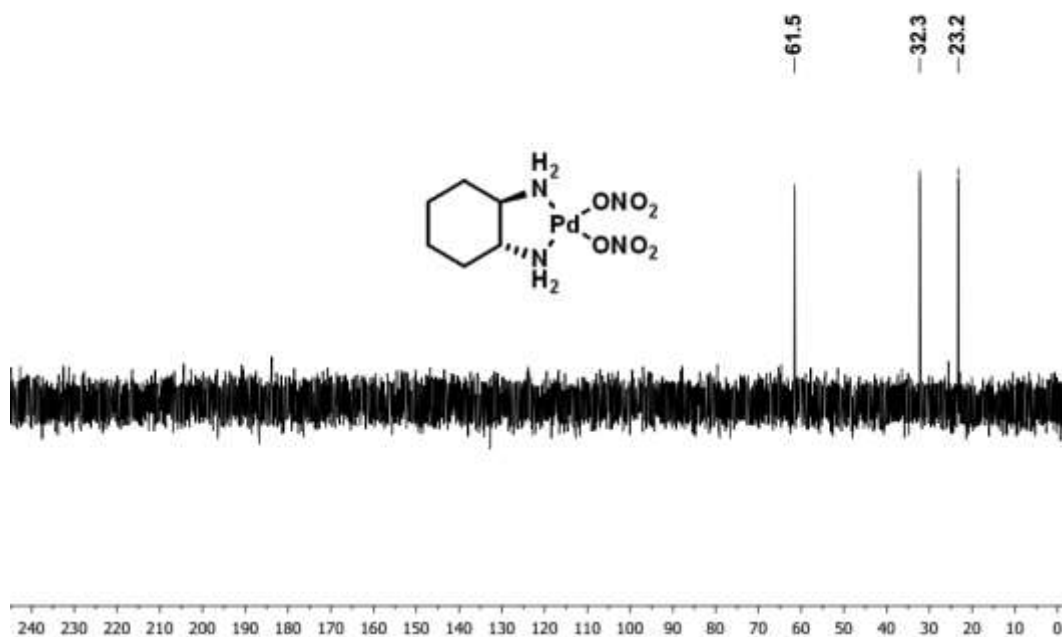


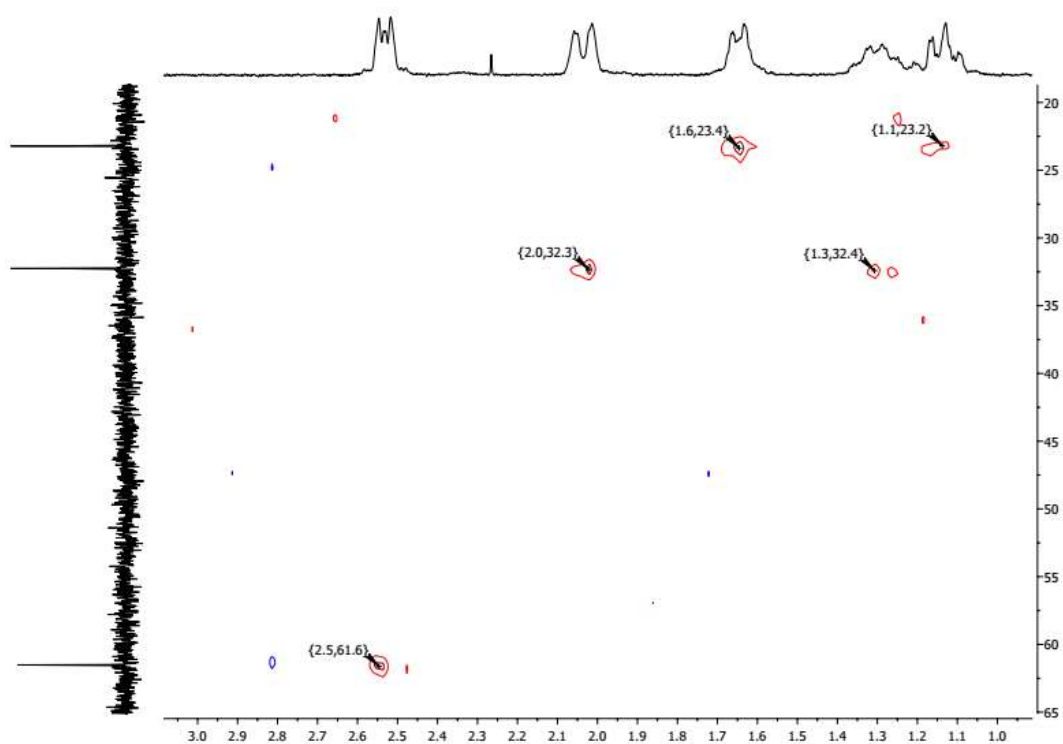
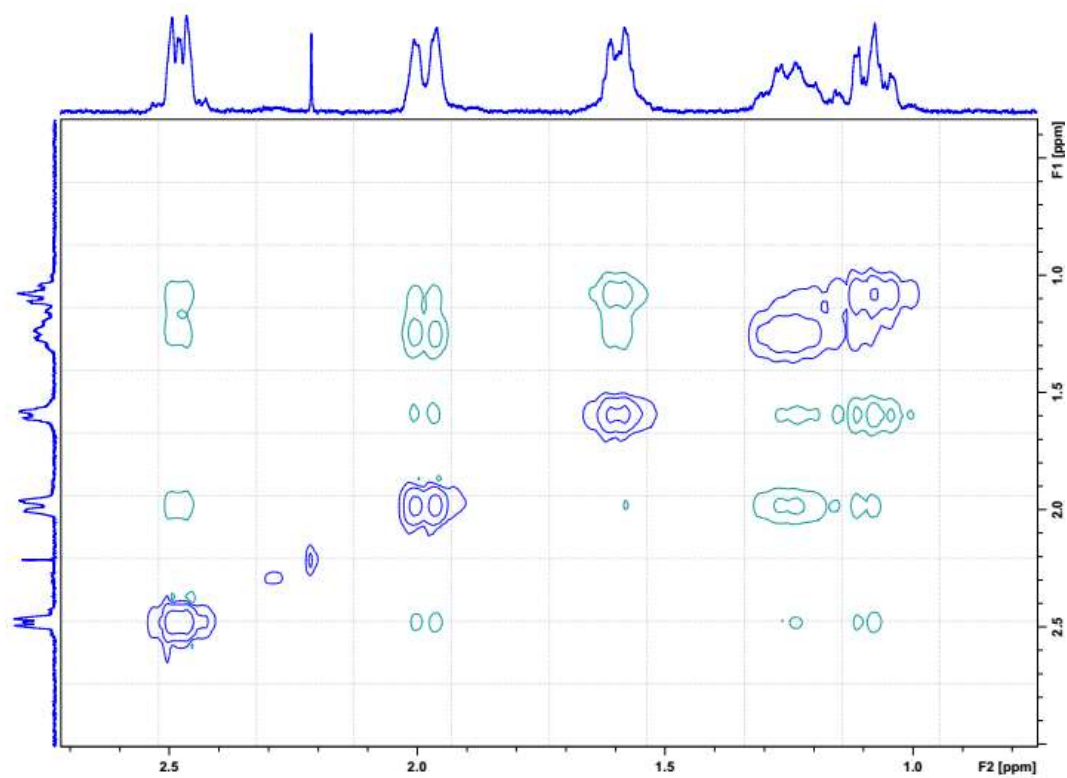
Spectre RMN ^{13}C du complexe **Pd-3** dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (cf. p 98)



Annexe 10 : Caractérisation de Pd-10Spectre RMN ^1H du complexe **Pd-10** dans D_2O (cf. p 97)

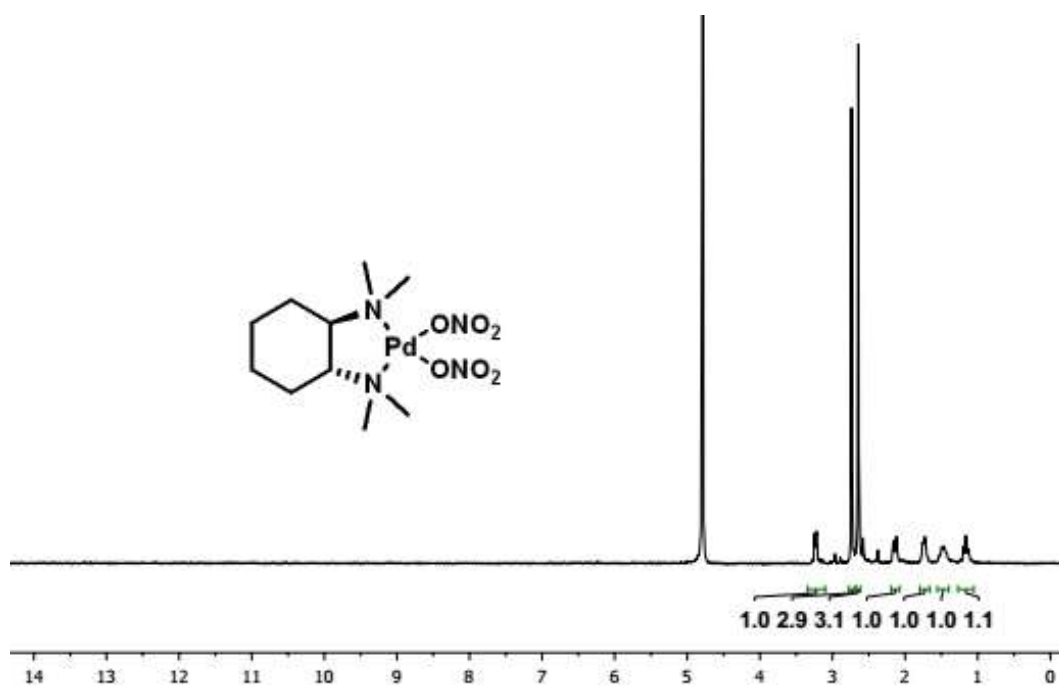
Annexe 11 : Caractérisation de Pd-4

Spectre RMN ^1H du complexe Pd-4 dans D_2O (cf. p 98)Spectre RMN ^{13}C du complexe Pd-4 dans D_2O (cf. p 98)

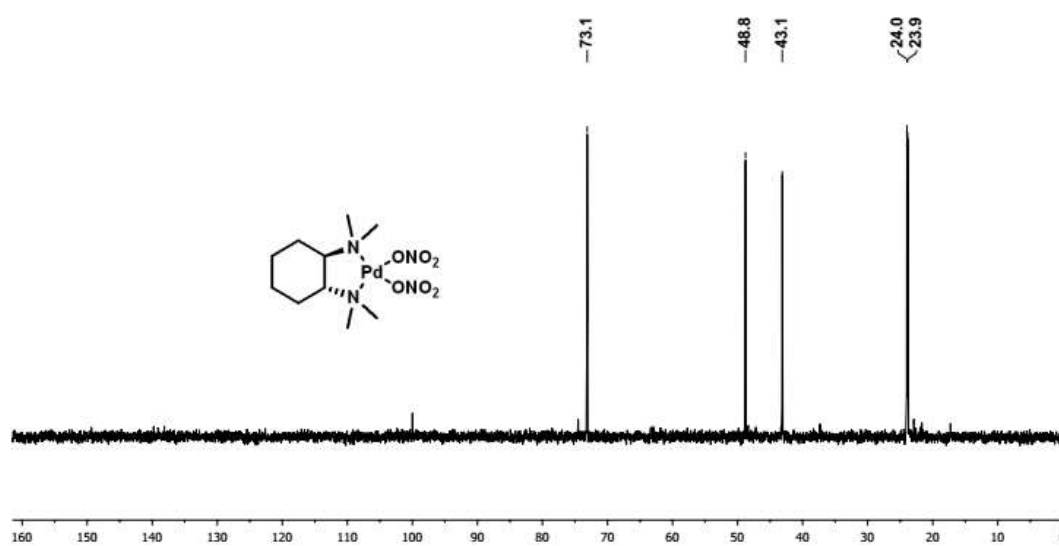
Spectre RMN HSQC du complexe **Pd-4** dans D₂OSpectre RMN NOESY du complexe **Pd-4** dans D₂O

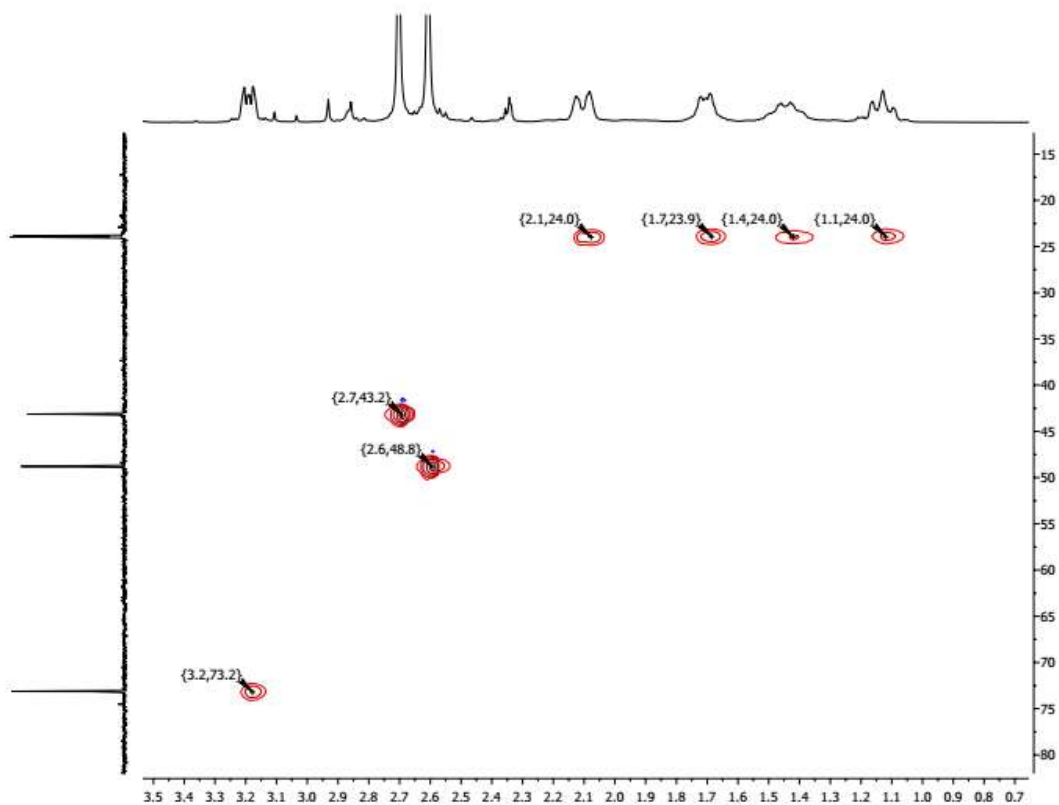
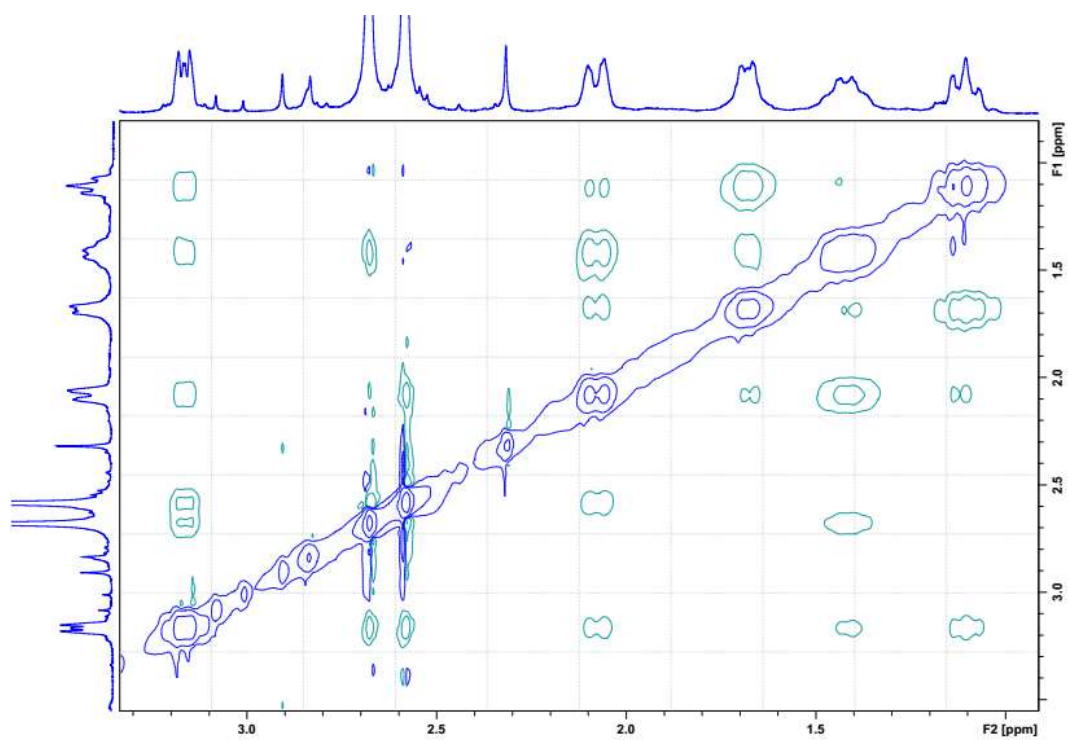
Annexe 12 : Caractérisation de Pd-5

Spectre RMN ^1H du complexe **Pd-5** dans D_2O (cf. p 99)



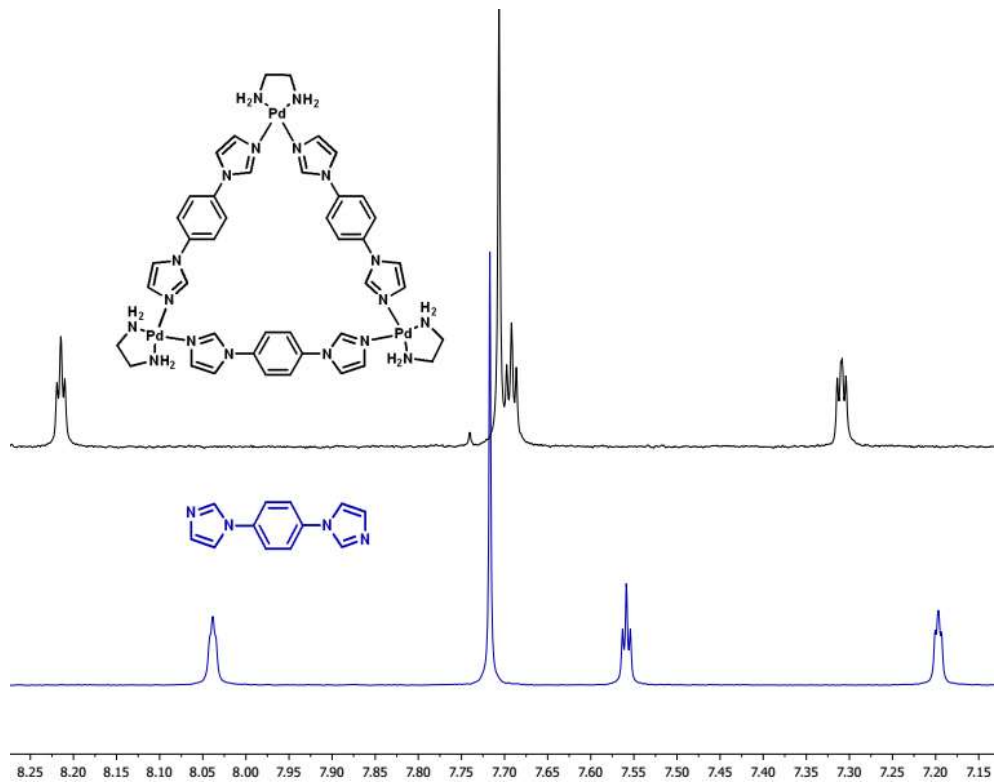
Spectre RMN ^{13}C du complexe **Pd-5** dans D_2O (cf. p 99)



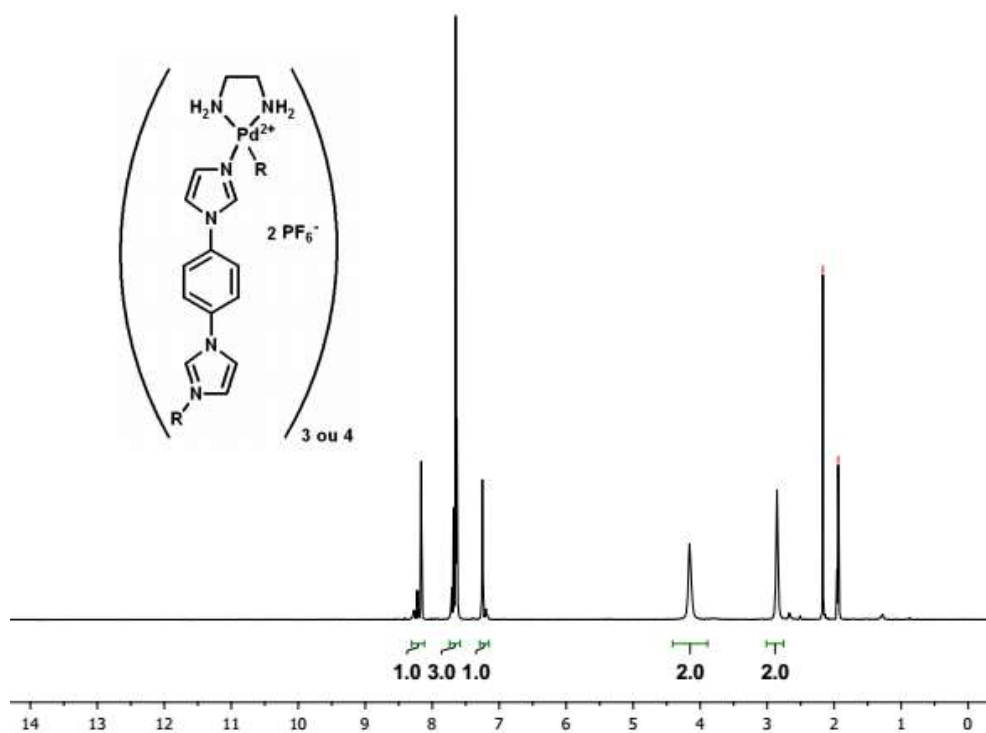
Spectre RMN HSQC du complexe **Pd-5** dans D₂OSpectre RMN NOESY du complexe **Pd-5** dans D₂O

Annexe 13 : Caractérisation du mélange T-9 / C-9

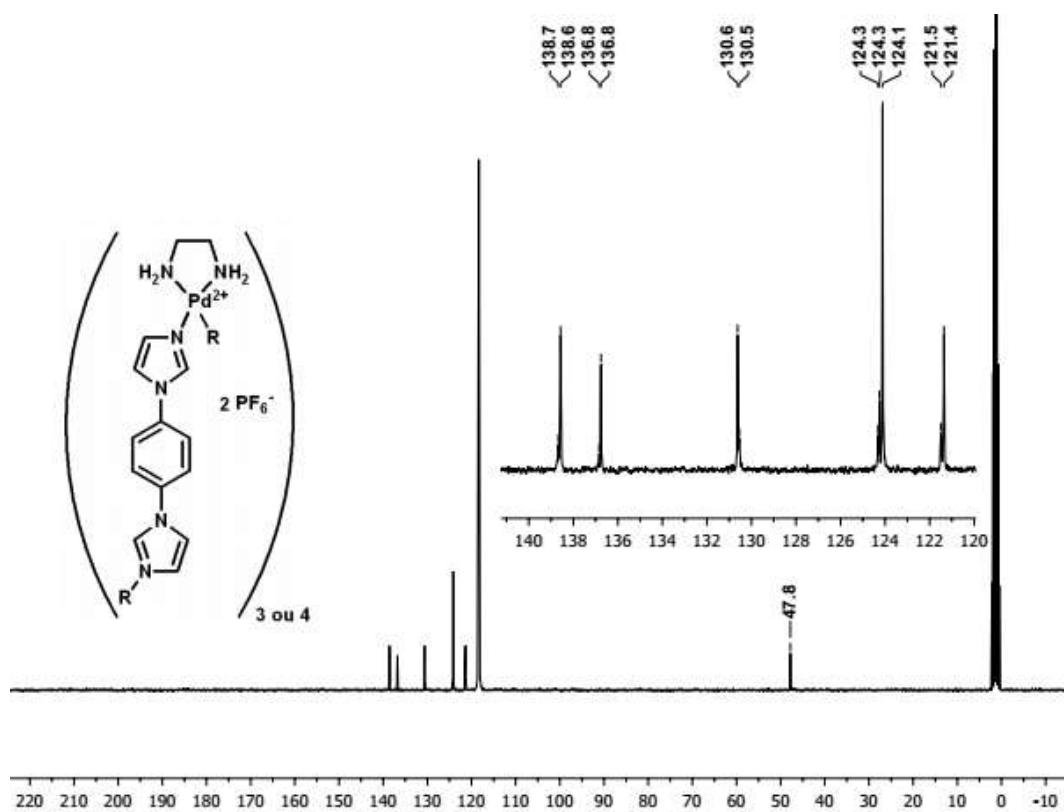
Spectres RMN ^1H de l'auto-assemblée **T-9.PF₆** et du ligand **L^H** dans CD_3CN



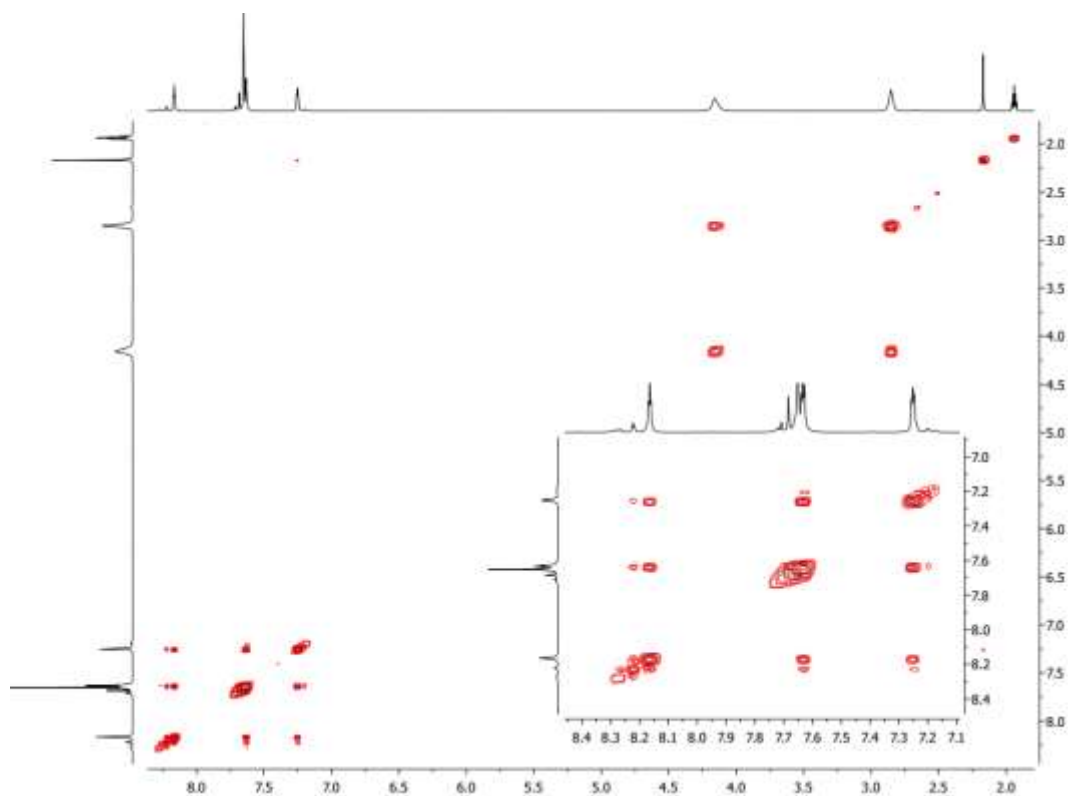
Spectre RMN ^1H **T-9.PF₆ / C-9.PF₆** à 67 mM dans CD_3CN (cf. p 140)

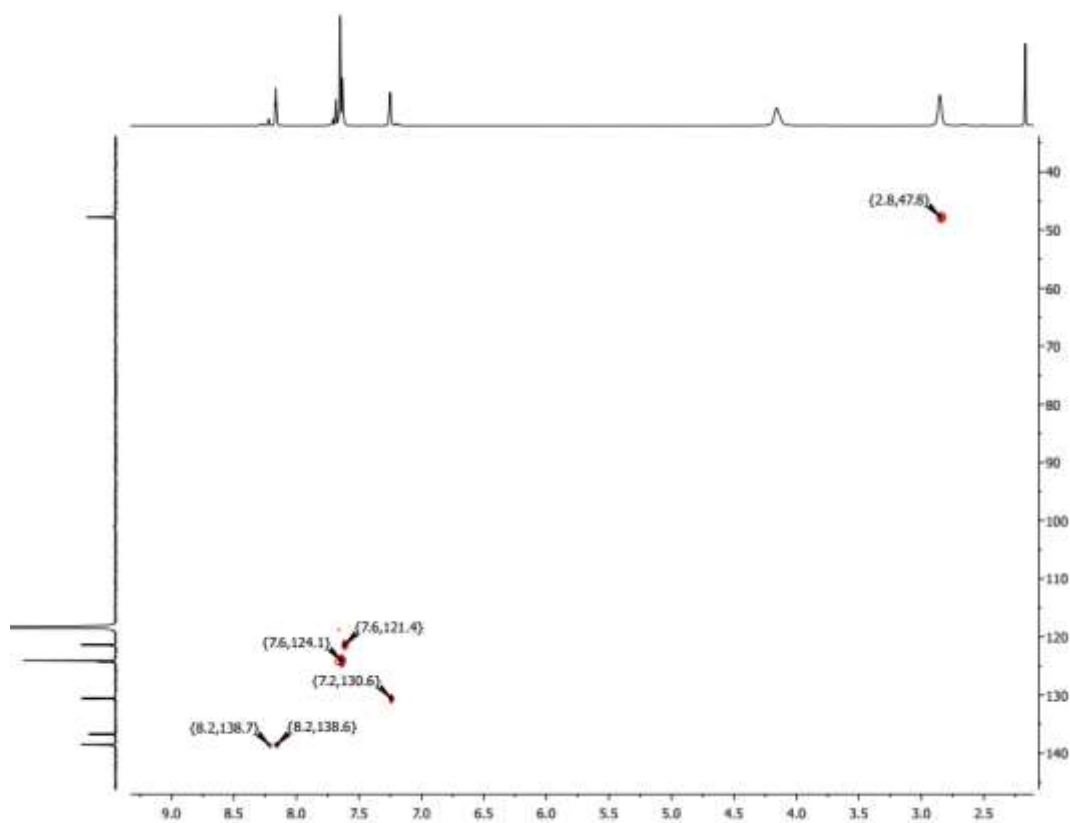
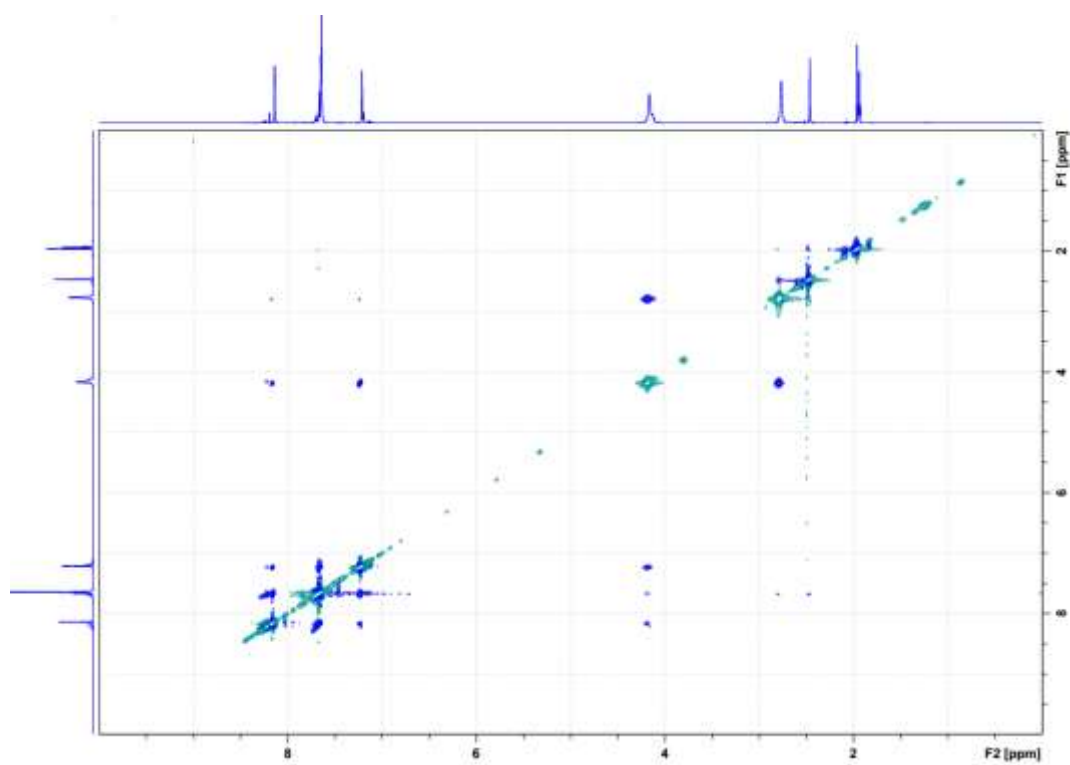


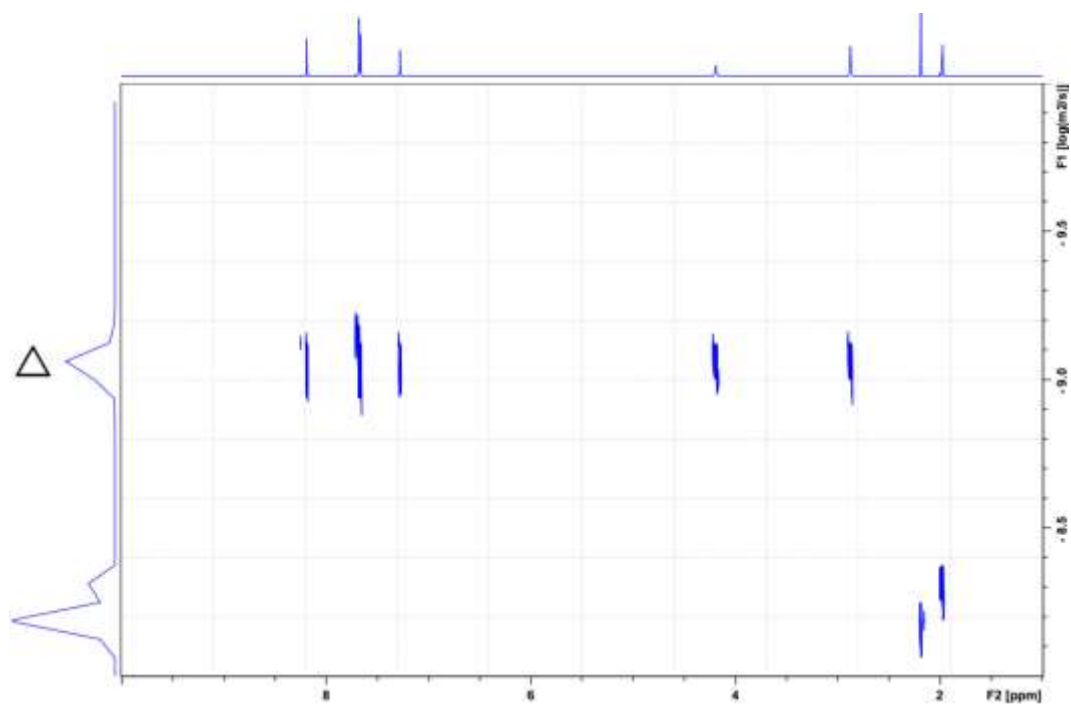
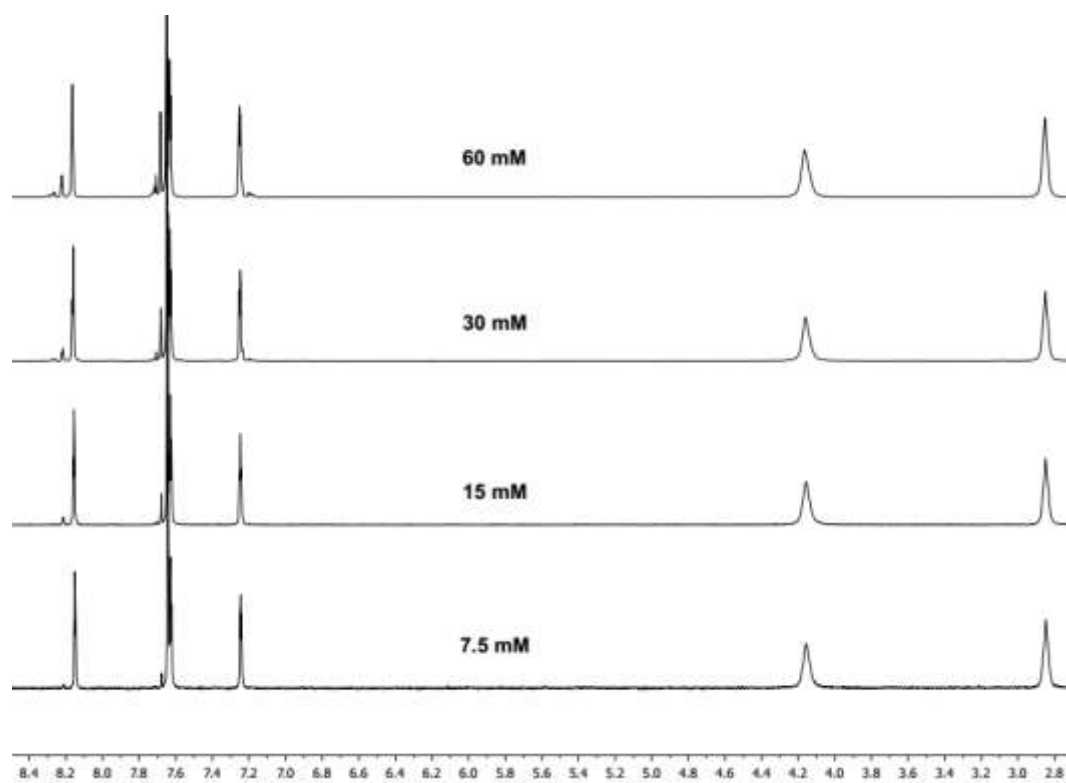
Spectre RMN ^{13}C T-9.PF₆ / C-9.PF₆, 67 mM, CD₃CN (*cf.* p 140)

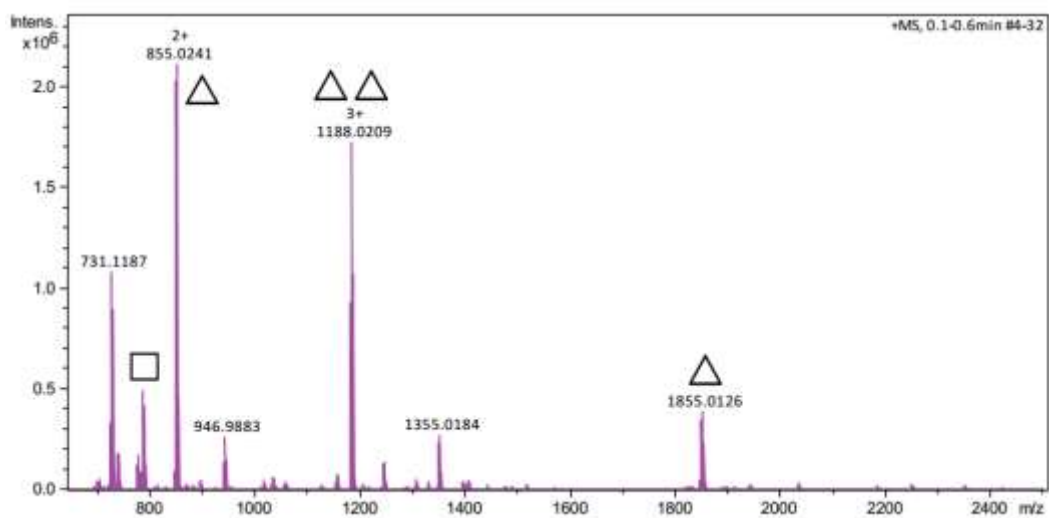
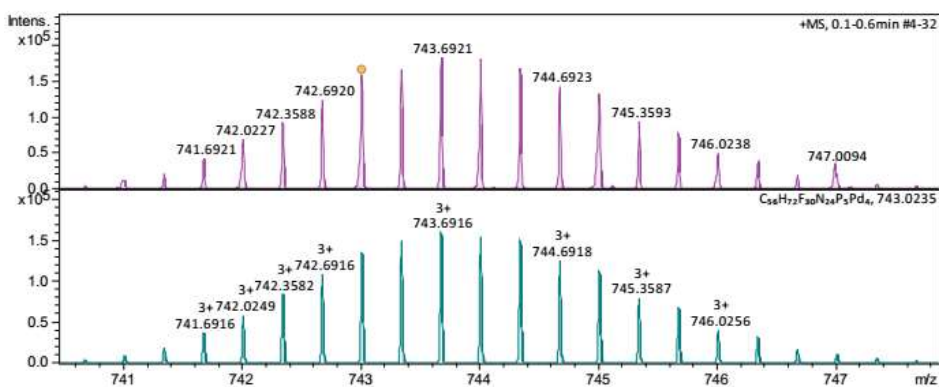


Spectre RMN COSY T-9.PF₆ / C-9.PF₆ 67 mM, CD₃CN

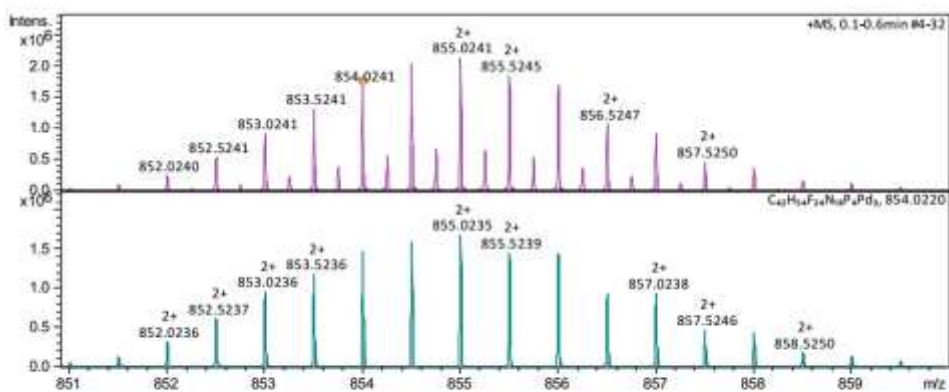


Spectre RMN HSQC T-9.PF₆ / C-9.PF₆, à 67 mM, CD₃CNSpectre ROESY T-9.PF₆ / C-9.PF₆, 67 mM, 233K, CD₃CN

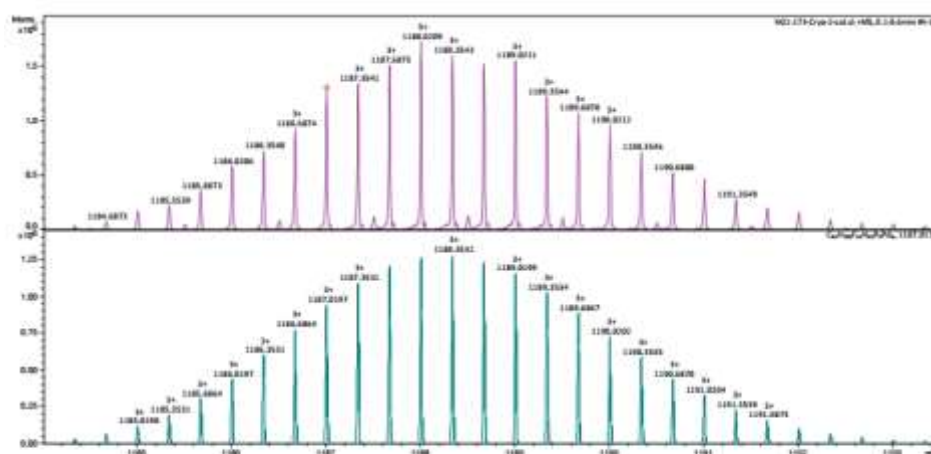
Spectre DOSY du mélange **T-9.PF₆** / **C-9.PF₆**, 15 mM, CD₃CN, 298KSpectres RMN ¹H du mélange **T-9.PF₆** / **C-9.PF₆** à différentes concentrations dans CD₃CN

Spectrogramme de masse CSI du mélange **T-9.PF₆** / **C-9.PF₆**Massif isotopique de la structure **C-9.PF₆**

Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
743.023476	C ₅₆ H ₇₂ F ₃₀ N ₂₄ P ₅ Pd ₄	743.02346	1.9	25.3	M	3+

Massif isotopique de la structure **T-9.PF₆**

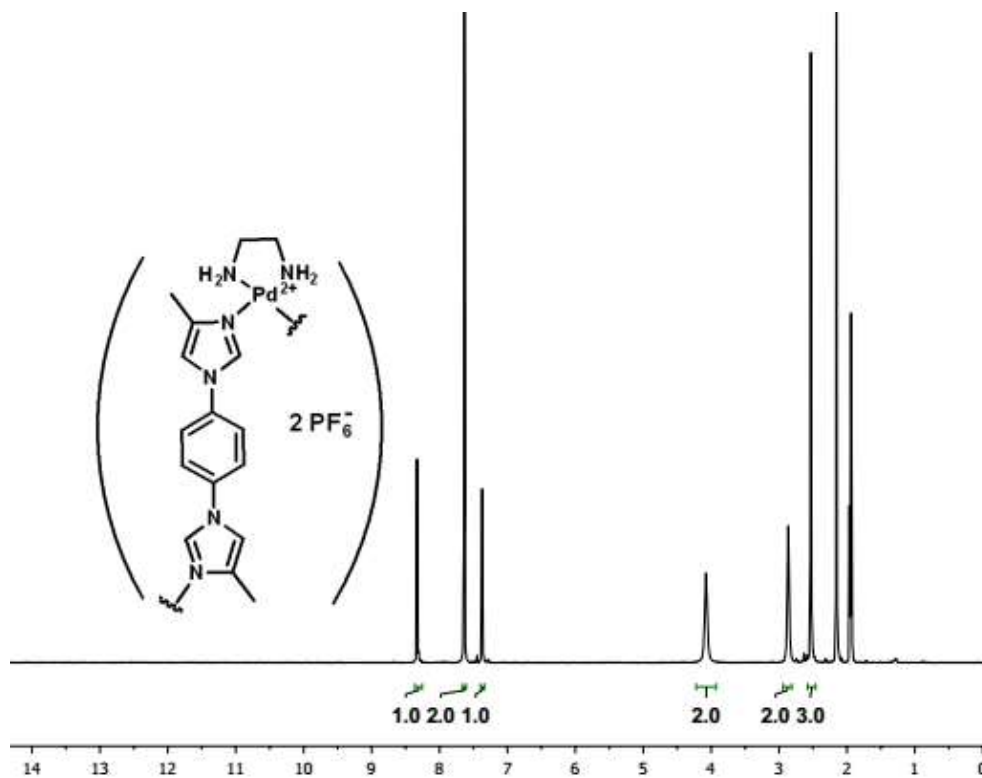
Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
854.024074	C ₄₂ H ₅₄ F ₂₄ N ₄ P ₆ Pd ₃	854.021984	-0.7	18.3	M	2+

Massif isotopique du dimère (**T-9.PF₆**)₂

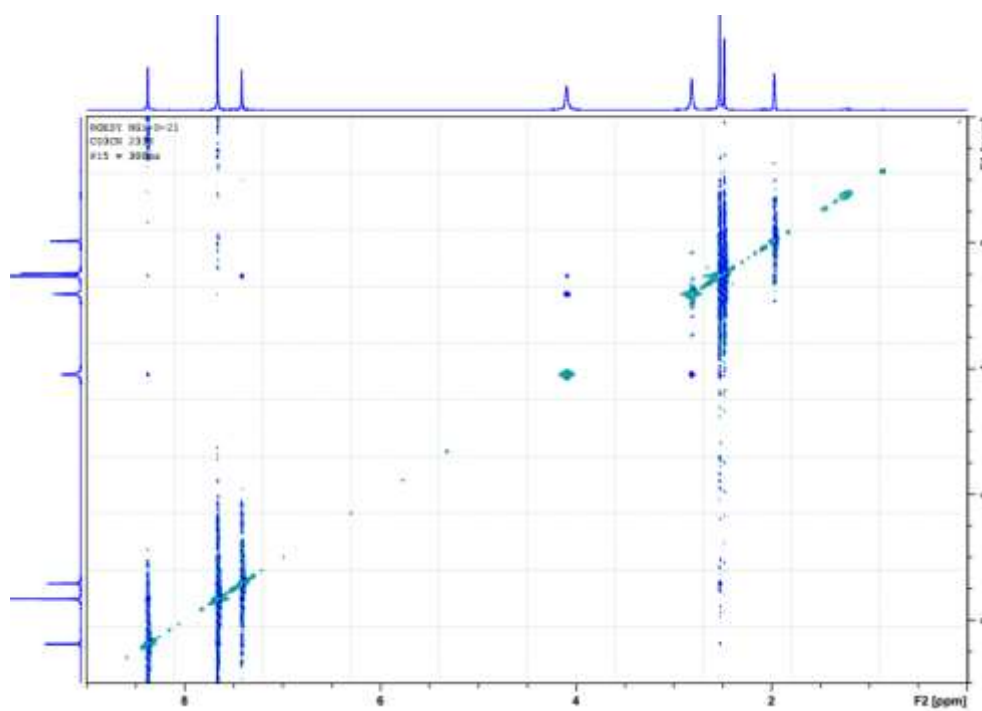
Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	Adduct	z	Score
1187.02073	C ₈₄ H ₁₀₈ F ₄₈ N ₈ P ₁₂ Pd ₆	1187.01754	-0.8	22.6	M	3+	100

Annexe 14 : Caractérisation du mélange T-10 / C-10

Spectre RMN ^1H du mélange **T-10.PF₆** / **C-10.PF₆** dans CD_3CN (cf. p 145)

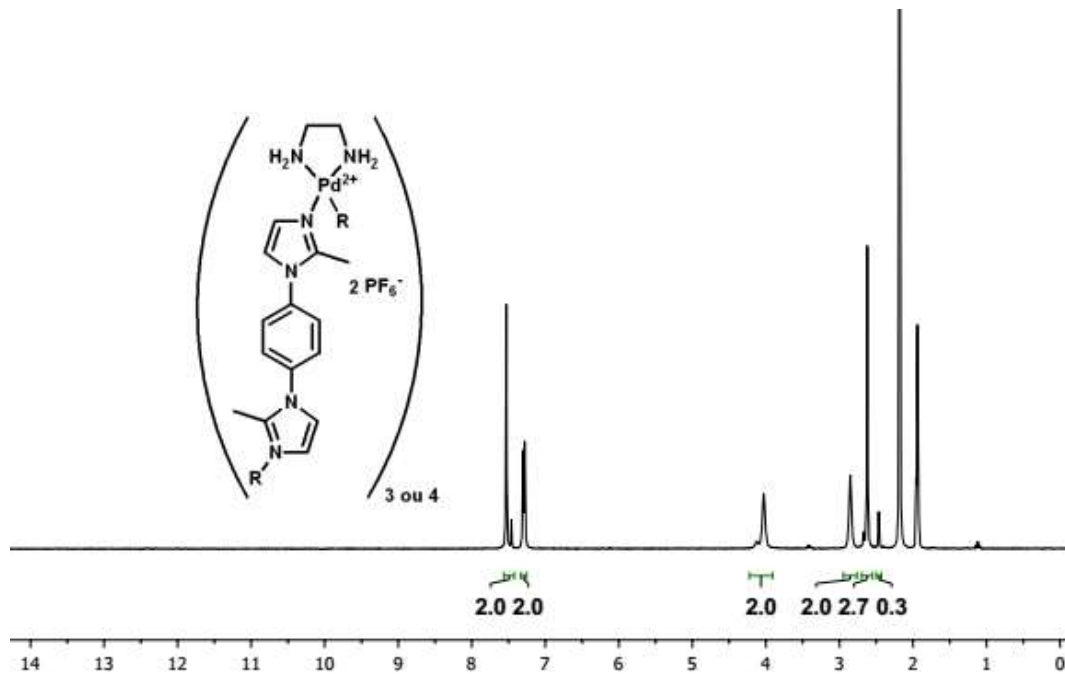


Spectre RMN ROESY **T-10.PF₆** / **C-10.PF₆** dans CD_3CN , 233K

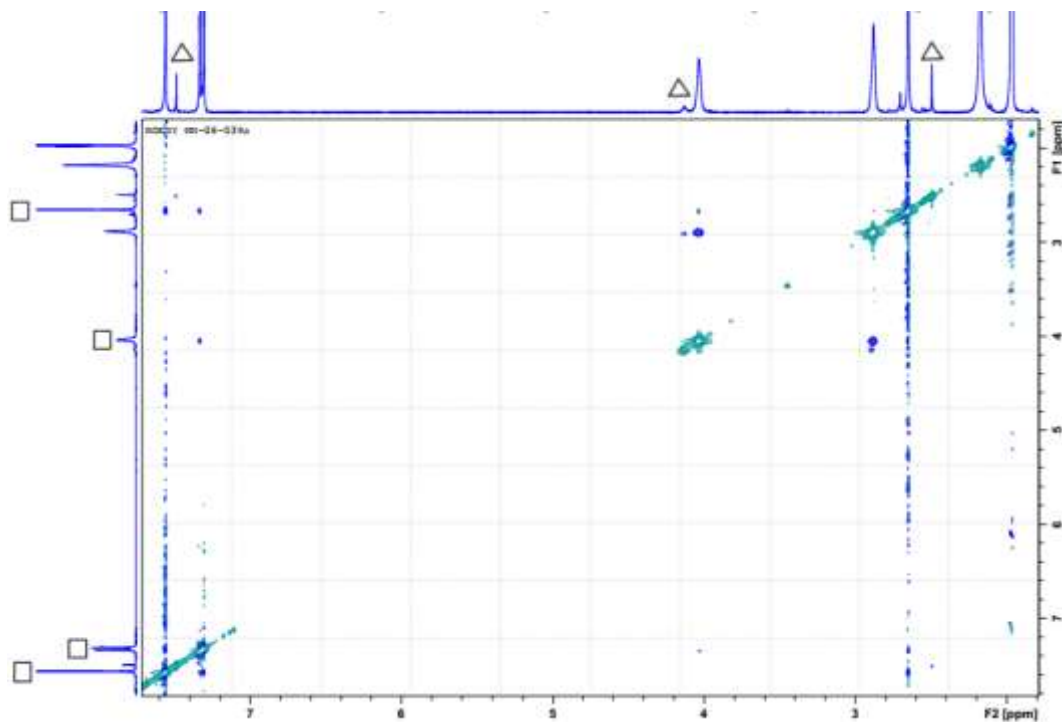


Annexe 15 : Caractérisation du mélange T-11 / C-11

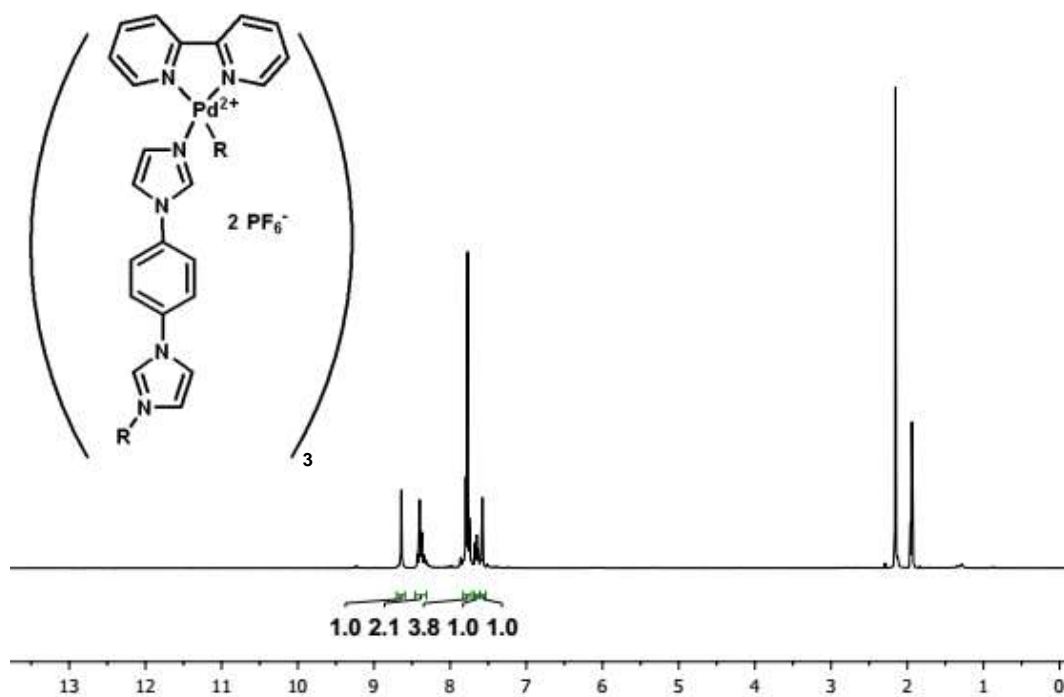
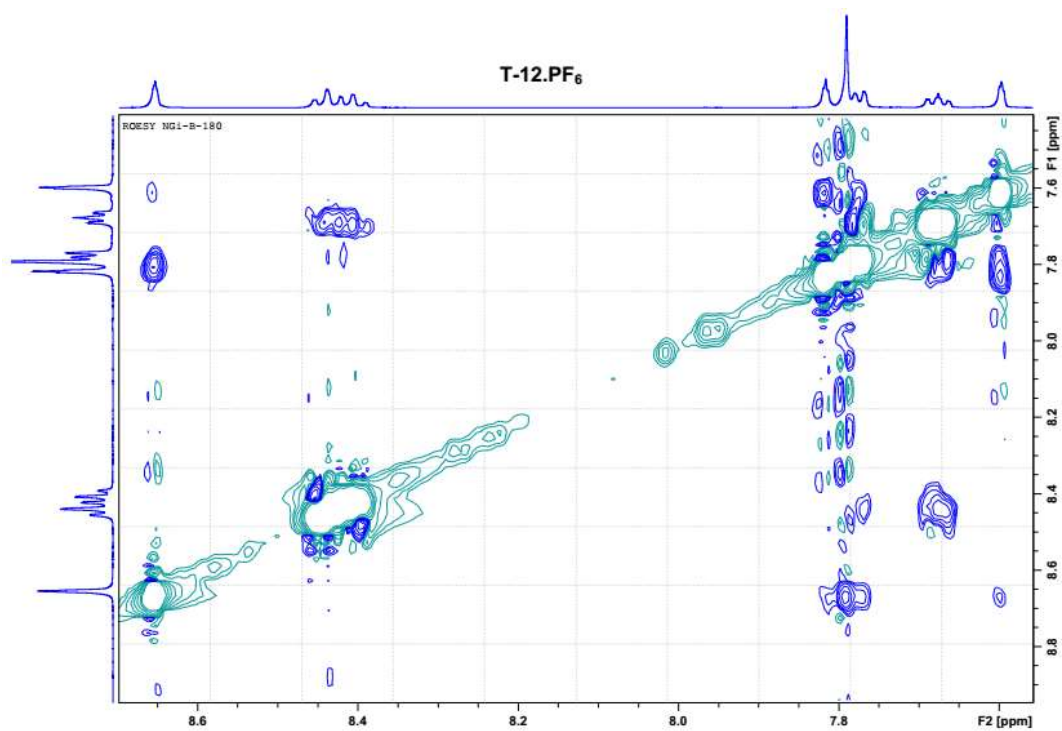
Spectre RMN ^1H du mélange T-11.PF₆ / C-11a.PF₆ / C-11b.PF₆, 15 mM, CD₃CN (cf. p 144)



Spectre RMN ROESY du mélange T-11.PF₆ / C-11a.PF₆ / C-11b.PF₆, 15 mM, CD₃CN, 233K



Annexe 16 : Caractérisation de T-12

Spectre RMN ^1H de T-12.PF₆, 15 mM, CD₃CN (cf. p 142)Spectre RMN ROESY de T-12.PF₆, 15 mM, CD₃CN

Données cristallographiques et raffinement de la structure **T-12.PF₆**

Identification code	T-12
Empirical formula	[C ₂₄ H ₁₆ N ₆ Pd] ₃ (PF ₆) ₆ (CH ₃ CN) ₇
Formula weight	2575.67
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 17.8173(4) Å α = 105.211(2)°.
b = 18.0361(4) Å	β = 93.579(2)°.
c = 18.0674(4) Å	γ = 100.586(2)°.
Volume	5469.7(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.564 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.689 mm ⁻¹
F(000)	2564
Crystal size	0.37 x 0.31 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	3.164 to 25.027°.
Reflections collected	50923
Independent reflections	19228 [R(int) = 0.0277]
Completeness to theta = 25.000°	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00 and 0.737
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19228 / 28 / 1394
Goodness-of-fit on F ²	1.104
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1403
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1497
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.236 and -0.985 e.Å ⁻³

Distances des liaisons (Å) et angles (°) des atomes de la structure **T-12.PF₆**

Pd(1)-N(11)	2.010(3)	Pd(2)-N(24)	2.002(4)
Pd(1)-N(13)	2.007(3)	Pd(2)-N(23)	2.009(3)
Pd(1)-N(14)	2.013(3)	Pd(2)-N(22)	2.010(4)
Pd(1)-N(12)	2.017(3)	Pd(2)-N(21)	2.017(3)
Pd(3)-N(31)	2.005(4)	Pd(3)-N(32)	2.015(4)
Pd(3)-N(33)	2.014(4)	Pd(3)-N(34)	2.019(3)
N(11)-C(111)	1.339(6)	N(21)-C(211)	1.347(6)
N(11)-C(115)	1.365(5)	N(21)-C(215)	1.357(6)
N(12)-C(121)	1.325(6)	N(22)-C(221)	1.341(6)
N(12)-C(125)	1.359(6)	N(22)-C(225)	1.362(6)
N(13)-C(131)	1.326(6)	N(23)-C(231)	1.322(6)
N(13)-C(132)	1.388(6)	N(23)-C(232)	1.375(6)
N(14)-C(141)	1.317(6)	N(24)-C(241)	1.313(6)
N(14)-C(142)	1.377(6)	N(24)-C(242)	1.372(6)
N(15)-C(131)	1.348(6)	N(25)-C(231)	1.349(6)
N(15)-C(133)	1.375(6)	N(25)-C(233)	1.380(6)
N(15)-C(364)	1.432(5)	N(25)-C(164)	1.429(5)
N(16)-C(141)	1.341(6)	N(26)-C(241)	1.334(6)
N(16)-C(143)	1.373(6)	N(26)-C(243)	1.381(7)
N(16)-C(161)	1.440(5)	N(26)-C(261)	1.429(6)
N(31)-C(311)	1.350(6)	N(34)-C(342)	1.368(6)
N(31)-C(315)	1.363(6)	N(35)-C(331)	1.338(6)
N(32)-C(321)	1.325(6)	N(35)-C(333)	1.382(6)
N(32)-C(325)	1.351(6)	N(35)-C(264)	1.438(6)
N(33)-C(331)	1.319(6)	N(36)-C(341)	1.340(6)
N(33)-C(332)	1.381(6)	N(36)-C(343)	1.364(7)
N(34)-C(341)	1.324(6)	N(36)-C(361)	1.433(6)
C(111)-C(112)	1.373(7)	C(211)-C(212)	1.389(7)
C(112)-C(113)	1.370(7)	C(212)-C(213)	1.386(8)
C(113)-C(114)	1.378(8)	C(213)-C(214)	1.389(7)
C(114)-C(115)	1.374(6)	C(214)-C(215)	1.388(6)
C(115)-C(125)	1.463(7)	C(215)-C(225)	1.471(6)
C(121)-C(122)	1.390(7)	C(221)-C(222)	1.364(7)
C(122)-C(123)	1.361(7)	C(222)-C(223)	1.380(8)
C(123)-C(124)	1.382(7)	C(223)-C(224)	1.372(7)

C(124)-C(125)	1.390(6)	C(224)-C(225)	1.374(7)
C(132)-C(133)	1.350(7)	C(232)-C(233)	1.348(6)
C(142)-C(143)	1.335(7)	C(242)-C(243)	1.338(7)
C(161)-C(162)	1.376(6)	C(261)-C(266)	1.372(7)
C(161)-C(166)	1.380(7)	C(261)-C(262)	1.384(6)
C(162)-C(163)	1.382(6)	C(262)-C(263)	1.390(7)
C(163)-C(164)	1.380(7)	C(263)-C(264)	1.381(7)
C(164)-C(165)	1.388(6)	C(264)-C(265)	1.374(7)
C(165)-C(166)	1.384(6)	C(265)-C(266)	1.396(7)
C(311)-C(312)	1.365(7)	C(332)-C(333)	1.344(7)
C(312)-C(313)	1.386(8)	C(342)-C(343)	1.346(7)
C(313)-C(314)	1.367(8)	C(361)-C(362)	1.358(7)
C(314)-C(315)	1.376(7)	C(361)-C(366)	1.385(7)
C(315)-C(325)	1.482(7)	C(362)-C(363)	1.392(7)
C(321)-C(322)	1.370(7)	C(363)-C(364)	1.371(7)
C(322)-C(323)	1.386(8)	C(364)-C(365)	1.376(7)
C(323)-C(324)	1.368(8)	C(365)-C(366)	1.379(7)
C(324)-C(325)	1.386(7)		

P(1)-F(13)	1.529(5)	P(2)-F(23)	1.546(5)
P(1)-F(16)	1.533(5)	P(2)-F(24)	1.581(4)
P(1)-F(14)	1.538(5)	P(2)-F(22)	1.579(4)
P(1)-F(15)	1.550(5)	P(2)-F(21)	1.587(4)
P(1)-F(12)	1.566(4)	P(2)-F(26)	1.602(4)
P(1)-F(11)	1.582(4)	P(2)-F(25)	1.600(5)
P(3)-F(35)	1.518(5)	P(4)-F(43)	1.528(5)
P(3)-F(32)	1.522(5)	P(4)-F(41)	1.537(5)
P(3)-F(36)	1.546(5)	P(4)-F(44)	1.542(4)
P(3)-F(34)	1.578(4)	P(4)-F(46)	1.607(4)
P(3)-F(33)	1.603(5)	P(4)-F(42)	1.606(5)
P(3)-F(31)	1.632(5)	P(4)-F(45)	1.639(5)
P(5)-F(51)	1.550(6)	P(6)-F(66A)	1.495(10)
P(5)-F(52)	1.554(6)	P(6)-F(65)	1.506(7)
P(5)-F(53)	1.559(5)	P(6)-F(64)	1.544(7)
P(5)-F(55)	1.562(5)	P(6)-F(63A)	1.560(10)
P(5)-F(56)	1.573(5)	P(6)-F(62)	1.571(4)
P(5)-F(54)	1.583(5)	P(6)-F(65A)	1.580(9)

	P(6)-F(63)	1.582(7)
	P(6)-F(61)	1.586(4)
	P(6)-F(66)	1.592(6)
	P(6)-F(64A)	1.624(9)

N(100)-C(101)	1.129(7)	N(200)-C(201)	1.104(8)
C(100)-C(101)	1.450(9)	C(200)-C(201)	1.463(10)
N(300)-C(301)	1.135(10)	N(400)-C(401)	1.133(7)
C(300)-C(301)	1.482(14)	C(400)-C(401)	1.448(8)
N(500)-C(501)	1.112(9)	N(600)-C(601)	1.117(8)
C(500)-C(501)	1.461(12)	C(600)-C(601)	1.469(9)
N(800)-C(801)	1.164(11)		
C(800)-C(801)	1.401(11)		

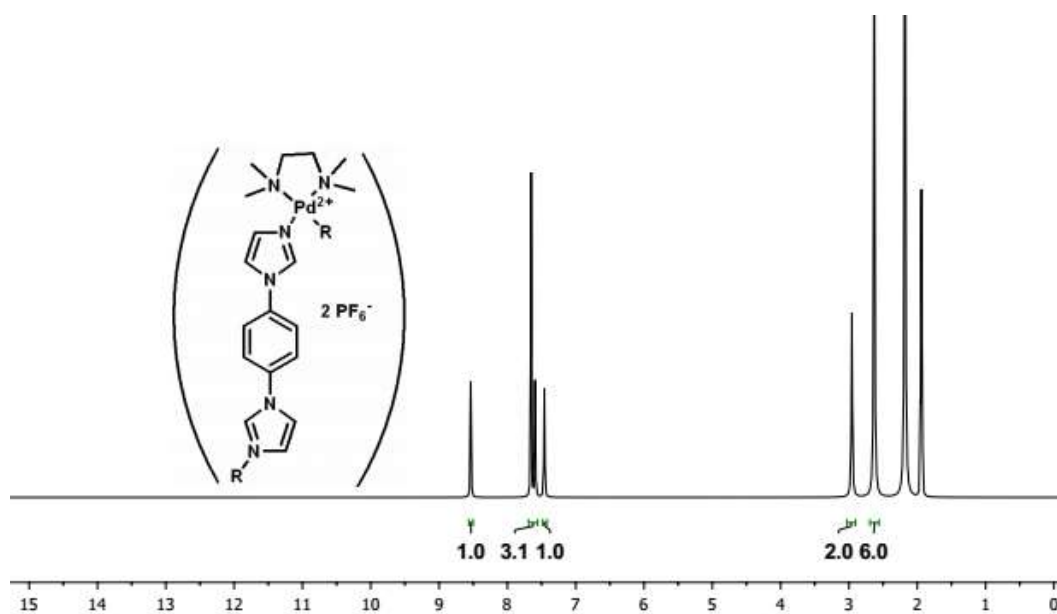
N(11)-Pd(1)-N(13)	173.25(15)	N(24)-Pd(2)-N(23)	88.49(14)
N(11)-Pd(1)-N(14)	94.33(14)	N(24)-Pd(2)-N(22)	176.89(14)
N(13)-Pd(1)-N(14)	89.23(14)	N(23)-Pd(2)-N(22)	94.62(15)
N(11)-Pd(1)-N(12)	81.38(14)	N(24)-Pd(2)-N(21)	95.85(14)
N(13)-Pd(1)-N(12)	95.81(14)	N(23)-Pd(2)-N(21)	175.49(15)
N(14)-Pd(1)-N(12)	171.43(14)	N(22)-Pd(2)-N(21)	81.04(14)
N(31)-Pd(3)-N(33)	173.23(14)	N(31)-Pd(3)-N(34)	96.61(15)
N(31)-Pd(3)-N(32)	81.20(15)	N(33)-Pd(3)-N(34)	87.69(15)
N(33)-Pd(3)-N(32)	94.60(15)	N(32)-Pd(3)-N(34)	177.53(16)
C(111)-N(11)-C(115)	119.2(4)	C(211)-N(21)-C(215)	119.6(4)
C(111)-N(11)-Pd(1)	126.1(3)	C(211)-N(21)-Pd(2)	126.2(3)
C(115)-N(11)-Pd(1)	114.5(3)	C(215)-N(21)-Pd(2)	114.2(3)
C(121)-N(12)-C(125)	119.8(4)	C(221)-N(22)-C(225)	119.0(4)
C(121)-N(12)-Pd(1)	126.3(3)	C(221)-N(22)-Pd(2)	126.1(3)
C(125)-N(12)-Pd(1)	113.3(3)	C(225)-N(22)-Pd(2)	114.9(3)
C(131)-N(13)-C(132)	106.4(4)	C(231)-N(23)-C(232)	107.3(4)
C(131)-N(13)-Pd(1)	122.5(3)	C(231)-N(23)-Pd(2)	124.1(3)
C(132)-N(13)-Pd(1)	131.1(3)	C(232)-N(23)-Pd(2)	128.4(3)
C(141)-N(14)-C(142)	106.3(4)	C(241)-N(24)-C(242)	106.9(4)
C(141)-N(14)-Pd(1)	131.7(3)	C(241)-N(24)-Pd(2)	125.8(3)
C(142)-N(14)-Pd(1)	122.0(3)	C(242)-N(24)-Pd(2)	127.3(3)
C(131)-N(15)-C(133)	107.4(4)	C(231)-N(25)-C(233)	107.7(4)

C(131)-N(15)-C(364)	125.0(4)	C(231)-N(25)-C(164)	124.7(4)
C(133)-N(15)-C(364)	127.6(4)	C(233)-N(25)-C(164)	127.4(4)
C(141)-N(16)-C(143)	107.5(4)	C(241)-N(26)-C(243)	107.3(4)
C(141)-N(16)-C(161)	126.2(4)	C(241)-N(26)-C(261)	126.8(4)
C(143)-N(16)-C(161)	126.2(4)	C(243)-N(26)-C(261)	125.7(4)
C(311)-N(31)-C(315)	118.4(4)	C(341)-N(34)-C(342)	107.0(4)
C(311)-N(31)-Pd(3)	126.7(3)	C(341)-N(34)-Pd(3)	124.8(3)
C(315)-N(31)-Pd(3)	114.6(3)	C(342)-N(34)-Pd(3)	127.4(3)
C(321)-N(32)-C(325)	119.0(4)	C(331)-N(35)-C(333)	107.8(4)
C(321)-N(32)-Pd(3)	126.7(3)	C(331)-N(35)-C(264)	127.0(4)
C(325)-N(32)-Pd(3)	114.3(3)	C(333)-N(35)-C(264)	125.1(4)
C(331)-N(33)-C(332)	106.8(4)	C(341)-N(36)-C(343)	107.1(4)
C(331)-N(33)-Pd(3)	129.5(3)	C(341)-N(36)-C(361)	124.7(4)
C(332)-N(33)-Pd(3)	123.7(3)	C(343)-N(36)-C(361)	128.1(4)
N(11)-C(111)-C(112)	122.0(4)	N(21)-C(211)-C(212)	121.7(5)
C(113)-C(112)-C(111)	119.2(5)	C(213)-C(212)-C(211)	118.9(4)
C(112)-C(113)-C(114)	119.4(5)	C(212)-C(213)-C(214)	119.5(4)
C(115)-C(114)-C(113)	119.7(5)	C(213)-C(214)-C(215)	119.2(5)
N(11)-C(115)-C(114)	120.5(4)	N(21)-C(215)-C(214)	121.1(4)
N(11)-C(115)-C(125)	114.2(4)	N(21)-C(215)-C(225)	115.6(4)
C(114)-C(115)-C(125)	125.2(4)	C(214)-C(215)-C(225)	123.3(4)
N(12)-C(121)-C(122)	121.8(4)	N(22)-C(221)-C(222)	122.3(5)
C(123)-C(122)-C(121)	119.4(5)	C(221)-C(222)-C(223)	118.8(5)
C(122)-C(123)-C(124)	119.2(4)	C(224)-C(223)-C(222)	119.7(5)
C(123)-C(124)-C(125)	119.5(4)	C(223)-C(224)-C(225)	119.4(5)
N(12)-C(125)-C(124)	120.3(4)	N(22)-C(225)-C(224)	120.8(4)
N(12)-C(125)-C(115)	116.2(4)	N(22)-C(225)-C(215)	114.3(4)
C(124)-C(125)-C(115)	123.5(4)	C(224)-C(225)-C(215)	124.9(4)
N(13)-C(131)-N(15)	110.5(4)	N(23)-C(231)-N(25)	109.6(4)
C(133)-C(132)-N(13)	108.7(4)	C(233)-C(232)-N(23)	108.9(4)
C(132)-C(133)-N(15)	107.0(4)	C(232)-C(233)-N(25)	106.4(4)
N(14)-C(141)-N(16)	110.3(4)	N(24)-C(241)-N(26)	110.5(4)
C(143)-C(142)-N(14)	109.3(4)	C(243)-C(242)-N(24)	108.9(5)
C(142)-C(143)-N(16)	106.5(4)	C(242)-C(243)-N(26)	106.5(5)
C(162)-C(161)-C(166)	121.5(4)	C(266)-C(261)-C(262)	121.4(4)
C(162)-C(161)-N(16)	118.5(4)	C(266)-C(261)-N(26)	119.1(4)
C(166)-C(161)-N(16)	120.0(4)	C(262)-C(261)-N(26)	119.5(4)

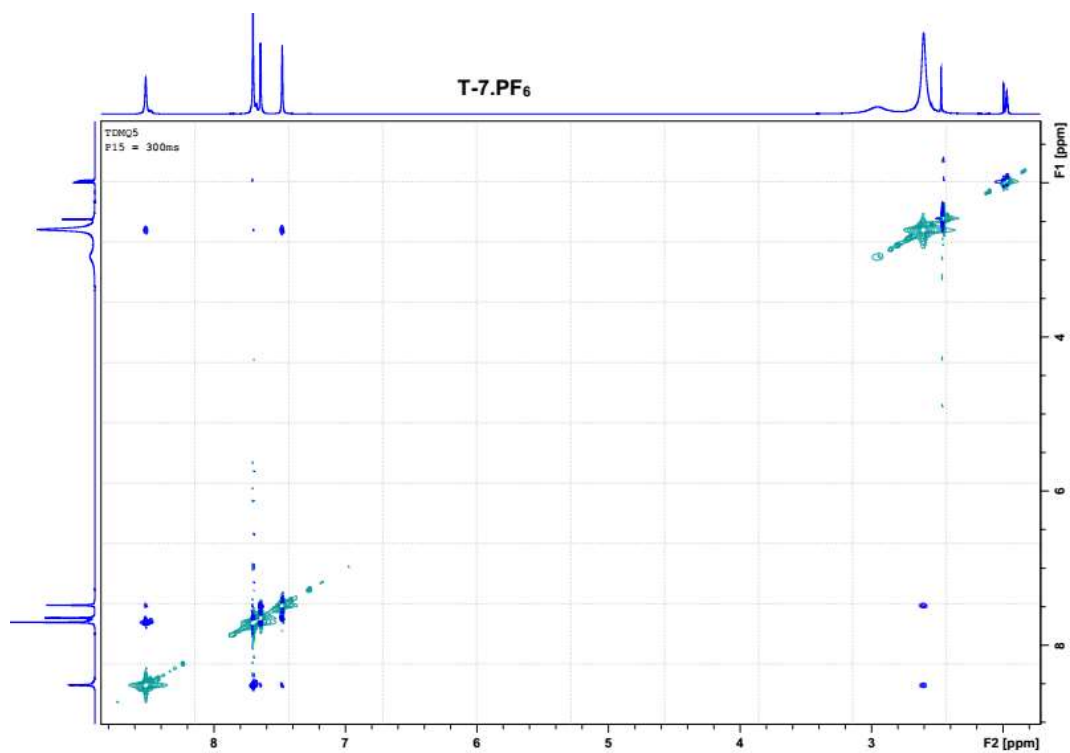
C(161)-C(162)-C(163)	119.4(4)	C(261)-C(262)-C(263)	119.1(5)
C(164)-C(163)-C(162)	119.5(4)	C(264)-C(263)-C(262)	119.4(4)
C(163)-C(164)-C(165)	121.0(4)	C(265)-C(264)-C(263)	121.4(4)
C(163)-C(164)-N(25)	118.8(4)	C(265)-C(264)-N(35)	119.3(4)
C(165)-C(164)-N(25)	120.2(4)	C(263)-C(264)-N(35)	119.2(4)
C(166)-C(165)-C(164)	119.3(5)	C(264)-C(265)-C(266)	119.2(5)
C(161)-C(166)-C(165)	119.2(4)	C(261)-C(266)-C(265)	119.4(4)
N(31)-C(311)-C(312)	122.2(4)	C(324)-C(325)-C(315)	123.9(5)
C(311)-C(312)-C(313)	119.2(5)	C(332)-C(333)-N(35)	106.3(4)
C(314)-C(313)-C(312)	119.2(5)	N(34)-C(341)-N(36)	110.2(4)
C(313)-C(314)-C(315)	119.8(5)	C(343)-C(342)-N(34)	108.1(4)
N(31)-C(315)-C(314)	121.2(4)	C(342)-C(343)-N(36)	107.6(4)
N(31)-C(315)-C(325)	114.2(4)	C(362)-C(361)-C(366)	121.0(4)
C(314)-C(315)-C(325)	124.6(4)	C(362)-C(361)-N(36)	120.5(4)
N(32)-C(321)-C(322)	123.3(5)	C(366)-C(361)-N(36)	118.5(4)
C(321)-C(322)-C(323)	117.9(5)	C(361)-C(362)-C(363)	119.2(5)
C(324)-C(323)-C(322)	119.7(5)	C(364)-C(363)-C(362)	120.3(5)
C(323)-C(324)-C(325)	119.2(5)	C(363)-C(364)-C(365)	120.3(4)
N(32)-C(325)-C(324)	120.9(5)	C(363)-C(364)-N(15)	120.0(4)
N(32)-C(325)-C(315)	115.2(4)	C(365)-C(364)-N(15)	119.7(4)
N(33)-C(331)-N(35)	110.3(4)	C(364)-C(365)-C(366)	119.6(5)
C(333)-C(332)-N(33)	108.9(4)	C(365)-C(366)-C(361)	119.7(5)

Annexe 17 : Caractérisation du mélange T-7 / C-7

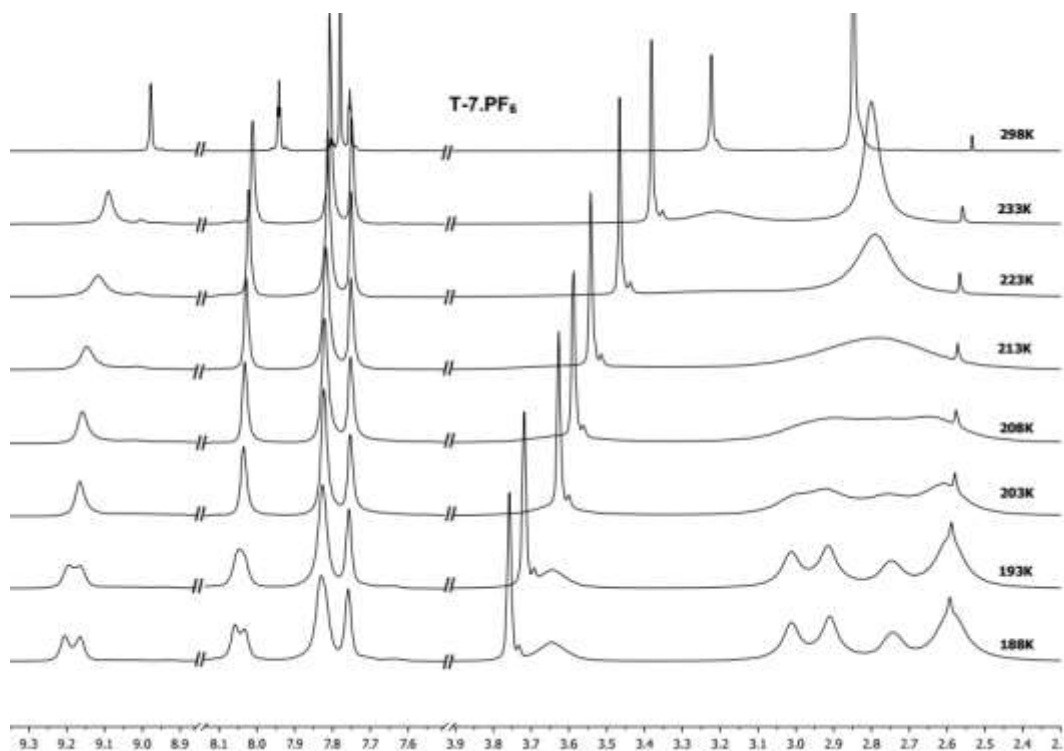
Spectre RMN ^1H du mélange **T-7.PF₆** / **C-7.PF₆**, 15 mM, CD₃CN (*cf.* p 141)



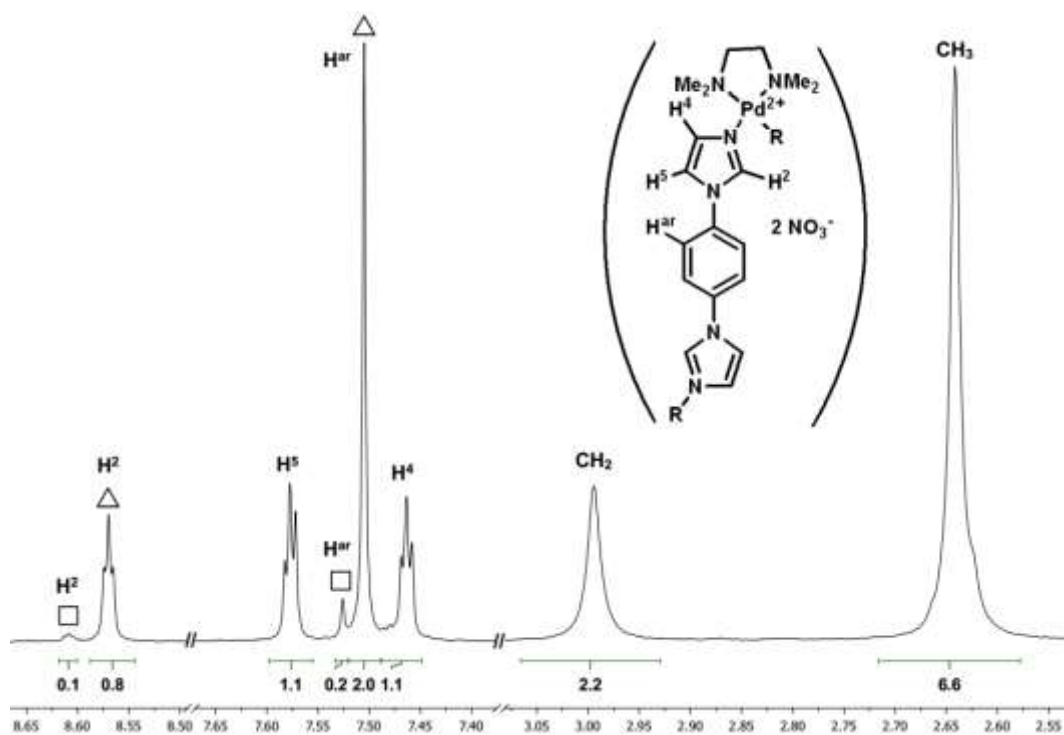
Spectre RMN ROESY du mélange **T-7.PF₆** / **C-7.PF₆**, 15 mM, CD₃CN, 233K



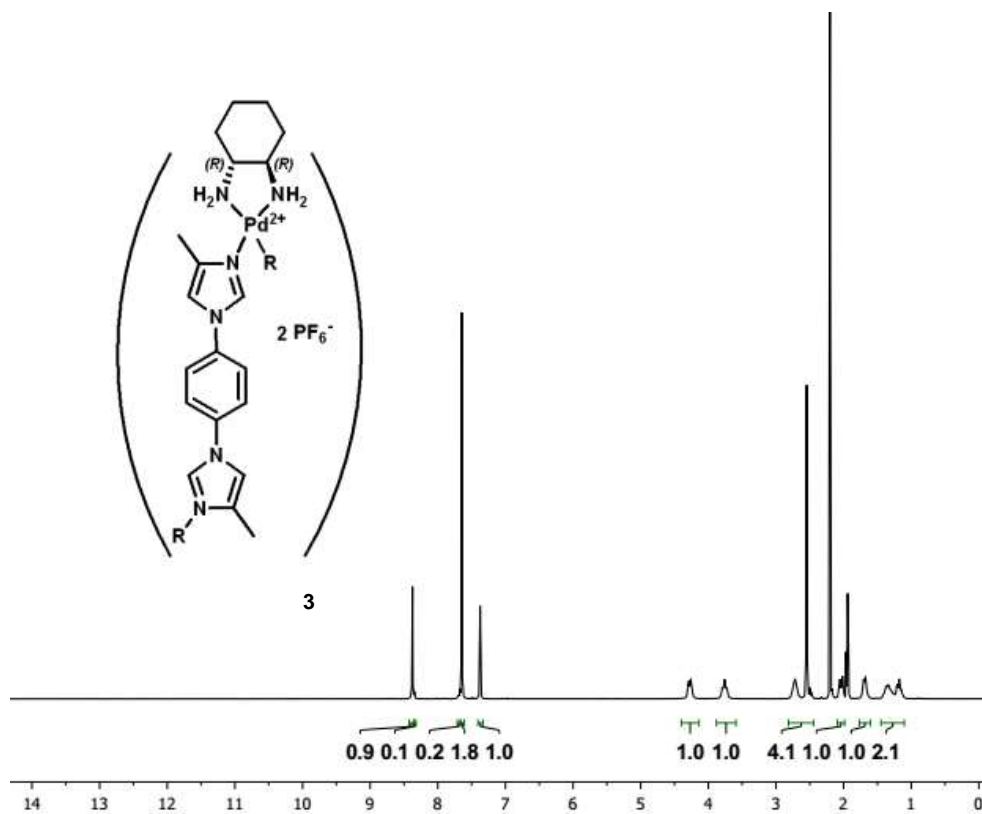
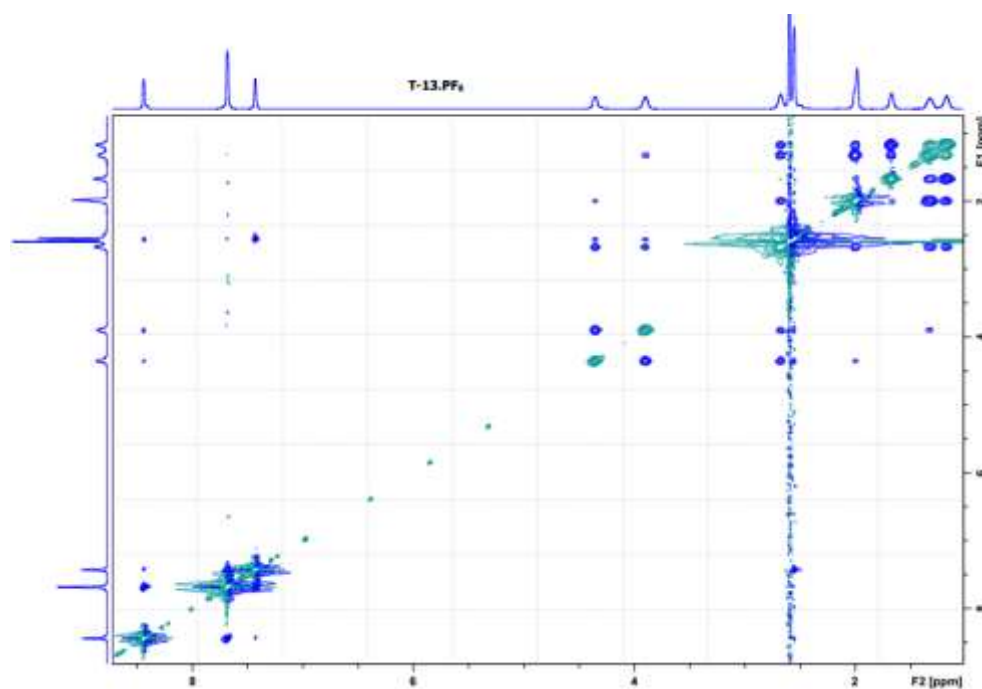
Spectres RMN ^1H du mélange **T-7.PF₆** / **C-7.PF₆** à différentes températures, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$



Spectre RMN ^1H du mélange **T-7.NO₃** / **C-7.NO₃**, 10 mM, D_2O

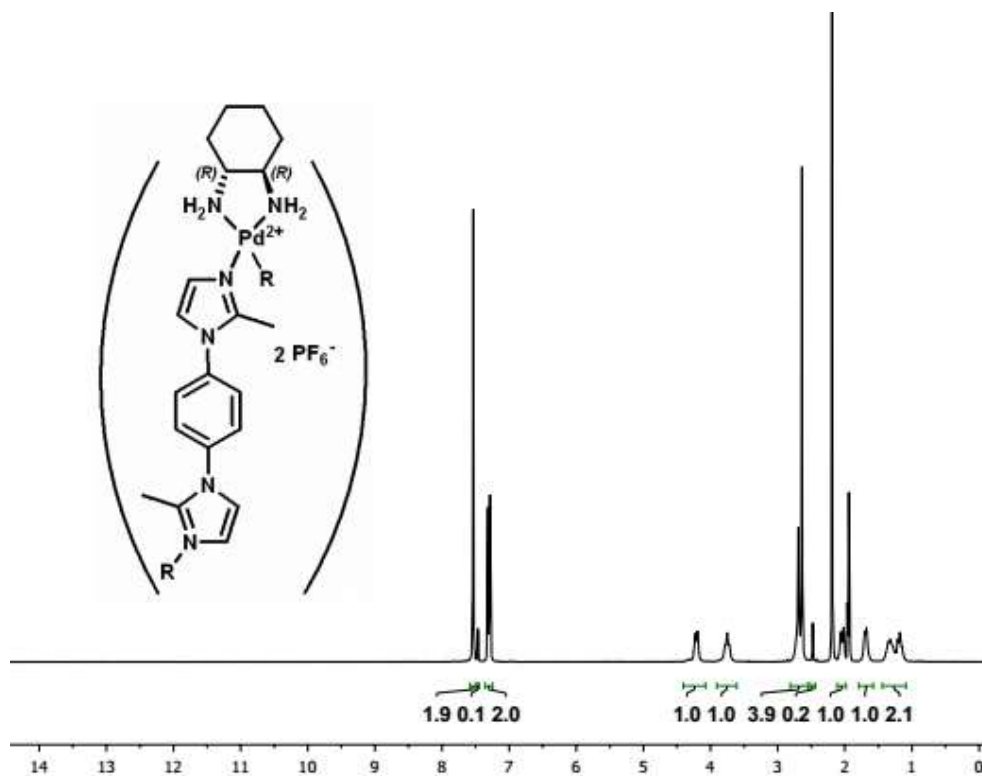


Annexe 18 : Caractérisation du mélange T-13 / C-13

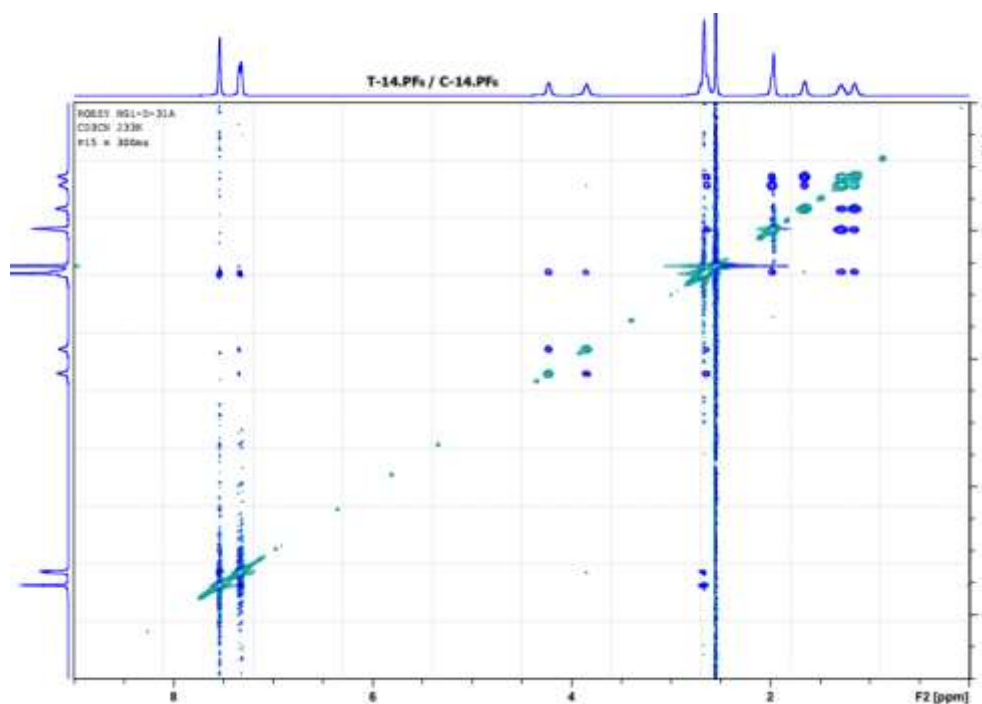
Spectre RMN ^1H de **T-13.PF₆**, 15 mM, CD₃CN (cf. p 146)Spectre RMN ROESY de **T-13.PF₆**, 15 mM, CD₃CN, 233K

Annexe 19 : Caractérisation du mélange T-14 / C-14

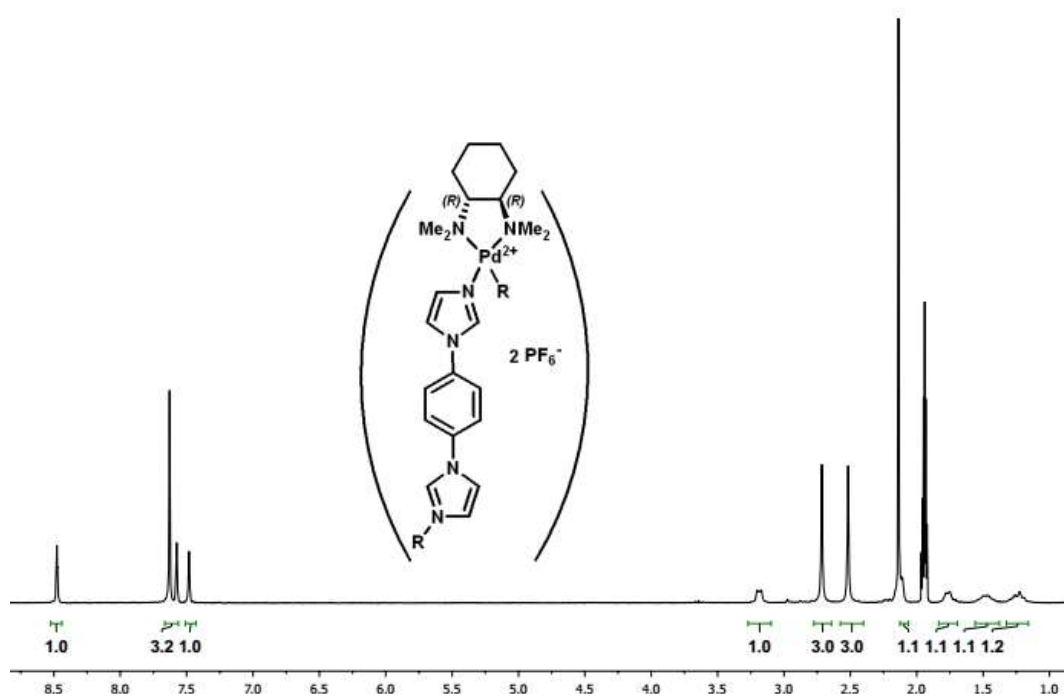
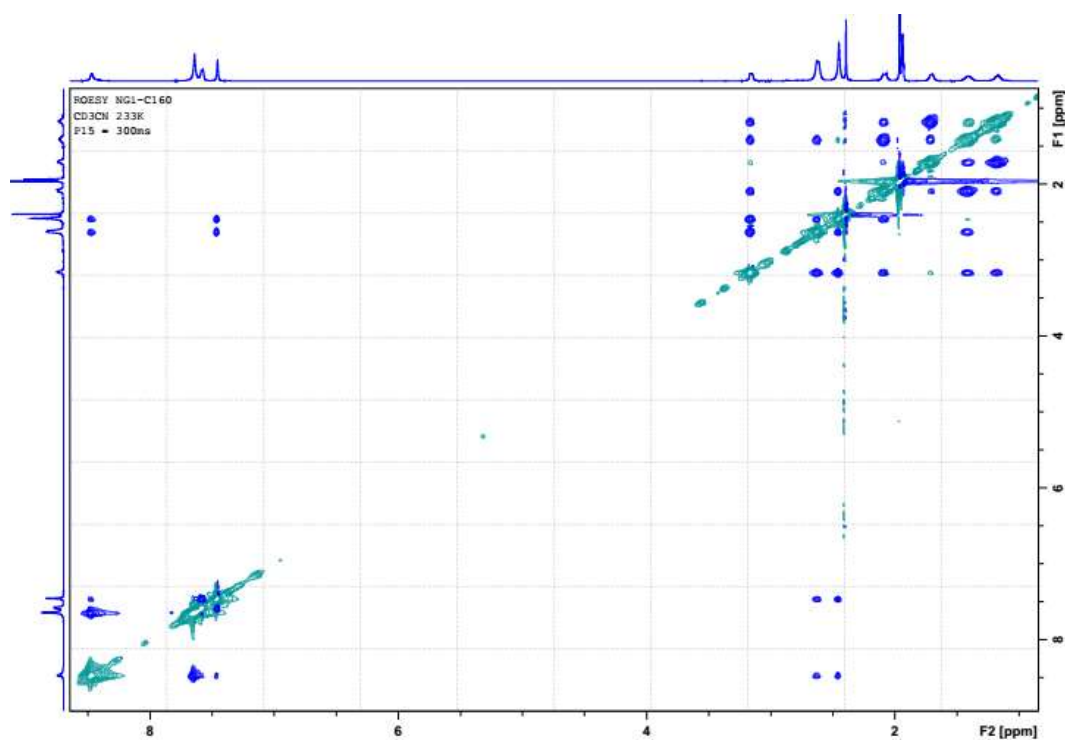
Spectre RMN ^1H du mélange **T-14.PF₆** / **C-14.PF₆**, 15 mM, CD₃CN (*cf.* p 145)

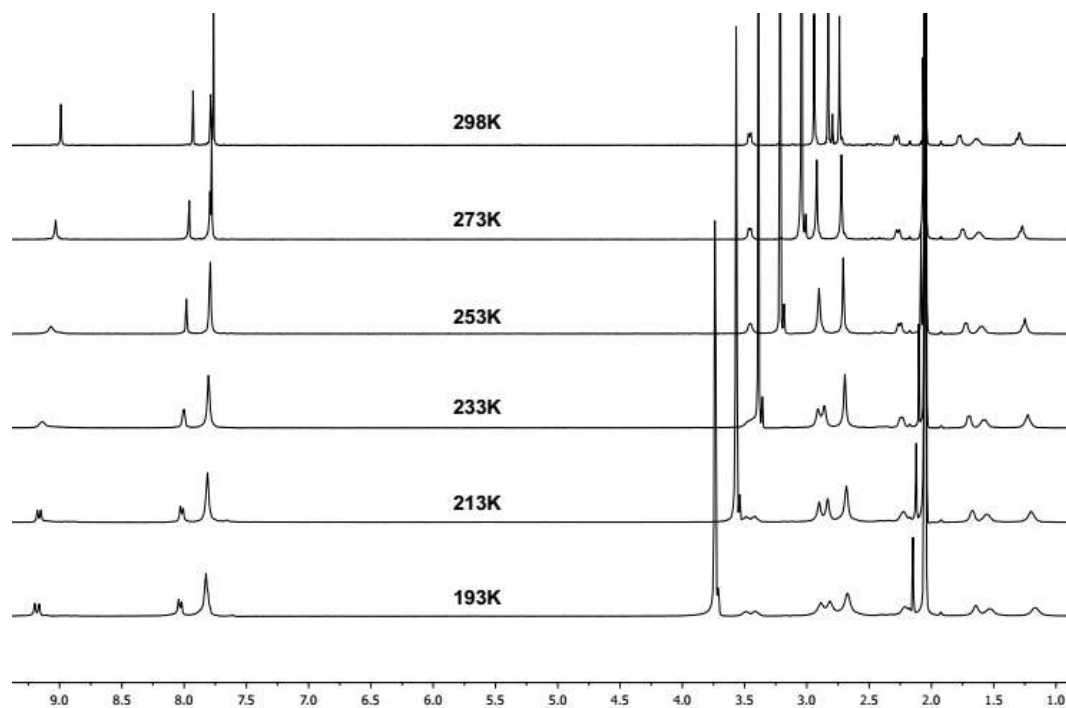
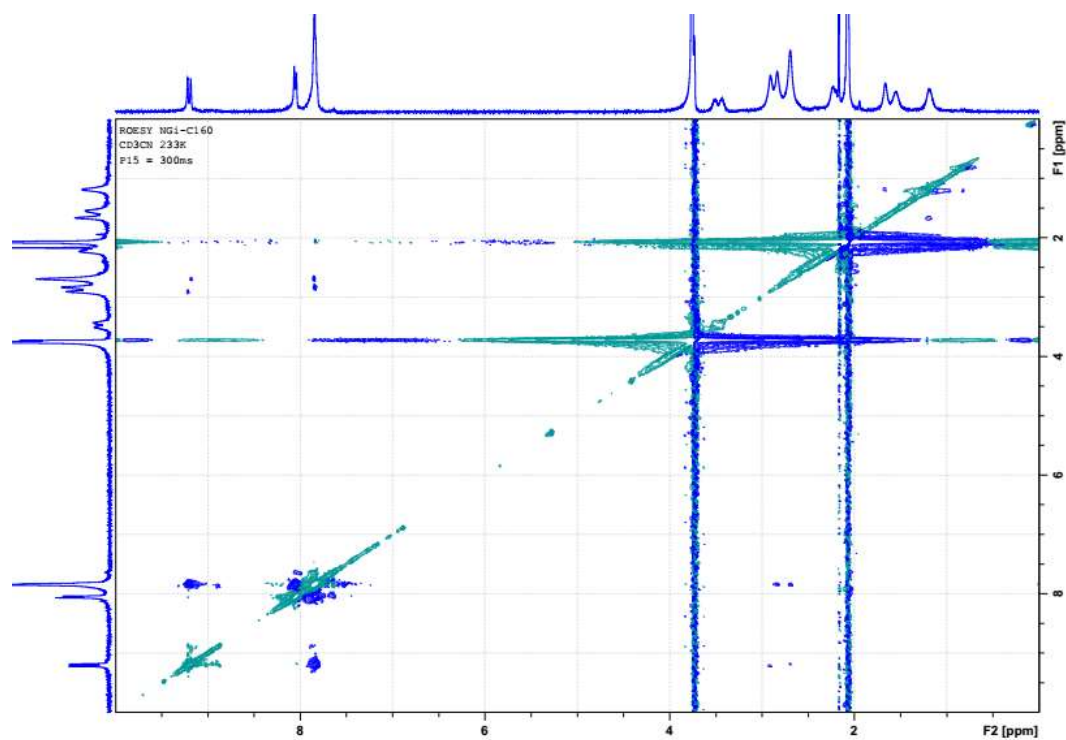


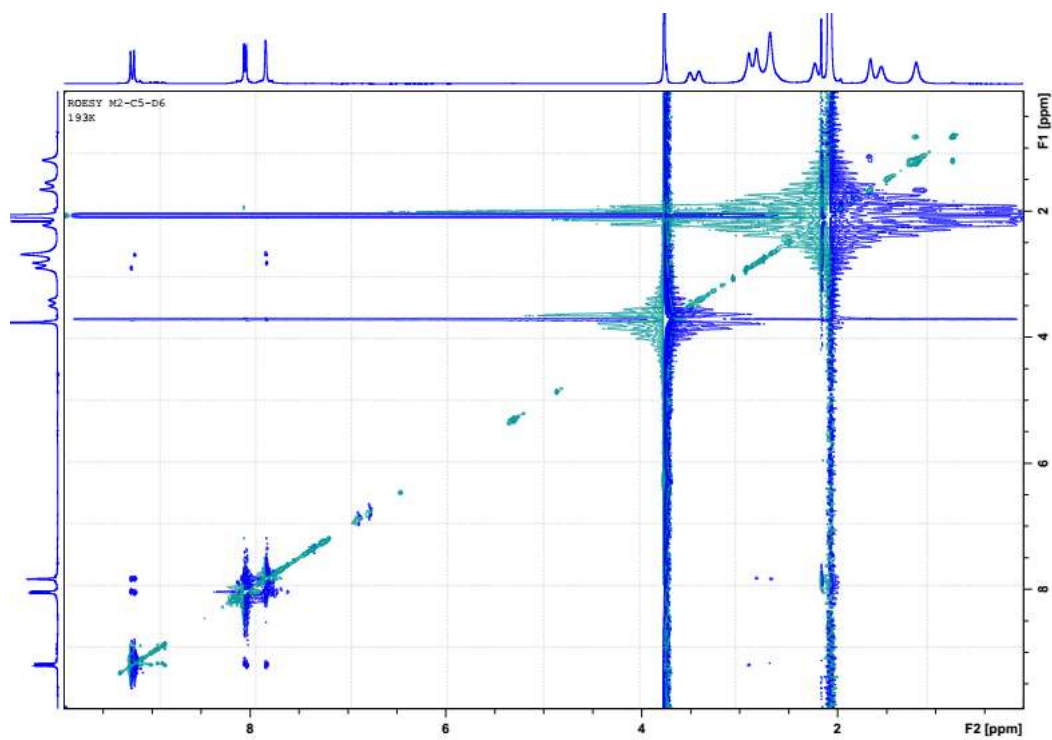
Spectre RMN ROESY du mélange **T-14.PF₆** / **C-14.PF₆**, 15 mM, CD₃CN, 233K



Annexe 20 : Caractérisation du mélange T-15 / C-15

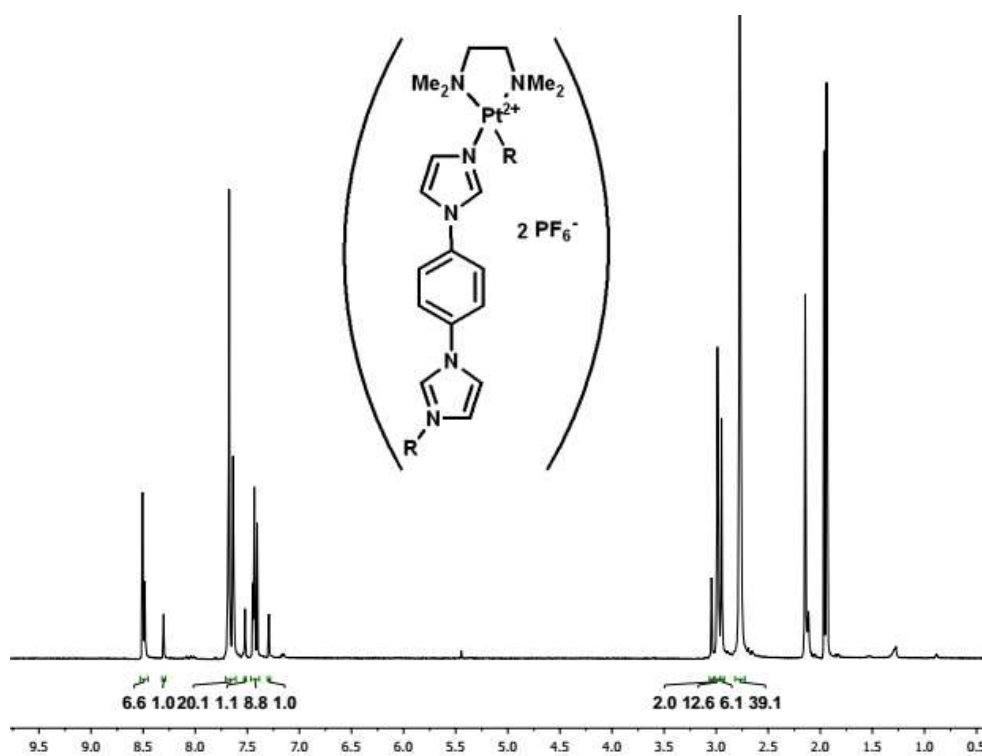
Spectres RMN ^1H de **T-15.PF₆**, 15 mM, CD₃CN (*cf.* p 143)Spectres RMN ROESY de **T-15.PF₆**, 15 mM, CD₃CN, 233K

Spectres RMN ^1H de **T-15.PF₆** à différentes températures, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ Spectres RMN ROESY de **T-15.PF₆** à 193K, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

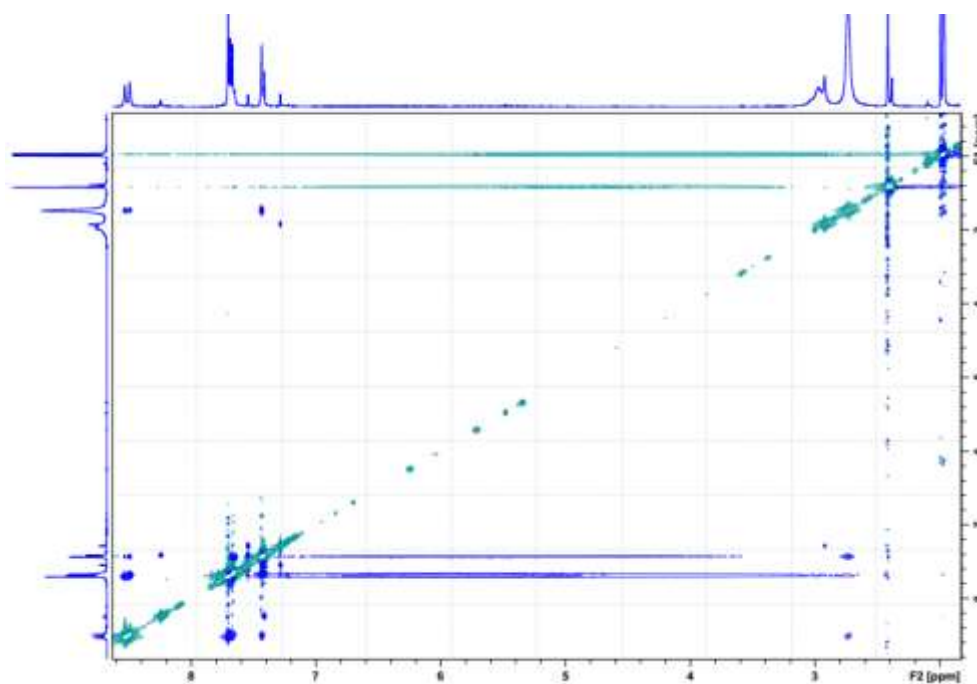
Spectres RMN ROESY de **T-15.PF₆** deutérée, à 193K, (CD₃)₂CO

Annexe 21 : Caractérisation du mélange T-8 / C-8

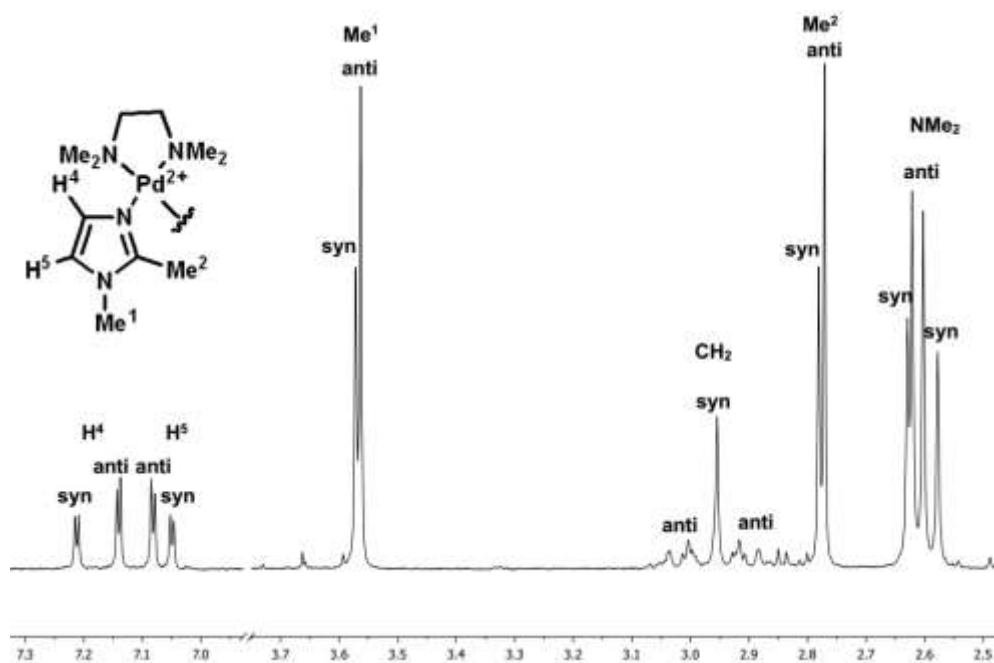
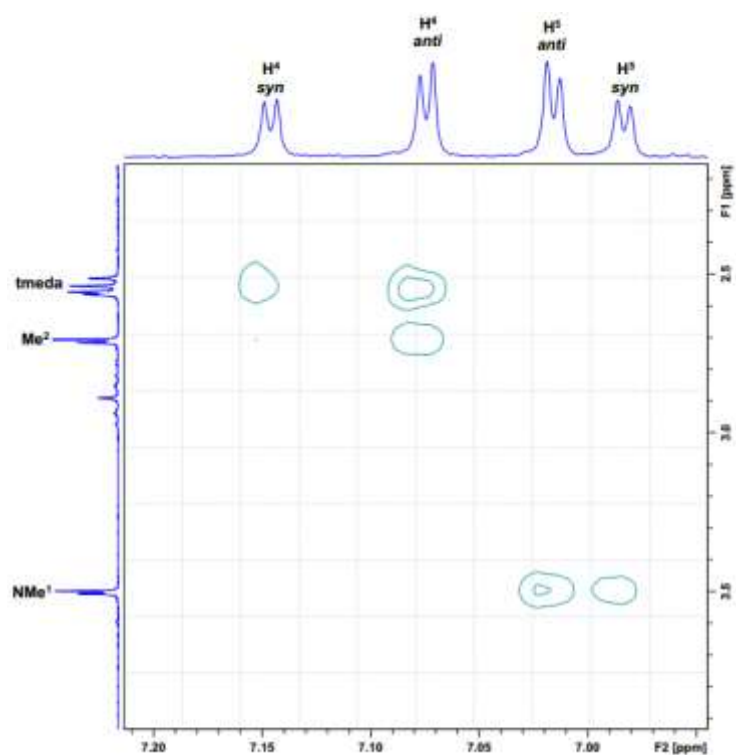
Spectre RMN ^1H du mélange T-8.PF₆ / C-8.PF₆, 15 mM, CD₃CN (*cf.* p 142)



Spectre RMN ROESY du mélange C-8.PF₆ / T-8.PF₆, 15 mM, CD₃CN, 233K



Annexe 22 : Caractérisation du complexe modèle Pd-12

Spectre RMN ^1H du complexe modèle Pd-12 dans CD_3CN Zoom du spectre RMN NOESY du complexe modèle Pd-12 dans CD_3CN 

Annexe 23 : Analyse des orientations de I-8 dans Prism-2

Intéressons-nous, dans un premier temps, aux interactions des deux invités avec un seul pilier de la structure. En envisageant uniquement les orientations permettant la formation d'une liaison hydrogène, huit combinaisons sont possibles à partir des deux structures énantiomères (**P/M**)-Prism-2 (Figure 1).

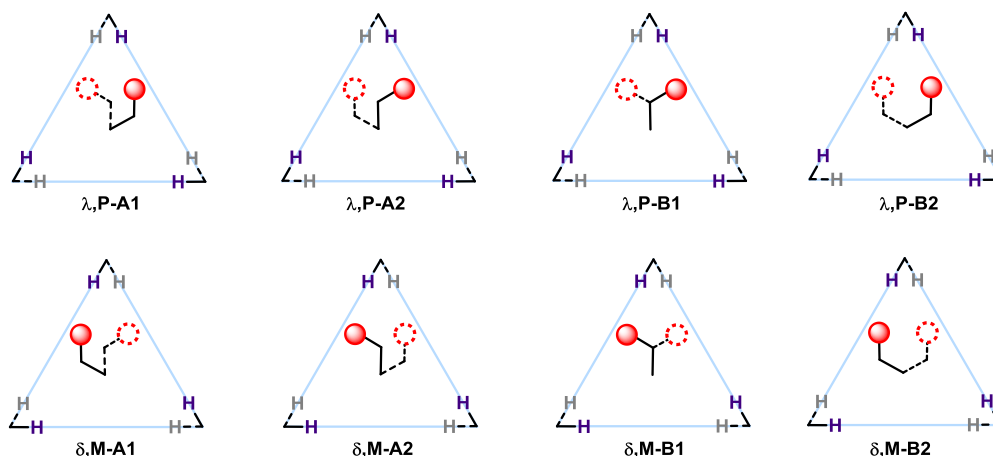


Figure 1 : Liaison hydrogènes possibles via l'interaction avec un seul pilier

Il apparaît que les systèmes hôtes/invités $\lambda,P-A1$, $\lambda,P-A2$, $\lambda,P-B1$ et $\lambda,P-B2$ sont respectivement les énantiomères des systèmes $\delta,M-A1$, $\delta,M-A2$, $\delta,M-B1$ et $\delta,M-B2$. Deux molécules énantiomères étant magnétiquement équivalentes, elles ne peuvent être distinguées par spectroscopie RMN. L'étude des systèmes issus de la structure **P-Prism-2** est donc suffisante pour prédire le nombre de signaux attendus en spectroscopie RMN 1H .

Par ailleurs, une rotation de 180° autour de l'axe de symétrie C_2 du système $\lambda,P-A1$ permet de faire coïncider les deux systèmes $\lambda,P-A1$ et $\lambda,P-A2$ qui apparaissent alors identiques (Schéma 1).

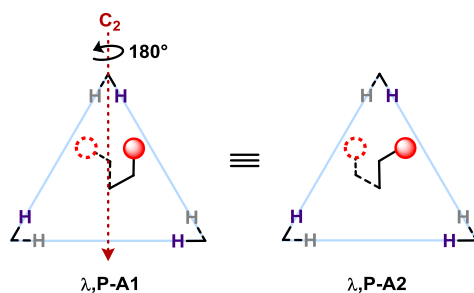


Schéma 1 : Opération de symétrie reliant $\lambda,P-A1$ et $\lambda,P-A2$

Par conséquent, seuls les systèmes $\lambda,P-A1$, $\lambda,P-B1$ et $\lambda,P-B2$ peuvent être considérés.

Intéressons-nous à présent aux orientations impliquant deux piliers différents de la structure **P-Prism-2**. En considérant à nouveau seulement les orientations des invités permettant la formation d'une liaison hydrogène avec H^2 , huit nouveaux systèmes ont été envisagés (Figure 2).

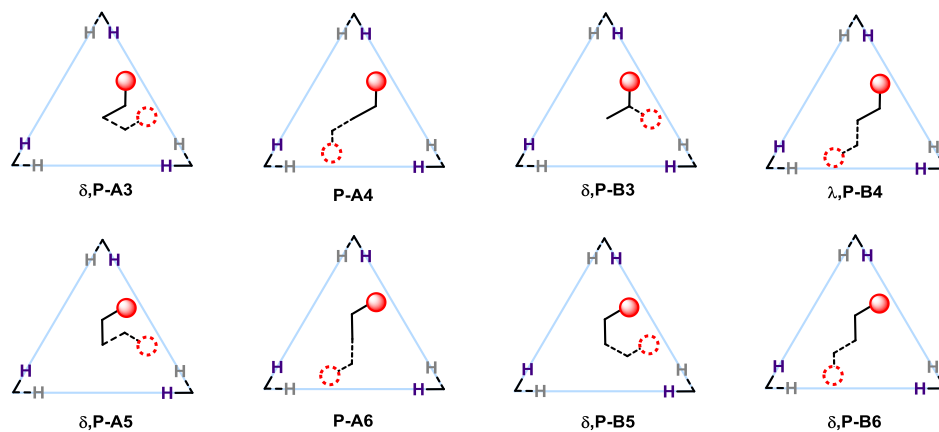


Figure 2 : Liaison hydrogènes possibles via l'interaction avec deux piliers

Une nouvelle fois, il est possible de repérer des opérations de symétrie permettant d'associer deux mêmes systèmes. C'est notamment le cas des systèmes $\delta,P-A3$ et $\delta,P-A5$ ainsi que $P-A4$ et $P-A6$ (Schéma 2).

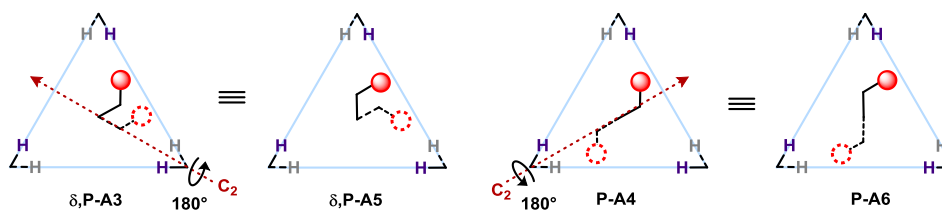
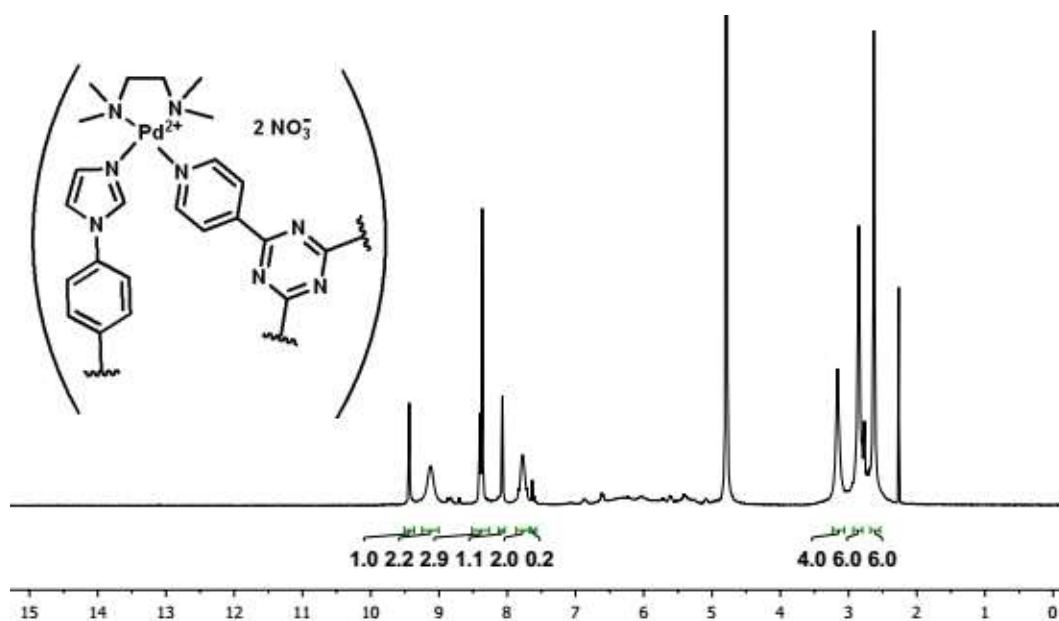
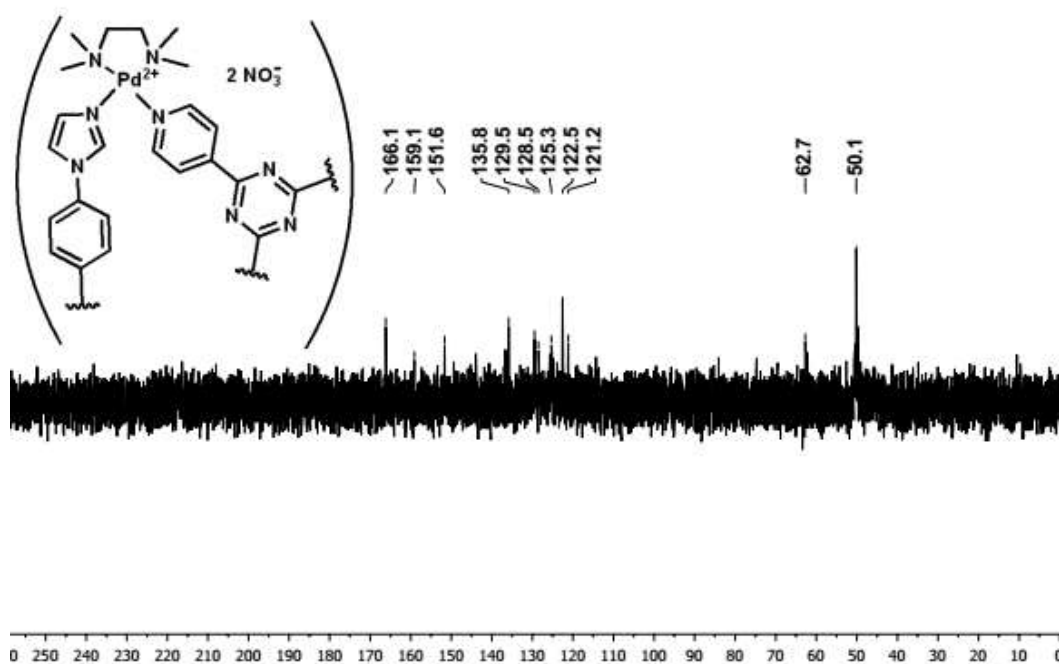
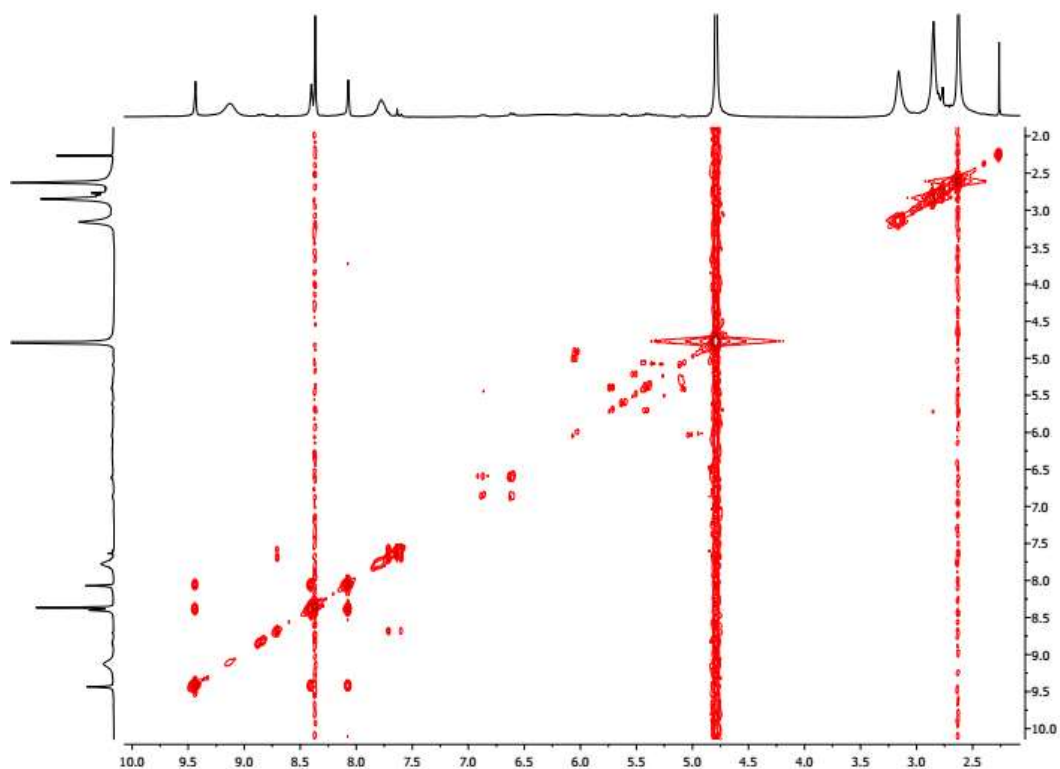
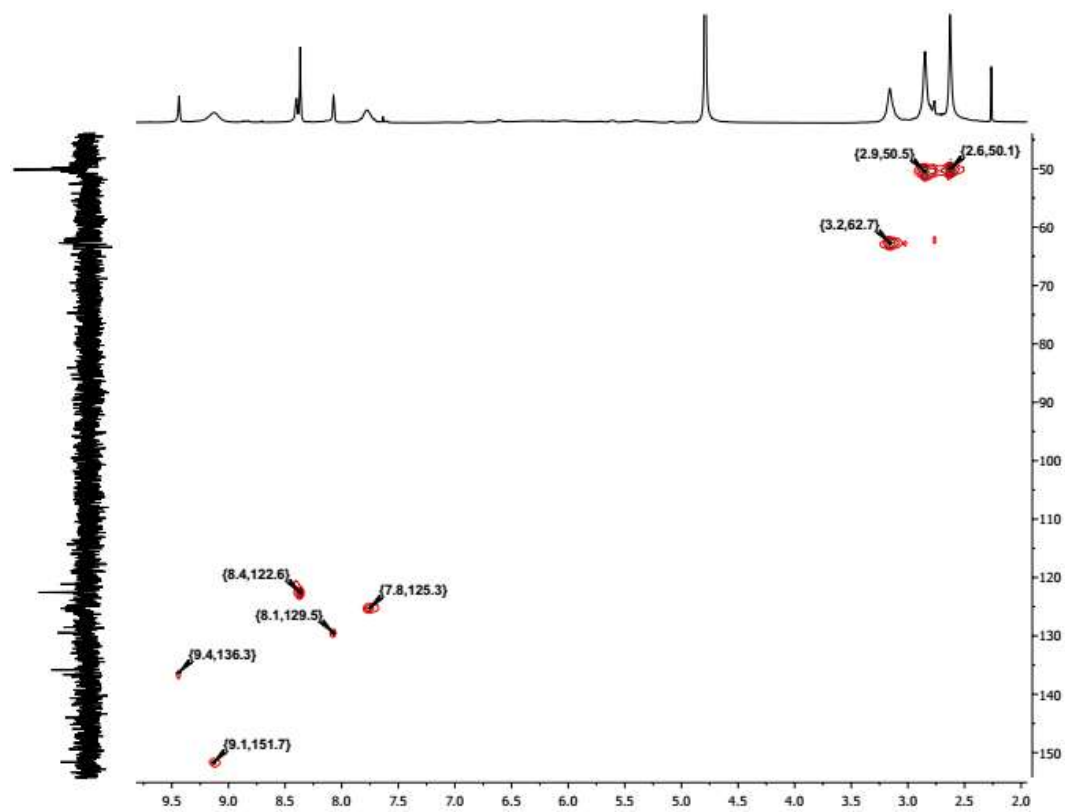
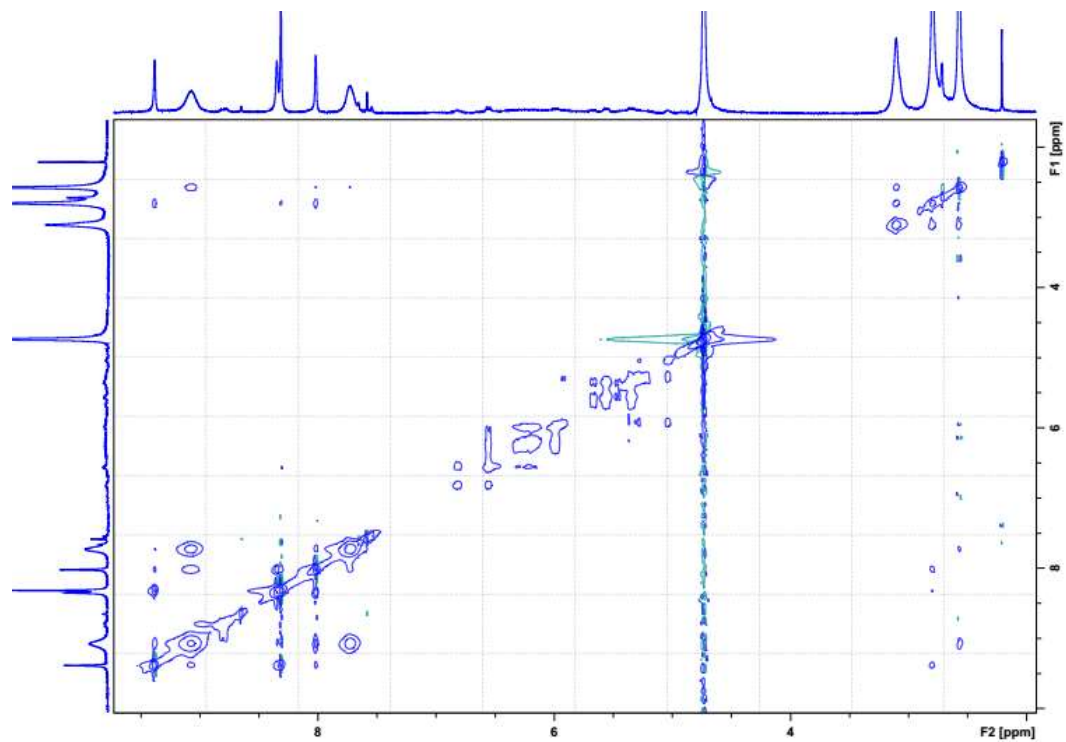
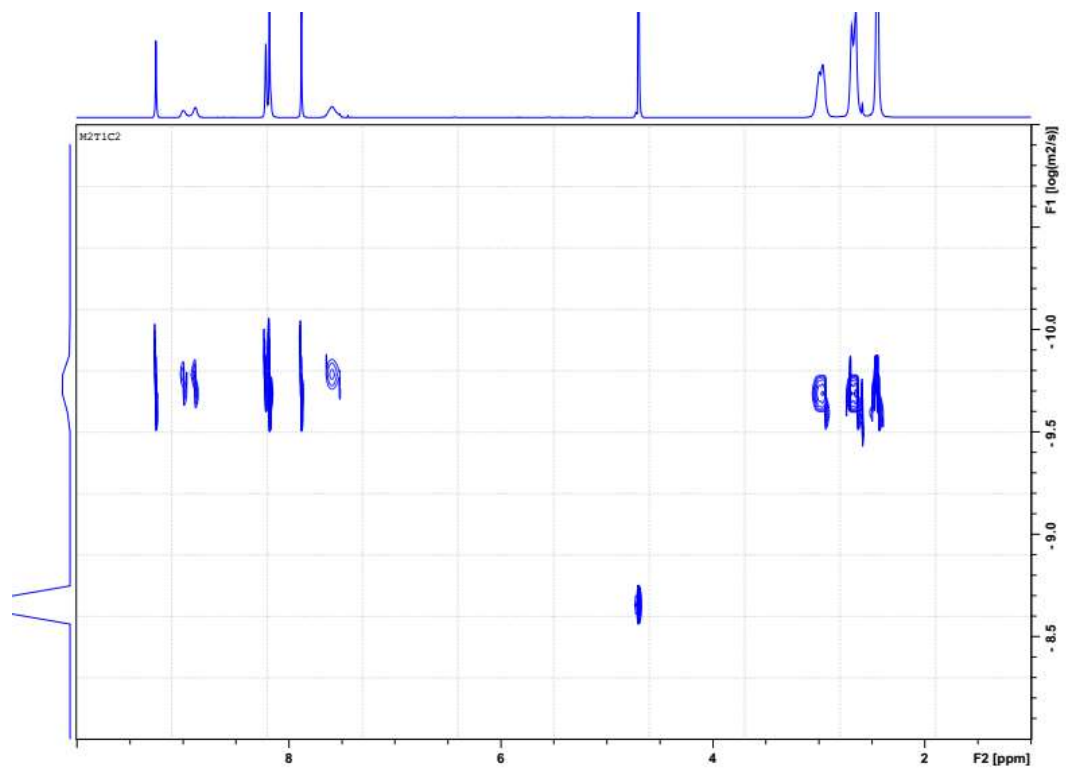
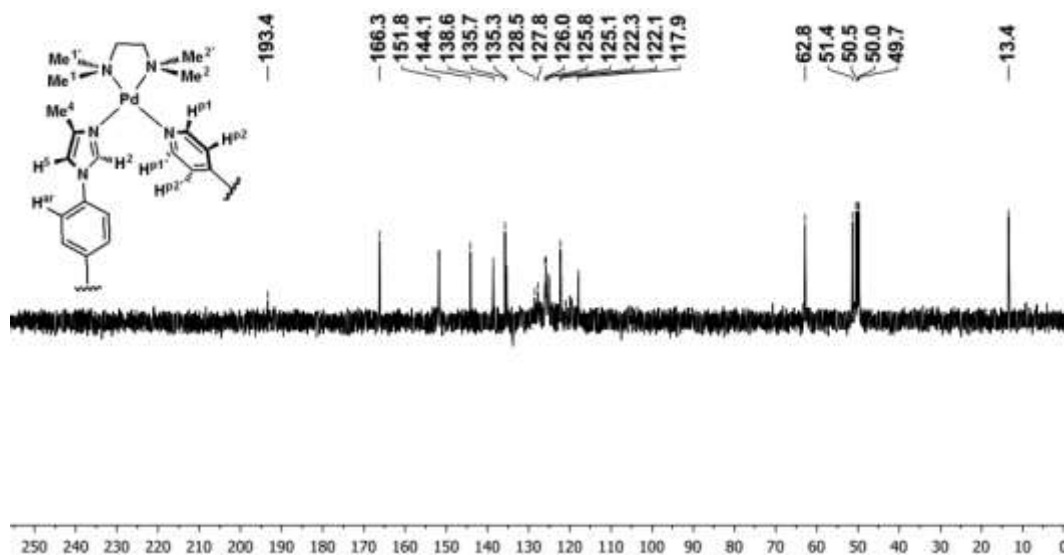
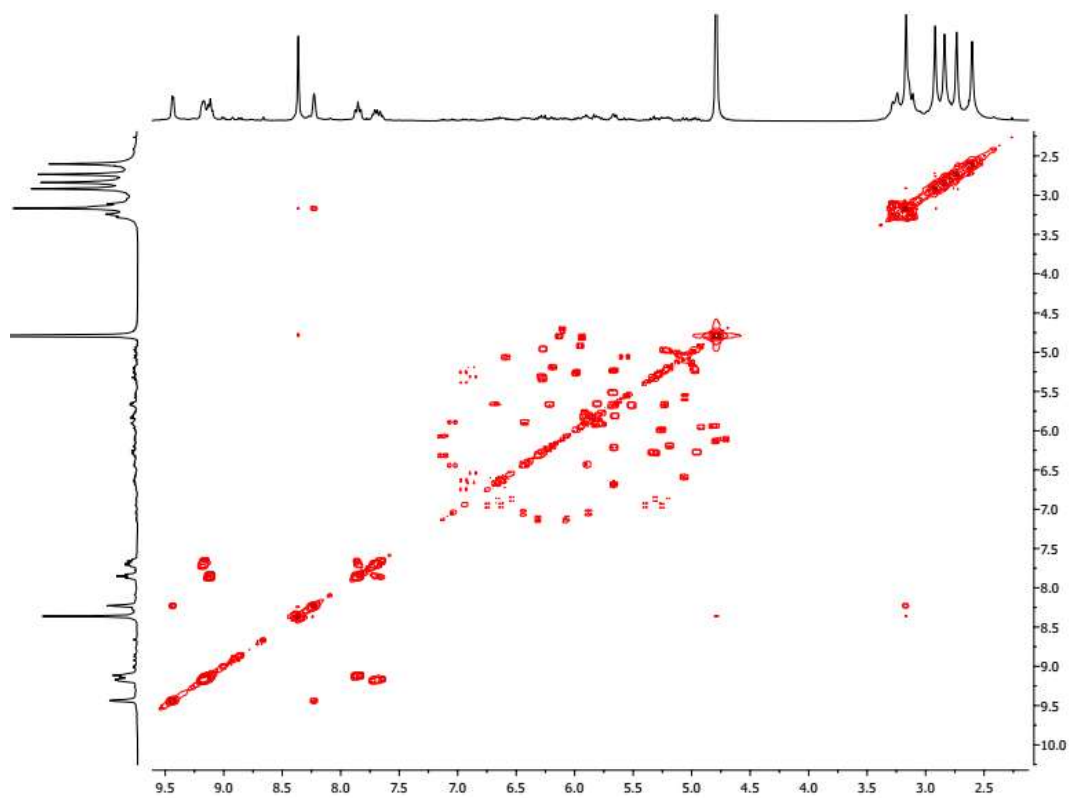


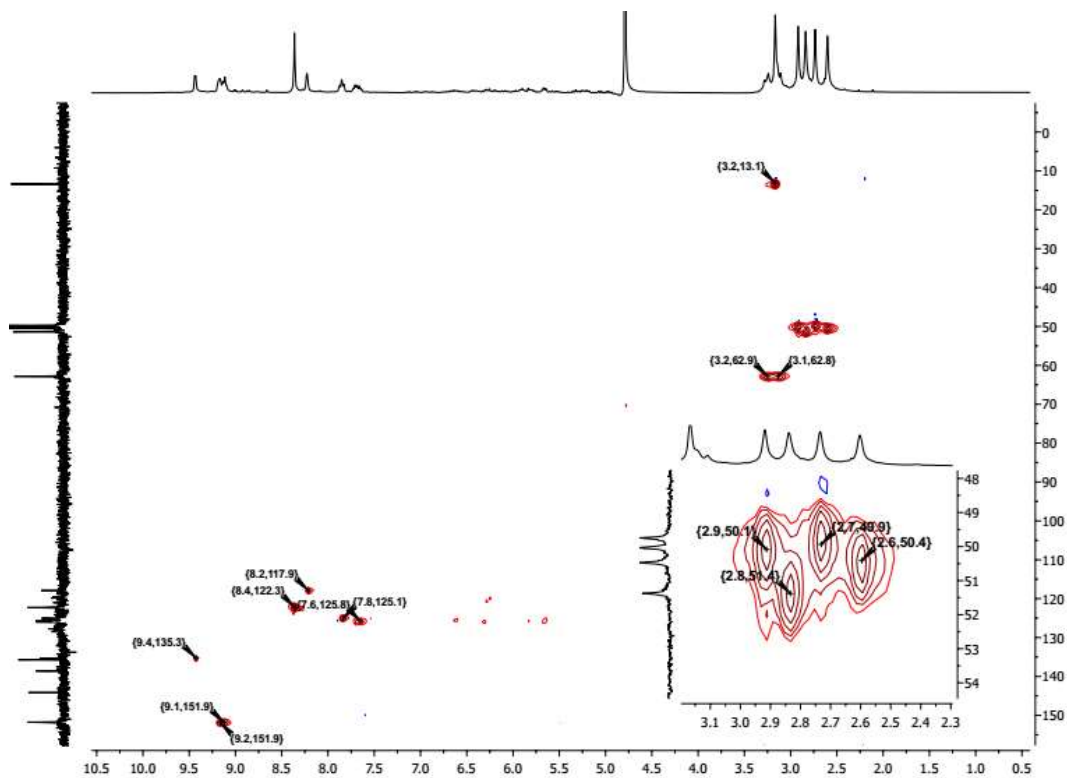
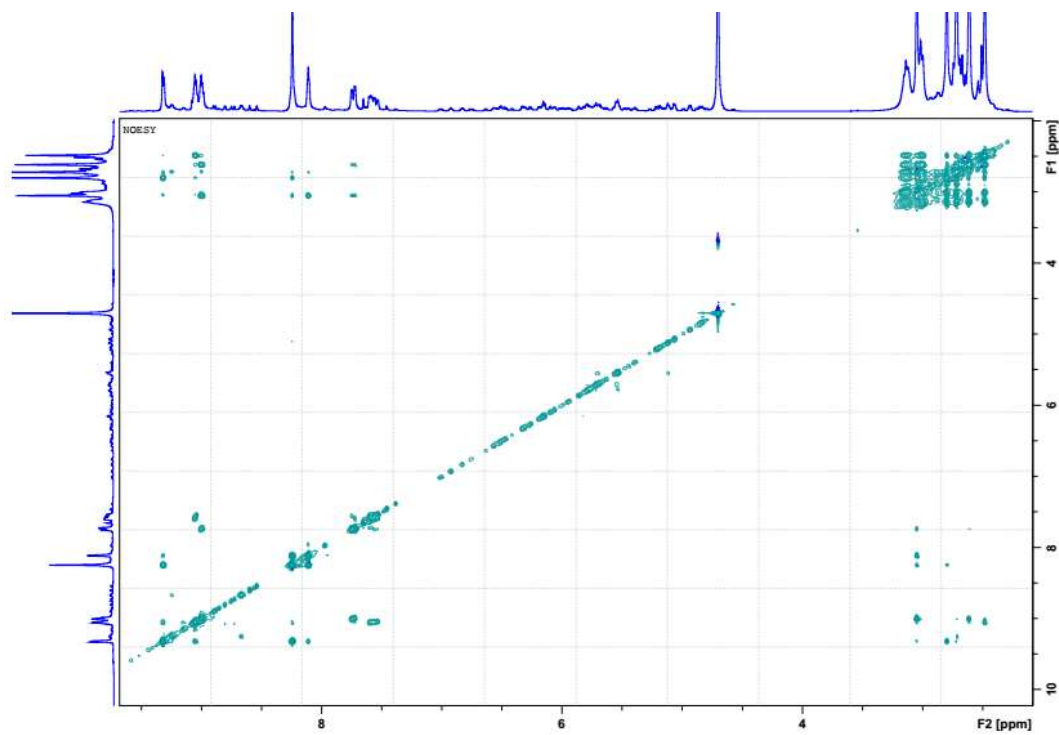
Schéma 2 : Opération de symétrie reliant $\delta,P-A3 / \delta,P-A5$ et $P-A4 / P-A6$

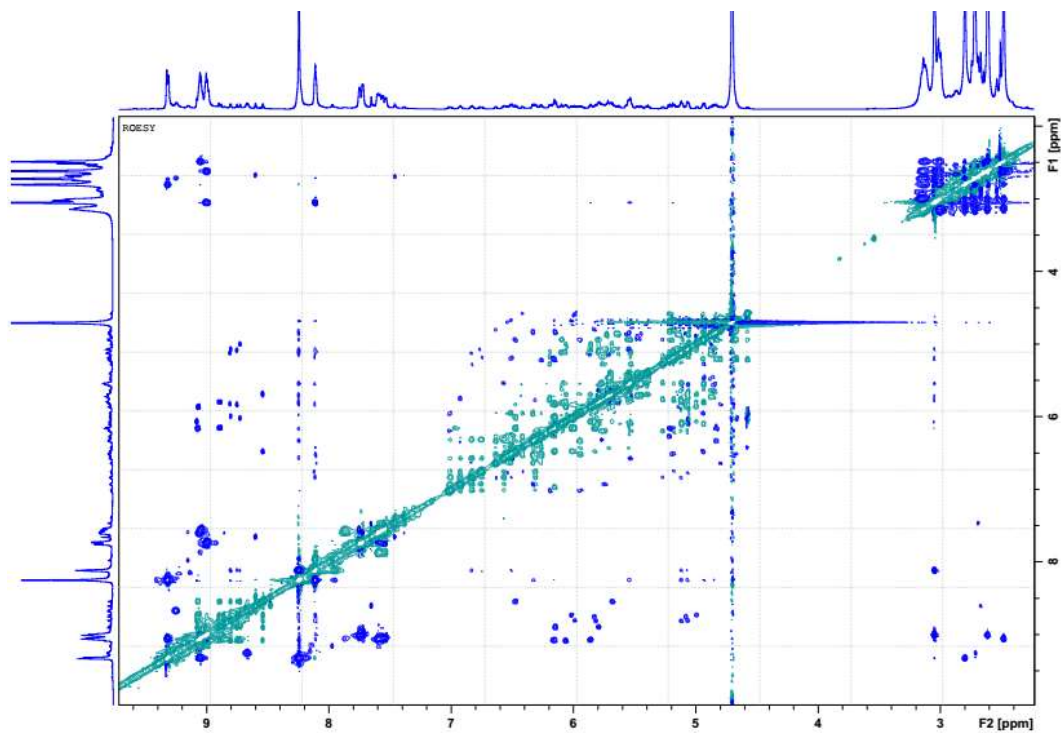
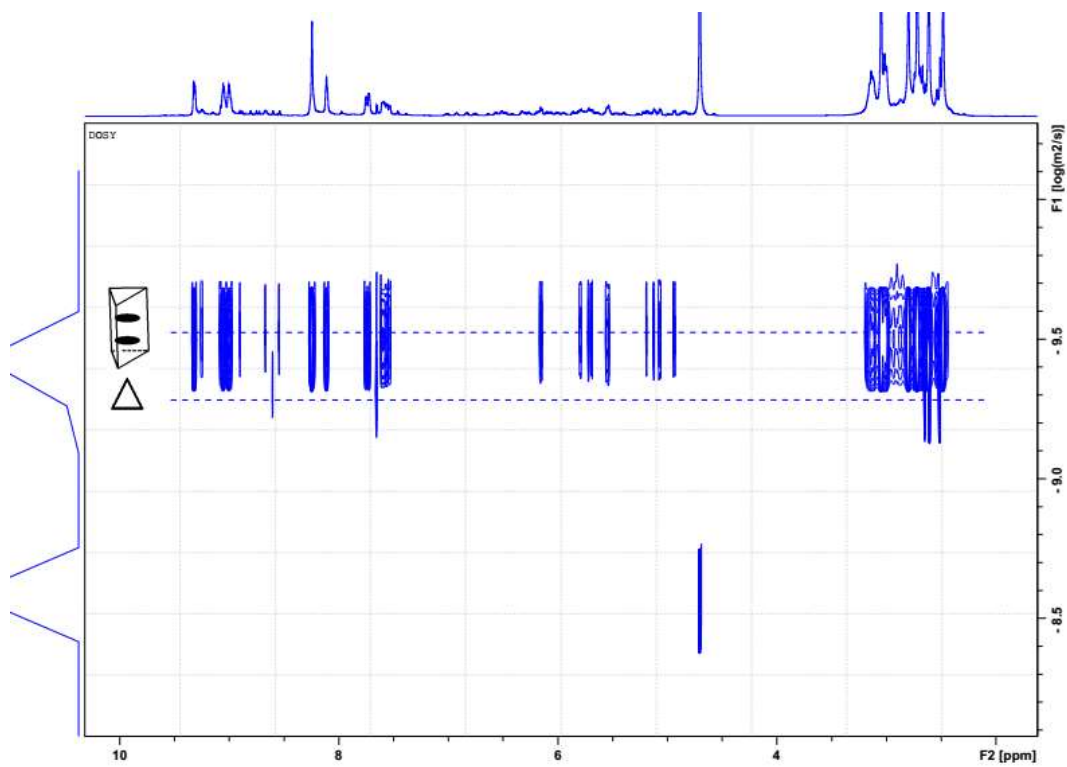
Annexe 24 : Caractérisation du système Prism-1⊃(I-8)₂Spectre RMN ¹H de Prism-1⊃(I-8)₂ dans D₂O (cf. p 178)Spectre RMN ¹³C de Prism-1⊃(I-8)₂ dans D₂O (cf. p 178)

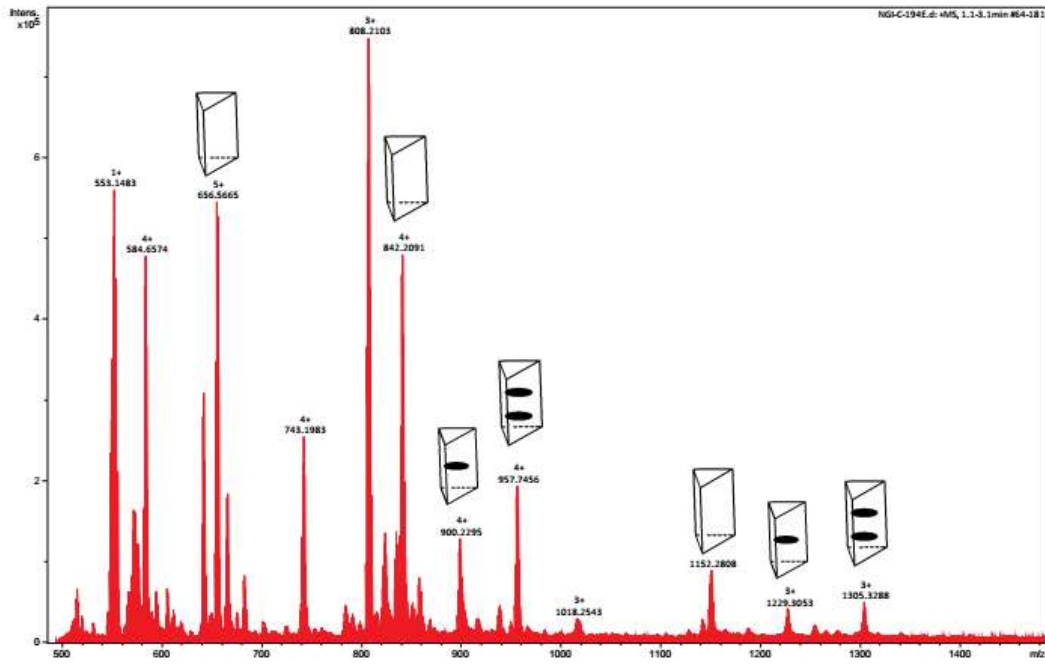
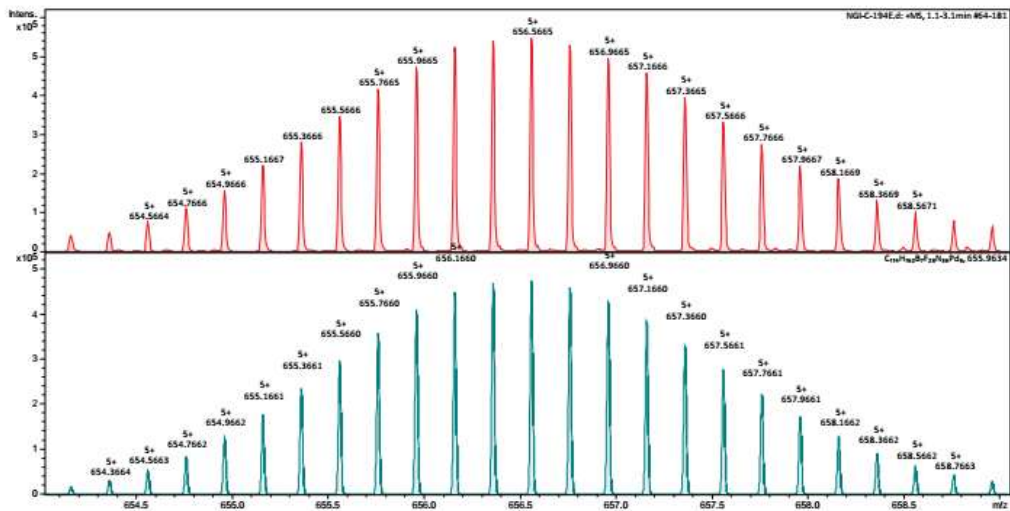
Spectre RMN COSY de **Prism-1**(**I-8**)₂ dans D₂OSpectre RMN HSQC de **Prism-1**(**I-8**)₂ dans D₂O

Spectre RMN NOESY de **Prism-1**-(**I-8**)₂ dans D₂OSpectre RMN DOSY de **Prism-1**-(**I-8**)₂ dans D₂O

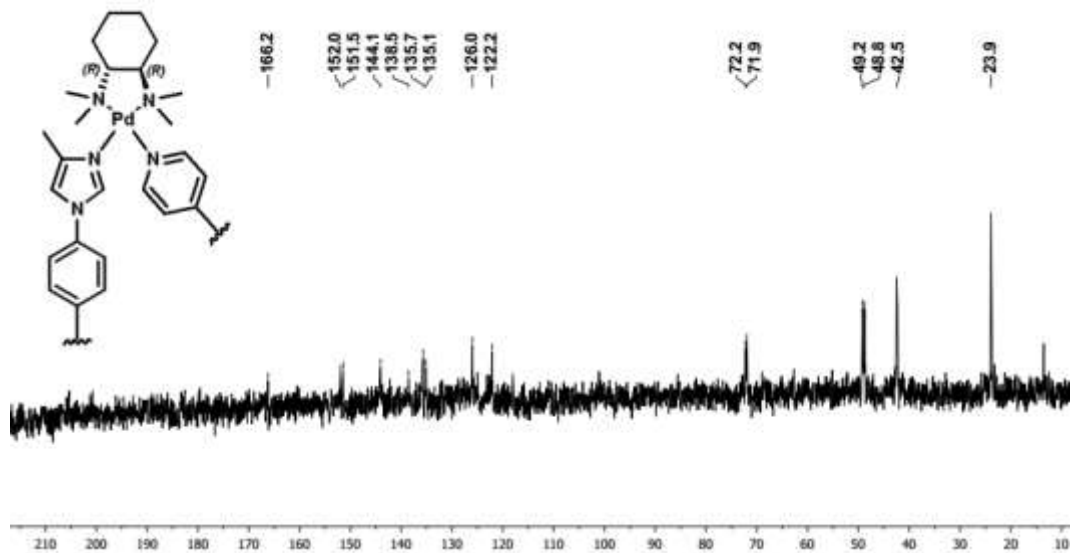
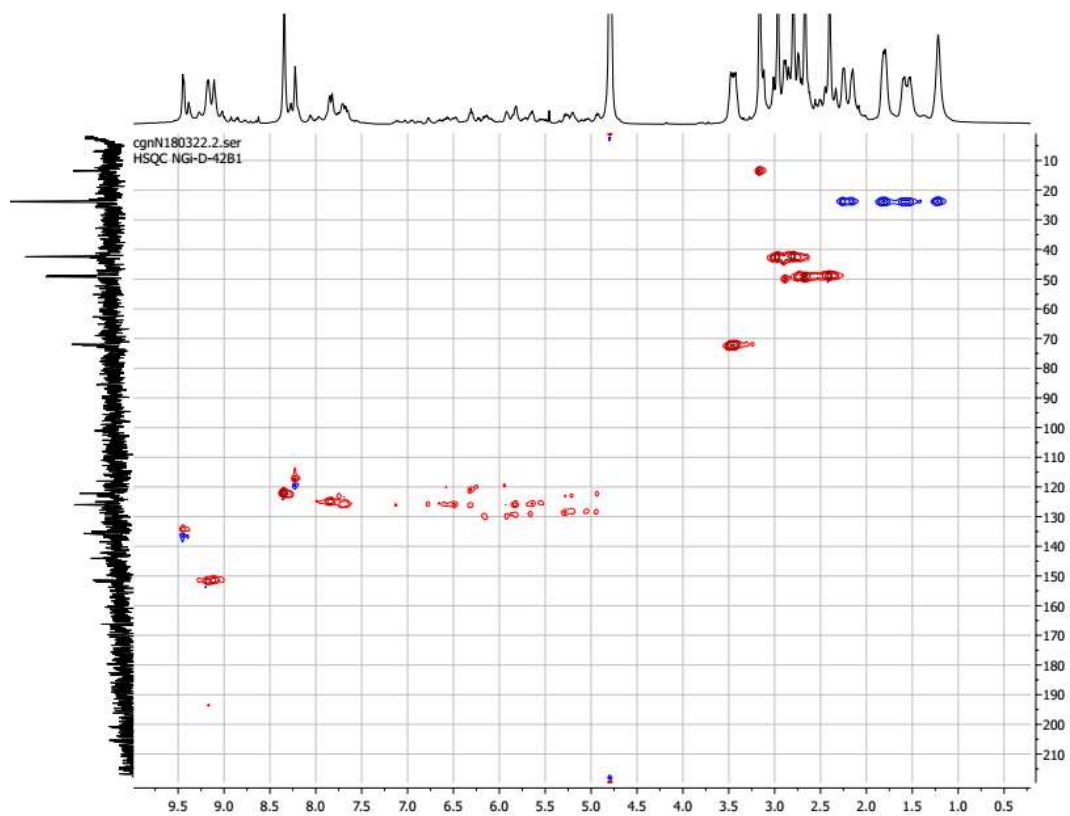
Annexe 25 : Caractérisation du système Prism-2⊃(I-8)₂Spectre RMN ¹³C de Prism-2⊃(I-8)₂ dans D₂O (cf. p 179)Spectre RMN COSY de Prism-2⊃(I-8)₂ dans D₂O

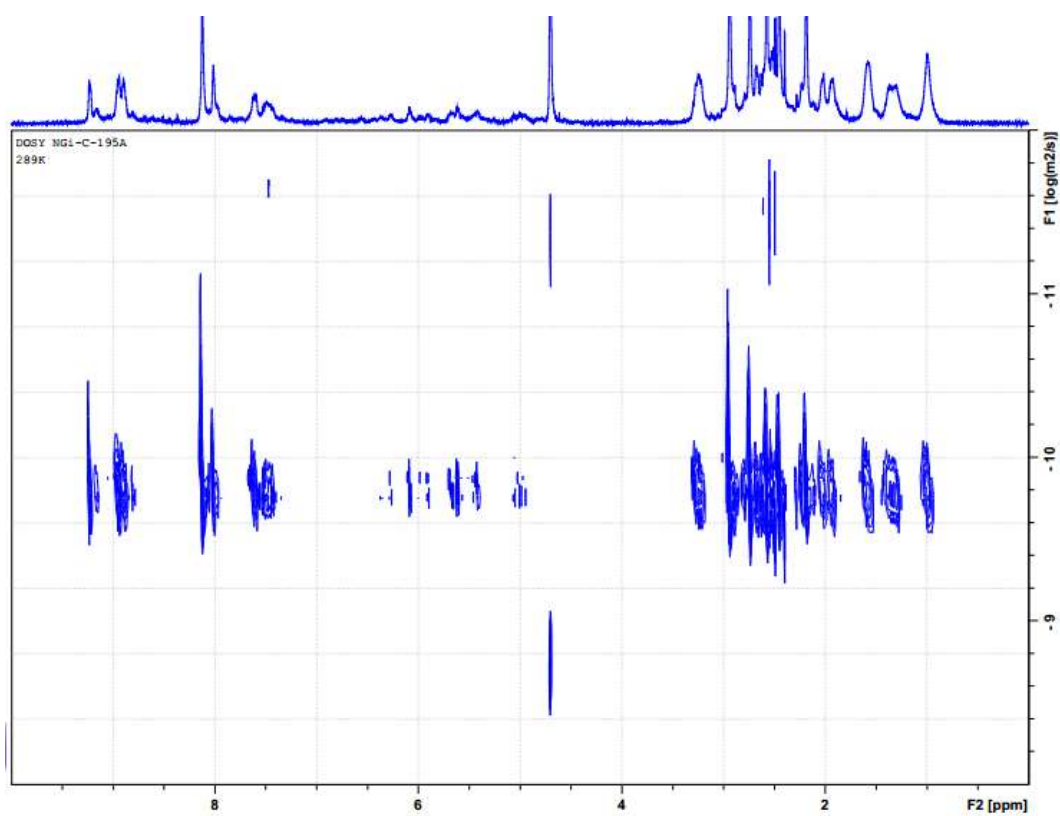
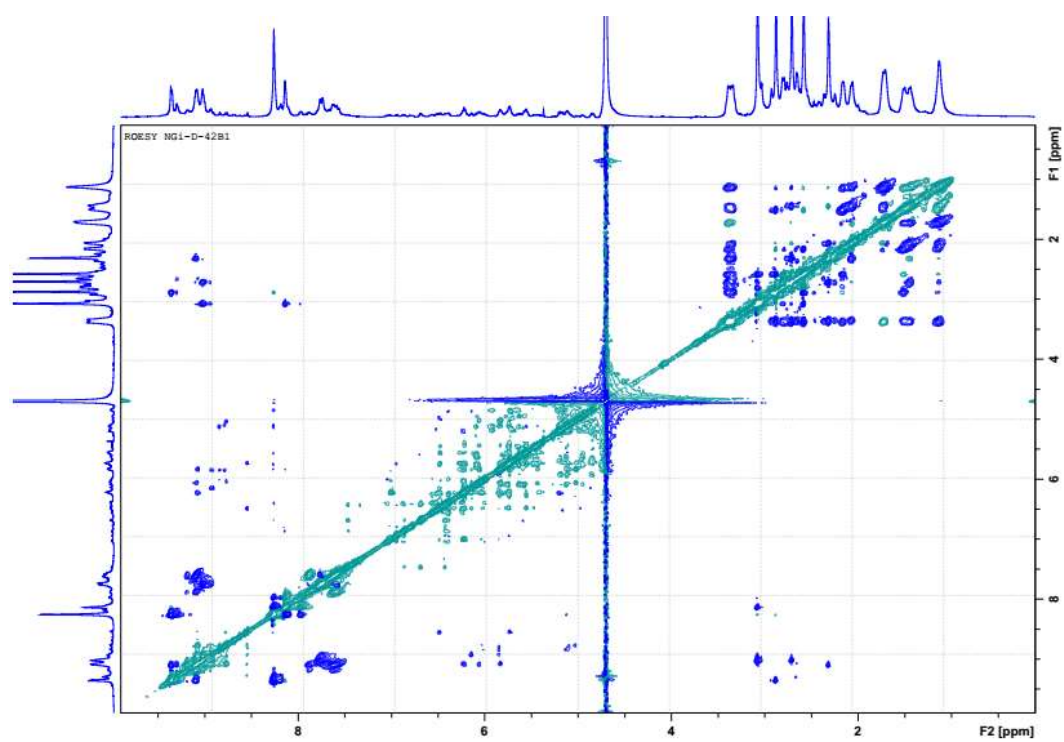
Spectre RMN HSQC de **Prism-2**(I-8)₂ dans D₂OSpectre RMN NOESY de **Prism-2**(I-8)₂ dans D₂O

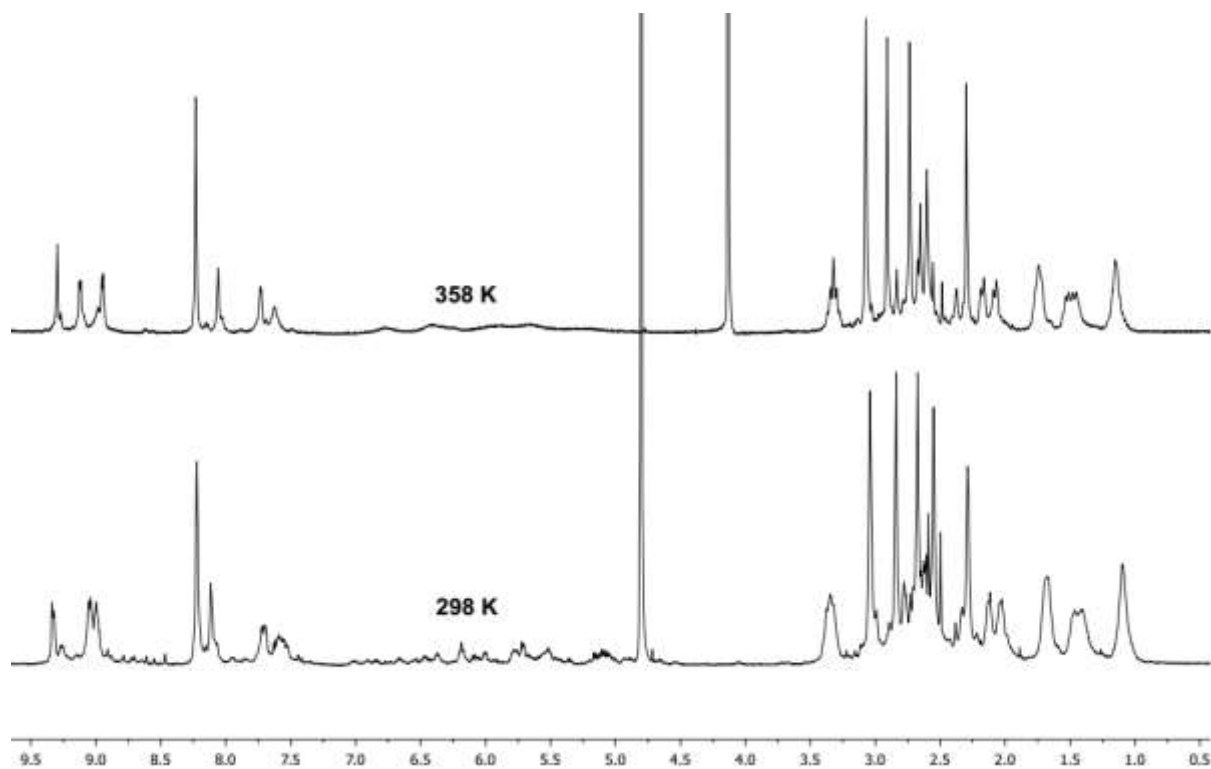
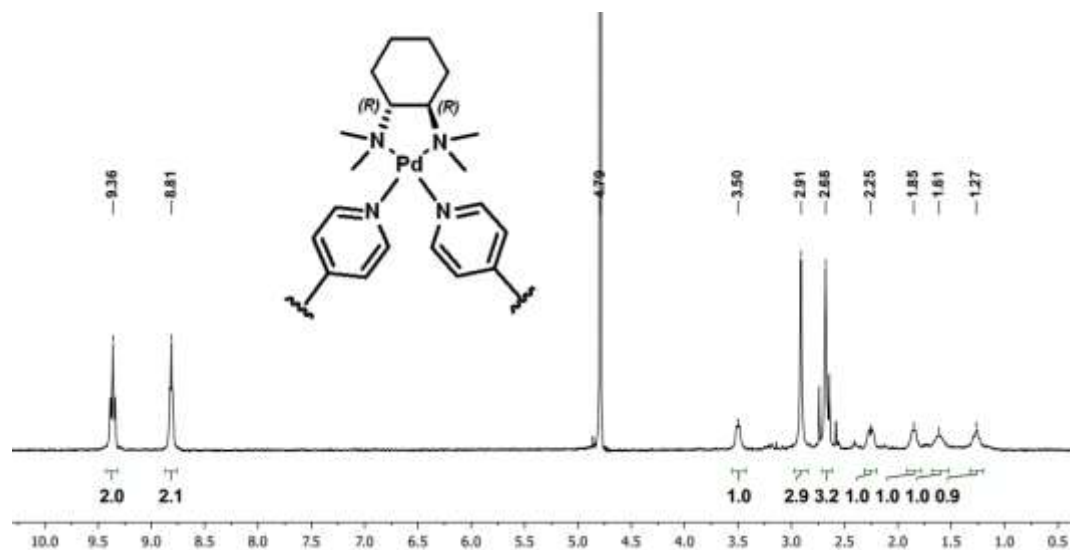
Spectre RMN ROESY de **Prism-2**(**I-8**)₂ dans D₂OSpectre RMN DOSY de **Prism-2**(**I-8**)₂ dans D₂O

Spectrogramme de masse de **Prism-2(I-8)₂.BF₄**Massif isotopique correspondant à **Prism-2.BF₄**

Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	Score	Adduct	z
655.9665	C114H162B7F28N36Pd6	655.9634	-0.8	39.2	100	M	5+

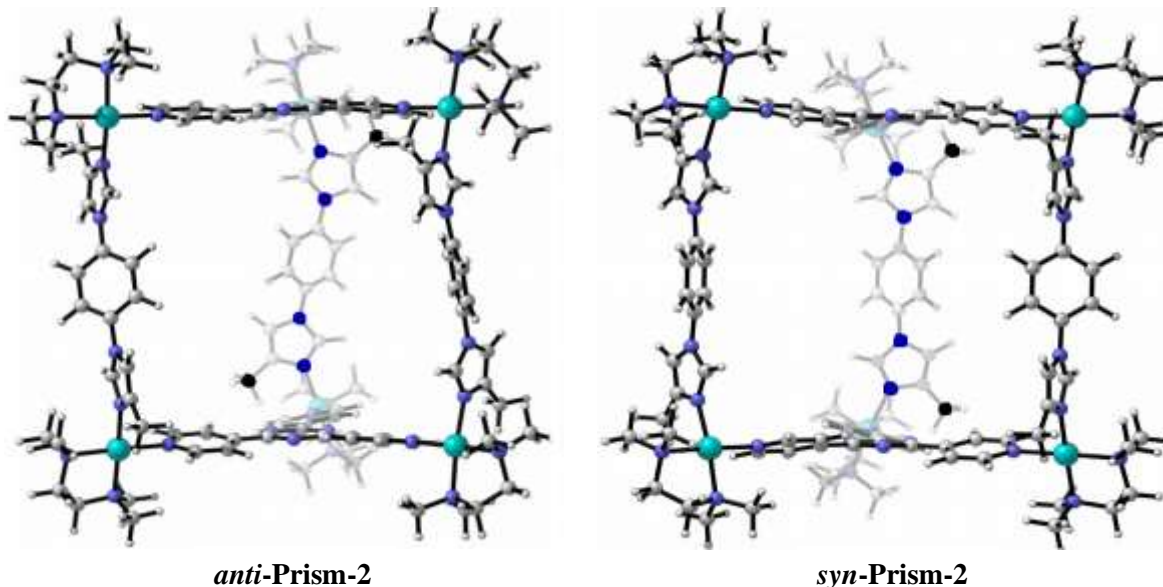
Annexe 26 : Caractérisation du système Prism-3D(I-8)₂Spectre RMN ¹³C de Prism-3D(I-8)₂ dans D₂O (cf. p 179)Spectre RMN HSQC de Prism-3D(I-8)₂ dans D₂O

Spectre RMN DOSY de **Prism-3**(I-8)₂ dans D₂OSpectre RMN ROESY de **Prism-3**(I-8)₂ dans D₂O

Spectres RMN ^1H de **Prism-3**(**I-8**)₂ dans D₂O, à 298 K et 358 KSpectre RMN ^1H de **Tetra-3** dans D₂O

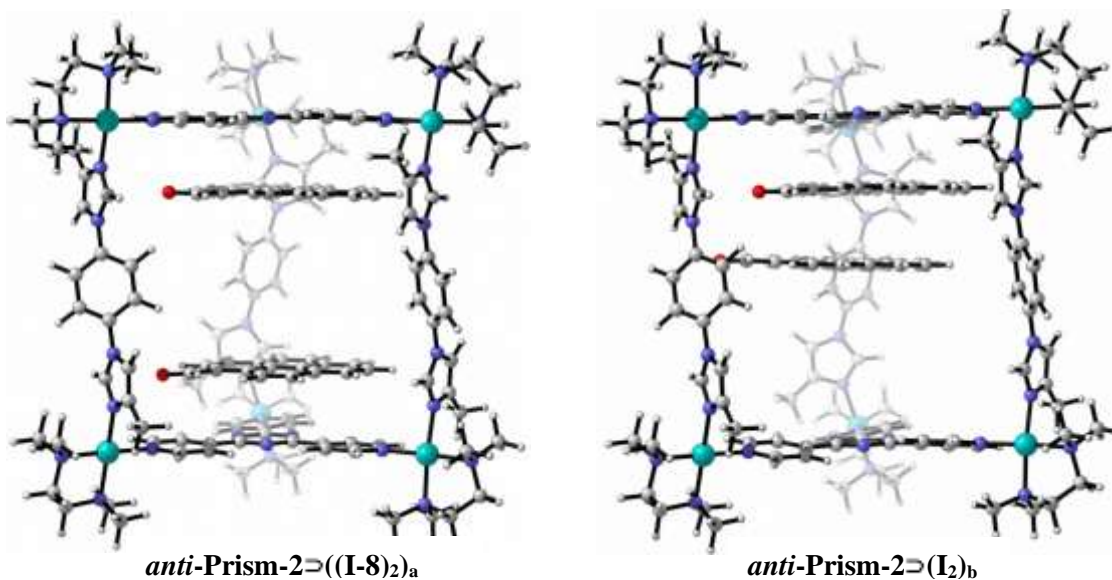
Annexe 27 : Calculs DFT du système Prism-2

Différence d'énergie libre calculée par DFT entre *anti-Prism-2* et *syn-Prism-2* (cf. p 178)



$$\Delta G(\textit{anti-Prism-2}) - \Delta G(\textit{syn-Prism-2}) = 7,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Différence d'énergie libre calculée par DFT entre *anti-Prism-2* \Rightarrow ((I-8)₂)_a et *anti-Prism-2* \Rightarrow ((I-8)₂)_b



$$\Delta G(\textit{anti-Prism-2} \Rightarrow ((\text{I-8})_2)_a) - \Delta G(\textit{anti-Prism-2} \Rightarrow ((\text{I-8})_2)_b) = 3,5$$