



**HAL**  
open science

# Synthèses et études de pinces moléculaires commutables

Lorien Benda

► **To cite this version:**

Lorien Benda. Synthèses et études de pinces moléculaires commutables. Chimie de coordination. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS187 . tel-03362695

**HAL Id: tel-03362695**

**<https://theses.hal.science/tel-03362695v1>**

Submitted on 2 Oct 2021

**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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale Chimie Moléculaire Paris Centre – ED 406

*Institut Parisien de Chimie Moléculaire – UMR 8232*

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITE**

Spécialité : Chimie Moléculaire

Lorien BENDA

## **Synthèses et études de pinces moléculaires commutables**

Directeur de Thèse : Dr. Guillaume Vives

Co-directeur : Pr. Bernold Hasenknopf

Soutenance prévue le 30 septembre 2019 devant le Jury :

M. Christophe	BUCHER	Directeur de recherche – ENS Lyon	Rapporteur
Mme. Jeanne	CRASSOUS	Directrice de recherche – Université de Rennes	Rapporteuse
M. Alexandre	MARTINEZ	Professeur – Centrale Marseille	Examinateur
Mme. Laurence	GRIMAUD	Directrice de recherche – ENS Paris	Examinatrice
Mme. Valérie	MARVAUD	Directrice de recherche – Sorbonne Université	Examinatrice
M. Guillaume	VIVES	Maître de conférences – Sorbonne Université	Directeur
M. Bernold	HASENKNOFF	Professeur – Sorbonne Université	Co-directeur





## Remerciements

Après ces trois dernières années passées dans l'équipe GOBS, je souhaite profiter de cette opportunité pour remercier toutes les personnes qui m'ont entourée, encadrée, encouragée durant cette thèse.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury pour l'évaluation de mes travaux et pour leurs remarques et discussions constructives, notamment Jeanne Crassous, Christophe Bucher d'avoir accepté d'être rapporteurs, et Alexandre Martinez d'avoir accepté d'être examinateur. Je souhaite tout particulièrement remercier Laurence Grimaud d'avoir accepté d'être présidente du jury de ma soutenance. Merci de m'avoir fait aimer la recherche lors de l'un de mes tous premiers stages. Je tiens également à remercier chaleureusement Valérie Marvaud pour sa participation à ce jury et sa bienveillance tout au long de ces trois années.

De nombreuses collaborations ont été effectuées durant ma thèse. Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Louis Cantin pour les analyses RPE, Olivier Cador et Fabrice Pointillart pour le SQUID, Lise-Marie Chamoreau, Jérémie Forte, Geoffrey Gontard pour la résolution des structures cristallographiques. Je voudrais également remercier Eric Masson avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer sur des cucurbituriles. J'espère que ce nouveau sujet apportera de nombreux résultats. Je tiens aussi à remercier Aurélie Bernard et Claire Troufflard pour leur formation en RMN et leur confiance. J'ai vraiment apprécié de travailler avec vous. J'aimerais également remercier Sylvie Paller-Jammes et Patricia Aubert pour leur aide dans la gestion du laboratoire.

J'aimerais également remercier mes encadrants. Berni, je vous suis reconnaissante de m'avoir fait confiance et de m'avoir prise en thèse après mon stage de master. C'était un honneur de travailler avec un descendant de Jean-Marie Lehn.

Guillaume, je te remercie très chaleureusement. Cela va faire presque sept ans que je suis venue découvrir le monde de la chimie supramoléculaire dans l'ancienne équipe de Supra et tu m'as transmis ta passion. Merci de m'avoir fait confiance et laissé tester mes idées, mêmes si des fois cela te semblait un peu farfelu. Le changement d'équipe a été perturbant et pas forcément très facile à accepter pour nous deux, mais je pense qu'on peut dire que maintenant, tu es un membre essentiel de l'équipe GOBS. Je te souhaite bonne chance dans tes futures recherches.

Le sujet des pinces a commencé pour moi dans l'ancienne équipe de Supra où j'ai eu le plaisir de profiter de la cohésion d'équipe et d'une très bonne ambiance. J'aimerais remercier tous ses anciens membres, Jérémie, Pierre, Elodie, Natalie. Sans oublier Benjamin qui a eu la patience de me former et de m'apprendre à manipuler, je t'en suis très reconnaissante.

Le regroupement des équipes Supra et GOBS m'a permis de rencontrer des personnes avec qui je me suis épanouie et je les remercie très chaleureusement. J'ai eu de la chance de travailler à vos côtés. J'aimerais tout particulièrement remercier Jorge et Zhihao. Partager le labo 509 avec vous a été un réel plaisir. La playlist *ménage en musique* et la boule à facettes vont réellement me manquer. Zhihao, bonne chance pour ta soutenance et ces derniers mois (糖的化学作用万岁). Jorge, courage, plus qu'un an à manger de la « nourriture » anglaise. Hugo, tu es arrivé en tant que stagiaire dans le labo 509, parti du labo 509 quand tu as commencé ta thèse puis finalement revenu. C'était un réel plaisir de parler avec toi quotidiennement. Bon courage également pour cette dernière année.

Sawsen, Martin, Lisa et Jiang, nous avons eu l'opportunité de partir 10 jours ensemble en Chine. Cela restera un de mes meilleurs souvenirs de la thèse. Merci à tous les quatre pour ces super souvenirs. Jiang, je ne te remercierai jamais assez de nous avoir fait découvrir ton pays, et surtout pour l'accueil dans ta famille. Je t'en suis éternellement reconnaissante (张家界见). Sawsen, je suis ravie d'avoir commencé et fini ma thèse avec toi, ça n'a pas toujours été facile durant ces trois ans, mais j'ai toujours pu compter sur toi. J'aimerais également remercier Yongmin Zhang sans qui ce voyage n'aurait pas été possible. Merci de m'avoir invitée à participer au premier forum de chimie Franco-chinois de Tianjin.

Léonid et Floriane, merci pour le congrès mémorable à Lyon. Des souvenirs pour la vie. Léonid, Lisa, Floriane et Kajetan je vous souhaite une belle fin de thèse et beaucoup de bonheur pour la suite.

Plusieurs stagiaires (Gordon, Félicie, Valériu) ont eu l'occasion de travailler sur le sujet des pincés et j'aimerais les remercier pour leur investissement, notamment Louise à qui je souhaite de trouver une bonne thèse et de s'épanouir dans la recherche.

Merci également à Mickaël Ménand et Olivia Bistri, pour leurs discussions autour de la chimie toujours très enrichissantes et passionnantes.

J'aimerais également remercier tous les autres doctorants et ancien de l'équipe GOBS avec qui j'ai pu travailler au quotidien pendant un temps : Pierre, Sha, Guangcan, Changping, Wenting, Haipeng, Fang, Zhonghang.

Virginie, Justin, Matthieu, j'ai reçu au cours de ma thèse un soutien et une affection indéfectibles de votre part. On se connaît depuis plus de 25 ans mais je ne vous remercierai jamais assez. Merci d'avoir été là pour moi et j'espère pouvoir vous rendre un jour votre soutien.

J'aimerais également remercier ma famille pour leur soutien quotidien. Je voulais faire de la chimie et vous m'avez fait confiance. Pour terminer, j'aimerais remercier Pierre. Tu m'as aidée à traverser les moments difficiles de la thèse, poussée à essayer de faire toujours mieux, merci pour tout.

# Table des matières

---

<b>Chapitre I : Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>I. Commutateurs moléculaires.....</b>	<b>9</b>
1. Différence entre un commutateur et un moteur moléculaire .....	9
2. Stimulus.....	13
a) Stimuli Chimiques.....	14
b) Stimulus thermique .....	15
c) Stimuli lumineux .....	17
d) Stimuli redox .....	20
3. Contrôle du mouvement pour des architectures supramoléculaires .....	21
a) Mouvement de rotation autour d'une liaison .....	21
b) Mouvement de rotation dans des caténanes.....	26
c) Mouvement de translation sur des rotaxanes.....	28
d) Mouvement de contraction-élongation .....	30
<b>II. Commutation des propriétés .....</b>	<b>32</b>
1. Luminescence .....	33
a) Contrôle par un stimulus photochimique impliquant un changement de coordination .....	33
b) Contrôle par un stimulus photochimique impliquant une réorganisation de liaisons hydrogène .....	33
2. Magnétisme .....	34
a) Phénomène de transition de spin.....	35
b) Transition de spin induite par modification de la sphère de coordination .....	36
c) Transition de spin induite par une modification du champ de ligand.....	38
d) Transition de spin induite par interaction d'échange .....	39
3. Catalyse .....	40
a) Commutation par un stimulus de coordination.....	41
b) Commutation par un stimulus de pH .....	42
5. Chiralité.....	43
a) Modification photo-induite.....	43
b) Modification par un switch pH .....	44
c) Modification par coordination .....	45
<b>III. Pincés moléculaires .....</b>	<b>46</b>
1. Clips et pincés moléculaires .....	46
a) Clips non commutables.....	48
b) Pincés moléculaires commutables .....	50
2. Concept d'une pince moléculaire commutable pour la modulation de propriétés ...	52
3. Pincés précédemment étudiées dans le laboratoire .....	53
a) Pince platine pour la commutation des propriétés de luminescence .....	54

b) Pincés magnétiques .....	55
c) Pince redox pour un système commutable à six états .....	58
4. Objectifs de la thèse .....	61
<b>Chapitre II : Pincés platine luminescentes commutables .....</b>	<b>63</b>
<b>I. Design et synthèse d'une nouvelle terpyridine substituée en 4,4'' .....</b>	<b>66</b>
1. Design .....	66
2. Synthèse d'une nouvelle 4,4''-dibromoterpyridine.....	67
<b>II. Synthèse d'une pince inverse luminescente et études d'intercalation avec différents hôtes.....</b>	<b>70</b>
1. Synthèse.....	70
2. Etudes en solution de la pince fermée .....	72
3. Etude du mouvement de commutation en solution .....	74
4. Etude d'intercalation.....	77
5. Conclusion .....	80
<b>III. Synthèse d'une pince Pt étendue .....</b>	<b>80</b>
1. Synthèse.....	81
2. Etude d'intercalation.....	82
3. Conclusion .....	83
<b>IV. Etude de Poly-pincés Pt luminescentes .....</b>	<b>83</b>
1. Etude de complexes terpy-Ln.....	86
2. Etudes de complexes multipincés lanthanides par RMN .....	88
3. Etude par spectroscopie UV-visible .....	89
4. Phosphorescence.....	92
5. Conclusion .....	94
<b>V. Synthèse et études de complexes cyclométallés terpyridine-Pt .....</b>	<b>94</b>
1. Synthèse.....	97
a) Complexe terpyridine-PtCl.....	97
b) Complexes terpyridine-Pt-Adamantane.....	98
2. Etudes hôte/invité avec des cucurbituriles .....	101
a) Complexe d'inclusion par des CB[7] .....	102
b) Complexe d'inclusion par des CB[8] .....	103
3. Conclusion .....	105
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>106</b>
<b>Chapitre III : Pincés magnétiques commutables .....</b>	<b>107</b>
<b>I. Pince manganèse salphen .....</b>	<b>113</b>
1. Synthèse.....	113
2. Etude du mouvement de commutation.....	115
a) Suivi UV-visible .....	115
b) Caractérisation à l'état solide.....	116

c) Caractérisation par RPE .....	117
3. Etude d'intercalation de cyanure par UV-Visible et infrarouge.....	119
a) Pince ouverte.....	119
b) Pince fermée .....	121
5. Caractérisation par SQUID.....	123
6. Conclusion .....	126
<b>II. Vers des pinces éther couronne.....</b>	<b>127</b>
1. Pince valen .....	127
2. Pince éther couronne .....	129
a) Synthèse d'un complexe salphen-éther couronne .....	130
b) Synthèse d'une pince salphen éther couronne .....	132
c) synthèse d'une pince éther couronne par métathèse .....	134
3. Conclusion .....	135
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>136</b>
<b>Chapitre IV : Régulation allostérique par des pinces moléculaires catalytiques .....</b>	<b>137</b>
<b>I. Principe de coopérativité allostérique et design de pinces moléculaires catalytiques commutables.....</b>	<b>137</b>
1. Allostérie coopérative .....	137
2. Design de pinces moléculaires catalytiques commutables .....	138
<b>II. Etude d'un transfert d'acyle catalysé par une pince zinc homo-métallique .....</b>	<b>140</b>
1. Synthèse.....	143
2. Caractérisation de la pince à l'état solide.....	145
3. Caractérisation de la pince en solution.....	146
4. Réversibilité du mouvement .....	149
5. Catalyse allostérique.....	150
a) Etude du catalyseur.....	151
b) Acylation du dérivé <i>ortho</i> -pyridineméthanol .....	153
c) Acylation des dérivés <i>meta</i> et <i>para</i> -pyridineméthanol.....	158
d) Modélisation DFT.....	161
6. Conclusion .....	161
<b>III. Synthèse d'une pince chirale homo-métallique de Cobalt .....</b>	<b>164</b>
1. Synthèse.....	168
a) Synthèse convergente à partir d'une demi-pince .....	168
b) Synthèse par transmétallation.....	169
d) Synthèse à partir de chimie sur un complexe de cobalt .....	171
2. Conclusion .....	175
<b>IV. Vers une pince dissymétrique hétéro-métallique .....</b>	<b>176</b>
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>178</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>181</b>

<b>Experimental part.....</b>	<b>185</b>
<b>General analytical and synthetic methods .....</b>	<b>185</b>
<b>Synthesis .....</b>	<b>185</b>
<b>NMR titration procedure .....</b>	<b>218</b>
Pt tweezers.....	218
Zn tweezers.....	218
<b>UV-vis titration procedure .....</b>	<b>219</b>
Pt tweezers.....	219
Mn tweezers.....	220
Zn tweezers.....	220
<b>EPR experiments.....</b>	<b>221</b>
Mn tweezers.....	221
<b>SQUID experiments .....</b>	<b>221</b>
Mn tweezers.....	221
<b>DOSY experiments.....</b>	<b>221</b>
Pt tweezers.....	221
Zn tweezers.....	221
<b>Catalysis experiments .....</b>	<b>222</b>
Catalysis.....	222
Kinetics analysis .....	223
<b>XRD crystal structures .....</b>	<b>223</b>
Mn tweezers.....	223
Zn tweezers.....	224
<b>Computational details.....</b>	<b>225</b>
Pt tweezers.....	225
Zn tweezers.....	225
<b>Annexes.....</b>	<b>227</b>
<b>Chapitre II .....</b>	<b>227</b>
<b>Chapitre III .....</b>	<b>231</b>
<b>Chapitre IV .....</b>	<b>233</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>237</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>239</b>

# Chapitre I : Introduction

---

Depuis une trentaine d'années, de nombreux exemples de nanomachines inspirées par la nature ont été créés par des chimistes, physiciens et nano-ingénieurs. J. F. Stoddart, B. L. Feringa et J-P. Sauvage ont ainsi obtenu en 2016 le prix Nobel pour leurs travaux sur la conception et la synthèse de machines moléculaires.<sup>1-3</sup> Une machine moléculaire est un système d'une taille de l'ordre du nanomètre pouvant sous l'action d'un stimulus extérieur effectuer un mouvement mécanique. Les commutateurs (ou *switch* en anglais) moléculaires présentent un grand intérêt pour des applications dans la miniaturisation des composants en vue du stockage d'informations. L'utilisation des concepts de la chimie supramoléculaire permet de concevoir des structures ayant des propriétés physiques modulables par une simple modification de leur architecture suite à un stimulus (Figure 1).<sup>4</sup>

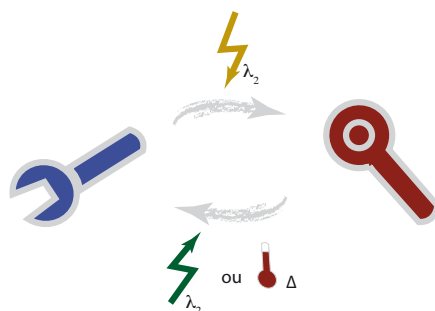


Figure 1. Principe d'un commutateur moléculaire

## I. Commutateurs moléculaires

### 1. Différence entre un commutateur et un moteur moléculaire

Il est important de différencier les notions de commutateurs et de moteurs moléculaires, ces notions étant très proches, elles sont souvent employées de manière inadéquate. Les commutateurs forment souvent une partie intégrante des moteurs moléculaires. Afin de différencier un moteur d'un commutateur, on peut regarder si à l'issue d'une série de stimuli provoquant un changement d'état puis un retour du système à son état initial, un travail peut être récupéré. Si lors de ce cycle, une énergie est récupérable, le système peut être qualifié de moteur moléculaire, alors que dans le cas contraire il sera uniquement un



commutateur. Dans un moteur le stimulus permettra un mouvement unidirectionnel d'une partie de la molécule, ce qui n'est pas le cas d'un commutateur où le stimulus ne modifiera que la stabilité relative entre ses différents états.

Dans un article de revue<sup>5</sup> publiée en 2012, F. Stoddart illustre cette différence à l'aide d'une architecture de type muscle moléculaire pouvant être soit contracté soit étendu suite à un stimulus redox (Figure 2). Le système est composé de deux macrocycles représentés en bleu, d'une station représentée en vert où l'état de charge peut être contrôlé par une réaction redox et d'une deuxième station en rouge. Sous la forme contractée, les macrocycles chargés 4+ ont une meilleure affinité pour les stations vertes. Quand ces stations sont oxydées passant à un état de charge de 2+ (en jaune), du fait d'une répulsion électrostatique entre le macrocycle et la station oxydée, l'anneau se déplacera vers les stations rouges. Par réduction, le macrocycle reviendra à sa position initiale. Ainsi à l'état réduit, le muscle présentera une forme contractée, tandis qu'à l'état oxydé, la forme allongée sera observée.

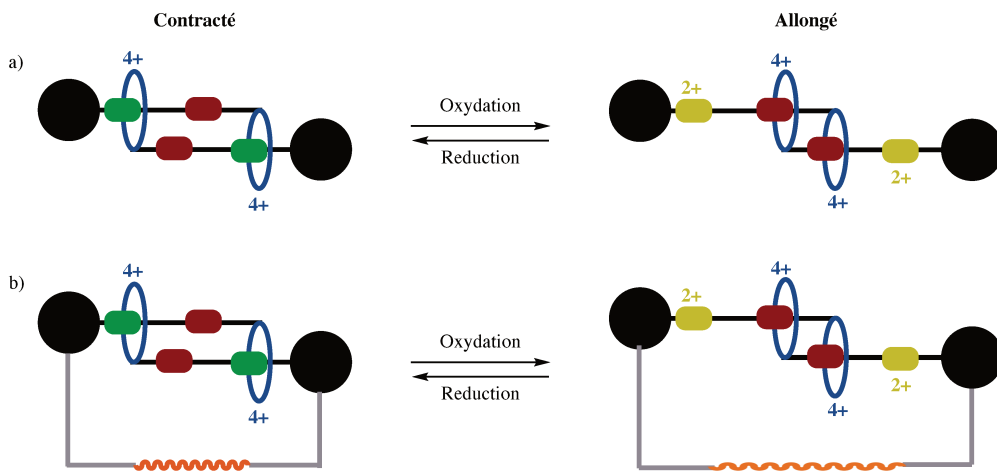


Figure 2. Exemple de Commutateur a) Muscle moléculaire b) Muscle moléculaire contenant un ressort

Si ce système est attaché à une unité jouant le rôle de ressort, alors le mouvement de contraction/élongation fournira un travail  $W$  pouvant être potentiellement stocké par le ressort. Cependant, tant que le muscle et le ressort sont liés, l'énergie stockée dans le ressort lors de son élongation par oxydation du système sera perdue lors du retour à la position initiale par réduction. Le mouvement de ce système étant totalement réversible, le système ne produira pas de travail récupérable par son environnement, on parle donc de commutateur.

Pour transformer ce système en moteur moléculaire deux paramètres doivent être modifiés (Figure 3). Afin d'utiliser l'énergie stockée par le muscle lors du mouvement, le ressort est au repos (état initial CA) et par mouvement du muscle il passe à une forme étendue (état EA). Une fois détaché du muscle, il relaxe en fournissant un travail (état ED à CD). Ainsi, l'énergie libérée lors du mouvement d'extension, pourra être utilisée par l'environnement externe au système. Par une succession d'oxydation/réduction sur le rotaxane, et réactions permettant au ressort de se lier/détacher du système et en effectuant un bilan énergétique, dans le sens des aiguilles d'une montre (CD-CA-EA-ED) le système fournira un travail  $W$ . Tandis que dans le sens inverse (CD-ED-EA-CA), le système absorbera de son environnement une énergie  $W$ . Toutefois, dans la description précédente, l'unidirectionnalité du système n'est pas contrôlée, le système ne peut donc pas être appelé moteur moléculaire.

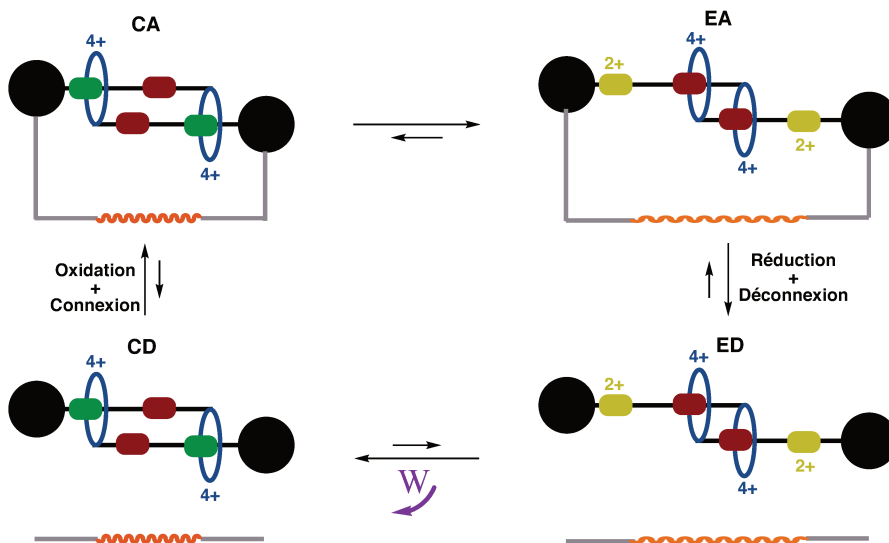


Figure 3. Exemple de machine moléculaire

Afin de forcer le système à effectuer un cycle complet dans le sens horaire et d'obtenir un système qualifiable de moteur moléculaire, le muscle pourrait être utilisé en tant que catalyseurs pour des réactions d'oxydation/réduction. Ainsi dans le cas de commutateur, le profil énergétique comporte deux puits de potentiel alors que les machines moléculaires en comportent bien plus.

Ainsi, un commutateur permet de contrôler la distribution entre les états accessibles à l'équilibre, et aucun travail n'est récupérable. Tandis que pour un moteur, la trajectoire du

système est contrôlée avec un mouvement unidirectionnel qui fournira potentiellement un travail.

Tous les composés comportant des propriétés de commutation décrits dans la littérature ont en commun d'être au minimum bistables, c'est-à-dire de pouvoir exister dans deux états différents accessibles rapidement de manière réversible suite à un stimulus externe non-destructeur. La lumière, température, pression, champs magnétique ou électrique, changement de pH ou réactions chimiques sont les stimuli les plus couramment employés pour passer d'un état à un autre. Ainsi, la conception d'un commutateur implique un système présentant des états stables et facilement distinguables avec une résistance à la fatigue du système.

De nombreux exemples de commutateurs ont été reportés dans la littérature : des mouvements de navettes ou de contraction/extension sur des rotaxanes, rotation et isomérisation autour de liaison, rotation dans des caténanes ou encore mouvement de ciseau avec des pinces moléculaires (Figure 4). Des exemples seront présentés dans cette introduction.

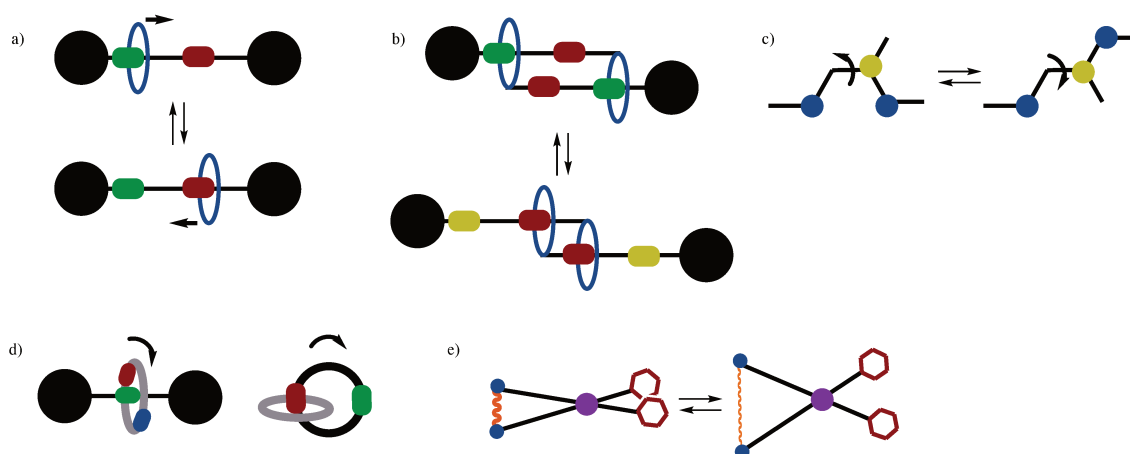


Figure 4. Principaux systèmes commutables mécaniques classés par type de mouvement et d'action, a) mouvement de navette sur un rotaxane, b) mouvement de compression/extension dans un muscle moléculaire, c) rotation autour d'une liaison, d) mouvement de rotation pour des rotaxanes et caténanes, e) mouvement de ciseau

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux différents stimuli, avant de présenter des commutateurs moléculaires basés sur des réarrangements simples au sein de la molécule,

des commutateurs supramoléculaires basés sur des liaisons non covalentes entre au moins deux structures, tels que les rotaxanes et les caténanes.

## 2. Stimulus

La modulation des propriétés (luminescence, redox...) de système suite à une commutation, nécessite l'incorporation de groupes fonctionnels sensibles à un stimulus.<sup>6</sup> Les différents stimuli disponibles et couramment utilisés par les chimistes sont chimiques, thermiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces différents stimuli ont pour effet, grâce à un apport d'énergie, de modifier le profil énergétique du système et ainsi de faire passer le commutateur d'un état à un autre (Figure 5).

On peut soit modifier l'enthalpie libre de l'état initial en déstabilisant cet état qui sera donc plus haut en énergie ce qui abaissera la barrière d'activation, ou basé sur le même principe, fournir l'énergie nécessaire à l'abaissement de cette barrière d'activation tout en gardant les niveaux d'énergie de l'état initial et de l'état final. Par ailleurs, il est possible de modifier l'enthalpie libre de l'état initial ou celle de l'état final, ou encore de fournir de l'énergie pour atteindre un minimum local qui par relaxation thermique ou conversion interne pourra soit passer à l'état final, soit retourner à l'état initial. La plupart des stimuli présentés par la suite sont constitués d'une combinaison de ces modifications du profil énergétique.

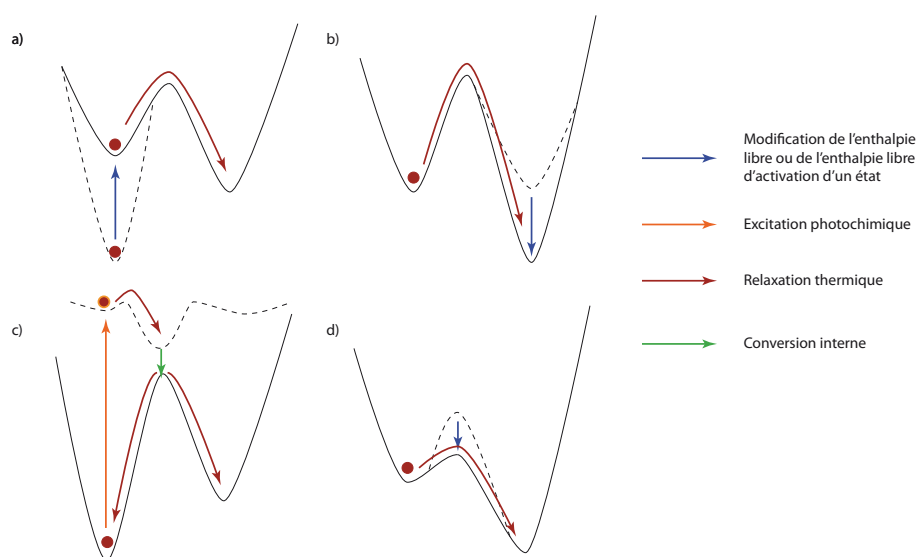


Figure 5. Profils énergétiques de commutateurs. Modification de l'enthalpie libre a) des réactifs, b) des produits ; c) passage par un minimum local ; d) diminution de l'enthalpie libre d'activation

### a) Stimuli Chimiques

Les stimuli chimiques sont les plus employés bien qu'ils présentent l'inconvénient d'introduire des composés extérieurs au système initial afin de le faire évoluer. Si plusieurs cycles de commutation sont réalisés, des déchets s'accablent dans le milieu, provoquant souvent des réactions secondaires et parasites. Les stimuli chimiques les plus couramment employés sont présentés ci-dessous :

a) Solvant : la reconnaissance d'un site par des liaisons hydrogène peut être modulée par la modification du milieu et ainsi induire un mouvement de commutation.

b) Acide-base : les interactions faibles et fortes vont être modifiées par protonation et déprotonation (interaction  $\pi$ - $\pi$ , effet hydrophobe, interactions de Van der Waals, métal/ligand)

c) Coordination : L'ajout d'un ligand ou d'un métal provoque une modification des interactions métal/ligand

Stimulus chimique	Exemple	Description
Solvant		Ajout de DMSO comme solvant compétitif qui va solvater les donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes <sup>7,8</sup>
Acide/Base		La base ajoutée va déprotonner l'ammonium secondaire, provoquant la disparition de liaison H et entraînant une reconnaissance avec le viologène <sup>5,9-14</sup>

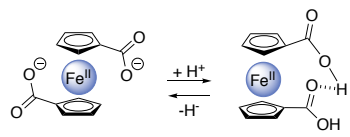
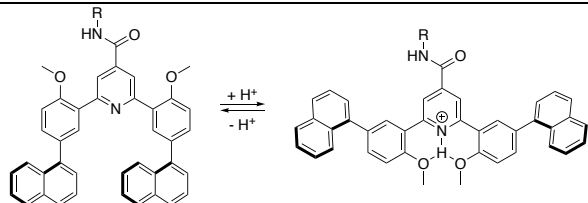
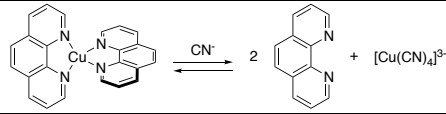
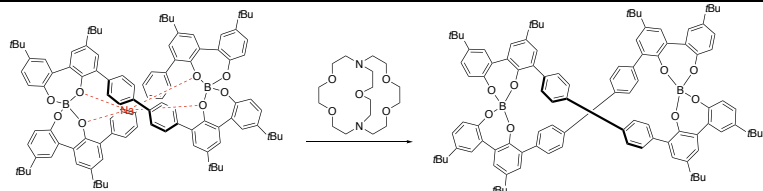
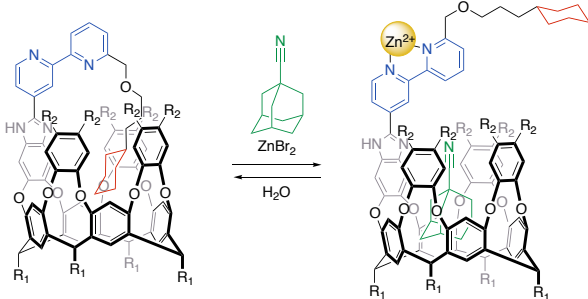
		Contrôle du mouvement de rotation au sein d'un complexe ferrocène <sup>15</sup>
		Pince moléculaire basée sur des liaisons hydrogènes <sup>16-18</sup>
		Compétition entre deux ligands <sup>19,20</sup>
Ligand compétitif		L'ajout d'un cryptand permet de moduler la distance entre chaque Bore <sup>21</sup>
Hôte/invité + coordination		Par coordination de zinc sur la bipyridine la cavité du cryptand est libérée permettant l'encapsulation d'un invité externe <sup>22</sup>

Tableau 1. Exemples de stimuli chimiques

Les exemples précédents illustrent donc la multitude de stimuli chimiques disponibles dans la littérature permettant de choisir librement le type d'interactions entre les différents composants du système et d'obtenir des commutations quantitatives. Cependant, ce type de stimulus peut présenter une fatigue rapide du système au bout de plusieurs cycles de commutation par l'accumulation de déchets. Les commutateurs biologiques sont très souvent basés sur un stimulus chimique, mais aucune accumulation de déchets n'est observée puisque les cellules disposent de mécanismes pour les éliminer.

## b) Stimulus thermique

Le stimulus thermique présente l'avantage de ne pas avoir d'accumulation de déchets dans le milieu comme les stimuli chimiques. Toutefois, bien qu'une gamme de température très large soit disponible expérimentalement, obtenir un commutateur purement thermosensible

reste un véritable challenge. En effet, utiliser des températures élevées, provoque très souvent des réactions secondaires de décomposition des espèces. Afin d'éviter de travailler sur des gammes très larges, le stimulus thermique est le plus souvent couplé à un stimulus lumineux.

Un système thermosensible a été illustré par T. Ogoshi en 2012 à partir d'un rotaxane contenant un axe avec une unité pyridinium et deux stations allyles de part et d'autre, et un pillar[6]arène en tant que macrocycle (Figure 6).<sup>23</sup> Des études RMN permettent de montrer qu'à  $-25^{\circ}\text{C}$  le macrocycle est majoritairement sur la station 2 (en vert) tandis qu'en abaissant la température à  $-50^{\circ}\text{C}$ , la station la plus favorable est la première, entre le bouchon et le groupement pyridinium (en jaune). Des études thermodynamiques ont montré qu'à  $-50^{\circ}\text{C}$  le processus était principalement dû à une contribution enthalpique, alors qu'à  $-25^{\circ}\text{C}$  la contribution entropique est dominante, probablement du fait que la seconde station soit une chaîne carbonée plus longue, permettant au macrocycle de se déplacer plus librement sur cette station, ce qui est entropiquement favorable.

Toutefois, ce système ne permet pas d'obtenir le macrocycle uniquement sur une des deux stations, mais d'avoir accès uniquement à une proportion d'occupation des deux stations de 43/57 pour  $-25^{\circ}\text{C}$  et 57/43 pour  $-50^{\circ}\text{C}$ . Ce système ne permettrait donc pas de moduler efficacement des propriétés puisque le ratio entre les deux états n'est pas assez marqué.

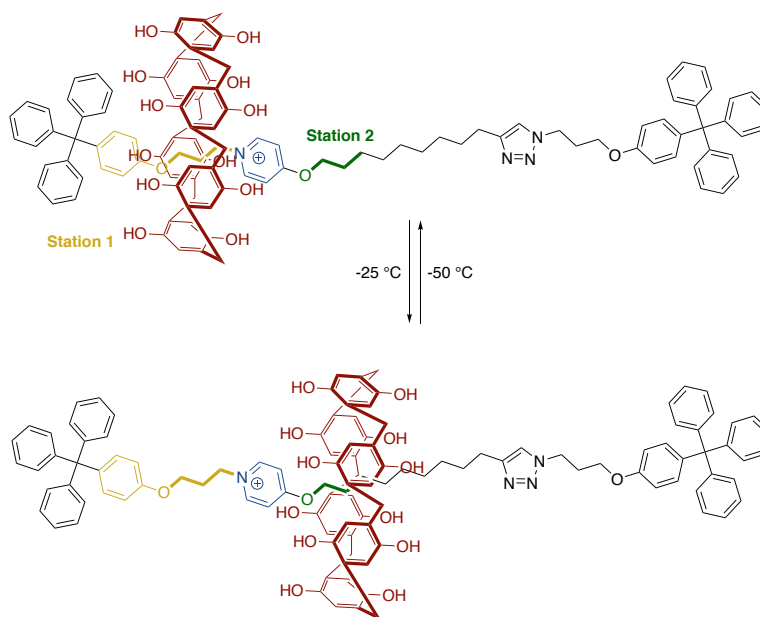


Figure 6. Exemple de rotaxane thermosensible<sup>23</sup>

### c) Stimuli lumineux

Les stimuli photochimiques restent les plus employés pour induire une commutation. En effet les rayonnements électromagnétiques sont non invasifs et permettent un niveau de contrôle très élevé en choisissant la longueur d'onde d'irradiation. De plus, aucune accumulation de déchet n'a lieu (si le système est photostable), une conversion à 100 % vers le second état est potentiellement accessible. Les quatre commutateurs les plus courants sont les azobenzènes, les dérivés diaryléthènes, les adduits de Stenhouse et les spiroyranes (Figure 7). Des exemples d'utilisation de ce type d'unités photochromes sont détaillés par la suite.

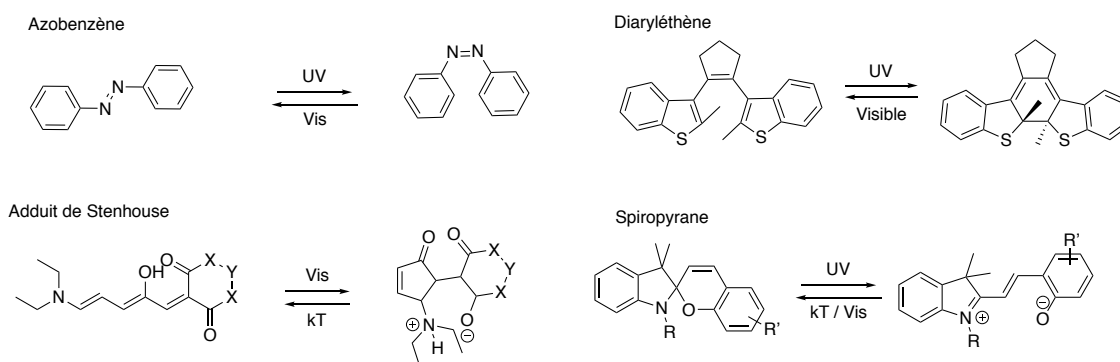


Figure 7. Exemples de commutateurs photosensibles

Les groupements azobenzène sont les plus connus pour la synthèse de commutateurs photocommutables. Les azobenzènes synthétisés premièrement en 1858 par Peter Grieb, ont été très largement étudiés grâce à leurs propriétés photophysiques. Ils sont actuellement utilisés à la fois dans les textiles, en tant que pigment dans les gommés et plastiques ou encore dans le premier antibiotique commercialisé Prontosil. Les azobenzènes peuvent exister sous deux conformations E et Z et peuvent passer de l'une à l'autre suite à un stimulus lumineux. Ils constituent la première famille de commutateurs photochimiques découverts. La conformation E est plus stable que la Z, et elle est responsable du spectre d'absorption. Par excitation de l'état fondamental du E-PhNNPh deux transitions sont observées : une transition  $n\pi^*$  faiblement intense vers 450 nm (vers le niveau  $S_1$ ), et une transition autorisée  $\pi-\pi^*$  dans la région des ultraviolets (vers le niveau  $S_2$ ).<sup>24</sup>



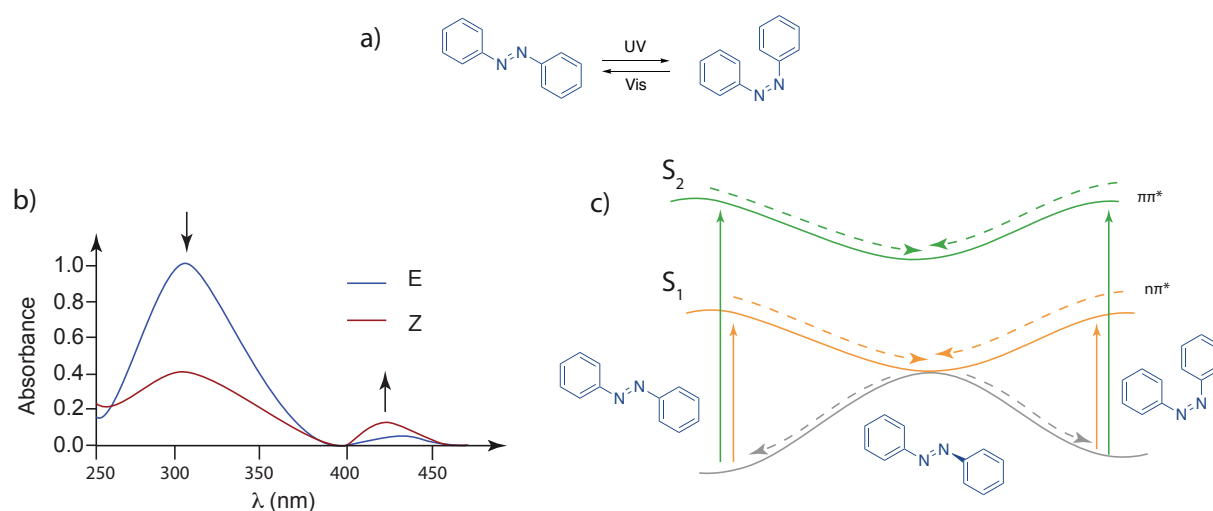


Figure 8. a) Configurations de l'azobenzène, b) Spectre d'absorbance, c) Mécanisme d'isomérisation des azobenzènes

Le mécanisme d'isomérisation de la forme quasi-planaire *trans* E-PhNNPh en la forme métastable Z-PhNNPh implique une isomérisation de la double liaison N=N. L'isomérisation de E en Z est accompagnée d'un changement des propriétés d'absorption puisque la transition  $\pi\pi^*$  est plus intense avec un léger déplacement hypsochrome ; une atténuation de la transition  $\pi-\pi^*$  est également observée.

Le mécanisme d'isomérisation de E en Z passe par un minimum local d'énergie (Niveaux  $S_2$  ou  $S_1$ ) par un stimulus photochimique. Par absorption d'un photon, la molécule atteint l'état excité  $S_2$ , et dans cet état la rotation autour de la liaison N-N est rendue possible, puisque le caractère  $\pi$  de la liaison est rompu au profit de deux radicaux isolés. La recombinaison de ces deux radicaux permet la formation de la double liaison. Les états  $S_1$  et  $S_0$  présentant une intersection conique, l'isomérisation est possible à partir de l'excitation de l'état  $S_2$  avec un processus de conversion interne. La composition finale dépend ainsi des cinétiques de conversion de *trans* en *cis* et *cis* en *trans*.

Récemment B. Feringa publia un exemple<sup>25</sup> utilisant des stimuli orthogonaux (deux états A et B pourront être commutés indépendamment l'un de l'autre) sur un composé contenant un azobenzène et un donneur-accepteur de Stenhouse (Figure 9). Par excitation dans le visible, l'adduit de Stenhouse se cyclisera, tandis que par excitation dans l'ultra-violet, l'azobenzène sera isomérisé de *trans* en *cis*.

En couplant ces deux unités au sein d'une unique molécule, le groupe a montré que cette molécule solubilisée dans un milieu organique, pouvait passer en phase aqueuse grâce à

une interaction hôte-invité (effet hydrophobe) entre une cyclodextrine et la partie azobenzène *trans* après cyclisation de l'adduit de Stenhouse. Suite à la photo-isomérisation de *trans* à *cis* de l'azobenzène, l'interaction hôte/invitée avec la cyclodextrine n'est plus favorable et le dérivé est ainsi relâché de la cavité. Cet exemple illustre donc la sensibilité des stimuli photochimiques et leur potentiel pour modifier drastiquement les propriétés de solubilisation et d'interaction hôte/invité en vue d'un transport pour du relargage.

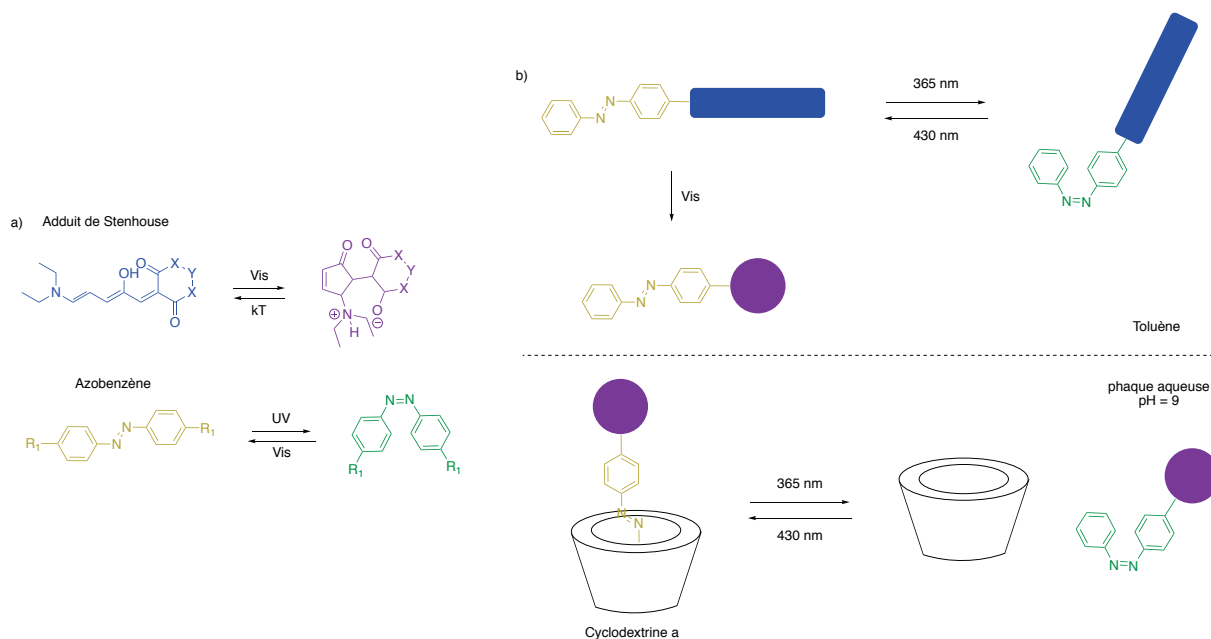
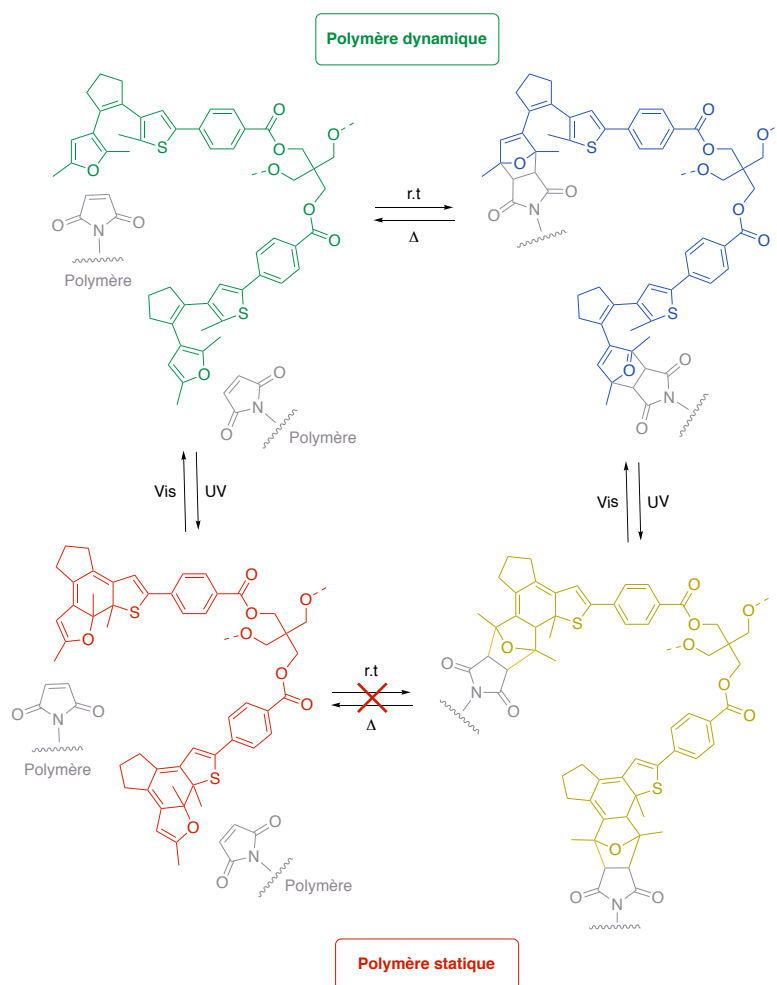


Figure 9. a) Adduit de Stenhouse et azobenzène, b) Exemple de commutateur orthogonal<sup>125</sup>

Les diaryléthènes sont un autre exemple de groupements photocommutables. L'exemple présenté Figure 10 est un polymère dynamique covalent développé par S. Hetch<sup>26</sup> contenant des diaryléthènes tétrafuryle substitués, dans lesquelles une forme activée réagit avec des poly(lauryl-méthacrylates) par des réactions de Diels-Alder à température ambiante. En chauffant le polymère ainsi formé, les substrats de départ ont été réobtenus par rétro Diels-Alder. Par irradiation ultraviolette, une électrocyclisation à 6 électrons  $\pi$  induit la fermeture des diaryléthènes, empêchant toute réaction de Diels-Alder. Ce processus est entièrement réversible et permet de moduler les propriétés physiques du polymère en passant d'un polymère dynamique à un polymère statique. L'obtention de polymères dynamiques ouvre la voie vers la synthèse de structures covalentes réversibles par un assemblage/désassemblage de briques élémentaires et ainsi créer une bibliothèque dynamique constitutionnelle.

Figure 10. Exemple de commutateur sous stimuli thermo et photochimique<sup>26</sup>

#### d) Stimuli redox

Les stimuli redox sont très souvent employés dans des complexes de coordination. En effet, les métaux présentant plusieurs degrés d'oxydation stables avec souvent une géométrie et un nombre de coordination différents, ce stimulus est souvent employé pour la commutation au sein de complexes métalliques. De nombreux exemples de stimuli redox avec des systèmes  $\pi$  délocalisés tels que les CBPQT<sup>4+</sup> employés par F. Stoddart, qui comportent deux viologènes (Tableau 2) sont également décrits dans la littérature.

Ces stimuli peuvent être employés par ajouts d'oxydants/réducteurs chimiques ou en utilisant un dispositif électrochimique. La modification des propriétés redox par électrochimie permet d'éviter l'ajout de composés redox, mais présente comme inconvénients la taille du domaine d'utilisation des électrodes et nécessite l'utilisation d'un

électrolyte support. Dans tous les cas, l'utilisation d'un solvant compatible avec les potentiels redox des systèmes est nécessaire.

Interaction	Exemples	Description
Métal-Ligand		Ligand ditopique pouvant coordonner le couple Cu(II)/Cu(I) à différentes positions <sup>27</sup>
Reconnaissance radical/ $\pi$		Par réduction de l'anneau CBPQT <sup>4+</sup> et du l'axe BIPY <sup>2+</sup> , des interactions $\pi$ -radical favorable se créent permettant la formation d'un pseudo-rotaxane. <sup>12</sup>

Tableau 2. Exemples de commutateurs par stimulus redox

Les principaux stimuli employés pour commuter des architectures ayant été présentés, nous allons voir comment les utiliser pour contrôler le mouvement d'architectures supramoléculaires. En effet, la commutation du mouvement de ce type d'objet reste un des défis majeurs de la chimie supramoléculaire pour à la fois mieux comprendre, imiter et reproduire les systèmes biologiques tels que des pompes pour le transport d'ions, les contractions/élongations des muscles, ou encore l'ATP synthase qui produit l'ATP en effectuant un mouvement unidirectionnel.

### 3. Contrôle du mouvement pour des architectures supramoléculaires

#### a) Mouvement de rotation autour d'une liaison

Il existe deux types de rotation autour de liaisons : des rotations autour de liaisons simples carbone-carbone, des rotations autour de double liaison telles que les liaisons C=C et C=N. Chaque groupement présent de part et d'autre de la double liaison aura pour fonction d'être une pale. Une distinction peut être faite entre les architectures ayant des pales

symétriques (1<sup>ère</sup> génération) et celles ayant des pales asymétriques (2<sup>nd</sup> génération) (Figure 11).<sup>28</sup> Les exemples suivants pourront être qualifiés de moteurs, puisqu'ils recevront une source d'énergie externe entraînant un mouvement de rotation unidirectionnelle.

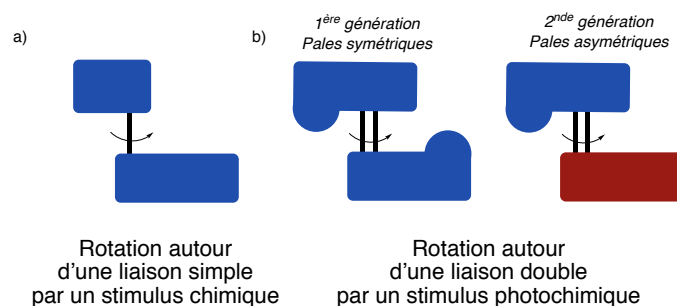


Figure 11. Mouvement de rotation autour d'une liaison simple C-C et liaison double C=C

Le mouvement de rotation étant inhérent entre deux liaisons simples du fait d'une barrière de rotation très faible qui permet une libre rotation à température ambiante, contrôler le sens de rotation autour de cette liaison reste un véritable défi. La source du mouvement de rotation peut être chimique ou photochimique. Toute architecture appelée moteur rotatif doit donc être alimentée par une source d'énergie extérieure autre que le mouvement brownien, la directionnalité du mouvement de rotation doit être contrôlable et le processus de rotation doit pouvoir se répéter. Des groupements jouant le rôle de freins ont été ajoutés pour diriger le sens de rotation.<sup>29</sup>

En 1999, le groupe de T. R. Kelly proposa un système pouvant effectuer une rotation de 120° unidirectionnellement autour d'une liaison simple C-C, suite à un stimulus chimique (Figure 12).<sup>30,31</sup> Dans un premier temps un système constitué d'une roue triptycène et d'un hélicène en tant que frein qui élève la barrière de rotation à 25 kcal.mol<sup>-1</sup> a été étudié (Figure 12a). Bien que l'hélicité du système implique une asymétrie du profil énergétique la vitesse de rotation est la même quelque soit le sens de rotation. En effet, d'après le second principe de la thermodynamique une machine thermique ne peut être monotherme, puisque dans un moteur, une source froide et une source chaude doivent être présentes. L'agitation thermique  $kT$  ne peut donc pas être l'unique source d'énergie pour effectuer une rotation dans le cas du moteur de T. R. Kelly. Afin de forcer une unidirectionnalité et d'avoir une source d'énergie extérieure permettant l'accès à un moteur, un alcool primaire a été rajouté à l'hélicène. L'addition de phosphène à ce système va permettre la formation d'un isocyanate provoquant une rotation dans le sens horaire d'un tiers de tour.<sup>31</sup> Ici, la

combinaison d'une réaction chimique et de l'asymétrie du profil d'énergie potentielle permet d'accéder à l'unidirectionnalité de rotation.

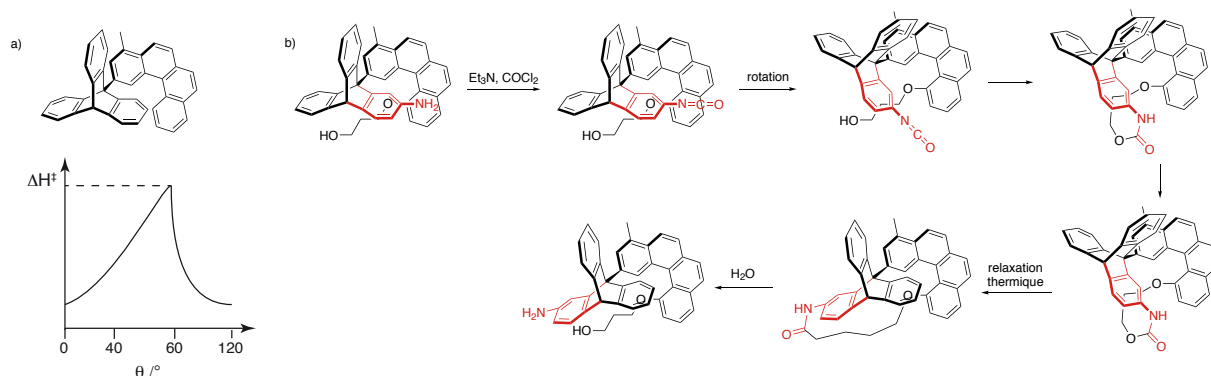


Figure 12. Premier moteur rotationnel conçu par T.R Kelly<sup>30,31</sup>

D'autres moteurs à base de liaisons simples ont été développés par W.L. Mock et K.J. Ochwat en 2003 avec un moteur basé sur un groupement anhydride et des réactions de cyclisation<sup>32</sup> ou encore par G. Haberhauer qui utilise un stimulus de coordination avec des bipyridines.<sup>33</sup> Toutefois les moteurs précédents sont limités car la rotation n'est due qu'à l'ajout d'un agent chimique et n'est donc pas continue.

B. Feringa développa un moteur basé sur l'isomérisation de doubles liaisons ce qui lui valu le prix Nobel de chimie en 2016 afin de remédier aux limitations présentées précédemment. En 1999, il décrit le premier moteur photochimique effectuant une rotation de 360° unidirectionnellement (Figure 13). Son premier système contient deux unités identiques reliées par une double liaison carbone-carbone. De par les interactions stériques entre chaque unité, une hélicité est imposée. Par photoexcitation, l'état de départ (P,P)-*trans* sera isomérisé en (M,M)-*cis* provoquant ainsi une inversion d'hélicité. Avant excitation les méthyles avaient une position pseudoaxiale, tandis qu'après isomérisation ils auront une orientation pseudoéquatoriale, provoquant un fort encombrement stérique et donc un état métastable haut en énergie. Par relaxation thermique, ces méthyles retrouvent leur orientation initiale pseudoaxiale menant à l'état (P,P)-*cis*. Un second stimulus photochimique et une relaxation thermique mènent à l'état de départ par inversion de l'hélicité. Toutefois, l'énergie d'activation de la première isomérisation étant plus élevée que celle de la seconde, la vitesse de rotation n'est pas homogène. Les barrières énergétiques étant élevées pour le passage entre deux états suite à un stimulus thermique,

les réactions sont considérées comme irréversibles, expliquant ainsi l'unidirectionnalité observée.

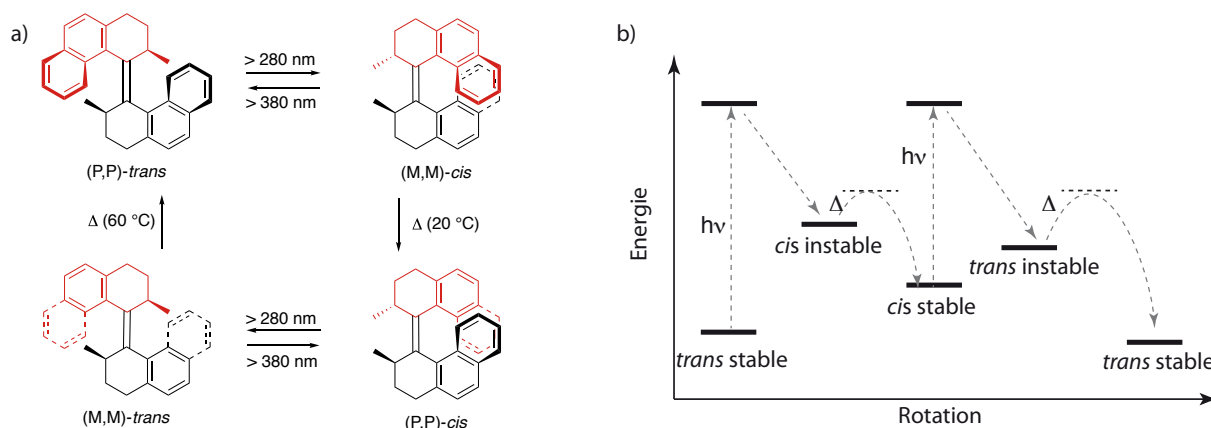


Figure 13. a) Premier moteur de B. Feringa b) Profil énergétique pour une rotation de 360°

B. Feringa a depuis développé des moteurs de seconde génération dissymétrique avec une vitesse de rotation continue sous irradiation et un seul centre stéréogène contrôlant le sens de rotation. La fonctionnalisation du stator a permis des champs d'applications très divers.<sup>34</sup> Une nouvelle catégorie, comportant un seul groupement encombrant permet par une réaction d'épimérisation d'obtenir un sens de rotation horaire et antihoraire (Figure 14).<sup>35</sup>

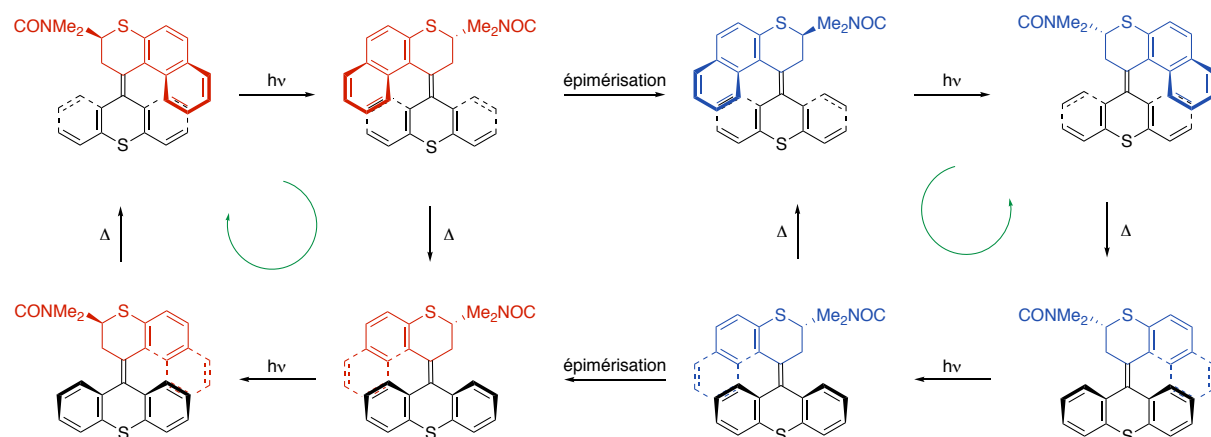
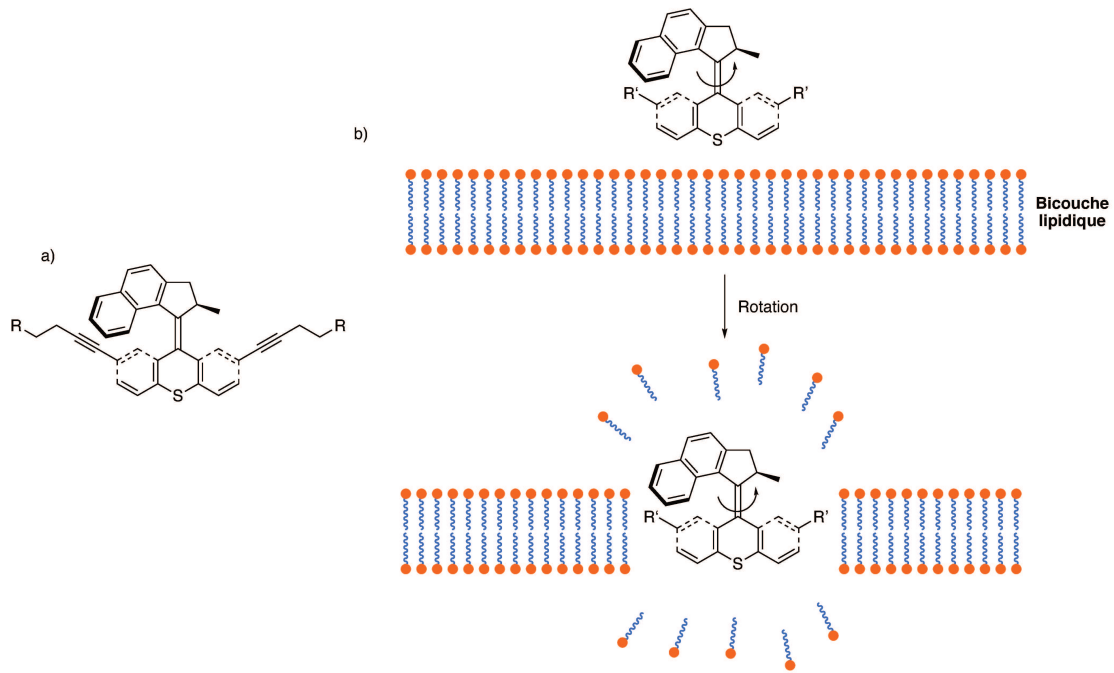


Figure 14. 3<sup>ème</sup> type de moteur rotatif développé par B. Feringa permettant une rotation contrôlée dans le sens horaire et antihoraire<sup>35</sup>

Récemment le groupe de J. M. Tour a conçu un moteur basé sur celui de B. Feringa, qui suite à des stimuli photochimiques et thermiques brise des membranes cellulaires grâce au mouvement de rotation entraînant leur mort (Figure 15).<sup>36,37</sup> Ces résultats peuvent donc être exploités pour le développement de nouvelles stratégies anticancer.

Figure 15. Membrane cellulaire brisée par un moteur rotatif <sup>36,37</sup>

Le développement de moteur où le sens de la rotation peut être contrôlé a mené les chercheurs à développer des nanovoitures capables d'être dirigées sur des surfaces métalliques. La première course mondiale de nanovoitures a été effectuée en 2017 à Toulouse avec des participants du monde entier (Figure 16). Le mouvement de rotation des roues permettant une translation des voitures peut être contrôlé grâce à la pointe du STM, les voitures devaient présenter des interactions avec les surfaces utilisées, sans que ces dernières soient trop fortes, pour qu'elles puissent être déplacées pour effectuer le parcours prévu. <sup>36,38,39</sup>

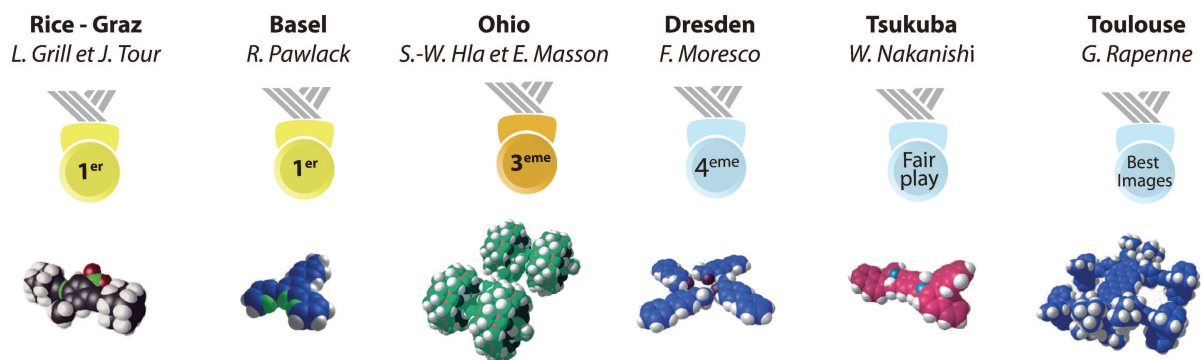


Figure 16. Voitures ayant participé à la course



## b) Mouvement de rotation dans des caténanes

La découverte des rotaxanes et caténanes, architectures contenant des molécules liées par des liaisons covalentes et mécaniques, a permis l'élaboration d'une multitude de machines moléculaires.<sup>40</sup> Les caténanes sont deux anneaux entrelacés, qui peuvent soit tourner sur eux même, soit l'un par rapport à l'autre. En 1985, J.-P. Sauvage publia l'un des premiers mouvements de rotation au sein d'un caténane formé d'une chaîne éthylène glycol reliée à une phénantroline (Figure 17). En l'absence de métal, les chaîne glycol se reconnaissent grâce à des interactions de Van der Waals entre elles (Keesom), tandis que l'ajout d'un cation Cu(I), provoque une rotation des anneaux afin de permettre la formation d'un complexe de Cu(I) tétracoordiné par les deux ligands phénantroline. La réversibilité du mouvement est obtenue par ajout de cyanure en tant que ligand compétitif.<sup>19</sup>

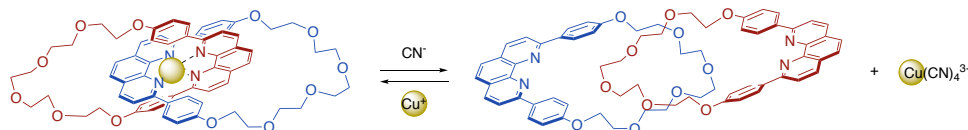


Figure 17. Mouvement de rotation entre deux anneaux entrelacés par liaison mécanique conçu par J-P Sauvage utilisant un stimulus chimique (coordination)<sup>19</sup>

Par la suite, ce système a été optimisé pour l'utilisation d'un stimulus redox. Le cuivre(I) et cuivre(II) sont connus pour avoir une géométrie différente, ainsi l'oxydation du Cu(I) tétracoordiné en Cu(II) pentacoordiné entrainera un mouvement de rotation au sein d'un caténane comportant un site de coordination phénantroline ou terpyridine. (Figure 18).<sup>41</sup>

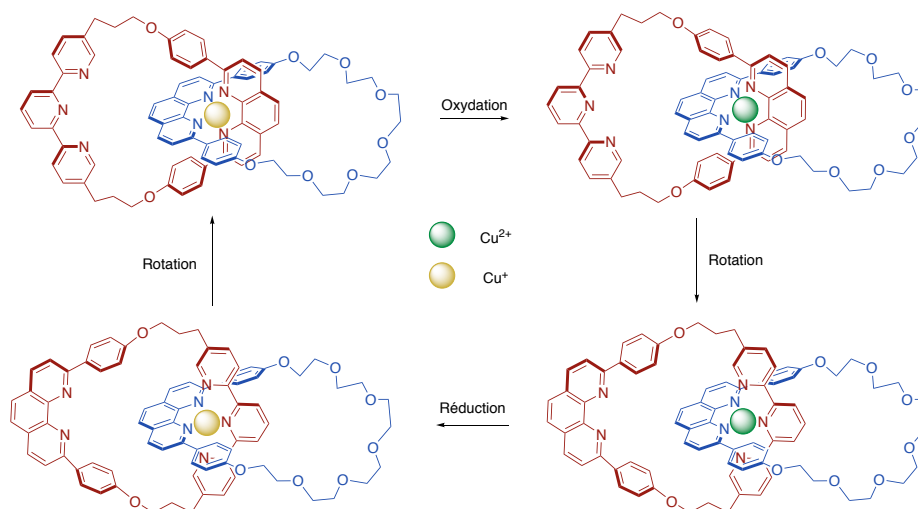


Figure 18. Mouvement de rotation entre deux anneaux entrelacés par liaison mécanique conçu par J-P Sauvage utilisant un stimulus redox.<sup>41</sup>

Beaucoup de rotaxanes commutables par stimulus de coordination ont été décrits dans la littérature<sup>42</sup> puisque ces derniers restent les plus faciles et intuitifs à utiliser. Toutefois, il existe également des exemples de caténanes commutables organiques utilisant par exemple des stimuli redox développés par F. Stoddart.<sup>43</sup>

Néanmoins, dans les exemples précédents de J.-P. Sauvage, la directionnalité du mouvement de rotation n'est pas contrôlée, on reste avec des commutateurs. D. Leigh publia en 2004 un exemple de caténane pouvant se comporter comme un véritable moteur. Le caténane est composé d'une amine benzylique cyclique entrelacée avec un second anneau portant une station *E*-fumaramide isomérisable en *Z*-maléamide et une station succinamide (Figure 19). De chaque côté de ce dernier groupement sont présents des groupements encombrants clivables orthogonalement. Suite à un stimulus photochimique, la station fumaramide est isomérisée en maléamide, cassant les liaisons hydrogènes avec le macrocycle, rendant cette station moins favorable. Un clivage des groupements encombrants permet au macrocycle de se déplacer vers la seconde station succinamide avec la formation de liaisons hydrogènes stabilisantes. Une seconde isomérisation et clivage permettent de revenir à l'état initial. Ainsi, l'ordre de clivage des groupements encombrants déterminera le sens de rotation du macrocycle d'une station à une autre.<sup>6,28,44</sup>

Afin d'obtenir un mouvement de rotation autonome, D. Leigh publia plus récemment une amélioration de ce système. Dans ce nouveau caténane le mouvement de rotation est contrôlé par une réaction chimique (déprotection/protection d'un groupement Fmoc)<sup>45</sup> en jouant sur les différentes cinétiques de protection/déprotection induite par la position du macrocycle. La réaction de déprotection a une vitesse indépendante de la position du macrocycle tandis que celle de protection est plus rapide quand le macrocycle est situé sur la station éloignée du site. Cette asymétrie combinée à deux mécanismes différents pour la protection et déprotection permet d'obtenir un mouvement de rotation unidirectionnelle autonome à l'aide d'un carburant chimique. L'efficacité du système reste néanmoins limitée puisqu'il faut environ 12 heures pour effectuer un tour complet.

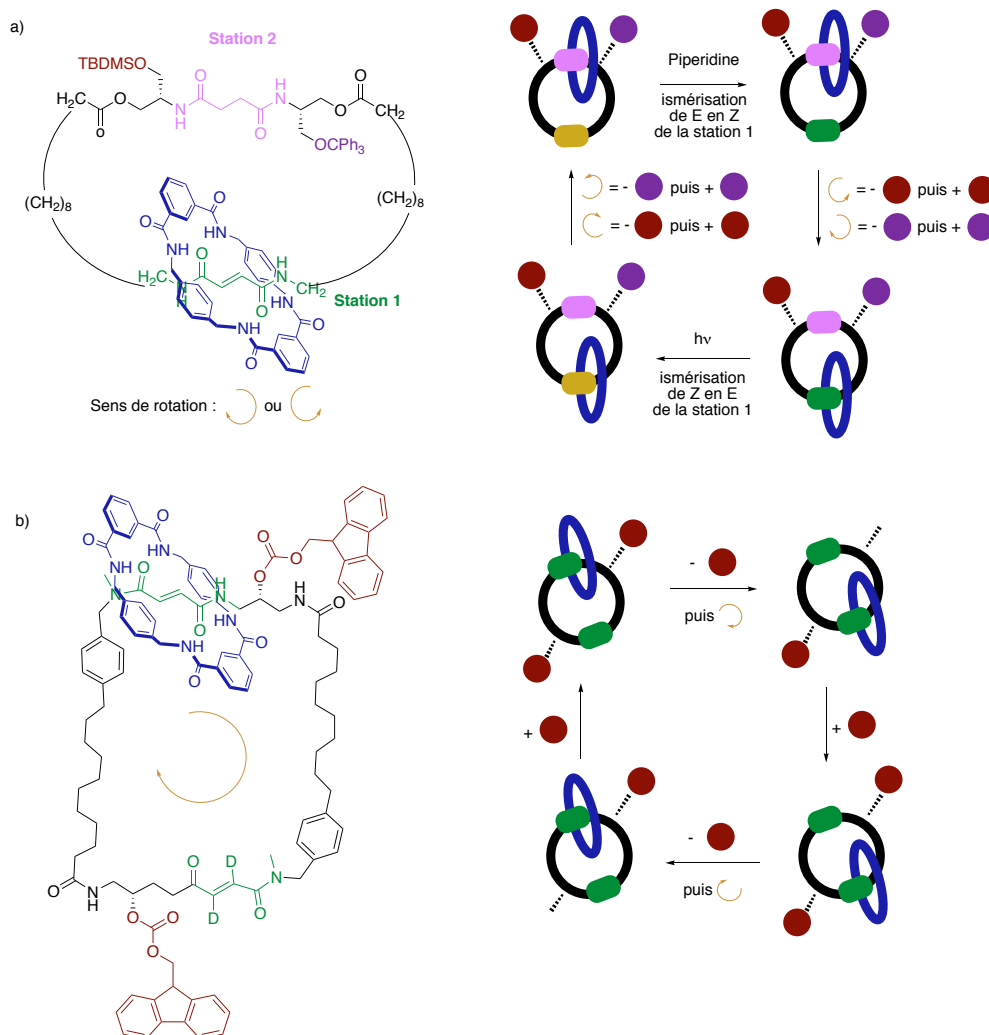


Figure 19. Exemples de moteurs à base de caténanes contrôlés a) par stimuli chimiques et photochimiques<sup>44</sup> b) par stimulus chimique avec une directionnalité contrôlée<sup>45</sup>. Le sens de rotation est indiqué par la flèche courbe

### c) Mouvement de translation sur des rotaxanes

Différents exemples de rotaxanes ont déjà été présentés précédemment. Les rotaxanes sont l'une des architectures les plus utilisées pour le développement de machines moléculaires effectuant un mouvement de translation d'un anneau sur l'axe à l'instar de système biologique tel que la kinésine et la myosine.

Le premier rotaxane présentant des propriétés de translation fut décrit par F. Stoddart en 1991.<sup>9</sup> L'anneau, CBPQT<sup>4+</sup> (*bis* bipyridine ou 'blue box'), est une unité pauvre en électron chargé 4+, qui va se déplacer entre deux sites riches en électrons, grâce à des interactions  $\pi$  favorables. Toutefois, dans ce premier exemple, le mouvement de l'anneau n'étant pas contrôlé et contrôlable et les stations indifférenciées, ce système ne peut être qualifié à proprement parler d'un commutateur. Ce concept de navette moléculaire a grandement été

amélioré par la suite,<sup>10</sup> puisque le mouvement d'enfilage et de déplacement des anneaux CBPQT<sup>4+</sup> peuvent être contrôlés grâce à des stations différentes présentant des transferts de charge donneur/accepteur contrôlables par un stimulus redox ainsi que des bouchons dissymétriques permettant de contrôler la directionnalité du mouvement de translation.<sup>46-49</sup>

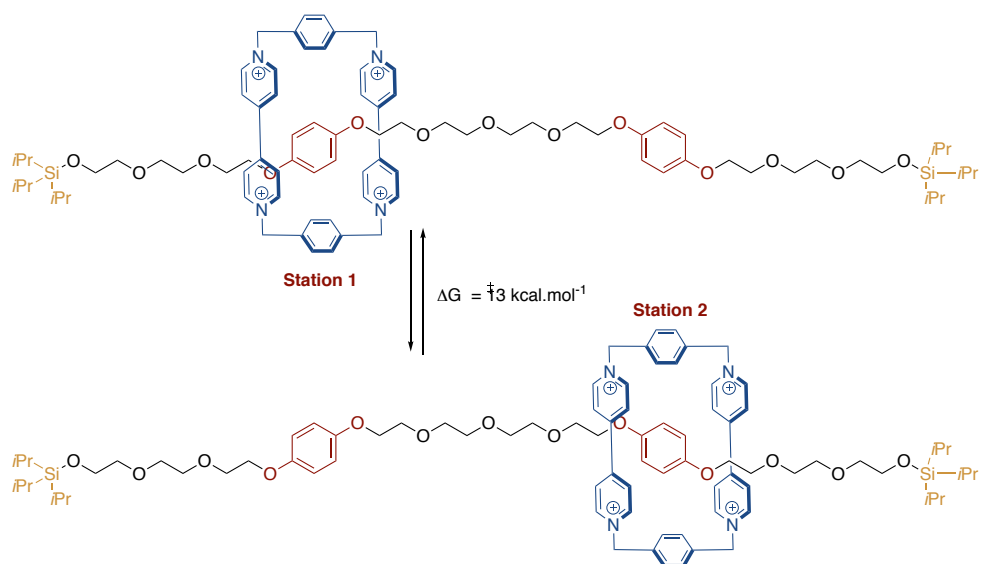


Figure 20. Premier rotaxane présentant des propriétés de translation découvert par F. Stoddart<sup>9</sup>

Les différents stimuli présentés précédemment (acido-basique, photochimique, redox, coordination) ont été employés pour contrôler le mouvement de translation sur des rotaxanes notamment pas les groupes de D. Leigh<sup>50-56</sup>, A. Credi<sup>57,58</sup> entre autres (Figure 21).

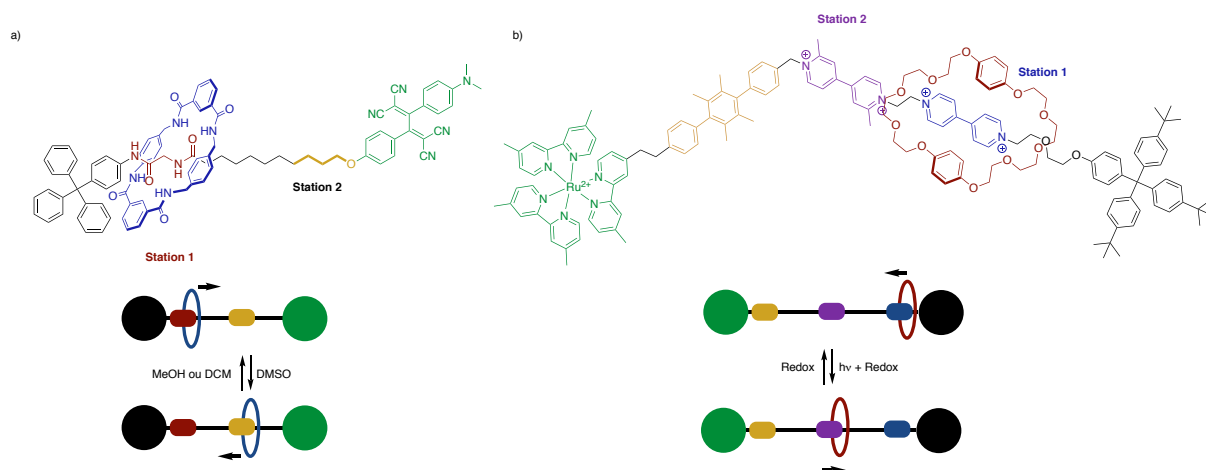


Figure 21. Exemple de mouvement de translation induit par a) le solvant<sup>55</sup> b) photoredox<sup>59</sup>

Très récemment L. Zhu a publié une application du mouvement de translation au sein d'un rotaxane en s'inspirant des systèmes biologiques pour le transfert d'ions. Le rotaxane utilisé,

contient un macrocycle permettant un transfert sélectif de cation  $K^+$  sélectivement à travers une membrane lipidique par un gradient de concentration. Les bouchons sont hydrophiles tandis que l'axe est hydrophobe permettant le positionnement du rotaxane dans la membrane. Il contient deux sites de reconnaissance du macrocycle ammonium permettant le mouvement de translation par un stimulus thermique provoquant un mouvement stochastique et un transport sélectif de  $K^+$ .<sup>60,61</sup>

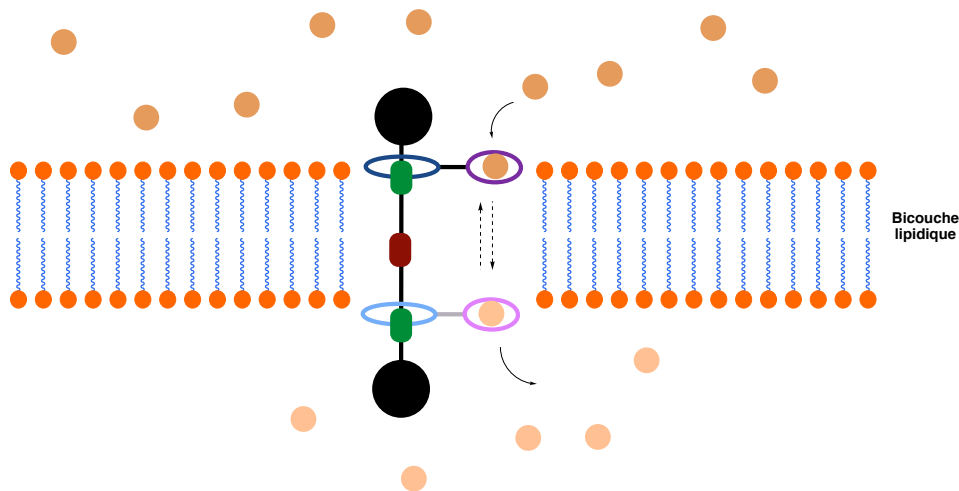


Figure 22. Transport de cation  $K^+$  à travers une membrane lipidique par un rotaxane suite à un stimulus thermique

#### d) Mouvement de contraction-élongation

Le rotaxane présenté en introduction pour différencier les commutateurs et moteurs moléculaires, reproduit le mouvement d'un muscle, avec des contractions/élongations.

J.-P. Sauvage publia un premier exemple de muscle moléculaire constitué de deux macrocycles identiques interloqués mécaniquement sur un axe comportant des ligands terpyridine et phénantroline. La différence de géométrie de complexation du zinc(II) pentacoordiné et du cuivre(I) tétracoordiné, a été utilisée afin d'induire le mouvement de contraction/élongation (Figure 23).<sup>57,62,63</sup>

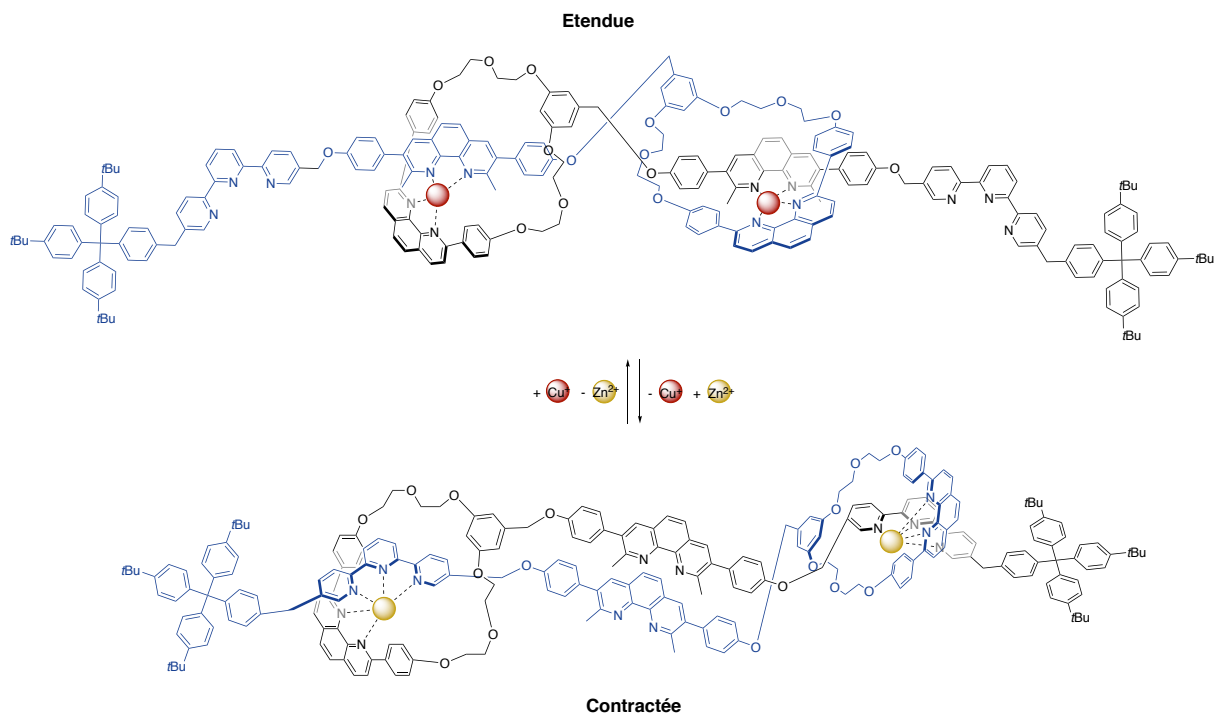


Figure 23. Reproduction du mouvement de contraction/élongation à l'échelle moléculaire par J-P Sauvage<sup>57,62,63</sup>

L'exemple précédent exploite un stimulus de coordination pour induire un mouvement de contraction/élongation mais d'autres exemples utilisant des stimuli photochimiques, acide/base ou redox ont également été explorés par les groupes de C.G Tian<sup>64</sup> ou Qu<sup>65</sup> (Figure 24).

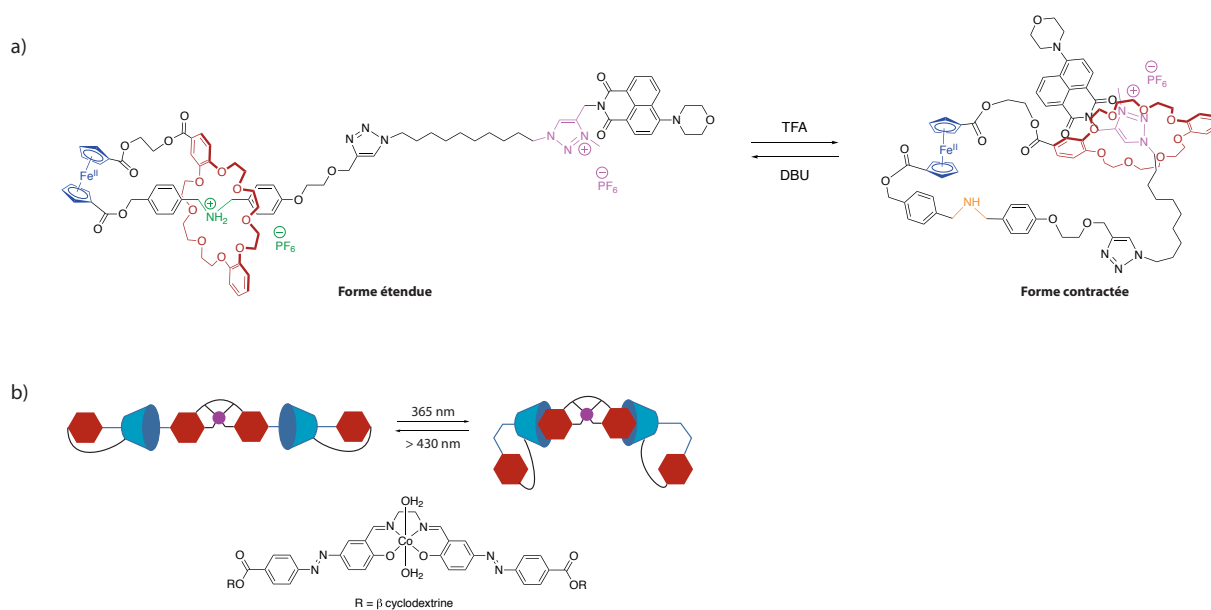


Figure 24. Mouvement de contraction/élongation induit par un stimulus a) redox développé par Qu<sup>65</sup> et b) photochimique développé par C.G Tian<sup>64</sup>

Le groupe de F. Coutrot a publié en 2012 un exemple de muscle circulaire. Le mode de fonctionnement de contraction/élongation est exactement le même que pour les muscles linéaires, mais on agit ici sur le diamètre de l'anneau. Deux macrocycles éther couronnes sont enchainés dans un anneau principal. Lorsque le pH est acide, les deux éther couronnes se situent autour de la station ammonium. Par ajout d'une base, cette station est déprotonnée, provoquant le déplacement des macrocycles éther couronnes vers la station triazolium, ce qui force la molécule à adopter une conformation contractée. Une acidification du milieu permet de revenir à l'état initial démontrant la réversibilité du mouvement de contraction.<sup>66</sup>

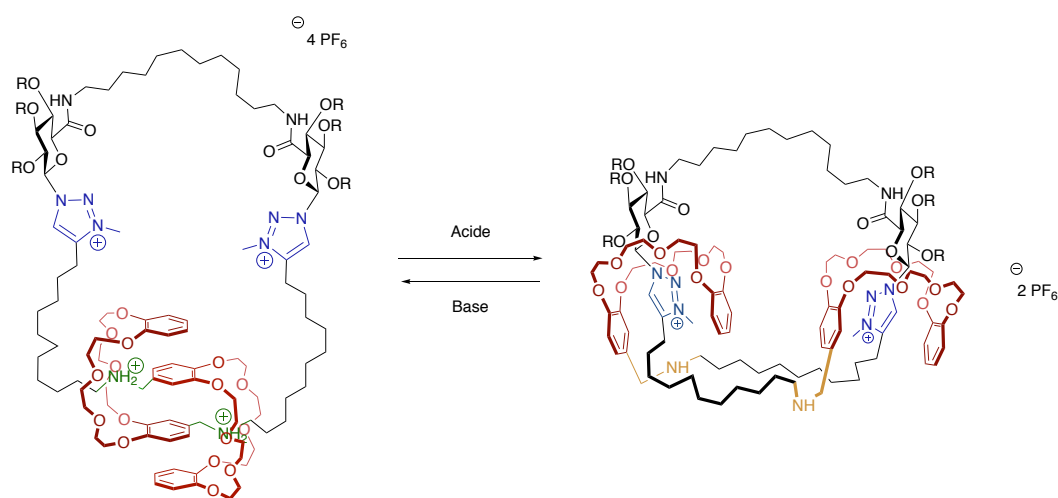


Figure 25. Mouvement de contraction/élongation d'un anneau<sup>66</sup>

Ainsi, les exemples précédents sont pour la plupart des reproductions de mouvements observés au sein de systèmes biologiques. Ces mouvements mécaniques ont également été exploités pour la modification de propriétés électroniques, chimiques ou physiques microscopiques et macroscopiques dont quelques exemples sont décrits ultérieurement.

## II. Commutation des propriétés

Les effets de commutation permettent de moduler les propriétés physico-chimiques des architectures étudiées. Ainsi, une modulation des propriétés de luminescence, magnétiques, catalytiques ou encore de chiralité peut être obtenue par des commutateurs moléculaires.

## 1. Luminescence

La commutation des propriétés de luminescence permet de passer d'un état « on » luminescent à un état « off » grâce à un changement de conformation, ou un mouvement de rotation/translation d'architectures supramoléculaires. Les stimuli les plus courants sont la coordination et la photochimie.

### a) Contrôle par un stimulus photochimique impliquant un changement de coordination

Les azobenzènes ont été utilisés récemment comme commutateurs de propriétés optiques par le groupe de K. Narutaki (Figure 26).<sup>67</sup> Des dérivés 2- et 3-phénylazopyridine ont été synthétisés, et présentent une bande d'absorption vers 320 nm correspondant à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  ainsi qu'une bande de faible intensité vers 450 nm ( $n$ - $\pi^*$ ). Les dérivés 3-phénylazopyridine sous leur forme *trans* sont de meilleurs ligands que la forme *cis* (à cause d'une gêne stérique) en position apicale pour des complexes de Zn-porphyrine alors que les dérivés 2-phénylazopyridine présentent des propriétés inverses. Ce comportement a donc été exploité pour moduler les propriétés de fluorescence des Zn-porphyrine. Sous irradiation, les phénylazopyridines peuvent s'associer ou se dissocier des Zn-porphyrines, menant respectivement à une augmentation ou diminution de la fluorescence des complexes de Zn.

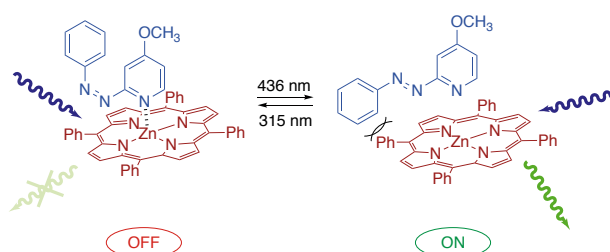


Figure 26. Modulation des propriétés de fluorescence de complexe Zn-porphyrine par contrôle de la sphère de coordination autour de l'atome de Zinc<sup>67</sup>

### b) Contrôle par un stimulus photochimique impliquant une réorganisation de liaisons hydrogène

D. Leigh a reporté un exemple de commutateur luminescent basé sur des interactions  $\pi$ - $\pi$  donneur-accepteur entre un macrocycle, contenant deux unités pyridinium connues pour quencher la fluorescence de l'antracène par un transfert d'électron, et un axe contenant



deux stations : une unité isomérisable fumaramide-maléamide (en bleu et violet) et une unité glycyglycine (en orange). Initialement, le macrocycle se situera préférentiellement sur l'unité fumaramide grâce à des liaisons hydrogènes préorganisées par la présence de l'alcène *E* et d'interactions  $\pi$ - $\pi$  favorables (Figure 27). Suite à un stimulus photochimique provoquant une isomérisation de l'unité fumaramide en maléamide, le macrocycle se déplacera sur la station glycyglycine provoquant un quenching de la fluorescence de l'anthracène.<sup>68</sup>

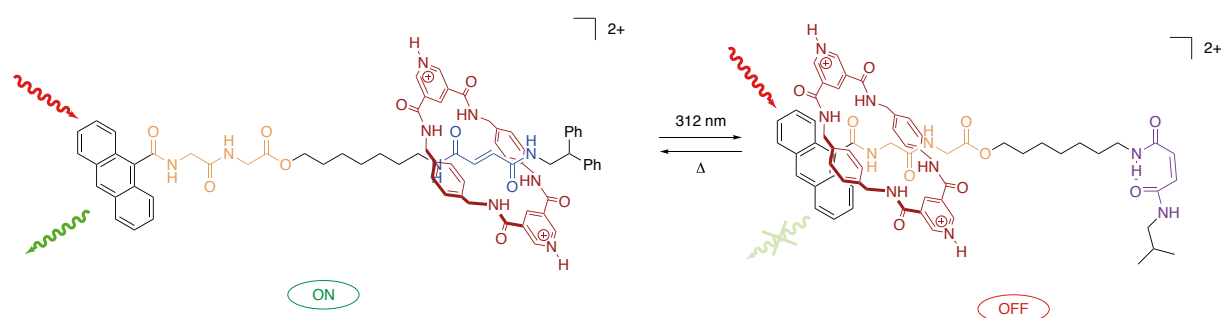


Figure 27. Contrôle de la fluorescence d'un groupement anthracène par un stimulus photochimique<sup>68</sup>

Le contrôle des propriétés de luminescence a également été effectué sur des nanoparticules par notamment le groupe de H.E. Gaub<sup>69</sup> qui a publié un exemple de particules d'or où étaient greffés des groupements azobenzènes. Sous la forme *trans*, les particules sont en solution tandis que par isomérisation un phénomène d'agrégation a lieu donnant ainsi des propriétés de luminescence différentes.

Ainsi, le contrôle des propriétés de luminescence pourrait être utilisé dans le domaine du stockage de l'information, où la lecture serait effectuée à partir de l'intensité du rayonnement mesuré suite à une commutation.

## 2. Magnétisme

La miniaturisation des machines a mené à une diminution en taille de l'électronique utilisée et au développement de technologies à l'échelle du nanomètre. La commutation de propriétés magnétiques pour le stockage d'informations et le développement d'ordinateurs quantiques a fait l'objet d'études de nombreux chimistes inorganiciens en particulier. Les modifications de propriétés magnétiques suite à un stimulus ont été observés dans trois domaines principaux : i) dans des complexes métalliques par transition de spin (spin

crossover), ii) par contrôle de l'interaction d'échange entre deux spins, iii) pour des molécules aimants.

### a) Phénomène de transition de spin

Le phénomène de transition de spin (SCO, spin crossover) peut être observé dans un complexe suite à des stimuli externes telles que la température, une irradiation photochimique, la pression, ou l'application d'un champ magnétique. Le mécanisme de transition de spin est directement corrélé au champ de ligand, à la valeur du champ cristallin et aux énergies d'appariement entre électrons. Le complexe sera bas spin si l'énergie du champ cristallin est plus élevée que l'énergie d'appariement d'électrons, il sera haut spin dans le cas contraire.

Une transition de spin peut avoir lieu pour des complexes octaédriques ayant une configuration électronique de  $d^4$  à  $d^7$ , et elle a été particulièrement étudiée dans les complexes de fer (II) et fer(III). Les transitions de spin peuvent être générées par différents mécanismes: excitation menant à un changement de spin induit par la lumière (LIESST, *light induced excited spin-state trapping*), transition de spin par modification du champ de ligand (LD-LISC, *ligand-driven light induced spin change*), transition de spin par transfert de charge (CTIST, *charge transfer induced spin transition*), et transition de spin induite par un changement de conformation du ligand suite à un stimulus lumineux (LD-CISSS, *light-driven coordination-induced spin-state switching*).<sup>70</sup>

L'exemple le plus connu est le passage d'un état haut spin (HS,  $S=2$ ) à un état bas spin (BS,  $S=0$ ) pour des complexes de fer(II) octaédriques (Figure 28). Le complexe haut spin est stable à haute température et peut être converti en bas spin en diminuant fortement la température. Un stimulus lumineux peut également être utilisé pour effectuer la transition de spin BS  $\rightarrow$  HS par un mécanisme LIESST (*light induced excited spin state trapping effect*). Ainsi, l'état haut spin métastable peut être peuplé par irradiation lumineuse à basse température. Par augmentation de la température, le complexe relaxera ensuite vers son état stable fondamental bas spin (Figure 28b).

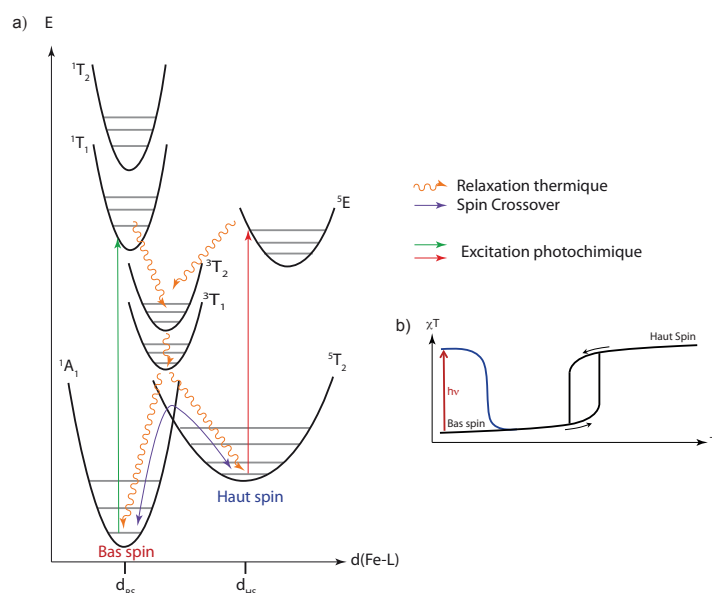


Figure 28. a) Diagramme énergétique par transition de spin pour des complexes de Fer(II) , b) Représentation de la courbe  $\chi T = f(T)$  avec un effet LIESST

En plus d'induire une commutation des propriétés magnétiques, les complexes à SCO permettent des changements de couleur, indice de réfraction, conductivité, luminescence ou de propriétés mécaniques.

Il existe trois grandes approches pour moduler des propriétés magnétiques par un mouvement mécanique : i) changement de la coordination d'un centre métallique, ii) modification du champ de ligand, iii) modification des interactions d'échanges entre deux porteurs de spins. Ces approches vont être illustrées dans les paragraphes suivants.

### b) Transition de spin induite par modification de la sphère de coordination

Le groupe de R. Herges publia en 2011 un exemple de commutation de spin utilisant un stimulus photochimique induisant la modification de la coordination d'un centre métallique par un mouvement mécanique (mécanisme LD-CISSS). Le système est basé sur un atome de nickel(II) coordiné à une porphyrine substituée par un groupement azopyridine.<sup>71</sup> Dans sa conformation stable *trans*, l'azopyridine ne sera pas coordiné à l'atome de Nickel qui sera donc plan carré bas spin ( $S = 0$ ). Une irradiation permet d'isomériser l'azobenzène *trans* en *cis* permettant la coordination de la pyridine sur le nickel en position apicale et induisant la formation d'un complexe pyramide à base carrée. Par ce changement de géométrie, le complexe passe à un état haut spin ( $S = 1$ ) avec des pourcentages de conversions allant de 21 à 68%. La commutation inverse s'effectue suite à une irradiation à 435 nm. Ainsi, la

modification de la sphère de coordination sur l'atome de nickel permet de modifier l'état de spin du système à température ambiante. Les cycles de photoisomérisations peuvent être répétés jusqu'à 96 000 fois sans observer de fatigue du système. Ce type de complexe a également été utilisé en tant qu'agent de contraste IRM avec un rapport de relaxivité de 6.7 (la relaxivité pouvant être reliée à l'efficacité de l'agent de contraste).<sup>72</sup>

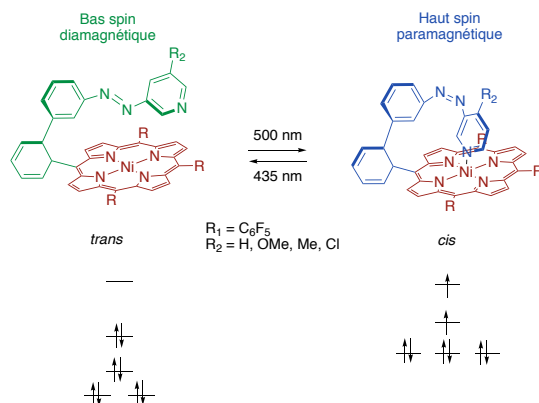


Figure 29. Commutation des propriétés magnétiques par mouvement mécanique<sup>71,72</sup>

Toujours, selon le même principe, le groupe de R. Herges a récemment publié un exemple de transition de spin (de  $S=1/2$  à  $S=5/2$ ) pour des complexes de Fer(III) en s'inspirant de métalloenzymes (tel que le cytochrome P450, qui contient un atome de fer(III), ) avec 76% de conversion à température ambiante. 1000 cycles ont été effectués et aucun phénomène de fatigue n'a été observé.<sup>73</sup> Cet exemple est la première description de complexes de fer(III) porphyrine magnétiquement stables (y compris vis à vis de l'air et de l'oxygène) en solution à température ambiante et qui est photocommutable. Ce système pourrait donc être utilisé en tant que catalyseur artificiel à l'instar du cytochrome P450 qui effectue une oxydation d'une liaison C-H.

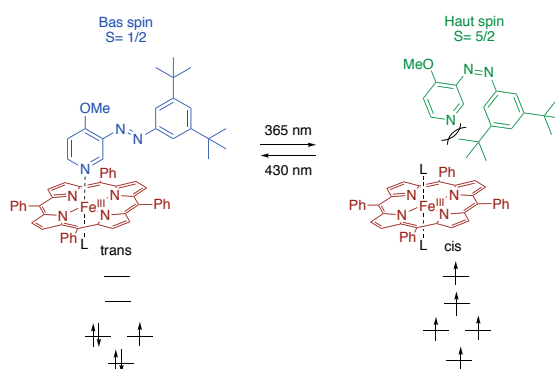


Figure 30. Transition de spin sur des complexes Fer(III)-porphyrine à température ambiante<sup>73</sup>

### c) Transition de spin induite par une modification du champ de ligand

Parmi les complexes pouvant effectuer des transitions de spin, les complexes de Fe(II) hexacoordinés restent les plus employés et sont de bons candidats pour une application en stockage de l'information.<sup>74</sup>

Le premier exemple de transition de spin induite par une modification par un stimulus lumineux du champ de ligand a été reporté en 1994 par J. Zarembovich avec des complexes de fer(II) portant des ligands styryle photoisomérisables (Figure 31).<sup>75</sup> D'autres exemples de transition de spin induite par une modification de ligand ont été reportés par la suite par le groupe de H. Nishihara avec des complexes de fer(II) styrylpyridine.<sup>76-78</sup>

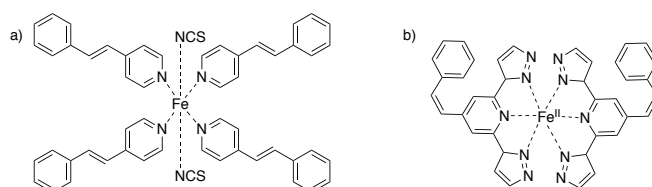


Figure 31. Complexes à base de ligands styryle développés par J. Zarembovich<sup>75</sup> et H. Nishihara<sup>76</sup>

Le groupe de M. Khusniyarov a récemment reporté un exemple de contrôle à température ambiante du spin d'un complexe de Fe(II) avec des diaryléthènes déposés comme film de 5 nm d'épaisseur sur une surface d'or. Par un stimulus photochimique induisant la cyclisation des diaryléthènes, le complexe de fer passe d'un complexe paramagnétique haut spin ( $S=2$ ) à un complexe diamagnétique bas-spin ( $S=0$ ) par un processus de spin-crossover à température ambiante (40 % de conversion).<sup>79-81</sup> Le fait de pouvoir isoler le complexe de fer haut-spin et bas spin à température ambiante reste une avancée majeure pour des applications dans le stockage de l'information.

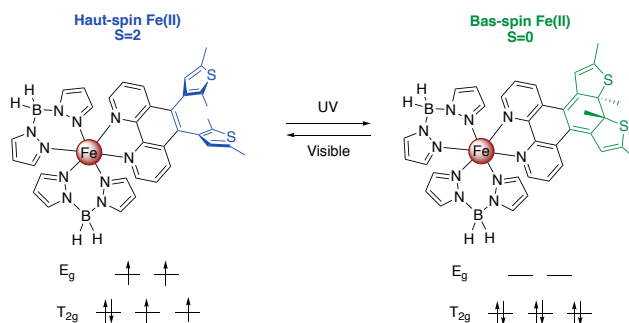


Figure 32. Commutation de spin sur une surface<sup>79</sup>

### d) Transition de spin induite par interaction d'échange

Le premier exemple de transition de spin par interaction d'échange a été reporté par M. Irie en 2000 avec un diaryléthène substitué par deux radicaux organiques. Sous la forme ouverte, les deux radicaux sont isolés, tandis que par stimulus lumineux induisant la cyclisation des diaryléthènes, une communication électronique et un couplage antiferromagnétique entre les deux radicaux auront lieu grâce à la formation d'un système  $\pi$  étendu.<sup>82</sup>

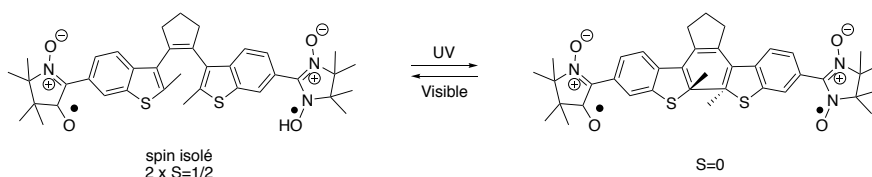


Figure 33. Transition de spin par interaction d'échange suite à un stimulus photochimique

Le même concept a été utilisé par M. Yamashita pour la commutation de propriétés de molécule aimant avec deux complexes de Mn(III)-salen connectés à une unité photocommutable diaryléthènes. Des propriétés de molécule aimant ont été observées grâce à des interactions Mn(III)-Mn(III) lorsque le diaryléthène est cyclisé.<sup>83</sup>

Un autre exemple de modulation de propriétés magnétiques par contrôle de l'interaction d'échange a été reporté par A. Credi avec des radicaux TEMPO et un rotaxane commutable par un stimulus pH (Figure 34). Jusqu'à 6 cycles de commutation ont été effectués sans qu'une fatigue du système n'ait été observée par RPE. Le mouvement mécanique réversible permet donc, dans ce cas, de moduler les interactions magnétiques entre deux porteurs de spin.<sup>84</sup>

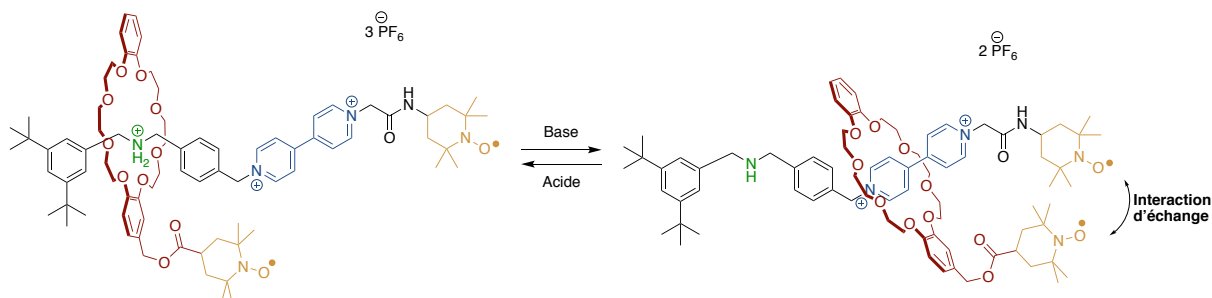


Figure 34. Commutation des propriétés magnétiques par mouvement mécanique<sup>84</sup>

Il existe peu d'exemples de commutation par mouvement mécanique mais cette approche reste intéressante pour le développement d'une nouvelle catégorie de machine nanométrique pour la communication et le stockage d'informations.

### 3. Catalyse

Depuis de nombreuses années, inspirés par la nature et le mode de fonctionnement des enzymes, de nombreux exemples de catalyseurs artificiels commutables ont été décrits. La commutation permet de passer d'un catalyseur actif (état « on ») à un catalyseur inactif (état « off »). Différents stimuli (pH, redox, coordination, photochimique) ont été décrits pour commuter ces catalyseurs.<sup>53,85</sup>

Deux catégories de catalyseurs commutables allostériques peuvent être définis : la première implique une modification drastique de la conformation du catalyseur suite à un stimulus (par coordination, ou stimulus acido-basique par exemple). La deuxième catégorie correspond à un catalyseur sous la forme de sandwich, où la distance entre chaque site catalytique peut être contrôlée (Figure 35).

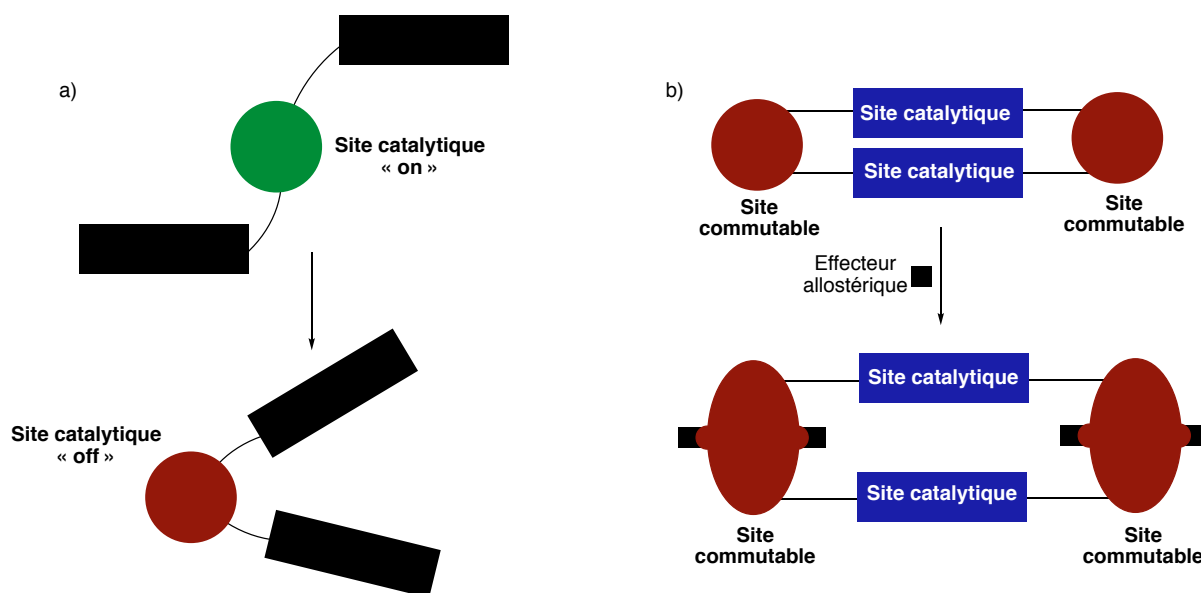


Figure 35. Structure de catalyseurs commutables a) présentant un changement de forme b) un changement de taille de cavité

Des exemples de catalyseurs commutables par différents stimuli allostériques seront présentés ci-dessous.

### a) Commutation par un stimulus de coordination

C. Mirkin fut le premier à synthétiser un catalyseur commutable allostérique en 1998.<sup>86</sup> Il a développé l'approche « weak-link » basée sur des ligands comportant une partie hémi-labile et un complexe stable qui sera le centre catalytique. On qualifie de ligands hémilabiles des ligands polydentates et chélates qui contiennent au moins deux atomes donneurs différents (X et Y) pouvant former des liaisons de coordination avec un centre métallique. Le premier groupement X (habituellement une phosphine) formera une liaison forte et inerte tandis que le second groupement Y (habituellement des atomes d'oxygène, soufre, sélénium ou azote) formera une liaison métallique faible et labile qui peut facilement être rompue par ajout de ligands compétitifs ou d'un solvant coordonnant. Par coordination d'un ligand comportant un site catalytique substitué par deux unités hémilabiles, un complexe de stœchiométrie 2:2 en forme de sandwich peut être obtenu. Une modification de la sphère de coordination des deux charnières métalliques par rupture de la liaison faible permet un éloignement des deux sites catalytiques et la formation d'une cavité plus large. L'approche « weak-link » permet donc l'accès à des architectures supramoléculaires pouvant commuter d'une forme ouverte à une forme fermée par un mécanisme allostérique.

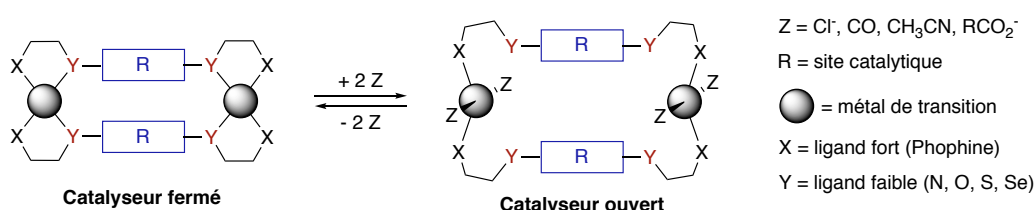


Figure 36. Approche « Weak-link »

Différents systèmes « weak-link » ont été reportés (Figure 37): des pinces et des macrocycles sandwich pour l'ouverture énantiosélective d'époxydes<sup>87,88</sup> ou encore un système à trois niveaux pour un contrôle de réactions de polymérisation.<sup>89</sup>

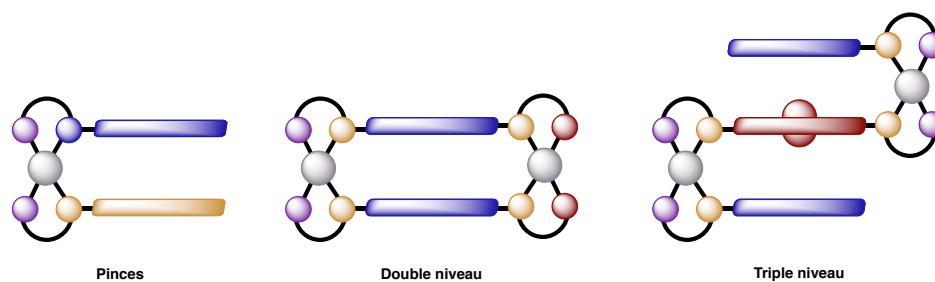


Figure 37. Systèmes « Weak-link » développés par C. Mirkin



Les exemples précédents correspondent à des catalyseurs où la distance entre deux sites catalytiques est modulable. Il existe également des exemples avec une modification drastique de la conformation du catalyseur tels que les exemples décrits ci-dessous.

En 2012, M. Schmittel a reporté un exemple de catalyseur multi-composant commutable par un stimulus de coordination (Figure 38). Le système est composé de trois unités : un complexe de Zn(II)-porphyrine, une unité 4-(2-pyridyl)-pyrimidine séparée par un espaceur oligophénylalkynyle, un dérivé de phénantroline et une pipéridine. La pipéridine est l'unité qui catalyse la réaction de Knoevenagel entre le 4-nitro-benzaldéhyde et le malonate de diéthyle. Initialement, l'unité pyrimidine est coordonnée au Zn(II)-porphyrine laissant le ligand pipéridine libre pour catalyser la réaction. Par ajout de Cu(I), un complexe est formé avec la phénantroline et le groupement pyridyle-pyrimidine, ce qui provoque la coordination de la pipéridine au Zn(II)-porphyrine empêchant toute réaction de Knoevenagel. L'ajout de cyclame permet d'encapsuler le cuivre et de restituer les propriétés initiales de catalyse. Jusqu'à trois cycles ON/OFF ont été effectués in situ démontrant l'intérêt de cette approche pour un contrôle temporel d'une réaction catalytique.<sup>90</sup>

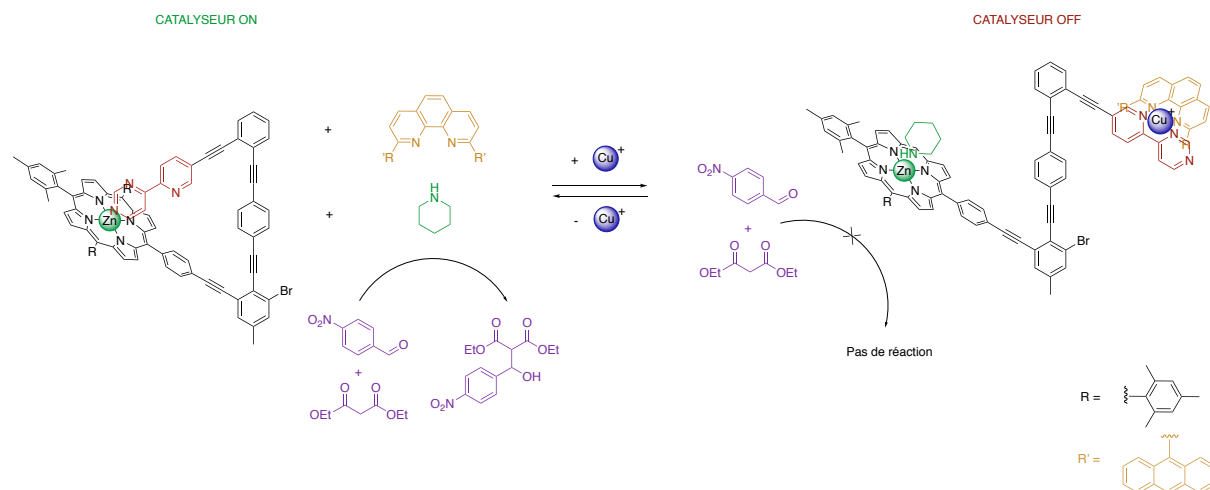


Figure 38. Contrôle d'une réaction de Knoevenagel en utilisant un stimulus par coordination<sup>90</sup>

## b) Commutation par un stimulus de pH

D. Leigh a publié un exemple de rotaxane commutable par un stimulus pH pour le contrôle d'une réaction d'addition de Michael. Le rotaxane est composé d'un éther-couronne en tant que macrocycle (Figure 39) et d'un axe comportant deux stations : une unité dibenzylamine comme unité catalytique et deux unités triazolium comme secondes stations. Dans les

conditions basiques, le macrocycle a une meilleure affinité pour la station triazolium laissant libre la dibenzylamine pour une réaction de Michael. Par protonation de ce site, le macrocycle se déplacera sur cette station, empêchant ainsi toute réaction catalytique. La réaction catalytique peut aussi être contrôlée *in situ* entre un état ON et OFF par un stimulus de pH.<sup>52</sup>

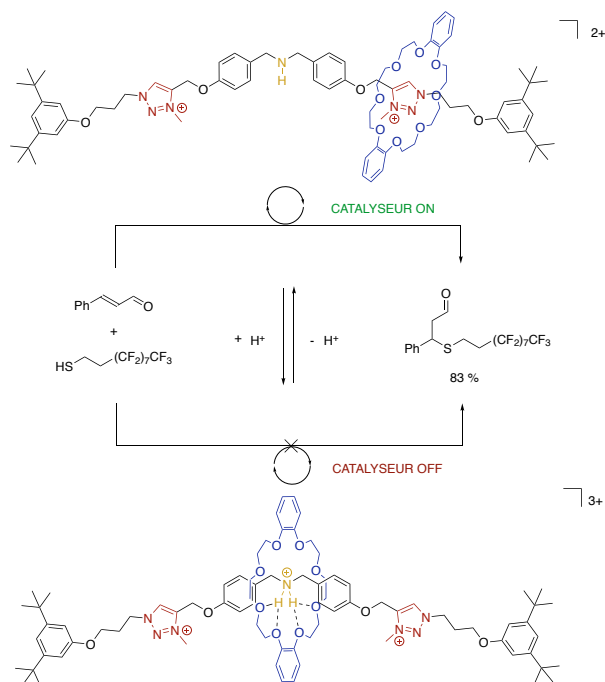


Figure 39. Contrôle d'une réaction d'addition de Michael en utilisant un stimulus par pH<sup>52</sup>

## 5. Chiralité

L'obtention d'architectures supramoléculaires chirales est un sujet d'intérêt pour la compréhension des systèmes biologiques auto-assemblés. Une architecture supramoléculaire sera chirale si les unités (chirales ou non) la composant ont un arrangement spatial non superposable à son image spéculaire.<sup>91</sup> Différents exemples de stimuli employés pour commuter la chiralité d'assemblage supramoléculaires seront présentés par la suite.

### a) Modification photo-induite

B. Feringa utilisa son moteur pour induire une hélicité à un polymère polyamide (Figure 40). A l'état initial, le système est composé d'un mélange racémique de polymères comportant

une hélicité P et M. Une irradiation lumineuse permet la rotation d'une pâle du moteur et induit la formation préférentielle d'une hélice M. L'inversion d'hélicité thermiquement activée du rotor induit une inversion de l'hélicité de M en P pour le polymère. Une deuxième étape de photo-isomérisation et isomérisation thermique permet de reformer le polymère racémique initial. Ainsi le moteur transmet sa chiralité au polymère dont l'hélicité peut être contrôlée de manière réversible par des commutations photo- et thermo-induites.<sup>92</sup>

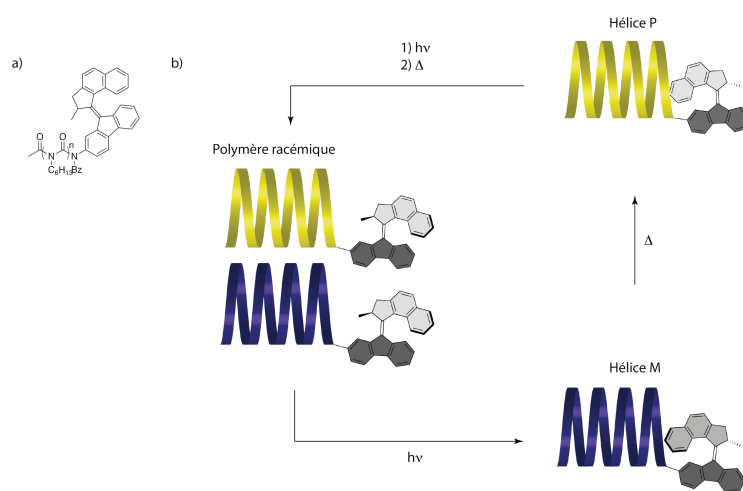


Figure 40. Induction de chiralité d'un polymère par un rotor

### b) Modification par un switch pH

Très récemment, A. Credi a publié un exemple de rotaxane présentant une chiralité planaire mécanique (Figure 41).<sup>93</sup> Ce type de chiralité relativement peu développée est une conséquence directe de la liaison mécanique dans cette architecture entrelacée. Le système est composé d'un macrocycle éther couronne substitué par un groupement pyrène et d'un axe composé d'une station dibenzylammonium afin d'exploiter une commutation par un stimulus acido-basique et d'une seconde station triazolium. Par un switch pH, le macrocycle se déplace sur une des deux stations triazolium, provoquant la formation de deux énantiomères en proportion 50/50. Chaque énantiomère peut être interconverti en l'autre grâce à un stimulus thermique. L'addition d'anions chiraux présentant une reconnaissance avec le triazolium libre va permettre un enrichissement en un des énantiomères. Ce système constitue à notre connaissance le premier exemple d'utilisation d'un mouvement mécanique comme sonde énantiosélective pour la reconnaissance moléculaire chirale.

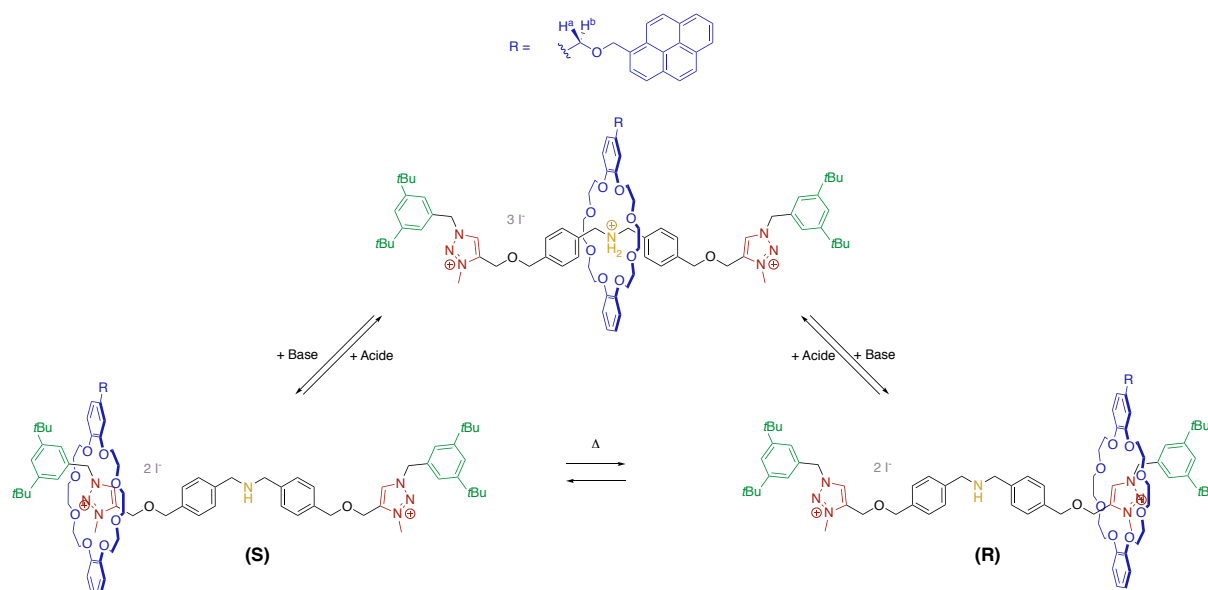


Figure 41. Obtention de rotaxanes énantiomères par un stimulus pH

### c) Modification par coordination

La modification des propriétés chiroptiques a également été étudiée par J. Crassous grâce à une terpyridine substituée par deux groupements hélicène (Figure 42).<sup>94</sup> En l'absence de métal, les pyridines auront une configuration en *s-trans* à cause de la répulsion entre les doublets non liants des azotes, les hélicènes auront donc une hélicité P. L'ajout de zinc permet de passer d'une configuration W en conformation U pour la terpyridine, impliquant une modification de l'hélicité et donc des propriétés optiques et chirales qui peuvent être suivies par dichroïsme circulaire et UV-Visible. Jusqu'à 10 cycles ont été effectués sans qu'une fatigue du système n'ait été observée.

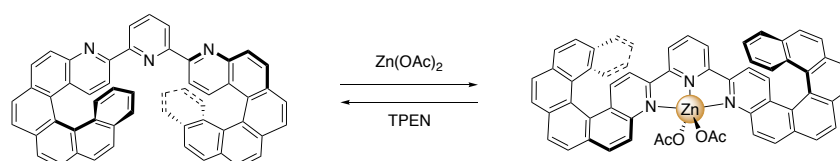


Figure 42. Modification des propriétés chiroptiques par coordination

Ainsi, à travers les exemples précédents, les différentes architectures les plus couramment utilisées pour la commutation de propriétés ont été présentées. Toutefois la conception d'une toute nouvelle architecture est nécessaire pour chaque nouvelle propriété cible. Il s'avère à notre connaissance, qu'aucun exemple à partir d'une seule architecture ne permet de moduler les différentes propriétés de luminescence, chiralité ou magnétique. Nous

allons donc nous intéresser dans une dernière partie aux pinces et clips moléculaires et à la modulation de leurs propriétés afin de répondre à cette problématique qui est l'objet de cette thèse.

### III. Pinces moléculaires

#### 1. Clips et pinces moléculaires

Les clips moléculaires et pinces moléculaires peuvent être définis comme des systèmes comportant deux unités de reconnaissance séparées par un espaceur. Sous la forme fermée, une interaction hôte/invitée peut avoir lieu. D'une manière générale, cette interaction devra être enthalpiquement favorable afin de compenser la perte d'entropie induite par l'inclusion. Ainsi, le substrat doit présenter des interactions favorables, complémentaires, et directionnelles avec les sites de reconnaissances des clips ou pinces.

Les clips moléculaires peuvent être classifiés en trois catégories en fonction de la nature de l'espaceur. L'espaceur peut être rigide, préorganisant le récepteur pour des interactions hôte/substrats. Alternativement, il peut être flexible, l'ajout d'un substrat présentant de très fortes interactions avec les unités de reconnaissance pourra forcer le mouvement de fermeture. Il existe une dernière catégorie composée d'un espaceur commutable, permettant de contrôler la distance entre les unités fonctionnelles suite à un stimulus et de préorganiser les unités fonctionnelles pour des interactions hôte/invité (Figure 43). Ces interactions menant à la formation d'un complexe d'inclusion peuvent être des liaisons hydrogène, interaction de Van der Waals, ion- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ , métal-métal, métal-ligand, ou encore un effet hydrophobe.

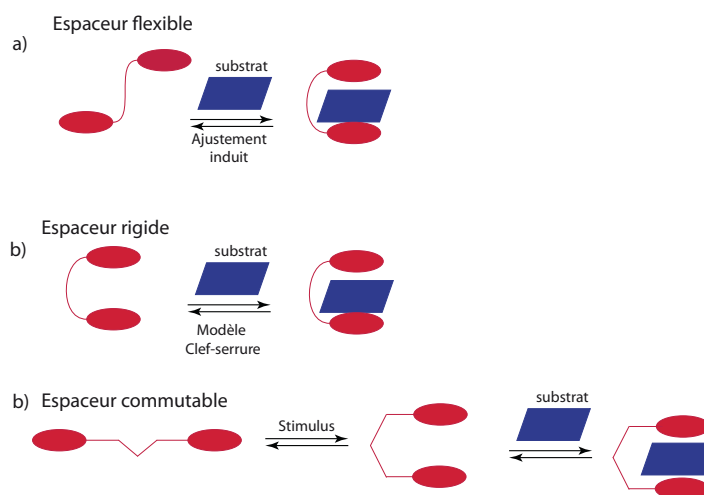


Figure 43. a) Clip flexibles (mécanisme « fit induit »), b) Clip rigides (modèle clef-serrure) c) pince commutable par un stimulus permettant une préorganisation de chaque unité fonctionnelle<sup>17</sup>

La notion de pince moléculaire a été introduite pour la première fois par H. W. Whitlock en 1978, avec un récepteur composé de deux dérivés de caféine reliés par un espaceur relativement flexible. Sous la forme fermée, la distance de 7 Å entre chaque unité fonctionnelle est idéale pour intercaler un substrat aromatique (1,3-dihydroxy-2-naphtolate) par des interactions  $\pi$ - $\pi$ .<sup>95</sup> Pour H. W. Whitlock une pince moléculaire correspond à deux récepteurs reliés par un espaceur flexible.

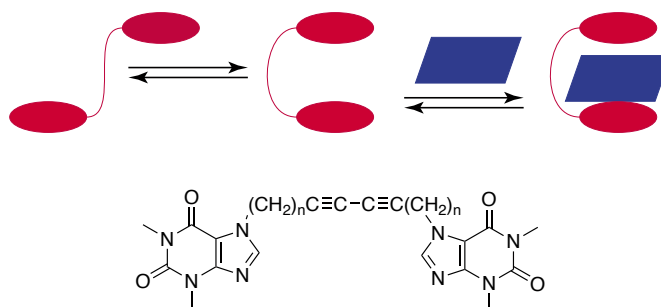


Figure 44. Premier exemple de pince moléculaire<sup>95</sup>

Alors que pour H. W. Whitlock une pince moléculaire correspond à deux récepteurs reliés par un espaceur flexible, J. Rebek y inclut des espaceurs rigides. En 1985, il publia un système qu'il qualifia de pince moléculaire : deux unités fonctionnelles comportant des groupements carbonyles fonctionnels dirigés l'un vers l'autre et reliées par un espaceur biphenyle (Figure 45). La cavité ainsi formée par les unités fonctionnelles peut accueillir un substrat par liaison hydrogène.<sup>96</sup>

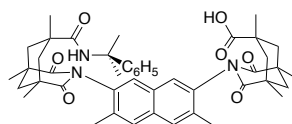


Figure 45. Pince moléculaire décrite par J Rebek

Ce n'est qu'en 2004 que F.G Klärner fit une distinction entre clips et pinces à l'aide de récepteur comportant des naphthalènes ou anthracènes comme unités fonctionnelles pour les clips et des récepteurs pontants tétraméthylène pour les pinces. La différence de conformation obtenue et d'angles entre les unités permet de différencier ces deux catégories, la pince présentant une cavité plus fermée que le clip.<sup>97</sup>

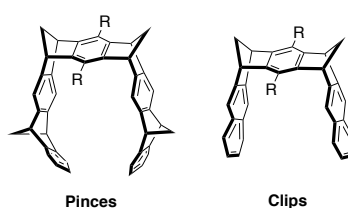
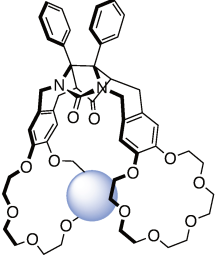
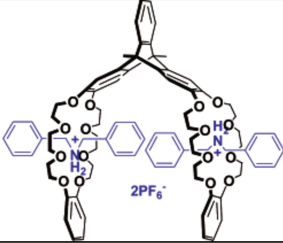
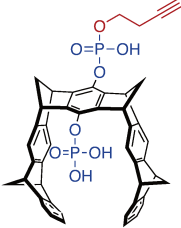
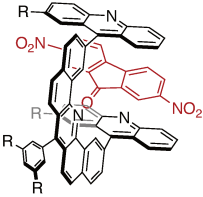
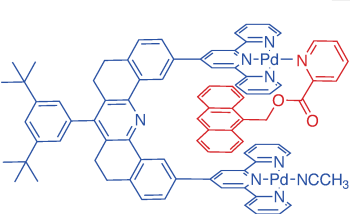
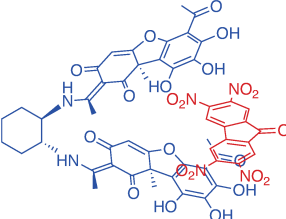


Figure 46. Différence entre pinces et clips selon F.G Klärner

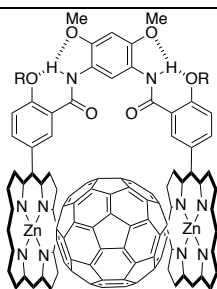
Nous ferons le choix pour les exemples suivants d'appeler clips toutes structures rigides non commutables et pinces les structures où la géométrie peut être modulable par un stimulus. Nous allons donc différencier les pinces/clips rigides et pinces commutables pour la suite de ce chapitre.<sup>98</sup>

### a) Clips non commutables

Une multitude de clips moléculaires ont été décrits dans la littérature présentant l'encapsulation d'invités grâce à des interactions entre aromatiques, (interactions dipôle-dipôle) ou ion-dipôle. Certains exemples sont représentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3). Dans tous les cas, l'invité et le clip doivent respecter le principe de clef-serrure pour former des complexes d'inclusion, c'est-à-dire l'invité doit avoir une taille complémentaire de la cavité définie par le récepteur.

Types d'interactions hôtes/invités	Exemples	Description
Ion/dipôle		Clips basés sur des unités diphenylglycoluryl et éther couronne pour l'encapsulation d'ions alcalins <sup>99</sup>
		Triptycène avec deux éther couronne développé par C-F Chen, <sup>100</sup> intercalation basée sur des interactions ion-dipôle
Liaisons hydrogènes		Encapsulation d'invités peptidiques par un clip hydrosoluble <sup>101,102</sup> grâce à des liaisons H entre les phosphates et les invités et un effet hydrophobe de la cavité
		Première pince rigide décrite par S.C Zimmerman <sup>103</sup> contenant une orientation <i>syn</i> de groupements acridine permettant des interactions avec des invités
Interaction π-π		Clips avec des unités fonctionnelles pouvant avoir des interactions π ou métal-métal avec des invités <sup>104-107</sup>
		Clip chiral pour la reconnaissance d'énantiomère grâce à des interactions π-π <sup>108</sup>





Conformation rigide  
grâce à des liaisons H  
permettant l'encapsulation  
de C<sub>60</sub> grâce à des  
interactions π<sup>109</sup>

Tableau 3. Exemples de clips et pinces moléculaires rigides

Les clips moléculaires ont également été très largement utilisés pour l'obtention de polymères supramoléculaires<sup>110</sup> grâce à des interactions donneurs-accepteurs notamment par les groupes de F. Wang<sup>111-113</sup>, N. Martin<sup>114-117</sup>, J. L. Sessler<sup>118,119</sup>. Les exemples précédents étant rigides, ils n'ont pas de propriétés commutables intrinsèques. La modulation ne peut avoir lieu que par une modification des interactions hôte/invité.

### b) Pinces moléculaires commutables

Afin de remédier à ce problème, des pinces moléculaires commutables ont été développées. L'utilisation d'un stimulus induisant un changement de conformation, a permis la modulation de nombreuses propriétés comme celles de luminescence, catalyse ou encore redox. L'intercalation d'un invité permet un second niveau de contrôle dans la modulation des propriétés. Quelques exemples représentatifs sont présentés ci-dessous.

Stimuli	Exemples	Description
Coordination		L'ajout de Zn(II) change la conformation du ligand terpyridine permettant l'intercalation de substrats <sup>120,121</sup>
		Commutation des propriétés de fluorescence <sup>20</sup>

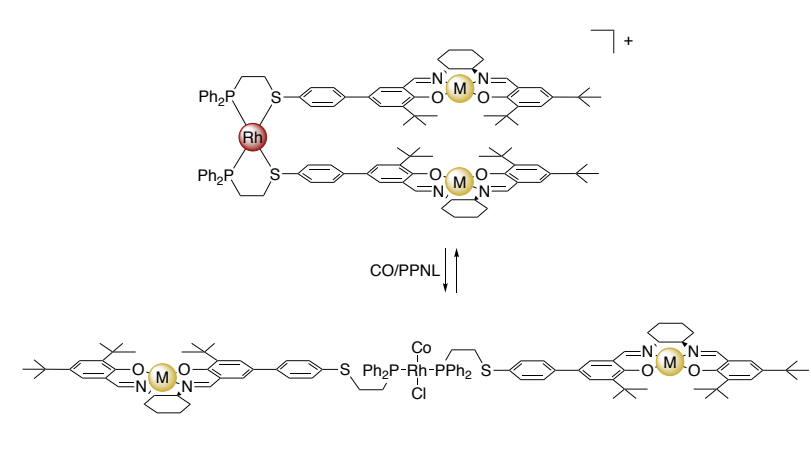
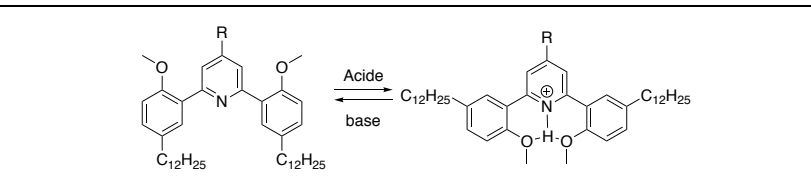
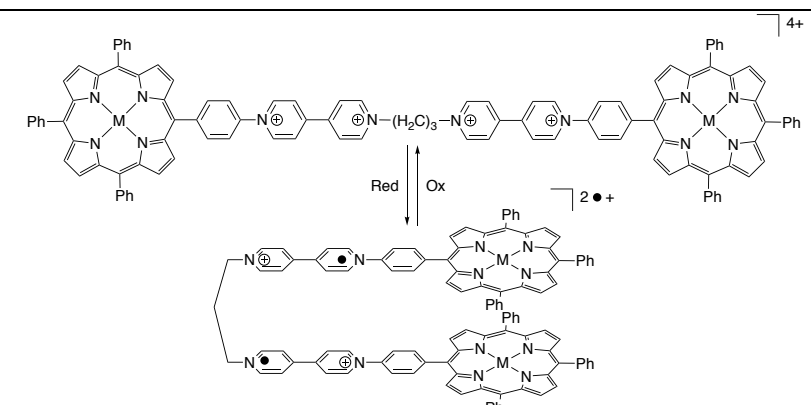
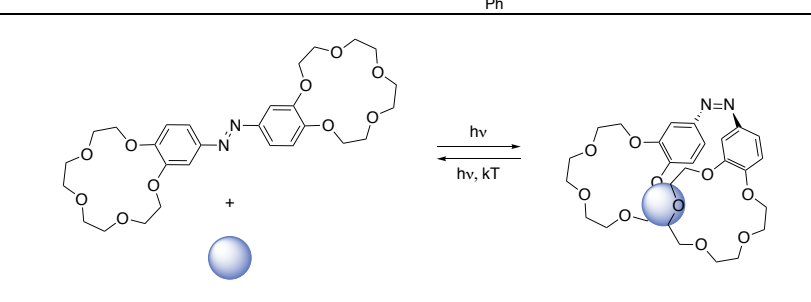
		<p>Deux unités de reconnaissance en tant que sites catalytiques, sont reliées par un Rh, unité commutable, permettent de moduler une réaction d'ouverture d'époxyde<sup>122</sup></p>
<p>pH</p>		<p>Lipides commutables grâce à un stimulus acido-basique<sup>16,123,124</sup></p>
<p>redox</p>		<p>Dimérisation entre <math>\pi</math>-radical de viologènes permettant l'intercalation de DABCO, bidente entre deux complexes de porphyrine<sup>125-127</sup></p>
<p>Lumineux</p>		<p>Utilisation d'une photoisomérisation pour extraire des ions sodium d'une phase aqueuse.<sup>128</sup></p>

Tableau 4. Pinces moléculaires commutables

Ainsi les exemples précédents illustrent notamment une commutation des propriétés luminescentes et catalytiques. Toutefois, à notre connaissance, l'utilisation de pinces commutables pour la modulation de propriétés magnétiques et d'oxydoréduction n'a pas été étudiée. Cette thèse se positionne donc dans ce cadre.

## 2. Concept d'une pince moléculaire commutable pour la modulation de propriétés

Ce travail de thèse s'effectue à la suite de celle réalisée Dr. Benjamin Doistau<sup>129</sup> qui a initié cette thématique au laboratoire et dont l'objectif était de commuter diverses propriétés physiques ou chimiques grâce à un mouvement mécanique d'une machine moléculaire. La problématique consistait à concevoir un seul type d'architecture capable de moduler ces différentes propriétés.

L'idée de moduler des propriétés impliquait un contrôle de la distance entre unités fonctionnelles. Le choix d'une architecture de type pinces moléculaires est apparu judicieux puisqu'elle permet par une commutation mécanique, de contrôler la distance entre les deux unités fonctionnelles. Sous la forme fermée, des interactions hôte/invité peuvent avoir lieu et apporter un second niveau de contrôle à la modulation de propriétés (Figure 47).

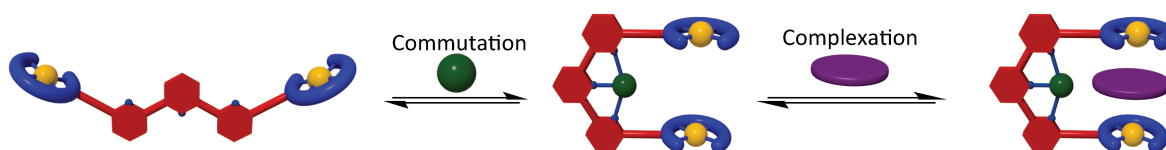


Figure 47. Principe d'une pince moléculaire commutable avec un double contrôle.

L'unité commutable initialement choisie est un ligand terpyridine substituée en position 6,6'' (Figure 48). Les trois pyridines sont en conformation *s-trans* l'une par rapport à l'autre à cause de la répulsion entre les doublets non liant des azotes donnant une forme en "W" pour la pince ouverte. Lors de l'ajout d'un cation métallique, ce dernier va se coordonner au ligand terpyridine qui va adopter une forme en "U" et donc provoquer la fermeture de la pince. L'avantage d'un stimulus chimique par rapport à un stimulus photochimique par exemple est de pouvoir obtenir une commutation quantitative et une stabilité des deux états ouvert et fermé. Les travaux de Jean-Marie Lehn ont montré que les unités fonctionnelles sous la forme fermée sont disposées en parallèle, favorable donc à des interactions hôtes / invités ce qui n'est pas le cas pour les dérivés azobenzène dans la forme *cis*. De même, les dérivés diaryléthènes n'ont pas été envisagés car la géométrie du système ne serait pas drastiquement différente entre les deux états et un stimulus photochimique ne nous paraissait pas le plus adéquat pour le système conçu.

Les métaux de transition des deuxième et troisième lignes du bloc d peuvent être utilisés comme stimulus extérieur se coordonnant à la terpyridine. En effet, ces derniers présentent de bonnes constantes de complexation à 25°C avec la terpyridine,<sup>130</sup> mais sont également assez labiles pour permettre un mouvement de réouverture de la pince par ajout d'un ligand compétiteur. Nous avons donc décidé d'utiliser une source de zinc(II) car ce dernier a une couche de valence complète ( $d^{10}$ ) et donne un complexe diamagnétique permettant des études par RMN.

Le choix des unités fonctionnelles s'est porté vers les complexes de type métal-salphen (Figure 48). Ces derniers présentent l'avantage d'avoir été très largement étudiés dans la littérature. De plus, leurs propriétés intrinsèques dépendent du métal coordonné, permettant d'avoir accès à des pinces moléculaires luminescentes, redox-actives, magnétiques, catalytiques entre autres. En outre, les complexes métal-salphen sont connus pour être des unités rigides, ce qui est très intéressant dans le cas de la conformation fermée pour la coordination d'un invité pontant en position apicale des centres métalliques, ou pour des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les aromatiques des salphens et un invité.

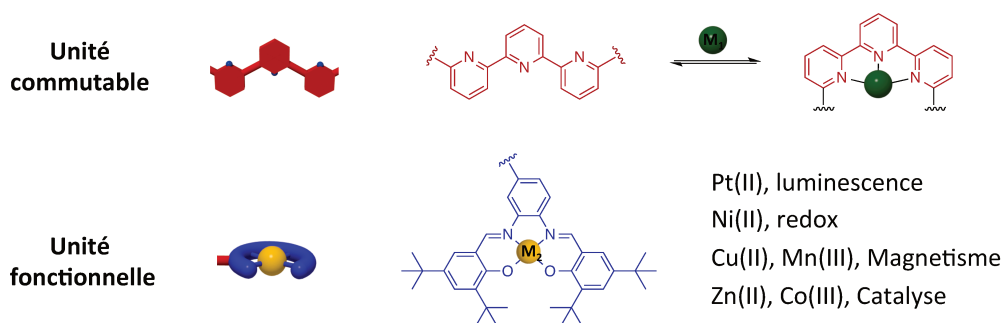


Figure 48. Design des parties commutables et fonctionnelles des pinces moléculaires

### 3. Pinces précédemment étudiées dans le laboratoire

Dans le cadre de la thèse du Dr. Doistau, trois types de pinces ont été synthétisées et étudiées : des pinces luminescente à base de platine(II), des pinces redox avec du nickel(II) et des pinces magnétiques avec du cuivre(II). Un résumé est présenté ci-dessous afin de contextualiser cette thèse.

### a) Pince platine pour la commutation des propriétés de luminescence

Les complexes de Pt-salphen sont des complexes stables et inertes, qui présentent des propriétés de luminescence attractives. La stabilité de ces complexes a permis de développer une stratégie de synthèse de type chimie sur le complexe avec comme étape clé un double couplage de Sonogashira entre l'unité commutable terpyridine et les unités fonctionnelles Pt-salphen (Figure 49).<sup>131,132</sup>

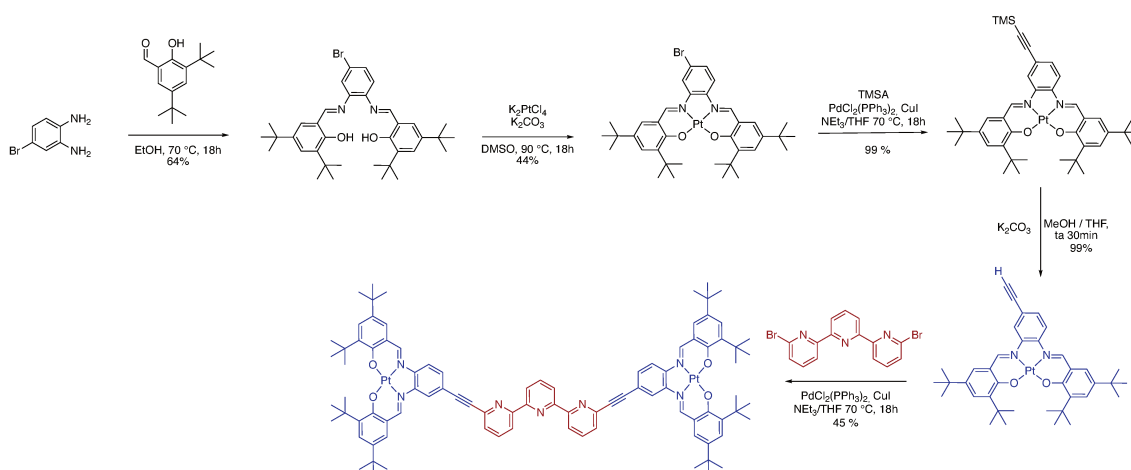


Figure 49. Schéma de synthèse de la pince Pt(II).

Des études par RMN  $^1\text{H}$  et spectroscopie UV-visible, ont montré qu'il était possible de fermer la pince par ajout de différents métaux (zinc, plomb, cuivre...). L'ajout de 1.0 eq de zinc permet de fermer totalement la pince platine qui a pu être réouverte par addition d'un équivalent de tren (tris(2-aminoéthyl)amine) montrant la réversibilité du mouvement mécanique (Figure 50).

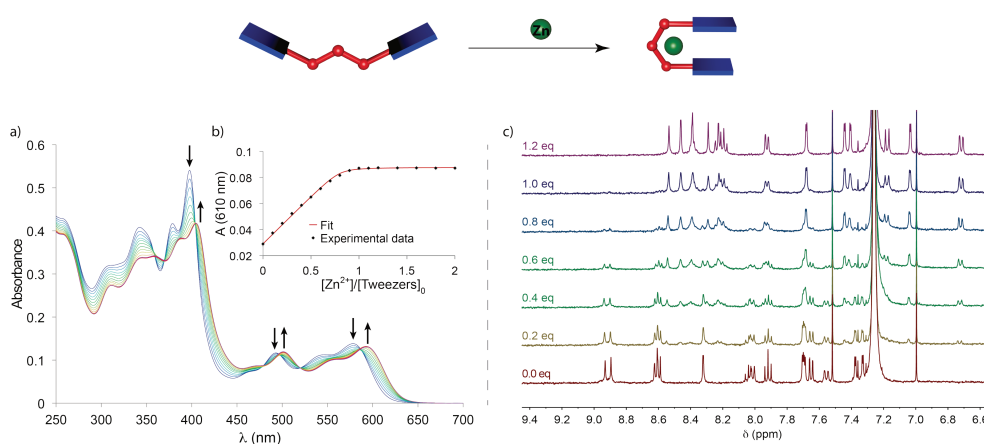


Figure 50. a) Dosage UV-visible de la pince Pt ( $5. \cdot 10^{-6}$  M) par  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  dans du THF, b) absorbance à 600 nm et modélisation avec un modèle 1 : 1, c) Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300 K, THF- $d_3$ ) de la pince Pt ouverte par  $\text{ZnCl}_2$

Du fait de l'encombrement stérique induit par les groupements *tert*Butyle, aucune interaction hôte/invité n'a été observée entre la pince et des invités aromatiques tels que le coronène ou l'antracène.

Des études de phosphorescence ont également été effectuées. Le mouvement de fermeture de la pince par du zinc n'a pas modifié drastiquement le spectre de phosphorescence. En revanche, l'ajout de mercure(II) à la pince ouverte, mène à l'obtention d'une pince fermée avec un atome de mercure coordonné à la terpyridine et un atome de mercure coordonné aux sites de reconnaissance générés par les deux salen en sandwich. Des études de phosphorescences ont montré que la coordination de ce deuxième mercure désactive les propriétés de luminescence de la pince (Figure 51).

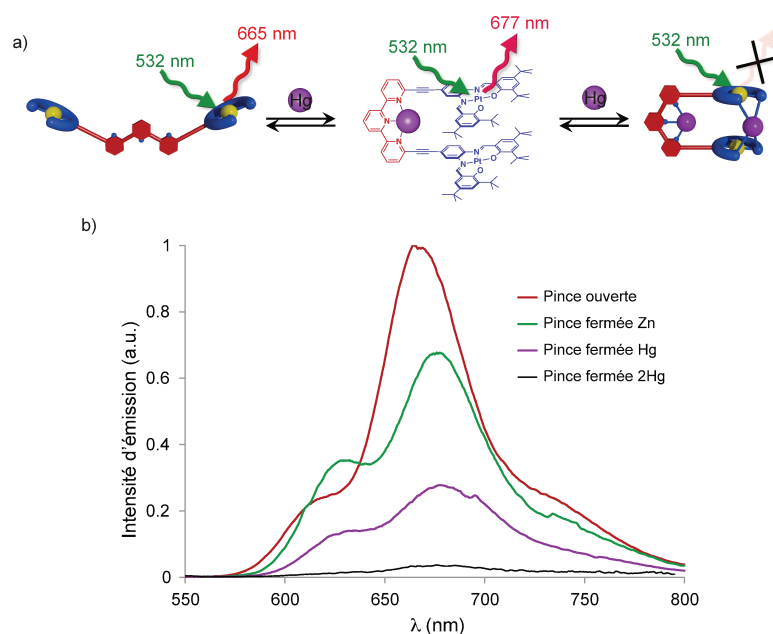


Figure 51. a) Principe de luminescence de pince Pt, b) Spectre d'émission (5. 10<sup>-6</sup>M, THF) à 298 K ( $\lambda_{ex}$ =532 nm)

Ainsi, la pince Pt a été la première pince obtenue et étudiée par le groupe et ce système a semblé extrêmement prometteur pour la commutation d'autres propriétés.

### b) Pincés magnétiques

Peu d'exemples de commutation de propriétés magnétiques par un mouvement mécanique ont été reportés dans la littérature comme nous l'avons vu précédemment. Le mouvement mécanique de la pince a donc été exploité afin de commuter des propriétés magnétiques

avec des complexes Cu(II)-salphen en tant qu'unité fonctionnelle (Figure 52). La pince a été synthétisée par des couplages de Sonogashira comme la pince Pt précédente.<sup>133</sup>

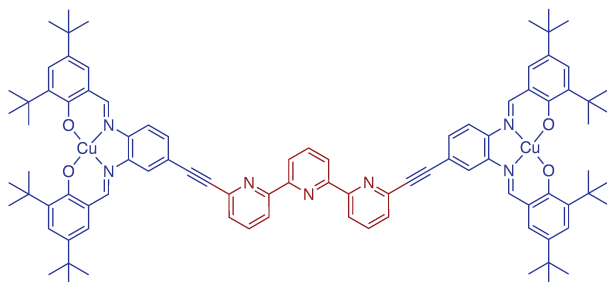


Figure 52. Pince cuivre(II)

Les complexes Cu(II)-salphen étant paramagnétique, le mouvement de commutation a été suivi par spectrométrie UV/Visible. L'ajout de 1 eq de  $Zn(ClO_4)_2$  a permis une fermeture quantitative de la pince ouverte (Figure 53). La présence de points isobestiques confirme l'équilibre seulement entre les formes pince ouverte et pince fermée.

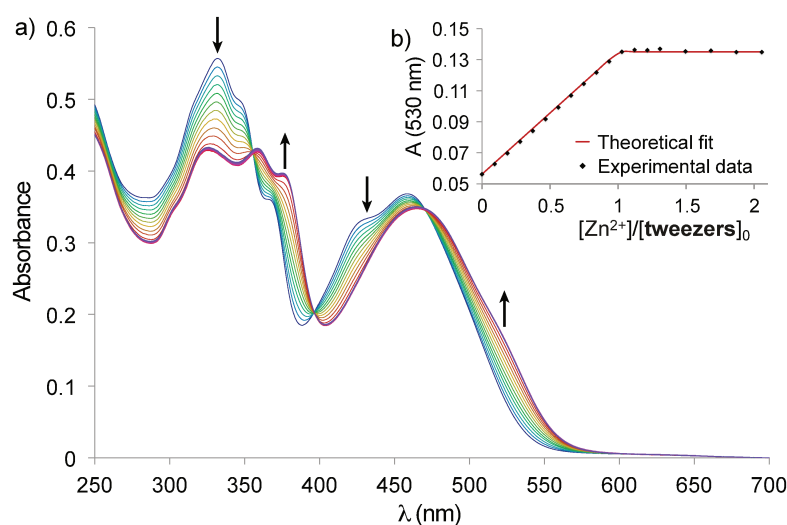


Figure 53. a) Fermeture de la pince Cu par du  $Zn(ClO_4)_2$  dans  $CHCl_3$  (298 K,  $5.0 \cdot 10^{-6}M$ ) b) Absorption à 530 nm et modélisation avec un modèle 1 :1

Afin d'étudier les propriétés magnétiques, des études par RPE en solution gelée de pinces ouvertes et fermées ont été réalisées. La pince ouverte présente un signal correspondant à deux spins  $\frac{1}{2}$  isolés localisés sur chaque Cu. La fermeture par ajout de zinc(II) permet une interaction dipolaire entre les spins de chaque Cu(II)-salphen menant à un signal correspondant à un spin total de 1 (Figure 54).

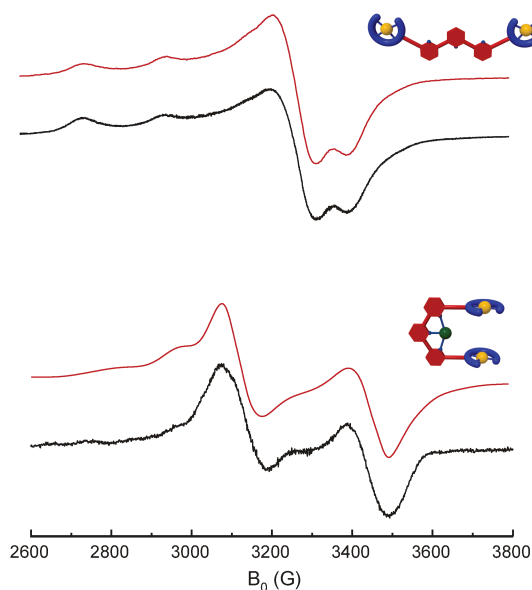


Figure 54. Spectres RPE de la pince ouverte et pince fermée par  $Zn(ClO_4)_2$  dans une solution gelée de  $CHCl_3$  ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M à 5K (en noir : expérimental, en rouge : modélisation)

Afin de déterminer le type d'interaction d'échange (ferromagnétique ou antiferromagnétique) entre chaque porteur de spin à l'état fondamental, des études de magnétométrie SQUID ont été menées. La courbe  $\chi T = f(T)$  pour la pince ouverte correspond à un système paramagnétique. La fermeture de la pince mène à une interaction antiferromagnétique avec une faible constante d'échange de  $-1.4 \text{ cm}^{-1}$ , l'état fondamental correspond donc un spin  $S=0$ .

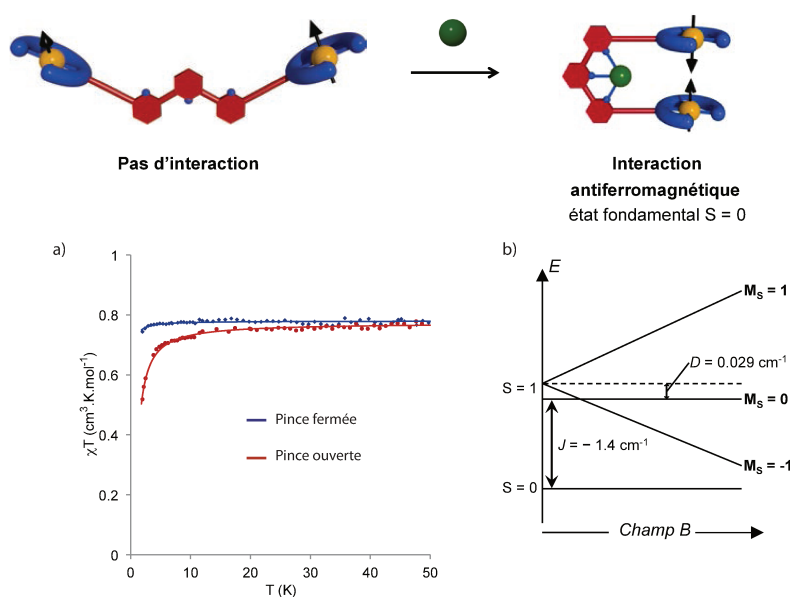


Figure 55. Commutation des propriétés des pinces Cuivre a)  $\chi T = f(t)$  de la pince ouverte (bleue) et de la pince fermée (rouge) à l'état solide b) Diagramme énergétique



Ce système reste un des rares exemples de commutation de spin par mouvement mécanique. Néanmoins, des améliorations sont souhaitables afin d'augmenter la valeur de l'interaction d'échange dans la forme fermée ou obtenir des propriétés de type molécule aimant.

### c) Pince redox pour un système commutable à six états

Une pince nickel a été synthétisée de la même manière que les précédentes, par couplage de Sonogashira entre une terpyridine 6,6''-dibromée et un Ni-salphen (Figure 56).<sup>134</sup>

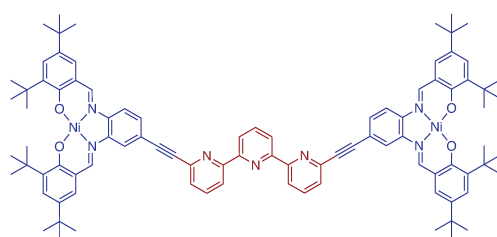


Figure 56. Pince Nickel(II)

Les complexes Ni(II)-salphens sont connus pour être des ligands non innocents. Deux oxydations peuvent être réalisées sur les Ni(II)-salphen où les électrons célibataires seront localisés sur le ligand et non sur le centre métallique. Bien qu'étant délocalisé, le radical formé suite à l'oxydation est principalement porté par l'oxygène. L'ajout d'un ligand coordinant tel que la pyridine, va permettre un tautomérisme de valence et ainsi d'observer une espèce nickel(III) de géométrie octaédrique. Cette tautométrie de valence peut être suivie par RPE avec un signal caractéristique correspondant au Ni(III).

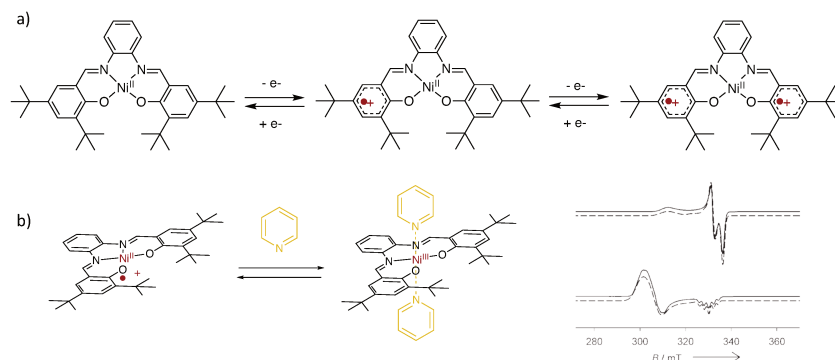


Schéma 1. Principe des Ni(II)-salphen en tant que ligands non innocents a) avec deux premières oxydations et b) tautométrie de valence par ajout de pyridine

Ainsi, en utilisant les propriétés de ligand non-innocent des unités Ni(II)-salphen, trois types de stimulus peuvent être employés. L'ajout d'un métal, fermera la pince par coordination sur l'unité terpyridine. Par oxydation/réduction deux autres états sont accessibles avec une pince comportant des salphens oxydés. L'ajout d'un ligand coordonnant permettra une tautomérisation de valence et la formation de complexe de Ni(III)-salphen.

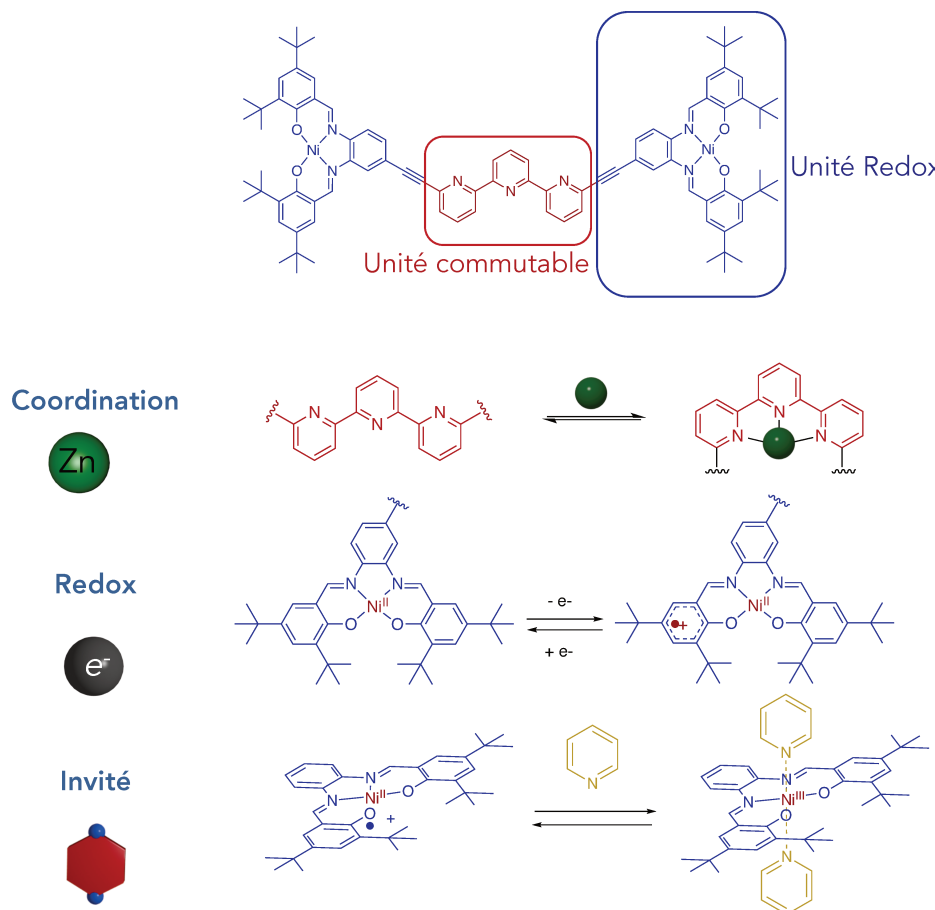


Figure 57. Stimuli orthogonaux

Le stimulus de coordination a été étudié par spectroscopies UV-Visible et RMN <sup>1</sup>H. Par ajout d'un équivalent de zinc, la pince fermée est obtenue, tandis qu'un équivalent d'un ligand compétitif de la terpyridine tel que le tren (tris(2-aminoéthyl)amine), permet l'obtention de la pince ouverte à nouveau (Figure 58).

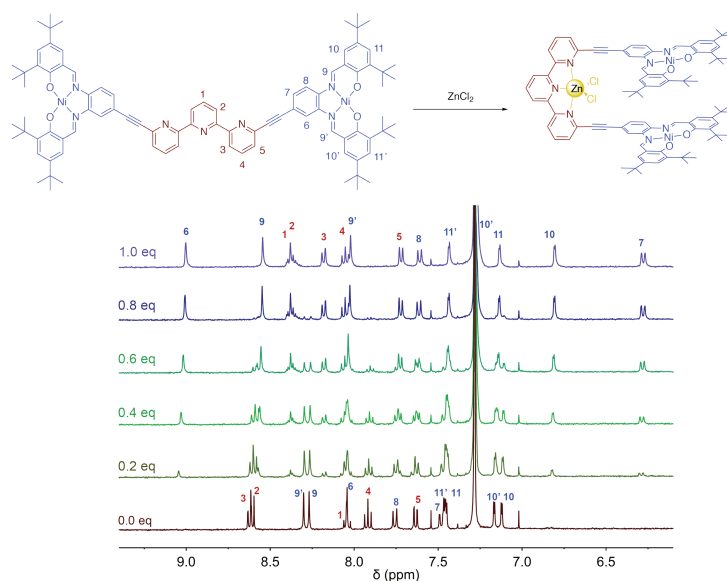


Figure 58. Commutation de la pince Ni par ajout de  $ZnCl_2$  suivie par RMN  $^1H$  (400 MHz, 300 K,  $4.10^{-4}M$ ,  $CDCl_3$ ).

Le stimulus redox a été effectué par un montage électrochimique et étudié par voltammétrie cyclique et différentielle (Figure 59). La pince ouverte présente deux vagues d'oxydation/réduction réversibles chacune à 2 électrons correspondant à deux processus d'oxydation simultanés sur chaque unité Ni-salphen. La pince fermée obtenue par ajout de  $Zn(II)$  présente un voltammogramme nettement différent. La première vague d'oxydation est divisée en deux nouvelles vagues réversibles, correspondant à l'oxydation d'un premier salphen suivie de celle du second à un potentiel d'oxydation plus élevé. Des mesures spectroélectrochimiques ont montré que cet éclatement a pour origine un effet électrostatique dû à la proximité spatiale entre les deux unités Ni-salphen.

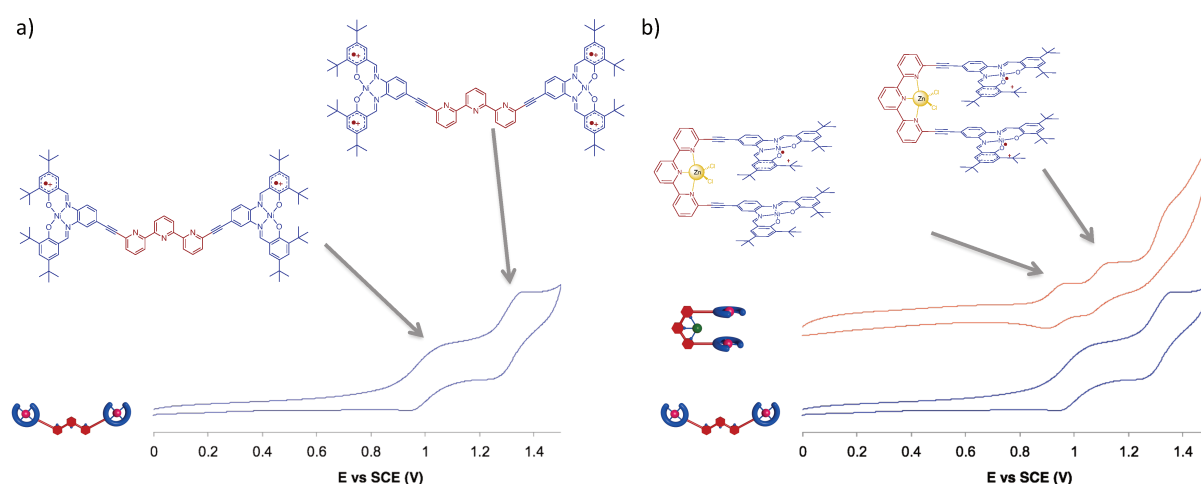


Figure 59. Voltamétrie cyclique de a) la pince ouverte, b) pince fermée dans un sel de fond  $TBAPF_6$  (0.1 M,  $CH_2Cl_2$ ), à 298 K,  $2.10^{-4}M$ ,  $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

L'effet du troisième stimulus orthogonal a été étudié par spectroscopie RPE. Ainsi, de la pyrazine, ligand bidenté, a été ajoutée à une solution de pince oxydée générée par électrolyse. Un suivi par RPE a permis de montrer que pour la pince ouverte, le signal obtenu était caractéristique d'un complexe de Ni(III) bas spin avec une géométrie octaédrique. Le signal obtenu pour la pince fermée est caractéristique d'un système  $S = 1$  correspondant à deux Ni(III) en interaction via une pyrazine pontante.

Ainsi, trois stimuli orthogonaux ont été utilisés pour la commutation des propriétés de ce système (redox, coordination et interaction hôte/invité) générant un système original à 6 états. Chaque stimulus menant d'un état à un autre est réversible, excepté l'ajout de pyrazine qui est irréversible. Ce problème peut néanmoins être contourné par réduction permettant une remise à zéro du système. Très peu de systèmes avec 6 états stables ont été reportés dans la littérature<sup>135-139</sup> montrant l'originalité de ce système combinant mouvement mécanique et activité redox non innocente (Figure 60).

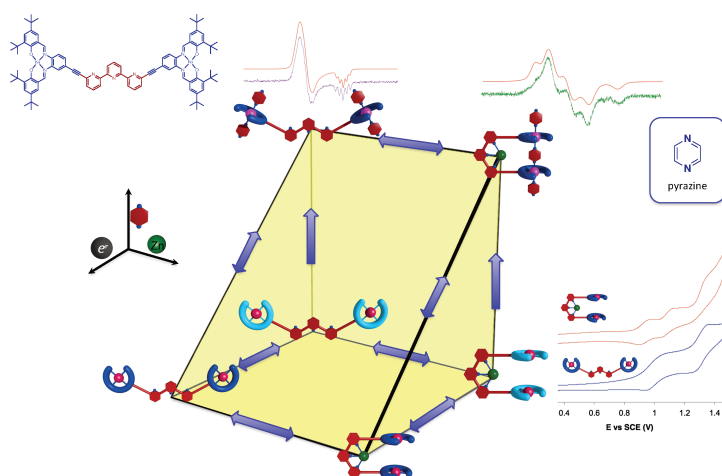


Figure 60. Système à six états accessibles par trois stimuli orthogonaux : coordination, redox, hôte/invité

#### 4. Objectifs de la thèse

Cette thèse porte sur les pinces moléculaires commutables et s'inscrit dans la continuité des travaux présentés précédemment avec pour objectifs :

- La conception d'une unité commutable avec une nouvelle géométrie afin d'améliorer les interactions hôtes/invitées et afin d'obtenir un fonctionnement inverse.

- Le développement de nouvelles pinces magnétiques pour la modulation de propriétés de molécule aimant.
- Le développement de pinces en tant que catalyseurs commutables allostériques.

Dans une première partie, il sera présenté un nouveau design de pince incorporant des complexes Pt(II)-salphens pour la modulation de propriétés de luminescence, d'interaction/hôte invités et d'effet antenne avec des lanthanides.

Puis, nous nous intéresserons, dans une seconde partie, à la synthèse et l'étude de pinces moléculaires magnétiques en vue de la modulation de propriétés de molécule aimant.

Enfin, le dernier chapitre sera principalement consacré à la synthèse et l'étude de pinces catalytiques allostériques incorporant des unités Zinc(II) et Cobalt(III) pour des réactions de transfert d'acyle et d'ouverture d'époxydes.

# Chapitre II : Pincés platine luminescentes commutables

Le domaine de la photoluminescence contient à la fois la notion de fluorescence et de phosphorescence. Ces deux phénomènes sont des émissions spontanées d'ondes électromagnétiques à la suite d'une excitation à une certaine fréquence dans le domaine de l'UV ou du visible. La fluorescence a lieu lors d'une transition entre deux états de même multiplicité (habituellement d'un état singulet excité vers un état singulet fondamental) avec une durée de vie de l'ordre de  $10^{-10}$  s. La phosphorescence est une transition interdite de spin qui a lieu lors de la relaxation d'un état triplet excité vers un état singulet fondamental avec une durée de vie allant de  $10^{-6}$  à 10 s. Les mesures de phosphorescence se font en général sous atmosphère inerte car en présence d'oxygène un quenching de l'émission par un transfert d'énergie entre l'état triplet excité et l'état triplet fondamental de l'oxygène peut avoir lieu. Le diagramme de Perrin Jablonski permet de résumer les différents processus (Figure 61).

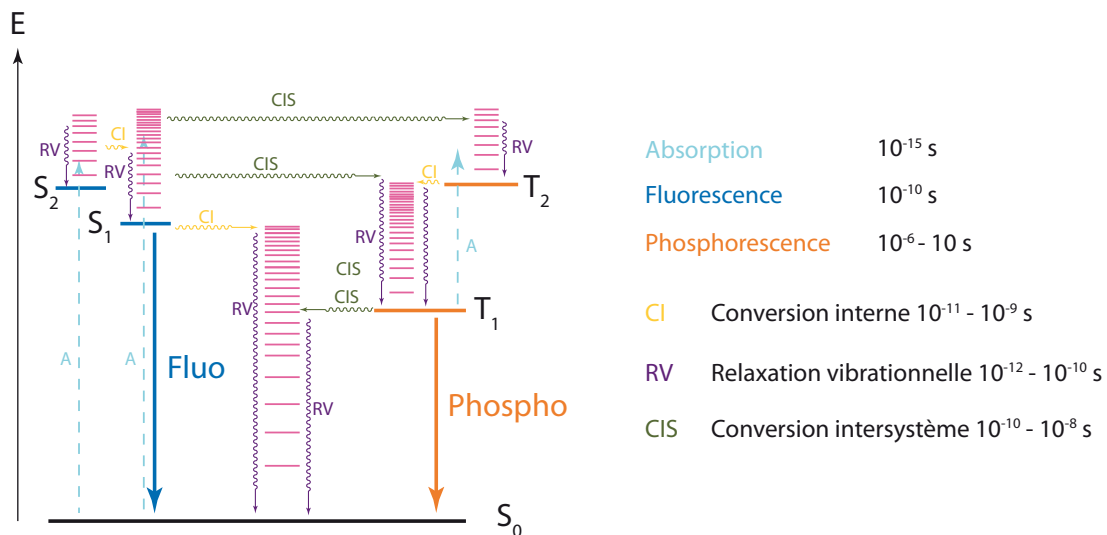


Figure 61. Diagramme de Perrin-Jablonski avec temps caractéristiques des phénomènes

Les molécules organiques ont rarement des propriétés de photoluminescence attractives à cause des trop nombreuses voies de relaxation vibrationnelle et de conversion interne possibles. A l'inverse, l'utilisation de métaux de transition a permis le développement d'un

champ d'étude très large. En particulier, les métaux de transition ayant des configurations électroniques en  $d^6$ ,  $d^8$  et  $d^{10}$  (Au(I), Ru(II), Ir(III), Os(II), Pt(II), Re(I), ...) ont fait l'objet de très nombreuses études photophysiques de par leurs propriétés intéressantes de luminescence. Des ligands sont utilisés pour complexer ces métaux de transition et leur optimisation a permis d'obtenir des rendements quantiques élevés et des temps de vie longs. Les phénomènes de phosphorescence peuvent être observés grâce au processus de conversion intersystème (CIS) permettant de peupler un état triplet excité. Dans le cas des métaux lourds, du fait d'un fort couplage spin-orbite, le processus de conversion intersystème sera majoritaire par rapport au processus de fluorescence.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement à des complexes de platine. Le platine(II) a une configuration électronique  $d^8$  et une géométrie plan carré. Les transitions observées sur un spectre UV-visible seront dues à des transitions d-d (MC, centrée sur le métal, interdite par les règles de Laporte donc de faible coefficient d'extinction molaire),  $\pi$ - $\pi^*$  (LC, ligand centered), à transfert de charge ligand-métal et métal-ligand (LMCT et MLCT) et à transfert de charge interligand (ILCT)<sup>140,141</sup> pour un champ de ligand fort.

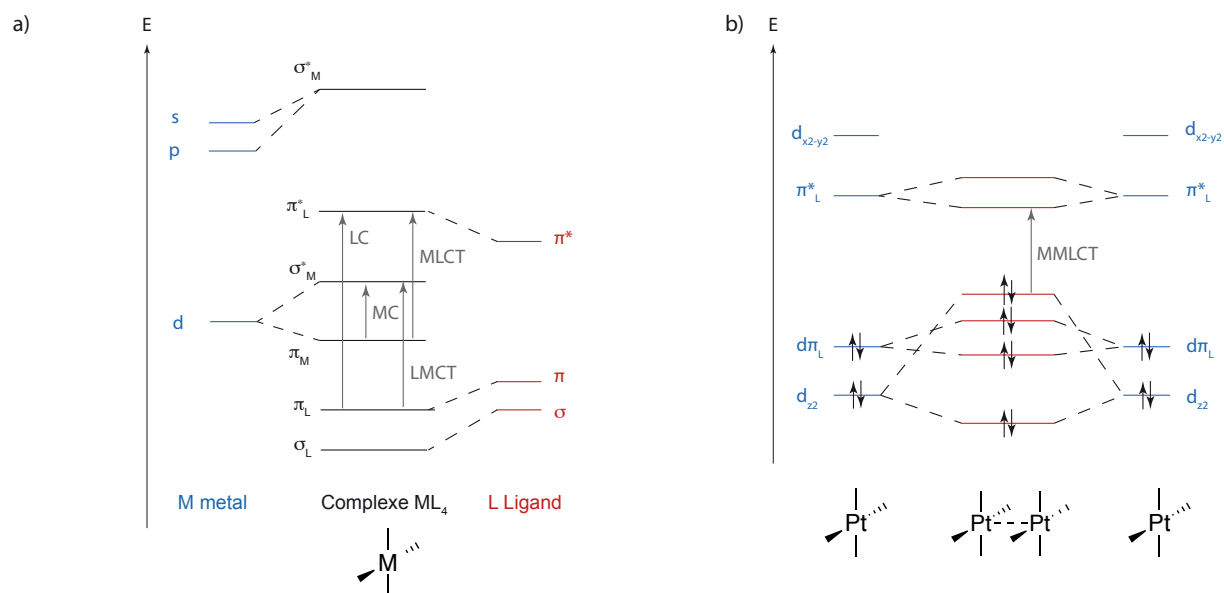


Figure 62. Diagramme orbitalaire de a) un complexe plan carré  $ML_4$  b) d'un complexe binucléaire platine montrant des interactions Pt-Pt

L'absence d'un ligand en position apicale va permettre un recouvrement entre les orbitales  $dz^2$  de chaque complexe qui sont perpendiculaires au plan de la molécule lorsque la distance qui sépare chaque complexe est inférieure à 3.5 Å. Ces interactions orbitales

vont mener à des interactions métal-métal qui peuvent être renforcées par des interactions  $\pi$  si les ligands possèdent des systèmes aromatiques. Ainsi le recouvrement entre orbitales  $d_{z^2}$  provoquera une levée de dégénérescence menant à la formation d'une orbitale faiblement liante  $d\sigma$  et d'une orbitale antiliante  $d\sigma^*$ . Cette nouvelle orbitale antiliante sera responsable d'une nouvelle transition à transfert de charge métal-métal-ligand (MMLCT). La HOMO du dimère étant plus haute en énergie que celle du complexe isolé, les transitions seront de plus faible énergie et donc décalées vers de plus grandes longueurs d'onde (effet bathochrome).

De nombreux exemples de complexes de type  $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{X}]$  ayant des interactions Pt-Pt ont été reportés dans la littérature notamment par V. Yam<sup>142</sup> et C. M. Che<sup>143-146</sup> pour leurs propriétés de luminescence modulées par des interactions Pt-Pt intermoléculaires ou intramoléculaires (Figure 63). Ces propriétés peuvent être contrôlées selon le solvant (favorisant ou non les interactions Pt-Pt) et les ligands coordonnés au platine.<sup>144,147,148</sup> En effet, les complexes  $[\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$  sont généralement très faiblement luminescents à température ambiante à cause des transitions d-d proches en énergie des MLCT menant à des processus de désexcitation non radiative par conversion interne. Une solution a été de remplacer les chlorures, ligands faibles  $\pi$  donneur, par des ligands à champ fort tels que des ligands alcyne, isonitrile, cyanure, ou à remplacer une pyridine par son analogue cyclométallé afin d'éloigner les niveaux MC des MLCT et ainsi augmenter le rendement quantique.

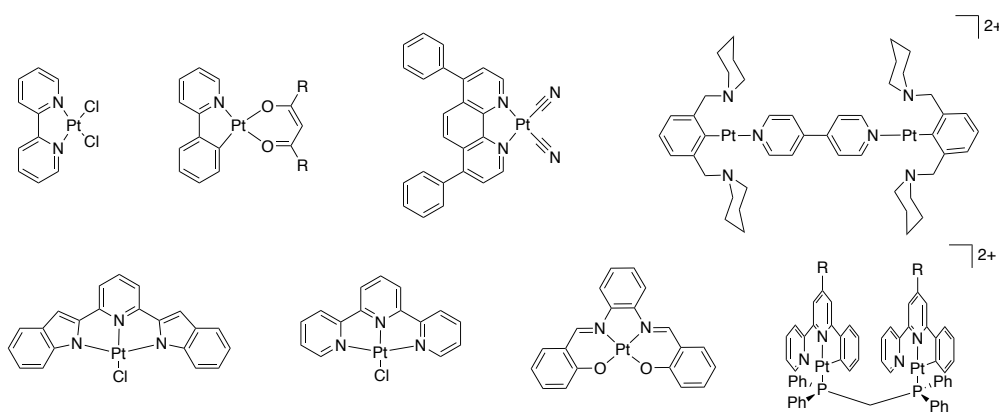


Figure 63. Exemples de complexes de Pt étudiés dans la littérature

Nous allons donc utiliser les propriétés photophysiques des complexes de platine pour obtenir des pincettes moléculaires commutables luminescentes.



# I. Design et synthèse d'une nouvelle terpyridine substituée en 4,4''

## 1. Design

Les pinces précédemment étudiées dans le laboratoire comportent une unité commutable terpyridine substituée en positions 6,6''. Lors de l'addition d'un métal, ce dernier se coordine sur la terpyridine permettant le passage d'une forme ouverte en W à une forme fermée en U. Lors de la fermeture, les bras se rapprochent et une cavité est ainsi formée. Ces pinces présentent le désavantage de posséder une cavité encombrée par le cation coordonné sur la terpyridine et ses contre ions, ce qui a empêché l'intercalation d'un hôte aromatique plan pour les pinces Cu(II), Ni(II) ou Pt(II) décrites précédemment.

Nous avons donc conçu une nouvelle pince adoptant une conformation fermée en absence de métal. Pour cela nous avons utilisé une terpyridine substituée en positions 4,4''. Du fait de la répulsion entre les doublets non liants des azotes, la pince sera donc par défaut fermée en forme de U avec une cavité relativement flexible. Par addition d'un métal elle devrait pouvoir passer sous une forme pince ouverte en forme de W (Figure 64).

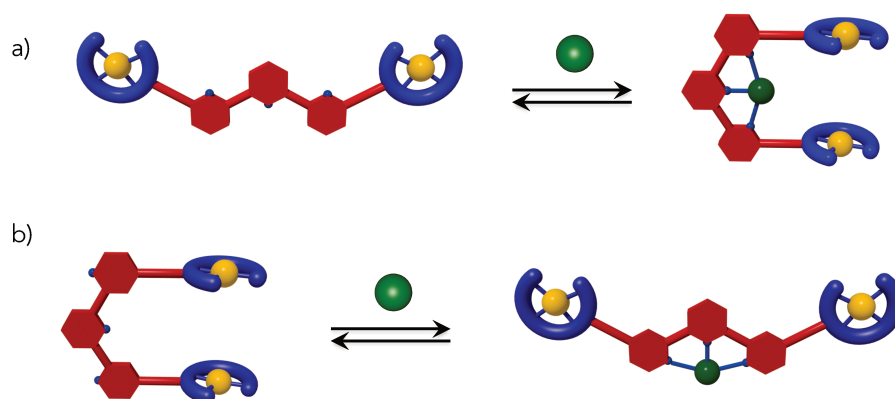


Figure 64. a) Design des pinces comportant une terpyridine 6,6'' substituée ; b) Nouveau design utilisant une terpyridine substituée en position 4,4''

Afin d'avoir accès à cette nouvelle architecture de pinces, la synthèse d'une terpyridine substituée en 4,4'' par des bromures sera tout d'abord présentée.

## 2. Synthèse d'une nouvelle 4,4''-dibromoterpyridine

Les premières terpyridines ont été synthétisées par G.T Morgan et F.H Burstall<sup>149</sup> en 1932 en chauffant dans un autoclave (50 atms) à 340 °C pendant 36 heures 8 kg de pyridine en présence de FeCl<sub>3</sub> anhydre (225 g de terpyridine obtenus, soit un rendement de 10 %). G.T Morgan et F.H Burstall découvrirent également la coloration violette lors de l'ajout de fer(II) à la terpyridine indiquant la formation d'un complexe *bis-terpy* fer(II).

Une grande variété de terpyridines fonctionnalisées en différentes positions a été reportée dans la littérature<sup>150,151</sup>. Il existe deux méthodes pour les synthétiser : soit par la synthèse du cycle pyridine central, soit par un couplage entre trois pyridines (Schéma 2).

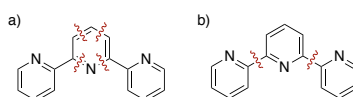


Schéma 2. Synthèse de terpyridine par a) synthèse de l'aromatique central, b) couplage entre trois pyridines

La synthèse de la pyridine centrale peut être réalisée soit par une réaction de condensation (A.R Hantzsch, A. Tschitschibabin, D.L Jameson, F. Kröhnke, K.T Potts), soit par pyrolyse de sel d'hydrazonium. Alternativement, des réactions de couplage entre pyridines utilisant des métaux tels que le Ni(II), Pd(II), Sn(IV) peuvent être utilisées.<sup>151</sup>

Afin d'obtenir une pince fermée par défaut, nous avons envisagé la synthèse d'une terpyridine dibromée en position 4 et 4'' à partir du 4-bromoacétylpyridine **6** et du pivalaldéhyde **2** par la méthode de Hantzsch (Schéma 3). La mise au point de cette synthèse a été réalisée en partie par Félicie Leprête lors de son stage de Licence 3 professionnelle.

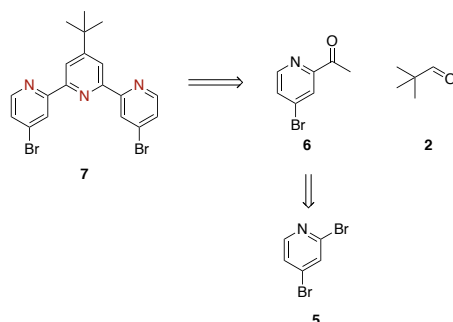


Schéma 3. Rétrosynthèse de la terpyridine **7** substituée en 4,4''

Afin d'optimiser la réaction, nous avons d'abord travaillé avec l'acétylpyridine **1** non bromé. Différentes conditions de synthèses classiques (KOH comme base et  $\text{NH}_4\text{OH}$  comme source d'azote) ont été tentées entre du pivalaldéhyde **2** et l'acétylpyridine **1** (dans l'éthanol, méthanol, à différentes températures, Schéma 4) afin de former un ligand terpyridine **3**. Toutefois, la 2,2':6',2''-terpyridine **3** attendue n'a jamais pu être isolée et observée par RMN  $^1\text{H}$ . Cependant, nous avons pu isoler le composé 2,2':4',2''-terpyridine **4** lorsque la réaction était réalisée à 70 °C dans le méthanol pendant 24 h avec un rendement de 34 % suite à une purification par colonne chromatographique.

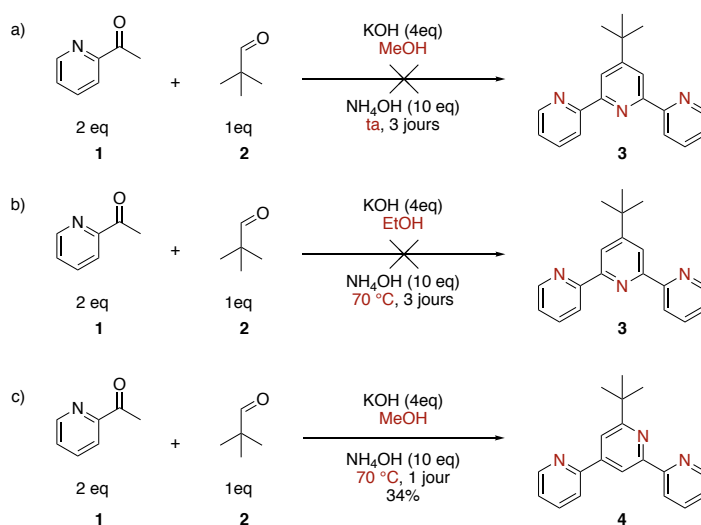


Schéma 4. Tentatives de synthèse de la terpyridine **3** substituée en position 4,4''

Ce résultat surprenant peut s'expliquer par l'étude du mécanisme réactionnel. En effet, par déprotonation de l'acétylpyridine et attaque nucléophile sur le carbone électrophile du pivalaldéhyde, on obtient un intermédiaire énoïl pouvant subir une attaque nucléophile par un acétylpyridine déprotoné soit en position 1,4, soit en position 1,2. La terpyridine initialement voulue **3** serait issue par une attaque nucléophile 1,4 tandis que l'addition en 1,2 permet d'obtenir la terpyridine **4** (Schéma 5)<sup>152</sup>.

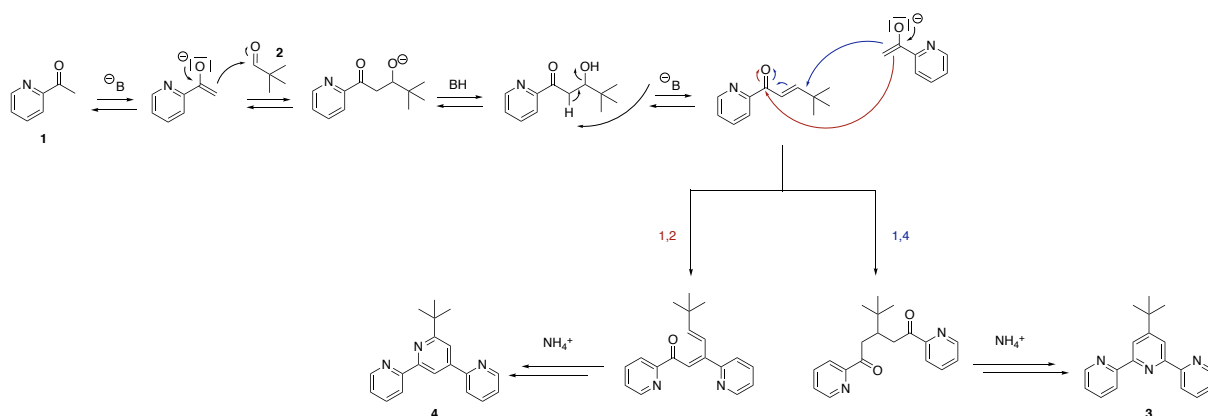
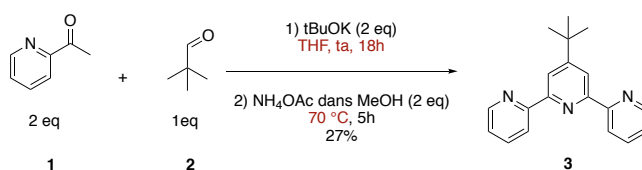


Schéma 5. Schéma réactionnel permettant d'expliquer la régiosélectivité observée

Ce nouveau ligand **4** a été utilisé pour la synthèse de complexes de Pt cyclométallés qui seront décrits à la fin de ce chapitre.

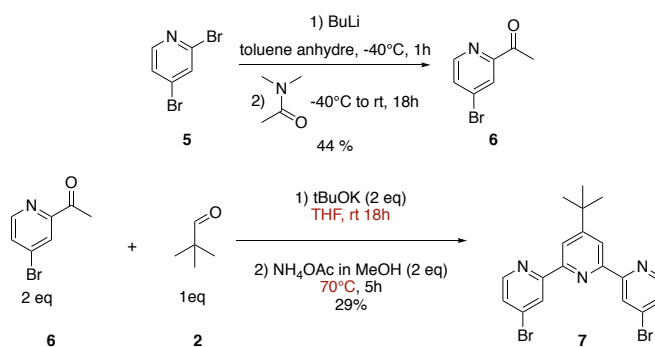
Afin d'obtenir la terpyridine voulue **3**, nous avons utilisé des conditions de Hantzsch modifiées et décrites par le groupe de E.C Constable<sup>153</sup>. L'acétylpyridine **1** en présence de pivalaldéhyde **2** et de tBuOK dans du THF sont agités pendant 18h à température ambiante pour former l'intermédiaire dicétone issu de l'addition 1,4. Par ajout de NH<sub>4</sub>OAc, on obtient le produit final **3** après cyclisation, oxydation et purification sur colonne sur alumine neutre avec un rendement de 27 % (Schéma 6).

Ainsi, lors de l'utilisation d'un solvant polaire protique, l'attaque nucléophile se fera en position 1,2 (contrôle de charge), alors que l'utilisation d'un solvant moins polaire mènera à une attaque nucléophile en position 1,4 (contrôle orbitalaire).

Schéma 6. Synthèse de la terpyridine **3**

La terpyridine dibromée en positions 4,4'' a ensuite été préparée dans les mêmes conditions à partir de l'acétylpyridine bromée **6**. Cette dernière a préalablement été synthétisée par une acylation régiosélective de la 2,4-dibromopyridine **5** par du *n*-butyllithium et *N,N*-diméthylacétamide dans du toluène anhydre<sup>154</sup>. Après hydrolyse et purification par colonne chromatographique sur silice, l'acétylpyridine **6** est obtenue avec

un rendement de 44% (Schéma 7). La terpyridine **7** est obtenue en utilisant les conditions modifiées décrites précédemment et est isolée avec un rendement de 29 %.

Schéma 7. Synthèse de la terpyridine **7**

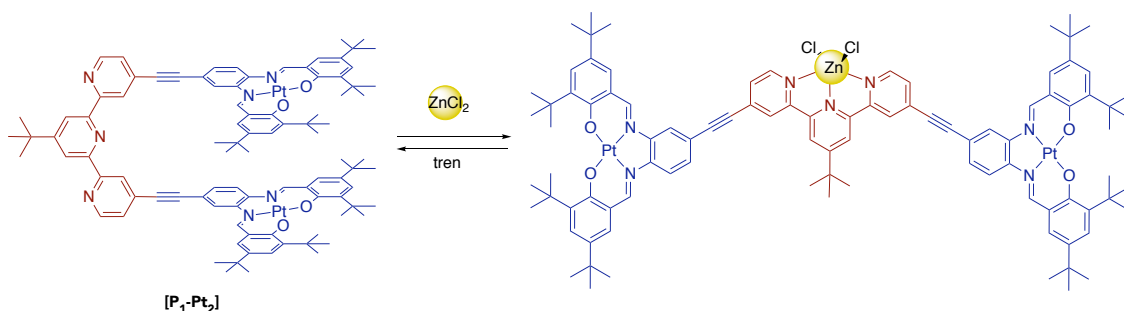
La terpyridine **7** substituée en position 4,4'' ayant été isolée, nous avons donc pu l'utiliser pour la synthèse de nouvelles pincettes moléculaires.

## II. Synthèse d'une pince inverse luminescente et études d'intercalation avec différents hôtes

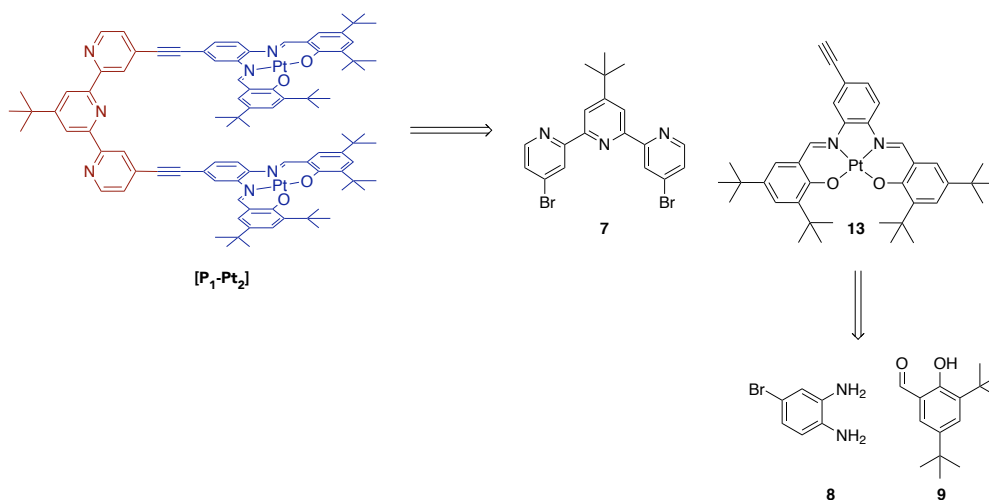
### 1. Synthèse

Shagisultanova publia en 1991 les premiers complexes salen-Pt.<sup>155-157</sup> Ces complexes de Pt(II) se sont avérés être des complexes stables thermiquement et dans divers solvants. Par spectroscopie UV visible plusieurs transitions peuvent être observées : une transition  $\pi-\pi^*$  ( $\lambda < 400$  nm), un transfert de charge du doublet non liant de l'oxygène des groupes phénols vers une orbitale  $\pi^*$  et une transition métal ligand du Pt (5d) vers une  $\pi^*$  (450 nm  $< \lambda < 550$  nm).<sup>143,158-160</sup>

La synthèse de cette nouvelle terpyridine bromée en position 4,4'' nous a donc permis de concevoir une nouvelle pince Pt présentée dans le Schéma 8. Grâce à ce nouveau design nous espérons observer l'intercalation d'invités dans la conformation fermée de par une cavité moins encombrée et plus flexible que celles obtenues avec une terpyridine substituée en positions 6,6''. De plus, l'utilisation de complexes de platine plan en tant qu'invités pourrait amener l'obtention d'interactions Pt-Pt intermoléculaires entre les salen-Pt de la pince et l'invité comme observées par Vivian Yam.

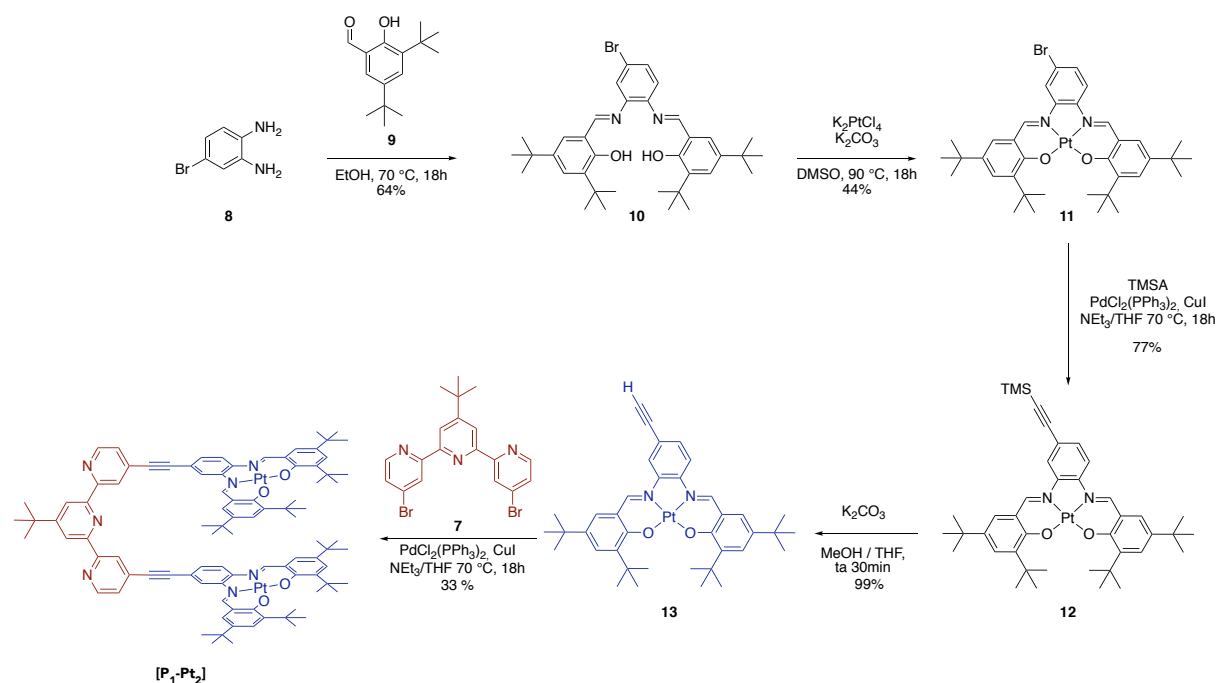
Schéma 8. Principe du fonctionnement de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** avec une terpyridine substituée en position 4,4''

La pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** a été obtenue avec pour étape clé un double couplage de Sonogashira entre la 4,4''-dibromo-terpyridine **7** précédemment décrite et le complexe de salphen Pt **13** (Schéma 9). En effet ces derniers sont inertes et peuvent donc être utilisés lors de couplage de Sonogashira sans risque d'une transmétallation avec le cuivre ou palladium utilisés comme catalyseurs. Cette voie de synthèse, en introduisant les atomes de Pt(II) avant le dernier couplage de Sonogashira, plutôt qu'en fin de synthèse possède l'avantage de contrôler la sphère de coordination des deux unités salphen et de la terpyridine.

Schéma 9. Schéma de rétrosynthèse pour la synthèse de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]**

Dans un premier temps, le ligand salen non métallé est formé par condensation entre la diamine **8** et le salicylaldéhyde **9** dans l'éthanol (Schéma 10). Le ligand **10** a pu être obtenu après précipitation et filtration avec un rendement de 64%. La coordination du platine sur ce dernier est réalisée en présence d'une base qui va déprotoner des phénols et avec K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, comme source de platine. Cependant cette dernière forme étant inactive pour une étape de métallation, l'utilisation de DMSO comme solvant, permet la formation du complexe [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] à 90 °C, espèce plus réactive, qui permet d'obtenir le complexe

de platine **11**. Après isolation du salen Pt **11** avec un rendement de 44 %, ce dernier est engagé dans un couplage de Sonogashira en présence de CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dans un mélange THF/NEt<sub>3</sub> sous atmosphère inerte pour former le complexe **12**. Le complexe de Pt **11** étant inerte aucune transmétallation du Pt par du Pd(II) ou du Cu(I) n'a été observée par spectrométrie de masse. L'alcyne vrai **13** est ensuite obtenu par déprotection par K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans un mélange MeOH/THF avec un rendement de 99%. Ce dernier est ensuite engagé dans un double couplage de Sonogashira avec la terpyridine dibromée **7**. La pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**] est obtenue avec un rendement de 33 % après purification sur colonne chromatographique et recristallisation dans l'éthanol absolu. La pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**] a été caractérisée par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse de haute résolution avec un massif à m/z 1823.7589 correspondant à l'espèce [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>+Na**]<sup>+</sup>.

Schéma 10. Synthèse de la pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**]

Une fois la pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**] isolée, nous nous sommes intéressés à son étude en solution.

## 2. Etudes en solution de la pince fermée

Afin de déterminer la conformation de pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**] en solution, une RMN 2D NOESY dans du chloroforme-d<sub>3</sub> a été réalisée. Aucune corrélation entre les protons H-5 et H-2 de la terpyridine n'a été observée (Figure 65) confirmant une forme de U et donc fermée de la

pince. Cette forme est bien en accord avec une répulsion entre les doublets non liant des azotes de la terpyridine.

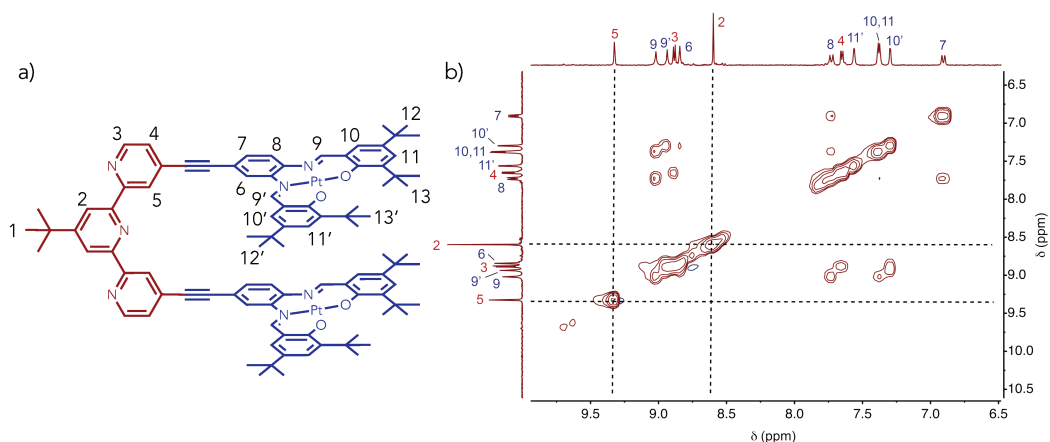


Figure 65. a) Attribution  $^1\text{H}$  de la pince **[P1-Pt2]**. b) NOESY (400 MHz, 300 K) de la pince **[P1-Pt2]** dans du  $\text{DMSO-d}_6$ .

Deux conformations *anti* et *syn* de la pince fermée sont possibles grâce à la dissymétrie créée par la connexion aux salphen Pt (Figure 66). Les corrélations observées sur le spectre de NOESY entre les protons H-7/H-12' et H-10/H13' indiquent une conformation *anti* entre les deux Pt-salphen, ce qui est en accord avec une gêne stérique entre chaque Pt-salphen.

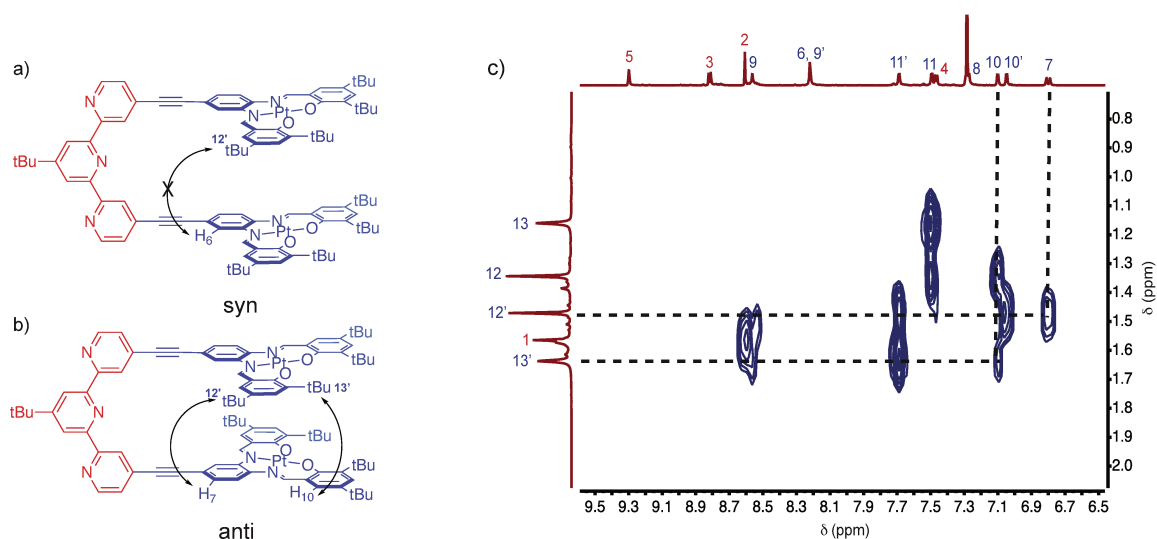


Figure 66. a) et b) Structure des conformations *syn* et *anti* c)  $^1\text{H}$  NOESY (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) montrant la corrélation entre les pics H-7/H-12' et H-10/H-13' indiquant une conformation fermée *anti*

Plusieurs tentatives pour obtenir une structure cristallographique ont été menées, des cristaux ont été obtenus mais jamais de qualité suffisante pour résoudre la structure, probablement à cause de la présence de trop nombreux groupes *tert*-butyles introduits



pour des raisons de solubilité et rendant un packing régulier difficile. Nous avons donc réalisé des calculs d'optimisation de géométrie par DFT pour confirmer les résultats observés précédemment en solution par RMN (Figure 67). La terpyridine de la pince fermée adopte une conformation légèrement hélicoïdale permettant une répulsion maximale entre les groupes *tert*-butyles. Chaque Pt se situe dans le plan des salphen en étant tetracoordinné avec une géométrie plan carré. La distance entre les protons H-7/H-12' de 2.3 Å est en accord avec la corrélation NOESY observée sur le spectre 2D. La distance entre les deux atomes de platine étant de 5.10 Å, des interactions Pt-Pt intramoléculaires semblent peu probables.

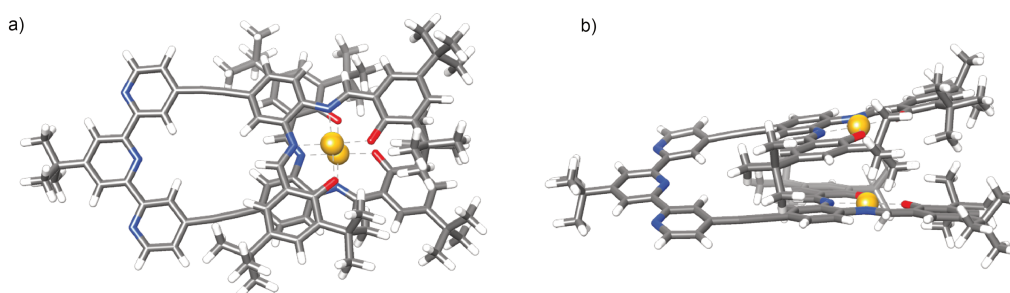


Figure 67. Structure DFT optimisée de **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** (B3LYP/6-31G\*\*/LanL2DZ) ; a) vue de dessus b) vue sur le côté

La pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** ayant été caractérisée en solution, nous avons ensuite étudié ses propriétés de commutation.

### 3. Etude du mouvement de commutation en solution

L'étude d'ouverture/fermeture de cette pince Pt a tout d'abord été suivie par spectroscopie UV-visible dans du chloroforme (Figure 68). L'évolution du spectre UV-visible de la pince fermée lors de l'ajout de ZnCl<sub>2</sub> montre une seule évolution linéaire de 0.0 à 0.5 eq de Zn<sup>2+</sup>, comportant plusieurs points isobestiques (605, 310 et 286 nm). Ces points confirment donc un équilibre seulement entre deux espèces absorbant sur la gamme de longueur d'onde (pince fermée et pince comportant du zinc sur la terpy). On observe également qu'à partir de 0.5 eq de ZnCl<sub>2</sub>, il n'y a plus aucune évolution indiquant la formation d'un complexe zinc bis-terpyridine 1:2 **[Zn(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**. Les transitions entre 500 et 600 nm correspondent à des transitions d-π\* (coefficients d'extinction molaire de l'ordre de 10<sup>-4</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) tandis que celles en dessous de 400 nm correspondent à des π-π\*.

L'utilisation d'un programme sur Matlab développé par P.Thordarson<sup>161</sup>, a permis de modéliser l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde en fonction du nombre d'équivalents de zinc ajoutés. Le meilleur modèle correspond à une complexation de type 1:2 avec de fortes constantes de complexation ( $\log K_1, K_2 > 8$ ). Du fait de la géométrie de la terpyridine **7**, il n'est pas étonnant d'observer un complexe zinc bis-terpyridine.

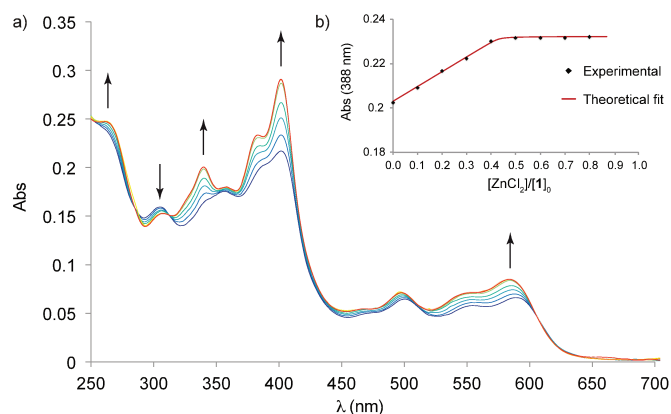


Figure 68. a) Dosage UV-Vis de  $[P_1-Pt_2]$  ( $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $ZnCl_2$  solution MeCN, b) Absorption à 388 nm et modélisation 2 : 1

L'ajout d'un ligand compétitif a ensuite été réalisé afin de montrer la réversibilité du mouvement. Le tren a été choisi pour sa meilleure affinité avec le zinc que la terpyridine dû à un effet chélate tétradente (Figure 69). La fermeture a été suivie par UV-vis à partir d'une solution de pince préalablement ouverte par l'ajout de  $Zn^{2+}$ . Après l'ajout de 1.2 eq de tren, une fermeture complète a été observée. La présence de points isobestiques aux mêmes longueurs d'onde que lors de l'ouverture (310 et 286 nm) confirme un équilibre entre l'espèce pince ouverte et pince fermée. Le mouvement d'ouverture-fermeture est donc réversible comme observé pour la terpyridine substituée en 6,6''.<sup>162,163</sup>

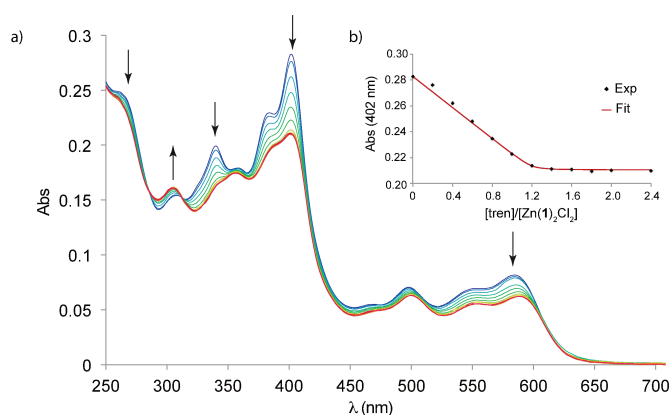


Figure 69. a) Dosage UV-Vis de  $[Zn(P_1-Pt_2)_2]$  ( $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par du tren, b) Absorption à 402 nm et modélisation 1 : 1

Nous avons également étudié le mouvement d'ouverture de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** par RMN <sup>1</sup>H. Différents solvants (toluène-d<sub>8</sub>, mélange chloroforme-d<sub>3</sub>/acétonitrile-d<sub>3</sub>) ont été testés mais lors de l'ajout de zinc, la pince ouverte précipitait dans ces solvants.

Nous avons donc effectué le dosage dans du DMSO-d<sub>6</sub> (Figure 70, Figure A1, Figure A2). Par ajout de ZnCl<sub>2</sub>, nous avons observé une diminution des pics correspondant à la forme fermée, et une apparition de nouveaux signaux attribués à l'espèce bis-pince **[Zn(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>**. Au vu des fortes constantes d'association entre le DMSO et Zn<sup>2+</sup>,<sup>164,165</sup> un excès de zinc a dû être utilisé pour ouvrir totalement la pince. Dans le spectre RMN <sup>1</sup>H de la forme ouverte, les protons H-7, H-8, H-9 et H-9' sont fortement déblindés par rapport à la forme fermée probablement dûs à une perte du cône d'anisotropie entre les salphens lors de leur éloignement. La RMN 2D NOESY confirme l'obtention d'une pince ouverte avec l'observation d'une corrélation entre les protons H-2 et H-5 pour **[Zn(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>**.

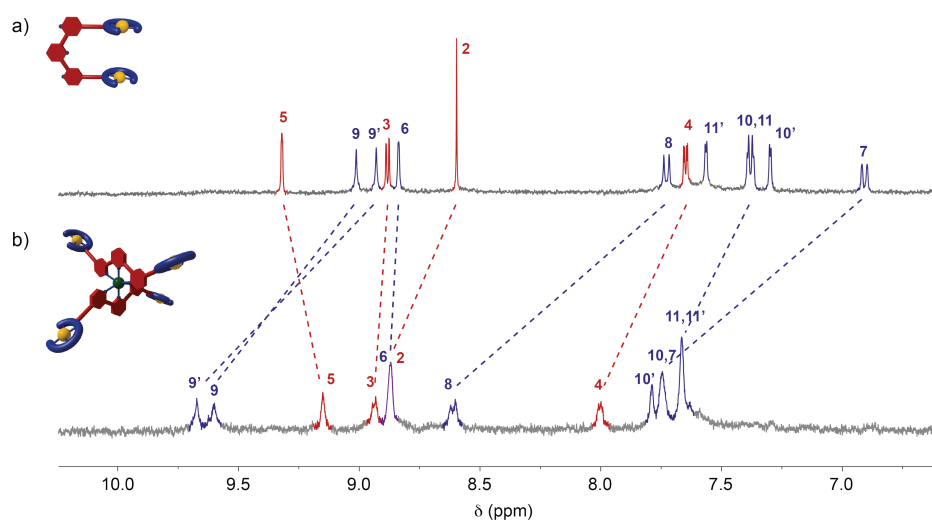


Figure 70. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, 300 K, DMSO-d<sub>6</sub>, 10<sup>-3</sup> M de a) Pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]**, b) de l'espèce **[Zn(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>**

Ces études démontrent la réversibilité du mouvement mécanique d'ouverture/fermeture par coordination/décoordination de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** avec une réponse opposée aux pincettes précédentes.

## 4. Etude d'intercalation

Inspirés par les travaux des groupes de M. Yamamura, V. Yam et B. Bosnich sur des clips moléculaires à base de platine comme hôte d'invités aromatiques plans<sup>105,106,142,166</sup> nous avons ensuite voulu étudier les propriétés de la pince fermée en tant que récepteur.

Dans un premier temps, un dosage de la pince fermée avec du coronène a été suivi par RMN <sup>1</sup>H (Figure 71), et a montré un phénomène d'intercalation. Lors de l'addition du coronène, on observe un échange rapide par rapport au temps d'acquisition pour les protons des phényles H-7, H-8, H-6 qui sont fortement blindés (entre 0.6 et 0.9 ppm) ainsi que ceux des imines H-9 et H-9' (1.1 ppm). Ce fort blindage peut être expliqué par le cône d'anisotropie du coronène positionné entre les unités salphens. La constante d'association entre la pince et le coronène a été déterminée à partir de ce dosage RMN. Le modèle correspondant à la formation d'un complexe 1 :1 donne une constante de l'ordre de K=300. Cette valeur est plus faible que pour des clip-Pt reportés dans la littérature<sup>142,166,167</sup> (entre 600 et 800), et peut être expliquée par l'encombrement stérique dû aux groupements *tert*-butyles.

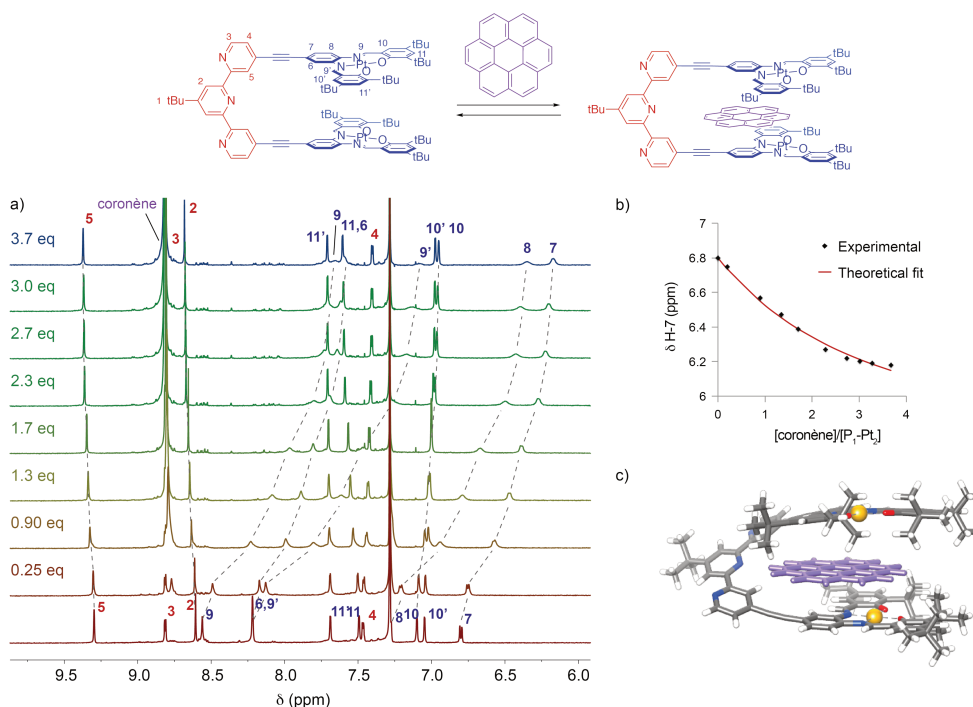


Figure 71. a) Dosage RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, 300 K, 2.0 M) entre du coronène et la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** ; b) modélisation 1 :1 ; c) optimisation DFT du complexe d'inclusion

Nous avons par la suite étudié un mélange 1/1.5 en pince fermée/coronène afin de mieux comprendre l'interaction hôte/invité. Une descente en température a tout d'abord été réalisée dans du  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figure 72). Une température de coalescence a été observée vers 220 K. A 190 K, on observe deux séries de signaux correspondant à deux espèces en échange lent par rapport au temps d'acquisition. En comparant avec le spectre de la pince fermée seule à 190 K, la série majoritaire a pu être attribuée à la pince libre, alors que la série minoritaire peut être attribuée au complexe pince/coronène.

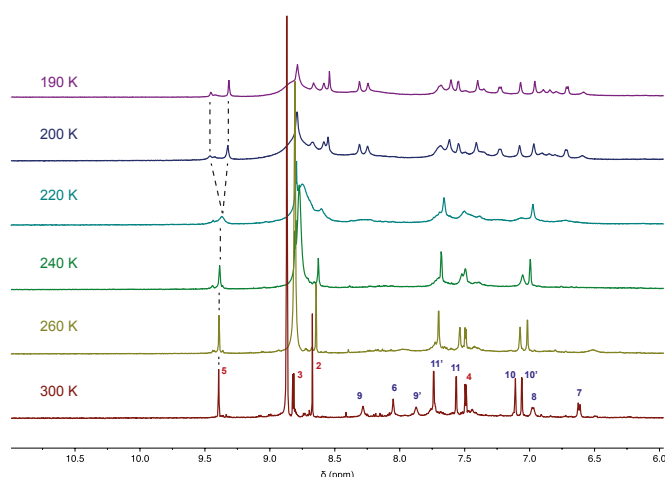


Figure 72. Variation de température (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $2.0 \cdot 10^{-3}$  M) pour un mélange 1/1.5 pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** /coronène

Nous avons également effectué des expériences 2D NOESY pour ce mélange 1/1.5 en pince/coronène. Aucune corrélation NOESY n'a été observée entre les protons du coronène et la pince. Cela peut s'expliquer par la faible constante d'affinité et l'échange rapide par rapport au temps d'acquisition de la RMN. Toutefois, dans les mêmes conditions expérimentales, pour la pince fermée, des corrélations entre les protons H-7/H-12' et H-10/H-13' avaient été observées. Ces corrélations n'ont pas été visibles pour le mélange pince/coronène, indiquant une augmentation de la distance entre les deux salphen-Pt et donc une probable intercalation du coronène. Le complexe 1:1 a été caractérisé par spectrométrie de masse ESI, avec des pics à  $m/z$  2101.9, 2123.8 et 1239.8 correspondant respectivement aux espèces  $[\text{coronène} \subset \mathbf{[P_1-Pt_2]} + \text{H}]^+$ ,  $[\text{coronène} \subset \mathbf{[P_1-Pt_2]} + \text{Na}]^+$  et  $[\text{coronène} \subset \mathbf{[P_1-Pt_2]} + \text{K}]^+$ .

Nous avons ensuite comparé les tailles des espèces par RMN DOSY dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 K. Le coefficient de diffusion de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** est de  $9.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et celui du

coronène de  $1.38 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , alors que pour le mélange 1/1.5 les coefficients sont de  $6.79 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1.31 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La diminution du coefficient de la pince fermée indique un plus grand rayon hydrodynamique et donc une augmentation de la taille de la pince. Ce résultat va dans le sens de la formation d'un complexe d'inclusion avec l'intercalation du coronène qui augmente la distance entre les Pt-salphen en accord avec les résultats de la NOESY présentés précédemment. Le coefficient de diffusion du coronène est également affecté par la présence de la pince avec une légère diminution qui confirme son intercalation dans la pince. En effet, le coronène étant en échange rapide, on observe ici un coefficient de diffusion moyen entre la forme libre et encapsulée.

Le complexe hôte/invité pince/coronène a également été modélisé par DFT. Le coronène est intercalé entre les deux salphen-Pt, avec une distance entre un salphen et le coronène de  $3.8 \text{ \AA}$  - trop élevée pour observer une corrélation en RMN NOESY – mais assez proche pour expliquer les shifts importants lors du dosage RMN.

D'autres invités aromatiques plan ont également été testés. Lors de l'addition de pérylène, de faibles shifts ont été observés par RMN, indiquant une intercalation mais avec une constante d'association trop faible pour être correctement évaluée (Figure 73, Figure A5). Nous avons également étudié l'ajout de Pt-salphen afin d'avoir des interactions Pt-Pt. Malheureusement, aucune interaction n'a été observée probablement à cause de l'encombrement des groupements *tert*-butyles. Du  $\text{C}_{60}$  a également été testé mais aucun changement dans le spectre RMN n'a été observé allant dans le sens qu'il n'existe pas d'affinité entre la pince [**P1-Pt2**] et le  $\text{C}_{60}$ . La taille élevée et la forme convexe du fullerène sont probablement à l'origine de cette absence d'intercalation ou d'interactions entre les Pt-salphen et le  $\text{C}_{60}$  à l'extérieur de la pince.

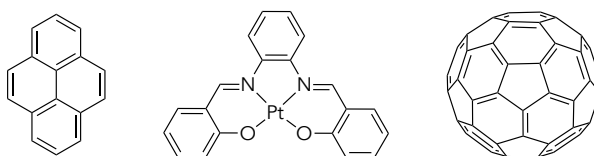


Figure 73. Hôtes étudiés lors des études d'intercalation

## 5. Conclusion

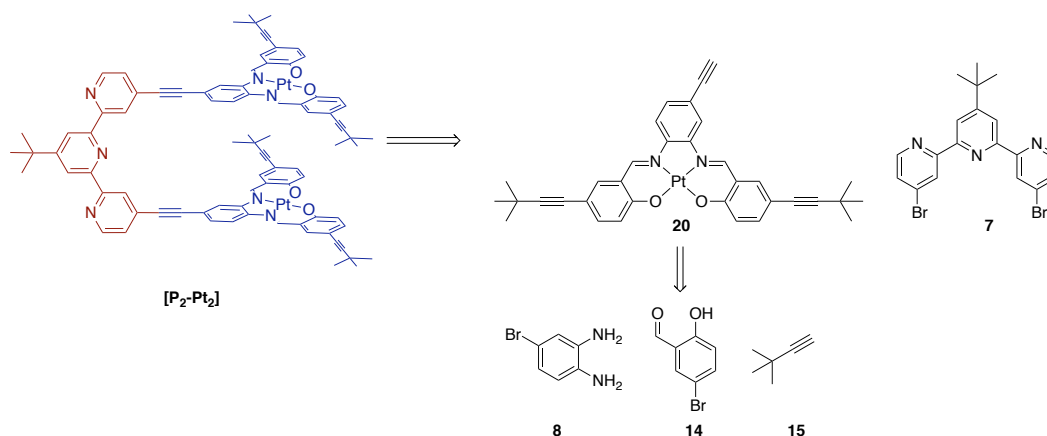
La synthèse d'une nouvelle terpyridine substituée en position 4,4'' nous a permis d'accéder à une nouvelle architecture de pince induisant un mouvement d'ouverture/fermeture, inverse de celui précédemment utilisé dans le laboratoire. De par l'absence de métal dans la forme pince fermée, la cavité ainsi obtenue sera plus grande et plus flexible pour une interaction hôte/invité. Parmi les invités essayés, seul le coronène a montré une affinité significative pour la pince fermée. Des études par spectrométrie de masse, RMN et des calculs DFT nous ont permis de démontrer son intercalation entre les unités Pt-salphen.

Toutefois, au vu de la faible constante d'affinité entre les pincés et le coronène, aucune étude de luminescence n'a été effectuée. En effet, d'après le spectre UV-visible décrit précédemment, cela nécessiterait de travailler à de faibles concentrations (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$  M), rendant la proportion coronène/pince très faible devant celle de pince libre. Ainsi le profil obtenu lors d'études de phosphorescence correspondrait à celui de la pince et non à celui du complexe d'inclusion. Les propriétés de luminescence seront exploitées dans la partie 4 de ce chapitre.

Les résultats précédents montrant une faible affinité pour les invités, nous avons donc conçu une nouvelle pince, comportant des groupements *tert*-butyles plus éloignés afin d'augmenter la constante d'affinité d'intercalation.

## III. Synthèse d'une pince Pt étendue

En analogie avec la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** précédente, la synthèse de la pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]** a été envisagée par une stratégie de chimie sur le complexe avec comme étape clé un double couplage de Sonogashira entre la terpyridine 4,4'' **7** substituée précédemment décrite et un complexe de salphen Pt étendu **20** (Schéma 11).

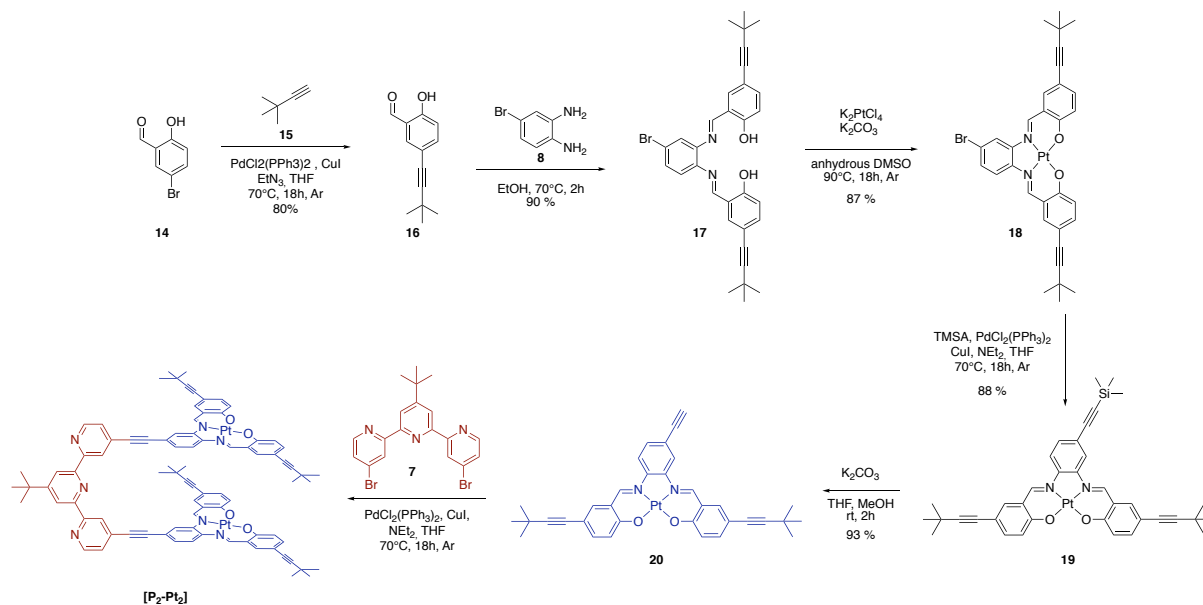
Schéma 11. Schéma de rétrosynthèse de la pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]**

## 1. Synthèse

La synthèse est présentée en Schéma 12. Un premier couplage de Sonogashira a été réalisé entre le 3,3-diméthylbut-1-yne **14** et le 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde **15** afin d'introduire les groupements *tert*-butyles éloignés pour donner le salicylaldéhyde **16**. Puis le salen non métallé **17** est d'abord formé par condensation entre la diamine **8** et le salicylaldéhyde **16** dans l'éthanol (Schéma 10). Ce ligand étant peu soluble dans l'éthanol à cause de fortes interactions  $\pi$ , une purification par précipitation a été réalisée (90% de rendement). L'ajout de  $K_2PtCl_4$  dans du DMSO a permis la coordination d'un ion de platine sur le site libre du salphen **18** avec un rendement de 87 %. Le complexe **18** a ensuite été engagé dans un couplage de Sonogashira en présence de  $CuI$ ,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $NEt_3$  sous atmosphère inerte pour donner le complexe **19**. L'alcyne vrai **20** est ensuite obtenu par déprotection par  $K_2CO_3$  dans un mélange MeOH/THF avec un rendement de 93 %. Ce dernier fut ensuite engagé dans un double couplage de Sonogashira avec la terpyridine dibromée **7**. La séparation de la pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]** et du sous-produit issu de la réaction de Glaser d'homocouplage de l'alcyne **20** a été essayée par chromatographie et précipitation. Malheureusement, ces deux derniers complexes ont des propriétés similaires et n'ont pas pu être séparés. Nous avons donc ensuite essayé de jouer sur la différence de solubilité entre la pince ouverte et la pince fermée. Du  $ZnCl_2$  a donc été ajouté à la pince fermée **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]** dans du chloroforme et le précipité ainsi formé a été isolé. Malheureusement, ce traitement n'a pas permis d'éliminer la totalité du produit Glaser qui était présent à 30 %. Une purification grâce à une colonne par exclusion stérique n'a pas été testée, car un essai avec la pince platine précédente **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** n'avait pas été concluant.

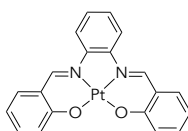


Malgré la présence du produit Glaser la pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]** a été caractérisée par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse de haute résolution avec un massif à  $m/z$  1695.5322 correspondant à l'espèce  $[(\mathbf{P}_2\text{-Pt}_2)^+ \text{Na}]^+$ .

Schéma 12. Synthèse de la pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]**

## 2. Etude d'intercalation

Les premières analyses RMN ont montré qu'en solution la pince fermée présente des signaux très larges et mal définis à température ambiante, que ce soit dans des solvants coordinants ou non coordinants. Cette observation peut être expliquée par les probables fortes interactions  $\pi$  intra et intermoléculaires. Une montée en température dans du THF- $d_8$  a permis d'affiner les signaux à partir de 320 K. Un complexe de salphen Pt a été ajouté à une solution de pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]** dans du THF- $d_8$ , mais aucune interaction hôte/invité n'a été observée.

Schéma 13. Pt-salphen utilisé pour comme invité avec la pince **[P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>]**

### 3. Conclusion

Une pince Pt étendue a pu être obtenue, toutefois la purification finale reste à optimiser pour éliminer le produit de Glaser restant. Des études préliminaires d'intercalation avec un complexe de Pt-salphen ont été entreprises sans toutefois s'avérer probantes. Les groupements *tert*-butyles restent nécessaires pour des raisons de solubilité, mais semblent empêcher la formation d'interactions Pt-Pt intermoléculaires.

Afin d'exploiter les propriétés des Pt-salphen et donc des pincettes Pt, nous nous sommes demandés s'il était possible de synthétiser des complexes bimétalliques à partir de la géométrie de la terpyridine substituée en position 4,4''.

## IV. Etude de Poly-pincettes Pt luminescentes

D'après les résultats précédents, nous avons pu observer que lors de l'ajout de zinc à la pince fermée on obtenait un complexe bis-terpyridine. Nous avons souhaité utiliser la versatilité du ligand terpyridine pour obtenir des complexes bis ou tris-pince par coordination avec des lanthanides (Figure 74).

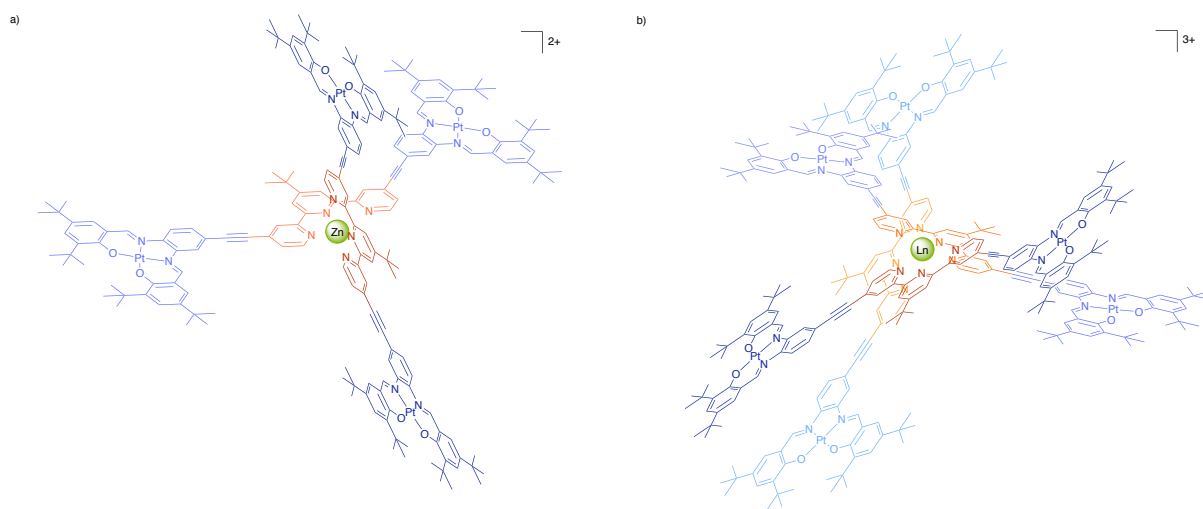


Figure 74. Complexes multi-pincettes cibles à partir de la pince  $[P_1-Pt_2]$

Ce type d'architecture permettrait de combiner les propriétés photo-physiques des Pt-salphen et des lanthanides avec une potentielle sensibilisation du lanthanide par un effet d'antenne de la partie platine.

Les orbitales f des lanthanides contrairement aux orbitales d et p sont très contractées, le couplage spin-orbite (couplage entre le moment cinétique orbitalaire de l'électron et son moment cinétique de spin) n'est donc plus négligeable. Les complexes de lanthanides ont généralement une coordinance de 9, et les ligands les plus employés sont des bases dures de Lewis telles que du fluor (TBAF par exemple) ou de l'oxygène. Du fait du caractère contracté des orbitales f, ces dernières présentent peu de recouvrement orbitalaire avec les ligands, impliquant donc une très grande labilité de ces derniers. Par exemple une molécule d'eau restera dans la sphère de coordination d'un complexe de Chrome(III) hexaaqua  $10^8$ s alors que pour les lanthanides elle restera  $10^{-8}$  s.<sup>168</sup> Des macrocycles ou des ligands polydentates sont très largement utilisés pour réduire la labilité grâce à un effet chélate.

Les orbitales f étant contractées, le champ de ligand n'a que très peu d'influence sur les propriétés spectroscopiques des lanthanides<sup>169</sup>. Le complexe le plus connu à base de lanthanide est le matériau  $Y_2O_3:Eu(III)$ <sup>170</sup> qui est à l'origine des tubes cathodiques et lampes fluorescentes. S.I Weissman<sup>171</sup> fut le premier en 1942 à parler d'effet antenne. Par excitation d'un ligand suite à une absorption, une première conversion inter-système va avoir lieu et fait passer le ligand dans son état excité triplet. Une autre conversion intersystème entre l'état triplet du ligand et l'état excité de l'euporium qui émettra par phosphorescence dans le rouge. Le ligand va donc servir d'antenne et capter l'énergie pour la transmettre au lanthanide (Figure 75).

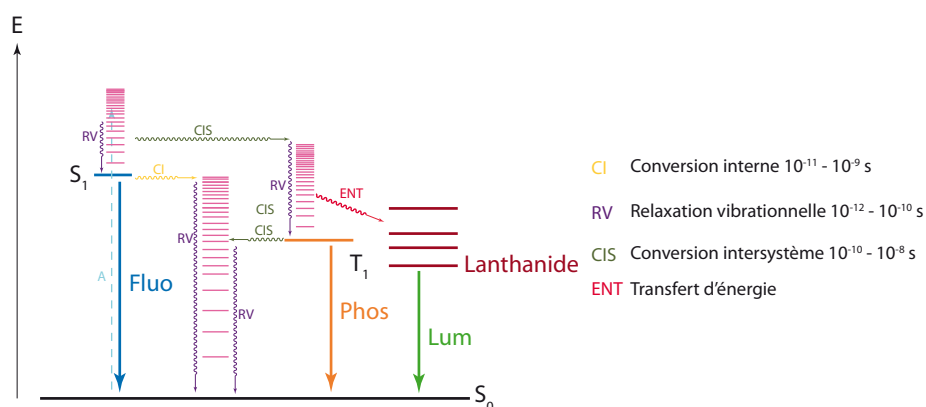


Figure 75. Principe d'effet antenne

Toutefois, synthétiser le bon ligand permettant un transfert d'énergie de l'état excité du ligand vers celui du lanthanide reste très empirique. Un effet d'antenne nécessite qu'une partie de l'énergie absorbée par les sensibilisateurs soit transférée aux états excités des

lanthanides selon différents mécanismes (Dexter et Förster entre autres). Ainsi le premier état excité du sensibilisateur doit être plus haut en énergie que le premier état excité du lanthanide (Figure 76).

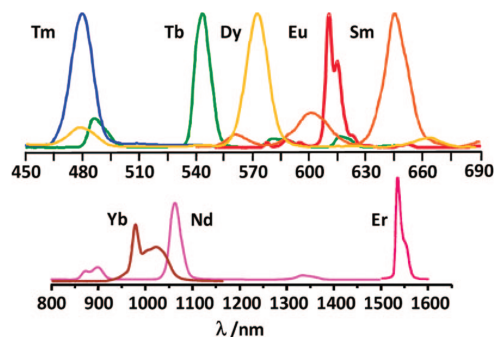


Figure 76. Spectre de luminescence de quelques lanthanides tris( $\beta$ -dicétonates)<sup>172</sup>

Une autre approche pour sensibiliser l'émission de lanthanides dans le proche infrarouge utilise une communication intermétallique avec des métaux ayant des temps de vie de phosphorescence long (tels que le Ru(II), Re(I), Os(II), Au(I), Pt(II), Ir(III)). Quelques exemples de complexes de Pt ont été utilisés comme sensibilisateurs, connectés à des complexes de Ln(hfac)<sub>3</sub> (hfac = hexafluoroacétylacétonate) (Figure 77).<sup>169</sup> Les ligands hfac ont été utilisés pour compléter la sphère de coordination des lanthanides et éviter des désexcitations non radiatives provoquées par la coordination de molécules d'eau.

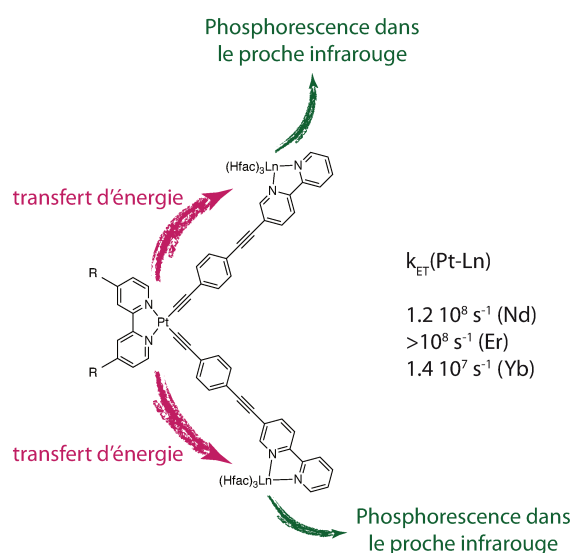


Figure 77. Complexes PtLn<sub>2</sub> pour un transfert Pt-Ln et exemple publié par Z-N Chen<sup>173</sup>

## 1. Etude de complexes terpy-Ln

Les complexes terpyridine lanthanide sont connus dans la littérature et ont principalement été étudiés par J-C. Bünzli grâce à l'obtention de structures cristallographiques.<sup>174-176</sup> A notre connaissance, aucun dosage RMN n'avait été effectué pour suivre l'évolution de complexes terpyridine-lanthanide. Nous avons donc tout d'abord réalisé des dosages RMN pour mettre au point des conditions expérimentales avec de simple ligand terpyridine avant d'utiliser la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** (Schéma 14). La terpyridine ayant trois azotes est une base molle de Lewis, et n'est donc pas un ligand idéal pour coordiner des lanthanides. Toutefois, cet aspect peut être compensé par l'effet chélate du fait qu'elle soit tridentate.

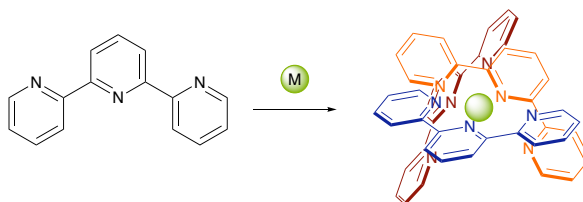


Schéma 14. Formation de complexe tris-terpyridine lanthanide

Les premiers dosages ont été réalisés en utilisant des lanthanides diamagnétiques tels que le lanthane et le lutétium et en changeant les contre-ions utilisés et le solvant. En effet, les lanthanides paramagnétiques éclatent les signaux sur une plus grande gamme de déplacement chimique et rendent l'étude plus compliquée. Les lanthanides sont connus pour avoir une coordinance préférentielle de 9. Nous avons omis dans les schémas réactionnels tous les contre-ions ou molécules d'eau complétant la sphère de coordination. En effet, en fonction du contre-ion utilisé, ce dernier peut être coordonné au métal (dans le cas des chlorures généralement) ou au contraire se trouver à proximité du site métallique sans former de liaisons (dans le cas des triflates) auquel cas, des molécules d'eau compléteront la sphère de coordination.

Lors du dosage (Figure 78) d'une solution de terpyridine **21** par Lu(OTf)<sub>3</sub> dans un mélange chloroforme-d<sub>3</sub>/acétonitrile-d<sub>3</sub>, on observe une disparition des signaux de la terpyridine libre, et l'apparition de signaux larges d'un complexe de terpyridine de 0.0 à 0.5 eq. A 0.6 eq de nouveaux signaux apparaissent tandis qu'à 1.0 eq il n'y pas plus de signal correspondant à la terpyridine libre. On peut donc penser à partir du nombre d'équivalent,

que nous avons formé un complexe mono-terpy lutétium. Nous n'observons pas à priori de signaux pouvant correspondre à une espèce *tris*-terpyridine.

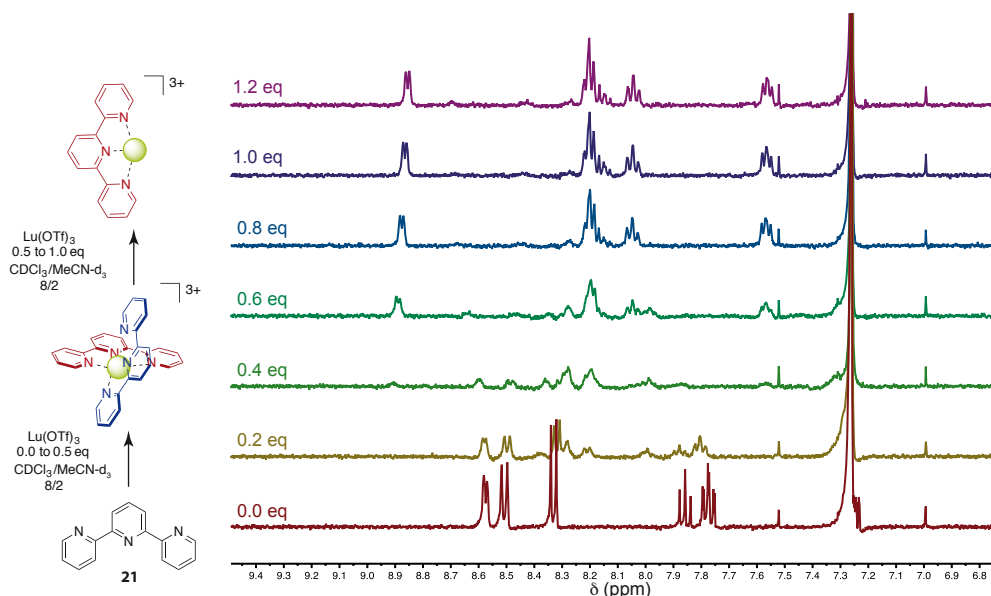


Figure 78. Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300K,  $10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  8/2) d'une terpyridine 21 par  $\text{Lu}(\text{OTf})_3$

La même expérience a été réalisée en utilisant un sel de  $\text{LuCl}_3$ . Un dosage similaire a été obtenu, mais avec des signaux larges et mal définis comparés à ceux du sel triflates.

Une terpyridine encombrée (4,4',4''-Tri-*tert*-Butyl-2,2':6',2''-terpyridine) a également été testée en présence de  $\text{Lu}(\text{OTf})_3$  pour déterminer quel rôle l'encombrement pouvait jouer sur la formation de complexes lanthanide. Néanmoins, des résultats similaires aux précédents ont été obtenus. Les signaux correspondant à la terpyridine libre disparaissent entre 0.0 et 0.5 équivalent, tandis qu'aucune nouvelle espèce n'est observable par RMN. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un précipité se forme au sein du tube RMN, ce dernier pouvant correspondre au complexe bisterpyridine- $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ . De 0.5 eq à 1.0 eq, une nouvelle série de signaux apparaît, correspondant au complexe monoterpyridine totalement soluble.

D'après les dosages précédents, les sels de triflates semblent mieux adaptés pour des études RMN dans un mélange de solvant  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$ . Toutefois, aucun complexe *tris*-terpyridine lanthanide n'a été observé.

## 2. Etudes de complexes multipinces lanthanides par RMN

Nous avons donc choisi, au vu des résultats précédents, de réaliser un dosage dans un mélange  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** par une solution de  $\text{Lu}(\text{OTf})_3$  et  $\text{Eu}(\text{OTf})_3$  (Figure 79). Pour le lutétium, entre 0.0 et 0.5 eq on observe la disparition des signaux correspondant à la terpyridine libre et l'apparition d'une nouvelle série de signaux. A 0.5 eq une seule espèce semble être observée pouvant correspondre à un complexe bis-terpy. L'ajout jusqu'à 1.0 eq ne change pas les signaux. Pour le dosage effectué avec de l'euporium triflate, les résultats ont été identiques.

Nous avons également comparé les tailles des espèces par RMN DOSY dans le mélange  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  à 300 K. Le coefficient de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** est de  $9.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  alors que pour l'espèce bis-pince Lu et Eu les coefficients sont respectivement de  $4.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $5.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est bien en accord avec la formation d'espèces ayant des tailles plus importantes en solution.

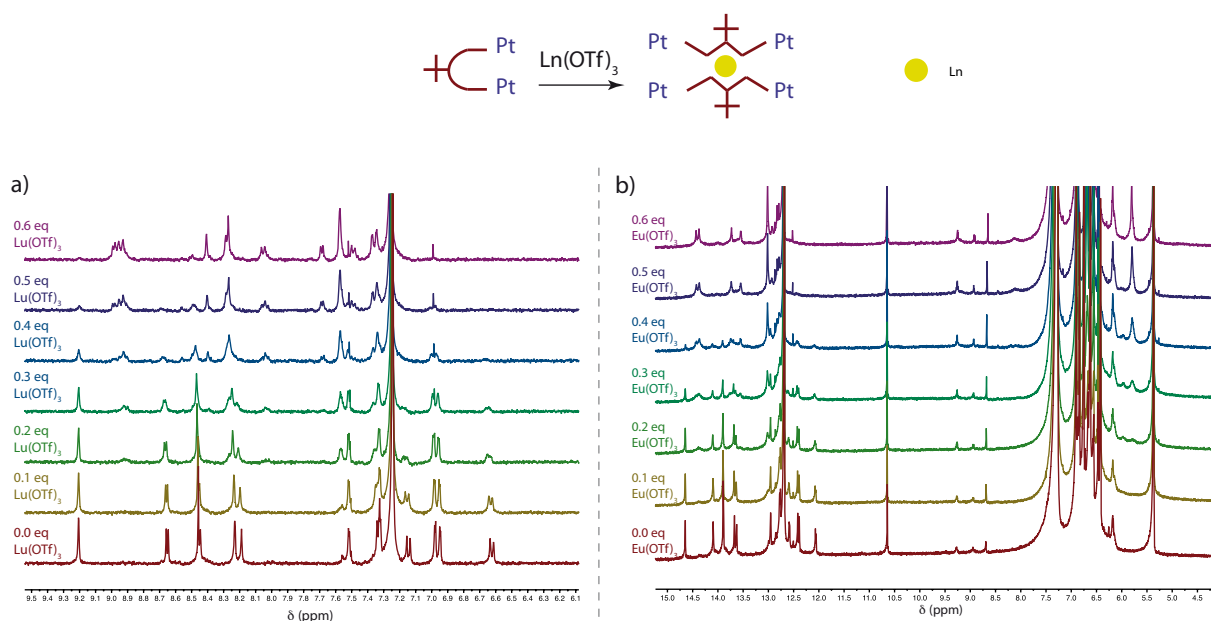


Figure 79. Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300K,  $10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  8/2) de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** par des sels  $\text{Ln}(\text{hfac})_3$  a)  $\text{Ln}=\text{Lu}$  ; b)  $\text{Ln}=\text{Eu}$

Un dosage RMN de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** par du  $\text{Lu}(\text{hfac})_3$  a ensuite été réalisé. Le sel de lanthanide étant déjà hexacoordiné par les ligands hfac, la sphère de coordination devrait être complétée par une seule terpyridine de la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]**. Une seule évolution a été observée avec la disparition progressive des signaux correspondant à la pince fermée et

l'apparition de nouveaux signaux jusqu'à 1.0 eq, ce qui laisse penser que l'espèce formée est la mono-pince-Lu. De plus le spectre final proton est très différent de celui obtenu pour l'espèce *bispince*-Lu précédent. Le complexe n'a pas pu être caractérisé par DOSY, du fait de sa précipitation partielle dans le tube RMN, indiquant une faible solubilité de ce dernier comparé au complexe bis-pince.

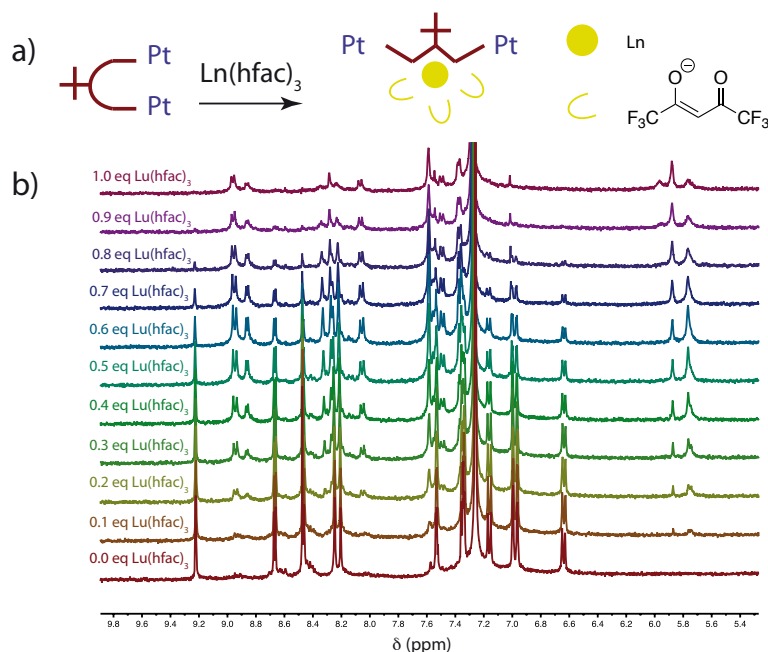


Figure 80. a) Ajout de  $\text{Ln}(\text{hfac})_3$  sur la pince Pt [ $\text{P}_1$ - $\text{Pt}_2$ ], b) Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  8/2,  $10^{-3}\text{M}$  par  $\text{Lu}(\text{hfac})_3$ )

Devant ces résultats prometteurs nous avons donc étudié ces complexes par UV-visible et leurs propriétés de luminescence.

### 3. Etude par spectroscopie UV-visible

Des ajouts de sel de lanthanide à une solution de pince dans du chloroforme anhydre ( $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ) ont été réalisés.

L'évolution du spectre UV-visible de la pince fermée lors de l'ajout de  $\text{Lu}(\text{OTf})_3$  (Figure 81) montre une seule évolution linéaire de 0.0 à 1.2 eq de  $\text{Lu}^{3+}$ , comportant deux points isobestiques (318 et 283 nm). Ces points confirment donc un équilibre entre deux espèces absorbant sur la gamme de longueur d'ondes (pince fermée et pince comportant du lutétium sur la terpyridine). Contrairement au dosage précédent réalisé par ajout de zinc, on



n'observe pas de plateau à partir de 0.5 eq. L'utilisation du programme sur Matlab développé par P.Thordarson,<sup>161</sup> a permis de modéliser l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde en fonction du nombre d'équivalents de lutétium ajoutés. Le meilleur modèle correspond à une complexation de type 2 ligands :1 métal avec des constantes de complexation plus faibles que celles observées pour le zinc, ce qui est en accord avec l'absence de plateau à 0.5 eq (Table 1). Ce résultat peut aussi s'expliquer par le fait que la terpyridine est une base molle alors que les lanthanides sont des acides durs.

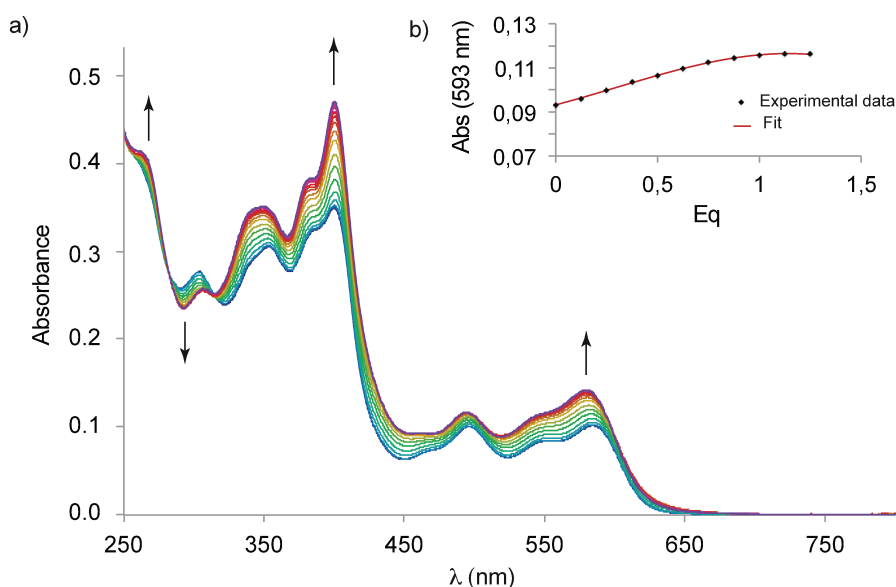


Figure 81. Figure 82 a) Dosage UV-Vis de **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** (CHCl<sub>3</sub>, 5.0×10<sup>-6</sup>mol.L<sup>-1</sup>) par Lu(OTf)<sub>3</sub> ( en solution à 593 nm) b) Absorption à 593 nm et fit (modèle 2 :1)

Le même dosage réalisé avec de l'Eu(OTf)<sub>3</sub> fournit des résultats similaires (points isobestiques à 283 nm et 318 nm), avec la formation d'une espèce 2 :1 (Figure A6). La cinétique de formation du complexe s'est avérée lente, l'addition de 1.5 eq de l'Eu(OTf)<sub>3</sub> à une solution de pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]**, a montré qu'il fallait attendre 10 min entre l'ajout d'équivalents d'Eu et l'acquisition du spectre UV-Vis (Figure A7).

Des dosages ont également été réalisés avec hfac comme contre-ions afin de compléter la sphère de coordination des lanthanides. L'évolution du spectre UV-visible de la pince fermée lors de l'ajout de Lu(hfac)<sub>3</sub> (Figure 83) montre une seule évolution linéaire de 0.0 à 1.2 eq de Lu<sup>3+</sup>, comportant un point isobestique (600 nm). Ce point confirme donc un équilibre entre deux espèces absorbant sur la gamme de longueur d'onde (pince fermée et pince comportant du lutétium sur la terpyridine). Un plateau n'est pas observé à partir de

1.0 eq, indiquant une constante de complexation faible. L'utilisation du programme sur Matlab développé par P. Thordarson<sup>161</sup>, a permis de confirmer la stœchiométrie de 1 :1 en pince/Lu et la valeur faible de la constante (Table 1). Contrairement au sel de triflate, la cinétique de formation du complexe s'est avérée très rapide (de l'ordre de quelques secondes).

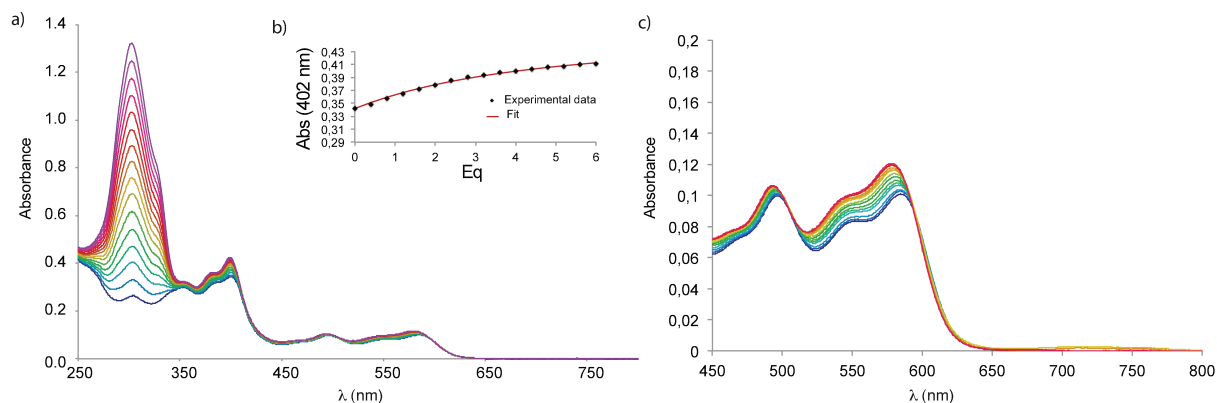


Figure 83. a) Dosage UV-Vis de **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** (CHCl<sub>3</sub>, 5.0×10<sup>-6</sup>mol.L<sup>-1</sup>) par Lu(hfac)<sub>3</sub> (en solution dans MeCN), b) Absorption à 402 nm et fit (modèle 1 :1), c) zoom de l'absorbance entre 450 et 800 nm

Les dosages avec de l'Eu(hfac)<sub>3</sub> et Nd(hfac)<sub>3</sub> ont permis de montrer que quelque soit le sel hfac de lanthanide utilisé, des résultats très similaires ont été obtenus pour les longueurs d'onde des points isobestiques (593 et 596 nm respectivement) et pour les valeurs des constantes de complexation (Figure A8, Figure A9).

<b>[M-(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup></b>			<b>[M-(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)]<sup>n+</sup></b>		
ZnCl <sub>2</sub>	Lu(OTf) <sub>3</sub>	Eu(OTf) <sub>3</sub>	Lu(hfac) <sub>3</sub>	Eu(hfac) <sub>3</sub>	Nd(hfac) <sub>3</sub>
Log(K <sub>1</sub> ) >8	Log(K <sub>1</sub> ) =4.8	Log(K <sub>1</sub> )=4.7	Log(K)=4.7	Log(K)=4.5	Log(K)=4.9
Log(K <sub>2</sub> ) >8	Log(K <sub>2</sub> ) =3.6	Log(K <sub>2</sub> ) =3.9			

Table 1. Constantes de complexation de différents lanthanides avec la pince **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]**

La spectroscopie UV-visible nous a donc permis de compléter et confirmer les dosages RMN. L'utilisation d'un sel triflate mène à une espèce bis-pince lanthanide. Les triflates étant peu coordinants, trois molécules d'eau devraient donc compléter la sphère de coordination. Au contraire l'utilisation d'un sel hfac, mène à la formation d'une espèce mono-pince, où trois hfac complètent la sphère de coordination.

## 4. Phosphorescence

Même si la présence de molécules d'eau coordonnées au lanthanide est connue pour diminuer le rendement quantique de luminescence des lanthanides, la différence de structures entre les espèces bis et mono pince pourrait mener à des propriétés de phosphorescence intéressantes. Dans ces études préliminaires, les spectres d'émission ont été enregistrés sans dégazage, malgré un quenching de la phosphorescence par le dioxygène triplet de l'air, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus entre eux.

Le spectre d'émission de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** (Figure 84) comporte une émission structurée à 665 nm comme la pince Pt substituée en position 6,6'' étudiée précédemment dans le laboratoire. L'émission comporte également deux épaulements à 618 et 745 nm.

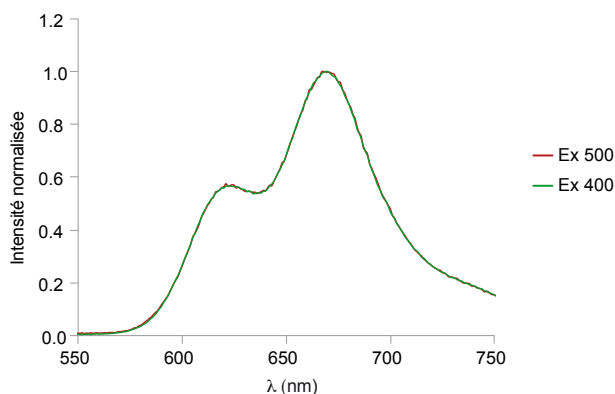


Figure 84. Spectres d'émission normalisés de solutions non dégazées de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** dans CHCl<sub>3</sub> à 298 K à différentes longueurs d'onde d'excitation

Au vu du spectre d'émission de la pince Pt, du samarium, néodyme et europium seront utilisés comme lanthanide puisqu'ils semblent avoir les bons niveaux d'énergie pour espérer un effet d'antenne.

L'ajout d'un lanthanide triflate (samarium et néodyme) ne change pas la structuration de l'émission, que ce soit pour une solution dégazée ou non dégazée. Des études plus poussées devront être effectuées en partenariat avec un laboratoire de photophysique afin de mesurer le temps de vie d'émission pour vérifier que la luminescence est bien de la phosphorescence et caractériser la structure de l'émission observée.

De plus, par une excitation à 500 nm (donc sur les transitions centrées sur les complexes de platine), aucune bande pouvant correspondre à l'émission du lanthanide n'apparaît jusqu'à 1000 nm. Aucun effet d'antenne n'est donc observé (Figure 85). Toutefois, l'ajout de lanthanides semble quencher les propriétés de phosphorescence des Pt-salphen (intensité divisée jusqu'à 7 fois pour Nd(OTf)<sub>3</sub>). Ce résultat pourrait être dû soit à un transfert d'énergie vers les niveaux d'énergie des lanthanides qui vont ensuite relaxer de manière non radiative, soit à un quenching suite au changement de conformation de la pince ouverte par rapport à la pince fermée.

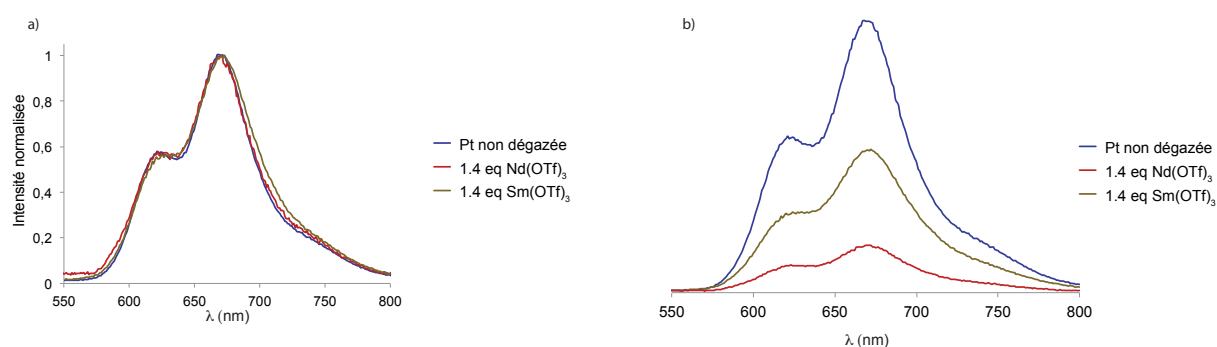


Figure 85. Spectres d'émission de solutions non-dégazées a) normalisés et b) non normalisés de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** dans CHCl<sub>3</sub> à 298 K ( $\lambda_{ex}=500$  nm)

Nous avons également étudié si l'ajout de lanthanide hfac avait une influence sur le spectre d'émission. Toutefois, pareillement, la structuration de l'émission ne semble pas radicalement modifiée, et aucune bande d'émission entre 500 et 1000 nm pouvant correspondre à une émission du lanthanide par un effet d'antenne du platine n'a été observée (Figure 86). Un quenching de luminescence des Pt-salphen a également été observé bien qu'il soit faible pour l'ajout de lutétium (intensité divisée par 1.2). Ceci peut donc corroborer l'hypothèse d'un transfert d'énergie des Pt-salphen vers les lanthanides bien que la luminescence de ces derniers ne soit pas mesurable du fait des très nombreuses relaxations non-radiatives.

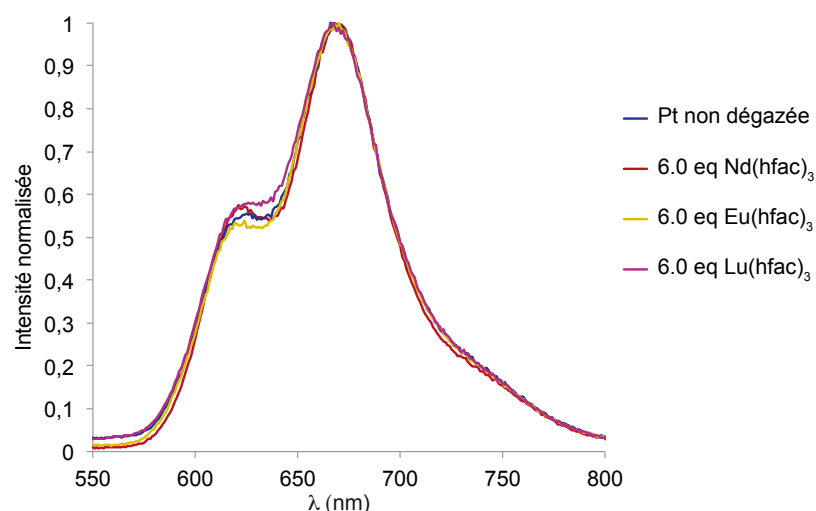


Figure 86. Spectres d'émission normalisés de solutions non dégazées de la pince fermée **[P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>]** dans CHCl<sub>3</sub> à 298 K ( $\lambda_{\text{ex}}$ =500 nm)

## 5. Conclusion

Les résultats précédents ne semblent pas prometteurs pour l'obtention de propriétés photophysiques intéressantes. Selon la source de lanthanide, on obtient soit un complexe bis-pince pour les sels triflates, soit mono-pince pour les sels hfac. L'espèce tris-pince n'a jamais été observée probablement à cause de l'encombrement stérique induit par les Pt-salphens.

Malgré l'utilisation de plusieurs sources de lanthanide, aucun transfert d'énergie n'a pu être clairement observé entre les Pt-salphens et les lanthanides à température ambiante. L'ajout de lanthanide provoque un quenching de la phosphorescence des Pt-salphens, qui pourrait être dû à une désexcitation non radiative par des molécules d'eau coordonnées aux lanthanides. Il pourrait donc être intéressant de compléter ces résultats par des études plus poussées (en milieu cryodégazé, anhydre, et à basse température) en collaboration avec un laboratoire de photophysique.

## V. Synthèse et études de complexes cyclométallés terpyridine-Pt

Lors de la synthèse de la terpyridine 4,4''-dibromée **3**, nous avons réussi à synthétiser un nouveau type de ligand tris-pyridine **4**. L'utilisation de ce ligand pourrait être intéressante dans la synthèse de nouveaux complexes de platine cyclométallés (N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N). Le premier

exemple de complexe Pt-terpyridine a été publié en 1934 par G.T Morgan et F.H Burstall à partir d'un sel de  $K_2PtCl_4$  et d'un ligand terpyridine pour donner un complexe  $[terpyPtCl]Cl$ . Les complexes de Pt(II)-terpyridine ont été très largement étudiés dans la littérature pour leur propriétés électroniques ou encore pour leur affinité avec l'ADN.<sup>177</sup>

Les complexes Pt-(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N) ont été étudié par Vivian Yam<sup>142,178-180</sup> qui a montré qu'en fonction du solvant des chaînes linéaires pouvaient être obtenues par interactions Pt-Pt et  $\pi$ - $\pi$  (Schéma 15). Il nous est donc apparu intéressant de comparer le comportement de nos complexes de Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) afin de déterminer en quoi la modification de la densité électronique par une cyclométallisation modifie les propriétés photophysiques et d'agrégation. De plus la présence d'un azote libre de la pyridine centrale, permet d'envisager une commutation des propriétés par un stimulus de pH (Schéma 15).

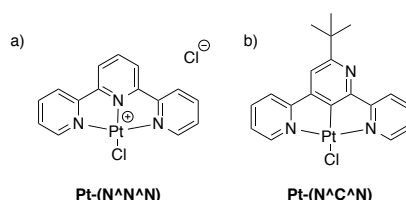


Schéma 15. a) Complexe terpyridine-PtCl b) Complexe de Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) cible

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec Eric Masson (Ohio University), différents complexes de Pt(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) ont été synthétisés en vue d'étudier leurs propriétés d'inclusion avec des cucurbituriles. En effet, récemment Eric Masson a montré que des cucurbit[n]uril (n=7,8) peuvent encapsuler des complexes métalliques terpyridines.<sup>181</sup> Les cucurbituriles sont formés à partir de la condensation de glycolurile et de formaldéhyde sous des conditions acide (acide chlorhydrique ou sulfurique à 5 M) à 100°C (Figure 87).<sup>182</sup> Le premier cucurbiturile fut isolé en 1905 par R. Behrend. En 1981 W. L. Mock a repris les travaux de R. Behrend et appela ces molécules cucurbituriles pour leur ressemblance avec des courges de la famille des cucurbitacées. Il existe différentes tailles de cucurbituriles en fonction du nombre d'unité glycolurile (de 5 à 10). La séparation des différents CB[n] est basée sur leurs différentes solubilités dans l'eau, eau/méthanol et acide chlorhydrique dilué.

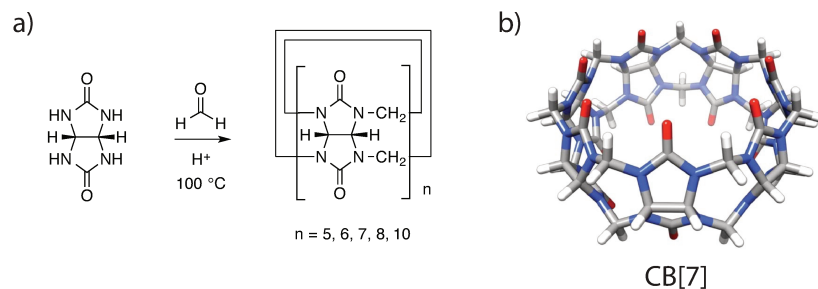


Figure 87. a) Synthèse des cucurbituriles, b) structure cristallographique d'un CB[7]

Les CB[n] ont deux groupements carbonyles hydrophiles sur chaque anneau et une cavité hydrophobe (longueur de 9.1 Å et largeur de 4.4 à 12.4 Å) où de 2 à 22 molécules d'eau peuvent être contenues. L'encapsulation d'un nouvel hôte implique donc l'éjection de ces molécules d'eau (ce qui est enthalpiquement et entropiquement favorable), désolvatation de l'hôte, et encapsulation (enthalpiquement favorable). Eric Masson a montré que des invités chargés peu solubles dans l'eau peuvent avoir de fortes affinités pour les CB permettant leur solubilisation dans l'eau.<sup>183</sup>

L'addition de CB[8] à des complexes tolyl-terpy-Pt-Adamantane (Schéma 16) mène à la formation d'un complexe tête-à-tête bis-tolyl  $\subset$  CB[8] dû aux fortes interactions  $\pi$  entre les résidus tolyl, laissant les adamantanes disponibles en tant qu'invité. Tandis que l'addition de deux équivalents de CB[7] ayant une forte affinité pour les adamantanes, va déplacer l'équilibre vers la formation d'un complexe en configuration tête-à-queue.<sup>181</sup>

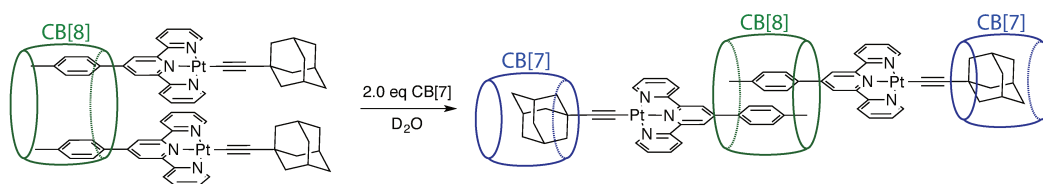
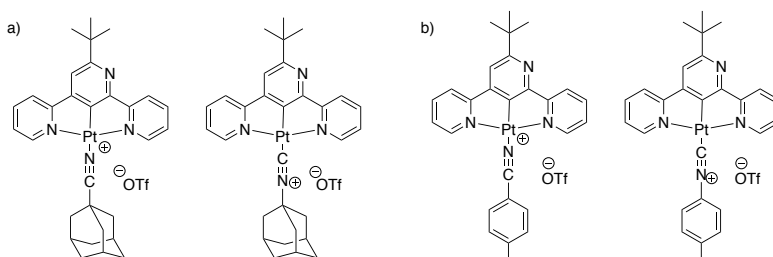


Schéma 16. Complexes d'inclusion avec des CB[7] et CB[8]

Une collaboration avec Eric Masson a donc été établie afin de comparer les interactions entre des CB[n] et les complexes Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) (Schéma 17) comparativement avec celles avec les complexes Pt-terpy habituellement étudiés. Les complexes de Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) ont été synthétisés dans le laboratoire tandis que les CB[n] proviennent d'E. Masson. Puisque les cucurbituriles permettent la solubilisation de composés chargés, des ligands de type nitrile ou isonitrile ont été choisis. Deux types de substituants ont été retenus pour leur affinité avec les CB. Les premiers sont des dérivés nitrile et isonitrile-adamantane connus pour leur

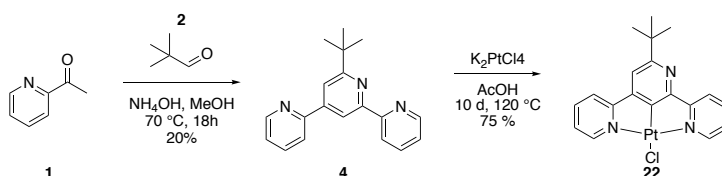
forte affinité avec les CB[7] ( $\log K > 8$ ), tandis que les seconds sont des dérivés nitriles et isonitrile-tolyle ayant une plus forte affinité avec les CB[8] en formant des complexes 2:1.<sup>145,184,185</sup> Louise Miton lors de son stage de M1 a réalisé les études RMN de l'encapsulation des complexes avec des CB[n].

Schéma 17. Complexes Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) cibles

## 1. Synthèse

### a) Complexe terpyridine-PtCl

Le complexe de [Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)Cl] **22** est formé par coordination de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> sur le ligand tris-pyridine **4** obtenu précédemment. Après chauffage à 120°C dans de l'acide acétique pendant 10 jours, le complexe est obtenu avec 75% de rendement sous forme d'un solide jaune (Schéma 18).<sup>186</sup>

Schéma 18. Synthèse du complexe Pt-Cl **22**

Des mono-cristaux du complexe **22** ont été obtenus par évaporation lente dans l'acétonitrile (Figure 88). Le complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P1, avec une maille de 1028 Å<sup>3</sup> ( $a=12.6144$  Å ;  $b= 6.7077$  Å ;  $c=12.6960$  Å ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  ;  $\beta = 106.73^\circ$ ). Le platine est tétracoordiné et se situe dans le plan formé par le ligand N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N et l'atome de chlore. Il adopte une géométrie plan carré légèrement déformée avec des distances N-Pt, C-Pt, N-Pt et Pt-Cl de 2.039, 2.018, 2.040, 2.399 Å respectivement. La présence du groupement *tert*-butyle implique un arrangement tête-à-queue entre deux complexes de Pt avec une distance interplanaire de 3.354 Å attendue pour du  $\pi$  stacking.



En revanche la distance Pt-Pt de 5.139 Å est trop grande pour observer des interactions Pt-Pt à l'état solide.

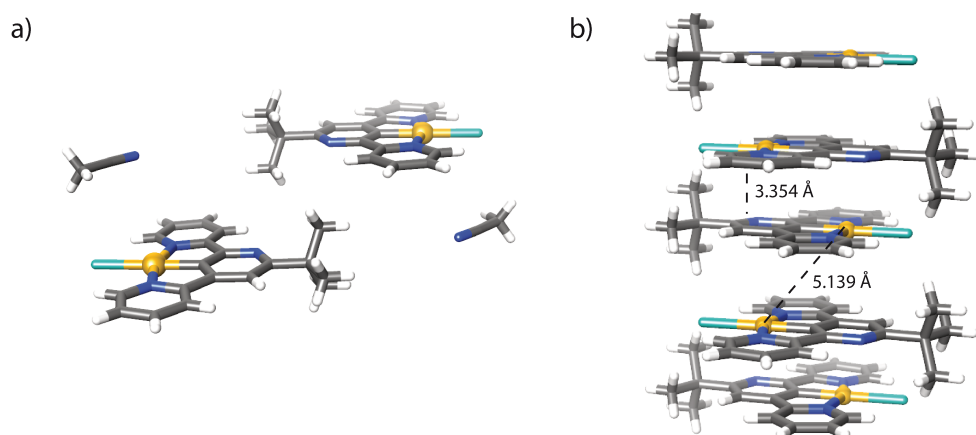


Figure 88. Structure cristallographique du complexe Pt-Cl **22**. a) Unité asymétrique, b) Empilement selon l'axe z montrant les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre complexes

### b) Complexes terpyridine-Pt-Adamantane

Le chlorure du complexe **22** a ensuite été échangé par des ligands neutres nitrile ou isonitrile afin d'obtenir les complexes cationiques de Pt désirés.

La première voie synthèse étudiée consistait en l'utilisation de triflate d'argent pour enlever le ligand chlorure de **22** Pt-Cl et former une complexe intermédiaire cationique plus réactif (Schéma 19). Ainsi, au bout de quelques minutes, un précipité de chlorure d'argent se forme, et l'addition d'un dérivé isonitrile **23** ou nitrile **25** permet d'obtenir les complexes voulus. Les complexes sont purifiés par centrifugation et précipitation dans un mélange éther diéthylique / hexane avec des rendements de 22 % pour le complexe **26** Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)-nitrile-adamantane et 96 % pour le complexe **24** Pt(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)-isonitrile-adamantane. La nette différence de rendement peut s'expliquer par la plus grande labilité des ligands nitrile par rapport aux isonitrile ce qui facilite l'isolation et purification de ces derniers.

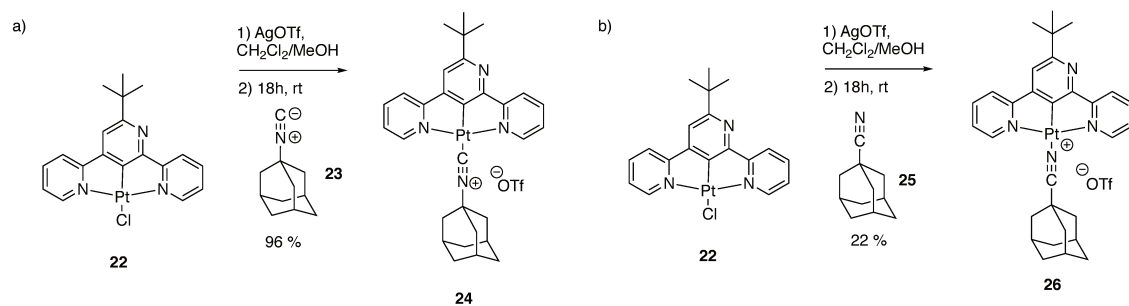


Schéma 19. Synthèse des complexes de Pt triflate adamantane **24** et **26**

Des monocristaux ont été obtenus pour le complexe Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)-nitrile-adamantane **26** par évaporation lente dans du chloroforme. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 ( $2378 \text{ \AA}^3$ ,  $a=11.9311 \text{ \AA}$ ;  $b= 14.4662 \text{ \AA}$ ;  $c=158145 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 74.142^\circ$ ,  $\beta = 67.879^\circ$ ,  $\gamma = 73.131^\circ$ ) ; Toutefois, malgré une bonne qualité de cristaux, la structure finale n'a pas pu être totalement résolue (Figure 89). Dans la structure, les complexes de Pt-Adamantane sont dans un arrangement tête-à-queue similaire à la structure du précurseur Pt-Cl **22** mais de manière inattendue il sont séparés dans des complexes d'argent. Ainsi, des interactions Pt-Ag-Pt entre deux complexes de platine et un complexe  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  avec une distance de  $3.13 \text{ \AA}$  de part et d'autre sont observées dans le cristal. Il semblerait que même après purification, du triflate d'argent était encore présent, et ce dernier a co-cristallisé avec le complexe **26**. Un deuxième complexe d'argent désordonné dont la structure n'a pu être affinée complète la structure donnant lieu à une chaîne.

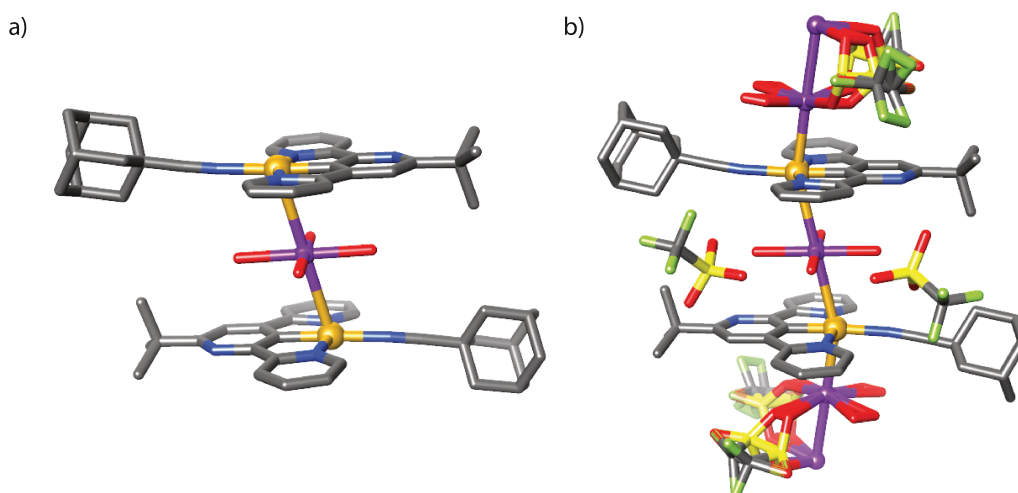
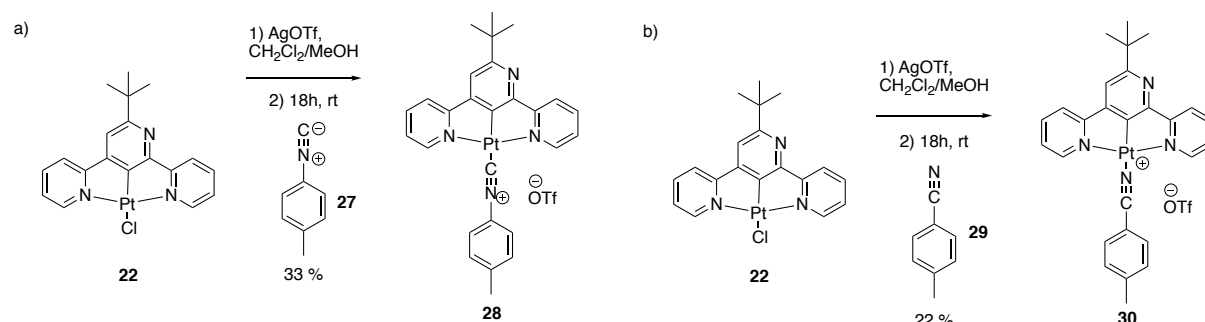


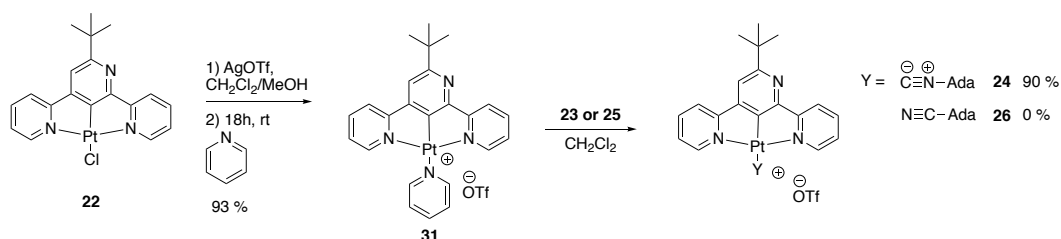
Figure 89. a) Structure cristallographique non résolue du complexe Pt **26**, b) packing selon l'axe z comportant un centre d'inversion

La substitution des chlorures a également été effectuée avec les ligands comportant un groupement tolyle **27** et **29** dans les mêmes conditions décrites précédemment. Les rendements obtenus sont de 22 % pour le complexe **30** Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)-nitrile-tolyle et 33 % pour le complexe **28** Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)-isonitrile-tolyle.

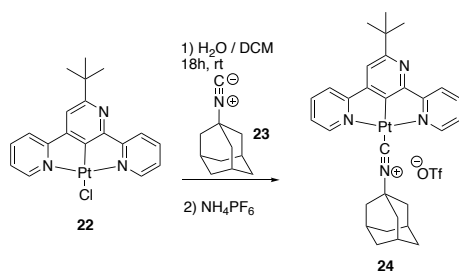
Schéma 20. Synthèse de complexe de Pt triflate tolyle **28** et **30**

Afin d'obtenir un composé pur, sans trace d'argent, nous avons essayé une autre voie de synthèse (Schéma 21). Le complexe Pt-pyridine **31** a été synthétisé selon le protocole précédent à partir du complexe Pt-Cl **22** et de triflate d'argent et a été obtenu avec 93% de rendement.

Nous avons essayé de substituer le ligand pyridine du complexe **31** dissous dans du dichlorométhane par un des ligands nitrile **25** ou isonitrile **23**. La pyridine peut être facilement déplacée par un ligand isonitrile-adamantane par la création d'une liaison Pt-C plus forte. Le complexe **24** a ainsi été isolé par cette nouvelle voie avec 90% de rendement. Toutefois, aucune substitution de ligand n'a été observée lors de l'ajout de 3 eq nitrile-adamantane. L'équilibre doit pouvoir être déplacé par un large excès, mais ceci n'a pas été testé.

Schéma 21. Synthèse des complexes Pt nitrile et isonitrile à partir d'un complexe de Pt-pyridine **31**

Nous avons également essayé la synthèse biphasique eau/DCM décrite par Che, pour la synthèse d'un complexe Pt(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)-isonitrile.<sup>145</sup> L'idée est de déplacer l'équilibre de substitution du ligand chlorure par un dérivé isonitrile-tolyle, par la formation d'un complexe de Pt cationique passant en phase aqueuse. Dans notre cas, à cause de la présence de groupements tertbutyle et d'adamantane, le complexe formé est quasiment insoluble dans l'eau, et n'a pas pu être isolé de la façon proposée par Che (Schéma 22).

Schéma 22. Synthèse biphasique du complexe **24**

## 2. Etudes hôte/invité avec des cucurbituriles

Les études RMN ont montré que les complexes nitriles se dégradent dans des solvants coordinants (DMSO- $d_6$ , acétone- $d_6$ , MeCN- $d_3$ , THF- $d_8$ ), tandis que dans les solvants peu polaires ( $CDCl_3$ , toluène- $d_8$ ,  $CD_2Cl_2$ ), les signaux des protons sont larges et mal définis probablement suite à des interactions  $\pi$  entre ligands.

Des études DOSY nous ont permis de confirmer pour les ligands nitriles, qu'il y avait une décooordination du groupement nitrile-adamantane, nitrile-tolyle et pyridine des complexes **26**, **30** et **31** dans des solvants polaires. En effet, les protons de la partie aromatique Pt-(N $\wedge$ C $\wedge$ N) n'ont pas le même coefficient de diffusion que ceux des ligands nitrile. Une espèce [Pt-(N $\wedge$ C $\wedge$ N)-DMSO] $^+$  a été observée quantitativement par spectrométrie de masse pour les échantillons dissous dans le DMSO confirmant la décooordination des ligands nitrile.

En revanche, les complexes Pt-isonitrileadamantane **24** et Pt-isonitriletolyle **28** sont stables dans tous les solvants utilisés. Par exemple, dans un solvant coordinant comme le DMSO les spectres DOSY montrent que les protons du ligand isonitrile ont le même coefficient de diffusion que ceux de la partie Pt-(N $\wedge$ C $\wedge$ N). Des études hôtes/invités ont donc été réalisées avec les complexes Pt-isonitrile **24** et **28** et des CB[7]/CB[8]. Les échantillons ont été préparés selon le protocole suivant : dans un pilulier, 1 mg de complexe de Platine et un équivalent de CB[n] ont été introduits. 0.5 mL de solvant deutéré  $D_2O$  ont été ajoutés, et le milieu a été mis dans un bain ultrason pour favoriser la solubilisation par des interactions entre les deux composés qui sont isolément peu solubles voire non solubles dans l'eau, puis la solution a été transférée dans un tube RMN.

### a) Complexe d'inclusion par des CB[7]

Les CB[7] ont des constantes d'association extrêmement élevées dans l'eau pour les dérivés d'adamantane ( $\log K > 8$ ). L'ajout de CB[7] au complexe Pt-isonitrile-adamantane **24** a permis de solubiliser ce dernier dans D<sub>2</sub>O et d'obtenir un spectre RMN résolu, bien qu'une partie du complexe reste insoluble. Une deuxième expérience a également été réalisée avec 20 % d'acétonitrile deutéré comme co-solvant permettant de solubiliser totalement le complexe de Pt (Figure 90). La formation d'un complexe d'inclusion avec le CB[7] a été confirmée par une expérience DOSY ou un même coefficient de diffusion a été observé pour les protons du complexe et ceux du CB.

Dans D<sub>2</sub>O, les protons correspondant aux groupements *tert*-butyles du complexe **24** sont blindés comparativement à ceux du complexe de Pt libre dans un mélange D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (5 : 1). Lors de l'ajout de 20% d'acétonitrile les protons du résidu adamantyle sont légèrement plus blindés que dans le mélange D<sub>2</sub>O tandis que ceux correspondant au *tert*butyle reviennent à la valeur du déplacement chimique du complexe Pt libre. Cette modification de déplacement chimique est caractéristique d'une encapsulation par des CB avec un blindage important des protons dans la cavité et un déblindage pour ceux en proximité des groupements carbonyles des deux cols. Ainsi dans D<sub>2</sub>O pur, un complexe d'inclusion Pt-isonitriladamantane **24** avec deux CB[7] serait formé tandis que l'ajout d'acétonitrile deutéré permet une désencapsulation du CB[7] présent autour du *tert*butyle. Cette interprétation a été confirmée par l'intégration des signaux qui permet de confirmer la stœchiométrie 2 :1 dans D<sub>2</sub>O et 1 :1 en présence d'ACN.

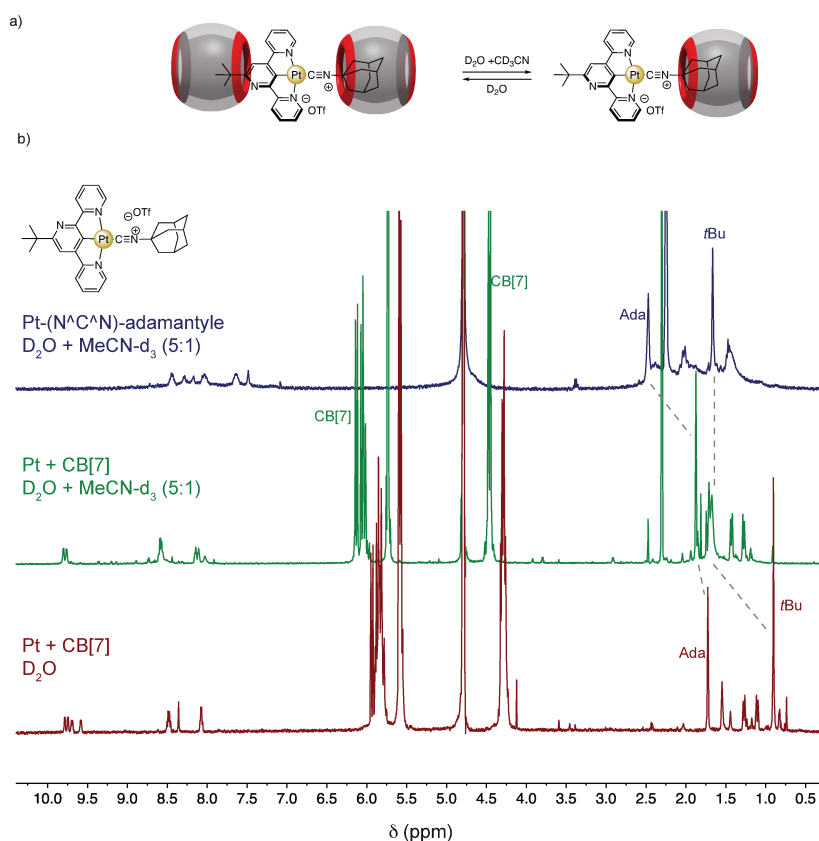


Figure 90. Spectres RMN <sup>1</sup>H du complexe Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) **24** en présence de CB[7] (600 MHz, 300 K, 2. 10<sup>-3</sup> M)

Les résultats précédents ont également été observés avec le complexe Pt-isonitrile-tolyle **28** avec un complexe d'inclusion 2 CB :1 complexe Pt **28** dans D<sub>2</sub>O, tandis qu'une désencapsulation du groupement tertibutyle lors de l'ajout d'acétonitrile est observée, menant à la formation d'un complexe d'inclusion de stœchiométrie 1 :1.

### b) Complexe d'inclusion par des CB[8]

Le CB[8] a ensuite été utilisé car la taille de sa cavité étant supérieure à celle du CB[7] (479 Å<sup>3</sup> et 279 Å<sup>3</sup> respectivement), deux groupements toyles peuvent être encapsulés au sein de la même cavité. La formation de dimères induit par la reconnaissance du CB est potentiellement intéressante pour contrôler des propriétés d'agrégation ou de luminescence.

Dans un premier temps le complexe Pt-tolyle **28** a été étudié en présence de CB[8] dans D<sub>2</sub>O. De façon assez similaire au CB[7], le spectre RMN <sup>1</sup>H montre un blindage des protons du toyle et du tertibutyle qui est dédoublé. Après ajout d'acétonitrile (20%), les deux

singulets du tertiobutyles semblent revenir sous la forme d'un seul singulet au même déplacement chimique qu'en l'absence de CB. La complexation est donc similaire à celle observée avec des CB[7] mais avec une stœchiométrie différente. En effet, l'intégration apporte une nouvelle information, contrairement aux complexes d'inclusion avec CB[7] où l'ajout d'acétonitrile permettait un changement de stœchiométrie, pour les complexes d'inclusion avec des CB[8] la stœchiométrie en CB/complexe de Pt reste de 1 : 2.

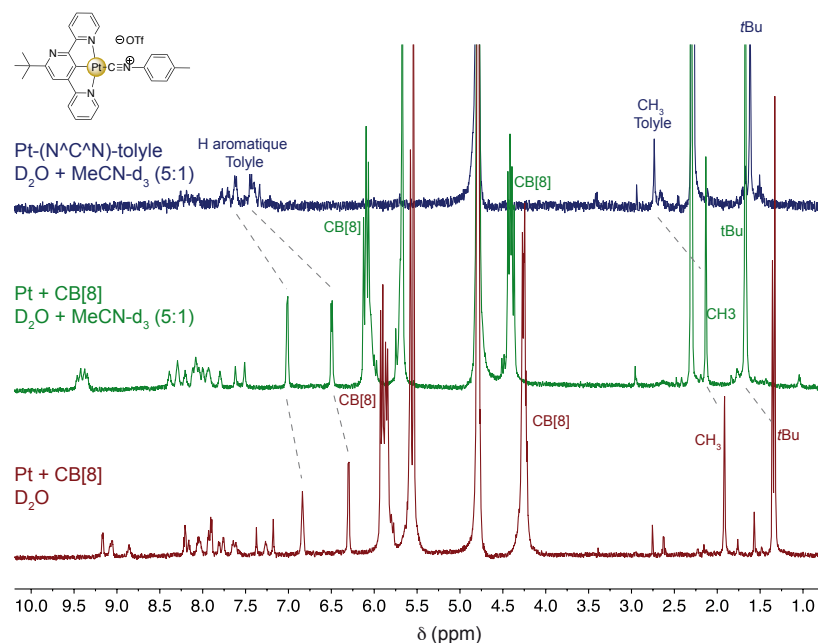


Figure 91. Spectres RMN <sup>1</sup>H du complexe Pt-(N<sup>C</sup>N) **28** en présence de CB[8] (600 MHz, 300 K, 2. 10<sup>-3</sup> M)

Différentes configurations peuvent être obtenues dans le cas d'une stœchiométrie 1 : 2 en CB : complexe de Pt. En effet, les tolyles peuvent être encapsulés par les CB sous la forme tête-à-tête ou tête-à-queue. De plus, la terpyridine étant dissymétrique, dans le cas de l'arrangement tête-à-tête, deux conformations *syn* ou *anti* sont envisageables. Au vu de la symétrie des protons du groupement tolyle, il est peu probable que le complexe d'inclusion ait une configuration tête-à-queue. L'ajout d'acétonitrile au mélange dans D<sub>2</sub>O permet de modifier la proportion des complexes *syn* et *anti* sans toutefois former un conformère majoritairement. Des études 2D devront être effectuées afin de d'attribuer les signaux correspondant à chaque conformère et ainsi déterminer leurs proportions en solution.

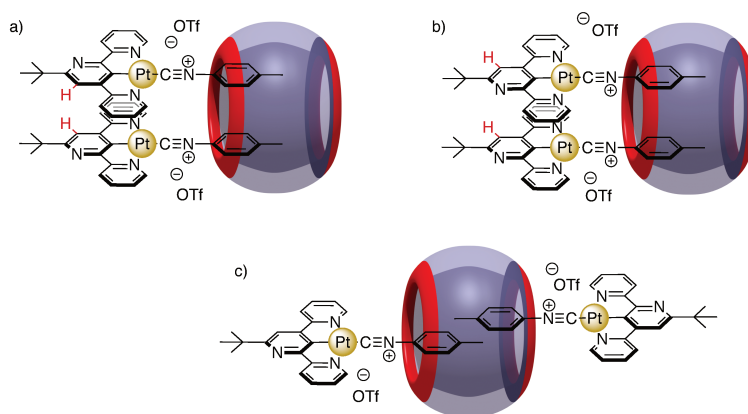


Figure 92. Conformation accessible entre des complexes de Pt et des CB[8] a) conformation *anti* de la partie (N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) et arrangement tête-à-tête pour les groupements tolyles b) conformation *syn* de partie (N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) et arrangement tête-à-tête pour les groupements tolyles c) conformation tête-à-queue des groupements tolyles

### 3. Conclusion

Ces résultats préliminaires sont encourageants pour l'étude de complexes d'inclusion entre des CB et des complexes Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N). Les complexes d'inclusion devront néanmoins être totalement caractérisés par RMN 2D, UV-visible et l'influence de l'encapsulation sur les propriétés de luminescence évaluées.

Des complexes sans le groupement tertibutyle sur la terpyridine pourront être synthétisés afin de servir de contrôle (Figure 93). Afin d'obtenir des complexes d'inclusion 2:2 et étudier leur arrangement, l'utilisation d'une terpyridine substituée par un tolyle est également envisagée.

Enfin, des études de switch pH pourront également être réalisées pour déterminer l'influence du pH sur la luminescence.

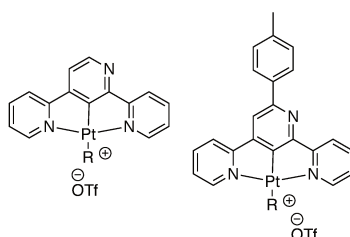


Figure 93. Proposition d'autres complexes de Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) pouvant être intéressants dans le cas de notre étude



## VI. Conclusion

Différents complexes de Pt ont été obtenus. L'obtention d'une nouvelle terpyridine **7** substituée en position 4,4'' nous a permis de synthétiser des pincés moléculaires commutables fermés par défaut avec un mécanisme inverse de celui des pincés qui avaient été étudiées précédemment (ouvertes par défaut).

La pince Pt fermée [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**] a montré des propriétés d'encapsulation d'invités aromatiques plans, ce qui n'avait jamais été observé dans les pincés précédentes. Les études hôte/invité ont été réalisées par RMN, spectroscopie UV-visible et spectrométrie de masse. Toutefois, à cause de la présence des groupements *tert*-butyles sur les Pt-salphen, la constante de complexation entre la pince et le coronène s'est avérée trop faible pour des études de luminescence. D'autres invités ont été évalués mais n'ont pas présenté d'affinité notable pour la pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**]. Afin d'améliorer les propriétés de reconnaissance et d'observer des interactions Pt-Pt, une pince Pt étendue [**P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**] a été conçue avec des groupements *tert*-butyles plus éloignés. Néanmoins les études préliminaires n'ont pas montré d'affinité significative entre cette pince Pt étendue et des complexes Pt-salphen.

Nous avons également exploité les propriétés de coordination de l'unité terpyridine de la pince [**P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>**] pour obtenir des architectures hétéropolymétalliques incorporant des lanthanides. Divers lanthanides (Eu, Sm, Nd) ont été testés en vue d'obtenir un effet d'antenne de la part des groupements Pt-salphen. Toutefois lors d'études préliminaires, aucune luminescence des lanthanides induite par transfert d'énergie depuis les Pt-salphen n'a pu être observée à température ambiante.

Lors de la synthèse de la terpyridine substituée en position 6,6'' une nouvelle terpyridine **4** dissymétrique a été obtenue. Cette dernière a été utilisée dans la formation de nouveaux complexes cyclométallés de type Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) en vue de la formation de complexes d'inclusion avec des cucurbituriles. Des premiers résultats encourageants ont été obtenus et la collaboration avec le groupe d'Eric Masson devra être poursuivie afin de mieux comprendre le système.

# Chapitre III : Pincés magnétiques commutables

---

Les propriétés magnétiques d'une molécule proviennent de la somme des moments magnétiques à l'échelle nanoscopique. Pour une molécule, le moment magnétique provient de deux contributions, une orbitale due au mouvement des électrons et une de spin due aux électrons célibataires.

La susceptibilité magnétique  $\chi$  est une mesure de la réponse en aimantation d'un objet soumis à un champ magnétique  $B$ . Quand le champ magnétique  $B$  est faible, la susceptibilité magnétique est indépendante du champ et un moment magnétique molaire peut être défini comme étant le produit entre le champ et la susceptibilité (équation (1)). La susceptibilité est donc une propriété intrinsèque de l'échantillon qui caractérise les interactions entre le champ magnétique appliqué et les moments angulaires orbitaux et de spin des états peuplés d'une molécule.

$$M = \chi \cdot B \quad (1)$$

La susceptibilité d'un échantillon est composée d'une contribution diamagnétique (de signe négatif) et d'une contribution paramagnétique (de signe positif). Dans le cas où la contribution diamagnétique est majoritaire, l'échantillon sera qualifié de diamagnétique avec une répulsion entre les moments angulaires et le champ appliqué. Tandis que dans le cas où la contribution paramagnétique est majoritaire, les moments angulaires seront alignés avec le champ magnétique et l'échantillon sera paramagnétique.

Le diamagnétisme est toujours présent puisqu'il provient des interactions entre le champ magnétique et le mouvement des électrons dans leurs orbitales. Il peut être difficile de quantifier avec précision la contribution diamagnétique de l'échantillon puisque cette dernière est indépendante de la température et du champ magnétique appliqué. Toutefois, des données tabulées permettent d'évaluer cette contribution qui est de l'ordre de  $10^{-6}$  pour de petites molécules à  $10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour des métalloprotéines. Les expériences de magnéto-métrie SQUID permettant de déterminer la susceptibilité magnétique d'un

échantillon sont la plupart du temps menées à l'état solide où la contribution diamagnétique de l'échantillon peut être facilement calculée. Toutefois, quand ces expériences ont lieu en solution gelée, la contribution diamagnétique du solvant devient majoritaire et doit être soustraite pour obtenir la susceptibilité de l'échantillon, ce qui rend ce type de mesures très délicates.

Le paramagnétisme provient des interactions entre les électrons. Si on considère deux spins voisins  $S_a$  et  $S_b$ , le système peut être décrit par l'Hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck (équation (2)) et obéira aux principes de Hund et Pauli. Les spins des deux sites seront soit antiparallèles menant à un état fondamental singulet diamagnétique, soit ils seront parallèles menant à un état fondamental triplet paramagnétique.

Lorsque deux centres paramagnétiques sont voisins, la nature de l'interaction d'échange entre eux peut être prédit par des considérations orbitales et de symétrie (Figure 94). On obtiendra une interaction ferromagnétique lorsque les moments magnétiques de deux spins sont portés par des orbitales orthogonales. Inversement, une interaction antiferromagnétique est attendue lorsque les orbitales ont un recouvrement non nul. La constante d'échange  $J$  entre les spins  $S_a$  et  $S_b$  est définie comme positive dans le cas d'un couplage ferromagnétique et négative dans le cas antiferromagnétique.<sup>187</sup>

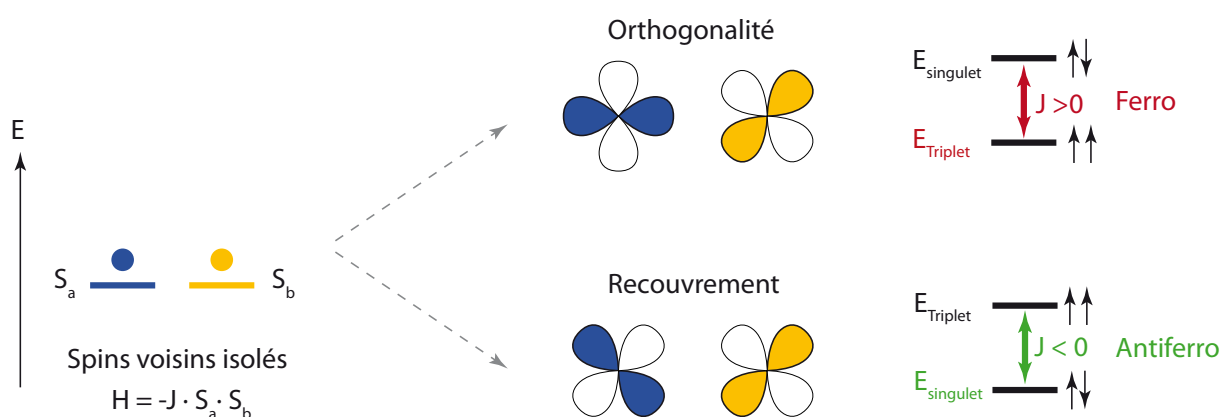


Figure 94. Interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques

Ainsi la nature de la constante d'échange entre deux spins isolés voisins est contrôlée par le recouvrement des orbitales des électrons non appariés.

Lorsqu'un porteur de spin  $S$  est introduit dans un champ magnétique  $B$ , l'hamiltonien représentant l'énergie totale du système peut s'écrire de façon simplifiée comme la somme de quatre termes (équation (2), Figure 95).<sup>187-189</sup>

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{couplage\ hyperfin} + \hat{H}_{interaction\ d'\acute{e}change} + \hat{H}_{Zero\ field\ splitting} \quad (2)$$

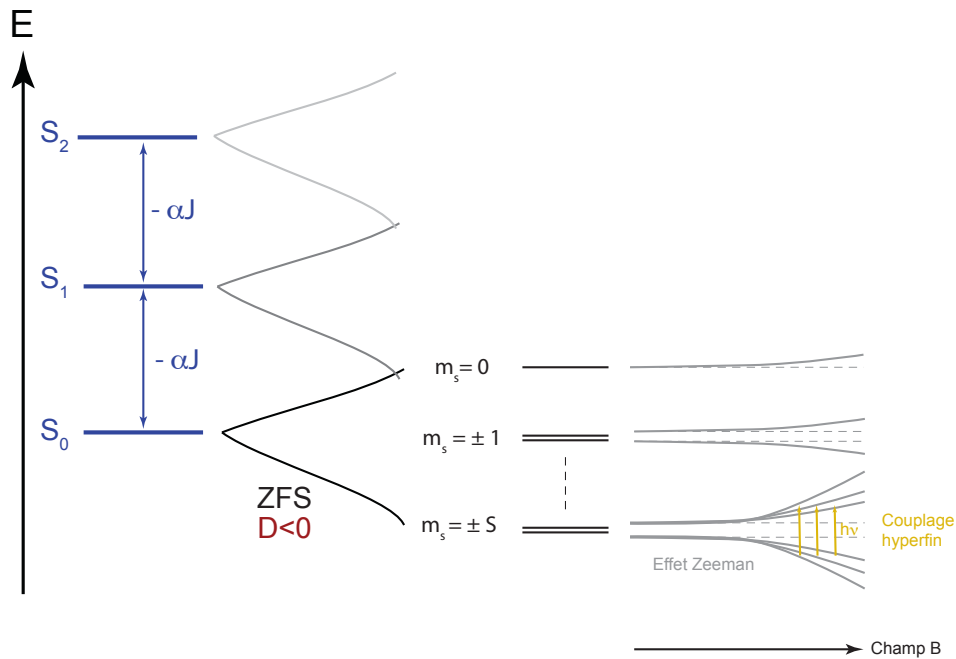


Figure 95. Représentation graphique des différents termes de l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck dans le cas d'une anisotropie négative

Dans le cas d'un centre paramagnétique de spin  $S$  placé dans un champ magnétique  $B$ , l'effet Zeeman correspond à l'interaction entre les électrons non-appariés et le champ magnétique appliqué (équation (3)). Cette interaction entrainera une levée de dégénérescence des niveaux  $M_s$  en  $2S+1$  niveaux d'énergie équidistants de  $\Delta E = g\beta B$ , où  $g$  est le facteur de Landé (un tenseur positif anisotrope sans dimension qui caractérise le centre paramagnétique) et  $\beta$  est le magnéton de Bohr (constante de valeur  $2.274 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ ).

$$\hat{H}_{Zeeman} = g\beta\hat{S}\cdot\hat{B} \quad (3)$$

Le couplage hyperfin correspond à une interaction isotrope entre les électrons non appariés de spin  $S$  et le spin nucléaire  $I$  des noyaux atomiques. Les valeurs possibles de  $S$  allant de  $[-S,+S]$  et celles de  $I$  de  $[-I,+I]$ , il existera donc  $(2S+1)(2I+1)$  niveaux d'énergie grâce au couplage hyperfin. Ce couplage aura également une influence sur les spectres obtenus en

RPE puisque  $2I+1$  raies peuvent être observées par transition. L'hamiltonien correspondant à cette interaction, introduit le paramètre de couplage hyperfin A (équation (4)).

$$\hat{H}_{\text{couplage hyperfin}} = A\hat{S} \cdot \hat{I} \quad (4)$$

L'hamiltonien d'interaction d'échange correspond aux interactions entre des spins isolés ( $S_i$  et  $S_j$  par exemple) menant à des interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques décrites précédemment avec la constante d'échange J (équation (5)). L'hamiltonien peut être écrit comme :

$$\hat{H}_{\text{interaction d'échange}} = -J\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (5)$$

Un terme d'éclatement en champ nul (en anglais *Zero Field Splitting*) a été introduit dans l'hamiltonien pour décrire la levée de dégénérescence à champ nul. Dans la théorie de perturbation, le premier ordre du ZFS provient de l'interaction directe dipôle-dipôle entre deux spins, tandis que le second ordre contient une contribution provenant du couplage spin-orbite. L'hamiltonien ZFS peut être exprimé avec les paramètres D et E. D représente la composante axiale des interactions dipôle-dipôle magnétiques, tandis que E est la composante transversale (équation (6)). Dans l'hamiltonien ci-dessous S est le spin total et  $S_{x,y,z}$  sont les matrices de spin.

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} = D \left( S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (6)$$

Deux techniques principales vont être employées pour caractériser les propriétés magnétiques des molécules décrites dans ce chapitre.

Les expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) sont réalisées en appliquant un champ B variable et une longueur d'onde d'excitation fixée dépendant de la bande du spectromètre (X, Q...). Ainsi, le signal observé sera dû à une transition entre deux niveaux Zeeman et sera représenté sous forme de la première dérivée de l'absorbance. Une modélisation du signal permet d'avoir accès aux paramètres d'anisotropie D et E. Il faut toutefois noter que le signe de l'anisotropie ne peut pas être déterminé par RPE, et la technique du SQUID doit être utilisée en complément. Si la température d'acquisition est modifiée, par intégration des signaux, la constante d'échange J peut être déterminée. Toutefois la RPE n'est pas la méthode la plus précise pour ce type de mesure.

Le SQUID (en anglais *Superconducting Quantum Interference Device*) est un appareil permettant de mesurer l'aimantation d'un échantillon. Les mesures sont habituellement effectuées à un relativement bas champ, l'effet Zeeman est donc plus faible, et des aimantations très faibles en fonction de la température (jusqu'à quelques kelvins) sont mesurées. Un champ magnétique créé par un aimant supraconducteur est appliqué à un échantillon qui se déplace le long du circuit de détection (bobine supraconductrice) entourant ce dernier. La variation du flux du champ magnétique créera un courant induit dans les bobines ce qui permet d'extraire les valeurs des moments magnétiques de l'échantillon. En effectuant cette acquisition en variant la température, à partir de l'équation (1), la susceptibilité magnétique peut être obtenue. Une modélisation de la courbe expérimentale  $\chi T = f(T)$  permet d'avoir accès à la valeur de la constante d'échange et de confirmer la valeur et le signe de l'anisotropie D (Figure 96). Le tracé de cette courbe permet de s'affranchir de la loi de Curie reliant par une constante la susceptibilité magnétique d'un système paramagnétique et la température. A haute température, tous les états sont peuplés de la même façon et la valeur de  $\chi T$  correspond à la somme des  $S(S+1)/2$ . Au contraire, à 0 K, seul l'état fondamental est peuplé. Entre les deux températures, les valeurs de  $\chi T$  correspondent à la somme pondérée de chaque état. Ainsi, en modélisant  $\chi T = f(T)$  et en prenant en compte que les populations des états peuvent être déterminées par la formule de Van Vleck, la valeur de J peut être obtenue.

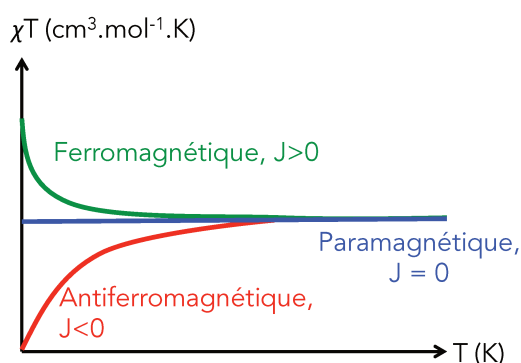


Figure 96. Détermination du type d'interaction magnétique par SQUID

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la commutation de propriétés magnétiques et tout particulièrement à celles de molécules aimants (Figure 97).<sup>190,191</sup> En effet, les molécules aimants ont été l'objet de nombreuses recherches en vue de la miniaturisation des systèmes de stockage de l'information. A basse température et en l'absence d'un champ magnétique, l'état fondamental est occupé tandis que la population du premier état excité est

proportionnelle à la valeur de la constante d'échange  $J$ . Si la molécule présente des propriétés d'anisotropie, un éclatement des niveaux  $\pm m_s$  sera observé pour l'état fondamental par ZFS et sera représenté par un double puits de potentiel (uniquement dans le cas  $D < 0$ ). L'énergie d'activation de la barrière anisotropique  $E$  entre les deux états de spin (parallèle et antiparallèle) est proportionnelle au paramètre d'anisotropie  $D$  et à la valeur du spin  $S$  de l'état fondamental au carré.

On appelle molécules-aimants, les molécules capables de rester dans un état  $m_s$  même en l'absence de champ magnétique c'est-à-dire présentant une relaxation thermique ou par effet tunnel lente de l'aimantation. Les systèmes molécules-aimants sont donc généralement caractérisés par des valeurs d'anisotropie négatives et de spin élevés.

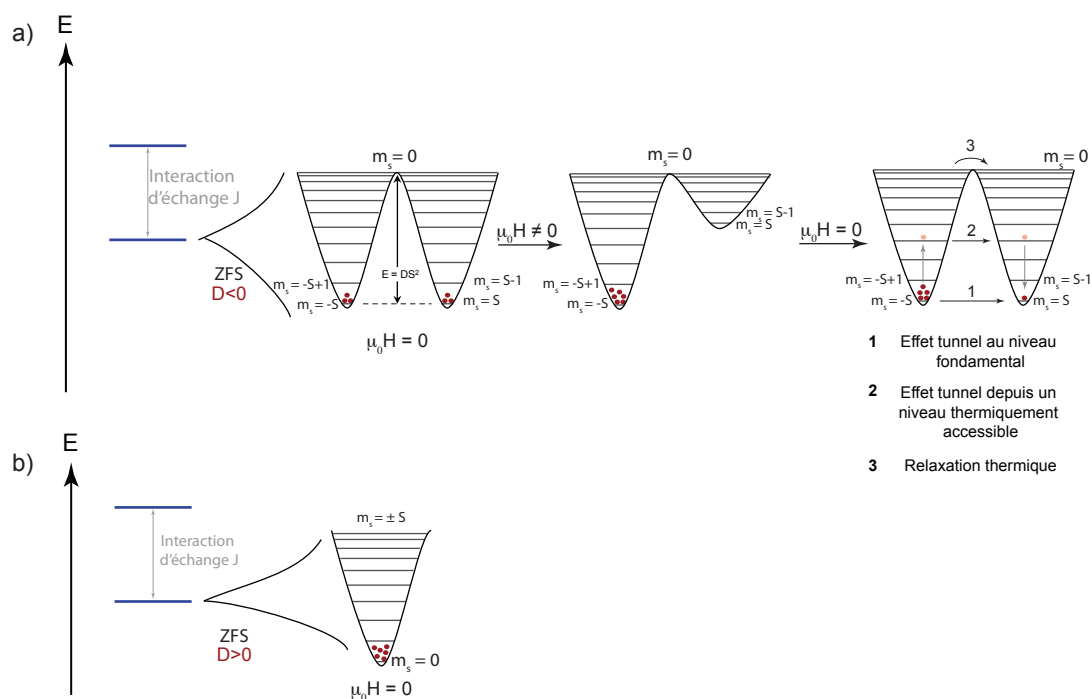


Figure 97. a) Principe de fonctionnement des molécules aimants ; b) Cas de composés ayant une anisotropie positive

Lors de la thèse de B. Doistau, une preuve d'un commutation de propriétés magnétiques par mouvement mécanique a été obtenu avec une pince  $\text{terpy}(\text{Cu-salphen})_2$ . Le mouvement a permis de passer d'un système avec deux spin  $S = \frac{1}{2}$  isolés à un système spin  $S=0$  à très basse température. Nous avons donc voulu étendre ce concept pour obtenir des propriétés de molécules-aimants commutables par mouvement mécanique puisqu'il n'existe aucun exemple à notre connaissance dans la littérature. Afin d'obtenir des propriétés de

molécules-aimants, des pinces Mn(III)-salphen et Cu(II)-valphen seront présentées dans ce chapitre.

## I. Pince manganèse salphen

Dans un premier temps, l'introduction de complexes Mn(III)-salphen a été envisagée. En effet, ce sont des complexes haut spin ( $S=2$ ) et les dimères de Mn sont connus pour avoir des propriétés de molécules-aimants (Figure 98).<sup>83,192-195</sup> De plus, l'atome de Mn(III) est pentacoordiné permettant une coordination d'un ligand en position apicale contrairement au Cu(II)-salphen qui est plan carré.<sup>196,197</sup> Ainsi deux stimuli peuvent être utilisés pour commuter les propriétés magnétiques : une coordination d'un cation sur la terpyridine pour induire des interactions entre les deux Mn(III) sous la forme pince fermée, et l'ajout d'un ligand bidentate (tel que le cyanure) pouvant se coordiner aux Mn(III) de manière pontante et induire un changement des propriétés magnétiques par une modification de l'interaction d'échange. La formation de dimères de Mn(III) dans la conformation fermée pourrait également mener à des propriétés de molécules aimants.<sup>195,198-201</sup>

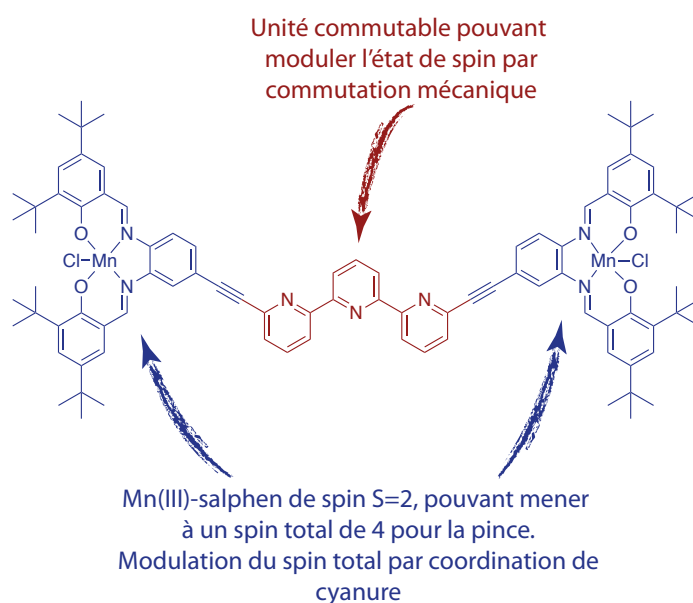


Figure 98. Pince  $[P_3-(MnCl)_2]$  cible

### 1. Synthèse

La synthèse de la pince Mn a été mise au point par B. Doistau lors de sa thèse. Dans le chapitre précédent la stratégie de synthèse était basée sur des couplages de Sonogashira



sur des complexes métalliques salphens déjà formés. Toutefois, cette approche s'est révélée infructueuse puisque les complexes Mn(III)-salphens se sont avérés labiles et surtout non compatibles avec les conditions de couplage de Sonogashira. Une seconde stratégie a donc été envisagée à partir d'une pince incorporant les unités salphen libres suivie par une dernière étape de métallation (Figure 99).

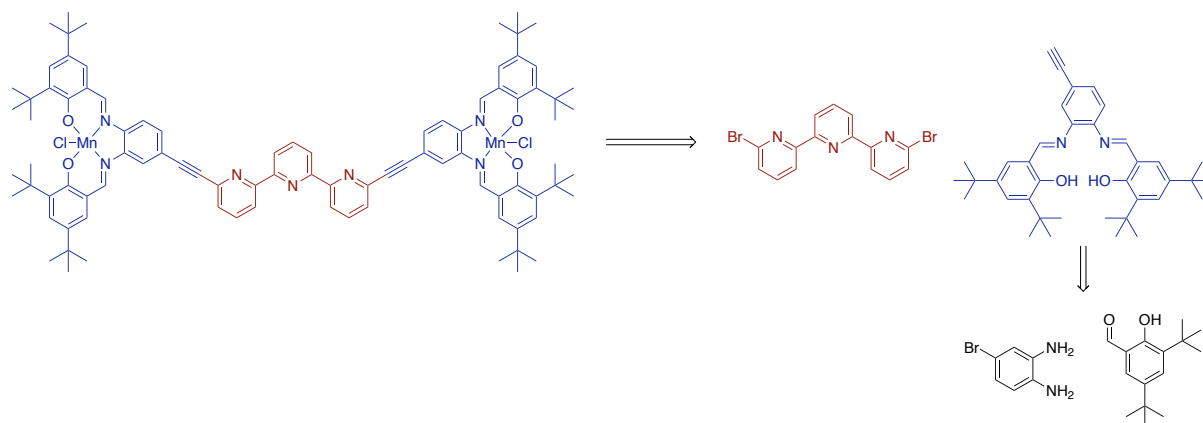
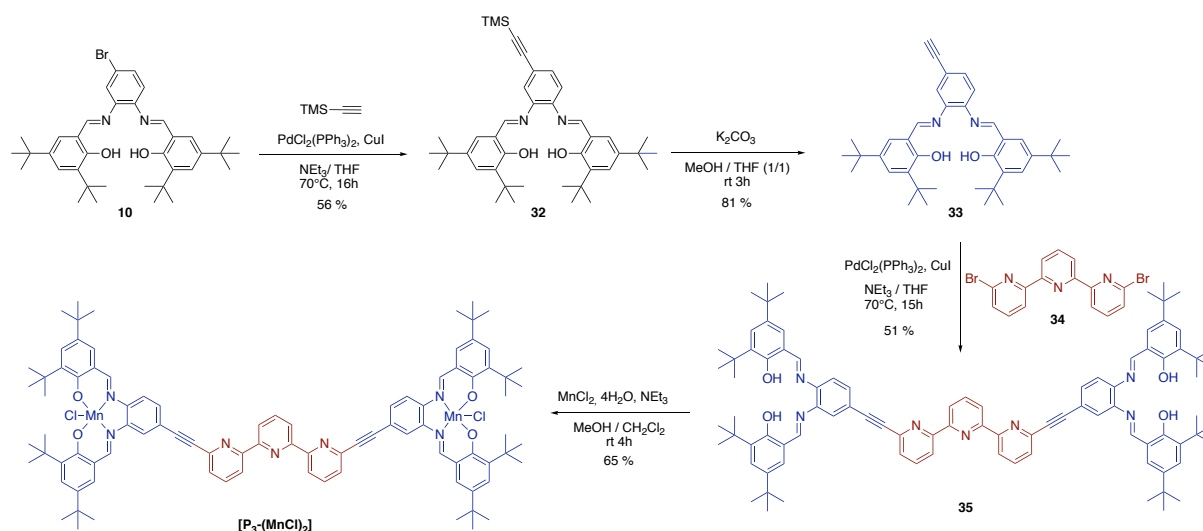


Figure 99. Schéma rétrosynthétique de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$

Un couplage de Sonogashira avec du TMSA sur le ligand salphen non métallé **10** a été réalisé pour donner le salphen libre **32** avec un rendement de 56 %. Le rendement est plus faible que celui obtenu pour les complexes Pt-salphens précédents, dû à une hydrolyse partielle des liaisons imines lors de l'étape de purification par colonne chromatographique de silice. La déprotection du TMS par du  $K_2CO_3$  dans un mélange THF/MeOH (1/1) a permis l'obtention du ligand **33** avec une fonction alcyne vrai. Un double couplage de Sonogashira entre ce dernier ligand et la 6,6''-dibromoterpyridine **34** permet l'obtention d'une pince non métallé **35** avec un rendement de 51 %. Du  $MnCl_2$  est ensuite ajouté afin de métaller les ligands salphens, une source de Mn(II) est employée car elle est plus labile pour la coordination. Une oxydation en Mn(III) permet d'obtenir des complexes stables. Une extraction avec du PMDETA a été réalisée afin d'éliminer le manganèse coordonné à la terpyridine et une recristallisation dans de l'acétonitrile a permis l'obtention de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$  avec 65 % de rendement. La pince a été caractérisée par spectrométrie de masse haute résolution avec des massifs à  $m/z$  1499.62 et 731.83 correspondant à la pince ouverte mono  $[P_3-Mn_2Cl]^+$  et dichargée  $[P_3-Mn_2]^{2+}$  respectivement (Figure A10, Figure A11).

Schéma 23. Synthèse de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$ 

La pince  $[P_3-(MnCl)_2]$  ayant été obtenue, nous l'avons étudiée en solution et à l'état solide ; toutefois celle-ci étant paramagnétique, aucune analyse par RMN n'a été effectuée.

## 2. Etude du mouvement de commutation

### a) Suivi UV-visible

La fermeture de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$  a été suivie par spectroscopie UV-Visible dans du chloroforme à 298 K (Figure 100). Le suivi de l'absorbance lors de l'ajout de  $ZnCl_2$  à une solution de pince ( $5 \cdot 10^{-6}$  M) montre une seule évolution jusqu'à 1.0 eq de zinc avec deux points isobestiques (358 nm et 485 nm) confirmant un équilibre entre la pince ouverte et la pince fermée. La bande d'absorption observée entre 450 et 600 nm correspond à une transition MLCT. La spectrométrie de masse a permis de confirmer la formation d'un complexe 1:1 avec des massifs à  $m/z$  1634.49 et 799.72 correspondant aux espèces  $[Zn[P_3-Mn_2Cl]]^+$  et  $[Zn[P_3-Mn_2]]^{2+}$  respectivement (Figure A12). La modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents par le programme développé par P. Thordarson a permis de confirmer la formation d'un complexe 1:1 avec une forte constante d'association similaire à celles observées pour les pinces précédemment étudiées ( $\log K > 7$ ).<sup>202</sup>

Le même dosage effectué précédemment par B. Doistau dans le méthanol avait également montré la formation d'un complexe 1:1. Cependant, la constante d'association est plus

faible ( $\log K = 4.7$ ) dans ce cas, dû à une compétition du méthanol comme solvant coordinant le Zn(II) (Figure A13).

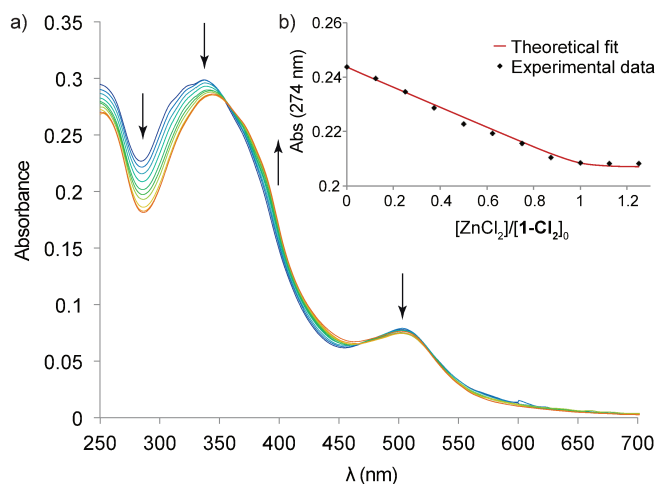


Figure 100. a) Dosage UV-Visible de la pince ouverte  $[P_3-(MnCl)_2]$  (298 K,  $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$ ) avec  $ZnCl_2$  et b) absorbance à 274 nm et modélisation par un modèle 1:1

### b) Caractérisation à l'état solide

B. Doistau a obtenu des cristaux de la pince fermée par évaporation lente d'une solution de pince fermée dans du méthanol. La pince  $[Zn-(P_3-(MnCl)_2)]Cl_2$  cristallise dans le groupe triclinique P-1 avec une maille de volume de 5137,1 Å $^3$  ( $a = 14.1640$  Å;  $b = 15.3018$  Å;  $c = 25.9904$  Å;  $\alpha = 88.144^\circ$ ;  $\beta = 84.228^\circ$ ;  $\gamma = 66.440^\circ$ ) contenant deux pinces. Chaque pince adopte une géométrie hélicoïdale mais aucun dédoublement spontané n'est observée puisque chaque énantiomère  $M$  et  $P$  est présent dans le cristal. Les groupements alcynes sont distordus formant des angles de  $174^\circ$  et  $166^\circ$  permettant aux unités Mn(III)-salphens de pointer vers l'extérieur de la cavité afin de diminuer l'encombrement stérique entre chaque salphen. La distance Mn-Mn est de 6.21 Å. Les deux unités Mn-salphen d'une même pince présentent deux géométries différentes : la première adopte une géométrie octaédrique distordue par un effet Jahn Teller par coordination apicale d'un ligand chlorure et d'une molécule de méthanol. La seconde unité a également une géométrie pseudo-octaédrique avec une molécule d'eau et de méthanol en position apicale. La présence d'un contre-ion chlorure dans l'unité asymétrique permet de confirmer que les atomes de Mn sont au degré d'oxydation +III.

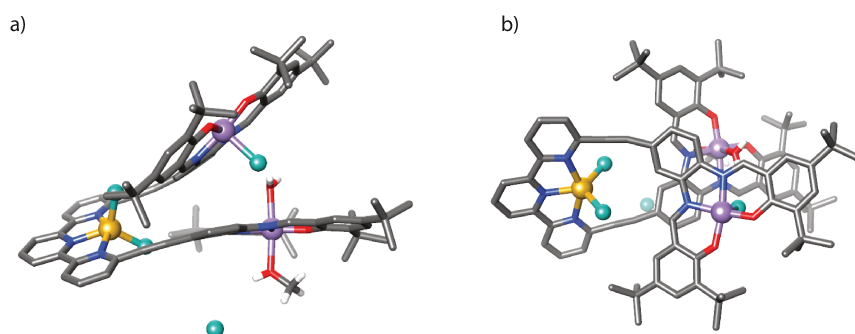


Figure 101. Structure cristallographique de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-(MnCl)}_2)]$  a) vue sur le côté, b) vue du dessus. Les atomes d'hydrogène et molécules de méthanol ont été omis pour plus de clarté.

### c) Caractérisation par RPE

Le mouvement de commutation a également été étudié par spectroscopie RPE. Les complexes de Mn(III)-salphen sont connus pour être haut spin ( $S=2$ ). Le groupe de Tuchagues<sup>198</sup> les a décrits comme étant silencieux dans le mode d'acquisition perpendiculaire habituellement utilisé en spectroscopie RPE, tandis qu'une acquisition en mode parallèle permet d'observer un sextuplet (Figure 102) correspondant à la transition interdite  $M_S = -2 \rightarrow 2$  avec un couplage hyperfin du spin nucléaire du  $^{55}\text{Mn}$  ( $I=5/2$ ) permettant d'expliquer la multiplicité ( $2I + 1 = 6$ ).<sup>203-205</sup> L'ajout de cyanure (10 eq) permet l'obtention d'un complexe  $[\text{Mn-salphen}(\text{CN})_2]^-$  octaédrique bas spin ( $S=1$ ) silencieux en RPE en bande X.<sup>206</sup> Les expériences précédentes ont été effectuées dans du méthanol qui est donc en compétition avec les cyanures, 10 équivalents sont donc nécessaires.

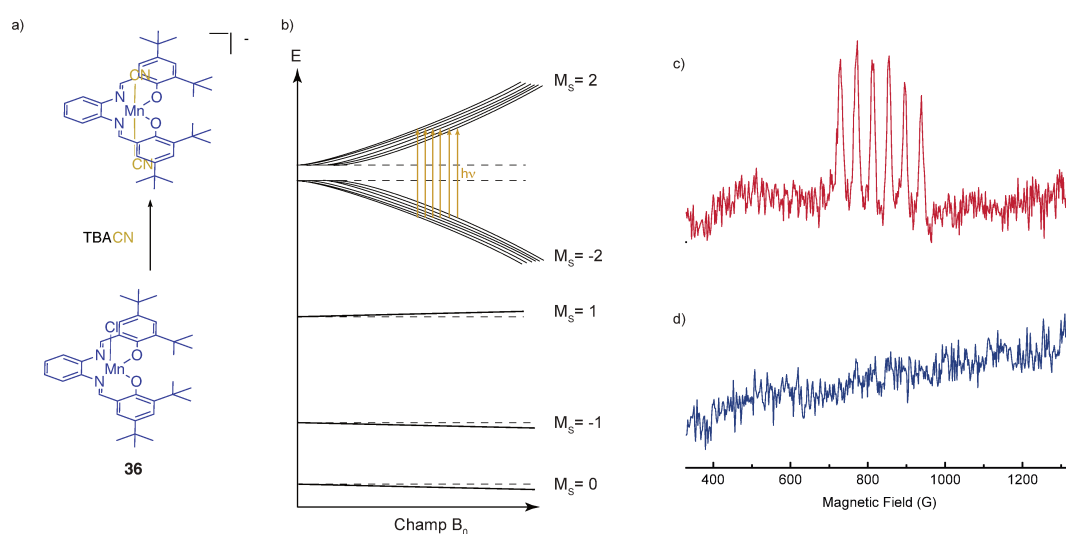


Figure 102. a) Complexe  $[\text{Mn-salphen}]\text{Cl}$  **36**; b) Diagramme énergétique des niveaux  $M_S$  pour un Mn(III) ( $S=2$ ) avec une levée de dégénérescence en champ nul,  $D>0$  et  $E>0$  et couplage hyperfin montrant les 6 transitions attendues en mode parallèle; Spectres RPE (bande X) c) du complexe  $[\text{Mn-salphen}]\text{Cl}$  et d) du complexe  $[\text{Mn-salphen}(\text{CN})_2]^-$  (solutions à  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans du MeOH à 5K) en mode parallèle

Les expériences ont également été effectuées dans un solvant non compétitifs tel que du chloroforme afin d'éviter d'introduire de larges excès lors des ajouts. Toutefois, les signaux obtenus se sont révélés inexploitable et non-interprétables du fait probablement de la formation d'agrégats. Nous avons donc réalisé toutes les expériences RPE dans du méthanol.

Pour une solution de pince ouverte dans du méthanol, le sextuplet a également été observé avec une valeur de  $g$  de 8.2 correspondant à deux Mn(III)-salphen haut spin indépendants (Figure 103). Le spectre de la pince ouverte a été simulé avec les paramètres suivants :  $D = -2.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.046 \text{ cm}^{-1}$  (paramètres correspondants à l'anisotropie),  $A_{\perp} = 190 \text{ MHz}$ ,  $A_{\parallel} = 118 \text{ MHz}$  (matrice hyperfine anisotrope),  $g_{\perp} = 2.0$ , et  $g_{\parallel} = 1.98$  (facteur de Landé), où les valeurs de  $g$  et  $A$  ont été fixées par des valeurs décrites dans la littérature puisque la simulation n'est pas sensible à ces paramètres.

L'addition de 10 eq  $\text{ZnCl}_2$  rend le signal moins bien défini et plus large. 10 eq de  $\text{ZnCl}_2$  étaient nécessaires pour obtenir 100% de pince fermée d'après le dosage UV effectué dans le méthanol (Figure A13). La modification du signal par rapport à la pince ouverte peut s'expliquer par des interactions dipolaires entre chaque complexe Mn(III)-salphen qui sont proches spatialement sous la forme pince fermée. Le spectre de la pince fermée a été simulé avec les paramètres suivants :  $D = 2.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.046 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 190 \text{ MHz}$ ,  $A_{\parallel} = 114 \text{ MHz}$ ,  $g_{\perp} = 2.0$ , et  $g_{\parallel} = 1.98$ , où les valeurs de  $g$  et  $A$  sont celles décrites dans la littérature puisque la simulation n'est pas sensible à leurs valeurs.

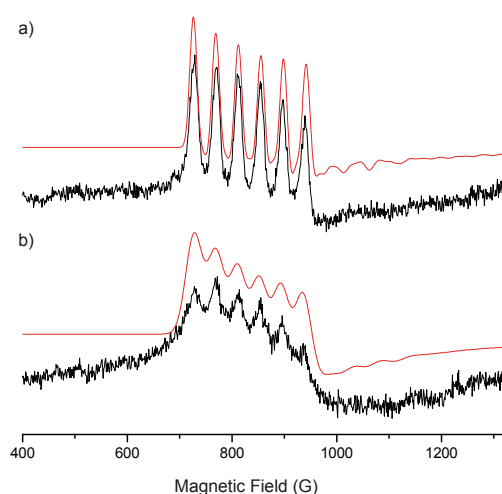


Figure 103. Spectre RPE (bande X) en mode parallèle de a) pince ouverte  $[\text{P}_3\text{-}(\text{MnCl})_2]$  et b) de la pince fermée par  $\text{ZnCl}_2$  (10 eq) (solutions à  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans du MeOH à 5K)

Les complexes de Mn(III)-salphen comportant des ligands cyanure pontant sont connus pour présenter des propriétés de transition de spin, photomagnétique et de molécule-aimant.<sup>200,207</sup> Nous avons donc étudié l'effet de l'ajout de cyanure sur les pinces **[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]**.

### 3. Etude d'intercalation de cyanure par UV-Visible et infrarouge

#### a) Pince ouverte

L'ajout de TBACN (cyanure de tétrabutylammonium) à une solution dans du chloroforme de complexe Mn(III)-salphen **36** modèle a été suivi par spectroscopie UV-Visible (Figure 104). Un effet bathochrome a été constaté lors de l'ajout de TBACN jusqu'à 4.0 eq pour la bande vers les 500 nm, indiquant la coordination des cyanures sur les atomes de Mn(III) menant à la formation d'un complexe octaédrique. L'affinité des cyanures pour le complexe modèle s'est avérée comparable à celle reportée dans la littérature<sup>206</sup> avec la coordination de deux ligands CN sur l'atome de Mn(III) ( $\log K_1 = 4.5$   $\log K_2 = 3.3$ ).

Un dosage similaire a ensuite été effectué avec la pince ouverte dans du chloroforme. Un déplacement bathochrome a été observé également pour la transition métal-ligand entre 510 nm et 550 nm. Les bandes d'absorption dans l'ultraviolet (250-400 nm) subissent un effet hypochromique. Une seule évolution comportant des points isobestiques (398, 428 et 540 nm) a été observée entre 0 et 1 eq de CN, indiquant la formation d'un complexe pince/CN en stœchiométrie 1/1 avec une forte constante d'association ( $\log K = 7.2$ ). Ainsi, contrairement au complexe modèle **36**, un seul équivalent de cyanure se coordine aux atomes de Mn(III) et laisse penser que l'ajout de ce dernier ferme la pince avec la formation d'un cyanure pontant au lieu de mener à l'espèce attendue ouverte comportant 4 cyanures **[P<sub>3</sub>-(MnCN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>**.

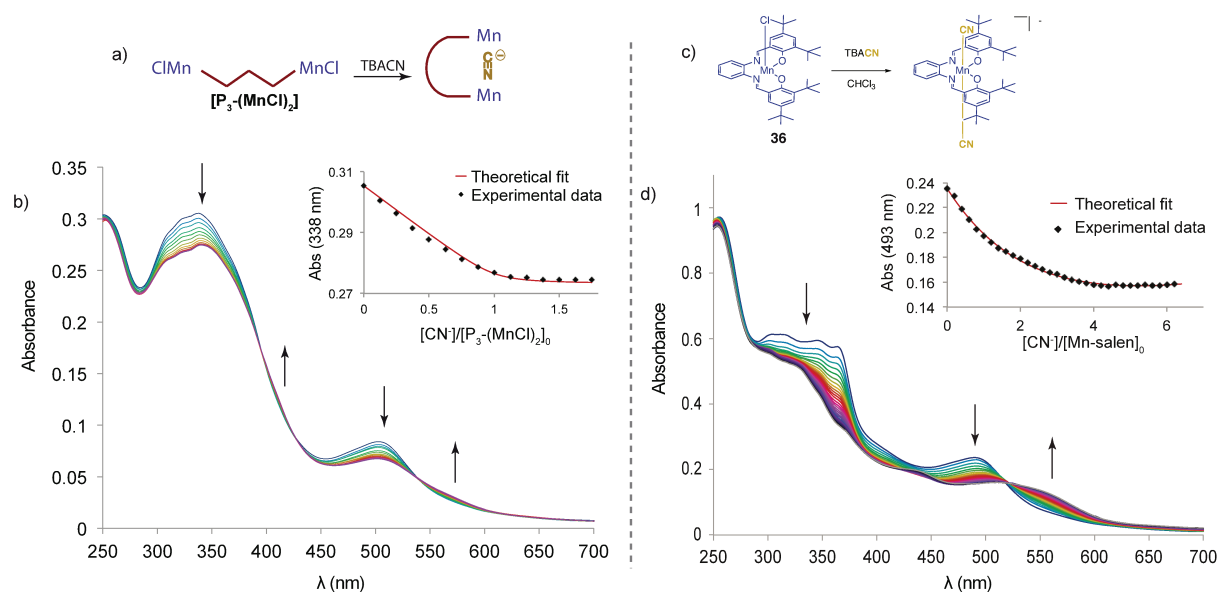


Figure 104. Dosage UV-Visible de a) et b) de la pince ouverte  $[P_3-(MnCl)_2]$  (298 K,  $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$ ) avec TBACN et absorbance à 338 nm et modélisation par un modèle 1:1 ; c) et d) d'un complexe de Mn(III)-salphen **36** (298 K,  $CHCl_3$ ,  $3.0 \times 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) avec TBACN avec l'absorbance à 493 nm et modélisation par un modèle 1:2 lors de l'ajout de TBACN

Des analyses par spectroscopie infrarouge (par dépôt d'une goutte de solution sur une pastille KBr) ont été réalisées afin de corroborer cette hypothèse. La bande de vibration d'élongation du cyanure pour l'espèce pince/CN est observée à 2205  $cm^{-1}$ , soit plus haute en énergie que pour celle d'un complexe  $[Mn(III)\text{-salphen-CN}_2]^-$  (2195  $cm^{-1}$ ). Une telle augmentation est typique de systèmes comportant des cyanures pontants M-CN-M, avec une  $\sigma$ -donation du doublet non liant de l'azote qui va dépeupler une liaison antiliante du CN et ainsi renforcer la triple liaison.<sup>208-210</sup>

Des études RPE ont également été effectuées. Des cyanures ont été ajoutés à une solution de pince ouverte dans du méthanol. Un sextuplet a été observé mais avec un léger changement de la structure hyperfine avec un espacement entre les signaux passant de 42.5 G à 40 G. Cette modification laisse penser que le changement de coordination des atomes de Mn mène à la formation d'une unité Mn(III)-salphen haut spin  $S=2$  et une unité bas spin  $S=1$  puisque le spectre obtenu est différent de celui correspondant au composé modèle **36** haut spin, et qu'une extinction du signal caractéristique des complexes bas spin n'est pas observée.

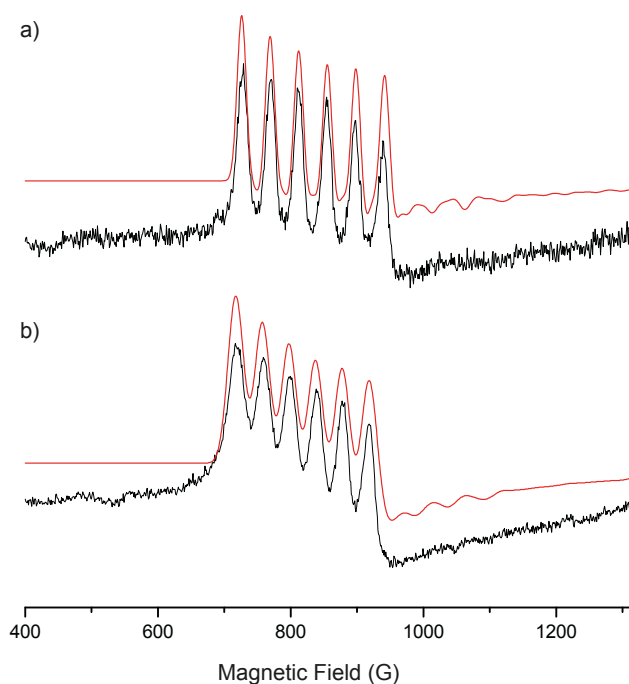


Figure 105. Spectre RPE (bande X) en mode parallèle de a) pince ouverte  $[\mathbf{P}_3\text{-(MnCl)}_2]$  et b) de la pince ouverte +  $\text{CN}^-$  (solutions à  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans du MeOH à 5K)

Les résultats des études RPE sont donc en accord avec ceux obtenus par dosage UV-Visible et les spectres infrarouge, avec la fermeture de la pince par un cyanure pontant Mn-CN-Mn.

### b) Pince fermée

L'ajout de cyanure a également été effectué sur une solution de pince fermée. Deux évolutions sont visibles lors d'un dosage UV dans du chloroforme (Figure 106). De 0 à 2 eq la première évolution peut être attribuée à un échange des chlorures coordonnés au zinc de la terpyridine, tandis que la seconde évolution au-delà de 2 eq peut être attribuée à un échange des chlorures coordonnés aux Mn(III)-salphen. Une espèce  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-Mn}_2)(\text{CN})_5]^-$  a été observée en spectrométrie de masse avec un signal  $m/z$  1657.6 confirmant les observations faites par le dosage UV-Vis (Figure A14). La présence de cinq ligands cyanure laisse donc penser qu'un des cyanures est pontant entre deux atomes de Mn(III).



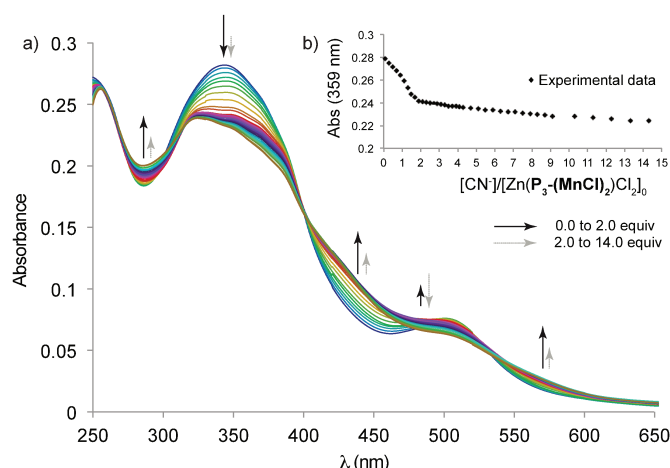


Figure 106. Dosage UV-Vis à partir de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-(MnCl)}_2)\text{Cl}_2]$  ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 298 K) par TBACN

Des expériences RPE ont également été effectuées dans le méthanol. Une compétition ayant lieu entre méthanol, chlorures et cyanures, 10 eq de  $\text{CN}^-$  ont été ajoutés menant à une diminution drastique de l'intensité du signal (Figure 107b) laissant penser à la formation d'une pince comportant deux unités Mn bas spin. L'ajout jusqu'à 50 eq, permet d'observer à nouveau un sextuplet laissant penser que les cyanures provoquent une démétallation du zinc coordonné sur la terpyridine menant à la formation de l'espèce pince fermée par un cyanure pontant comme observé précédemment.

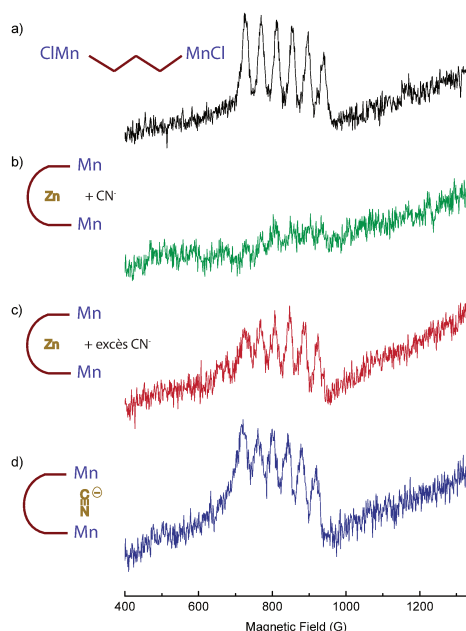


Figure 107. Spectres RPE (bande X) en mode parallèle ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans du MeOH à 5K) de a) la pince ouverte  $[\text{P}_3\text{-(MnCl)}_2]$ ; b) de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-(MnCl)}_2)\text{Cl}_2] + 10 \text{ eq CN}^-$ ; c) de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-(MnCl)}_2)\text{Cl}_2]$  avec un excès de  $\text{CN}^-$  (50 eq); d) de la pince ouverte +  $\text{CN}^-$

Les dosages UV-Visible et les expériences RPE ont permis de démontrer une modulation de l'état de spin par ajout de zinc à une solution de pince ouverte menant à une interaction dipolaire entre chaque Mn(III)-salphen haut spin ( $S=2$ ). Lorsque des cyanures sont ajoutés à une solution de pince ouverte, ces derniers permettent de fermer la pince avec un cyanure pontant entre chaque Mn-salphen l'un ayant ainsi un état haut spin et l'autre bas spin. Afin de déterminer le type d'interaction à l'état fondamental entre chaque spin provenant des Mn(III)-salphen, des expériences de SQUID en solution ont été réalisées. L'interaction d'échange pourra également être déterminée par cette technique indiquant le type d'interaction entre chaque M(III)-salphen.

## 5. Caractérisation par SQUID

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec O. Cador et F. Pointillart de l'université de Rennes. Des études par SQUID ont été réalisées en solution gelée de chloroforme à la concentration de  $2 \cdot 10^{-2}$  M. La technique du SQUID permet de sonder l'état fondamental d'une molécule en faisant les expériences à très basses températures et de déterminer si la molécule à l'état fondamental a un caractère ferromagnétique, antiferromagnétique ou paramagnétique.

Les courbes  $\chi T = f(T)$  sont représentées Figure 108. Les pinces fermées par du zinc et fermées par un cyanure pontant sont caractéristiques d'un couplage antiferromagnétique à basse température pour l'état fondamental.

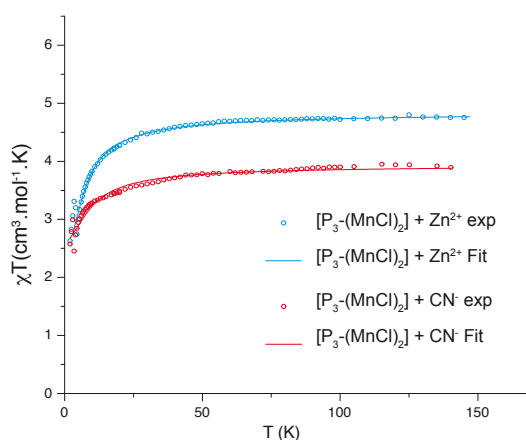


Figure 108. Courbes  $\chi T = f(T)$  obtenues par les mesures SQUID en solution pour les pinces fermées **[Zn(P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]** et **[CN(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]**

Chaque Mn(III) ayant un spin  $S=2$ , dans le cas de la pince fermée Zn **[Zn(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]** qui est haut spin d'après les expériences de RPE, le spin maximal pour la pince est donc  $S=4$ . Au contraire, pour la pince fermée **[CN(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]**, le système comportant un Mn(III)-salphen bas spin  $S=1$  et un haut spin  $S=2$ , le spin maximal est donc  $S=3$ . Le modèle de Van Vleck a été utilisé puisqu'il permet de calculer la susceptibilité magnétique en fonction de la température, du facteur de Landé  $g$  et de l'interaction d'échange  $J$ .

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

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

Un paramètre de ZFS peut être rajouté afin d'améliorer la modélisation et a été considéré pour les niveaux  $S=1$  et  $S=2$ . Des modélisations ont été effectuées à partir de l'équation de Van Vleck et permettent d'ajouter un ZFS et déterminer les valeurs des paramètres d'anisotropie et d'interactions d'échange. A partir des valeurs obtenues, les niveaux d'énergie correspondant aux différents états de spin ont été déterminés et sont reportés dans la table ci-dessous pour un système comportant deux Mn(III)-salphen haut spin (Table 2). Les niveaux d'énergie seront les mêmes pour un système haut spin/bas spin avec un spin maximal de  $S=3$ . Aucun paramètre de ZFS n'a été appliqué pour les états  $S=3$  et  $S=4$ .

Spin 2.Mn(III)	E (cm <sup>-1</sup> )	E (avec ZFS) (cm <sup>-1</sup> )	
0	0	0	0
1	-J	± 1	-J+(1/3)D <sub>1</sub>
		0	-J-(2/3)D <sub>1</sub>
		± 2	-3J+2D <sub>2</sub>
2	-3J	± 1	-3J-D <sub>2</sub>
		0	-3J-2D <sub>2</sub>
3	-6J		
4	-10 J		

Table 2. Valeurs des énergies des états (S,ms) d'après l'équation de Van Vleck

Pour les deux systèmes **[Zn(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]** et **[CN(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]**, l'ajout d'un paramètre de ZFS D<sub>1</sub> pour l'état S=1, n'a aucun effet sur la modélisation sur la gamme de température (de 5 à 150 K). L'introduction du paramètre D<sub>2</sub> pour le niveau S=2 permet d'obtenir une modélisation satisfaisante. Les valeurs obtenues sont reportées dans la table ci-dessous (Table 3).

[CN(P <sub>3</sub> -(MnCl) <sub>2</sub> )] <sup>0-</sup>			[Zn(P <sub>3</sub> -(MnCl) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>		
J (cm <sup>-1</sup> )	g	D <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	J (cm <sup>-1</sup> )	g	D <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )
-2.3	1.98	-1.97	-0.89	1.8	-1.65

Table 3. Résultats de la modélisation des courbes  $\chi T=f(T)$

Dans le cas de la pince fermée par des cyanures **[CN(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]**, l'interaction d'échange est négative ce qui correspond bien à une interaction antiferromagnétique. Dans le cas de la pince fermée par du zinc **[Zn(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]**, l'interaction d'échange est également négative mais est plus faible que le paramètre d'anisotropie D<sub>2</sub>, menant à la formation de l'état (S=2, m<sub>s</sub>=± 2) comme fondamental (Figure 109). Les valeurs d'anisotropie sont nettement plus élevées en valeur absolue que pour celle obtenue pour la pince Cu (0.029 cm<sup>-1</sup>) ce qui est caractéristique des Mn(III), connus pour être anisotropes. L'interaction d'échange est plus élevée également en valeur absolue dans le cas de la pince fermée **[CN(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]** que celle pour la pince cuivre (1.4 cm<sup>-1</sup>) mais est plus faible dans le cas de la pince fermée **[Zn(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]**.

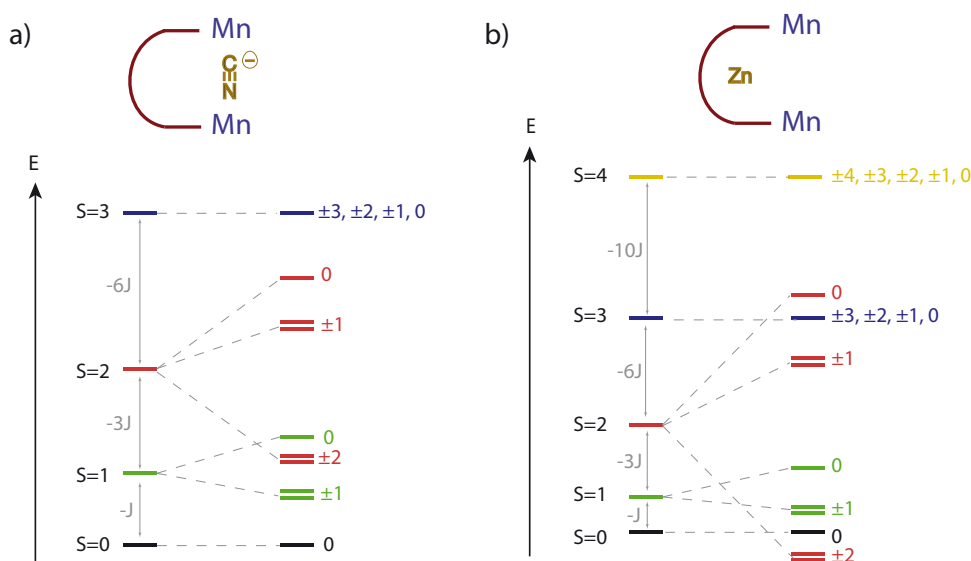


Figure 109. Diagramme d'énergie d'après les paramètres obtenus par SQUID a) de la pince fermée **[CN(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]** et b) de la pince fermée **[Zn(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)]**

Toutefois dans les expériences SQUID précédentes, à haute température, le  $\chi T$  devrait atteindre la valeur  $S(S+1)/2$  soit de  $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  pour la pince fermée Zn et de  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  pour la pince fermée CN. Les valeurs expérimentales restent un peu en dessous pour les pincés fermés Zn et fermés CN ce qui peut être expliqué par des interactions entre pincés étant donné la concentration d'étude, nettement plus élevée que celle habituellement employée ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  par rapport à  $10^{-4} \text{ M}$  pour les expériences de RPE). De plus, les expériences de SQUID se font habituellement à l'état solide, tandis qu'elles sont ici réalisées en solution. La contribution diamagnétique majoritaire du chloroforme doit donc être soustraite au signal, ce qui peut expliquer ce léger décalage.

Les expériences de SQUID ont également été réalisées en courant alternatif AC et les susceptibilités ont été enregistrées pour différentes fréquences afin de déterminer si les pincés présentaient des propriétés de molécule aimant. Toutefois, aucun signal hors-phase n'a été observé pour les pincés fermés indiquant l'absence de propriétés de molécule aimant. Cette absence de relaxation lente de l'aimantation peut être expliquée par un état fondamental qui n'a pas un S élevé du fait du couplage antiferromagnétique.

## 6. Conclusion

Une pince Mn paramagnétique a été synthétisée à partir d'un ligand pince non métallée et d'une étape finale de métallation. Des études par spectroscopie UV/Visible ont permis de montrer que cette pince était commutable par ajout de  $\text{ZnCl}_2$ .

Les Mn(III) ayant un spin  $S=2$ , des études de RPE et SQUID ont été entreprises afin de comprendre le comportement de la pince Mn à l'état ouvert ou fermé.

L'ajout de cyanure à une solution de pince ouverte a permis l'obtention d'une pince fermée avec un cyanure pontant entre un Mn(III)-salphen haut spin ( $S=2$ ) et un Mn(III)-salphen bas spin ( $S=1$ ) qui a été caractérisée par spectroscopie infrarouge, UV/Visible, RPE et SQUID en solution. Cette pince fermée s'est avérée avoir des interactions antiferromagnétiques entre porteurs de spin avec une constante d'échange modérée.

L'ajout de Zinc à une solution de pince ouverte, mène à une pince fermée comportant deux Mn(III)-salphen haut spin ( $S=2$ ) en interaction dipolaire à travers l'espace. Cette espèce a également été caractérisée par UV/Visible, RPE et SQUID en solution. A basse température,

les interactions entre porteurs de spin sont antiferromagnétiques avec une faible constante d'échange.

Toutefois, le système ne semble pas présenter des propriétés de molécules-aimants comme attendues.

## II. Vers des pinces éther couronne

Afin d'obtenir des propriétés de molécule aimant, une nouvelle pince a été conçue incorporant des complexes valphen présentant des groupement méthoxy en ortho du salphen (Figure 110). Ce type ligand compartimenté permet de complexer deux cations métalliques (habituellement 3d-4f) ce qui n'est pas le cas des complexes salphen précédents. La proximité spatiale des cations dans un complexe bimétallique valphen conduit à des interactions entre spins, en particulier des exemples de complexes Cu-Tb-valen ont montré des propriétés intéressantes de molécule aimant.<sup>211,212</sup>

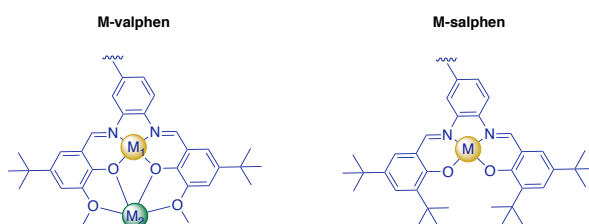
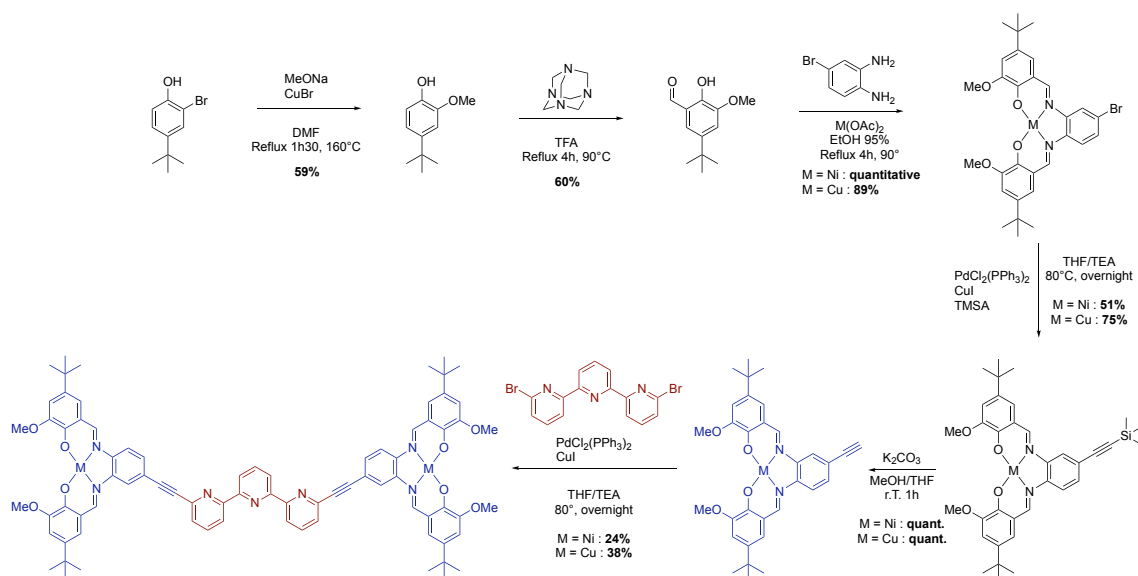


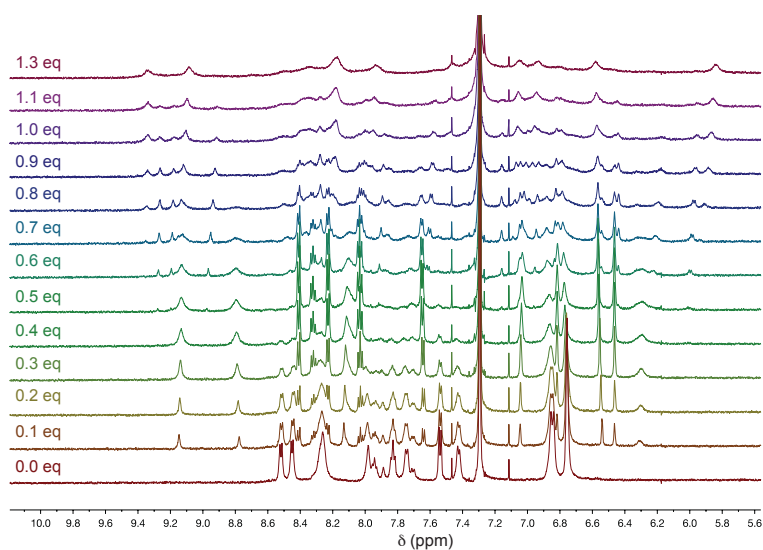
Figure 110. Complexes métalliques valphen et salphen

### 1. Pince valen

Avant le début de cette thèse, un premier design de pinces valphen a été développé par Laura Scalfi et Dario Bazzoli lors de leurs stages de licence et master respectivement. La synthèse des pinces paramagnétiques Cu(II)-valphen et leurs analogues diamagnétiques Ni(II) ont été effectués par la stratégie habituelle de synthèse de « chimie sur le complexe » (Figure 111).



Le mouvement de fermeture a été étudié par des dosages RMN et UV-Visible. L'addition de chlorure de zinc à une solution de pince Ni(II)-valphen résulte en trois évolutions lors du suivi RMN  $^1\text{H}$  (Figure 112). Une première évolution est visible entre 0.0 et 0.5 eq, pouvant correspondre à la formation d'une espèce 1:2 en zinc : pince, soit un complexe bis-pince. Une deuxième évolution a lieu entre 0.5 et 1.0 eq, correspondant à la formation de la pince fermée par un zinc coordonné à la terpyridine. Au delà de l'ajout de 1.0 eq, les signaux de la pince fermée disparaissent, pour laisser place à l'apparition d'une troisième série de signaux. Cette dernière évolution peut provenir de la coordination additionnelle d'un zinc aux unités valphens.



L'ajout de Tren permet d'obtenir les évolutions inverses. Les mêmes évolutions ont été constatées par dosage UV-Visible. Ainsi les équilibres peuvent être résumés comme en Figure 113.

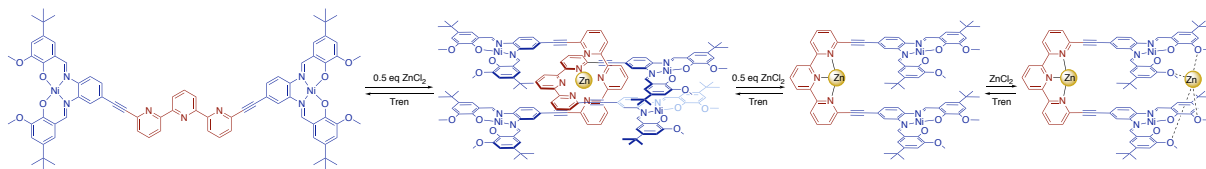


Figure 113. Fermeture et ouverture d'une pince Ni(II)-valphen

Lors de l'ajout de lanthanide à une solution de pince Ni ouverte une évolution est observable pouvant être attribuées à la coordination d'un lanthanide complexé aux groupements des methoxy des valphen fermant ainsi la pince (Figure 114).

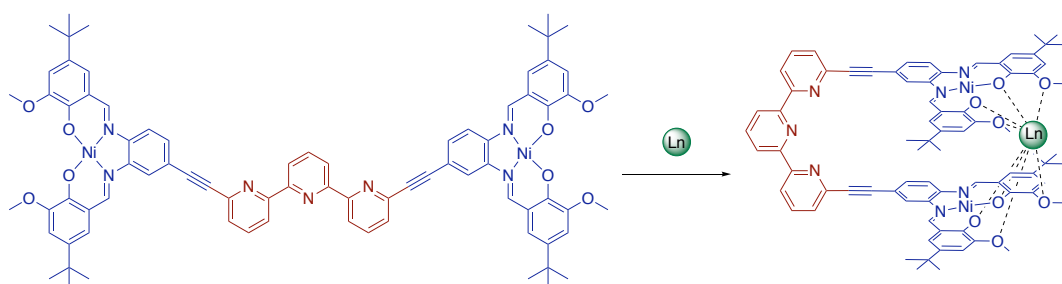


Figure 114. Ajout de lanthanide sur une pince ouverte Ni(II)-valphen

Les premiers résultats de ce projet sont en accord avec un système ayant un fort potentiel. Toutefois, certains points restent à étudier : du fait de la labilité des lanthanides coordonnés entre deux salphens, les caractérisations 2D par RMN et l'obtention de structures cristallographiques restent un challenge. Ces données sont essentielles afin de comprendre tous les aspects du mouvement de commutation. Devant les difficultés soulevées dans les expériences de SQUID en solution gelée pour la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$  précédente, le système doit avant tout être parfaitement compris et caractérisé.

## 2. Pince éther couronne

Afin d'améliorer l'affinité de la partie valphen pour les lanthanides et de contrôler le mouvement de commutation sans qu'un lanthanide ne se coordine à la terpyridine, un nouveau concept de pince a été envisagé. La synthèse d'un valphen éther couronne



permettrait d'améliorer l'affinité des lanthanides sur les unités valphen par un effet macrocyclique. La synthèse a été envisagée (Figure 115) par des couplages de Sonogashira entre des complexes valphen-éther couronne (valphen-EC) et la terpyridine **7**. Le complexe valphen-EC peut être obtenu à partir du 2,3-dihydroxybenzaldéhyde **39** et du triéthylèneglycole **37**.

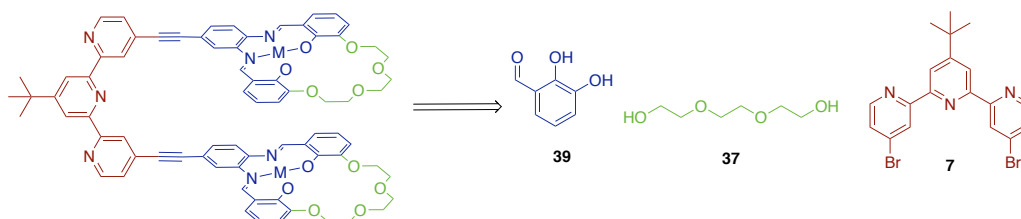


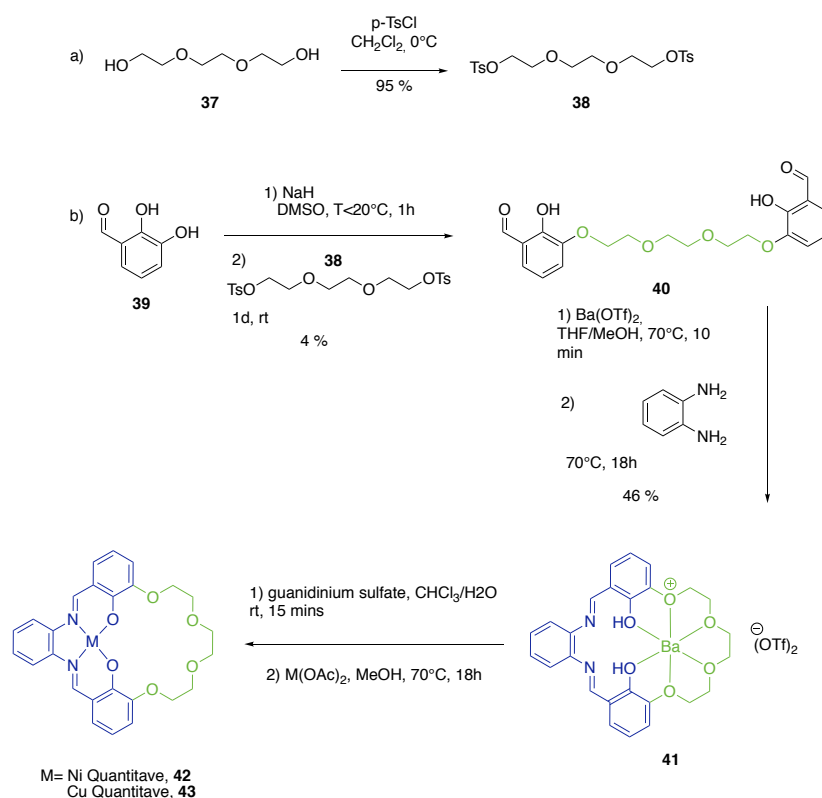
Figure 115. Rétrosynthèse d'une pince éther couronne

L'éther couronne choisi est le 18C6 soit contenant 6 oxygènes car d'après les études effectuées par J.-C. Bünzli,<sup>213</sup> il présente les plus fortes constantes d'association pour les lanthanides. Dans la suite de notre étude, seuls les ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Lu}^{3+}$  (pour caractériser les complexes par RMN) et  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  (pour obtenir des propriétés de molécules aimants) seront utilisés. D'après les études menées par J.-C. Bünzli pour l'éther couronne 18C6 les lanthanides  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Lu}^{3+}$  forment un complexe 1:1 avec de fortes constantes de complexation ( $\log K_1 = 7.99$  et  $7.20$  respectivement). La constante d'affinité entre l'éther couronne 18C6 et le  $\text{Dy}^{3+}$  n'est pas reportée dans l'étude menée par J.-C. Bünzli, toutefois le  $\text{Dy}^{3+}$  forme des complexes 2:1 sous la forme de sandwich avec des éther couronnes plus petit tels que les 12C4 ( $\log K_1 = 5.13$  et  $\log K_2 = 6.30$ ). Plus récemment, le groupe de Y.-Z. Zheng a reporté des complexes 2:1 pour l'éther couronne 18C6 avec du dysprosium.<sup>214</sup>

### a) Synthèse d'un complexe salphen-éther couronne

Les complexes valen-EC ont très peu été décrits dans la littérature. Le premier groupe à les avoir synthétisés a été celui de D. Reinhoudt en 1988, nous avons donc opté dans un premier temps pour la même stratégie de synthèse (Schéma 24). A une solution de NaH dans du DMSO anhydre, une solution de 2,3-dihydroxybenzaldéhyde **39** dans du DMSO est ajoutée goutte à goutte sur une période de 1h. Le triéthylèneglycol tosylé **38** préalablement préparé à partir du triéthylèneglycol **37**, est ajouté et le milieu est laissé sous agitation pendant une journée. Différentes méthodes de purification ont été testées

(colonne chromatographique, précipitation, extraction), mais le produit dialdéhyde **40** voulu a été obtenu sous la forme d'un solide avec 4% de rendement. Les temps de réaction et température ont également été modifiés, mais l'étape de purification s'est avérée délicate face à une réaction peu reproductible avec des rendements très bas. Afin de former un salphen-EC, le dialdéhyde **40** est mis en présence de triflate de baryum qui jouera le rôle de template, puis le diamino benzène est ajouté goutte à goutte. Le complexe salphen-EC **41** contenant du baryum a été isolé avec 46 % de rendement. Le diamino benzène a été utilisé au lieu de la brique élémentaire bromo-diamino benzène **8** car au vu du rendement de l'étape précédente, cette voie de synthèse ne semblait pas viable pour l'obtention d'une pince éther couronne. Nous avons donc décidé d'utiliser le composé **40** pour la formation d'un salphen-EC modèle. Du sulfate de guanidinium a été ajouté au complexe précédent **41**, afin de former un précipité de sulfate de baryum et d'obtenir le salphen-EC non métallé. Une extraction a été réalisée après l'ajout de guanidinium sulfate, et le salphen a directement été engagé dans une étape de métallation afin d'obtenir les complexes Ni-salphen-EC **42** et Cu-salphen-EC **43** avec des rendements quantitatifs.

Schéma 24. Synthèse des complexes éther couronne **42** et **43**

Les complexes **42** et **43** se sont avérés être insolubles dans la plupart des solvants organiques excepté le DMSO. Ceci peut s'expliquer par de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les systèmes aromatiques plans des ligands qui sont conjugués. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  à 300 K dans du DMSO- $d_6$  pour le complexe Ni **42** comporte une série de pics larges, ce qui est en accord avec du  $\pi$ -stacking favorisé par l'absence de groupements *tert*iobutyles et menant à la formation d'agrégats. Une montée en température jusqu'à 380 K permet d'affiner les signaux avec une température de coalescence entre 320 et 340K, ce qui est probablement dû à une diminution des interactions  $\pi$  entre complexes et l'observation de complexes monomériques isolés.

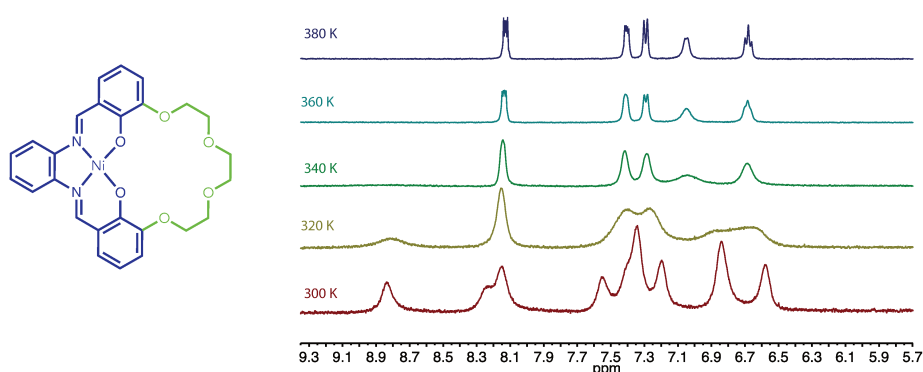


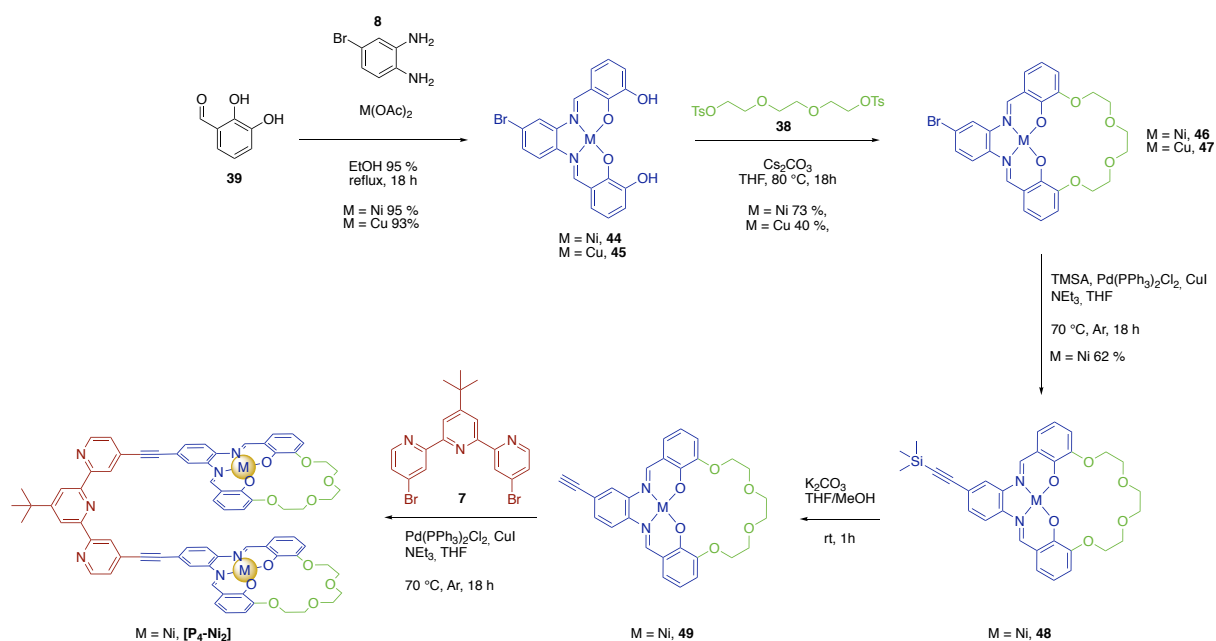
Figure 116. Variation de température sur une solution de complexe **42** dans du DMSO- $d_6$  (400 MHz)

Devant les rendements très bas lors de l'étape de purification du complexe **42**, nous avons décidé d'adopter une nouvelle stratégie de synthèse.

### b) Synthèse d'une pince salphen éther couronne

Une stratégie alternative passant par la synthèse d'un complexe salphen comportant deux groupements hydroxyles libres afin d'introduire, par une substitution nucléophile, le groupement triéthylèneglycoletosyle **38** a ainsi été envisagée (Schéma 25). Toutefois, cette stratégie étant nouvelle pour la synthèse de salphen-EC, nous avons décidé d'adapter des protocoles de la littérature employés pour des systèmes assez similaires.<sup>215-217</sup> Après reflux dans de l'éthanol à 95% d'un milieu contenant la bromo-phénylènediamine **8**, le 2,3-dihydroxybenzaldéhyde **39**, et le sel métallique, les complexes Ni **44** et Cu **45** ont été obtenus avec 95 % et 93 % de rendement respectivement. Du carbonate de césium a ensuite été ajouté à une solution contenant le triéthylèneglycoletosyle **38** et les complexes **44** ou **45** ont été obtenus. Le césium joue le rôle d'effet template dans la réaction de

macrocyclisation tandis que le carbonate permet de déprotoner l'alcool benzylique. Le mélange a été porté à reflux pendant 18h et après purification sur une colonne chromatographique d'alumine les complexes éther couronne **46** et **47** ont été obtenus avec 75 et 40 % de rendement respectivement. Toutefois, la purification par chromatographie ne permet pas de décomplexer le césium coordonné au sein de l'éther couronne puisque cette espèce est observable en RMN avec plusieurs signaux pour la partie éther couronne et par spectrométrie de masse. Un lavage avec une solution aqueuse contenant un cryptant [2,2,2] a donc été réalisé permettant d'obtenir le complexe éther couronne libre. Le cryptant [2,2,2] n'est pas sélectif du césium mais permet également de décomplexer les ions potassium ou sodium qui pourraient y être coordonnés. Le complexe Ni **46** a ensuite été engagé dans un couplage de Sonogashira en présence de CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et NEt<sub>3</sub> sous atmosphère inerte pour donner le complexe **48** avec 62% de rendement. L'alcyne vrai **49** est ensuite obtenu par déprotection par K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans un mélange MeOH/THF. Toutefois malgré une purification par colonne chromatographique, un lavage avec une solution aqueuse contenant un cryptant [2,2,2] et une recristallisation, le complexe **49** n'a pas été obtenu pur. Malgré la présence d'impuretés à hauteur de 20%, ce dernier a été engagé dans un double couplage de Sonogashira avec la terpyridine dibromée **7**. La pince finale a été observée en spectrométrie de masse, mais semble très mal s'ioniser. Les étapes de purification restent à effectuer.

Schéma 25. Synthèse d'une pince éther couronne [P<sub>4</sub>-Ni<sub>2</sub>]

Nous avons choisi d'utiliser la terpyridine **7** substituée en position 4,4'' afin d'obtenir un meilleur contrôle de la complexation des lanthanides. En effet, la pince étant naturellement fermée et les lanthanides étant oxophiles, ils devraient tout d'abord être complexés par les ligands éther couronnes avant de se coordonner à la terpyridine (Figure 117).

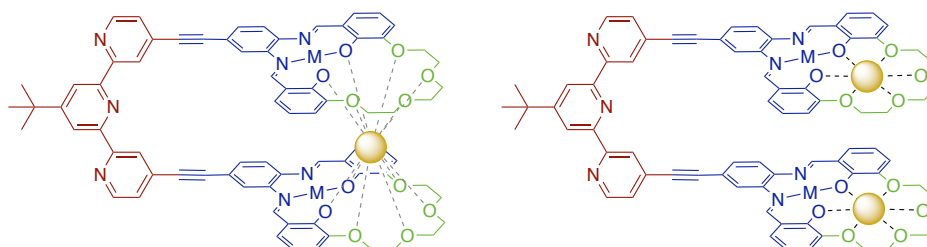


Figure 117. Compartimentation envisagée lors de l'ajout de lanthanide

La voie de synthèse précédente semble prometteuse puisque la pince semble soluble, même si la mise au point de la purification de la pince finale **[P<sub>4</sub>-Ni<sub>2</sub>]** reste à effectuer.

En parallèle, une troisième voie de synthèse avait été envisagée par métathèse de Grubbs afin d'obtenir un éther couronne un peu plus flexible sans changer drastiquement la taille de la cavité.

### c) synthèse d'une pince éther couronne par métathèse

La même stratégie de synthèse que précédemment a été employée à partir de la substitution du groupement tosylé du composé **50** par le complexe **44** (Schéma 26). Le salphen dialkylé **51** a été obtenu avec 33% de rendement après purification par une colonne chromatographique. Un catalyseur de Grubbs pourra être utilisé afin d'effectuer une fermeture de cycle par métathèse.<sup>218</sup> Un mélange d'isomère Z et E sera obtenu, une étape de réduction pourra donc être envisagée avec du Pd/C et du dihydrogène selon les conditions déjà décrites dans la littérature sur des complexes de salphen.

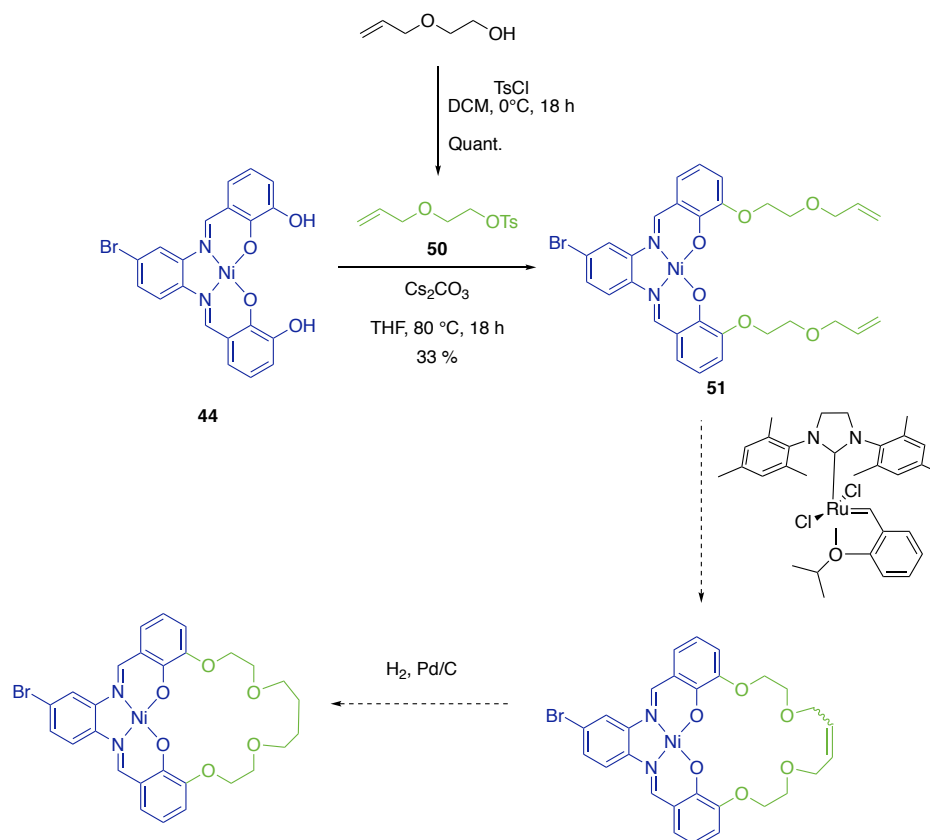
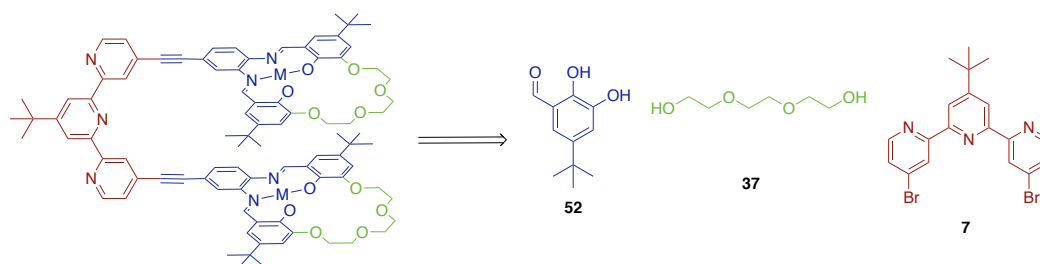


Schéma 26. Synthèse d'une pince éther couronne par métathèse

### 3. Conclusion

Différentes voies de synthèse de pinces incorporant des unités valphén éther couronne ont été explorées. La plus prometteuse consiste à utiliser comme étape clé une macrocyclisation d'un complexe salphén déjà métallé. Toutefois, les problèmes de solubilité,  $\pi$ -stacking et de purification devront être surmontés afin de pouvoir isoler et analyser cette nouvelle pince, puis de l'étudier en présence de lanthanides. Différentes tailles de macrocycle pour l'éther couronne semblent également accessibles, ce qui pourra permettre de comparer les affinités des lanthanides et de choisir le système le plus intéressant.

Une possibilité pour l'obtention de pinces plus solubles et ayant moins d'interactions  $\pi$ , consiste à introduire des groupements *tert*-butyles sur les valphens (Figure 118).

Figure 118. Exemple de pince éther couronne comportant des *tertiobutyles*

### III. Conclusion

Une première pince manganèse  $[P_3-(MnCl)_2]$  a été obtenue. Cette pince étant paramagnétique, elle a été caractérisée par spectrométrie de masse, UV-Visible, infrarouge et SQUID. La pince ouverte contient deux Mn(III)-salphen haut spin. L'ajout de zinc permet d'obtenir une pince fermée avec une stœchiométrie de 1:1, les deux Mn(III)-salphen haut spin présentant une faible interaction antiferromagnétique.

A notre surprise, l'ajout de cyanure à une solution de pince ouverte, permet de fermer cette dernière par le placement d'un cyanure pontant dans la cavité. La coordination de ce cyanure pontant, conduit à une espèce avec un Mn(III)-salphen haut spin, et un Mn(III)-salphen bas spin. Les deux Mn sont couplés par une interaction antiferromagnétique avec une constante d'échange modérée.

Ainsi, deux niveaux de commutation des propriétés magnétiques sont accessibles pour cette pince  $[P_3-(MnCl)_2]$ , une coordination de zinc sur la terpyridine ou l'ajout de cyanure. Toutefois, il est à noter que la commutation par ajout de cyanure n'est pas réversible.

Afin de moduler des propriétés de molécule-aimant, un nouveau type de pince incorporant des unités valen a été envisagé. Ces complexes comme le Cu-Tb-valen sont connus pour être des molécules-aimants. Une pince moléculaire éther couronne pourrait ainsi permettre d'obtenir des propriétés de molécules-aimants tout en contrôlant la coordination des lanthanides sur les sites. La synthèse et les caractérisations sont à terminer mais les premiers résultats obtenus restent encourageants.

# Chapitre IV : Régulation allostérique par des pinces moléculaires catalytiques

---

L'utilisation des pinces moléculaires comme catalyseurs peut être intéressante pour moduler la vitesse d'une réaction et sa stéréosélectivité. En effet, l'utilisation de pinces moléculaires commutables permet de contrôler à l'aide d'un stimulus la forme du catalyseur et donc de moduler son activité à l'instar des systèmes enzymatiques présentant une régulation allostérique.

Les complexes de salen métallés chiraux ont été largement étudiés en tant que catalyseur, mais il existe peu d'exemples de catalyseurs bimétalliques allostériques.

## I. Principe de coopérativité allostérique et design de pinces moléculaires catalytiques commutables

### 1. Allostérie coopérative

Le concept d'allostérie a été introduit dans les années 60 par J. Monod<sup>219</sup> et D. E. Koshland<sup>220</sup> pour des protéines telles que la thréonine ammonia-lyase utilisée pour la synthèse d'isoleucine ou encore l'aspartate carbamoyltransférase catalysant la synthèse de pyrimidines briques essentielle dans l'ADN et l'ARN. La coordination d'une molécule ou d'un ion (appelé effecteur) sur un site spécifique allostérique d'une protéine (site différent du site actif) provoque un changement de conformation de la protéine impliquant une modification des propriétés du site actif où des substrats vont pouvoir se coordonner. La coordination de l'effecteur peut augmenter l'activité de la protéine (allostérie positive) ou la diminuer (on parle alors d'allostérie négative). L'effecteur peut donc influencer l'affinité d'un substrat pour la protéine ou les propriétés catalytiques de l'enzyme<sup>221,222</sup> (Figure 119). La



régulation allostérique est fondamentale dans le fonctionnement cellulaire en particulier pour le métabolisme.

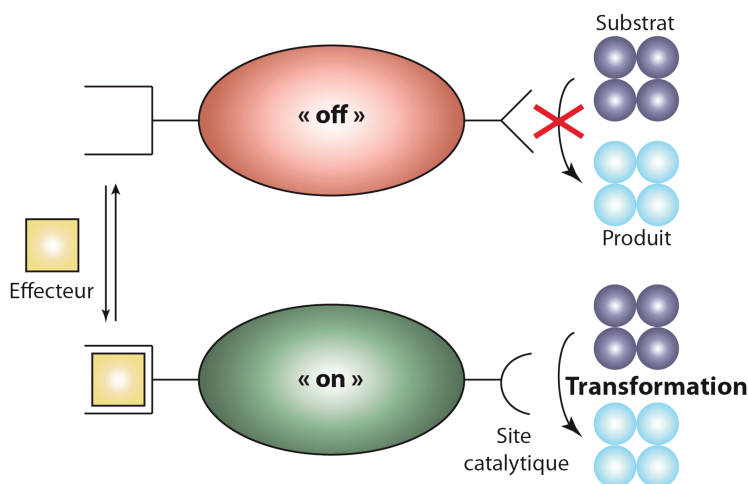


Figure 119. Description du concept d'allostérie

Les pinces moléculaires semblent donc bien adaptées pour l'obtention de catalyseurs allostériques car elles sont commutables et potentiellement chirales. L'utilisation de pinces en tant que catalyseur s'inspirent donc directement du principe d'action des enzymes : dans la poche du site catalytique des enzymes, un état de transition va être favorisé par rapport à un autre, provoquant une stéréosélectivité importante.

## 2. Design de pinces moléculaires catalytiques commutables

Nous avons donc conçu de nouvelles pinces en vue d'études en tant que catalyseurs allostériques commutables. Les pinces étant par leur design bimétalliques, nous nous sommes intéressés à des réactions de catalyse nécessitant des catalyseurs bimétalliques. Il existe quelques exemples de réactions bimétalliques mais peu ont été réalisées à l'aide de pinces moléculaires.

La présence de deux centres métalliques permet de passer d'une réaction intramoléculaire pour la forme fermée à une réaction intermoléculaire pour la forme ouverte. Lorsque la pince est fermée, la réaction étudiée sera bimétallique avec une double activation de chaque substrat<sup>223</sup>. L'un des substrats jouera le rôle de nucléophile et sera enrichi en électrons par sa coordination avec un des centres métalliques tandis que le second substrat jouera le rôle de l'électrophile. La coordination des deux substrats sur les centres

métalliques permettra de diminuer l'entropie d'activation du fait de leur proximité spatiale (Figure 120).

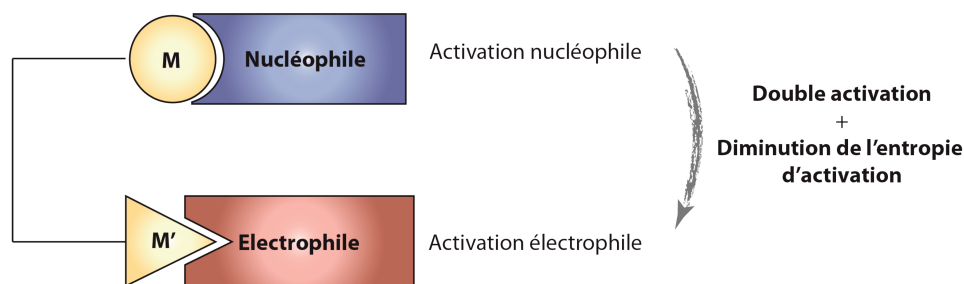


Figure 120. Principe de fonctionnement d'un catalyseur bimétallique

Afin d'introduire des salen chiraux en vue de catalyses énantiosélectives, les voies de synthèses utilisées précédemment ne semblent pas adéquates. En effet, la partie commutable terpyridine était liée au salen via un groupement phénylènediamine plan. Afin d'introduire de la chiralité, une autre voie de synthèse a dû être employée à partir d'un groupement hydroxybenzaldéhyde permettant la synthèse de complexes salen asymétriques chiraux (Figure 121).

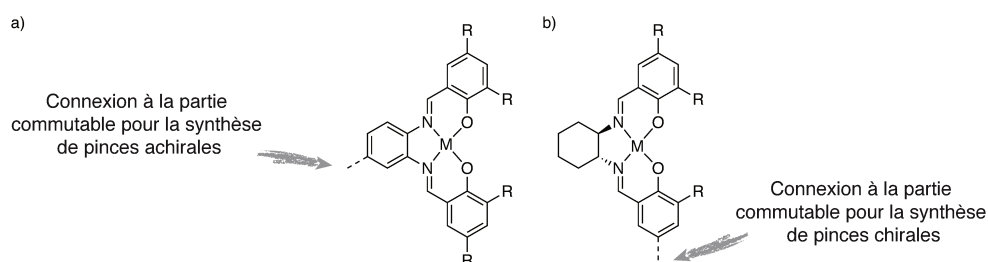


Figure 121. Introduction de la partie commutable a) sur un groupement achiral b) sur un groupement hydroxybenzaldéhyde permettant la synthèse de salen chiral

Les métaux coordonnés à des salen chiraux employés pour des expériences de catalyses sont généralement pentacoordinés. Ainsi, selon les groupements présents sur un salen chiral, la distorsion des complexes provoquée par la diamine chirale et les groupements encombrants permettront de favoriser une approche du substrat induisant ainsi une stéréosélectivité<sup>224</sup> (Figure 122).

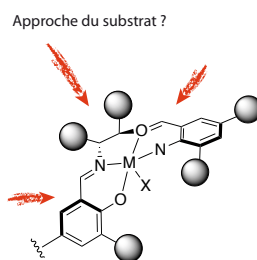


Figure 122. Distorsion d'un complexe salen chiral et différentes approches du substrat.

En nous basant sur les salens chiraux déjà décrits dans la littérature, un nouveau design de pinces a été pensé. La structure choisie permettant une commutation du mouvement mécanique en vue d'expériences de catalyse est présentée au Schéma 27. Les groupements *tert*Butyle sont introduits pour des raisons de solubilité comme pour les pinces précédentes. Selon la voie de synthèse suivie, les pinces pourront être soit homo-bimétalliques soit hétéro-bimétalliques.

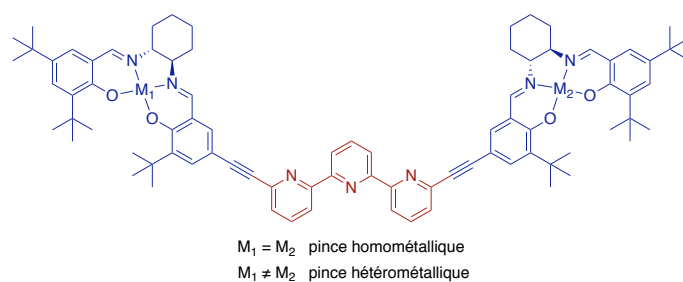


Schéma 27 Structure d'une pince moléculaire commutable catalytique cible

Nous nous sommes intéressés premièrement à la synthèse d'une pince zinc homométallique comportant un salphen achiral afin de mettre un point une stratégie de synthèse.

Dans un second temps, des pinces chirales homo et hétéro-métalliques seront présentées.

## II. Etude d'un transfert d'acylé catalysé par une pince zinc homo-métallique

Les complexes de Zn-salen ont été très étudiés en tant que catalyseur en solution pour des ouvertures d'époxydes<sup>225</sup> par le groupe de C. Williams ou encore récemment pour l'alkynylation asymétrique d'alkyle acylsilanes.<sup>226</sup> Ils ont également été employés, supportés par des polymères, pour la synthèse d'hydantoines et thiohydantoines.<sup>227</sup>

Nous avons choisi comme première réaction modèle un transfert d'acyle sur des dérivés de pyridine méthanol catalysée par du zinc-salphen. En effet, l'étude du transfert d'acyle catalysé par des structures supramoléculaires ayant déjà été reportée, cela nous permettait de comparer l'efficacité des pinces avec la littérature. J. Sanders<sup>228</sup> en 1994 fut le premier à étudier cette réaction de transfert d'acyle avec un trimère de porphyrine cyclique comme catalyseur et du 4-pyridineméthanol et de l'acétylimidazole comme substrats (Figure 123). La double coordination de chaque substrat au sein de la cavité, permet une diminution de l'entropie de réaction, et donc une réaction plus rapide qu'en présence d'un catalyseur monométallique Zn-porphyrine. Le mécanisme du transfert proposé par J. Sanders est une coordination de chaque substrat au sein de la cavité sur deux Zn-porphyrine permettant une préorganisation des substrats. La géométrie du trimère permet de stabiliser l'intermédiaire tétraédrique issu de l'addition nucléophile de l'alcool sur le carbone du carbonyle de l'acétylimidazole.

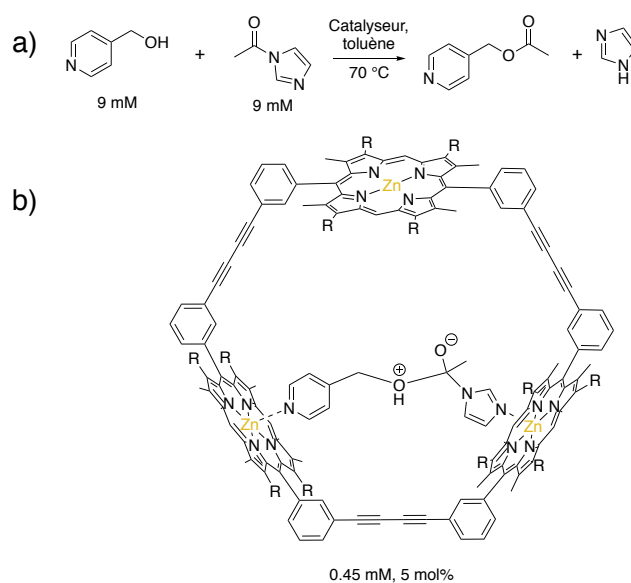


Figure 123. Trimère de porphyrine cyclique utilisé pour un transfert d'acyle entre du 4-pyridineméthanol et de l'acétylimidazole<sup>228</sup>

Toutefois, l'utilisation de ce type de système rigide ne permet pas de moduler la vitesse de la réaction, C. Mirkin<sup>87,122,229-233</sup> a donc proposé un système basé sur son approche « weak-link » pour obtenir une régulation allostérique. En effet, son approche rend possible d'effectuer une modulation des vitesses de réaction par des systèmes supramoléculaires multimétalliques suite à un stimulus chimique. Ces changements de conformation modifiant

la distance entre les centres métalliques, la forme du catalyseur et la taille de la cavité et permettent l'obtention d'un catalyseur allostérique.

C. Mirkin a ainsi développé un système utilisant des Zn-salphen comme catalyseur pour des transferts d'acyle<sup>87,122,229-233</sup> (Figure 124). Suite à un stimulus chimique, son système passe d'un état actif ouvert (avec coordination des substrats au sein de la cavité) à un état inactif fermé, induisant un transfert d'acyle à l'extérieur de la cavité et donc plus lent que celui observé pour l'état actif.

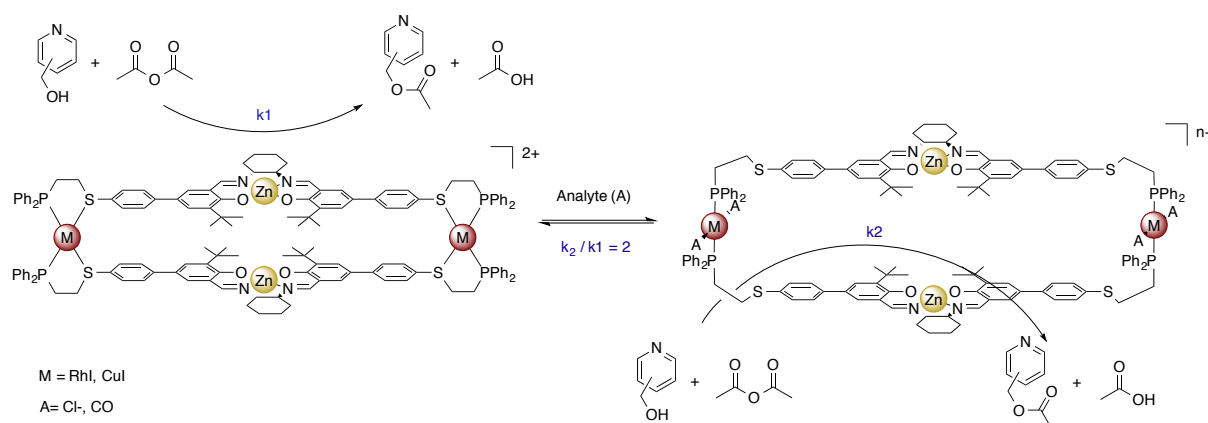
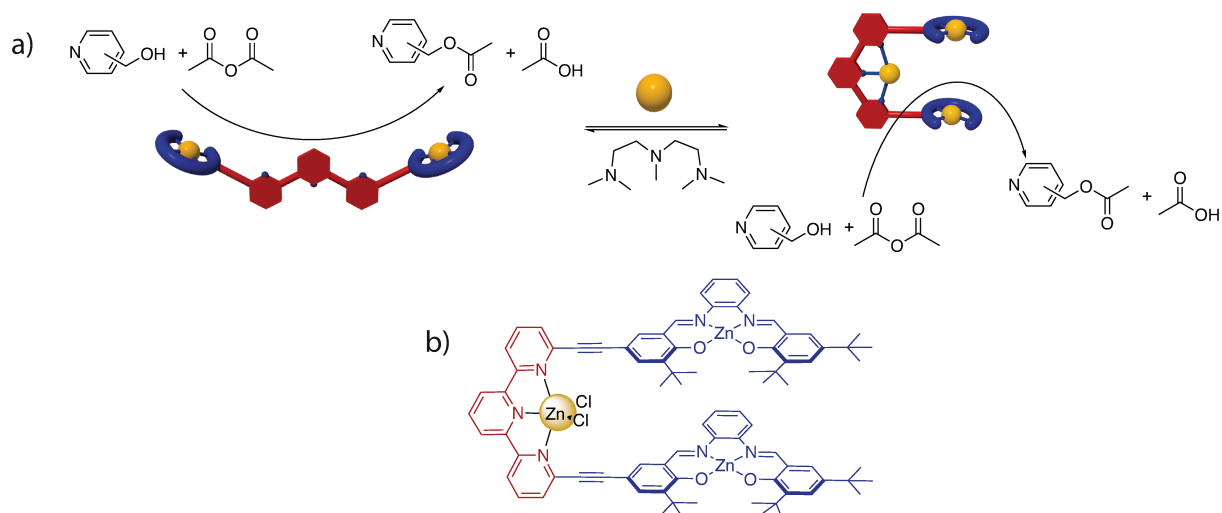


Figure 124. Catalyseur allostérique modulable comportant un dimère de Zn-salphen pour un transfert d'acyle

Suite aux résultats obtenus par J. Sanders et C. Mirkin, il nous est apparu intéressant d'utiliser des pinces zinc en tant que catalyseurs acides de Lewis afin d'exploiter le changement de distance entre les complexes Zn-salphens (Figure 125). De plus, contrairement au système développé par C. Mirkin, le mouvement de commutation permettrait de changer radicalement la forme du catalyseur. Nous allons tout d'abord présenter la synthèse et la réversibilité du mouvement fermé/ouvert de la pince terpy(Zn-salphen)<sub>2</sub>. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à son activité catalytique en tant que catalyseur commutable.


 Figure 125. a) Principe de régulation allostérique avec une pince zinc; b) structure de la pince [P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]

## 1. Synthèse

Une stratégie de synthèse convergente a été envisagée entre une demi-pince terpyridine et un hémisalphen utilisant du zinc acétate comme template<sup>234,235</sup> (Schéma 28).

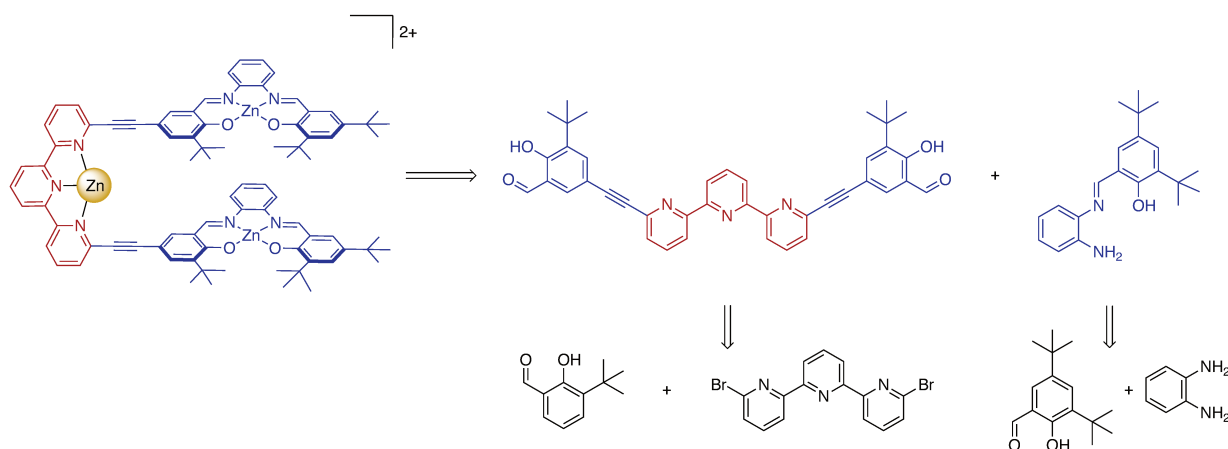
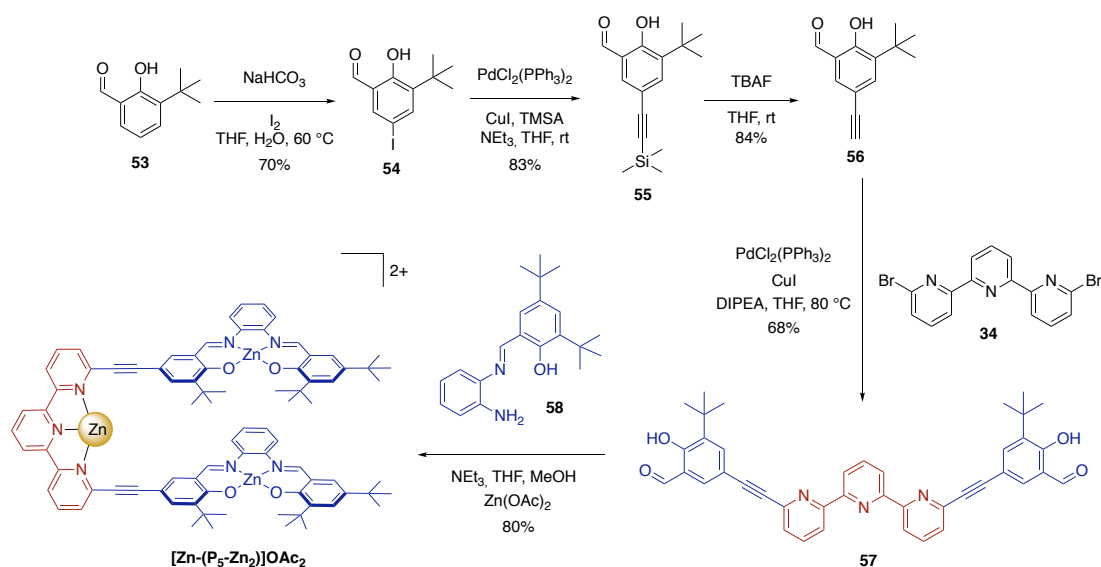


Schéma 28. Schéma rétrosynthétique

La synthèse de la demi-pince est représentée dans le Schéma 29. Le 3-(tert-butyl)-2-hydroxybenzaldéhyde **53** est tout d'abord iodé régiosélectivement en position para du phénol<sup>236</sup> grâce à l'effet donneur du groupement hydroxyle. Le composé **54** est ensuite mis en présence de TMSA, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de Cul afin de réaliser un couplage de Sonogashira pour former l'alkyne protégé **55**.<sup>237,238</sup> L'utilisation d'un dérivé iodé permet de réaliser le couplage de Sonogashira à température ambiante grâce à la forte activation de la liaison C-I dans l'étape d'addition oxydante. La déprotection du groupement TMS de **55** avec du

TBAF a donné l'alcyne vrai **56**.<sup>238</sup> Un double couplage de Sonogashira est enfin réalisé entre l'alcyne vrai **56** et la dibromo-terpyridine **34** en présence de DIPEA, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de CuI. Un excès de l'alcyne **56** (4 équivalents) est utilisé afin d'éviter l'obtention du produit monocouplé. La demi-pince **57** est obtenue pure après une purification sur colonne chromatographique et une recristallisation avec un rendement de 68%. L'hémi-salphen **58** a été obtenu par condensation entre un diaminobenzène et l'hydroxybenzaldéhyde **9**. Des groupements *tert*-butyle ont été introduits sur la demi-pince ainsi que sur les hémi-salphen pour permettre une meilleure solubilité des pinces dans les solvants organiques. Dans la dernière étape de formation des unités Zn-salphen, de l'acétate de zinc a été utilisé comme template de la réaction afin d'éviter l'échange entre imines et faciliter la condensation entre l'hémi-salphen **58** et la demi-pince **57**. De la triéthylamine a également été ajoutée pour déprotoner les phénols et favoriser la coordination du zinc. Après recristallisation dans de l'acétonitrile, la pince fermée **[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)](OAc)<sub>2</sub>** est obtenue avec un rendement de 80%. La spectrométrie de masse a permis de confirmer la présence de la pince fermée avec un pic à 1496,4517 m/z correspondant au complexe mono chargé [(P<sub>5</sub>-Zn<sub>3</sub>)(OAc)]<sup>+</sup>.

Schéma 29. Synthèse des pinces **[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)](OAc)<sub>2</sub>**

La pince **[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)](OAc)<sub>2</sub>** a également été caractérisée à l'état solide et en solution par des études RMN et spectroscopie UV-visible.

## 2. Caractérisation de la pince à l'état solide

Des mono-cristaux ont été obtenus par évaporation lente dans un mélange MeOH/CHCl<sub>3</sub> (Figure 126). La pince fermée cristallise dans le groupe d'espace trigonal R-3, avec une maille de 49749 Å<sup>3</sup> ( $a = 44.1588$  Å;  $b = 44.1588$  Å;  $c = 29.4589$  Å;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ). Chaque atome de zinc est pentacoordiné. A l'état solide, la pince est sous la forme d'un dimère avec un arrangement tête-à-queue provoquant la présence d'un centre d'inversion dans la maille permettant la formation d'une liaison entre un groupement hydroxyle coordonné à un zinc présent sur la partie salphen d'une pince et coordonné à un zinc-terpy. Dans le dimère de pince, les groupements phénylènes des salphen sont du même côté en conformation *syn* générant une cavité intramoléculaire avec une distance Zn-Zn de 4.79 Å. Les atomes de zinc coordonnés au salphen adoptent une géométrie pyramidale à base carrée distordue avec un groupement hydroxyle ou une molécule d'eau en tant que ligand apical (distances Zn-O de 1.96 et 2.05 Å respectivement). Les atomes Zn-salphen sont situés sous le plan formé par les atomes N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du ligand salphen avec une distance moyenne Zn-O et Zn-N de 1.96 Å et 2.08 Å habituelle pour les complexes Zn-salphen. Les atomes de zinc coordonnés à la terpyridine adoptent une géométrie bipyramide trigonale avec un groupement acétate et hydroxyle complétant la sphère de coordination (distance Zn-O de 1.97 et 1.95 Å respectivement).

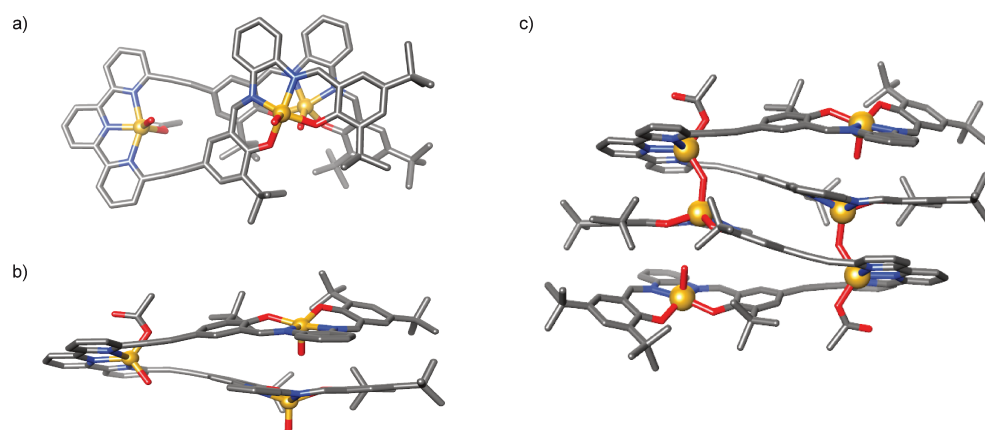


Figure 126. Structure crystallographique de la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_s\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$  (les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis) a) vue du dessus et b) vue de côté de l'unité asymétrique ; c) structure du dimère



### 3. Caractérisation de la pince en solution

Dans des solvants non coordinants les signaux RMN de simples complexes Zn-salphen sont habituellement larges et mal définis à cause de l'échange du ligand en position apicale et la formation d'agrégats entre deux complexes Zn-salphen<sup>239,240</sup> (Figure 127). C'est pourquoi, le plus souvent, des solvants coordinants (tels que du méthanol ou de l'éthanol) sont utilisés afin de former des complexes de zinc de géométrie pentacoordinés avec un ligand en position apicale bien définie.

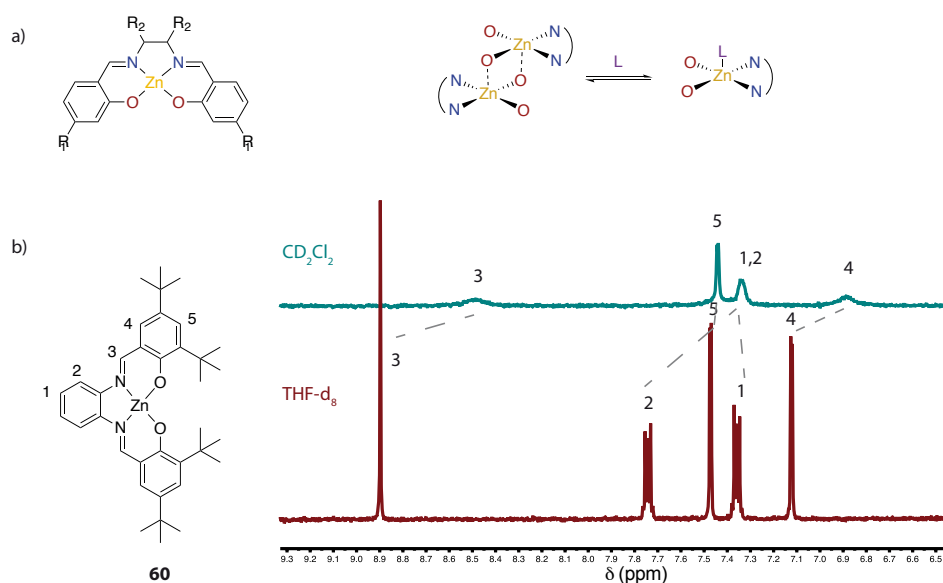


Figure 127. a) Formation d'agrégats entre deux complexes zinc salen en absence de ligand coordonnant en position apicale<sup>239,240</sup> b) spectres RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, 300 K, 1.0 10<sup>-3</sup> M) du complexe Zn-salphen **60** dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et THF-d<sub>8</sub>

Ce phénomène d'agrégation a rendu les études RMN de la pince Zn **[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)](OAc)<sub>2</sub> fermée difficiles. En effet, les études menées dans des solvants deutérés coordinants (DMSO-d<sub>6</sub>, THF-d<sub>8</sub>, pyridine-d<sub>5</sub>) ont montré que le zinc se décoordinait de la terpyridine et que la pince était sous forme ouverte. L'emploi d'autres solvants deutérés moins coordinants tels que l'acétonitrile-d<sub>3</sub> ou le méthanol-d<sub>4</sub> s'est révélé impossible de par l'absence de solubilité de la pince dans ces derniers.**

Le phénomène d'agrégation intramoléculaire étant trop important dans des solvants non coordinants (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, toluene-d<sub>8</sub>), nous avons effectué des mélanges de solvants deutérés, et optimisé leur proportion pour avoir un phénomène d'agrégation minimale, une solubilité maximale, et éviter l'ouverture de la pince. Les meilleurs résultats

ont été obtenus pour un mélange  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (en proportion 85/15) et  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (en proportion 95/5). L'addition d'un faible pourcentage d'un solvant coordonnant tel que  $\text{MeOD-d}_4$  et  $\text{THF-d}_8$ , a permis d'affiner les signaux grâce à la coordination en position apicale sur les Zn-salphen de ces solvants.

Une descente en température a été effectuée sur une solution de pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$  à  $1.0 \cdot 10^{-3}\text{M}$  dans un mélange  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (85/15) afin de déterminer si les signaux larges observés à température ambiante étaient dûs à différentes conformations en solution. Malgré un refroidissement jusqu'à 220 K, la température de coalescence n'a pas été atteinte (Figure 128). Le pic correspondant au proton imine H-13 semble s'élargir puis se réaffiner, mais ce comportement n'est pas observé pour les autres protons de la pince. Un affinement des signaux a cependant été observé, ce qui nous a permis d'attribuer avec certitude certains protons. Une montée en température a également été réalisée. Le chloroforme ayant une température d'ébullition assez faible ( $63^\circ\text{C}$ ), nous avons utilisé du  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  ( $T_{\text{eb}} = 147^\circ\text{C}$ ) mais ce dernier n'étant pas un solvant coordonnant, les signaux étaient extrêmement larges et indissociables pour une éventuelle caractérisation à température ambiante. La montée en température jusqu'à 380 K a permis d'affiner légèrement les signaux sans parvenir à une résolution satisfaisante.

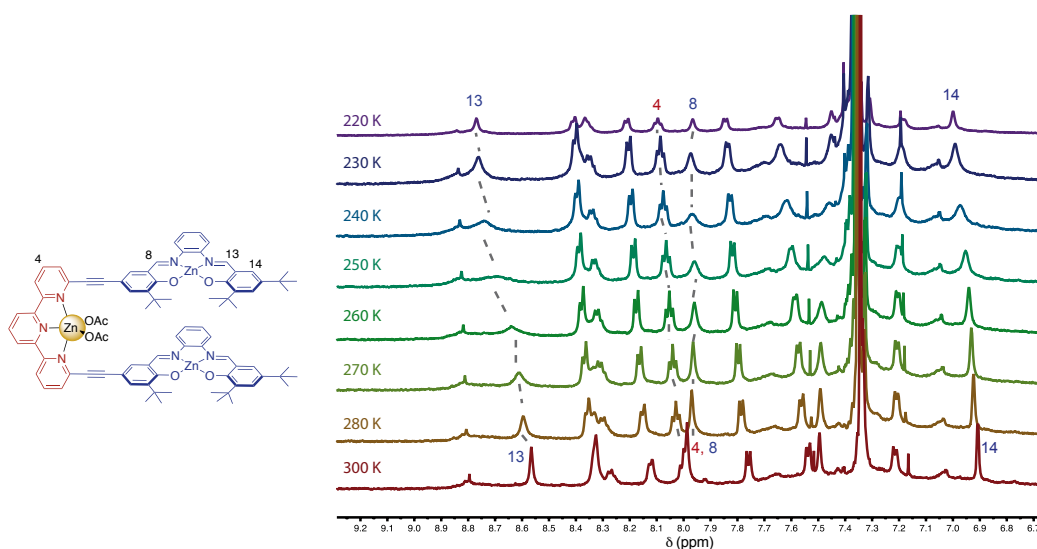


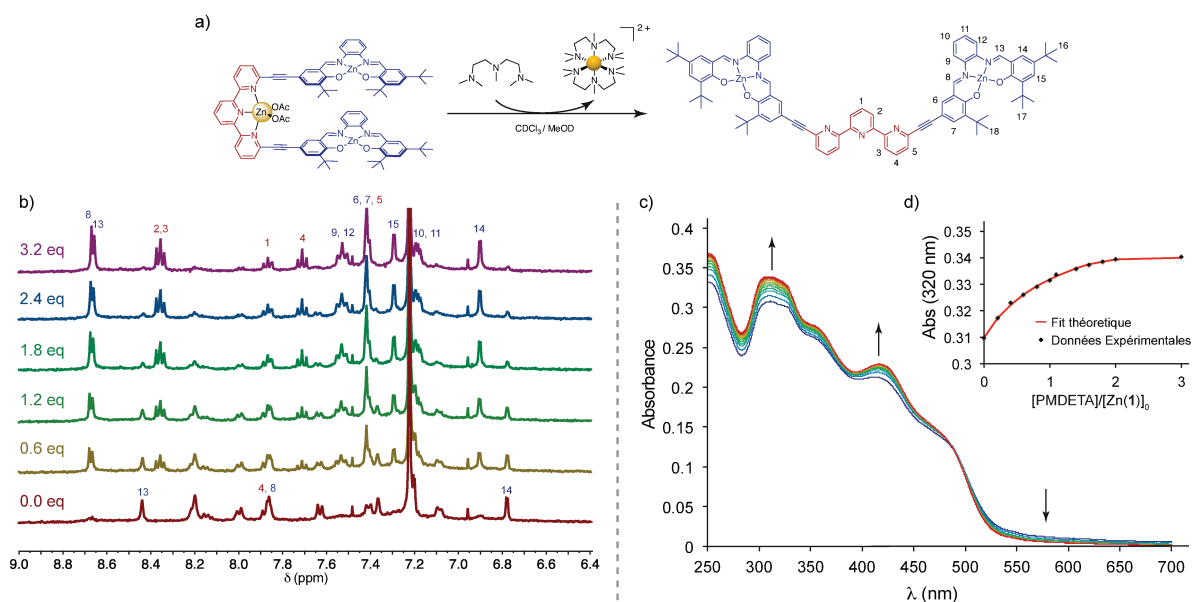
Figure 128. Étude de variation de température (600 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (85/15),  $1.0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )

Après avoir caractérisé par RMN la forme fermée de la pince Zn  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$ , le mouvement d'ouverture a été étudié par ajout d'un ligand ayant une plus forte affinité pour le zinc que la terpyridine. Un premier dosage RMN a montré que l'ajout de tren utilisé pour la pince  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$ , décoordine également le zinc des salphen et conduit à une réaction de

trans-imation avec les amines primaires du tren. Du PMDETA ( $N,N,N',N'',N'''$ -Pentamethyldiethylenetriamine) ayant uniquement des fonctions amines tertiaires a donc été choisi pour éviter ces réactions parasites de trans-imations.

Lors de l'addition de PMDETA (Figure 129a), une disparition progressive des signaux correspondant à la pince fermée et l'apparition d'un nouveau groupe de signaux ont été observées, correspondant à un échange lent par rapport au temps d'acquisition de la RMN. Environ 3 équivalents de PMDETA ont été nécessaires dû à la formation d'un complexe 2:1  $[Zn(PMDETA)_2]^{2+}$ .

L'ouverture a également été suivie par spectroscopie UV-Vis (Figure 129b). Les bandes observées entre 400 et 500 nm correspondent à des transitions métal-ligand (coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $10^6$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), tandis que celles entre 300 et 400 nm correspondent à des transitions  $\pi$ - $\pi^*$ . Le dosage comporte un point isobestique à 485 nm ce qui est en accord avec la présence d'un équilibre uniquement entre la pince fermée et la pince ouverte. Aucune espèce intermédiaire bis terpy  $[Zn(P_5-Zn_2)]^{2+}$  n'a été observée contrairement à la pince Pt  $[P_1-Pt_2]$  probablement dû à la gêne stérique engendrée par la substitution en 6 et 6'' de la terpyridine. Le dosage confirme qu'environ 2 équivalents de PMDETA sont nécessaires pour obtenir une ouverture complète de la pince.



Les études par RMN ayant montré que la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$  s'ouvrait spontanément dans du THF, la pince ouverte  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  a donc été obtenue après purification par colonne d'exclusion stérique LH-20 (taille de 1.50 m) dans du THF distillé. La pince ouverte a été caractérisée par RMN 2D et spectrométrie de masse haute résolution.

En particulier, une expérience RMN  $^1\text{H}$  1D NOE sélective a permis de prouver que la pince était bien ouverte par l'absence de corrélation NOE (en opposition de phase) entre les protons H-2 et H-3 (Figure 130).

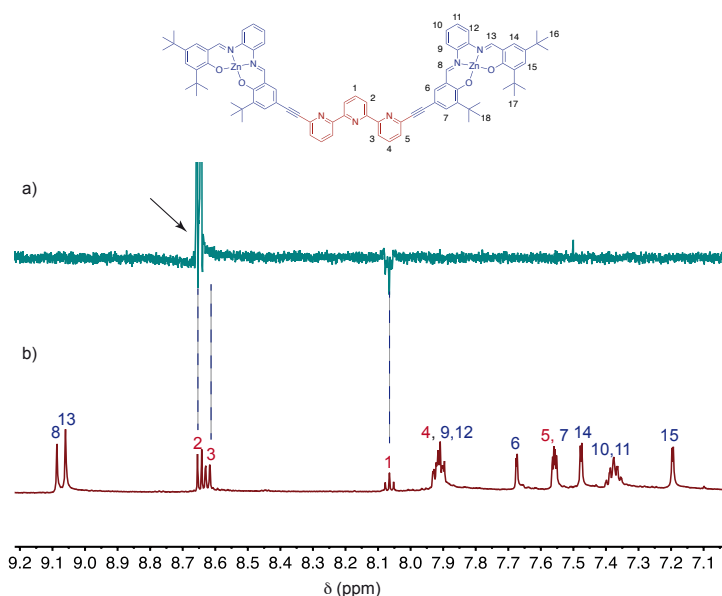


Figure 130. a) RMN  $^1\text{H}$  1D NOE sélective (600 MHz, 300 K,  $\text{THF-d}_6$ ), irradiation du proton H-2 montrant l'absence de corrélation NOE avec H-3 et un résidu NOE avec H-1. b) RMN  $^1\text{H}$  de la pince ouverte  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  (600 MHz, 300 K,  $\text{THF-d}_6$ )

#### 4. Réversibilité du mouvement

La réversibilité du mouvement mécanique de fermeture et d'ouverture de la pince a été étudiée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 131). L'addition d'un équivalent de  $\text{ZnCl}_2$  à une solution de pince ouverte (dans un mélange  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ ) a permis l'obtention d'un complexe 1:1 soit la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$ . La formation de ce complexe a été confirmée par spectrométrie de masse haute résolution avec un signal à 1474.3894 m/z correspondant au complexe mono-chargé  $[\text{P}_5\text{-Zn}_3\text{Cl}]^+$  (Figure A15). La réversibilité du mouvement a été ensuite observée par ajout de PMDETA comme ligand compétitif. L'addition de 3 équivalents de PMDETA permet d'obtenir le même spectre RMN  $^1\text{H}$  que celui de la pince ouverte initiale avec un signal en spectrométrie de masse haute résolution de 1374.5123 correspondant au complexe monochargé  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2+\text{H}]^+$  (Figure A16). L'accumulation de sel

dans le tube RMN rendant les spectres très mal définis, seulement trois cycles successifs ont été réalisés. Néanmoins, cette succession de coordination / décooordination démontre la réversibilité du mouvement mécanique de fermeture / ouverture du système.

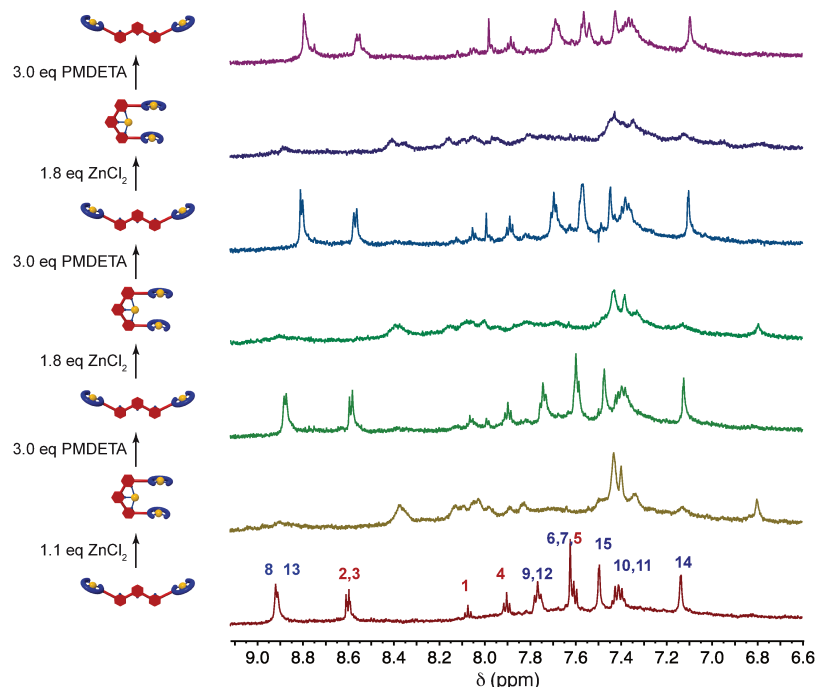


Figure 131. Étude du mouvement de fermeture/ouverture de la pince ouverte **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** suivie par RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, 300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ THF-d<sub>8</sub> (85 /15), 1.0 10<sup>-3</sup> M) par ajout successif de ZnCl<sub>2</sub> et de PMDETA

Nous avons également envisagé l'utilisation de chlorure de cadmium pour fermer la pince. En effet, le rayon atomique du cadmium étant plus important (155 ppm) que celui du zinc (135 ppm), il pourrait être intéressant de l'employer afin de moduler la taille de la cavité fermée en vue d'une utilisation de la pince en tant que catalyseur. Différents essais ont été réalisés, mais les spectres RMN <sup>1</sup>H se sont avérés encore plus larges que ceux de la pince fermée au zinc. Nous n'avons donc pas poursuivi ces études.

## 5. Catalyse allostérique

Le changement de distance entre les complexes de salphen lors du passage de la pince ouverte à la pince fermée n'avait jamais été exploité pour moduler une réaction catalytique. Nous avons donc utilisé une réaction d'acylation entre des dérivés de pyridineméthanol et l'anhydride acétique comme réaction modèle pour évaluer cet effet.

Les complexes Zn-salphen peuvent jouer deux rôles différents dans la réaction d'acylation: i) un rôle d'acide de Lewis par coordination de l'anhydride acétique sur ceux-ci, rendant plus électrophile le carbone du groupement carbonyle ; ii) un rôle de préorganisation car le dérivé pyridinéméthanol va pouvoir se coordonner en position apicale par son atome d'azote sur l'atome de zinc mettant en proximité les réactifs dans la cavité (Figure 132).

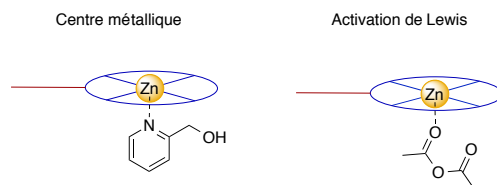


Figure 132. Coordination du pyridinéméthanol et activation de l'anhydride acétique par des salphen-Zn

Une des premières hypothèses de ce projet était que le passage de la forme ouverte à la forme fermée permettrait de passer d'une réaction monométallique à une réaction bimétallique par coordination de chaque substrat.

### a) Etude du catalyseur

Les expériences de catalyse ont été réalisées à 300 K dans un mélange de solvants deutérés  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5) avec 14% mol (concentration en catalyseur de 0.7 mM) de catalyseur et suivies par RMN  $^1\text{H}$ . L'utilisation de 5% de THF- $\text{d}_8$  était essentielle malgré une affinité du THF pour les Zn-salphen, afin de permettre de solubiliser la pince ouverte **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** à la concentration de 0.7 mM. La charge catalytique choisie est de 14% mol afin de travailler en condition catalytique et non stoechiométrique comme C. Mirkin.<sup>229</sup> De plus, une concentration de 0.7 mM nous permet de suivre la catalyse par RMN et de regarder le comportement au cours de la réaction des catalyseurs et des substrats.

Puisque les complexes des Zn-salphen sont connus pour former des dimères dans des solvants non coordinants, des RMN DOSY ont tout d'abord été réalisées pour vérifier que tous les catalyseurs utilisés étaient sous la forme monomérique dans les conditions de l'étude (Table 4).

Composé	C (mM)	Solvant	D ( $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$M_{\text{estimée}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{\text{théorique}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )
Zn-Salphen <b>60</b>	1.4	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF-d <sub>8</sub> (95/5)	9.2	593 ± 53	604
Zn-Salphen <b>60</b>	1.4	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.0	-	-
Zn-Salphen <b>60</b>	6.0	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.2	-	-
Zn-Salphen <b>60</b> + pyr-o	1.4	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF-d <sub>8</sub> (95/5)	10.6	633 ± 57	713
Pince [P <sub>5</sub> -Zn <sub>2</sub> ]	0.7	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF-d <sub>8</sub> (95/5)	5.8	1198 ± 108	1373
Pince [P <sub>5</sub> -Zn <sub>2</sub> ] + pyr-o <sup>a</sup>	0.7	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF-d <sub>8</sub> (95/5)	5.3	1435 ± 129	1592
[Zn(P <sub>5</sub> -Zn <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	0.7	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF-d <sub>8</sub> (95/5)	5.4	1422 ± 128	1510
[Zn(P <sub>5</sub> -Zn <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] + pyr-o <sup>a</sup>	0.7	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF-d <sub>8</sub> (95/5)	5.3	1651 ± 149	1728

Table 4. Coefficients de diffusion et masse molaire estimée<sup>241</sup> pour le Zn-salphen **60**, la pince ouverte [P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]; et la pince fermée [Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]; <sup>a</sup> *ortho*-pyridineméthanol à 5 mM.

Pour les deux concentrations de 1.4 et 6 mM dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, les complexes de Zn-salphen possèdent le même coefficient de diffusion ( $9.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) tandis que l'ajout de 5% de THF-d<sub>8</sub> ne modifie pas ce coefficient. Afin de vérifier que les Zn-salphens **60** étaient sous la forme monomérique, nous avons pu à partir des travaux de Dietmar Stalke<sup>241</sup> estimer une masse molaire en utilisant la valeurs du coefficient de diffusion de l'espèce et celle THF-d<sub>8</sub>. La masse molaire des complexes salphen **60** dans un mélange CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5) a été estimée à  $593 \pm 53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ce qui est en accord avec une espèce monomérique ( $604 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). D'après les DOSY effectuées, les pinces ouvertes ( $5.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et fermées ( $5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont aussi présentes sous la forme monomérique à 0.7 mM dans un mélange CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (95/5) avec des masses moléculaires calculées proches des valeurs théoriques. L'addition d'*ortho*-pyridineméthanol à une solution de pince ouverte et pince fermée diminue légèrement la valeur du coefficient de diffusion, avec une diminution moins importante pour la pince fermée ( $5.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette diminution du coefficient de diffusion correspond à une augmentation du rayon hydrodynamique et donc de la taille des espèces. On peut expliquer l'effet moins important dans le cas de la pince fermée, par le fait que la coordination d'*ortho*-pyridineméthanol au sein de la cavité, affecte moins le rayon dynamique et donc le coefficient de diffusion.

Ces expériences nous indiquent donc que la pince sous forme ouverte ou fermée ainsi que les Zn-salphen, sont bien sous forme monomérique dans les conditions choisies, des expériences de catalyse ont été menées.

### b) Acylation du dérivé *ortho*-pyridineméthanol

Une première étude a été réalisée avec comme réactifs le 2-pyridineméthanol et l'anhydride acétique (Figure 133). On observe que sans catalyseur il n'y a aucune conversion alors que la vitesse initiale de réaction de la pince ouverte est de  $0.5 \text{ mM}\cdot\text{h}^{-1}$  (Table 5). Ce résultat peut s'expliquer par une activation de l'anhydride acétique quand ce dernier se coordine à un Zn-salphen. Lors de la fermeture de la pince par ajout de 1.0 eq de  $\text{ZnCl}_2$ , la vitesse initiale devient 13 fois plus élevée que celle de la pince ouverte ( $6.6 \text{ mM}\cdot\text{h}^{-1}$ ). La fermeture de la pince permettant une nette augmentation de la vitesse initiale, l'utilisation de la pince zinc en tant que catalyseur allostérique semble prometteuse.

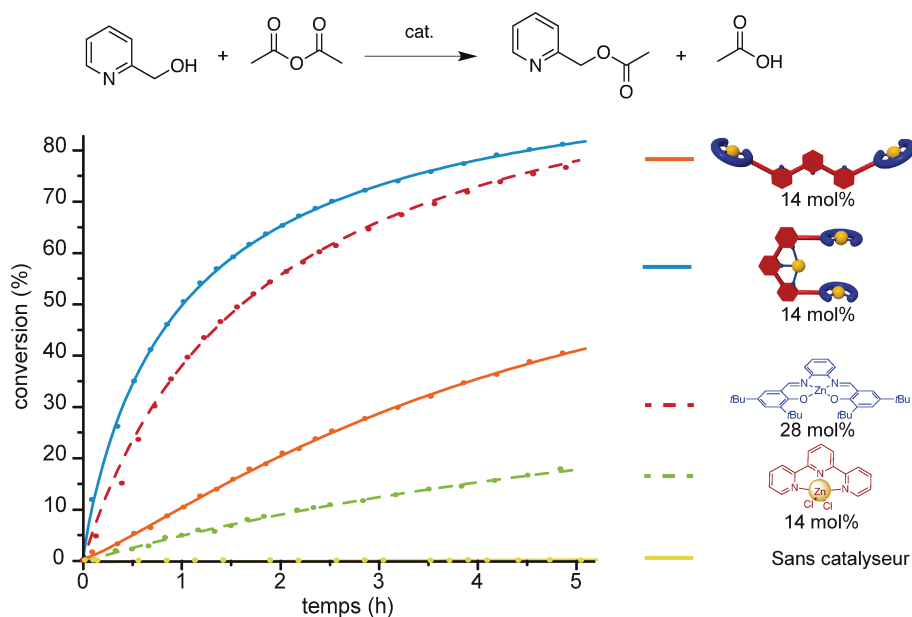


Figure 133. Pourcentage de conversion de 2-acetoxyméthylpyridine par transfert d'acyle. La réaction a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  avec les conditions suivantes : 2-pyridineméthanol (5 mM), anhydride acétique (5 mM), catalyseur,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5), 300 K ; orange, pince ouverte **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** (0.7 mM, 14 mol%) ; bleu, pince fermée **[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>** (0.7 mM, 14 mol%) ; rouge, Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; vert, **[Zn(terpy)Cl<sub>2</sub>]** (0.7 mL, 14 mol%) ; jaune, sans catalyseur

Des réactions de contrôles ont également été effectuées afin d'étudier le transfert plus en détail et confirmer l'effet allostérique de l'ajout de  $\text{ZnCl}_2$ . Nous devons tout d'abord vérifier



que le zinc présent sur la terpyridine n'avait aucune influence sur le transfert et que ce dernier avait bien lieu grâce aux Zn-salphen.

En présence du complexe  $[Zn(terpy)Cl_2]$ , la réaction d'acylation a lieu mais avec une vitesse initiale nettement inférieure à celles de la pince ouverte et fermée ( $0.24 \text{ mM}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Ceci est donc en faveur d'une activité de la pince fermée due à la proximité des deux réactifs par coordination sur les Zn-salphens et non à la partie  $[Zn(terpy)Cl_2]$ .

Un contrôle en présence de Zn-salphen **60** a également été réalisé (à 28 mol% pour avoir la même concentration effective en atome de Zn que la pince ouverte). En présence de Zn-salphen la vitesse initiale est de  $1.9 \text{ mM}\cdot\text{h}^{-1}$  soit une valeur entre celles de la pince ouverte et de la pince fermée. Initialement l'hypothèse de départ était que 28 mol% de Zn-salphen devaient se comporter de la même façon que la pince ouverte à 14 mol%, or ce n'est pas ce qui a été observé. Afin d'expliquer ce résultat inattendu nous avons déterminé l'ordre en catalyseur en utilisant la méthode graphique publiée par J. Burés<sup>242,243</sup> (Figure 134). Les méthodes traditionnelles pour la détermination de l'ordre impliquent en général de tracer les vitesses initiales en fonction de la concentration en catalyseur (ce qui nécessite de faire entre 4 et 5 expériences). La méthode graphique de J. Burés permet en seulement trois expériences à des concentrations en catalyseur différentes, de déterminer l'ordre du catalyseur en traçant la concentration d'un substrat en fonction du temps normalisé. Cette grandeur correspond au produit du temps par la concentration du substrat à la puissance de l'ordre  $n$  ( $t[\text{cat}]^n$ ). En faisant varier la valeur de  $n$ , l'ordre en catalyseur peut être déterminée lorsque toutes les courbes des trois expériences se superposent. Cette méthode est plus rapide puisqu'elle nécessite moins d'expériences, permet d'utiliser toutes les données et non uniquement les données de début de réaction, et de par l'analyse graphique qui minimise les erreurs.

Un ordre de 1 a été trouvé pour la pince ouverte et les Zn-salphen. L'anhydride acétique a une très faible affinité pour les Zn-salphen, on peut donc supposer que la coordination de ce dernier est l'étape cinétiquement déterminante. Ce qui correspondrait à une mono-activation en anhydride et un ordre 1. La différence de vitesse initiale entre la pince ouverte et les Zn-salphen peut également être expliquée par le fait que les Zn-salphens sont deux

fois plus concentrés que la pince ouverte, un des réactifs coordonnés a donc deux fois plus de chance de rencontrer l'autre.

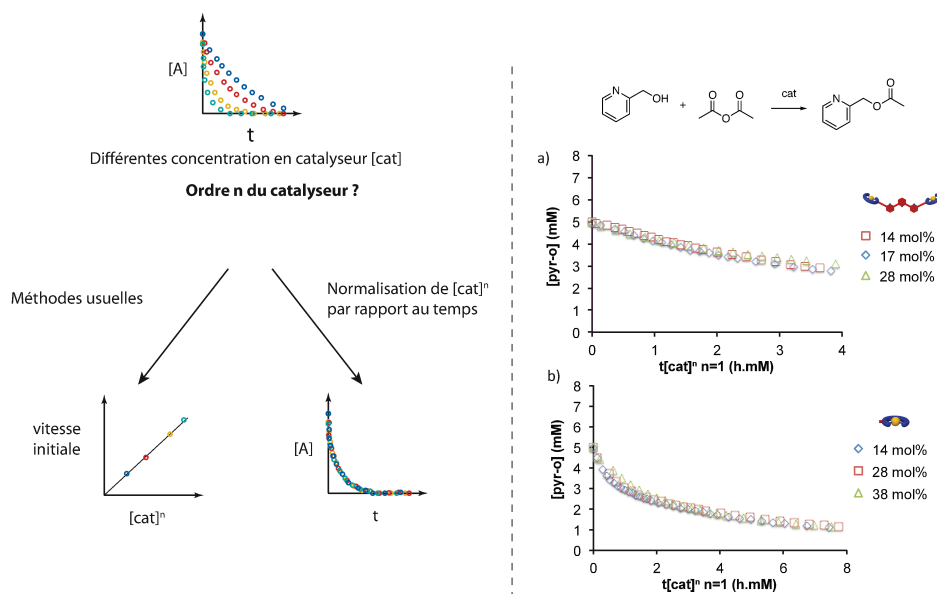


Figure 134. Gauche : Détermination de l'ordre en catalyseur<sup>242,243</sup> ; Droite : Concentration en 2-pyridineméthanol en fonction du temps normalisé ( $t[\text{cat}]^n$ ) avec trois concentrations différentes en catalyseur montrant un ordre 1 en catalyseur pour a) la pince ouverte **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** et b) le Zn-salphen **60**

Les résultats précédents sont donc en faveur d'une régulation allostérique par une double coordination des substrats au sein de la cavité, et une diminution de l'entropie d'activation par la proximité des deux réactifs. Le rapport des vitesses initiales de la pince fermée et de la pince ouverte peut être défini comme un rapport allostérique étant égal à 13 dans ce cas.

Nous avons également étudié l'effet de l'anhydride sur la régulation allostérique en utilisant des anhydrides plus encombrés tel que l'anhydride benzoïque et triméthylacétique (Figure A18). En augmentant l'encombrement stérique des anhydrides le rapport allostérique pince fermée/pince ouverte diminue (13, 4 et 2 pour l'anhydride acétique, benzoïque et triméthylacétique respectivement), ce qui est en faveur d'une acylation au sein de la cavité.

Des contrôles ont également été effectués avec ces anhydrides (Figure 135). Comme pour l'anhydride acétique, sans catalyseur et pour les complexes Zn-terpy aucune conversion n'a été observée. Pour les complexes Zn-salphen **60** on retrouve un rapport proche de 2 entre les vitesses initiales avec la pince ouverte et les Zn-salphen.

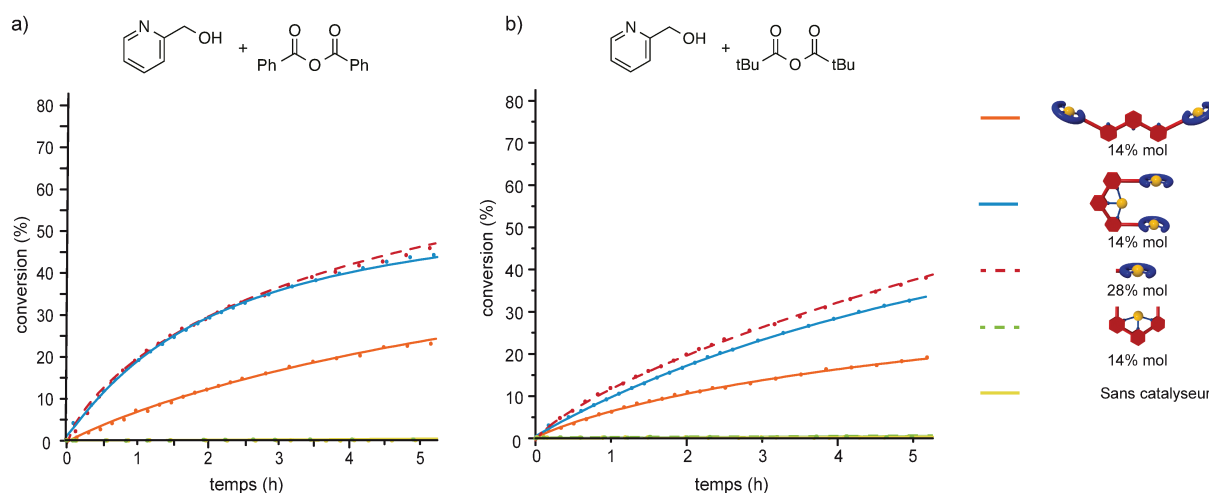


Figure 135. Pourcentage de conversion de 2-acetoxyméthylpyridine par transfert d'acyle. La réaction a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  avec les conditions suivantes : 2-pyridineméthanol (5 mM), a) phenyl anhydride et b) tertibutyl anhydride (5 mM), catalyseur,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5), 300 K ; orange, pince ouverte  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  (0.7 mM, 14 mol%) ; bleu, pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$  (0.7 mM, 14 mol%) ; rouge, Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; vert,  $[\text{Zn}(\text{terpy})\text{Cl}_2]$  (0.7 mM, 14 mol%) ; jaune, sans catalyseur

Nous avons essayé de déterminer la constante d'affinité entre l'anhydride acétique et les Zn-salphens par dosage RMN, mais la constante s'est avérée trop faible pour être déterminée par RMN. Nous avons également essayé de suivre par infrarouge en solution l'évolution de la bande de vibration de la double liaison C=O par ajout d'anhydride acétique à une solution de Zn-salphen dans du dichlorométhane. Toutefois, cette technique demande une concentration en Zn-salphen très élevée (de l'ordre de  $10^{-1}$  M) et ces derniers se sont avérés insolubles. Nous avons donc utilisé un autre agent d'acylation, l'acétylimidazole, pouvant se coordonner au Zn-salphen et donc avoir une constante d'affinité pour les Zn-salphens plus importante que les autres anhydrides (Figure 136, Table 5). Le rapport allostérique entre la pince fermée et la pince ouverte s'est révélé être nettement plus élevé pour l'acétylimidazole que l'anhydride acétique (80 et 13 respectivement). Les Zn-salphen catalysent également la réaction mais avec une vitesse initiale nettement moins élevée que pour celle de l'anhydride acétique ( $0.25 \text{ mM}\cdot\text{h}^{-1}$  contre  $1.96 \text{ mM}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Par ailleurs, le complexe Zn-terpy ne présente aucune activité catalytique.

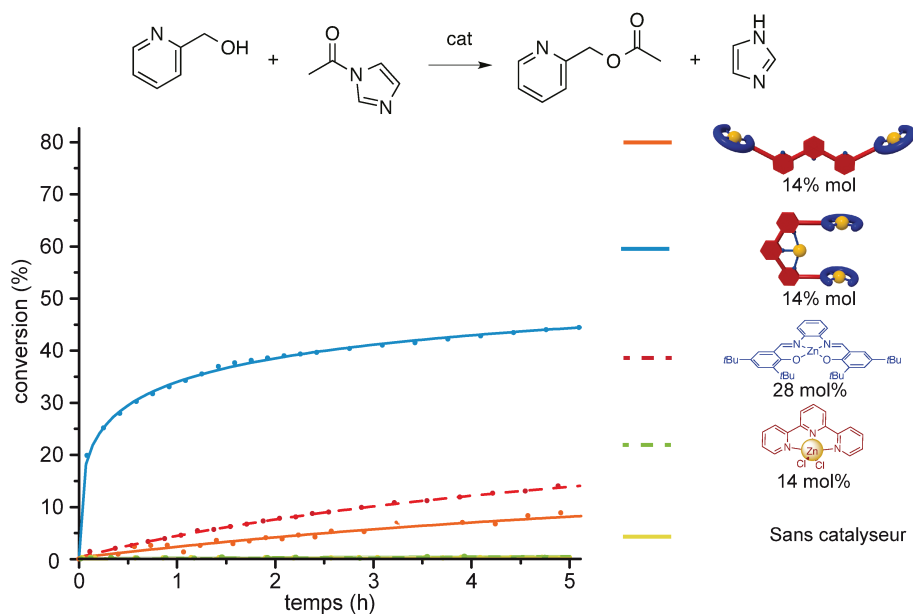


Figure 136. Pourcentage de conversion de 2-acétoxy-méthylpyridine par transfert d'acyle. La réaction a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  avec les conditions suivantes : 2-pyridinéméthanol (5 mM), acétylimidazole (5 mM), catalyseur,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5), 300 K ; orange, pince ouverte  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  (0.7 mM, 14 mol%) ; bleu, pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$  (0.7 mM, 14 mol%) ; rouge, Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; vert,  $[\text{Zn}(\text{terpy})\text{Cl}_2]$  (0.7 mL, 14 mol%) ; jaune, sans catalyseur

Le pourcentage de conversion atteint un plateau au bout de 2h pour la pince fermée, qui est probablement dû à une inhibition par l'imidazole formé au cours de la réaction. Les constantes d'affinité pour le 2-pyridinéméthanol, acétylimidazole et l'imidazole ont été déterminées par un dosage RMN dans le THF- $\text{d}_8$  (Figure A19, Figure A20, Figure A21). Les valeurs obtenues sont de 1.6, 2.1 et 3.3 respectivement confirmant cette hypothèse. Le pourcentage de conversion ne plafonne pas à 28 % (correspondant à la concentration en Zn-salphen) car l'imidazole étant peu soluble dans le mélange de solvant  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5) il précipite en partie dans le tube RMN, laissant les Zn-salphen disponibles d'être coordonnés par de l'acétylimidazole et du 2-pyridinéméthanol.

Pour aller plus loin dans l'utilisation du système, des commutations *in situ* pendant la réaction d'acylation ont également été réalisés (Figure 137). La réaction d'acylation est d'abord catalysée par la pince ouverte. L'ajout de zinc permet de fermer cette dernière, et d'augmenter fortement la vitesse de la réaction. Par ajout de 3 équivalents de PMDETA, la vitesse diminue et l'activité catalytique redevient faible. Suite à un stimulus chimique provoquant un mouvement mécanique, nous avons donc réussi à moduler *in situ* l'activité catalytique des pinces zinc.

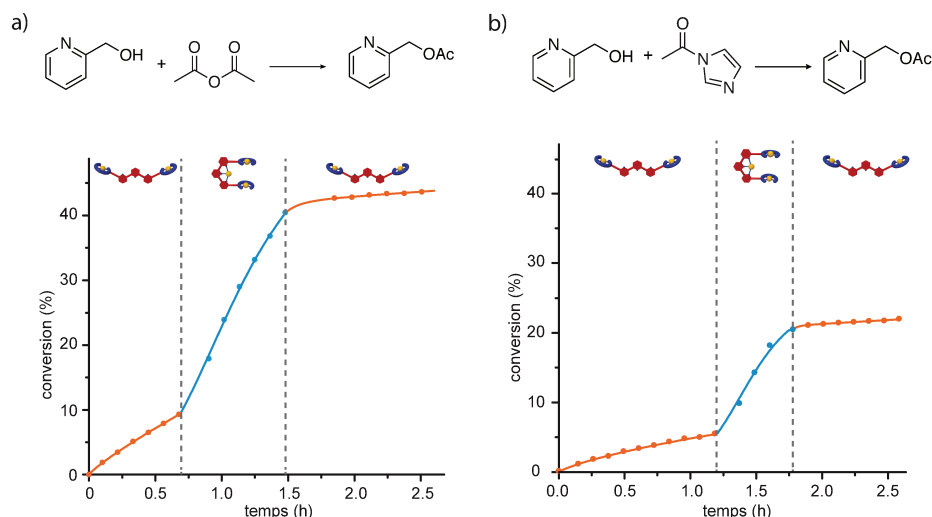


Figure 137. Pourcentage de conversion du produit 2)acetoxyéméthylpyridine par transfert d'acyle avec un switch *in situ* a) anhydride acétique et b) acetylimidazole. La réaction a été suivie par RMN <sup>1</sup>H avec les conditions suivantes 2-pyridineméthanol (5 mM), agent acylant (5 mM), Pince [P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>] (0.7 mM, 14 mol%), dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5), 300 K

### c) Acylation des dérivés *meta* et *para*-pyridineméthanol

Nous avons également étudié les dérivés *meta* et *para* pyridineméthanol afin d'étudier l'influence de la géométrie du substrat sur le transfert d'acyle. De manière surprenante, en présence d'anhydride acétique, la pince ouverte présente dans les deux cas une vitesse initiale plus importante que celle de la pince fermée, le ratio allostérique est donc inversé par rapport au dérivé *ortho* (Figure 138, Table 6).

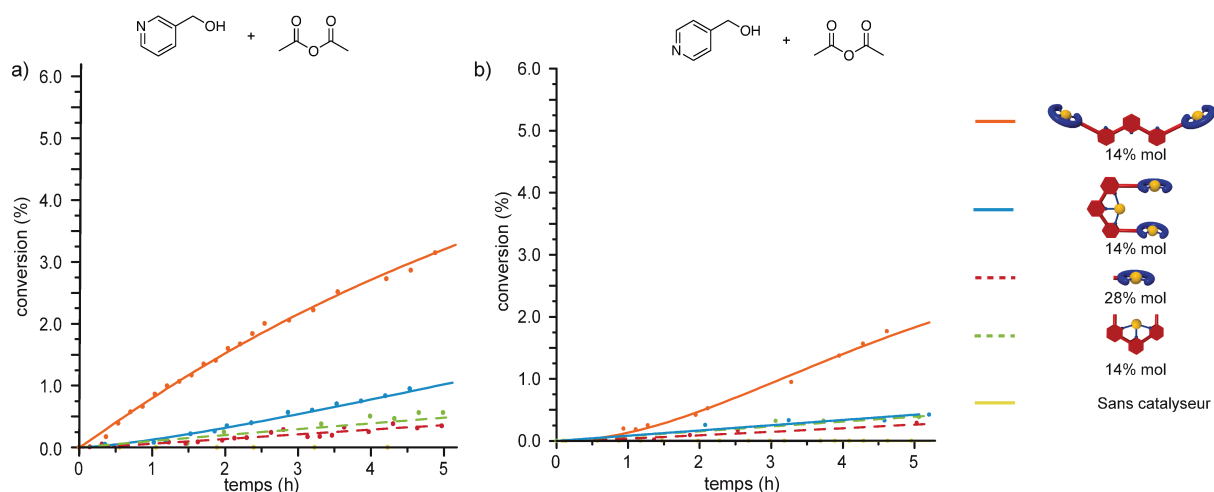


Figure 138. Pourcentage de conversion de a) 3-acetoxyéméthylpyridine et b) 4-acetoxyéméthylpyridine par transfert d'acyle. La réaction a été suivie par RMN <sup>1</sup>H avec les conditions suivantes : a) 3-pyridineméthanol et b) 4-pyridineméthanol (5 mM), anhydride acétique (5 mM), catalyseur, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5), 300 K ; orange, pince ouverte [P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>] (0.7 mM, 14 mol%) ; bleu, pince fermée [Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> (0.7 mM, 14 mol%) ; rouge, Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; vert, [Zn(terpy)Cl<sub>2</sub>] (0.7 mL, 14 mol%) ; jaune, sans catalyseur

Ces deux substrats étant bidentes, ils peuvent empoisonner la cavité en se coordonnant à la fois par le groupement alcool et l'azote de la pyridine aux deux Zn-salphen. Cette hypothèse a été confirmée par des dosages par RMN  $^1\text{H}$  qui ont montré que les dérivés *meta* et *para* formaient des complexes 1 : 1 avec la pince fermée (avec une constante d'affinité  $\log(K)$  de 3.9 et 3.2 respectivement (Figure 139).

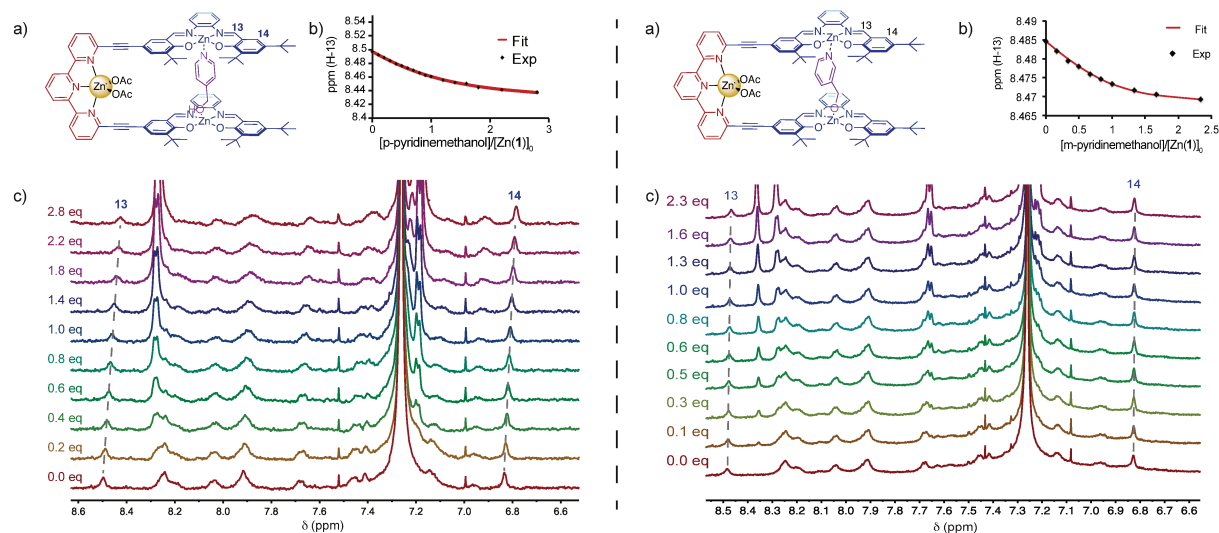


Figure 139. Dosage  $^1\text{H}$  (1.0 mM,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  85:15, 400 MHz, 300 K) de a) la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$  avec du 4-pyridine méthanol (à gauche) et du 3-pyridineméthanol (à droite), b) Protons aromatiques  $^1\text{H}$ , c) Fit avec un modèle 1:1 ( $\log(K)=3.9$  pour *para* et  $\log(K)=3.2$  pour *meta*)

Une expérience de compétition en présence des dérivés *ortho*, *meta*, *para* et d'anhydride acétique (ratio de 1 : 1 : 1 : 1) a également été réalisée afin de confirmer cette hypothèse (Figure 140, Table 7). Un très faible pourcentage de conversion a été observé pour les dérivés *meta* et *para* (vitesse initiale de  $0.33 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$  en présence de compétition contre  $14.2 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$  sans compétition), tandis que la vitesse initiale pour *ortho* est clairement plus basse qu'en absence de compétition (de 6.6 en absence de compétition à  $0.87 \text{mM}\cdot\text{h}^{-1}$  en présence de compétition). Ces résultats sont donc en accord avec une inhibition partielle de la cavité par une coordination des dérivés *meta* et *para*.

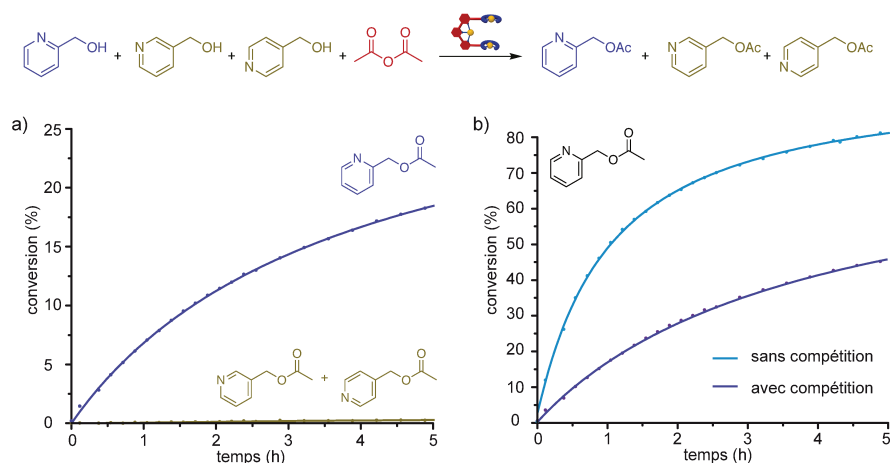


Figure 140. a) pourcentage de conversion du produit (2-acétoxy-méthylpyridine (en violet) et somme des pourcentages de conversion de 3- et 4-acétoxy-méthylpyridine (en vert) dans une expérience de compétition en 1 : 1 : 1 de 2-,3-,4-pyridinéméthanol (chacun à 5 mM), en présence d'anhydride acétique (5mM) pour la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$  (0.7 mM, 14 mol%) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5) à 300 K; b) Comparation des taux de conversion du 2-acétoxy-méthylpyridine en l'absence de compétition (en bleu) et ne présence d'une compétition 1:11 (en violet)

La même inversion du ratio est également observée lors de l'utilisation de l'acétylimidazole (Figure 141, Table 6) comme agent d'acylation tout en étant moins important que celui de l'acétique anhydride (1.4 contre 4.0 pour *mé*ta et 2.3 contre 3.4 pour *para*). L'acétylimidazole ayant une plus forte affinité pour les Zn-salphen que l'anhydride acétique, la probabilité d'avoir les dérivés pyridinéméthanol et l'acétylimidazole coordonnés dans la cavité est plus élevée, ce qui peut donc expliquer la diminution du rapport allostérique observée.

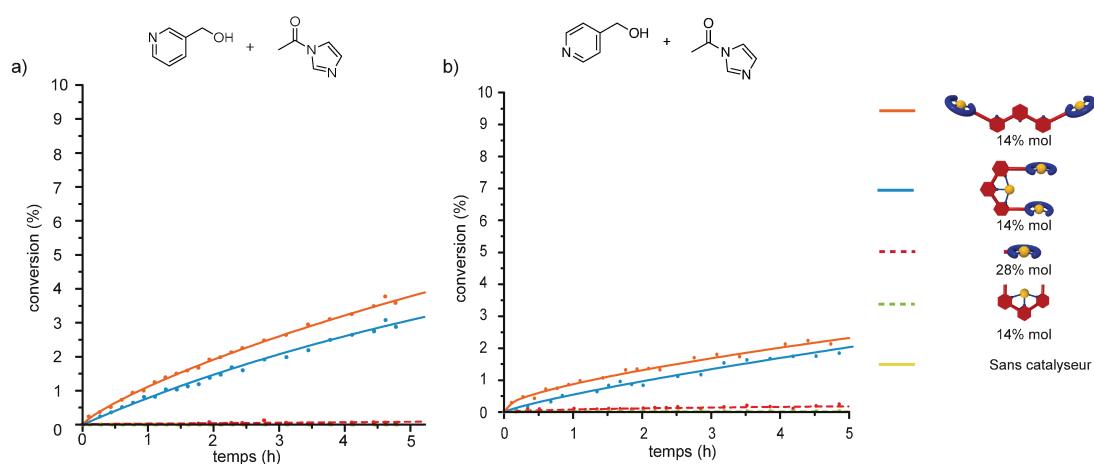


Figure 141. Pourcentage de conversion de a) 3-acétoxy-méthylpyridine et b) 4-acétoxy-méthylpyridine par transfert d'acyle. La réaction a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  avec les conditions suivantes : a) 3-pyridinéméthanol et b) 4-pyridinéméthanol (5 mM), acetyl imidazole (5 mM), catalyseur,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5), 300 K ; orange, pince ouverte  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  (0.7 mM, 14 mol%) ; bleu, pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$  (0.7 mM, 14 mol%) ; rouge, Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; vert,  $[\text{Zn}(\text{terpy})\text{Cl}_2]$  (0.7 mL, 14 mol%) ; jaune, sans catalyseur

### d) Modélisation DFT

Aucun cristal n'ayant été obtenu avec les dérivés *meta* et *para* à l'intérieur de la cavité, des calculs DFT ont donc été réalisés afin de déterminer leurs géométries dans la cavité. A cause de la libre rotation des salphen autour de la triple liaison, il peut y avoir deux conformations (*syn* et *anti*) pour la pince fermée (Figure 142). Les calculs ont été réalisés avec les deux conformations, et dans chaque cas les résultats sont similaires. Pour la conformation *anti* (correspondant à la formation dans la structure RX de la pince fermée), la distance Zn-Zn est de 8.28 et 9.06 Å pour les dérivés *meta* et *para* pontant dans la cavité. Des résultats similaires ont été obtenus pour la conformation *syn* (7.03 et 7.84 Å). La géométrie de l'état de transition a également été calculée pour les deux conformations, et est en accord avec la géométrie tétraédrique proposée par Sanders<sup>228</sup>. Les résultats DFT sont donc en accord avec un mécanisme bimoléculaire coopératif pour le dérivé *ortho*, et une inhibition de la cavité pour les dérivés *meta* et *para*.

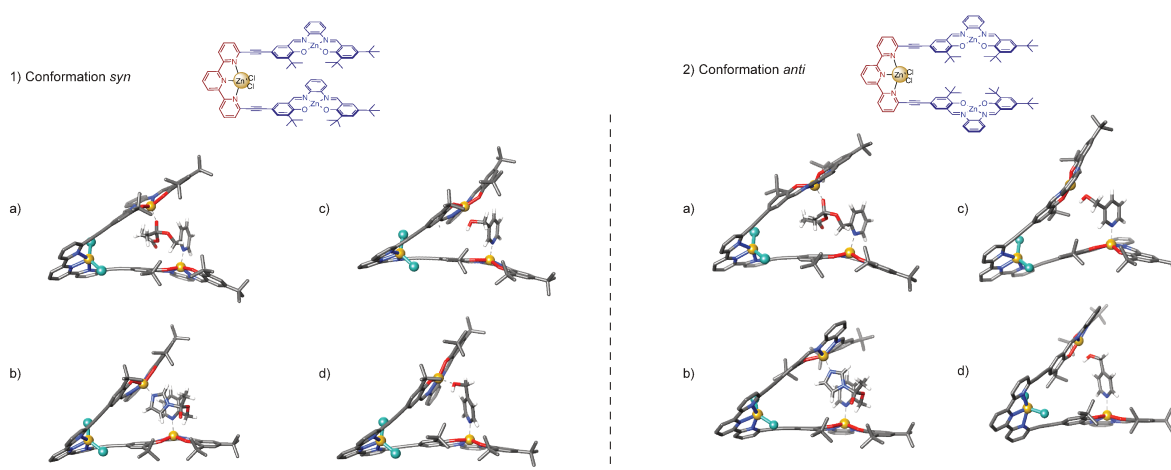


Figure 142. Structures optimisées par calculs DFT (B3LYP/6-31G\*) à gauche de la conformation *syn*, à droite de la conformation *anti*. a) intermédiaire tétraédrique dû à la réaction entre de 2-pyridineméthanol et anhydride acétique dans la pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)]\text{Cl}_2$  ; b) intermédiaire tétraédrique dû à la réaction entre le 2-pyridineméthanol et acétylimidazole ; c) 3-pyridineméthanol pontant dans la cavité ; d) 4-pyridineméthanol pontant dans la cavité

## 6. Conclusion

Ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de pinces en tant que catalyseurs allostériques.



Nous avons tout d'abord montré que la pince zinc **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** obtenue pouvait, suite à un stimulus chimique, passer de la forme ouverte à fermée de façon réversible. Des études d'une réaction de transfert d'acyle sur des dérivés pyridineméthanol en utilisant la pince zinc à l'état ouvert ou l'état fermé ont révélé le potentiel de la pince.

La pince fermée présente une allostérie positive pour le dérivé *ortho*, et au contraire une allostérie négative pour les dérivés *méta* et *para*. Des études RMN et modélisation DFT ont permis de montrer que de par leurs caractères bidentes, les dérivés *méta* et *para* se coordinent au sein de la cavité et empoisonnent le catalyseur.

Nous avons donc mis en évidence en tant que preuve de concept une régulation allostérique substrat-dépendante pour la pince Zinc **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]**.

	Vitesse initiale ( $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ )			
	Ac <sub>2</sub> O	Bz <sub>2</sub> O	(tBuCO) <sub>2</sub> O	Aclm
Pince fermée [Zn( <b>P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub></b> )Cl <sub>2</sub> ]	6640 ± 280	1100 ± 35	500 ± 25	8000 ± 260
Pince ouverte [ <b>P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub></b> ]	500 ± 9	300 ± 7	250 ± 15	100 ± 7.5
Zn-salphen <b>60</b>	1960 ± 90	1000 ± 35	660 ± 30	250 ± 15
[Zn(terpy)Cl <sub>2</sub> ]	240 ± 10	0	0	0
Rapport allostérique Fermée Ouverte [ <b>P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub></b> ]	13 ± 0.6	4 ± 0.15	2 ± 0.15	80 ± 6.5

Table 5. Vitesse initiale du transfert d'acyl pour le 2-pyridineméthanol en présence d'agent acylant. La réaction a été suivie par RMN <sup>1</sup>H dans les conditions suivantes : 2-pyridineméthanol (5 mM), acétyl imidazole (5 mM), catalyseur, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5), 300 K ; pince ouverte (0.7 mM, 14 mol%) ; pince fermée (0.7 mM, 14 mol%) ; Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; [Zn(terpy)Cl<sub>2</sub>] (0.7 mL, 14 mol%)

	Vitesse initiale ( $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ )			
	Ac <sub>2</sub> O		Aclm	
	meta	para	meta	para
Pince ouverte [ <b>P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub></b> ]	37 ± 1	17 ± 0.9	55 ± 0.1	54 ± 1.35
Pince fermée [Zn( <b>P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub></b> )Cl <sub>2</sub> ]	9.2 ± 0.9	5.0 ± 0.6	38.5 ± 1.8	24 ± 1.95
Zn-salphen <b>60</b>	3.6 ± 0.38	1.9 ± 0.03	0.55 ± 0.07	3.15 ± 0.6
[Zn(terpy)Cl <sub>2</sub> ]	6.7 ± 0.3	5.6 ± 0.7	0	0
Rapport allostérique Ouverte [ <b>P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub></b> ] Fermée	4.0 ± 0.4	3.4 ± 0.5	1.43 ± 0.07	2.25 ± 0.19

Table 6. Vitesse initiale du transfert d'acyl pour le 3- et 4-pyridineméthanol en présence d'agent acylant. La réaction a été suivie par RMN <sup>1</sup>H dans les conditions suivantes : 3- et 4-pyridineméthanol (5 mM), acétyl imidazole (5 mM), catalyseur, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5), 300 K ; pince ouverte (0.7 mM, 14 mol%) ; pince fermée (0.7 mM, 14 mol%) ; Zn-salphen **60** (1.4 mM, 28 mol%) ; [Zn(terpy)Cl<sub>2</sub>] (0.7 mL, 14 mol%)

	Vitesse initiale ( $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	Ortho	Meta + Para
Avec une compétition 1:1:1	870 ± 55	0.33 ± 0.05
Sans compétition	6640 ± 280	14.2 ± 1.5

Table 7. Comparaison des vitesses initiales de formation des composés 2-, 3-, 4-acetoxyméthylpyridine par transfert d'acyle dans une expérience de compétition et en absence de compétition. La compétition a été suivie par RMN <sup>1</sup>H avec les conditions suivantes : pince fermée (0.7 mM, 14 mol%), anhydride acétique (5 mM), 2-pyridineméthanol (5 mM), 3-pyridineméthanol (5 mM), 4-pyridineméthanol (5 mM), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5), 300 K

### III. Synthèse d'une pince chirale homo-métallique de Cobalt

La pince zinc précédente a révélé le fort potentiel des pinces en tant que catalyseur commutable. Cette pince étant achirale du fait de la présence d'unités Zn-salphen, nous avons voulu introduire des centres de chiralité pour évaluer des réactions catalytiques énantiosélectives.

La synthèse asymétrique a pour but de préparer de manière efficace des composés enrichis énantiomériquement. Toutefois l'échelle de la réaction, le prix des réactifs, les temps de réactions, le nombre d'étapes et de purifications, les risques chimiques et l'économie d'atomes sont des facteurs qui rentrent en compte dans la stratégie de synthèse. Généralement, trois approches sont utilisées pour la synthèse d'un produit énantipur : i) le réactif de départ est énantipur et naturel ; ii) le composé voulu est obtenu par séparation d'énantiomères par des méthodes physiques<sup>244</sup> ou chimiques<sup>245</sup> ; iii) la synthèse se fait à partir d'un précurseur achiral et d'un catalyseur chiral.<sup>246</sup>

Des énantiomères peuvent réagir avec des vitesses différentes selon les conditions de réaction. Un exemple de dédoublement cinétique<sup>247-249</sup> est présenté en Figure 143. En présence d'un catalyseur chiral, deux réactifs de stéréochimie R et S, vont réagir avec des vitesses différentes pour donner des produits de stéréochimie R et S. La réaction sera énantiosélective et sous contrôle cinétique. Selon la valeur du rapport des vitesses  $k_R/k_S$  un des produits R ou S sera majoritairement formé. La différence des vitesses de réactions est s'explique par le fait que les états de transition formés entre les réactifs et le catalyseur sont des diastéréoisomères.

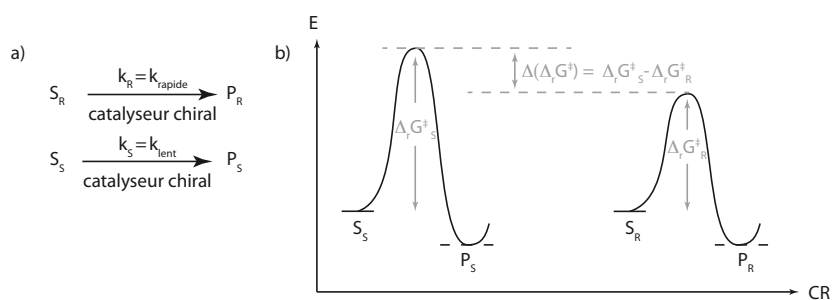


Figure 143. a) Dédoublage cinétique b) profil énergétique

On peut définir un facteur de stéréosélectivité  $s$  comme le rapport des constantes de vitesse et le taux de conversion  $\tau$  par rapport à la concentration totale en racémique  $C_0$ , et les concentrations en énantiomères des réactifs  $S_R$  et  $S_S$  ( $C_R$  et  $C_S$  respectivement). Le facteur de stéréosélectivité peut être écrit grâce à l'équation d'Eyring comme la différence d'enthalpie libre de réaction  $\Delta(\Delta_r G^\ddagger)$ . L'excès énantiomérique dans un dédoublement cinétique évolue donc en fonction du taux de conversion.

$$s = \frac{k_{rapide}}{k_{lent}} = e^{\Delta(\Delta_r G^\ddagger)/RT} ; \quad \tau = \frac{C_0 - (C_R + C_S)}{C_0}$$

En 1988 H. B. Kagan<sup>250</sup> a établi une relation entre le taux de conversion, le facteur de stéréosélectivité et l'excès énantiomérique (Figure 144). Il est alors possible de tracer l'évolution de l'excès énantiomérique  $ee$  dans le mélange de départ en fonction du taux de conversion  $\tau$  pour différentes valeurs du facteur de stéréosélectivité  $s$ .<sup>251</sup> L'efficacité du dédoublement racémique est mesurée par la valeur de l'excès énantiomérique. Plus le taux de conversion et le facteur de stéréosélectivité sont élevés plus le dédoublement est efficace. Dans le cas où la différence de vitesse est très grande ( $k_{rapide} \gg k_{lent}$ ) et d'un taux de conversion maximal de 50 %, la valeur de l'excès énantiomérique  $ee$  est proche de 100 % .

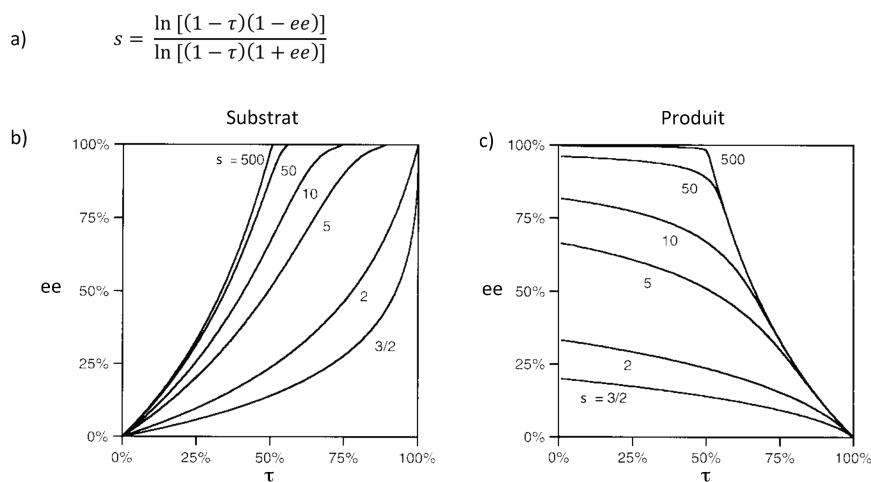


Figure 144. Evolution de l'excès énantiomérique  $ee$  en fonction du taux de conversion  $\tau$  pour différentes valeurs du facteur de stéréosélectivité  $s$  a) formule de Kagan reliant le facteur de stéréosélectivité, le taux de conversion et l'excès énantiomérique b) tracé pour les réactifs c) tracé pour les produits

Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir un rendement de plus de 50 %. Si une inversion d'un énantiomère en l'autre se produit, le rendement sera alors plus élevé, on parle de dédoublement cinétique dynamique.<sup>247,248</sup>

En chimie organique les époxydes sont, en tant que réactif, une source courante d'énantiomérisation de par la présence d'un ou deux centres stéréogènes. En 1995, E. N. T. Jacobsen reporta dans la littérature le premier exemple d'ouverture d'époxyde terminale par  $\text{TMSN}_3$  avec un salen-Co(III) chiral comme catalyseur, et un excès énantiomérique élevé (entre 86 et 94 %) ainsi qu'une forte régiosélectivité.<sup>252</sup> Toutefois,  $\text{TMSN}_3$  étant un réactif coûteux, en 1997, E. N. T. Jacobsen découvrit qu'en utilisant des salen-Co(III) chiraux, l'ouverture pouvait être effectuée par de l'eau en tant que nucléophile<sup>253,254</sup> (Figure 145). En fonction du groupement R de l'époxyde, les rendements obtenus vont de 36 à 48 % avec un excès énantiomérique supérieure à 99 %. La plupart des substrats permettent d'effectuer une réaction sans solvant, et le diol et l'époxyde obtenus peuvent généralement être récupérés par distillation. En 2004, E. N. T. Jacobsen proposa un mécanisme, où l'ouverture des époxydes est du second ordre en catalyseur salen-Co(III), avec la présence d'un salen-Co-OH jouant le rôle de nucléophile et d'un deuxième salen-Co-X jouant le rôle d'un électrophile.<sup>255,256</sup>

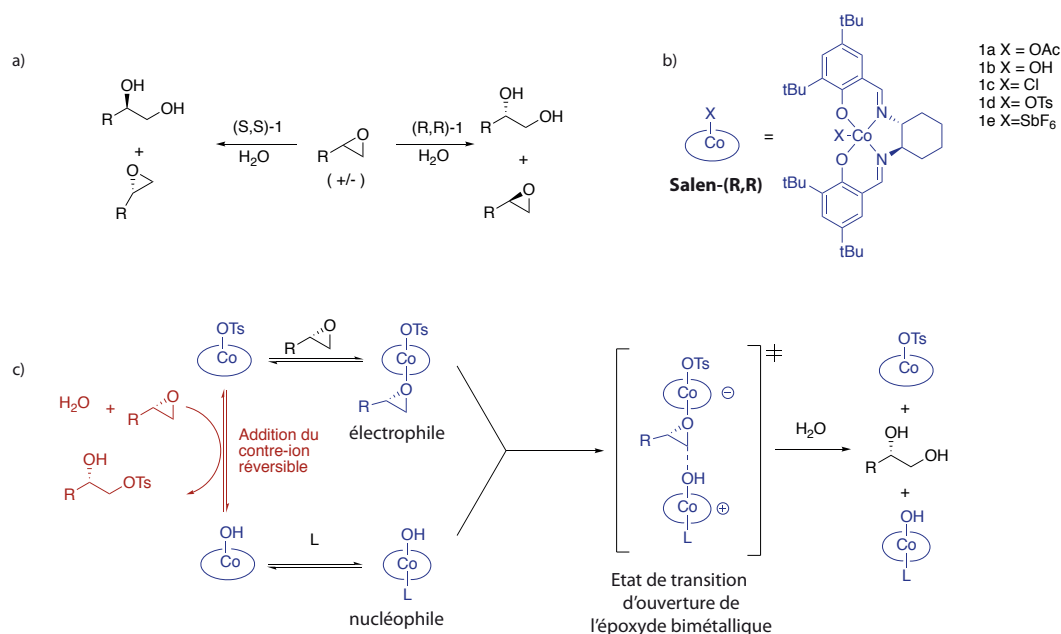


Figure 145. Dédoublent cinétique d'une hydrolyse d'époxydes terminaux avec des salen-Co chiraux comme catalyseur. a) stéréochimie obtenue en fonction du salen-Co utilisé ; b) salen-Co chiral (R,R) ; c) mécanisme bimoléculaire<sup>255,256</sup>

Le groupe de A. W. Kleij a reporté dans la littérature de nombreux exemples d'édifices supramoléculaires comportant des complexes salen-Co chiraux<sup>234,257,258</sup>. Dans l'exemple de la Figure 146, un calix[4]arène-(salen-Co(III))<sub>2</sub> a été synthétisé et utilisé dans une hydrolyse d'un époxyde terminal par dédoublement cinétique<sup>259</sup>. Les études ont montré que le

calixarène-bis salen était un catalyseur bimétallique, et qu'à la suite de la coordination au sein de la cavité d'un des énantiomères de l'époxyde, l'ouverture se faisait de façon intramoléculaire avec de hauts excès énantiomériques pour le diol (entre 75 et 95 %) et de bons rendements (entre 34 et 50%). Le calixarène s'est montré plus efficace qu'un simple salen Co(III) chiral dissymétrique, de part la préorganisation spatiale des catalyseurs.

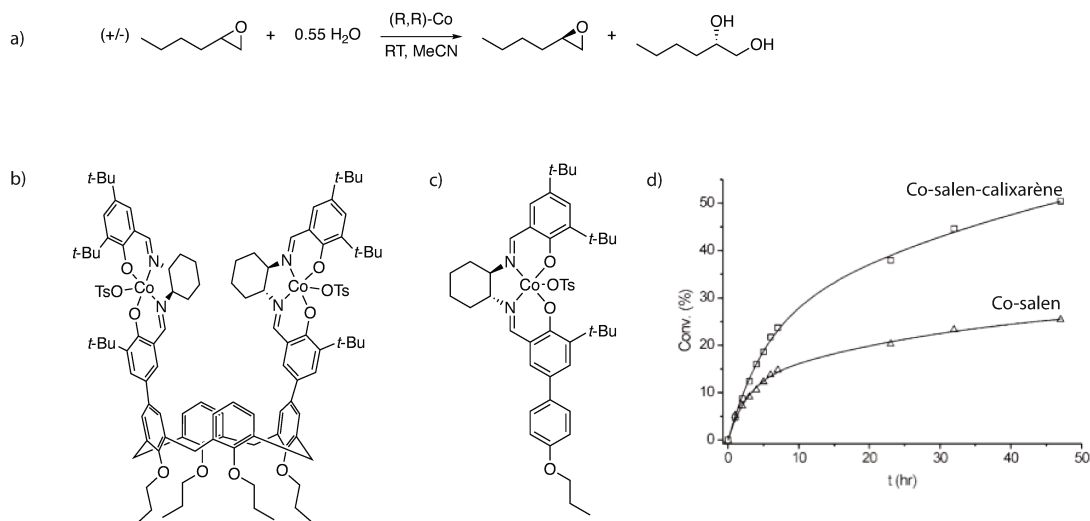


Figure 146. Calixarène-bis Co(III)-salen développé par Kleij<sup>259</sup> en tant que catalyseur pour l'ouverture énantiosélective d'époxyde

Le laboratoire d'E. Schulz a également utilisé des Co-salen pour l'ouverture d'époxyde et étudié le mécanisme d'ouverture.<sup>260,261</sup> Toujours basé sur le même principe, le groupe de M. Weck reporta des Co(III)-salen macrocycliques ayant des propriétés catalytiques très intéressantes.<sup>262</sup> Les Co(III)-salens chiraux ont également été utilisés en tant que catalyseur énantiosélectif dans des réactions de Henry.<sup>263,264</sup> Sukwon Hong développa des dimères de Co(III)-salen assemblés par liaison hydrogène pour des réactions de Henry également.<sup>264,265</sup>

Nous avons donc décidé de nous inspirer de la synthèse de salen-Co(III) dissymétriques chiraux proposés par A. W. Kleij pour la synthèse d'une pince Cobalt chirale afin d'obtenir une régulation allostérique d'une réaction d'ouverture d'époxyde stéréosélective (Figure 147).

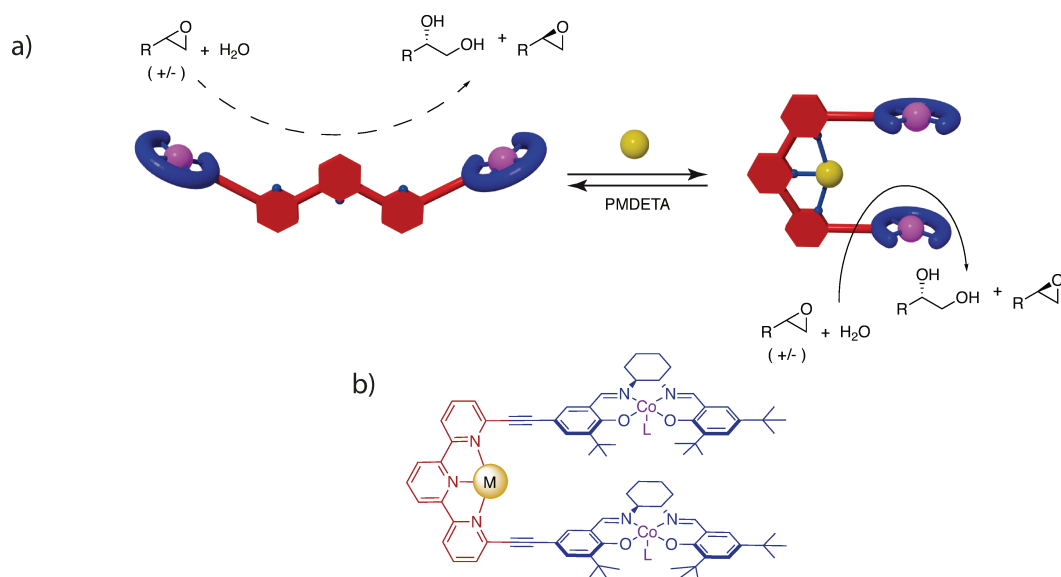


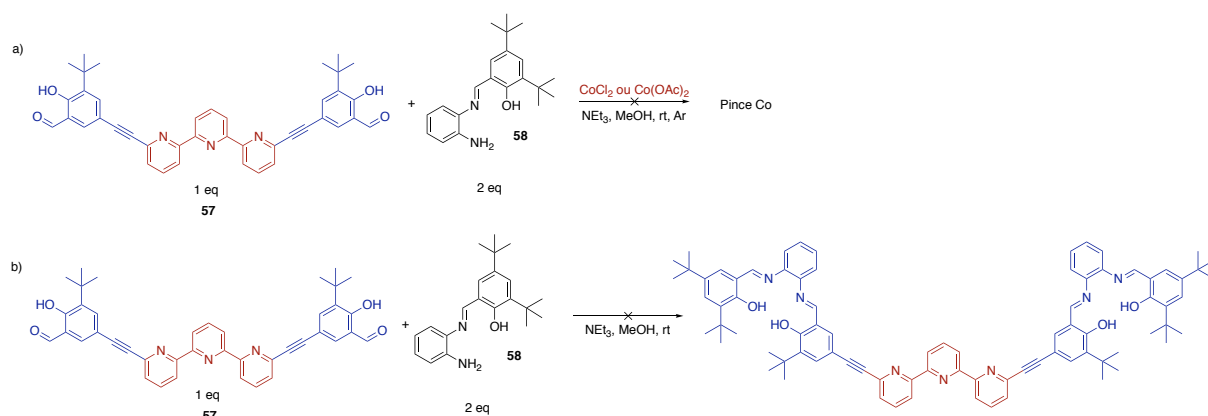
Figure 147. Principe de fonctionnement d'une pince Cobalt

## 1. Synthèse

Trois voies de synthèses ont été envisagées afin de synthétiser une pince cobalt. La première voie est une voie convergente entre la demi-pince présentée précédemment et un héli-salphen. La deuxième voie passe par une transmétallation d'une pince Zn par du cobalt(II). La troisième voie proposée est une stratégie de synthèse par chimie sur des complexes de Co(II)-salen. La première et la deuxième voie présentaient l'avantage d'utiliser des blocs déjà synthétisés. Nous avons donc tout d'abord réalisé des essais de synthèses à partir d'hémisalphen achiraux afin de mettre au point le protocole avant d'utiliser des salen chiraux. Les complexes de cobalt salen sont connus pour être des complexes inertes, cependant très peu d'exemples de réaction de Sonogashira sur des complexes de Cobalt ont été décrites dans la littérature rendant la troisième voie exploratoire. Les complexes salphen de cobalt (II) sont paramagnétiques, rendant tous suivis RMN impossibles. Les complexes ont donc été caractérisés par masse ESI-TOF. Nous avons décidé de garder les salen Co au degré d'oxydation II afin d'éviter un échange du ligand en position apicale sur les salen-Co(III). L'oxydation du complexe sera donc effectuée dans une dernière étape. Les synthèses suivantes ont en partie été réalisées par Gordon Carley lors de son stage de M1.

### a) Synthèse convergente à partir d'une demi-pince

Nous avons tout d'abord essayé de synthétiser la pince à partir de la demi-pince **57** et de l'hémi-salphen **58** avec cobalt (II) ( $\text{CoCl}_2$  ou  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ) comme template (Schéma 30 b). Dans les deux cas de sources de cobalt, la pince n'a jamais été obtenue ou observée par spectrométrie de masse. Nous avons également essayé de former directement une pince non métallée à partir de la demi-pince **57** et d'un hémi-salphen **58**. Toutefois, la pince métallée n'a pas été observée par spectrométrie de masse ou RMN. En effet, cette dernière est très peu soluble dans le méthanol, éthanol ou chloroforme (même à chaud) ce qui rend la réaction de condensation peu efficace. (Schéma 30 b).

Schéma 30. Synthèse convergente entre la demi-pince **57** et l'hémi-salphen **58**

### b) Synthèse par transmétallation

Nous avons donc essayé de transmétaller des complexes Zn-salen **60**, connus pour être des complexes labiles. Nous avons tout d'abord utilisé le Zn-salphen **60** précédemment synthétisé afin de mettre au point les conditions de transmétallation. Par agitation à température ambiante pendant 3 jours avec du  $\text{CoCl}_2$  dans un mélange THF/MeOH sous atmosphère inerte, afin d'éviter l'oxydation du  $\text{Co}(\text{II})$  en  $\text{Co}(\text{III})$ , la transmétallation s'est avérée quantitative. Nous avons donc utilisé les mêmes conditions à partir de la pince fermée Zn [**Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)**]. Malheureusement, la transmétallation ne s'est pas avérée totale, avec un mélange d'espèces observées par spectrométrie de masse contenant un ou plusieurs atomes de zinc. Nous avons donc essayé une transmétallation à partir de la pince ouverte Zn [**P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>**]. Après 3 jours sous atmosphère inerte et purification, la transmétallation suivie par spectrométrie de masse a été totale (Figure A 17). La spectrométrie de masse haute résolution a permis de confirmer la présence de la pince fermée avec un pic à 1505,5648 m/z correspondant au complexe mono chargé  $[(\text{P}_6\text{-Co}_3)(\text{Cl}_2)]^+$ , aucune réaction



d'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III) n'ayant été réalisée, l'oxydation a probablement eu lieu lors de l'ionisation dans la spectromètre de masse.

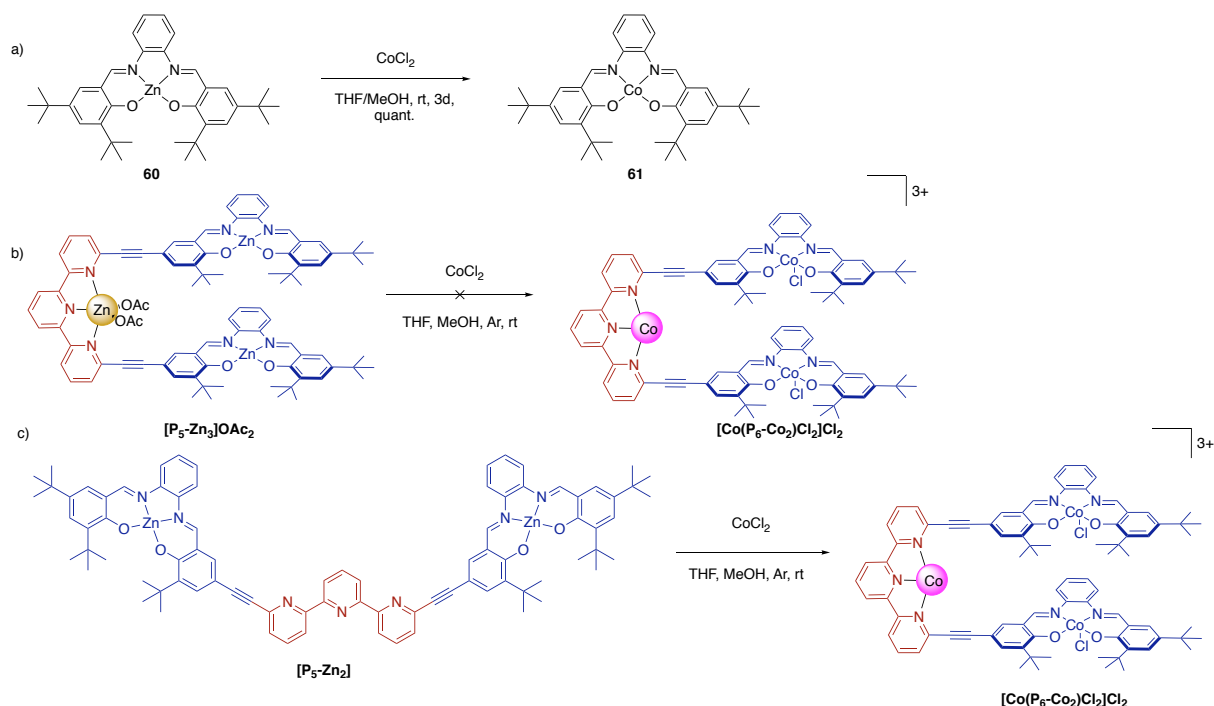


Schéma 31. Synthèse à partir d'une transmétallation de salen-Zn par du Co(II)

Encouragés par ces résultats prometteurs, nous nous sommes intéressés à l'introduction d'unités Co-salen chirales afin d'effectuer des ouvertures d'époxydes énantiosélectives. Nous avons donc synthétisé une pince zinc chirale afin de la transmétaller dans les conditions précédentes. Afin d'introduire une source d'asymétrie dans la structure de la pince, la (R,R)-diaminocyclohexane a été utilisée au lieu de la phénylènediamine utilisée lors de la synthèse de l'hémi-salphen **58**.

De manière similaire à la synthèse de la pince  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$ , il est possible d'obtenir une pince  $[\text{P}_7\text{-Zn}_2]$  chirale par condensation de la demi-pince **57** avec l'hémi-salen chirale **64** (Schéma 32). Pour cela, la diaminocyclohexane **62** est dans un premier temps mono-protégée par la formation d'un sel ammonium **63**.<sup>258</sup> Cette protection lors de l'ajout de l'aldéhyde **9**, permet la condensation sur une seule des deux fonctions amines et évite l'obtention du salen symétrique.

Comme pour la pince  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$ , du zinc(II) est utilisé comme template lors de la condensation entre l'hémi-salen chirale **64** et la demi-pince **57**. La pince fermée  $[\text{Zn}(\text{P}_7\text{-Zn}_2)]\text{OAc}_2$  est obtenue avec un rendement de 75 % et caractérisée par spectrométrie de masse avec un

massif à  $m/z$  1504,5222 correspondant à la pince monochargée avec pour contre ion un acétate, soit l'espèce  $[(P_7-Zn_3)OAc]^+$ .

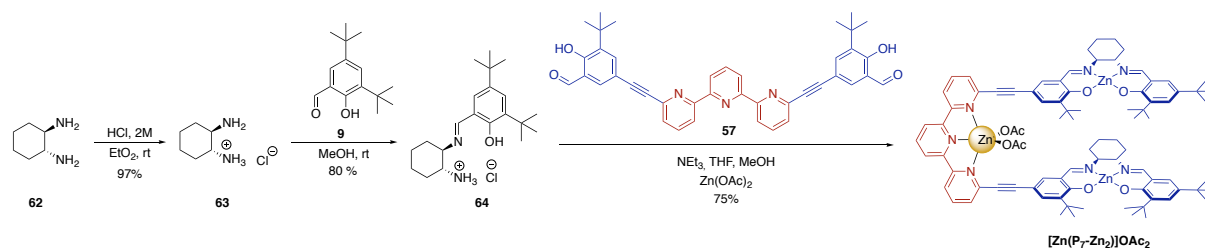


Schéma 32. Synthèse de la pince Zn chirale en vue d'une étape de transmétallation

Malheureusement, ces complexes de zinc salen chiraux sont beaucoup moins stables que les salphens, aucune purification (précipitation, extraction avec du PMDETA) n'a permis d'isoler la pince ouverte toujours métallée sur les salen, des expériences de transmétallation n'ont donc pas pu être réalisées.

#### d) Synthèse à partir de chimie sur un complexe de cobalt

Les essais de synthèses précédents n'ayant pas été concluants, nous avons donc décidé d'effectuer des couplages de Sonogashira sur des complexes de cobalt(II) salphen. Seul le groupe de W.-Q. Deng<sup>266-268</sup> ayant à notre connaissance réalisé ce type de couplage sur des salphens cobalts, mais avec très peu de caractérisations, nous avons décidé de tester tout d'abord sur des complexes de salphens (Schéma 33). A partir du salphen non métallé **10** décrit précédemment et par ajout de  $Co(OAc)_2$  sous atmosphère inerte, le Co(II)-salphen **65** a été obtenu avec un rendement de 85 % comme un solide marron/rouge après purification par précipitation. Le complexe a été caractérisé par spectrométrie de masse avec un massif à  $m/z$  675.1568 correspondant à l'espèce  $[Co(III)\text{-salphen}]^+$ . Un couplage de Sonogashira dans les conditions habituellement utilisées pour la synthèse des pinces a permis d'obtenir l'alcyne protégé **66** avec 72 % de rendement après purification par colonne chromatographique sur silice. Le complexe a été caractérisé par spectrométrie de masse avec un massif à  $m/z$  693.4537 correspondant au  $[Co(III)\text{-salphen}]^+$ . La déprotection de l'alcyne avec  $K_2CO_3$  a mené à la dégradation du complexe de cobalt(II) peut être à cause des conditions basiques favorisant la démétallation du cobalt via la formation d'oxyde. Du TBAF a donc été utilisé dans du THF à température ambiante, menant à l'alcyne déprotégé **67** avec 30 % de rendement. Le complexe a été caractérisé par spectrométrie de masse

avec un massif à  $m/z$  621.2947 correspondant au  $[\text{Co(III)-salphen}]^+$ . Les complexes **65**, **66** et **67** ont été caractérisés par spectrométrie de masse avec un massif correspondant à un cobalt(III). Aucune réaction d'oxydation n'ayant été réalisée et aucun signal n'étant visible par spectrométrie RMN (caractéristique d'un cobalt II), l'oxydation observée a donc probablement lieu comme précédemment décrit dans le spectromètre de masse.

Les étapes précédentes réalisées sur des complexes achiraux de cobalt(II) ont permis de montrer que des réactions de couplage de Sonogashira et déprotection étaient possibles sur des Co(II)-salphen. Nous avons donc étudié les réactions d'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III).

E. N. T. Jacobsen a montré que le type de ligand en position apicale coordonné au Co(III) avait une importance dans l'hydrolyse d'époxydes terminaux.<sup>255,256</sup> Le tosylate (TsO) est le ligand qui présente une période d'induction assez courte (pour la formation du complexe nucléophile salen-Co-OH) avec 95% de conversion atteint généralement en 1h. Nous avons donc décidé d'utiliser ce ligand pour oxyder les Co(II)-salen en Co(III). Le lutidinium *p*-toluenesulfonate **68** (LPTS) a été préparé à partir d'une solution d'acide *p*-toluenesulfonique dans un mélange toluène/méthanol (75 /25) et de l'ajout de lutidine. L'ajout de LPTS **68** à une solution de salen-Co(II) dans de l'éthanol n'a pas permis d'obtenir un salen-Co(III) **69**. L'oxydation a alors été réalisée dans un mélange toluène/DCM (1/1), et le salen-Co(III)-OTs a été obtenu avec 99% de rendement et caractérisé par RMN.

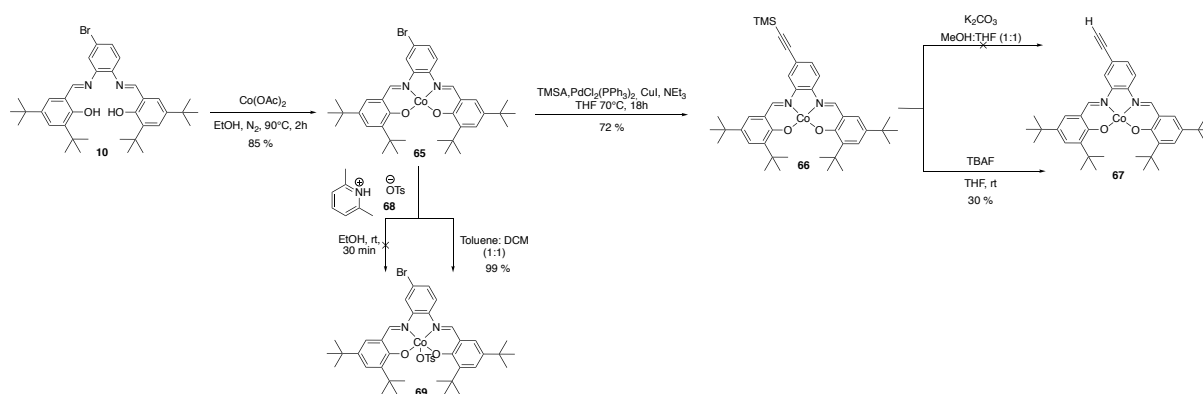


Schéma 33. Synthèse d'un Co(III)-salphen

Ce protocole pourra être utilisé pour oxyder chaque salen-Co(II) intermédiaire afin de vérifier leur pureté notamment.

Synthétiser un complexe de Co(II)-salen chiral implique la synthèse de salen chiraux dissymétriques permettant d'effectuer des couplages de Sonogashira, les voies de synthèses présentées dans la suite s'inspirent des travaux publiés par A. W. Kleij sur des complexes de Co-salen chiraux dissymétriques. L'ajout d'un équivalent d'hydroxybenzaldéhyde iodé **54** préparé précédemment sur un hémisalén chiral **64** a conduit à l'obtention d'un mélange de salen chiraux non séparables et isolables.<sup>259</sup>

Nous avons également essayé de former les salphens en utilisant du cobalt acétate comme effet template. Mais un mélange de salen métallés a également été observé en proportion 2/1/1 (Schéma 34).

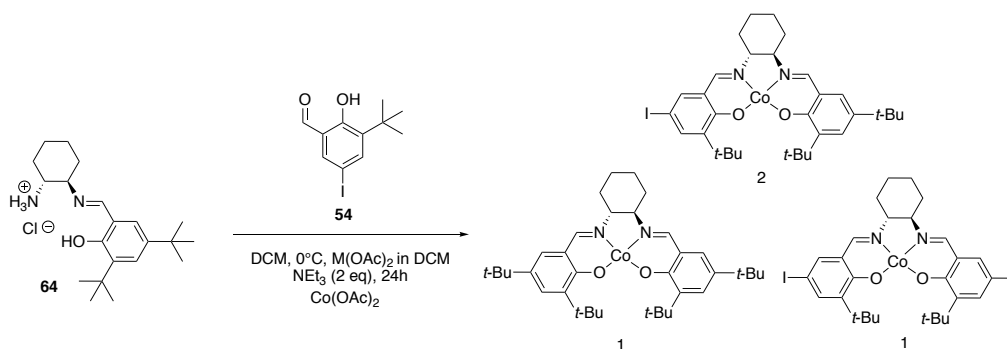


Schéma 34. Synthèse de Co(II)-salen chiraux

Nous avons donc essayé de synthétiser le complexe de cobalt à partir d'une synthèse one-pot proposée par A. W. Kleij (Schéma 35) et de modifier les conditions opératoires utilisées précédemment.<sup>42</sup> Dans un mélange de solvant MeOH:EtOH (1 :1) sont ajoutés la diamine monoprotégée **63** et l'hydroxybenzaldéhyde **9**. Après agitation pendant 4h à température ambiante et sous atmosphère inerte, le solvant est évaporé, et du DCM ainsi que l'hydroxybenzaldéhyde iodé **54** sont ajoutés. Après dissolution du milieu, 2 équivalents de triéthylamine sont rajoutés et le milieu est agité à température ambiante pendant 16h. Les solvants sont ensuite évaporés et de l'éthanol absolu ainsi que des sels de  $\text{Co(OAc)}_2$  sont ajoutés. Le milieu est chauffé à 70 °C pendant 1,5h. Le précipité formé est filtré et le complexe de cobalt **70** est récupéré comme un solide rouge foncé avec 57 % de rendement au total. Ce protocole permet d'avoir un rendement assez élevé et d'éviter les étapes de purification de chaque étape. Un couplage de Sonogashira utilisant les conditions habituellement utilisées pour les salphen ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_3$ , CuI,  $\text{NEt}_3$ , Ar) a ensuite été réalisé et l'alcyne protégé **71** a été obtenu comme un solide marron avec 19 % de rendement après

purification sur une colonne chromatographique sur silice et recristallisation dans l'éthanol absolu. Le complexe a été caractérisé par spectrométrie de masse avec un massif à  $m/z$  673.2913 correspondant au  $[\text{Co(III)-salphen}]^+$ . Une déprotection au TBAF a été réalisée, et après une colonne chromatographique courte sur silice, le complexe de cobalt (II) **72** a été isolé. Toutefois le solide s'est avéré instable (changement de couleur et non détectable par spectrométrie de masse) et totalement dégradé après 3 jours avec un stockage dans un pilulier à l'air libre.

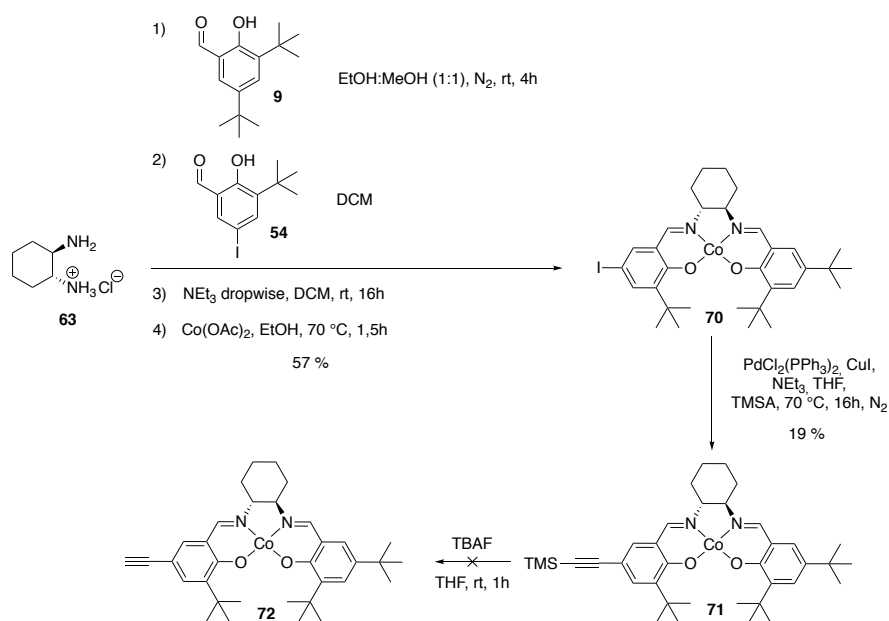


Schéma 35. Synthèse one-pot de Co(II)-salen chiral (R,R)

La synthèse one-pot précédente ayant fonctionné, nous avons donc voulu déterminer s'il était possible d'obtenir directement le Co(II)-salen-TMS **71**, afin de limiter le nombre de purifications sur ces complexes sensibles. La même synthèse one-pot a donc été essayée à partir du diaminocyclohexane mono protégé **63** et en utilisant directement l'alcyne protégé hydroxybenzaldéhyde **55** (Schéma 36). Plusieurs essais de synthèses ont été effectués et les rendements de formation du complexe **71** se situent entre 13 et 37% après une purification par recristallisation. Une première déprotection a été tentée avec du  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans un mélange MeOH : THF (1 :1), l'alcyne déprotégé a été observé en masse, mais n'a pas pu être isolé. Nous avons donc essayé de faire une déprotection avec du TBAF dans du THF, après une courte colonne chromatographique sur silice, le complexe de cobalt (II) **72** a été isolé avec 70 % de rendement. Le complexe **72** a été caractérisé par spectrométrie de

masse avec un massif à  $m/z$  643.1695 correspondant au  $[\text{Co(III)-salphen}]^+$ . Toutefois le solide s'est avéré instable et totalement dégradé après 3 jours comme précédemment.

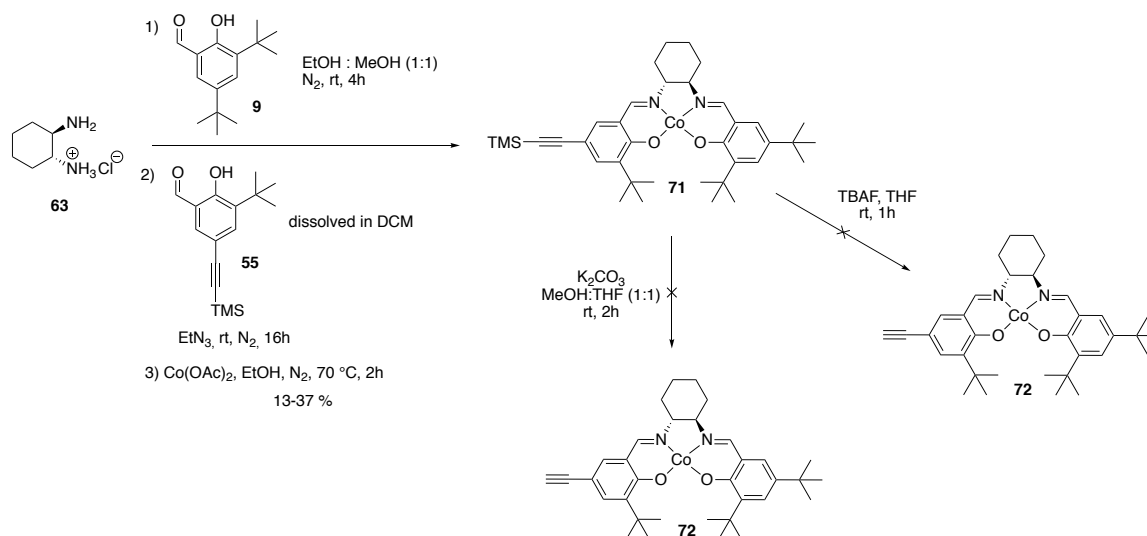


Schéma 36. Synthèse one-pot de salen-Co(II) chiral (R,R)

## 2. Conclusion

Les synthèses précédentes ont montré que les Co(II)-salen chiraux sont sensibles et instables. Une dernière synthèse devra être essayée (Schéma 37) en partant de l'alcyne libre hydroxybenzaldéhyde **56**, afin de réaliser le dernier couplage de Sonogashira rapidement et dans une boîte à gant pour éviter la dégradation du complexe.

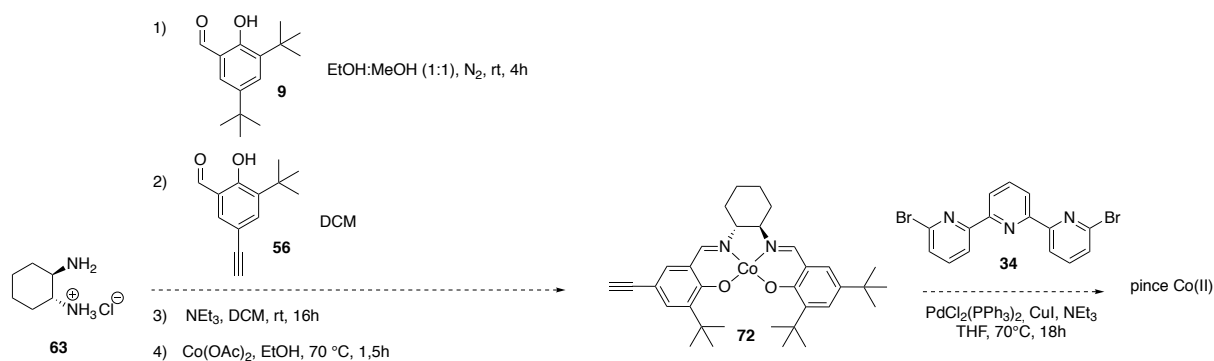


Schéma 37. Proposition de synthèse one-pot de salen-Co(II) chiral (R,R)

En conclusion, la dernière voie de synthèse one-pot semble prometteuse pour la synthèse d'une pince Co(III) chirale en vue d'une étude de l'hydrolyse d'époxydes terminaux par dédoublement cinétique. L'utilisation d'une boîte à gant devrait permettre d'isoler la pince-

Co(III)-OTs et d'éviter une substitution du ligand OTs par de l'eau présente dans l'atmosphère, ce qui pourrait fausser les études de catalyse.

## IV. Vers une pince dissymétrique hétéro-métallique

Les pinces synthétisées précédemment sont utilisées en tant que catalyseurs bimétalliques. Il nous est paru intéressant de synthétiser une pince dissymétrique en vue d'augmenter le potentiel des pinces en tant que catalyseur (Figure 148). Une première approche serait de synthétiser une pince dissymétrique hétérométallique contenant des salens en tant qu'unités fonctionnelles. Un des salens pourrait être un salphen-Zn permettant la coordination d'un substrat en position apicale par un groupement pyridine par exemple et donc une préorganisation du substrat, tandis que l'autre unité fonctionnelle pourrait être un salen chiral-Mn pour l'époxydation énantiosélective d'alcène. Ces travaux pourront s'inspirer de ceux effectués par K. Wärnmark<sup>269,270</sup>, qui a étudié l'époxydation d'alcène avec un dimère de Zn-phorphyrine et Mn(III)-salen chiral assemblé par liaisons hydrogène (Figure 148 a).

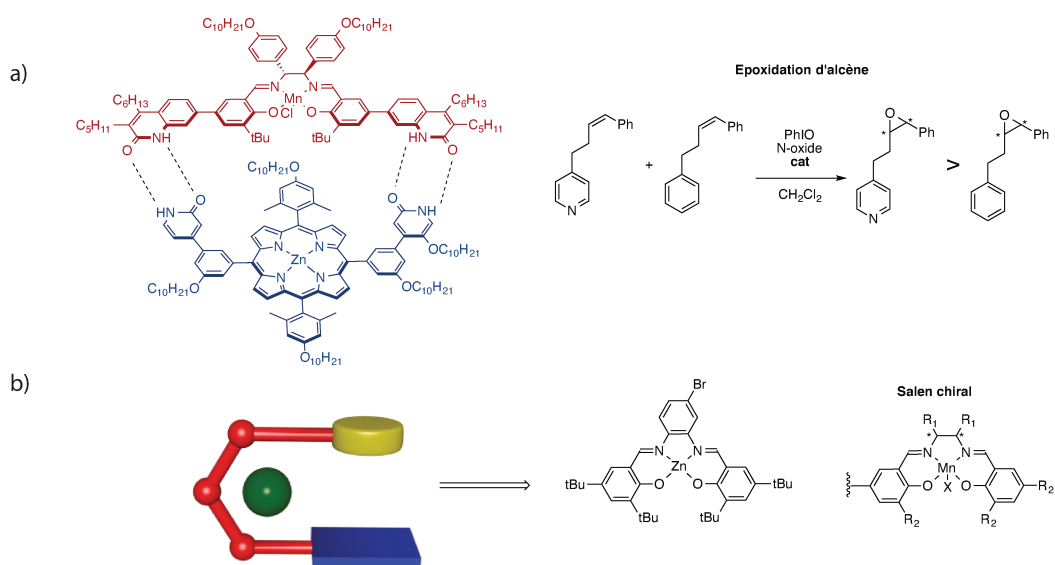


Figure 148. a) Dimère développé par K. Wärnmark<sup>269,270</sup> pour l'époxydation énantiosélective d'alcène ; b) Exemple de pinces dissymétriques en tant que catalyseur pour une époxydation d'alcène

Une deuxième approche consisterait à introduire une unité fonctionnelle différente d'un salen tels que des ligands non innocents<sup>271</sup> pour des fermeture de cycles ou des clips<sup>272,273</sup> pour des réactions de Diels-Alder par exemple (Figure 149).

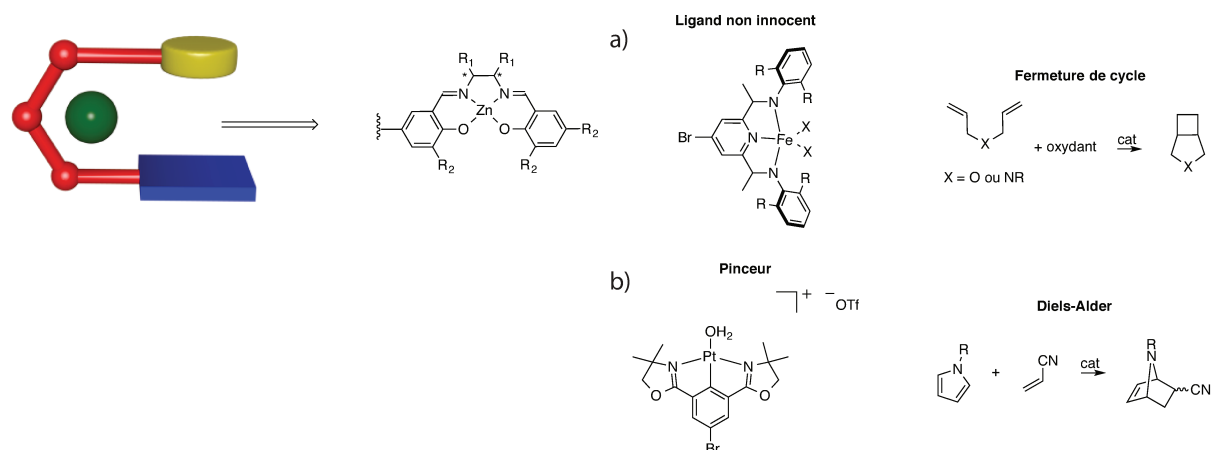


Figure 149. a) Exemple de pince dissymétrique comportant un ligand non innocent et un Zn(II)-salen pour une fermeture de cycle ; b) Utilisation d'un pincheur Pt et d'un Zn(II)-salen pour des réactions de Diels-Alder

Ces pinces dissymétriques pourraient être obtenues à partir d'une demi pince dissymétrique comportant un salen, formé à partir d'un héli-salen et d'une unité hydroxybenzaldéhyde-terpyridine. La dernière unité pourra être introduite suite à un monocouplage de Sonogashira (Figure 150).

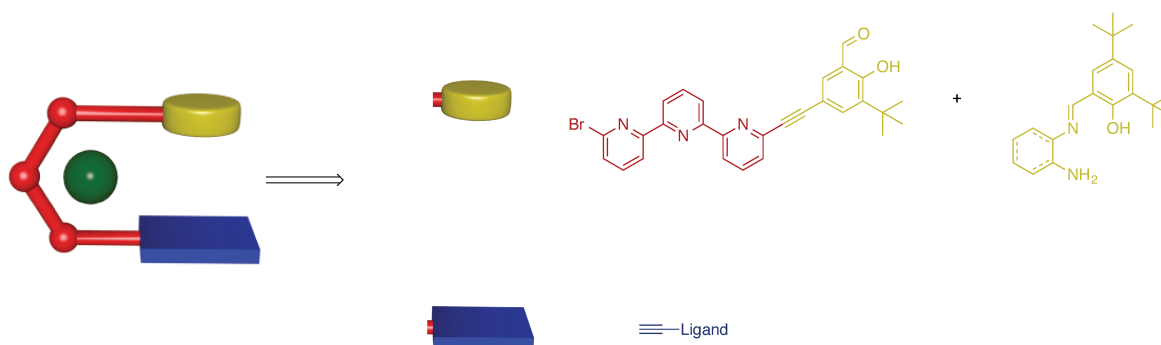
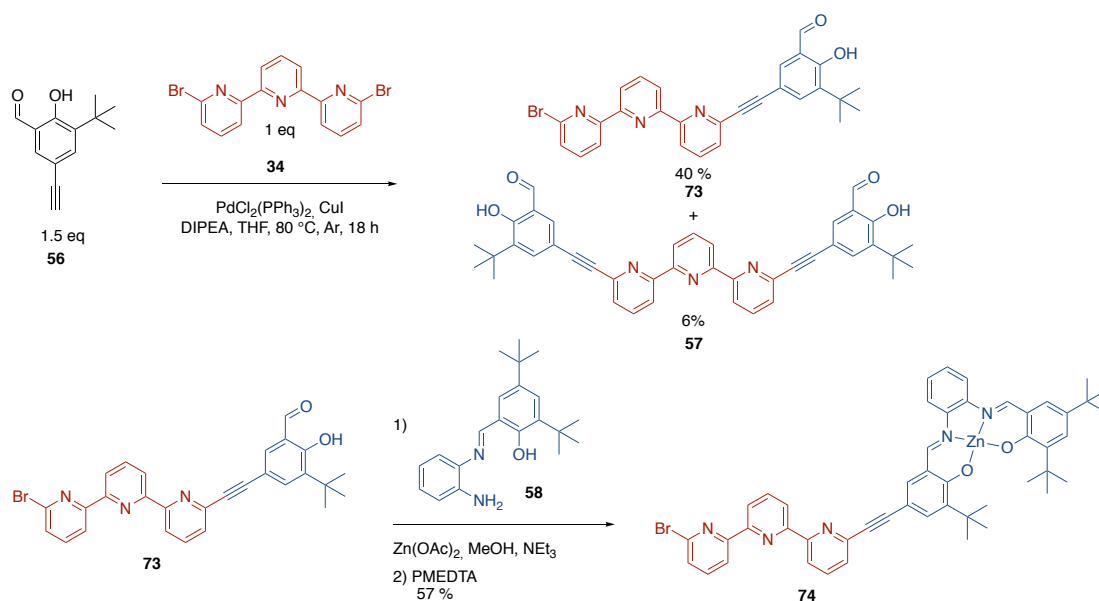


Figure 150. Rétrosynthèse d'une pince dissymétrique

La synthèse de la demi pince dissymétrique est présentée Schéma 38. Un couplage de Sonogashira est réalisé entre l'alcyne vrai **56** (1.5 eq) et la dibromo-terpyridine **34** (1 eq) en présence de DIPEA,  $PdCl_2(PPh_3)_2$  et de CuI. La demi-pince dissymétrique **73** est obtenue après une purification sur colonne chromatographique et une recristallisation avec un rendement de 40%. La demi pince symétrique est également isolée avec un rendement de 6 %. Dans la dernière étape de formation d'une demi pince dissymétrique, de l'acétate de zinc a été utilisé comme template de la réaction, pour éviter l'échange entre imines et ainsi faciliter la condensation entre l'héli-salphen **58** et la demi-pince **73**. Après lavage et extraction avec du PMDETA pour décoordonner le zinc présent sur l'unité terpyridine, et



recristallisation dans l'acétonitrile la demi-pince ouverte **74** est obtenue avec un rendement de 57%.



La suite des synthèses reste à étudier, mais l'obtention de la demi-pince dissymétrique **74** avec un rendement correct est encourageante pour la synthèse de pinces dissymétriques en vue d'études en tant que catalyseurs commutables.

## V. Conclusion

En conclusion, une pince zinc jouant le rôle d'un catalyseur allostérique coopératif substrat-dépendant dans des réactions d'acylation a été obtenue et étudiée. Grâce à une double coordination des substrats au sein de la cavité de la pince fermée, l'entropie de réaction est diminuée permettant une vitesse de transfert d'acyle plus élevée pour le dérivé *ortho* que pour la pince ouverte. En complément de cet effet allostérique positif mis en évidence pour le dérivé *ortho*, une inhibition de la pince fermée a été observée pour les dérivés *méta* et *para*. Différents anhydrides ont été utilisés en tant que réactif acylant. L'acétylimidazole est celui qui présente le plus grand rapport allostérique grâce à sa forte affinité pour les Zn-salphen.

Devant ces résultats préliminaires, d'autres pinces catalytiques ont été proposées. Une pince cobalt devrait pouvoir être obtenue par une synthèse one-pot et pourrait être utilisée pour l'ouverture énantiosélective d'époxydes terminaux.

Enfin, la synthèse d'une unité demi-pince dissymétrique ouvre la voie à de nombreuses possibilités en catalyse.



# Conclusion Générale

---

Au cours de ce travail de thèse, des pinces moléculaires commutables ont été synthétisées et étudiées afin de moduler des propriétés physiques et chimiques par un mouvement mécanique moléculaire.

Dans un premier temps, des pinces moléculaires contenant des complexes luminescents Pt-salphen ont été synthétisées par une stratégie de "chimie sur le complexe" exploitant l'inertie des complexes de Pt et des réactions de couplages de Sonogashira. Une nouvelle terpyridine a été synthétisée afin d'obtenir une pince fermée par défaut et ainsi augmenter la taille et la flexibilité de la cavité en vue de l'intercalation de substrats plans. Les mouvements d'ouverture et fermeture ont été démontrés, ainsi que l'intercalation d'un invité aromatique au sein de la cavité de la pince fermée. Afin d'exploiter la géométrie de cette nouvelle terpyridine autorisant la formation de complexes bis-terpyridine ou potentiellement tris-terpyridine, la coordination de lanthanides sur une pince-Pt a été réalisée. Néanmoins les études préliminaires de luminescence ne semblent pas montrer un effet d'antenne notable des unités Pt-salphen vers le lanthanide coordonné à l'unité terpyridine.

Suite à l'obtention inattendue d'une nouvelle 2,2':4',2"-terpyridine, une collaboration a été initiée avec le groupe d'Eric Masson aux Etats-Unis pour la synthèse et l'étude de nouveaux complexes d'inclusion entre des cucurbituriles et des complexes luminescents Pt-(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N).

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la modulation de propriétés magnétiques par un mouvement mécanique qui est une approche originale peu développée dans la littérature. Des pinces contenant deux complexes Mn(III)-salphen haut spin ( $S = 2$ ) ont donc été synthétisées et caractérisées par spectroscopie RPE et magnétométrie SQUID. Le mouvement mécanique de fermeture peut être induit par ajout de zinc(II) comme précédemment mais aussi par coordination pontante d'un ligand cyanure entre deux Mn(II). Dans les deux formes fermées de faibles couplages antiferromagnétiques entre porteur de spin et une absence de propriété de molécule-aimant ont été observés.

Afin d'obtenir des propriétés de molécules-aimants, une nouvelle architecture de pince a été conçue en introduisant des unités valphen pouvant coordiner deux métaux différents (3d-4f) et ainsi favoriser les interactions d'échanges. Des résultats préliminaires encourageants sur la synthèse de pinces valphen éther couronne ont été obtenus, bien que les études magnétiques restent à effectuer.

Le changement drastique de forme entre les conformations ouverte et fermée de nos pinces a finalement été exploité pour obtenir une régulation allostérique d'une activité catalytique. Une pince zinc a été obtenue et utilisée pour contrôler des réactions de transfert d'acyle sur des dérivés pyridineméthanol en tant que preuve de concept. Pour les dérivés *ortho* une augmentation de réactivité a été obtenue lors de la fermeture de la pince indiquant une double activation dans la cavité formée. En revanche, l'effet inverse a été observé pour les dérivés *méta* et *para* qui peut être rationalisé par une inhibition par le substrat pontant. Cette régulation allostérique dépendant du substrat est une originalité intéressante de notre système par rapport aux systèmes allostériques déjà reportés dans la littérature.

La voie de synthèse pour des pinces chirales Co(III) a également été explorée puisque ces dernières permettraient une ouverture énantiosélective d'époxyde terminaux. Ce système serait donc une preuve de concept puisqu'à notre connaissance, aucun exemple reporté ne permet de moduler ce type de réaction.

Des études en vue d'une nouvelle pince dissymétrique ont également été réalisées. L'obtention de tel système serait une approche originale qui a été jusqu'ici encore peu développée de la catalyse supramoléculaire.

A plus long terme, l'exploitation du mouvement mécanique des pinces pour obtenir une modulation de propriété à l'échelle mésoscopique nous paraît accessible. Ainsi des pinces incorporant des groupements gélifiants sur les complexes de salphen peuvent être facilement envisageables pour l'obtention d'organogels commutables. On peut s'attendre à une modification des propriétés mésoscopiques selon que la pince soit ouverte avec des interactions intermoléculaires ou fermée avec des interactions intramoléculaires entre les groupements gélifiants.

Différents complexes salphen pourraient être utilisés afin de moduler en plus des propriétés mésoscopiques les propriétés de luminescence, redox ou catalyse (Figure 151).

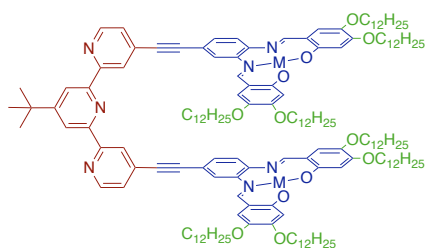


Figure 151. Pincés commutables pour la formation d'organogels commutables



# Experimental part

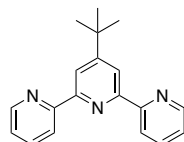
---

## General analytical and synthetic methods

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at 400 or 600 MHz on Bruker Avance III spectrometers. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in ppm from tetramethylsilane using residual solvent peaks for calibration. Electrospray ionisation (ESI) mass spectrometry was performed on a Bruker microTOF spectrometer. Reagent grade tetrahydrofuran was distilled from sodium and benzophenone. Tetrahydrofuran and triethylamine were degassed by three freeze-pump-thaw cycles before being used in the Sonogashira coupling reactions. All others chemicals were purchased from commercial suppliers and used without further purification. Flash column chromatography was performed using silica gel from Merck (40-63  $\mu\text{m}$ ) or GraceResolv High Resolution Flash Cartridges (particle size 40  $\mu\text{m}$ ). Alumine Thin layer chromatography was performed using aluminium plates pre-coated with silica gel 60 F254 0.20 mm layer thickness purchased from VWR. Absorption spectra were recorded on a JASCO V-670 spectrophotometer. Infrared spectra were recorded on a Bruker tensor 27 ATR spectrometer.

## Synthesis

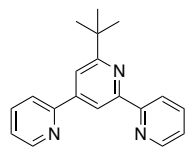
4'-(tert-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine **3**<sup>153,274</sup>



2-acetylpyridine **1** (500 mg, 4.13 mmol, 2 eq) was added to a suspension of *t*-BuOK (694 mg, 6.20 mmol, 3 eq) in THF (25 mL). Pivalaldehyde **2** (175 mg, 2.07 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred at rt during 18 h. A solution of  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (1.75 g, 22.7 mmol, 11 eq) in MeOH (10 mL) was introduced, and the mixture was heated at 70  $^\circ\text{C}$  during 5 h. After solvent evaporation, the crude product was purified by a short column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Cyclohexane/Ethyl Acetate (96/4)) yielding terpyridine **3** as a white solid (162 mg, 27%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 300 K,  $\text{MeCN-d}_3$ )  $\delta$  8.67 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H), 8.64 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.94 (td,  $J$  = 1.7 and 7.8 Hz, 2H), 7.30 (ddd,  $J$  = 1.7, 4.63, 7.8 Hz, 2H), 1.44 (s, 9H)



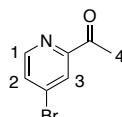
Tris-pyridine ligand 4

In a sealed tube 2-acetylpyridine **1** (1g, 8.3 mmol, 2 eq) was dissolved in MeOH ( 50 mL). KOH (4.65 g, 83 mmol, 20 eq), trimethylacetaldehyde **2** (355 mg, 4.15 mmol, 1 eq) and NH<sub>4</sub>OH (28 %w in H<sub>2</sub>O, 5.8 mL, 41.5 mmol, 10 eq) were added. The mixture was heated at 70 °C during 18h. After evaporation of the solvent under reduced pressure, H<sub>2</sub>O was added and the aqueous layer was extracted with DCM. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: DCM/EtOAc /triethylamine, 100/0/0 - 84/16/0 – 80/16/4) yielding 20 % (468 mg) of **4** as a slightly orange solid.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.80 (s, 1H), 8.76 (d, *J*= 4.9 Hz, 1H), 8.71 (d, *J*= 4.9 Hz, 1H), 8.63 (d, *J*= 8.1 Hz, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.02 (d, *J*= 7.8 Hz, 1H), 7.87 (td, *J*=1.4, 7.9 Hz, 1H), 7.82 (td, *J*= 1.4, 7.9 Hz, 1H), 7.35-7.32 (m, 2H), 1.51 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.81, 155.86, 150.00, 147.91, 137.09, 123.78, 123.63, 121.79, 121.61, 117.17, 115.67, 60.53, 38.09, 30.48

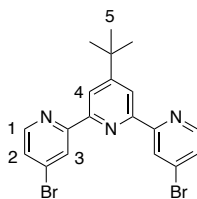
**ESI-HRMS *m/z* (%)**: [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Na): 312.1471, found: 312.1461

4-bromo-2-acetylpyridine 6<sup>154,274</sup>

In a round bottom flask 2,4-dibromopyridine **5** (4.0 g, 17 mmol, 1 eq) was dissolved in 160 mL of dry toluene. The solution was cooled down to -40°C and *n*-Buli (11 mL of a solution at 1.6 M in hexane, 17 mmol, 1 eq) was added dropwise. The mixture was stirred during 1.5 h at -40°C. *N,N*-dimethylacetamide (2.6 g, 30 mmol, 1.8 eq) was added and the mixture was allowed to return to room temperature and stirred for 1 h. A saturated solution of NH<sub>4</sub>Cl (around 50 mL) was added and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted with CHCl<sub>3</sub> and the combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvents were evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: from Cyclohexane/EtOAc (70/30) to EtOAc (100)) yielding **6** as a white solid (1.83 g, 56%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.51 (dd, *J* = 5.2, 0.6 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 8.20 (dd, *J*=1.8, 0.6 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.65 (dd, *J*= 1.8, 5.2 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 1.59 (s, 3H, H<sub>4</sub>)

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 198.70, 154.30, 149.69, 134.11, 130.19, 125.27, 25.83

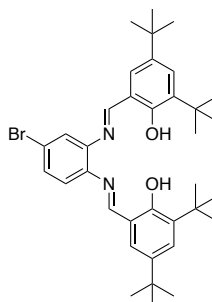
4,4''-Dibromo-4'-(tert-butyl)-2,2':6',2''-terpyridine **7**<sup>153,274</sup>

4-bromo-2-acetylpyridine **6** (700 mg, 3.50 mmol, 2 eq) was added to a suspension of *t*-BuOK (590 mg, 5.25 mmol, 3 eq) in THF (25 mL). Pivalaldehyde (150 mg, 1.75 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred at rt during 18 h. A solution of NH<sub>4</sub>OAc (1.50 g, 19.25 mmol, 11 eq) in MeOH (10 mL) was introduced, and the mixture was heated at 70 °C during 5 h. After solvent evaporation, the crude product was purified by a short column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cyclohexane/Ethyl Acetate (96/4)) yielding dibromo-terpyridine **7** as a white solid (256 mg, 29%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.76 (dd, *J* = 0.4, 2.0 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 8.53 (dd, *J* = 0.4, 5.3 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 8.51 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 7.51 (*J* = 2.0, 5.3 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 1.46 (s, 9H, H<sub>5</sub>)

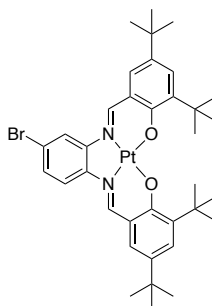
**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.68, 157.83, 154.38, 149.93, 134.04, 127.02, 124.83, 119.26, 35.58, 30.85

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>Na): 469.9662, found: 469.9667

Bromo-*t*BuSalphen **10**<sup>132,274</sup>

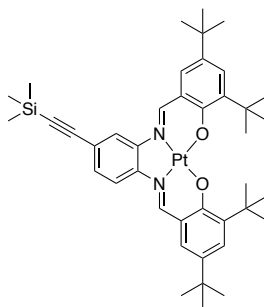
In a round bottom flask, 4-bromo-1,2-diaminobenzene **8** (760 mg, 4.06 mmol, 1 eq), 3,5-diterbutyl-2-hydroxybenzaldehyde **9** (2.0 g, 8.53 mmol, 2.1 eq) and absolute ethanol (50 mL) were introduced. After refluxing 15 h, the mixture was cooled in an ice bath, and the orange precipitate was filtered. The filtrate was evaporated and recrystallized in absolute ethanol. By combining the two precipitates, compound **10** was obtained as an orange solid in a 63 % yield (1.58 g).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.31 (s, 1H), 13.24 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 7.47 – 7.44 (m, 2H), 7.42 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 9H)

Pt-Bromo-tBuSalphen **11**<sup>132,274</sup>

In a Schlenk tube under argon **10** (800 mg, 1.29 mmol, 1 eq),  $K_2PtCl_4$  (536 mg, 1.29 mmol, 1eq) and  $K_2CO_3$  (535 mg, 3.87 mmol, 3 eq) were dissolved in anhydrous and previously degassed DMSO with a stream of argon for 30 min. After heating the mixture at 80°C during 18 h, the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ :Cyclohexane / AcOEt (0-5 %)). Solvent was evaporated and the solid was recrystallized in absolute ethanol yielding **11** as a red solid (427 mg, 41 %).

**$^1H$  NMR** (400 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.85 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.13 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.89 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.67 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.44 (dd,  $J = 8.8, 1.9$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.27 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.58 (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H)

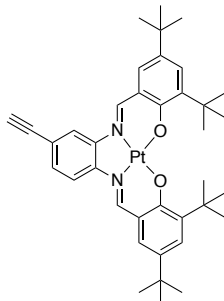
Pt-Ethynyl(trimethyl)silane-tBuSalphen **12**<sup>132,274</sup>

In a Schlenk tube under argon were introduced **11** (363 mg, 0.446 mmol, 1 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (44 mg, 0.063 mmol, 15 mol %), CuI (25 mg, 0.134 mmol, 30 mol %). A mixture of  $NEt_3$  (6 mL) and THF (12 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was heated at 70°C, and TMSA (0.6 mL, 3.94 mmol, 8 eq) was added. The mixture was heated under argon at 70°C for 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ : Cyclohexane / AcOEt (0-5 %)) yielding **12** as a green solid (285 mg, 77 %).

**$^1H$  NMR** (400 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.89 (s, 1H), 8.86 (s, 1H), 8.07 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.94 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.68 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.66 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.40 (dd,  $J = 8.6, 1.5$

Hz, 1H), 7.35 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.58 (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 0.31 (s, 9H)

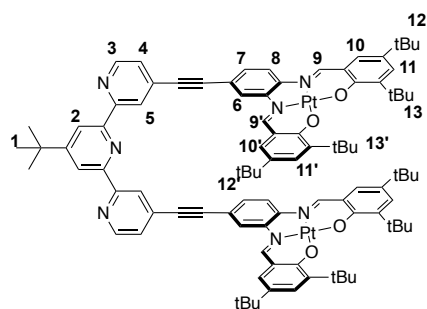
Pt-Ethynyl-tBuSalphen **13**<sup>132,274</sup>



In a round bottom flask, **12** (275 mg, 0.33 mmol, 1eq) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL) and  $K_2CO_3$  (91 mg, 0.66 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 30 min. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the red crude product was purified by plug filtration ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ). After evaporated, **13** was obtained as a green solid (263 mg, quantitative).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.88 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.13 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 7.96 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.68 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.42 (dd,  $J = 8.6, 1.5$  Hz, 1H), 7.35 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 3.22 (s, 1H), 1.58 (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H)

Tweezers [**P<sub>1</sub>**-**Pt<sub>2</sub>**]



In a Schlenk tube, terpyridine **7** (39 mg, 0.087 mmol, 1 eq), complex **13** (263 mg, 0.35 mmol, 4 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (12 mg, 0.017 mmol, 20 mol%),  $CuI$  (7 mg, 0.035 mmol, 40 mol%) were introduced and put under an Argon atmosphere. A mixture of  $NEt_3$  (5 mL) / THF (10 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was stirred at 70°C under argon during 18 h. After solvent evaporation the purple crude product was finally purified by column chromatography ( $SiO_2$ : from cyclohexane/dichloromethane (50/50) to dichloromethane/methanol (92/8)) yielding tweezers [**P<sub>1</sub>**-**Pt<sub>2</sub>**] as a purple solid (52 mg, 33%).

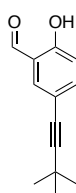
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  9.33 (dd,  $J = 0.7, 1.5$  Hz, 2H,  $H_5$ ), 8.79 (dd,  $J = 0.7, 5.0$  Hz, 2H,  $H_3$ ), 8.61 (s, 2H,  $H_2$ ), 8.57 (s, 2H,  $H_9$ ), 8.27 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2H,  $H_6$ ), 8.25 (s, 2H,  $H_7$ ),

7.70 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H,  $H_{11'}$ ), 7.48 (m, 4H,  $H_{11-4}$ ), 7.28 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $H_8$ ), 7.12 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H,  $H_{10}$ ), 7.05 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H,  $H_{10'}$ ), 6.82 (dd,  $J = 1.2, 8.6$  Hz, 2H,  $H_7$ ), 1.61 (s, 18H,  $H_{13'}$ ), 1.53 (s, 9H,  $H_1$ ), 1.46 (s, 18H,  $H_{12}$ ), 1.33 (s, 18H,  $H_{12}$ ), 1.13 (s, 18H,  $H_{13}$ )

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz, 300 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  165.29, 164.53, 163.66, 157.10, 154.80, 150.21, 149.64, 147.74, 146.36, 145.30, 141.83, 141.70, 137.55, 137.44, 132.51, 131.66, 131.51, 129.59, 129.47, 128.91, 125.76, 124.40, 121.37, 120.99, 119.72, 118.42, 114.83, 94.30, 89.83, 36.81, 36.34, 36.06, 34.58, 34.35, 31.68, 31.53, 31.14, 30.62, 29.95.

**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{95}\text{H}_{107}\text{N}_7\text{Pt}_2\text{O}_4$ ): 1823.7591, found: 1823.7589

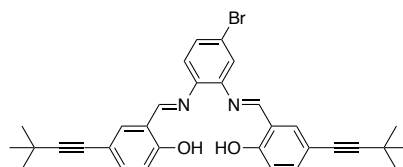
### Salicylaldehyde **16**<sup>131</sup>



In a Schlenk tube under argon, 5-bromosalicylaldehyde **14** (1.0 g, 4.97 mmol, 1 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (523 mg, 0.746 mmol, 15 mol%) and  $\text{CuI}$  (284 mg, 1.49 mmol, 30 mol%) were introduced. A mixture of  $\text{NEt}_3$  (10 mL) / THF (20 mL) previously distilled and degassed by freeze pump thaw was then added. 3,3-Dimethyl-1-butyne **15** (2.0 mL, 16.24 mmol, 3 eq) was then added, and the mixture was heated at 70 °C under argon during 18 h. After solvent evaporation, the dark red solid was dissolved in dichloromethane and washed by HCl solution (1M), then by water. The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated. The crude dark solid was then purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ : Cyclohexane / AcOEt - 0-8 %), yielding **16** as a white solid (586 mg, 40 %).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.01 (s, 1H), 9.85 (s, 1H), 7.61 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $J = 8.7, 2.1$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 1.31 (s, 9H)

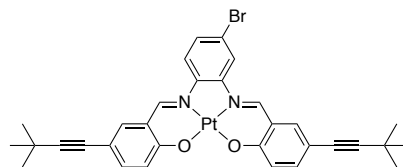
### Salphen **17**<sup>131</sup>



In a round bottom flask were added 4-bromo-1,2-diaminobenzene **8** (258 mg, 1.38 mmol, 1 eq), **16** (586 mg, 2.90 mmol, 2.1 eq), and absolute ethanol (15 mL). After refluxing during 2 h, the mixture was put in the freezer during 15 h, then the resulting orange precipitate was filtered. After drying under vacuum, **17** was obtained as an orange solid, with 75 % yield (546 mg).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.88 (s, 1H), 12.77 (s, 1H), 8.54 (s, 2H), 7.48 – 7.35 (m, 5H), 7.36 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 1.31 (s, 9H), 1.31 (s, 9H)

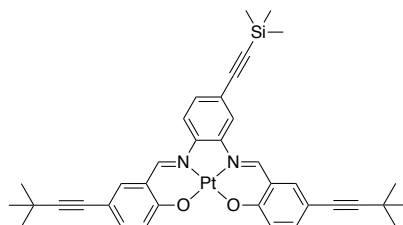
Pt-Salphen **18**<sup>31</sup>



In a Schlenk tube under argon were introduced **17** (523 mg, 0.94 mmol, 1 eq), K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (430 mg, 1.04 mmol, 1.1 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (390 mg, 2.82 mmol, 3 eq), and anhydrous DMSO previously degassed (13 mL). The mixture was heated at 80°C during 20 h. After dilution with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic phase was washed with water (three times), dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated. The crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt - 0-3%), filtrate evaporation. A recrystallization in absolute Ethanol yielded **18** as a pink solid (64 %, 452 mg).

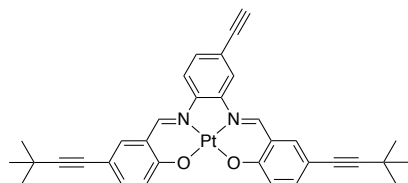
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.21 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.55 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.45 – 7.30 (m, 4H), 7.15 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.04 (dd, *J* = 8.7, 1.8 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 1.35 (s, 18H)

Pt-Salphen **19**<sup>31</sup>



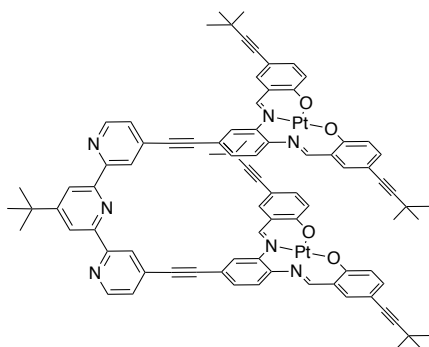
In a Schlenk tube under argon were introduced **18** (415 mg, 0.554 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (58 mg, 0.082 mmol, 15 mol %), CuI (32 mg, 0.160 mmol, 30 mol %). A mixture of NEt<sub>3</sub> (8 mL) / THF (16 mL) previously distilled and degassed was then added. TMSA (0.65 mL, 4.43 mmol, 8 eq) was added and the mixture was then stirred under argon at 70°C during 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt, 100/0/0 - 0/100/0 - 0/96/4) yielding 88 % (372 mg) of **19** as a purple solid.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.49 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.39 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 8.6, 1.5 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 0.33 (s, 9H)

Pt-Salphen **20**<sup>131</sup>

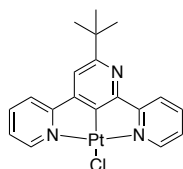
To complex **19** (375 mg, 0.490 mmol, 1eq) in a round bottom flask, were successively added  $K_2CO_3$  (135 mg, 0.979 mmol, 2eq), THF (10 mL), and MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature during 90 min. After solvent evaporation under reduced pressure, the red solid was purified by plug filtration ( $Al_2O_3$ :  $CH_2Cl_2$  / MeOH, 10 %). The filtrate was evaporated yielding 91 % (305 mg) of **20** as a red solid.

**$^1H$  NMR** (400 MHz, 300 K, THF- $d_8$ )  $\delta$  9.16 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.21 (d,  $J = 10.35$  Hz, 1H), 7.55 – 7.47 (dd,  $J = 1.26, 14$  Hz, 4H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 3.22 (s, 1H), 1.34 (s, 18H)

Pt-tweezers [**P<sub>2</sub>-Pt<sub>2</sub>**]

In a Schlenk tube, terpyridine **7** (24 mg, 0.054 mmol, 1 eq), complex **20** (150 mg, 0.22 mmol, 4 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (8 mg, 0.011 mmol, 20 mol%), CuI (4 mg, 0.022 mmol, 40 mol%) were introduced and put under an Argon atmosphere. A mixture of  $NEt_3$  (4 mL) / THF (8 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was stirred at 70°C under argon during 20 h. A plug on celite with hot THF and DCM was done to remove the precipitate of Pd(0). A recrystallization was attempt from absolute ethanol, 30% of glaser product was still present.

**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[M+Na]^+$  calc ( $C_{87}H_{75}N_7O_4Pt_2Na$ ): 1695.5119, found: 1695.5322

Tris-pyridine Pt complex **22**<sup>186</sup>

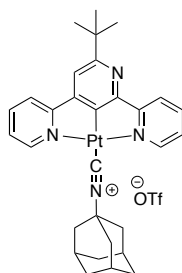
In a schlenk tube under argon, terpyridine **4** (468 mg, 1.62 mmol, 1 eq) and  $K_2PtCl_4$  (955 mg, 1.78 mmol, 1.1 eq) were dissolved in previous degassed acetic acid (70mL). The mixture was heated at 120 °C during 10 days. After evaporation of the solvent under reduced pressure, few mL of MeCN were added, and the precipitate was filtered off and washed with methanol, ether and water. The solid was dissolved in DCM with a few drops of triethylamine yielding to the formation of a precipitate that was filtered off. The filtrate was evaporated under reduced pressure yielding **22** as a yellow solid (628 mg, 75%).

**$^1H$  NMR** (300 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ )  $\delta$  9.34 (d,  $J_{H-H}= 4.9$  Hz,  $J_{H-Pt}= 21.1$  Hz, 1H), 9.22 (d,  $J_{H-H}= 4.9$  Hz,  $J_{H-Pt}=21.1$  Hz, 1H), 8.02 (d,  $J=8.7$  Hz, 1H), 7.93 (t,  $J= 7.4$  Hz, 2H), 7.75 (d,  $J= 8.7$  Hz, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.25 (s, 1H), 1.36 (s, 9H)

**$^{13}C$  NMR** (151 MHz, 300 K,  $DMSO-d_6$ ) 164.94, 164.44, 164.01, 156.84, 151.96, 151.67, 151.29, 147.85, 140.78, 140.51, 125.91, 125.66, 122.33, 120.55, 114.42, 30.23

**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[M-Cl+M]^+$  calc ( $C_{38}H_{36}N_6Pt_2Cl$ ): 1001.1965, found: 1001.1838

Terpyridine Pt-isocyano adamantyle complex **24**<sup>145,185</sup>



Procedure with Terpyridine-Pt-pyridine **31**

In a round bottom flask, the complex Terpyridine-Pt-pyridine **31** (9 mg, 0.0129 mmol, 1 eq) was dissolved in distilled  $CH_2Cl_2$  (5 mL). A solution of 1-isocyanoadamantane (2 mg, 0.0129 mmol, 1 eq) in distilled  $CH_2Cl_2$  (1 mL) was added under argon atmosphere. The mixture was stirred overnight at room temperature. After evaporation of the solvent, diethyl ether (6 mL) and hexane (6 mL) were added and a precipitate was then filtered on a membrane yielding **31** as an orange solid (9 mg, 90%).

One-pot synthesis

In a round bottom flask, the complex Terpyridine Pt-Cl **22** (0.050 g, 0.096 mmol, 1 eq) was dissolved in distilled  $CH_2Cl_2$  (25 mL). A solution of  $AgOTf$  (0.037 g, 0.144 mmol, 1.5 eq) in MeOH (10 mL) was added under argon atmosphere. Then a solution of 1-isocyanoadamantane **23** (0.031 g, 0.193 mmol, 2 eq) in distilled  $CH_2Cl_2$  (5 mL) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. After evaporation of solvents, DCM was added and the resulting precipitate of  $AgCl$  was filtered off. The filtrate was evaporated, diethyl ether (6 mL) and hexane (6 mL) were added and the precipitate was then filtered on a membrane yielding **24** as an orange solid (60 mg, 96%).

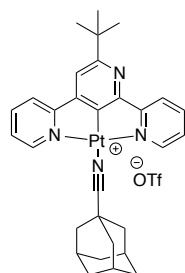


**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.90 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.41 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 8.02 - 7.96 (m, 1H), 7.79 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.67 - 7.60 (m, 1H), 7.45 (s, 1H), 1.70 (m, 3H), 1.65 (m, 3H), 1.56 (m, 3H), 1.40 (m, 6H), 1.34 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (151MHz, 300K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 167.74, 165.44, 164.29, 159.12, 158.08, 155.66, 155.47, 150.50, 142.14, 141.88, 127.73, 127.53, 123.36, 121.71, 119.58, 114.87, 58.65, 41.53, 38.02, 34.59, 30.18, 28.23

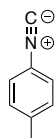
**ESI-MS** *m/z* : [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>Pt) : 644.24, found : 644.19

### Terpyridine-Pt-adamantane-1-carbonitrile complex **26**



In a round bottom flask, the complex Terpyridine Pt-Cl **22** (0.050 g, 0.096 mmol, 1 eq), was dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL). A solution of AgOTf (0.037 g, 0.144 mmol, 1.5 eq) in MeOH (10 mL) was added under argon atmosphere. Then a solution of adamantane-1-carbonitrile **25** (0.031 g, 0.193 mmol, 2 eq) in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. After evaporation of solvents, DCM was added and the resulting precipitate of AgCl was filtered off. The filtrate was evaporated, diethyl ether (6 mL) and hexane (6 mL) were added and this solution was centrifuged to get a precipitate yielding **26** as a yellow solid (60 mg, 79%).

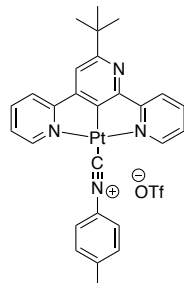
### 1-isocyano-*para*-tolyl ligand **27**<sup>275</sup>



4-methyl formanilide (1.35 g, 10 mmol, 1 eq) was dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) under argon atmosphere. Triethylamine (4.6 mL, 33 mmol, 3.3 eq) was added and the mixture was cooled with an ice bath. Then, POCl<sub>3</sub> (1.687 g, 11 mmol, 1.1 eq) was introduced and the reaction was allowed to proceed at 0°C for 30 min and then at room temperature for an additional 1 h with continuous stirring. Then, the mixture was cooled in an ice bath and quenched by adding saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (50 mL). The organic layer was separated and washed with saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (30 mL), distilled water and brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated. The crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, diethyl ether/hexane, 50/50) yielding **27** as a yellow solid (548 mg, 47%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 2.38 (s, 3H)

Terpyridine Pt-1-isocyano-para-tolyl complex **28**



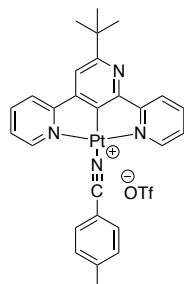
In a round bottom flask, the complex Terpyridine Pt-Cl **22** (0.050 g, 0.096 mmol, 1 eq) was dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). A solution of AgOTf (0.037 g, 0.144 mmol, 1.5 eq) in MeOH (10 mL) was added under argon atmosphere. Then 1-isocyano-4-methylbenzene **27** (0.01 mL, 0.096 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. After evaporation of the solvents, DCM was added and the resulting precipitate of AgCl was filtered off. The filtrate was evaporated, diethyl ether (6 mL) and hexane (6 mL) were added and the product was obtained by membrane filtration yielding **28** as a purple solid (24 mg, 33%).

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, 300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.09 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 9.00 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 8.54 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.46 - 8.37 (m, 3H), 8.15 - 8.11 (m, 1H), 7.95 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.66 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.45 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, 300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 167.74, 165.44, 164.29, 159.12, 158.08, 155.66, 155.47, 150.50, 142.14, 141.88, 127.73, 127.53, 123.36, 121.71, 119.58, 114.87, 58.65, 41.53, 38.02, 34.59, 30.18, 28.23

**ESI-MS** *m/z* : [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>Pt) : 600.17, found : 600.12

Terpyridine Pt-p-tolunitrile complex **30**

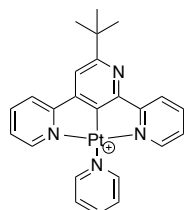


In a round bottom flask, the complex Terpyridine Pt-Cl **22** (0.050 g, 0.096 mmol, 1 eq) was dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). A solution of AgOTf (0.037 g, 0.144 mmol, 1.5 eq) in MeOH (10 mL) was added under argon atmosphere. Then a solution of p-tolunitrile **29**

(0.011 g, 0.0964 mmol, 1 eq) in distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. After evaporation of the solvents, DCM was added and the resulting precipitate of AgCl was filtered off. The filtrate was evaporated, diethyl ether (6 mL) and hexane (6 mL) were added and the pure product was obtained by filtration over membrane yielding **30** as a red solid (16 mg, 22 %).

**ESI-MS**  $m/z$  :  $[\text{M}]^+$  calc ( $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Pt}$ ) : 600.17, found : 600.12

Terpyridine-Pt-pyridine complex **31**<sup>184</sup>



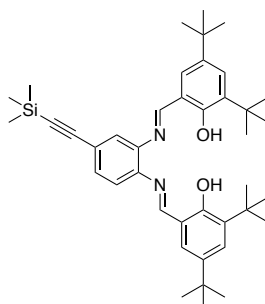
Pt complex **22** (50 mg, 0.096 mmol, 1eq) was solubilized in 30 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A solution of Ag(OTf) ( 37 mg, 0.14 mmol, 1.5 eq 256,96) in methanol (10 mL) was added. AgCl precipitated immediately. Then pyridine (0.3 mL) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. After evaporation of the solvents, DCM was added and the resulting precipitate of AgCl was filtered off. The filtrate was evaporated and the pure product was obtained by precipitation in a mixture of DCM/ diethyl ether (64 mg, 93%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.48 (s, 1H), 9.37 (s, 1H), 8.90 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 3H), 8.53 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 8.06 (dt,  $J$  = 13.9, 7.3 Hz, 4H), 7.91 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.45 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 1.50 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, 300 K,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 164.94, 164.44, 164.01, 156.84, 151.96, 151.67, 151.29, 147.85, 140.78, 140.51, 125.91, 125.66, 122.33, 120.55, 114.42, 30.23

**ESI-HRMS**  $m/z$  :  $[\text{M}]^+$  calc ( $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt}$ ): 562.1567, found: 562.1530

Salphen **32**



In a Schlenk tube under argon were introduced **10** (2.0 g, 3.23 mmol, 1 eq),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (340 mg, 0.485 mmol, 15 mol %), CuI (185 mg, 0.970 mmol, 30 mol%). A mixture of  $\text{NEt}_3$  (10

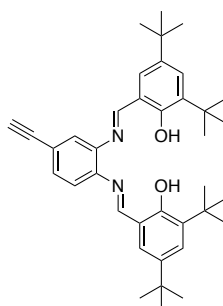
mL) and THF (20 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was heated at 70°C, and TMSA (3.65 mL, 2.54 g, 25.8 mmol, 8 eq) was added. The mixture was heated under argon at 70°C for 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100/0) – (50/50)). After solvent evaporation, the product was recrystallized in MeOH yielding 56 % (1.159 g) of product **32**.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.39 (s, 1H), 13.37 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.41 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.32 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 0,28 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.30, 165.07, 158.81, 158.76, 143.07, 142.81, 140.60, 140.57, 140.53, 137.42, 137.38, 131.00, 128.65, 128.58, 127.08, 127.04, 123.27, 122.15, 119.92, 118.44, 104.43, 95.52, 35.27, 34.33, 31.61, 29.58, 0.13

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiNa): 659.4003, found: 659.4027

### Salphen **33**

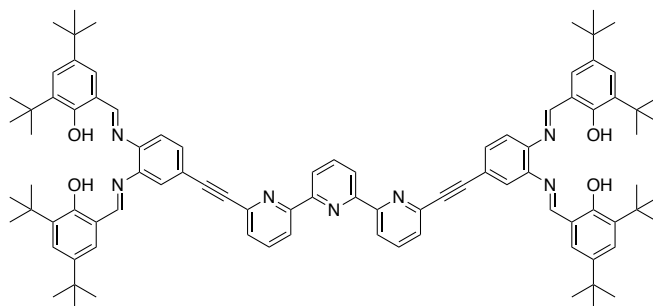


In a round bottom flask, **32** (1.30 g, 2.04 mmol, 1 eq) was dissolved in a mixture of THF (10 mL) and MeOH (10 mL) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (564 mg, 4.08 mmol, 2 eq) was added. The mixture was stirred at room temperature during 3 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the yellow crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). After solvent evaporation, the solid was recrystallized from MeOH. Pure product **33** was obtained after filtration and drying as an orange solid (714 mg, 81 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.36 (s, 1H), 13.33 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 7.45 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.8 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 3.15 (s, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.32 (s, 18H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.47, 165.25, 158.82, 158.75, 143.37, 142.95, 140.64, 137.45, 137.41, 131.09, 128.73, 128.67, 127.10, 127.06, 123.54, 121.07, 120.04, 118.42, 83.11, 78.26, 35.28, 34.32, 31.60, 29.58

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na): 587.3608, found: 587.3619

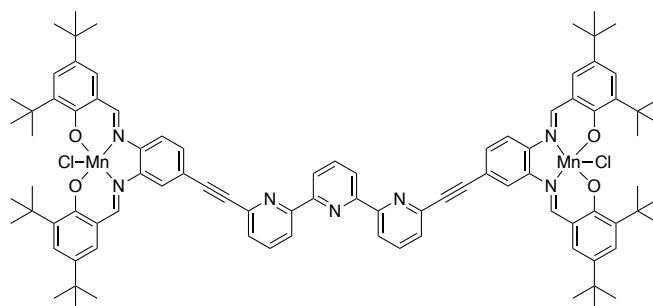
Tweezer ligand **35**

In a Schlenk tube under argon 6,6'-Dibromo-2,2':6',2'-terpyridine **34** (35 mg, 0.089 mmol, 1 eq), Salphen **33** (200 mg, 0.354 mmol, 4 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (9 mg, 0.013 mmol, 15 mol%) and CuI (2.5 mg, 0.013 mmol, 15 mol%) were introduced. A mixture of NEt<sub>3</sub> (3 mL) / THF (6 mL) previously distilled and degassed by freeze pump was then added. The mixture was heated at 70 °C under argon during 15 h. After solvent evaporation, the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: Cyclohexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt (100/0/0)-(0/100/0)-(0/50/50)), then recrystallized from EtOH yielding **35** as an orange solid (44 mg, 51 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.39 (s, 2H), 13.36 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.61 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 8.60 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.00 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.89 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.63 – 7.59 (m, 4H), 7.55 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H), 7.28 – 7.23 (m, 6H), 1.44 (s, 36H), 1.34 (s, 18H), 1.33 (s, 18H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.52, 165.25, 158.88, 158.78, 156.86, 154.87, 143.53, 143.08, 142.84, 140.67, 138.13, 137.47, 137.43, 137.20, 131.08, 128.78, 128.70, 127.51, 127.15, 127.09, 123.50, 122.00, 121.33, 120.68, 120.18, 118.46, 90.10, 88.48, 35.30, 34.34, 31.61, 29.59

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>91</sub>H<sub>103</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Na): 1381.7997, found: 1381.7984

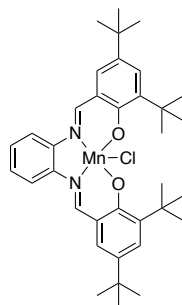
Tweezers [P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]

In a round bottom flask **35** (30 mg, 0.049 mmol, 1 eq) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). After addition of NEt<sub>3</sub> (78 μL, 60 mg, 0.58 mmol, 12 eq), a solution of MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (58 mg, 0.292 mmol, 6 eq) in MeOH (15 mL) was slowly added. The mixture was stirred at room

temperature during 4h. After solvent evaporation under reduced pressure,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 10 drops of  $N,N,N',N',N'$ -Pentamethyldiethylenetriamine. The organic layer was then washed with water and evaporated. A final recrystallization in acetonitrile yielded tweezers [**P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>**] as a brown solid (22 mg, 65 %).

**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^{2+}$  calc ( $\text{C}_{91}\text{H}_{99}\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_4$ ): 731.8254, found: 731.8392;  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  calc ( $\text{C}_{91}\text{H}_{99}\text{ClMn}_2\text{N}_7\text{O}_4$ ): 1499.6242, found: 1499.6203

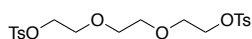
### Mn salphen **36**



In a round bottom flask  $N,N'$ -Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine **59**<sup>276</sup> (80 mg, 0.15 mmol, 1 eq) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). After addition of 3 drops of  $\text{NEt}_3$ , a solution of  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (87 mg, 0.44 mmol, 3 eq) in MeOH (5 mL) was slowly added. The mixture was stirred at room temperature during 6 h. Solvent was evaporated under reduced pressure. The final product **36** was obtained by precipitation in acetonitrile as a brown solid (59 mg, 67 %).

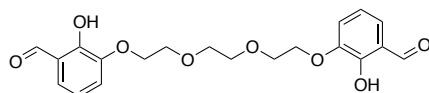
**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  calc ( $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{MnN}_2\text{O}_2$ ): 593.2940, found: 593.2945

### Triethylene glycol di(*p*-toluenesulfonate) **38**<sup>277</sup>



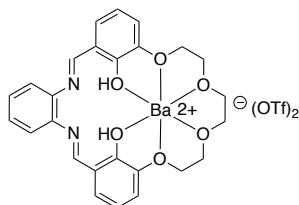
In a solution of triethyleneglycol **37** (4.0 g, 26.6 mmol, 1 eq) in 30 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $p$ -TsCl (10.16 g, 53.7 mmol, 2 eq) was added and the mixture was cooled down at  $0^\circ\text{C}$ . KOH (12 g, 0.214 mol, 8 eq) was slowly added portion wise. The temperature was allowed to reach room temperature and the mixture was stirred for 18 h. A mixture of ice and water was added (50 mL), followed by  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  three times. The combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered. After solvent evaporation and vacuum dry **38** was obtained as a white solid (12,075 g, 99 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.80 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 7.35 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 4.1 (m, 4H), 3.65(m, 4H), 3.52 (s, 4H), 2.44 (s, 6H)

Dihydroxybenzaldehyde triethyleneglycol **40**<sup>278,279</sup>

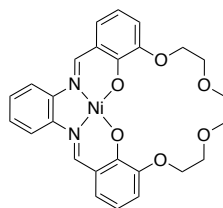
To a suspension of NaH (2.095 g, 0.052 mol, 4.4 eq) in anhydrous DMSO (12 mL), a solution of 2,3-dihydroxybenzaldehyde **39** (3.019 g, 0.022 mol, 2 eq) in DMSO (4 mL) was added dropwise over a period of 2h under vigorous stirring. The temperature was kept below 20 °C. After stirring for 2 hours, triethylene glycol di(*p*-toluenesulfonate) **39** (4.998 g, 0.012 mol, 1 eq) was added and the mixture was stirred for 48 h. 150 mL of water were added and the aqueous solution was extracted twice with CHCl<sub>3</sub>. The aqueous layer was then acidified a solution of HCl (6 M) to pH=1 and extracted with CHCl<sub>3</sub> (4 x 30 mL). The combined organic layers were washed with a solution of 1 M HCl and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After solvent evaporation, the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> 100%) to give an orange oil. The final product **40** was obtained by precipitation in methanol as a slightly yellow solid (226 mg, 5%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.85 (s, 2H), 9.94 (s, 2H), 7.21 (dd, *J*= 1.45 and 7.98 Hz, 2H), 7.17 (dd, *J*= 1.45 and 7.98 Hz, 2H), 6.92 (t, *J*= 7.98 Hz, 2H), 4.23 (t, *J*= 4.93 Hz, 4H), 3.91 (t, *J*= 5.28 Hz, 4H), 3.77 (s, 4H)

Barium salphen crown ether **41**<sup>278</sup>

A solution of Barium triflate (223 mg, 0.51 mmol, 1.2 eq) in MeOH (50 mL) was refluxed during 10 mins. A solution of the dialdehyde **40** (173 mg, 0.43 mmol, 1 eq) in THF (5 mL) was added, and the mixture was refluxed during 10 more minutes. Then a solution of *o*-phenylenediamine (48 mg, 0.44 mmol, 1 eq) in MeOH (15 mL) was added over a period of 1h. The mixture was then refluxed for 30 min. After solvent evaporation, few drops of methanol, and petroleum ether were added, and the final product **41** was obtained by precipitation as an orange solid (183 mg, 46 %).

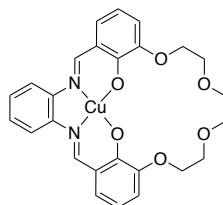
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.84 (b, 2H), 9.06 (s, 2H), 7.66 (b, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.26 (d, *J* = 7.56 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 7.56 Hz, 2H), 6.98 (t, *J* = 7.56 Hz, 2H), 4.15 (m, 4H), 3.81 (m, 4H), 3.66 (s, 4H)

Nickel salphen crown ether **42**<sup>278</sup>

Barium complexe **41** (60 mg, 0.066 mmol, 1 eq) was solubilized in 3 mL of CHCl<sub>3</sub> (previously neutralized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A solution of guanidinium sulfate (14 mg, 0.12 mmol, 20 eq) in water (3 mL) was added and the mixture was stirred during 30 mins. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with CHCl<sub>3</sub>. The combined organic layers were evaporated, and 3 mL of MeOH and Ni(OAc)<sub>2</sub> (18 mg, 0.10 mmol, 1.5 eq) were added. The mixture was stirred at room temperature during 2 days. After solvent evaporation, some isopropyl ether was added and the final Ni complex **41** was obtained by filtration as an orange solid (40 mg, quantitative).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 380 K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.12 (dd, *J* = 3.16 and 6.34 Hz, 2H), 7.40 (dd, *J* = 3.16 and 6.34 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 6.35 Hz, 2H), 7.04 (b, 2H), 6.67 (t, *J* = 6.35, 2H), 4.15 (m, 4H), 3.92 (m, 4H), 3.79 (s, 4H)

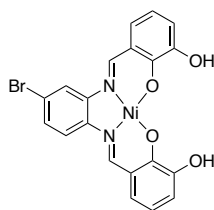
**ESI-HRMS *m/z* (%)**: [M+K]<sup>+</sup> calc (C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>NiK): 557.0619, found: 557.0610

Copper salphen crown ether **43**<sup>278</sup>

Barium complex **41** (60 mg, 0.066 mmol, 1 eq) was solubilized in 3 mL of CHCl<sub>3</sub> (previously neutralized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A solution of guanidinium sulfate (14 mg, 0.12 mmol, 20 eq) in water (3 mL) was added and the mixture was stirred during 30 mins. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with CHCl<sub>3</sub>. The combined organic layers were evaporated, and 3 mL of MeOH and Cu(OAc)<sub>2</sub> (24 mg, 0.10 mmol, 1.5 eq) were added. The mixture was stirred at room temperature during 2 days. After solvent evaporation, some cyclohexane was added and the final Ni complex **41** was obtained by filtration as a green solid (40 mg, quantitative).

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+K]<sup>+</sup> calc (C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>CuK): 562.0780, found: 562.0562



Nickel salphen **44**<sup>216</sup>*Procedure A:*

In a round bottom flask, 2,3-dihydroxybenzaldehyde **39** (800 mg, 5.79 mmol, 2 eq), 4-bromo-1,2-diaminobenzene **8** (542 mg, 2.89 mmol, 1 eq) were dissolved in 15 mL of absolute ethanol and 40 mL of dichloromethane. The mixture was refluxed during 30 min and Ni(OAc)<sub>2</sub> (512 mg, 2.89 mmol, 1 eq) were added and the mixture was refluxed 30 additional minutes. The solvent was partly evaporated under reduced pressure until a precipitate appeared. After filtration, the product **44** was obtained as a red solid (252 mg, 20 %).

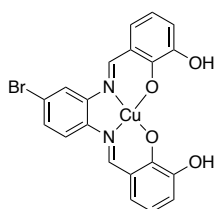
*Procedure B:*

In a round bottom flask, 2,3-dihydroxybenzaldehyde **39** (1.5 g, 0.011 mol, 2.1 eq), 4-bromo-1,2-diaminobenzene **8** (967 mg, 5.17 mmol, 1 eq) and Ni(OAc)<sub>2</sub> (1,0 g, 5.69 mmol, 1.1 eq) were dissolved in 50 mL of EtOH 95. The mixture was refluxed overnight. The solvent was partly evaporated under reduced pressure until a precipitate appeared. After filtration, the product **44** was obtained as a red solid (2.512 g, 98 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.54 (s, 1H), 9.51(s, 1H), 8.54(m, 2H), 8.45(s, 1H), 8.12 (m, 1H), 7.08 (m, 2H), 6.84 (m, 2H), 6.54(m, 2H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300 K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 158.14, 157.50, 155.59, 155.32, 149.38, 143.64, 141.71, 130.33, 123.89, 123.81, 120.79, 119.96, 119.76, 118.36, 116.34, 116.25, 116.04, 115.98

**ESI-HRMS *m/z*** : [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>NiBr): 481.0407 found: 481.9385

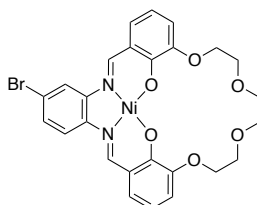
Nickel salphen **45**

In a round bottom flask, 2,3-dihydroxybenzaldehyde **39** (1.5 g, 0.011 mol, 2.1 eq), 4-bromo-1,2-diaminobenzene **8** (1.016 mg, 5.17 mmol, 1 eq) and Cu(OAc)<sub>2</sub> (1.085 g, 5.69 mmol, 1.1 eq) were dissolved in 50 mL of EtOH 95. The mixture was refluxed overnight. The solvent

was partly evaporated under reduced pressure until a precipitate appeared. After filtration, the product **45** was obtained as a red solid (2.521 g, 95 %).

**ESI-HRMS  $m/z$  :**  $[M]^+$  calc ( $C_{20}H_{14}N_2O_4CuBr$ ): 487.9427 found: 487.9433

Nickel salphen **46**<sup>217</sup>



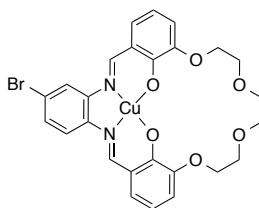
*Procedure A:*

Ni complex **44** (500 mg, 1.033 mmol, 1 eq), tosyl glycol **38** (569 mg, 1.23 mmol, 1.2 eq) and  $Cs_2CO_3$  (1.680 mg, 5.165 mmol, 5.0 eq) were introduced in 80 mL of THF and 20 mL of acetonitrile. The mixture was refluxed during 18 h, and the solvents were removed by evaporation under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography ( $Al_2O_3$ : DCM / MeOH 100/0 – 90/10). The red fractions were collected and evaporated affording a mixture between non coordinated crown ether and coordinated crown ether with  $Cs^+$ . The solid was dissolved in DCM and washed with water to remove coordinated cesium ion. The evaporation of the organic layer afforded **46** as a pure product (217 mg, 35 %).

*Procedure B:*

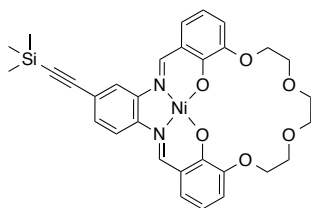
Ni complex **44** (500 mg, 1.033 mmol, 1 eq), tosyl glycol **38** (569 mg, 1.23 mmol, 1.2 eq) and  $Cs_2CO_3$  (1.680 mg, 5.165 mmol, 5.0 eq) were introduced in 100 mL of distilled THF and the mixture was refluxed during 18h. After solvent evaporation, DCM was added, and insoluble cesium salts were removed by an extraction with water. The organic layer were evaporated and, the crude product was purified by column chromatography ( $Al_2O_3$ : DCM / MeOH 100/0 – 90/10). The red fractions were collected and evaporated affording pure product **46** (450 mg, 76%).

**$^1H$  NMR** (400 MHz, 300 K,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  8.81 (s, 1H), 8.86 (s, 1H), 8.44 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 8.11 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $J = 1.7$  and 8.6 Hz, 1H), 7.19 (ddd,  $J = 1.7, 2.3$  and 8.6 Hz, 2H), 6.86 (d,  $J = 7.5$ , 2H), 6.57 (td,  $J = 2.3, 8.6$  Hz, 2H), 3.96 (d,  $J = 5.9$  Hz, 4H), (3.77, d,  $J = 5.9$  Hz, 4H), 3.65 (s, 4H)

Copper salphen crown ether **47**

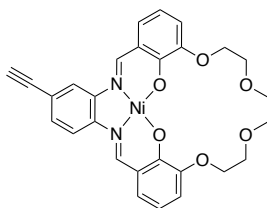
Cu complex **45** (500 mg, 1.02 mmol, 1 eq), tosyl glycol **38** (563 mg, 1.23 mmol, 1.2 eq) and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.799 mg, 5.1 mmol, 5.0 eq) were introduced in 100 mL of distilled THF and the mixture was refluxed during 18h. After solvent evaporation, DCM was added, and insoluble cesium salts were removed by an extraction with water. The organic layer was evaporated and the crude product purified by column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : DCM / MeOH 100/0 – 90/10). The red fractions were collected and evaporated affording **46** as a pure product (246 mg, 40%).

**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6\text{CuBrNa}$ ): 623.9928, found: 623.9967

Nickel salphen **48**

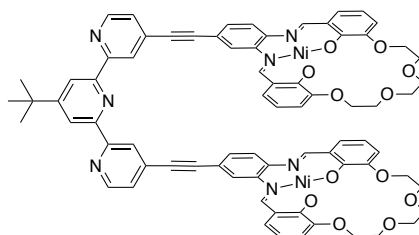
In a Schlenk tube under argon were introduced **46** (400 mg, 0.668 mmol, 1 equiv),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (71 mg, 0.1 mmol, 15 mol %) and  $\text{CuI}$  (38 mg, 0.2 mmol, 30 mol%). A mixture of  $\text{NEt}_3$  (5 mL) and THF (10 mL) previously distilled and degassed was then added. The mixture was heated at  $70^\circ\text{C}$ , and TMSA (0.7 mL, 525 mg, 5.33 mmol, 8 equiv) was added. The mixture was heated under argon at  $70^\circ\text{C}$  for 16 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and the solid was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . After an extraction by an aqueous solution with tren, the organic layer was filtered to remove insoluble particles of  $\text{Pd}(0)$ . A second extraction was performed with cryptand [2,2,2] and a recrystallisation in chloroform/ 95% ethanol yielded the product **48** as a red solid (254 mg).

**ESI-MS  $m/z$** :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calc ( $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NaNiO}_6\text{Si}$ ): 637.13, found: 637.86

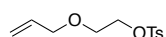
Nickel salphen **49**

To complex **48** (232 mg, 0.377 mmol, 1eq) in a round bottom flask, were successively added  $K_2CO_3$  (104 mg, 0.754 mmol, 2eq), distilled THF (10 mL), and MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature during 90 min. Some DCM was added to the mixture, and an extraction was performed with 1.0 eq of cryptan[2,2,2] in water. The organic layer was evaporated yielding **49** as an impure red solid (230 mg, Quant).

**ESI-MS m/z:**  $[M+Na]^+$  calc ( $C_{28}H_{24}N_2NiO_6Na$ ): 542.10, found: 542.23

Tweezers [**P<sub>4</sub>-Ni<sub>2</sub>**]

In a Schlenk tube under argon terpyridine **7** (47 mg, 0.106 mmol, 1 eq), salphen **49** (230 mg, 0.423 mmol, 4 eq),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (15 mg, 0.021 mmol, 20 mol%) and CuI (8 mg, 0.042 mmol, 40 mol%) were introduced. A mixture of  $NEt_3$  (5 mL) / THF (10 mL) previously distilled and degassed by freeze pump was then added. The mixture was heated at 70 °C under argon during 15 h. A first recrystallization was performed in absolute EtOH. Then the solid was dissolved in dichloromethane and few drops of tren were added. An extraction with water was then performed. The organic layers were filtrated over a small plug of celite in order to remove insoluble particles of Pd(0). They were then evaporated yielding [**P<sub>4</sub>-Ni<sub>2</sub>**] as red solid not pure (90 mg).

allyl 4-methylbenzenesulfonate **50**

In a solution of 2-propen-1-ol (8.0 g, 78 mmol, 1 eq) in 70 mL of  $CH_2Cl_2$ , *p*-TsCl (16 g, 86 mmol, 1.1 eq) was added and the mixture was cooled down at 0 °C. KOH (17.5 g, 312 mmol, 4 eq) was slowly added portion wise. The temperature was allowed to reach room temperature and the mixture was stirred for 18 h. A mixture of ice and water was added (50

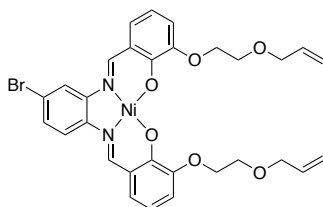
mL), followed by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> three times. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered. After solvent evaporation and vacuum dry **50** was obtained as an off-white oil (21,6 g, 98 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 5.81 (ddt, *J* = 5.4, 10.6 and 17.3 Hz, 1H), 5.21 (dd, *J* = 1.6 and 17.3 Hz, 1H), 5.17 (dd, *J* = 1.6 and 10.6 Hz, 1H), 4.17 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 3.94 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.62 (t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.90, 134.24, 129.93, 128.10, 117.52, 72.28, 69.37, 67.57, 21.75

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+K]<sup>+</sup> calc (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>SK): 295.0401, found: 296.0377

### Nickel salphen **51**

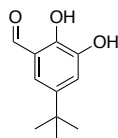


In a round bottom flask, Ni complex **44** (100 mg, 0.207 mmol, 1 eq), allyl tosyl **38** (117 mg, 0.456 mmol, 2.2 eq) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (303 mg, 0.930 mmol, 4.5 eq) were introduced in 25 mL of distilled THF and the mixture was refluxed during 18h. After solvent evaporation, the crude product was purified by column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: DCM / MeOH 100/0 – 90/10). The red fractions were collected and evaporated, and isopropylether was added, affording the precipitation of the pure product **51** (45 mg, 33%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.04 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J* = 2.0 and 9.7 Hz, 1H), 7.26 (m, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.60 (td, *J* = 3.0 and 8.0, 2H); 5.91 (ddt, *J* = 5.2, 10.5 and 17.5 Hz, 2H), 5.29 (dd, *J* = 1.6 and 17.5 Hz, 2H), 5.16 (dd, *J* = 1.6 and 10.5 Hz, 2H), 4.17 (t, *J* = 4.2 Hz, 4H), 4.03 (d, *J* = 5.2 Hz, 4H), 3.20 (t, *J* = 4.2 Hz, 4H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 157.84, 156.70, 149.58, 143.45, 141.56, 135.16, 129.71, 126.56, 126.49, 120.61, 120.08, 119.14, 118.95, 118.86, 117.52, 116.31, 114.79, 114.73, 71.07, 68.42, 68.32

**ESI-MS *m/z*** : [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>BrN<sub>2</sub>NaNiO<sub>6</sub>): 675.04, found: 675.42

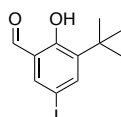
5-(tert-butyl)-2,3-dihydroxybenzaldehyde **52**

4-*tert*-Butylcatechol (12.0 g, 0.072 mol, 1 eq) and hexamethyltetramine (12.145 g, 0.087 mol, 1.2 eq) were dissolved in trifluoroacetic acid (60 mL). The mixture was heated to 90°C during 2h, then the temperature was allowed to reach room temperature. HCl (6M, 60 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature during 3h. The solution was portionwise extracted with DCM and the combined organic layers were washed with brine, dried with MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: 100 % DCM) yielding 40 % (2.745 mg) of **52** as a slightly yellow solid.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.89 (s, 1H), 9.88 (s, 1H), 7.27 (d, *J* = 2.38 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 2.38 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H)

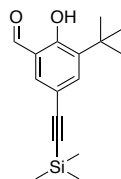
**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 197.05, 146.29, 144.49, 143.91, 120.65, 120.12, 119.79, 31.39, 27.09

**ESI-HRMS *m/z*** : [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Na): 217.0835, found: 217.0838

3-(tert-butyl)-2-hydroxy-5-iodobenzaldehyde **54**<sup>236</sup>

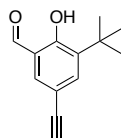
3-(*tert*-butyl)-2-hydroxybenzaldehyde **53** (2.0 g, 11.2 mmol, 1 eq), I<sub>2</sub> (4.26 g, 16.8 mmol, 1.5 eq) and previously distilled THF were introduced in a round bottom flask. Then NaHCO<sub>3</sub> (1.42 g) diluted in H<sub>2</sub>O (10mL) was added and the mixture was refluxed during 16 h at 60°C, and the reaction was quenched with a saturated solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Then the mixture was diluted with ethyl acetate, washed with a solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaCl, and extracted with ethyl acetate. The combined organic layers were then dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane 100% then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 90:10). The final product **54** was obtained in a 70 % yield as a yellow solid (2.394 g).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.73 (s, 1H), 9.80 (s, 1H), 7.73 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 1.40 (s, 9H)

3-(tert-butyl)-2-hydroxy-5-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde **55**<sup>238</sup>

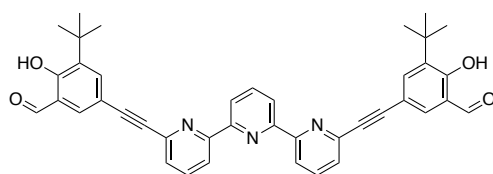
3-(tert-butyl)-2-hydroxy-5-iodobenzaldehyde **54** (1.7 g, 5.59 mmol, 1 eq), CuI (213 mg, 1.12 mmol, 20 mol%) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (393 mg, 0.56 mmol, 10 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon. Then triethylamine (17 mL) and distilled THF (34 mL), previously degassed by three freeze-pump-thaw cycles, were added. TMSA (1.9 mL, 11.18 mmol, 2 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at room temperature during 3h. After solvent evaporation under reduced pressure, the crude mixture was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/dichloromethane, 100/0 to 60/40), and the product **55** was isolated as a yellow solid (83%, 1.27 g).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.90 (s, 1H), 9.83 (s, 1H), 7.60 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 0.26 (s, 9H)

3-(tert-butyl)-5-ethynyl-2-hydroxybenzaldehyde **56**<sup>238</sup>

3-(tert-butyl)-2-hydroxy-5-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde **55** (387 mg, 0.99 mmol, 4 eq) was introduced in a round bottom flask and dissolved in 50 mL of distilled THF. TBAF (1M in THF, 5.5 mL) was added slowly and the mixture was stirred at room temperature during 2 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/dichloromethane, 60/40) to yield **56** as a yellow oil (85%, 800 mg).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.93 (s, 1H), 9.84 (s, 1H), 7.62 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 3.02 (s, 1H), 1.41 (s, 9H)

Hemi-tweezers **57**

Compound **56** (800 mg, 3.95 mmol, 4 eq), 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **34** (387 mg, 0.99 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (104 mg, 0.15 mmol, 15 mol%), CuI (56.6 mg, 0.30 mmol, 30

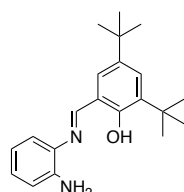
mol%) were added in un Schlenk tube under argon atmosphere. DIPEA (11 mL) and distilled THF (50 mL), previously degassed by three freeze-pump-thaw cycles, were added. The mixture was stirred at 80°C during 16 h. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/dichloromethane/methanol 100/0/0 – 0/100/0 – 0/96/4). The product was then recrystallized from methanol to yield **57** as a brown solid (425 mg, 68%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.00 (s, 2H), 9.90 (s, 2H), 8.64–8.58 (m, 4H), 8.08 (td, *J* = 0.9, 7.9 Hz, 1H), 7.91 (td, *J* = 0.9, 7.9 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.60 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H) 1.45 (s, 18H)

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ 163.51, 158.06, 140.91, 137.09, 135.76, 128.11, 127.90, 126.95, 118.97, 118.79, 118.59, 115.84, 35.26, 34.36, 31.64, 29.59

**ESI-HRMS *m/z***: [M+Na]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na): 656.2520, found: 656.2494

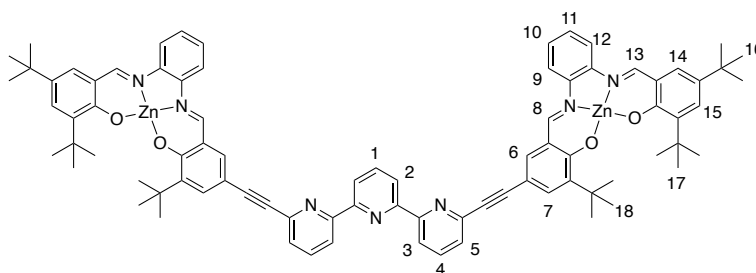
### Hemi-salphen **58**<sup>235</sup>



1,2-diaminobenzene (1.0 g, 9.3 mmol, 1 eq) and 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde **9** (2.2 g, 9.3 mmol, 1eq) were introduced in a round bottom flask and dissolved in absolute ethanol (20 mL). The reaction mixture was refluxed for 1 h and then concentrated to ~ 10 mL by solvent evaporation under reduced pressure. After 3 days of storage at -20°C, hemi-salphen **7** was isolated after filtration as a yellow solid (67 %, 2.0 g).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.40 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.09 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.04 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1H), 6.84 – 6.76 (m, 2H), 4.02 (s br, 2H), 1.47 (s, 9H), 1.34 (s, 9H)

### Tweezers [**P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>**]



Hemi tweezers **57** (150 mg, 0.24 mmol, 1 eq), hemi-salphen **58** (154 mg, 0.48 mmol, 2 eq) and Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (163 mg, 0.744 mmol, 3.1 eq) were dissolved in 30 mL of MeOH. NEt<sub>3</sub>



(1.5 mL) was then added. The reaction mixture was stirred at room temperature during 3 days and the solvent was then removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from acetonitrile and closed tweezers  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$  were isolated as a brown-orange solid.

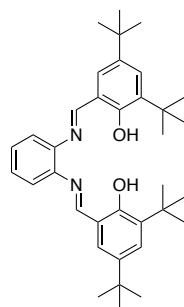
The closed tweezers  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)](\text{OAc})_2$  (80 mg, 0.053 mmol) were dissolved in distilled THF and zinc coordinated to terpyridine was removed by an size exclusion chromatography (LH-20) with distilled THF as eluent. The open tweezer  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  were isolated as an orange solid (51 %, 37 mg).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 300 K, THF- $d_8$ )  $\delta$  9.05 (s, 2H, H8), 9.02 (s, 2H, H13), 8.62 (d,  $J=7.2$  Hz, 2H, H2 ), 8.57 (d,  $J= 8.1$  Hz , 2H, H3), 8.02 (t,  $J =7.2$  Hz , 2H, H1), 7.92-7.81 (m, 6H, H4,9,12), 7.63 (d,  $J= 2.1$  Hz, 2H, H6), 7.54-7.49 (m, 4H, H5,7), 7.44 (d,  $J = 2.6$  Hz , 2H, H14), 7.36-7.31 (m, 4H, H10,11 ), 7.15 (d,  $J = 2.6$  Hz , 2H, H15), 1.58 (s, 18H, H18), 1.56 (s, 18H, H17), 1.32 (s, 18H, H16)

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz, 300 K, THF- $d_8$ )  $\delta$  174.55, 172.57, 163.60, 162.59, 157.26, 156.20, 145.18, 144.03, 142.70, 141.21, 140.37, 140.28, 138.60, 137.71, 135.04, 134.47, 130.52, 130.32, 128.19, 127.54, 127.46, 120.93, 119.44, 116.65, 116.49, 106.82, 91.94, 87.78, 36.59, 36.45, 34.69, 32.01, 30.45, 30.26

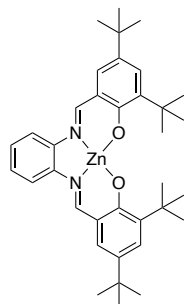
**ESI-HRMS  $m/z$**  :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc ( $\text{C}_{83}\text{H}_{84}\text{N}_7\text{O}_4\text{Zn}_2$ ) : 1370.5162, found : 1370.5118

*Salphen 59*<sup>280</sup>



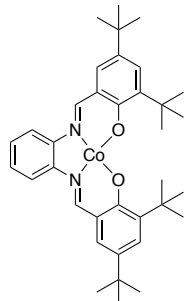
1,2-diaminobenzene (461 mg, 4.3 mmol, 1 eq) and 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde **9** (2.0 g, 8.5 mmol, 2eq) were introduced in a round bottom flask and dissolved in absolute ethanol (60 mL). The reaction mixture was refluxed for 18 h and then concentrated by evaporation under reduced pressure. The salen **59** was isolated as a yellow solid after 3 days of storage at  $-20^\circ\text{C}$  of the reaction mixture and after filtration (77 %, 1.8 g).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz, 300 K, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  13.80 (s, 2H), 9.97 (s, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.50 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.40 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 1.38(s, 18H), 1.29(s, 18H)

Zn-Salphen 60<sup>281</sup>

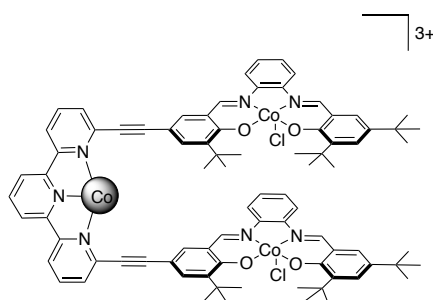
Salphen **59** (58 mg, 0.11 mmol, 1 eq) was dissolved in 5 mL of absolute ethanol. The mixture was heated until the salphen became partially soluble. Zinc acetate (24 mg, 0.11 mmol, 1 eq) dissolved in 5 mL of absolute ethanol was then added. The reaction mixture was refluxed for 3 h and then concentrated by evaporation under reduced pressure, a precipitate was formed, and filtered. The product was obtained as an orange solid with a yield of 84 % (56 mg).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 300 K, MeOD)  $\delta$  9.03 (s, 2H), 7.87 (dd,  $J = 6.2, 3.5$  Hz, 2H), 7.45 (d,  $J = 2.7$  Hz, 2H), 7.35 (dd,  $J = 6.2, 3.5$  Hz, 2H), 7.21 (d,  $J = 2.7$  Hz, 2H), 1,58(s, 18H), 1,36(s, 18H)

Co-Salphen 61<sup>281</sup>

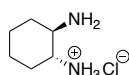
Salphen **59** (10 mg, 0.017 mmol, 1 eq) was dissolved in 2 mL of a mixture of THF/MeOH (1/1) under nitrogen atmosphere and  $\text{CoCl}_2$  (3.1 mg, 0.025 mmol, 1.5 eq). The mixture was stirred 3 days at room temperature. Solvents were evaporated under reduced pressure, some absolute ethanol was added and a precipitate was formed, and filtered. The product was obtained as a brown solid (9.9 mg, quant).

**ESI-MS m/z:**  $[\text{M}]^+$  calc ( $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{CoN}_2\text{O}_2$ ): 597.29 found: 598.45

Tweezers [Co(P<sub>6</sub>-Co<sub>2</sub>)]<sup>3+</sup>

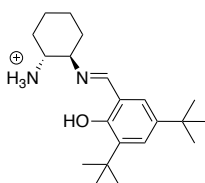
Open tweezers [**P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>**] (5mg, 0.0036 mmol) was introduced with CoCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (4 mg, 0.016 mmol) in a flask under argon atmosphere. Then MeOH (1.5mL) and THF (3mL) previously degassed were added. The mixture was stirred at room temperature under argon atmosphere during 3 days. Then the mixture was allowed to stir under air. The closed tweezers were obtained as a brown solid but further purifications are required.

**ESI-HRMS m/z:** [M+Cl]<sup>+</sup> calc (C<sub>83</sub>H<sub>84</sub>N<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Co<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>): 1505,3945 found: 1505,3886

(1*R*,2*R*)-2-aminocyclohexan-1-aminium chloride **63**<sup>258</sup>

(1*R*,2*R*)-cyclohexane-1,2-diamine **62** (486 mg, 4.26 mmol, 1 eq) was introduced in anhydrous diethyl ether. The mixture was stirred vigorously. HCl (2M, 2.1 mL, 1 eq) was introduced dropwise during 10 min. Then the mixture was stirred at room temperature during 18h. A precipitate was formed and a filtration afforded the product as a white solid (97%, 622 mg).

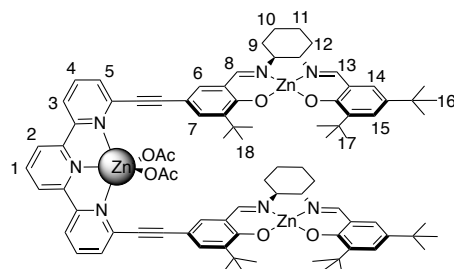
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, MeOD) δ 2.62-2.64 (m, 2H), 2.06-2.02 (m, 2H), 1.83-1.80 (m, 2H), 1.40-1.30 (m, 4H)

Hemi-salen **64**<sup>258</sup>

Compound **63** (200 mg, 1.33 mmol, 1 eq) were dissolved in 10mL of absolute methanol. 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde **9** (311 mg, 1.33 mmol, 1 eq), dissolved in 10 mL of absolute methanol, was added slowly to the first solution. The mixture was then stirred during 24 h at room temperature. The solvent was evaporated under reduce pressure and diethyl ether was added and then evaporated. The product, as a white solid, was used without any further purification (80%, 388 mg).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, MeOD)  $\delta$  8.50 (s, 1H), 7.45 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1H), 7.17 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 3.30 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.94-1.50 (m, 10H), 1.46 (s, 9H), 1.33 (s, 9H)

Tweezers [Zn(P<sub>7</sub>Zn<sub>2</sub>)]OAc<sub>2</sub>

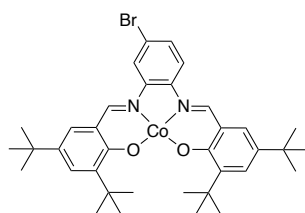


Hemi tweezers **57** (130 mg, 0.21 mmol, 1 eq), hemi-salphen **64** (170 mg, 0.51 mmol, 2.5 eq) and Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O were dissolved in 30 mL of MeOH. NEt<sub>3</sub> (1.5 mL) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature during 3 days and then the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was then recrystallized from acetonitrile and closed tweezers [Zn(P<sub>7</sub>Zn<sub>2</sub>)]OAc<sub>2</sub> were isolated as an orange solid (75 %, 248 mg).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.56 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, H3), 8.49 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H2), 8.40 (s, 2H, H8), 8.35 (s, 2H, H10), 8.16 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H1), 8.02 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, H4), 7.64 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, H5), 7.58 (s, 2H, H6), 7.33 (s, 2H, H7), 7.22 (s, 2H, H15), 7.06 (s, 2H, H14), 3.86 (s, 2H), 1.99 (s, 2H), 1.98-1.796 (m, 16H), 1.47 (s, 36H), 1.46 (s, 36H), 1.26 (s, 36H)

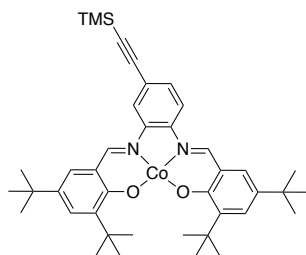
**ESI-HRMS m/z:** [M+OAc]<sup>+</sup> calc (C<sub>85</sub>H<sub>98</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>): 1504.5448, found : 1504.5222

Co(II)-salphen **65**



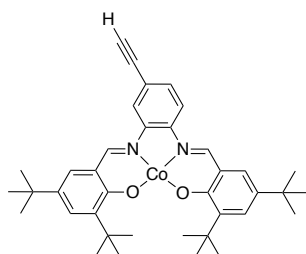
In a flask, salen **10** (80 mg, 0.129 mmol, 1 eq) was dissolved in 4 mL of absolute ethanol. The mixture was heated until the salen was totally solubilized, and Co(OAc)<sub>2</sub> (23 mg, 0.129 mmol, 1 eq) dissolved in 0.1 mL of water was added. The mixture was refluxed for 1.5 h and cooled down to room temperature. The precipitate was filtered affording the Co(II)-salphen in a 85 % yield (74 mg, red solid). The observed species in mass is a cobalt with an oxidation state of +III. However, no signals were observed in <sup>1</sup>H NMR, possibly indicating that the oxidation occurred during the mass spectrometry ionization.

**ESI-MS m/z:** [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>BrCo<sup>III</sup>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 675.1996 found: 675.1568

Co(II)-salphen **66**

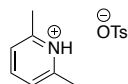
Co(II)-salphen **65** (50 mg, 0.074 mmol, 1 eq), CuI (4.23 mg, 0.022 mmol, 30 mol%) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7.8 mg, 0.011 mmol, 15 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon. Then triethylamine (0.1 mL) and distilled THF (2 mL), previously degassed by three freeze-pump-thaw cycles, were added. TMSA (0.1 mL, 0.59 mmol, 8 eq) was added dropwise and the mixture was stirred under reflux during 18h. After solvent evaporation under vacuum, the crude mixture was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/ethyl acetate/Methanol, 100/0/0 - 0/100/0 - 0/90/10), and the product was isolated as a brown solid (72 %, 37 mg).

**ESI-MS m/z:** [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si): 693.3287 found: 693.4537 ; [2M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> calc (C<sub>82</sub>H<sub>110</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>): 1404.6679 found: 1404.8192

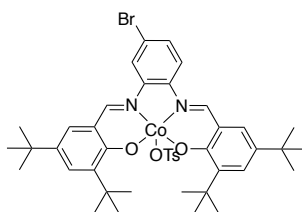
Co(II)-salphen **67**

Co(II)-salphen **66** ( 30 mg, 4.0 10<sup>-5</sup> mol, 1 eq) was introduced in a round bottom flask and dissolved in 1 mL of distilled THF. TBAF (1M in THF, 40 μL) was added slowly and the mixture was stirred at room temperature during 2 h. The solvent was removed under vacuum and the crude product was purified by plug filtration (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH, 100/0 to 90/10) to yield **67** as a brown solid (30 %, 8 mg).

**ESI-MS m/z:** [M]<sup>+</sup> calc (C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 621.2891 found: 621.2947; [2M+HO]<sup>+</sup> calc (C<sub>76</sub>H<sub>93</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>): 1259.5810 found: 1259.5537

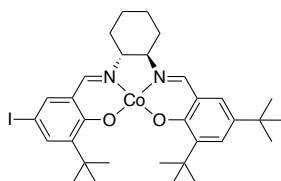
LPTS 68

P-toluene sulfonic acid (2 g, 11.6 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a mixture of toluene/methanol (40 ml/ 10 mL). Lutidine was added (1.5 g, 1.57 mL, 13.94 mmol, 1.2 eq) and the reaction was stirred for 15 min at room temperature. Solvents were removed under reduced pressure and the resulting solid was dissolved in 10 mL of toluene and concentrated under reduced pressure to remove the residual water. The final compound was obtained as a white solid with a yield of 88 % (2.851 g).

Co(III)-salphen complex 69

Co(II) complex **65** (80 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 1 mL of toluene LPTS (42 mg, 0.20 mmol, 1.1 eq) previously dissolved in 1 mL of dichloromethane were added. The reaction was stirred for 2h at room temperature. After solvent evaporation, the final compound was obtained by a recrystallisation in absolute ethanol.

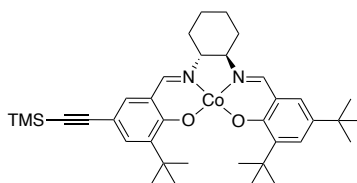
**ESI-MS m/z:**  $[M]^+$  calc ( $C_{38}H_{46}CoN_2O_2$ ): 621.2891 found: 621.2947;  $[2M+HO]^+$  calc ( $C_{76}H_{93}Co_2N_4O_5$ ): 1259.5810 found: 1259.5537

Co(II)-salen complexe 70

In a mixture of MeOH : EtOH absolute (1 : 1, 8 mL) compound **63** (50 mg, 0.33 mmol, 1 eq) and hydroxybenzaldehyde **9** (77 mg, 0.33 mmol, 1 eq) were added. After a stirring at room temperature during 4h, the solvent was evaporated. Then iodohydroxybenzaldehyde **54** (100 mg, 0.33 mmol, 1 eq) dissolved in 7 mL of DCM and triethylamine (0.66 mmol, 92  $\mu$ L, 2 eq) were added. The mixture was stirred at room temperature during 16 h. After the solvent evaporation,  $Co(OAc)_2$  (58 mg, 0.33 mmol, 1 eq) and 10 mL of absolute ethanol were added under nitrogen atmosphere. The mixture was refluxed during 1.5 h. After filtration of the precipitate, compound **70** was obtained with a yield of 57% (brown solid, 126 mg).

**ESI-MS m/z:**  $[M]^+$  calc ( $C_{38}H_{46}CoN_2O_2$ ): 673.1701 found: 673.2913

Co(II)-salen complexe **71**



From complex **70**:

Co(II)-salphen **70** (110 mg, 0.163 mmol, 1 eq), CuI (9 mg, 0.049 mmol, 30 mol%) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (17 mg, 0.024 mmol, 15 mol %) were introduced in a Schlenk tube under argon. Then triethylamine (1.5 mL) and distilled THF (3 mL), previously degassed by three freeze-pump-thaw cycles, were added. TMSA (0.7 mL, 1.30 mmol, 8 eq) was added dropwise and the mixture was stirred under reflux during 18h. After solvent evaporation under vacuum, the crude mixture was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/ethyl acetate/Methanol, 100/0/0 - 0/100/0 - 0/90/10), and the product **71** was isolated as a brown solid (19 %, 20 mg).

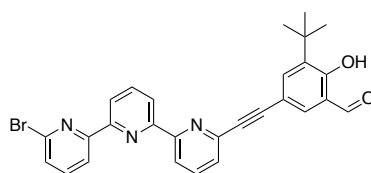
**ESI-MS m/z:**  $[M]^+$  calc ( $C_{37}H_{52}CoN_2O_2Si$ ): 643.3130 found: 643.2659

*One-pot-synthesis with compound **55** :*

In a mixture of MeOH : EtOH absolute (1 : 1, 10 mL) compound **63** (93 mg, 1.09 mmol, 1 eq) and the hydroxybenzaldehyde **9** (144 mg, 1.09 mmol, 1 eq) were added. After stirring at room temperature during 4 h, the solvent was evaporated. Then hydroxybenzaldehyde **55** (168 mg, 1.09 mmol, 1 eq) dissolved in 10 mL of DCM and triethylamine (2.18 mmol, 0.3 mL, 2 eq) were added to the previous crude mixture. The mixture was stirred at room temperature during 24 h. After solvent evaporation, Co(OAc)<sub>2</sub> (108 mg, 1.09 mmol, 1 eq) and 13 mL of absolute ethanol were added under nitrogen atmosphere. The mixture was refluxed during 1.5 h. After filtration of the precipitate the compound **71** was obtained as a brown solid (32 mg, overall yield of 30 %).

**ESI-MS m/z:**  $[M]^+$  calc ( $C_{37}H_{52}CoN_2O_2Si$ ): 643.3130 found: 643.1695

Compound **73**

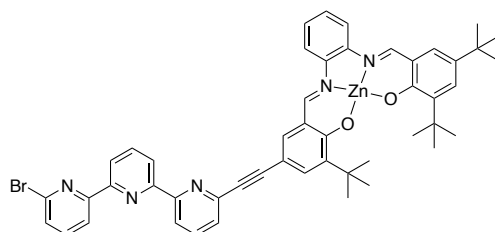


Aldehyde **56** (438 mg, 2.17 mmol, 1.5 eq), terpyridine **34** (567 mg, 1.45 mmol, 1 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (154 mg, 0.22 mmol, 15 mol%), CuI (84 mg, 0.44 mmol, 30 mol %) were

added in a Schlenk tube under argon atmosphere. DIPEA (16 mL) and distilled THF (60 mL), previously degassed by three freeze-pump-vacuum cycles, were added. The mixture was stirred at 80°C during 16 h. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/dichloromethane/methanol 100/0/0 – 0/100/0 – 0/90/10). The product was then recrystallized from absolute ethanol to yield **73** as a brown solid (231 mg, 31 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 12.00 (s, 1H), 9.90 (s, 1H), 8.58 (m, 2H), 8.47 (dd, *J* = 1.0 and 7.9 Hz, 1H), 7.97 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.87 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.72 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 1.0 and 7.8 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 1.0 and 7.80 Hz, 1H), 1.56 (s, 9H)

#### Half-tweezers **74**



Hemi tweezers **73** (30 mg, 0.058 mmol, 1 eq), hemi-salphen **58** (15 mg, 0.047 mmol, 1 eq) and Zn(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (20 mg, 0.094 mmol, 2 eq) were dissolved in 6 mL of MeOH. NEt<sub>3</sub> (0.3 mL) was then added. The reaction mixture was stirred at room temperature during 3 days and the solvent was then removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from a mixture of acetonitrile/chloroform (previously neutralized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and closed tweezers [Zn(**P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>**)](OAc)<sub>2</sub> were isolated as a brown-orange solid (84 mg). The closed tweezers were then dissolved in dichloromethane, and an extraction with an aqueous layer containing PMDETA was performed to afford the open half-tweezers **74** (29 mg, 57 %) as a yellow solid.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.10 (s, 1H), 9.06 (s, 1H), 8.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.48 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.36 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.16 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.02 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.00-7.90 (m, 3H), 7.77 (m, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.42-7.36 (m, 3H), 7.32 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 1.51 (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 1.28 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, 300K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 191.60, 172.73, 170.31, 163.12, 162.11, 156.40, 155.20, 154.50, 153.15, 143.04, 142.51, 141.51, 140.77, 140.74, 139.75, 139.29, 138.93, 138.90, 137.91, 133.48, 132.61, 129.68, 128.59, 127.07, 126.69, 121.52, 121.18, 120.11, 119.82, 119.46, 118.17, 103.79, 91.40, 86.79, 67.39, 35.22, 35.17, 33.56, 29.49, 29.33



## NMR titration procedure

$^1\text{H}$ -NMR spectra were recorded on a Bruker advance 400 MHz at 300 K.  $\text{CDCl}_3$  was dried over molecular sieves 4 Å and neutralized on neutral  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metal salts and PMDETA were used without any purification. Solutions of tweezers, metals and ligands, used for titrations were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes. Curve fitting was performed by a nonlinear least-squares fit of the absorbance versus the concentration of added guest using the Matlab program developed by P. Thordarson.<sup>161</sup> The titrations monitored by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy have been performed according to the following general procedures:

### Pt tweezers

Tweezers  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$ : opening: To 0.5 mL of closed tweezers  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) dissolved in  $\text{DMSO-d}_6$  in an NMR tube (5 mm), were added 0.2 eq of  $\text{ZnCl}_2$  (4  $\mu\text{L}$  of a  $2.5 \times 10^{-2}$  M solution in  $\text{D}_3\text{CCN}$ ). After each metal addition, the tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded.

Guest binding with coronene: To 0.5 mL of closed tweezers  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  ( $2.0 \times 10^{-3}$  M) dissolved in  $\text{CDCl}_3$  in an NMR tube (5 mm), were added coronene as a solid. After each metal addition, the tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded.

Terpyridine Ln titration: To 0.5 mL of terpyridine ligand **21** ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) dissolved in a mixture of  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  (8/2) in an NMR tube (5 mm), were added 0.2 eq of lanthanide salts (4  $\mu\text{L}$  of a  $2.5 \times 10^{-2}$  M solution in  $\text{D}_3\text{CCN}$ ). After each metal addition, the tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded.

Tweezers  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  Ln titration: To 0.5 mL of closed tweezers  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) dissolved in a mixture of  $\text{CDCl}_3/\text{MeCN-d}_3$  (8/2) in an NMR tube (5 mm), were added 0.1 eq of lanthanide salts (2  $\mu\text{L}$  of a  $2.5 \times 10^{-2}$  M solution in  $\text{D}_3\text{CCN}$ ). After each metal addition, the tube was heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was recorded.

### Zn tweezers

Zn-salphen guest interaction: To 0.4 mL of Zn-Salphen **60** ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) dissolved in  $\text{THF-d}_8$  in an NMR tube (5 mm), were successively added 0.2 eq (4.0  $\mu\text{L}$  of solution  $2.0 \times 10^{-2}$  M in  $\text{THF-d}_8$ ) of guest.

Tweezers  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)(\text{OAc})_2]$  guest interaction: To 0.4 mL of  $[\text{Zn}(\text{P}_5\text{-Zn}_2)(\text{OAc})_2]$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) dissolved in a mixture of  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (85/15) in an NMR tube (5 mm), were successively added 0.2 eq (4.0  $\mu\text{L}$  of solution  $2.0 \times 10^{-2}$  M in  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$  (85/15)) of 3-pyridinemethanol or 4-pyridinemethanol.

Closing/opening cycle of tweezers [P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]: To 0.4 mL of [P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>] (0.7 mM) dissolved in a mixture of CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> (95/5) in an NMR tube (5 mm), were successively added:

- 1.1 eq of ZnCl<sub>2</sub> (5.4 μL of solution at 0.1 M in MeCN-d<sub>3</sub>)
- 3.0 eq of PMDETA (14.7 μL of solution at 0.1 M in MeCN-d<sub>3</sub>)
- 1.8 eq of ZnCl<sub>2</sub> (8.8 μL of solution at 0.1 M in MeCN-d<sub>3</sub>)
- 3.0 eq of PMDETA (14.7 μL of solution at 0.1 M in MeCN-d<sub>3</sub>)
- 1.8 eq of ZnCl<sub>2</sub> (8.8 μL of solution at 0.1 M in MeCN-d<sub>3</sub>)
- 3.0 eq of PMDETA (14.7 μL of solution at 0.1 M in MeCN-d<sub>3</sub>).

## UV-vis titration procedure

UV-visible absorption spectra were recorded on a JASCO V-670 spectrophotometer at 25°C. CHCl<sub>3</sub> was dried over molecular sieves 4 Å and neutralized on neutral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Metal salts were used without any purification. Solutions of tweezers, metals, used for titrations were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes. The metal salt concentrations in the stock solutions were checked by titration with a terpyridine solution. Curve fitting were performed by a nonlinear least-squares fit of the absorbance versus the concentration of guest added using the Matlab program developed by P. Thordarson.<sup>161</sup>

The titrations monitored by UV-Visible spectroscopy have been performed according to the following general procedure:

### Pt tweezers

Tweezers [P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>] opening: To 3.0 mL of closed tweezers [P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>] (5.0 × 10<sup>-6</sup> M) dissolved in CHCl<sub>3</sub> in a quartz cell (10 mm), were added 0.1 eq ZnCl<sub>2</sub> (3 μL of 1.0 × 10<sup>-3</sup> M solution in H<sub>3</sub>CCN). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded.

[Zn(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> closing: To 3.0 mL of closed tweezers [P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>] (5.0 × 10<sup>-6</sup> M) dissolved in CHCl<sub>3</sub> in a quartz cell (10 mm), were added 0.5 eq of ZnCl<sub>2</sub> (15 μL of 1.0 × 10<sup>-3</sup> M solution in H<sub>3</sub>CCN). Then 0.1 eq tren (3 μL of 1.0 × 10<sup>-3</sup> M solution in H<sub>3</sub>CCN) was added. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded.

[Zn(P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> lanthanide titration: To 3.0 mL of closed tweezers [P<sub>1</sub>-Pt<sub>2</sub>] (5.0 × 10<sup>-6</sup> M) dissolved in CHCl<sub>3</sub> in a quartz cell (10 mm), were added 0.1 eq of Ln salt (3 μL of 1.0 × 10<sup>-3</sup> M solution in H<sub>3</sub>CCN). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded immediately and after 12 minutes to check that the equilibrium was reached.

## Mn tweezers

**[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** tweezers closing in CHCl<sub>3</sub>: To 3.0 mL of open tweezers **[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (previously neutralized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in a quartz cell (10 mm), were added 0.2 eq (3  $\mu$ L of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of ZnCl<sub>2</sub> dissolved in CH<sub>3</sub>CN. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** tweezers closing in MeOH: To 3.0 mL of open tweezers **[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in MeOH in a quartz cell (10 mm), were added 0.2 eq (3  $\mu$ L of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of ZnCl<sub>2</sub> dissolved in CH<sub>3</sub>CN. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** cyanide titration: To 3.0 mL of open tweezers **[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (previously neutralized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in a quartz cell (10 mm), were added 0.2 eq (3  $\mu$ L of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of TBACN dissolved in CH<sub>3</sub>CN. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

**[Zn(P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]** cyanide titration: To 3.0 mL of open tweezers **[P<sub>3</sub>-(MnCl)<sub>2</sub>]** ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (previously neutralized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in a quartz cell (10 mm), were added 1.0 eq of ZnCl<sub>2</sub> (3  $\mu$ L of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M, MeCN). Then 0.2 eq (3  $\mu$ L of solution  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of TBACN dissolved in CH<sub>3</sub>CN were added. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 700 nm, 400 nm/min, 25°C) was recorded immediately and after 5 minutes to check that the equilibrium was reached.

## Zn tweezers

**[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** tweezers closing: To 3.0 mL of open tweezers **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]** ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in quartz cell were added 0.1 eq (1.5  $\mu$ L of solution at  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of ZnCl<sub>2</sub> dissolved in MeCN. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 400 nm/min, 20 °C) was recorded.

**[Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)](OAc)<sub>2</sub>** tweezers opening: To 3.0 mL of closed tweezers ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in quartz cell were added 0.1 eq (1.5  $\mu$ L of solution at  $1.0 \times 10^{-3}$  M) of PMDETA dissolved in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 400 nm/min, 20 °C) was recorded.

## EPR experiments

### Mn tweezers

EPR experiments were performed on 150  $\mu\text{L}$  of open tweezers ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) dissolved in MeOH in a quartz tube (4 mm). To the open form  $\text{ZnCl}_2$  dissolved in MeOH ( $1.0 \times 10^{-1}$  M) was added. To the open/closed form was added a solution of TBACN dissolved in MeOH ( $5.0 \times 10^{-2}$  M).

## SQUID experiments

### Mn tweezers

Liquid squid experiment were performed on 200  $\mu\text{L}$  of open tweezers ( $1.30 \times 10^{-3}$  M) dissolved in chloroform (previously neutralized on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in a quartz tube with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer. 1 equiv of a solution of  $\text{ZnCl}_2$  in MeCN was added (0.1). A solution of TBACN was prepared in MeCN ( $5 \times 10^{-2}$  M) and 1.2 equivalents were added.

## DOSY experiments

### Pt tweezers

DOSY NMR spectra were recorded on a Bruker advance 400 MHz spectrometer at 300 K.  $\text{CDCl}_3$  was neutralized on neutral  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metal salts were used without any purification. Solutions of tweezers, metals used for DOSY experiments were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes.

### Zn tweezers

DOSY NMR spectra were recorded on a Bruker advance 400 MHz spectrometer at 300 K.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  was dried over molecular sieves 4  $\text{\AA}$  and neutralized on neutral  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metal salts and 2-pyridinemethanol were used without any purification. Solutions of tweezers, metals and ligands, used for DOSY experiments were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes.

## Catalysis experiments

### Catalysis

THF- $d_8$ ,  $CD_2Cl_2$  were dried over neutral alumina. TMS was used as internal standard. Solutions of tweezers, metals and substrates, used for catalytic experiments were prepared in volumetric flasks, and additions were made with Hamilton syringes. Liquid reagent (2-pyridinemethanol, 3-pyridinemethanol, acetic anhydride, trimethylacetic anhydride) were added directly with a Hamilton micro-syringe. Solutions reagents (4-pyridinemethanol, acetylimidazole, benzoic anhydride) were added as 1M solution in THF- $d_8$  (3.5  $\mu$ L added in the tube).  $ZnCl_2$  and PMDETA were added as 0.1 M solution in MeCN- $d_3$ .

$^1H$  NMR spectra were recorded at 300 K on a 400 MHz Bruker Advance III spectrometer. In order to obtain quantitative integration results the D1 delay parameter in the acquisition sequence was optimized to ensure a total relaxation of all the protons. *multi\_zgvd* command was used to set up the experiment. *MestRenova* was used to process the data.

Catalysis with open tweezers [**P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>**]: To 0.7 mL of a solution of the open tweezers (0.7 mM, 14 mol%, 4.9  $10^{-7}$  mol) in a mixture of THF- $d_8$ / $CD_2Cl_2$  (5/95) were added pyridinemethanol substrates (3.5  $10^{-6}$  mol). An NMR spectrum was recorded (NS = 64). Then the anhydride derivatives (3.5  $10^{-6}$  mol) were added, and the acylation reaction was monitored by  $^1H$  NMR. The same procedure was used for the kinetic study (17 mol% and 28 mol% of open tweezers).

Catalysis with closed tweezers [**Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>**]: To 0.7 mL of a solution of the open tweezers (0.7 mM, 14 mol%, 4.9  $10^{-7}$  mol) in a mixture of THF- $d_8$ / $CD_2Cl_2$  (5/95) were added  $ZnCl_2$  (5.4  $10^{-7}$  mol, 5.4  $\mu$ L of 0.1 M solution in MeCN- $d_3$ ). An NMR spectrum was recorded to make sure the tweezers were closed. Then, pyridine substrates were added (3.5  $10^{-6}$  mol) and an NMR spectrum was recorded (NS = 64). Then the anhydride derivatives (3.5  $10^{-6}$  mol) were added, and the acylation reaction was monitored by  $^1H$  NMR.

Catalysis with Salphen-Zn **60**: To 0.7 mL of a solution of salphen-Zn **60** (1.4 mM, 28 mol%, 5.10 $^{-7}$  mol) in a mixture of THF- $d_8$ / $CD_2Cl_2$  (5/95) were added pyridine substrates (3.5  $10^{-6}$  mol). An NMR spectrum was recorded (NS = 64). Then the anhydride derivatives (3.5  $10^{-6}$  mol) were added, and the acylation reaction was monitored by  $^1H$  NMR.

The same procedure was used for the kinetic study (14 mol% and 38 mol% of open tweezers).

Control experiment: To 0.7 mL of a mixture of THF- $d_8$ / $CD_2Cl_2$  (5/95), pyridine substrates (3.5  $10^{-6}$  mol) were added. An NMR spectrum was recorded (NS = 64). Then the anhydride derivatives (3.5  $10^{-6}$  mol) were added, and the acylation reaction was monitored by  $^1H$  NMR.

In situ switching experiment:

*With acetic anhydride*: To 0.7 mL of a solution of the open tweezers (0.7 mM, 14 mol%, 4.9  $10^{-7}$  mol) in a mixture of THF- $d_8$ / $CD_2Cl_2$  (5/95) was added 2-pyridinemethanol (3.5  $10^{-6}$  mol). An NMR spectrum was recorded (NS = 64). Then acetic anhydride (3.5  $10^{-6}$  mol) was

added, and the acylation reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR. After 45 mins  $\text{ZnCl}_2$  ( $5.1 \cdot 10^{-7}$  mol,  $5.1 \mu\text{L}$  of  $0.1 \text{ M}$  solution in  $\text{MeCN-d}_3$ ) was added and the acylation reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR for the closed state for 45 mins. Then PMDETA ( $14.7 \cdot 10^{-7}$  mol,  $14.7 \mu\text{L}$  of  $0.1 \text{ M}$  solution in  $\text{MeCN-d}_3$ ) was added and the acylation reaction for the open state was monitored by  $^1\text{H}$  NMR.

*With acetylimidazole:* To  $0.7 \text{ mL}$  of a solution of the open tweezers ( $0.7 \text{ mM}$ ,  $14 \text{ mol}\%$ ,  $4.9 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ) in a mixture of  $\text{THF-d}_8/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $5/95$ ) was added 2-pyridinemethanol ( $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ). An NMR spectrum was recorded ( $\text{NS} = 64$ ). Then acetylimidazole ( $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ) was added, and the acylation reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR. After 75 mins  $\text{ZnCl}_2$  ( $5.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $5.1 \mu\text{L}$  of  $0.1 \text{ M}$  solution in  $\text{MeCN-d}_3$ ) was added and the acylation reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR for the closed state for 30 mins. Then PMDETA ( $14.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $14.7 \mu\text{L}$  of  $0.1 \text{ M}$  solution in  $\text{MeCN-d}_3$ ) was added and the acylation reaction for the open state was monitored by  $^1\text{H}$  NMR.

Competition experiment: To  $0.7 \text{ mL}$  of a solution of the open tweezers ( $0.7 \text{ mM}$ ,  $14 \text{ mol}\%$ ,  $4.9 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ) in a mixture of  $\text{THF-d}_8/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $5/95$ ) were added  $\text{ZnCl}_2$  ( $5.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $5.4 \mu\text{L}$  of  $0.1 \text{ M}$  solution in  $\text{MeCN-d}_3$ ). The mixture was heated at reflux during 5 min, cooled down to  $300 \text{ K}$  and an NMR spectrum was recorded to make sure the tweezers were closed. Then, 2-pyridinemethanol, 3-pyridinemethanol, 4-pyridinemethanol were added ( $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  of each) and an NMR spectrum was recorded ( $\text{NS} = 64$ ). Then, acetic anhydride ( $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ) was added, and the acylation reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR.

## Kinetics analysis

The reaction order in catalyst was determined by the Burés graphical method<sup>242</sup> using a normalized time scale. The reagent concentration is plotted as a function of  $\text{time} \cdot [\text{catalyst concentration}]^n$ , in which  $n$  is the order of the reaction. The value at which all of concentration profiles overlay reflects the order of the catalyst. For both  $\text{Zn-salphen}$  **60** and open tweezers **[P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>]**,  $n = 1$ .

## XRD crystal structures

### Mn tweezers

A single crystal of  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-}(\text{MnCl})_2)]\text{Cl}_2$  was selected in a drop of glue, mounted onto a glass fiber, and transferred in a cold nitrogen gas stream. The data collection for  $[\text{Zn}(\text{P}_3\text{-}(\text{MnCl})_2)]\text{Cl}_2$  was carried out on the 4-circle diffractometer at the CRISTAL beamline (SOLEIL synchrotron, Paris) using the synchrotron radiation source ( $\lambda = 0.66825 \text{ \AA}$ ) up to a maximum resolution of  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ , reaching 97 % of completeness. Data collection strategies were generated with the CrysAlisPro CCD package. Unit-cell parameters refinement, data reduction, scaling and absorption correction were carried out with CrysAlisPro. The sample was treated as a two domains twin for data reduction. In the WinGX suite of programs,<sup>282</sup>

the structure was solved with SHELXS-97 program<sup>283</sup> and refined by full-matrix least-squares methods using SHELXL-2013 and a HKLF5 type hkl file. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically while one acetonitrile solvent molecule was refined isotropically. Hydrogen atoms were placed at calculated positions. Geometrical restraints were introduced for *t*-butyl groups and solvent molecules. Restraints on ADP's were also used for the latter parts of the structure.

Single crystals were grown by slow evaporation of a solution of [Zn(**P<sub>3</sub>**-(**MnCl**)<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> in MeOH. Brown plates-like crystals were obtained: C<sub>98</sub>H<sub>129</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub>Zn, triclinic, P-1, *a* = 14.1647(2), *b* = 15.3020(2), *c* = 25.9901(4) Å, α = 88.1420(10), β = 84.2230(10), γ = 66.4380(10)°, *V* = 5137.24(13) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *T* = 100(2) K. 34853 reflections measured, 25877 observed [*I* ≥ 2σ(*I*)], 1246 parameters, final R indices R<sub>1</sub> [*I* ≥ 2σ(*I*)] = 0.0654 and wR<sub>2</sub> (all data) = 0.2087, GOF = 1.043.

## Zn tweezers

A single crystal of each compound was selected, mounted onto a cryoloop, and transferred in a cold nitrogen gas stream. Intensity data were collected with a BRUKER QUAZAR diffractometer with a micro focused Cu-Kα radiation (λ = 1.54178 Å). Data collection was performed with APEX2 suite (BRUKER). Unit-cell parameters refinement, integration and data reduction were carried out with SAINT program (BRUKER). SADABS (BRUKER) was used for scaling and multi-scan absorption corrections. In the WinGX<sup>282</sup> or Olex2<sup>284</sup> suite of programs, the structure were solved with SHELXT-14<sup>285</sup> program and refined by full-matrix least-squares methods using SHELXL-14.<sup>286</sup> In both structures, atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were placed at calculated positions and refined with a riding model. A SQUEEZE procedure was applied for Zn(**P<sub>5</sub>**-**Zn<sub>2</sub>**)(OAc)<sub>2</sub> because the solvent molecules, located in the large channel formed by the tweezers, were highly disordered.

CCDC 1872042 and 1872043 contain the supplementary crystallographic data for this paper. The data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Crystal data	Zn( <b>P<sub>5</sub></b> - <b>Zn<sub>2</sub></b> )(OAc) <sub>2</sub>
CCDC	1872042
Chemical formula	C <sub>85</sub> H <sub>90</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> ·4(CHCl <sub>3</sub> )
<i>M<sub>r</sub></i>	2009.20
Crystal system, space group	Trigonal, <i>R</i> 3
Temperature (K)	200
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	44.1588 (14), 29.4589 (10)
β (°)	
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	49749 (4)
<i>Z</i>	18

Radiation type	Cu $K\alpha$
$\lambda$ (mm <sup>-1</sup> )	3.82
Crystal size (mm)	0.15 × 0.12 × 0.09
Absorption correction	Multi-scan
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.612, 0.75
No. of measured, independent and observed [ $I > 2s(I)$ ] reflections	59214, 11525, 7274
$R_{\text{int}}$	0.060
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.501
$\theta_{\text{max}}$ (°)	50.6
$R[F^2 > 2s(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0.109, 0.368, 1.38
No. of reflections	11525
No. of parameters	929
No. of restraints	15
$D_{\text{max}}$ , $D_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.29, -0.51

## Computational details

### Pt tweezers

Calculations were performed with the Gaussian 09 software.<sup>287</sup> Complete geometry optimizations were carried out using the density functional theory method with the conventional Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) exchange-correlation functional and 6-31G\*\*/LanL2DZ. The platinum atoms were modeled using the effective core potential and the corresponding valence orbitals LanL2DZ in order to decrease the number of basis functions. The other atoms were described by the double zeta 6-31G\*\* base which takes into account the polarization orbitals of all atoms, including hydrogen atoms. Vibrational analysis was performed at the same level in order to check the obtaining of a minimum on the potential energy surface.

### Zn tweezers

DFT Calculations were performed with the Gaussian 09 software.<sup>287</sup> Complete geometry optimizations were carried out using the density functional theory method with the conventional Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) exchange-correlation functional and 6-31G\*\*. All atoms were described by the double zeta 6-31G\*\* base which takes into account the polarization orbitals of all atoms, including hydrogen atoms. Vibrational analysis was performed at the same level in order to check the obtaining of a minimum on the potential energy surface.





# Annexes

## Chapitre II

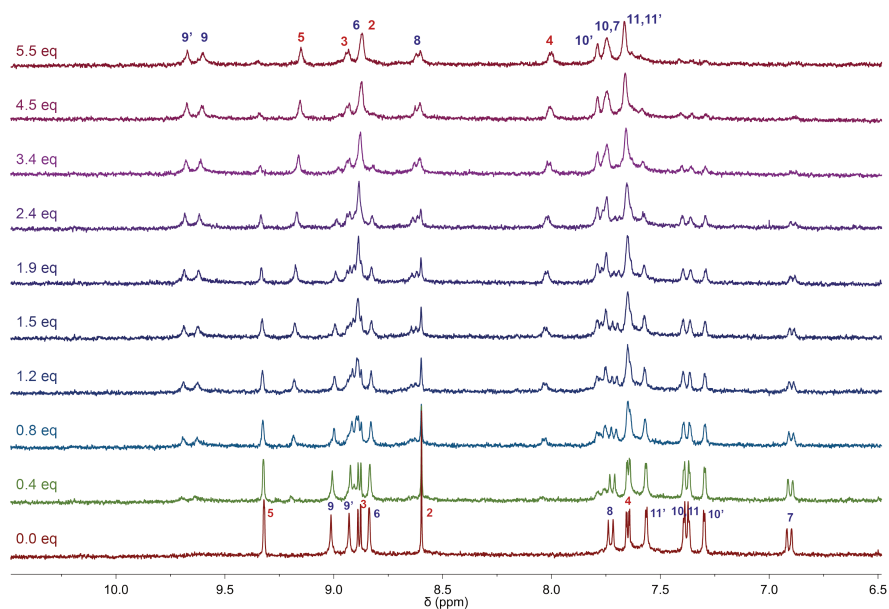


Figure A1. Spectre  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300K,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $1.10^{-3}\text{M}$ ) du dosage de la pince  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  par  $\text{ZnCl}_2$

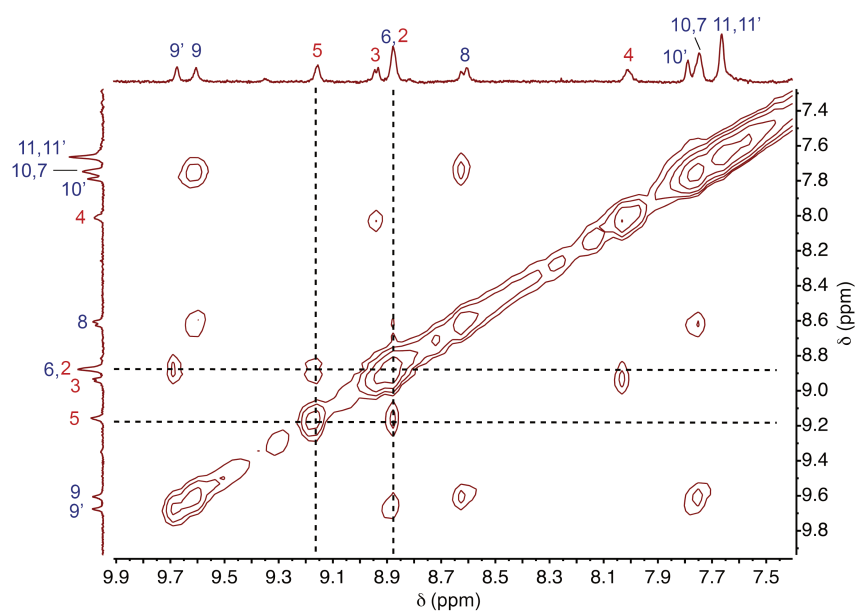
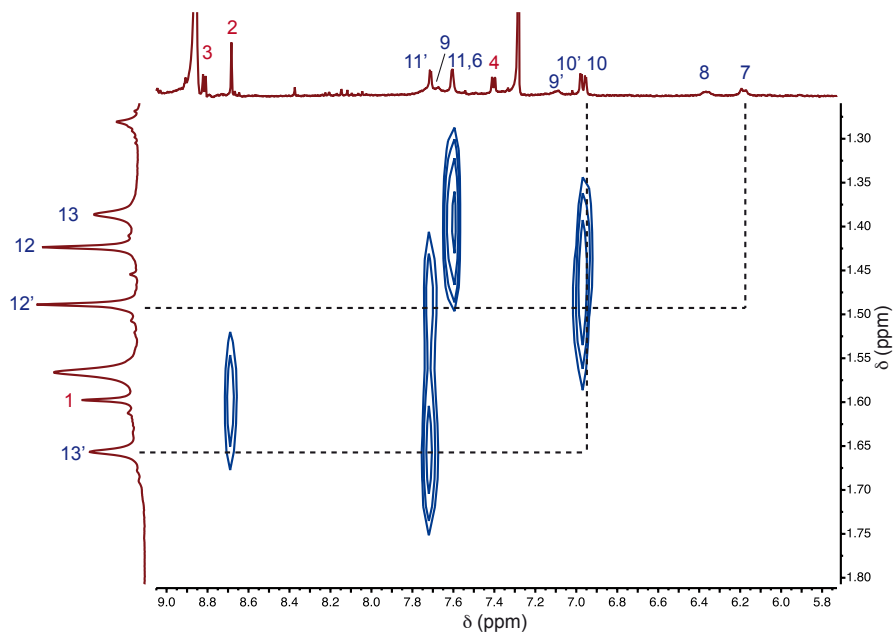
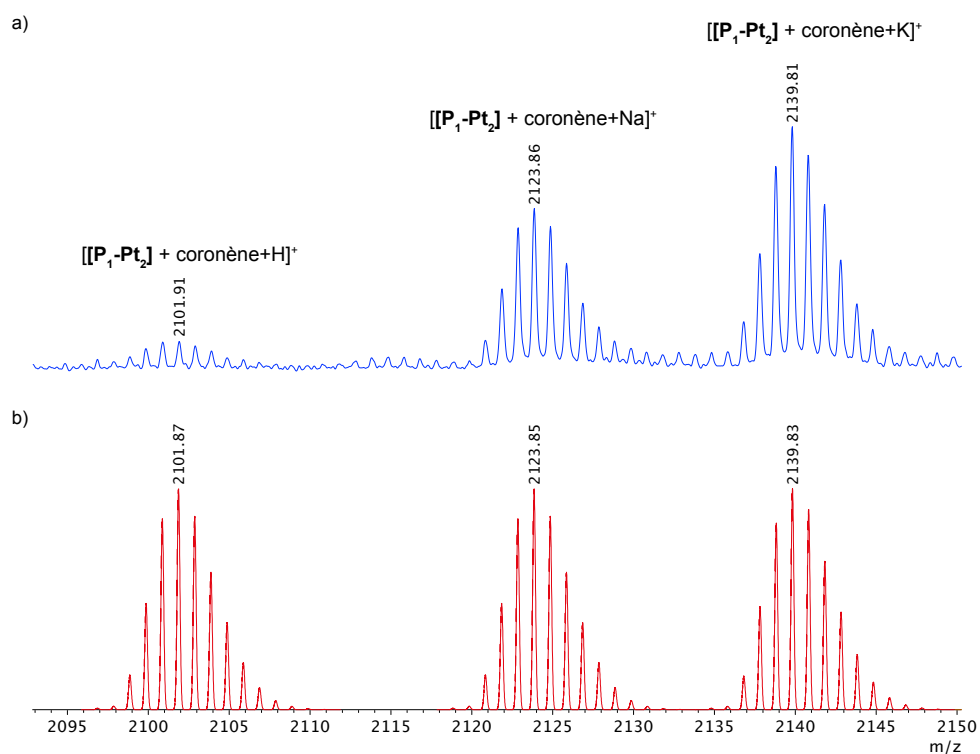


Figure A2. NOESY (400 MHz, 300K,  $1.10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de la pince ouverte  $[\text{Zn}(\text{P}_1\text{-Pt}_2)_2]\text{Cl}_2$

Figure A3. NOESY  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , 2.0 M) pour un mélange 1/1.5 pince  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$ /coronèneFigure A4. ESI-MS du complexe pince  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  /coronène a) spectre expérimental ; b) spectre calculé

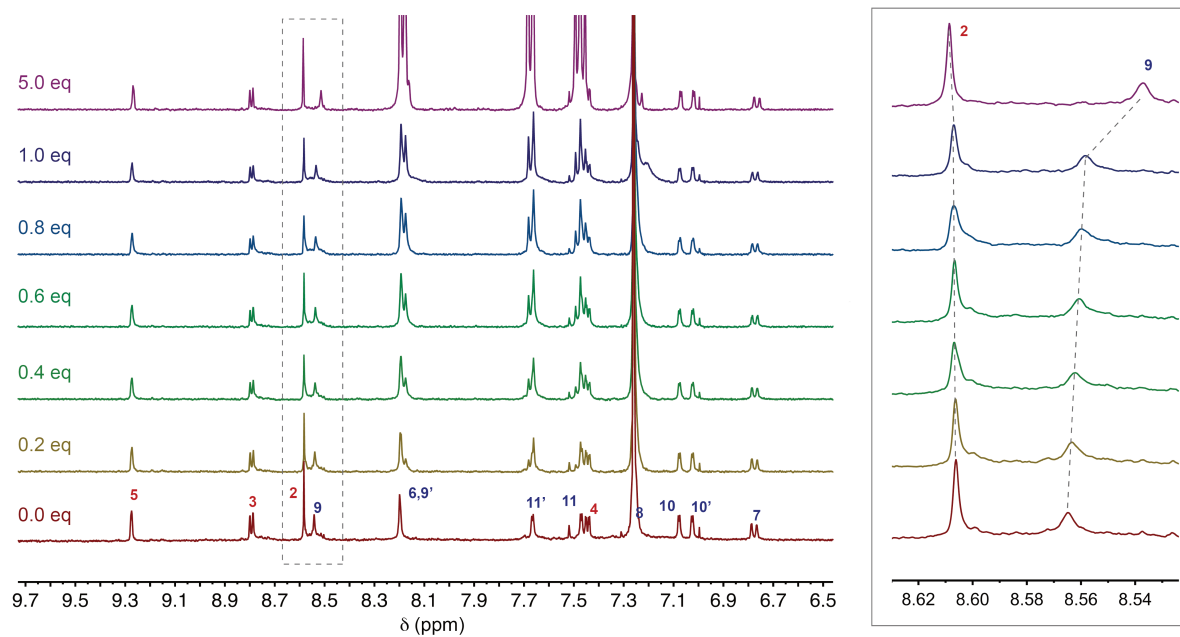


Figure A5. Dosage RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , 2.0 mM) de la pince  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  avec du pérylène

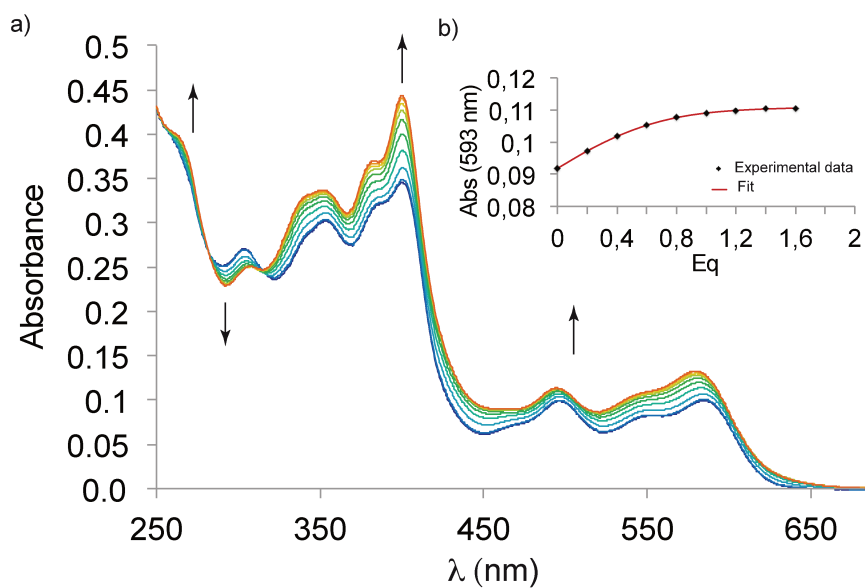


Figure A6. Dosage UV-Vis de  $[\text{P}_1\text{-Pt}_2]$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $\text{Eu}(\text{OTf})_3$  (en solution dans  $\text{MeCN}$ ) b) Absorption à 583 nm et fit (modèle 2 :1)

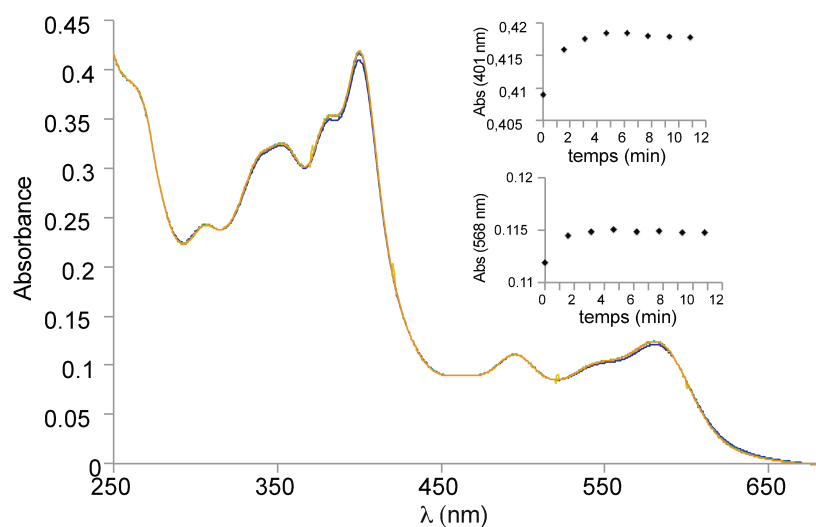


Figure A7. UV-Vis de  $[P_1-Pt_2]$  ( $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de 1.5 eq de  $Eu(OTf)_3$  ; Suivi de l'évolution de l'absorption en fonction du temps

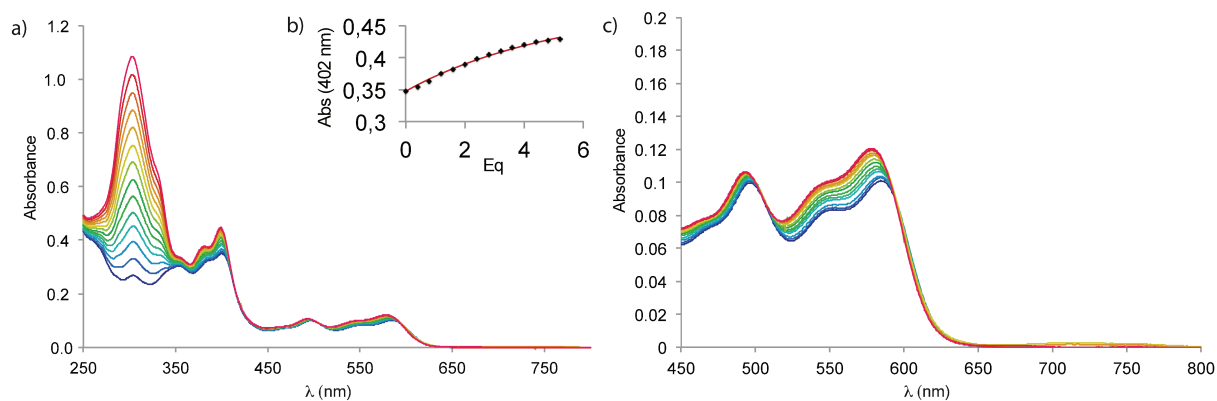


Figure A8. Dosage UV-Vis de  $[P_1-Pt_2]$  ( $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Eu(hfac)_3$  (en solution dans MeCN) b) Absorption à 402 nm et fit (modèle 1 :1)

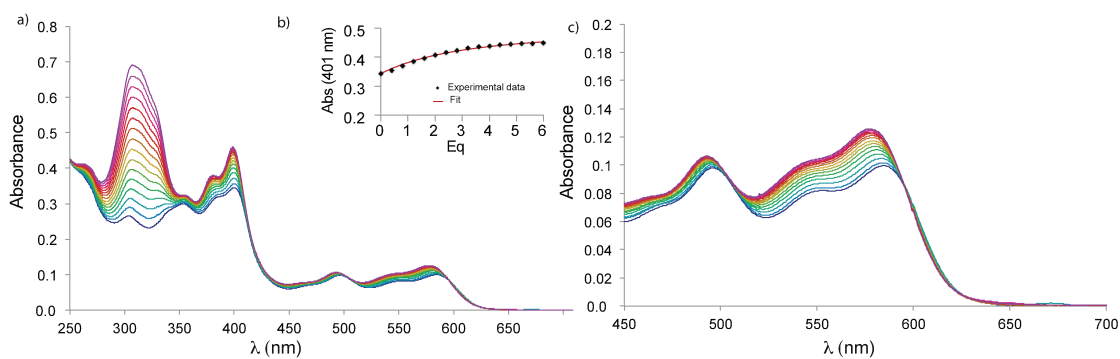
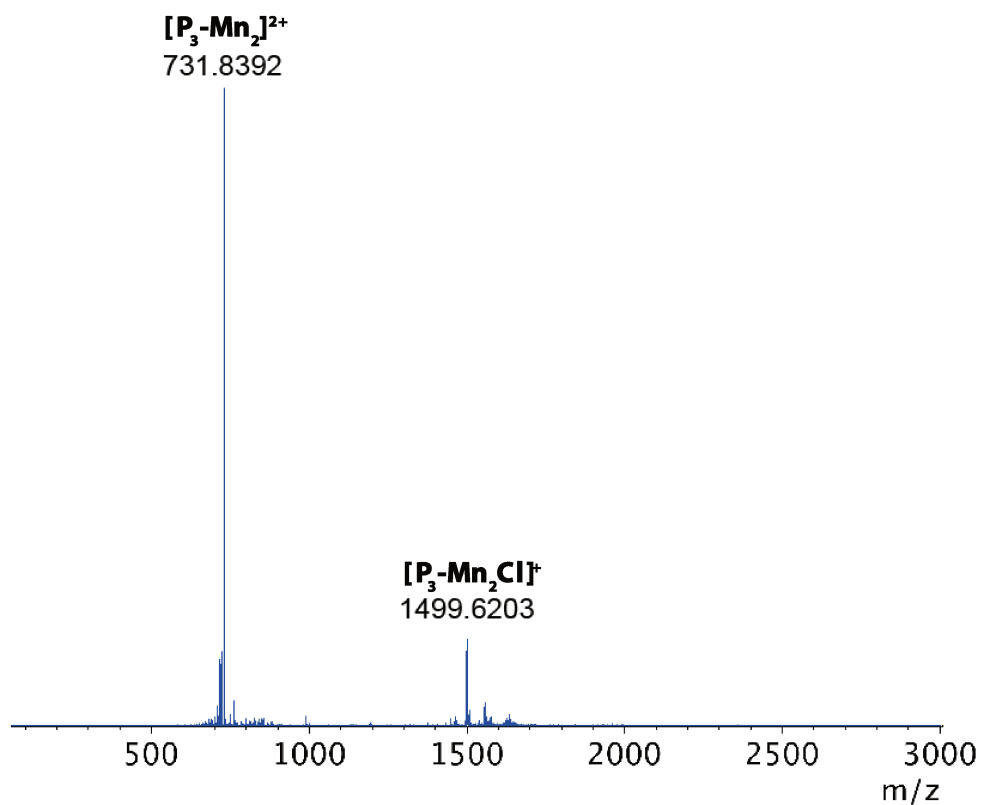
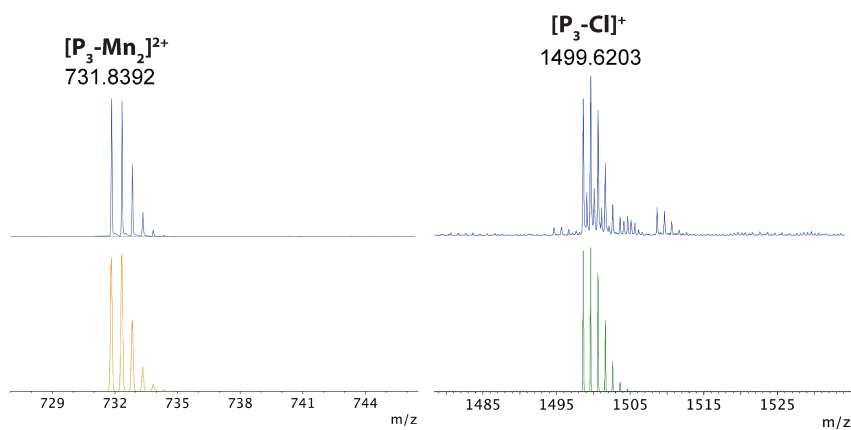


Figure A9. Dosage UV-Vis de  $[P_1-Pt_2]$  ( $CHCl_3$ ,  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $Nd(hfac)_3$  (en solution dans MeCN) b) Absorption à 401 nm et fit (modèle 1 :1)

## Chapitre III

Figure A10. Spectres de masse ESI-TOF HRMS de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$ Figure A11. Spectres de masse ESI-TOF HRMS de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$ , expérimentaux (en haut) et calculés (en bas)

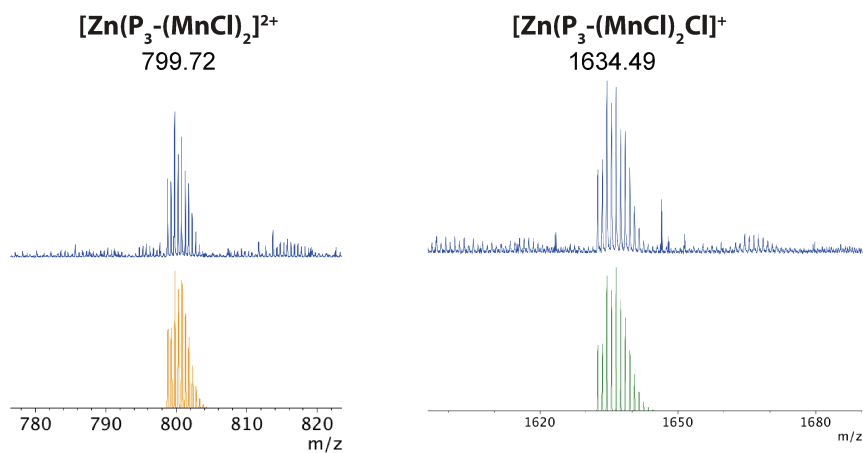


Figure A12. Spectre de masse ESI-TOF de la pince fermée  $[Zn(P_3-(MnCl)_2)]$  et masses isotopiques de la partie expérimentale (en haut) et calculé (en bas)

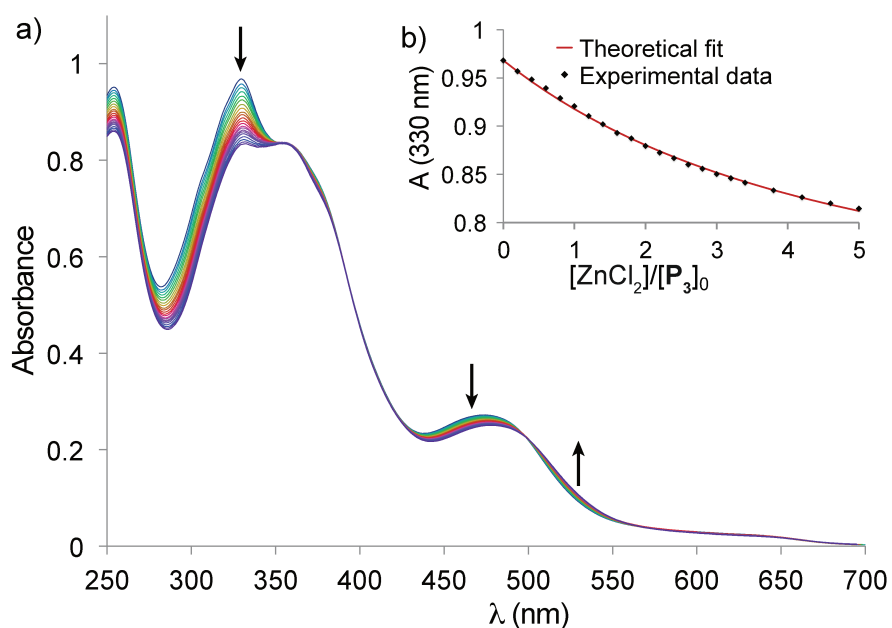


Figure A13. a) Dosage UV-Visible de la pince  $[P_3-(MnCl)_2]$  ( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par  $ZnCl_2$  dans du MeOH. b) Absorption à 330 nm et fit avec un modèle 1:1

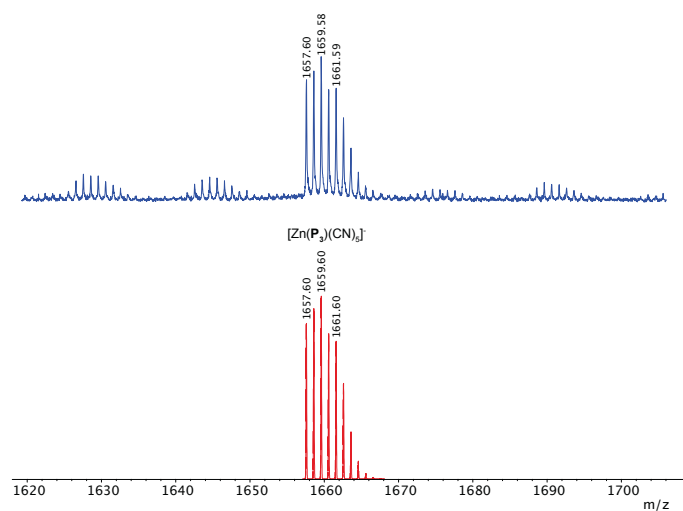


Figure A14. Spectre de masse ESI-TOF MS de la pince fermée [Zn(P<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>)(CN)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> et massif isotopique expérimental (en haut) et calculé (en bas)

## Chapitre IV

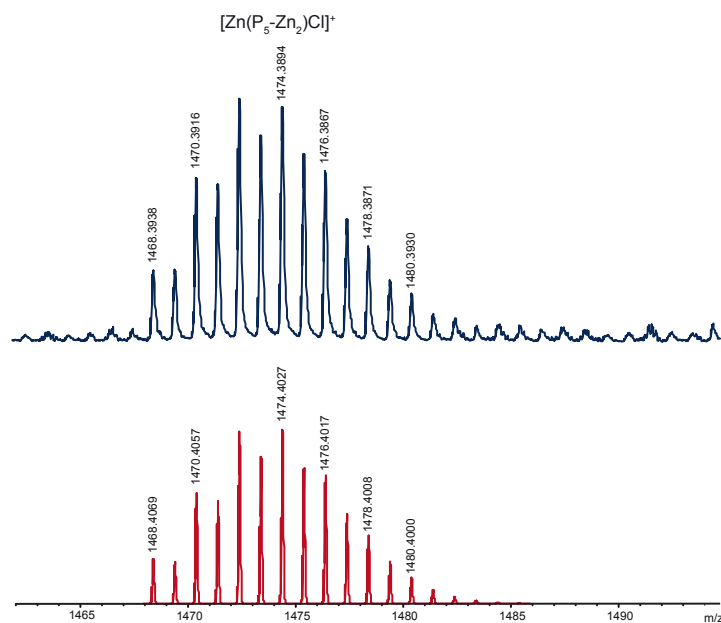


Figure A15. Spectre ESI-HRMS de la pince fermée [Zn(P<sub>5</sub>-Zn<sub>2</sub>)Cl]<sup>+</sup>; expérimental (au dessus) et calculé (en dessous, formule brute : [C<sub>83</sub>H<sub>83</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>)



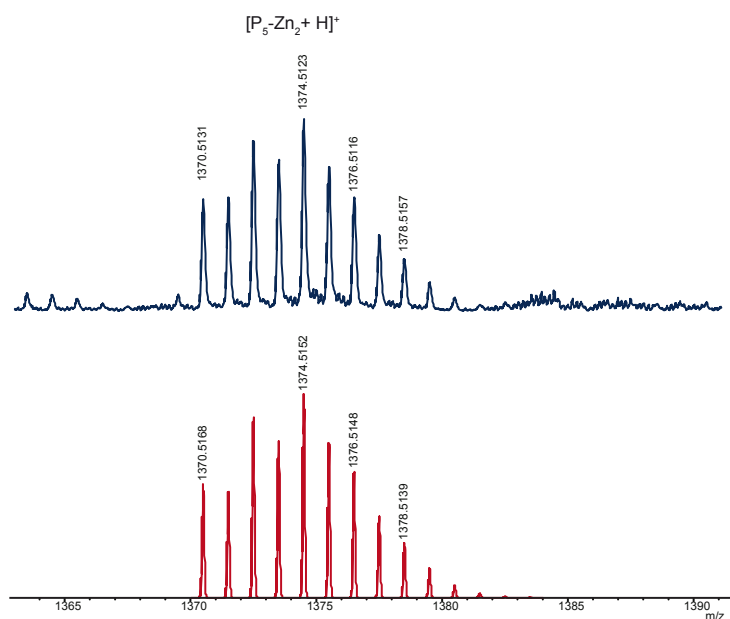


Figure A16. Spectre ESI-HRMS de la pince ouverte  $[P_5-Zn_2]$  ; expérimental (au dessus) et calculé (en dessous, formule brute  $[C_{83}H_{84}N_7O_4Zn_2]^+$ )

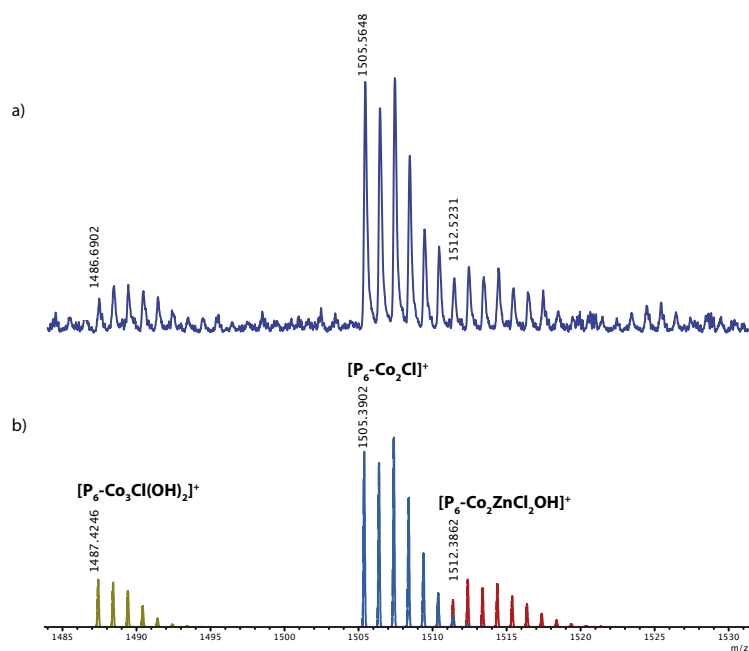


Figure A 17. Spectre ESI-HRMS de la pince fermée  $[Co(P_7-Co_2)OAc_2]$  ; a) expérimental et b) calculé (formules brutes  $[C_{83}H_{85}N_7O_6Co_3Cl]^+$ ,  $[C_{83}H_{83}N_7O_4Co_2Cl]^+$ ,  $[C_{83}H_{84}N_7O_5ZnCo_2Cl_2]^+$ )

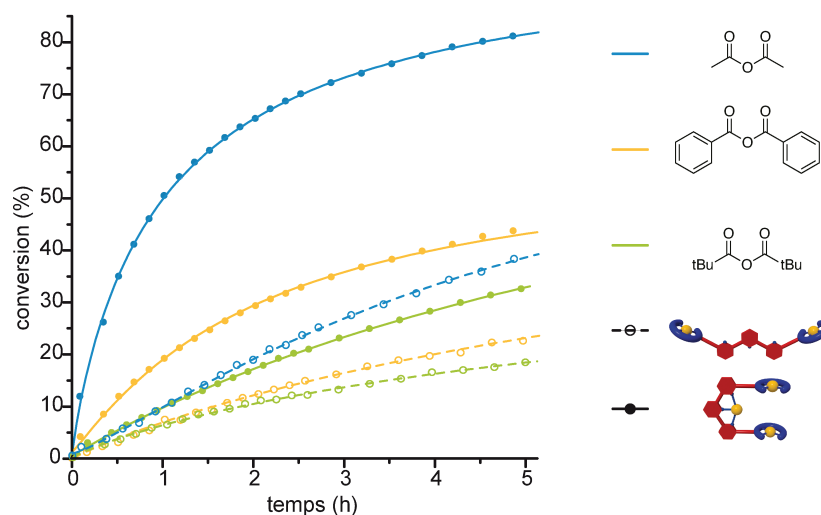


Figure A18. Comparaison des pourcentages de conversion du produit 2-acetoxyméthylpyridine par transfert d'acyl entre le 2-pyridineméthanol (5 mM), un agent d'acylation (5 mM) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$  (95/5) à 300 K. En pointillé : la pince ouverte  $[\text{P}_5\text{-Zn}_2]$  en tant que catalyseur (0.7 mM, 14 mol%) ; en traits pleins la pince fermée (0.7 mM, 14 mol%). Bleu, anhydride acétique ; jaune, anhydride benzoïque; vert, anhydride triméthylacétique

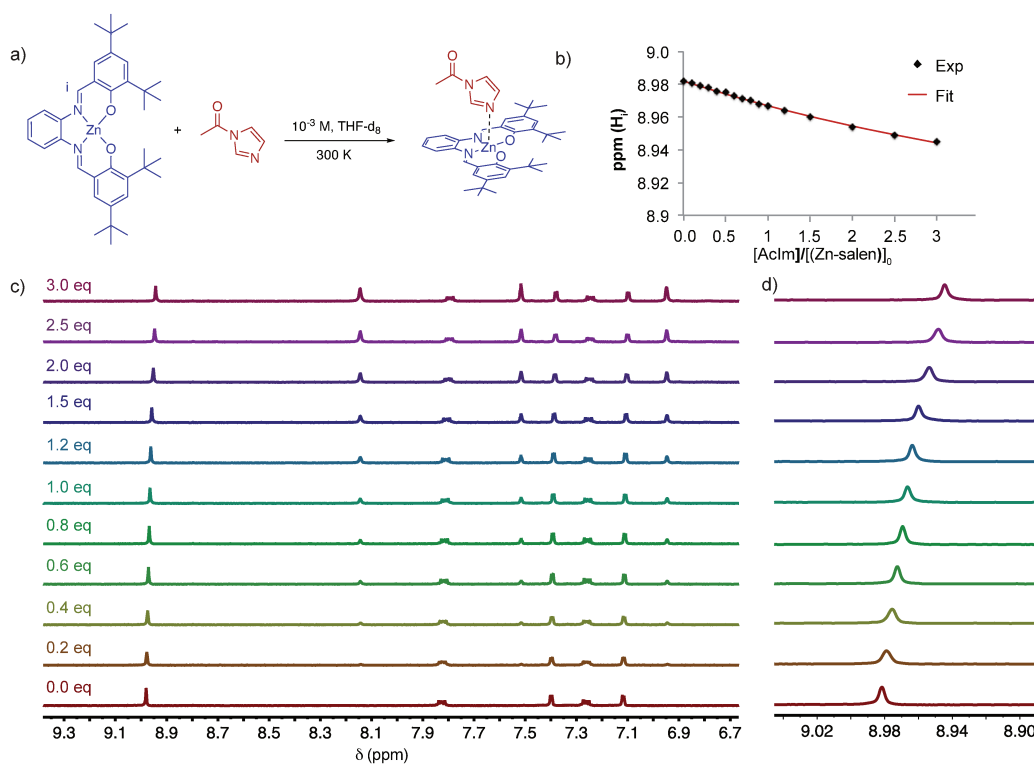


Figure A19. Dosage RMN  $^1\text{H}$  NMR (1.0 mM,  $\text{THF-d}_8$ , 400 MHz, 300 K) de a) Zn-salphen **60** et l'acétylimidazole, b) Modèle de fit 1:1 ( $\log(K) = 2.1$ ), c) et d) RMN  $^1\text{H}$  des protons aromatiques

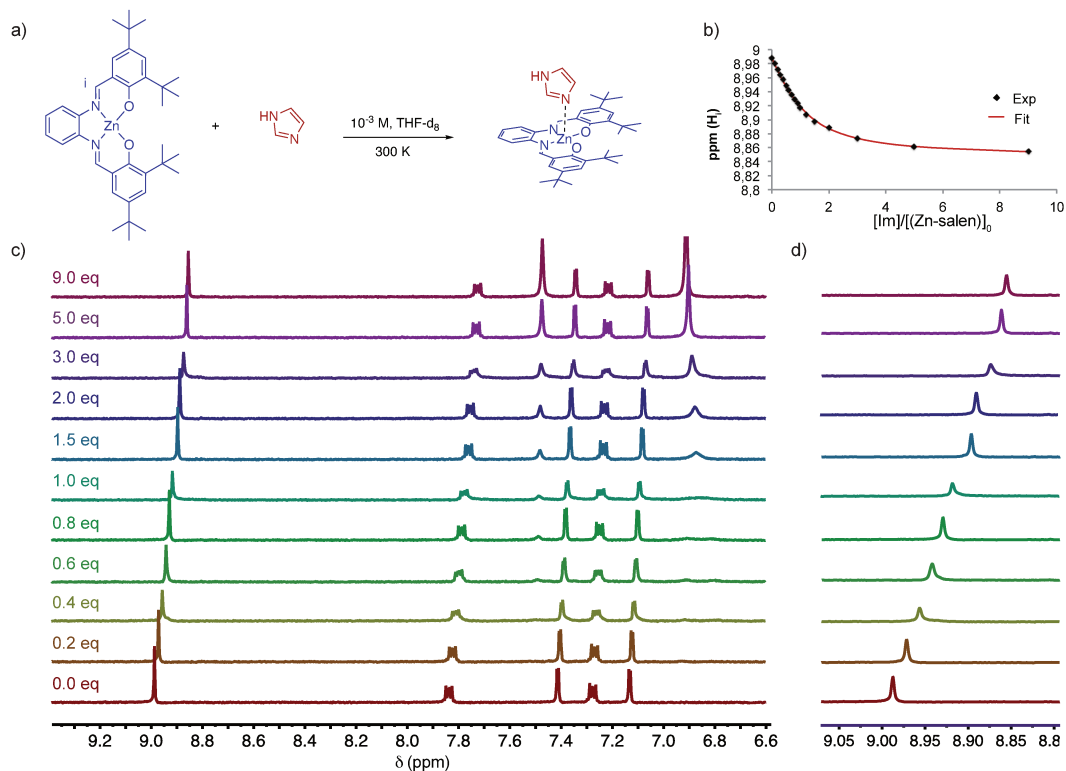


Figure A20. Dosage RMN  $^1\text{H}$  NMR (1.0 mM, THF- $d_8$ , 400 MHz, 300 K) de a) Zn-salphen **60** et l'imidazole, b) Modèle de fit 1:1 ( $\log(K) = 3.3$ ), c) et d) RMN  $^1\text{H}$  des protons aromatiques

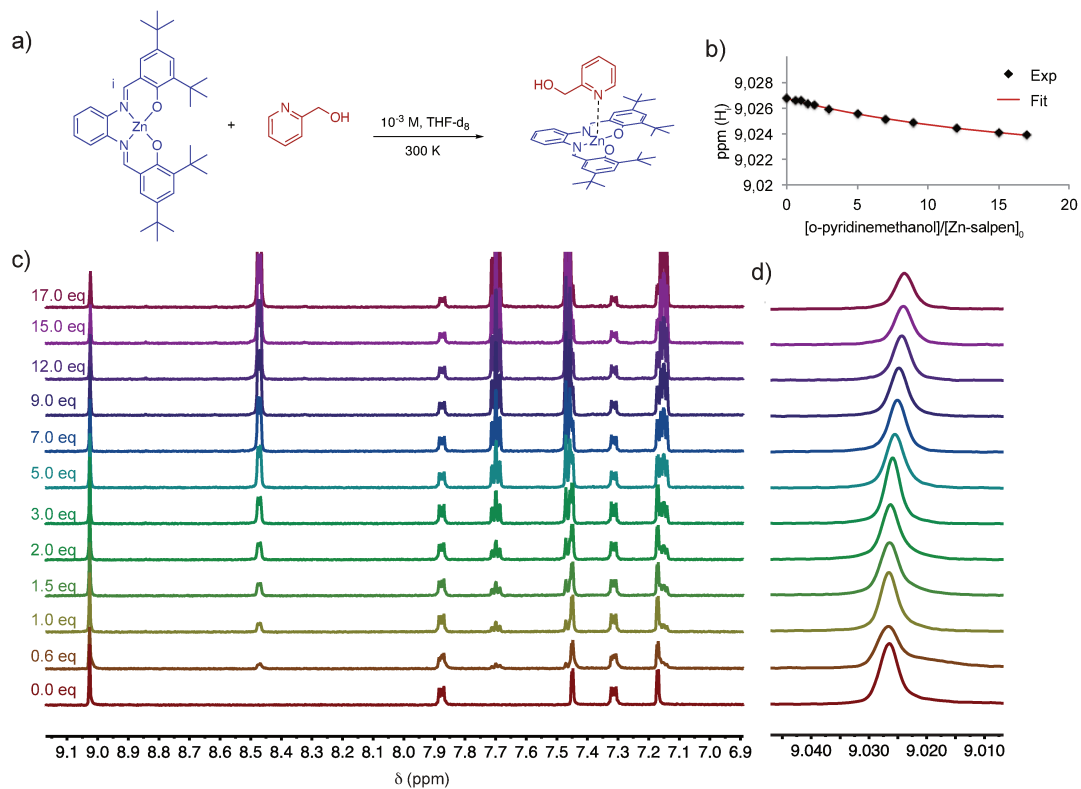


Figure A21. Dosage RMN  $^1\text{H}$  NMR (1.0 mM, THF- $d_8$ , 400 MHz, 300 K) de a) Zn-salphen **60** et le 2-pyridineméthanol, b) Modèle de fit 1:1 ( $\log(K) = 1.6$ ), c) et d) RMN  $^1\text{H}$  des protons aromatiques

# Liste des abréviations

---

Abs	Absorbance
Ac	Acétyle
AcOH	Acide acétique
ADN	Acide désoxyribonucléique
ARN	Acide ribonucléique
ATP	Adénosine Triphosphate
bipy	2,2'-bipyridine
BS	Bas spin
bs	broad singulet
CB[n]	cucurbit[n]uril
d	doublet
dd	doublet de doublet
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
DCM	dichlorométhane
DFT	Density Functionnal Theory
DIPEA	Diisopropyléthylamine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsufoxyde
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
DRX	Diffraction des rayons X
E	Energie
EC	éter couronne
Eq	équivalent
ESI-TOF	Electrospray Ionization – Time of flight
Et	éthyle
EtOH	Ethanol
h	heure
hfac	Hexafluoroacetylacetone
HOMO	orbitale la plus haute occupée
HRMS	high resolution mass spectrometry
HS	haut spin
HSAB	Hard and soft acid and base theory
ILCT	transfert de charge interligand
LC	ligand centered
LIESST	Light Induced Excited Spin State Trapping
LMCT	transfert de charge ligand-métal
LUMO	orbitale la plus basse vacante
m	multiplet
MC	Metal Centered
MeCN	acétronitrile
MeOH	Méthanol

Min	minute
MLCT	Metal to ligand charge transfert
MMLCT	transfert de charge ligand-métal-métal
NOE	nuclear overhauser effect
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OAc	acétate
OTf	triflate
Ph	Phényle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique électronique
s	singulet
Salen	N,N'-disalicylidene-o-ethylenediamine
Salphen	N,N'-disalicylidene-o-phenylenediamine
SMM	Single Molecule Magnet
SQUID	Superconducting quantum interference device
STM	Scanning tunneling microscopy
t	triplet
TA	température ambiante
TBACN	tetrabutylammonium cyanide
TBAF	tetrabutylammonium fluoride
tBu	tertiobutyle
TEMPO	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy
Terpy	terpyridine
TFA	trifluoroacetic acid
THF	tetrahydrofurane
TMS	tétraméthylsilane
TMSA	triméthylsilylacétylène
Tren	tris(2-aminoethyl)amine
UV	Ultra-violet
Valen	N,N'-disvanilidene-o-ethylenediamine
Valphen	N, N'-disvanilidene-o-phenylenediamine
Vis	Visible

# Bibliographie

---

- (1) Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed* **2017**, *56*, 11060.
- (2) Sauvage, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed* **2017**, *56*, 11080.
- (3) Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed* **2017**, *56*, 11094.
- (4) Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.
- (5) Coskun, A.; Banaszak, M.; Astumian, R. D.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19.
- (6) Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081.
- (7) Leigh, D. A.; Moody, K.; Smart, J. P.; Watson, K. J.; Slawin, A. M. Z. *Angew. Chem. Int. Ed* **1996**, *35*, 306.
- (8) Zhou, W.; Zhang, S.; Li, G.; Zhao, Y.; Shi, Z.; Liu, H.; Li, Y. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2066.
- (9) Anelli, P. L.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131.
- (10) Bissell, R. A.; Córdova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133.
- (11) Fahrenbach, A. C.; Warren, S. C.; Incorvati, J. T.; Avestro, A.-J.; Barnes, J. C.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 331.
- (12) Wang, Y.; Sun, J.; Liu, Z.; Nassar, M. S.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed* **2016**, *55*, 12387.
- (13) Martínez-Díaz, M. V.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed* **1997**, *36*, 1904.
- (14) Coutrot, F.; Busseron, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4784.
- (15) Wang, X.-B.; Dai, B.; Woo, H.-K.; Wang, L.-S. *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 6022.
- (16) Leblond, J.; Gao, H.; Petitjean, A.; Leroux, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8544.
- (17) Leblond, J.; Petitjean, A. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1043.
- (18) Viricel, W.; Mbarek, A.; Leblond, J. *Angew. Chem. Int. Ed* **2015**, *54*, 12743.
- (19) Albrecht-Gary, A. M.; Saad, Z.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3205.
- (20) Barboiu, M.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953.
- (21) Tian, F.; Jiao, D.; Biedermann, F.; Scherman, O. A. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1207.
- (22) Durola, F.; Rebek Jr, J. *Angew. Chem. Int. Ed* **2010**, *49*, 3189.
- (23) Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T.-a. *Chem Commun* **2012**, *48*, 6842.
- (24) Crespi, S.; Simeth, N. A.; König, B. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 133.
- (25) Lerch, M. M.; Hansen, M. J.; Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12054.
- (26) Fuhrmann, A.; Göstl, R.; Wendt, R.; Kötteritzsch, J.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Brademann-Jock, K.; Thünemann, A. F.; Nöchel, U.; Behl, M.; Hecht, S. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13623.
- (27) Kalny, D.; Elhabiri, M.; Moav, T.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I.; Shanzer, A.; Albrecht-Gary, A.-M. *Chem. Commun* **2002**, 1426.
- (28) Kassem, S.; van Leeuwen, T.; Lubbe, A. S.; Wilson, M. R.; Feringa, B. L.; Leigh, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2592.
- (29) Kelly, T. R.; Bowyer, M. C.; Bhaskar, K. V.; Bebbington, D.; Garcia, A.; Lang, F.; Kim, M. H.; Jette, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657.
- (30) Kelly, T. R.; De Silva, H.; Silva, R. A. *Nature* **1999**, *401*, 150.
- (31) Kelly, T. R.; Silva, R. A.; De Silva, H.; Jasmin, S.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935.
- (32) Mock, W. L.; Ochwat, K. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 175.

- (33) Haberhauer, G. *Angew. Chem. Int. Ed* **2011**, *50*, 6415.
- (34) van Delden, R. A.; ter Wiel, M. K. J.; de Jong, H.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1531.
- (35) Ruangsupapichat, N.; Pollard, M. M.; Harutyunyan, S. R.; Feringa, B. L. *Nat. Chem.* **2010**, *3*, 53.
- (36) Ariga, K.; Mori, T.; Nakanishi, W. *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, *13*, 1266.
- (37) García-López, V.; Chen, F.; Nilewski, L. G.; Duret, G.; Aliyan, A.; Kolomeisky, A. B.; Robinson, J. T.; Wang, G.; Pal, R.; Tour, J. M. *Nature* **2017**, *548*, 567.
- (38) Jacquot de Rouville, H.-P.; Kammerer, C.; Rapenne, G. *Molecules* **2018**, *23*.
- (39) Rapenne, G.; Joachim, C. *Nat. Rev. Mat.* **2017**, *2*, 17040.
- (40) Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802.
- (41) Livoreil, A.; Sauvage, J.-P.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Flamigni, L.; Ventura, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114.
- (42) McConnell, A. J.; Wood, C. S.; Neelakandan, P. P.; Nitschke, J. R. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729.
- (43) Kang, S.; Vignon, S. A.; Tseng, H.-R.; Stoddart, J. F. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2555.
- (44) Hernández, J. V.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. *Science* **2004**, *306*, 1532.
- (45) Wilson, M. R.; Solà, J.; Carlone, A.; Goldup, S. M.; Lebrasseur, N.; Leigh, D. A. *Nature* **2016**, *534*, 235.
- (46) Lipke, M. C.; Wu, Y.; Roy, I.; Wang, Y.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. *ACS Central Science* **2018**, *4*, 362.
- (47) Pezzato, C.; Nguyen, M. T.; Cheng, C.; Kim, D. J.; Otley, M. T.; Stoddart, J. F. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4849.
- (48) Pezzato, C.; Nguyen, M. T.; Kim, D. J.; Anamimoghadam, O.; Mosca, L.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed* **2018**, *57*, 9325.
- (49) Wang, Y.; Cheng, T.; Sun, J.; Liu, Z.; Frasconi, M.; Goddard, W. A.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13827.
- (50) Asakawa, M.; Brancato, G.; Fanti, M.; Leigh, D. A.; Shimizu, T.; Slawin, A. M. Z.; Wong, J. K. Y.; Zerbetto, F.; Zhang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2939.
- (51) Beswick, J.; Blanco, V.; De Bo, G.; Leigh, D. A.; Lewandowska, U.; Lewandowski, B.; Mishiro, K. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 140.
- (52) Blanco, V.; Carlone, A.; Hänni, K. D.; Leigh, D. A.; Lewandowski, B. *Angew. Chem. Int. Ed* **2012**, *51*, 5166.
- (53) Blanco, V.; Leigh, D. A.; Marcos, V. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5341.
- (54) Blanco, V.; Leigh, D. A.; Marcos, V.; Morales-Serna, J. A.; Nussbaumer, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4905.
- (55) Clegg, W.; Gimenez-Saiz, C.; Leigh, D. A.; Murphy, A.; Slawin, A. M. Z.; Teat, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4124.
- (56) Lewandowski, B.; De Bo, G.; Ward, J. W.; Pappmeyer, M.; Kuschel, S.; Aldegunde, M. J.; Gramlich, P. M. E.; Heckmann, D.; Goldup, S. M.; D'Souza, D. M.; Fernandes, A. E.; Leigh, D. A. *Science* **2013**, *339*, 189.
- (57) Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Venturi, M. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1135.
- (58) Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- (59) Samorì, G. P.; Violetta, F.; Christian, G.; Mark, E.; Carsten von, H.; Michael, Z.; Marcel, M.; Maria, A.-R.; Samorì, P. **2007**, *104*, 9937.
- (60) Credi, A. *Angew. Chem. Int. Ed* **2019**, *58*, 4108.
- (61) Chen, S.; Wang, Y.; Nie, T.; Bao, C.; Wang, C.; Xu, T.; Lin, Q.; Qu, D.-H.; Gong, X.; Yang, Y.; Zhu, L.; Tian, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17992.
- (62) Champin, B.; Mobian, P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358.
- (63) Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611.

- (64) Gao, C.; Xiang, M.; Qiong, Z.; Qiaochun, W.; Dahui, Q.; He, T. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1126.
- (65) Da-Hui, Q.; Qiao-Chun, W.; Jun Ren, a.; He, T. *Organic Letters* **2004**, *6*, 2085.
- (66) Romuald, C.; Ardá, A.; Clavel, C.; Jiménez-Barbero, J.; Coutrot, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1851.
- (67) Otsuki, J.; Narutaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1537.
- (68) Pérez, E. M.; Dryden, D. T. F.; Leigh, D. A.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210.
- (69) Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Science* **2002**, *296*, 1103.
- (70) Khusniyarov, M. M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15178.
- (71) Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tucek, F.; Herges, R. *Science* **2011**, *331*, 445.
- (72) Dommaschk, M.; Peters, M.; Gutzeit, F.; Schütt, C.; Näther, C.; Sönnichsen, F. D.; Tiwari, S.; Riedel, C.; Boretius, S.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552.
- (73) Shankar, S.; Peters, M.; Steinborn, K.; Krahwinkel, B.; Sönnichsen, F. D.; Grote, D.; Sander, W.; Lohmiller, T.; Rüdiger, O.; Herges, R. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4750.
- (74) Khusniyarov, M. M. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier: **2015**.
- (75) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273.
- (76) Hasegawa, Y.; Takahashi, K.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Commun* **2011**, *47*, 6846.
- (77) Takahashi, K.; Hasegawa, Y.; Sakamoto, R.; Nishikawa, M.; Kume, S.; Nishibori, E.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5188.
- (78) Hasegawa, Y.; Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton Trans.* **2009**, 280.
- (79) Poggini, L.; Milek, M.; Londi, G.; Naim, A.; Poneti, G.; Squillantini, L.; Magnani, A.; Totti, F.; Rosa, P.; Khusniyarov, M. M.; Mannini, M. *Mat. Hor.* **2018**, *5*, 506.
- (80) Rösner, B.; Milek, M.; Witt, A.; Gobaut, B.; Torelli, P.; Fink, R. H.; Khusniyarov, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed* **2015**, *54*, 12976.
- (81) Mörtel, M.; Witt, A.; Heinemann, F. W.; Bochmann, S.; Bachmann, J.; Khusniyarov, M. M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13174.
- (82) Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195.
- (83) Fetoh, A.; Cosquer, G.; Morimoto, M.; Irie, M.; El-Gammal, O.; El-Reash, G. A.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 23785.
- (84) Bleve, V.; Schäfer, C.; Franchi, P.; Silvi, S.; Mezzina, E.; Credi, A.; Lucarini, M. *ChemistryOpen* **2015**, *4*, 18.
- (85) van Dijk, L.; Tilby, M. J.; Szpera, R.; Smith, O. A.; Bunce, H. A. P.; Fletcher, S. P. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 117.
- (86) Farrell, J. R.; Mirkin, C. A.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, *37*, 465.
- (87) Gianneschi, N. C.; Bertin, P. A.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10508.
- (88) Gianneschi, N. C.; Cho, S.-H.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *116*, 5619.
- (89) Yoon, H. J.; Kuwabara, J.; Kim, J.-H.; Mirkin, C. A. *Science* **2010**, *330*, 66.
- (90) Schmittel, M.; De, S.; Pramanik, S. *Angew. Chem. Int. Ed* **2012**, *51*, 3832.
- (91) Mammana, A.; Carroll, G. T.; Feringa, B. L. *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, Wiley, **2012**.
- (92) Pijper, D.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed* **2007**, *46*, 3693.
- (93) Corra, S.; de Vet, C.; Groppi, J.; La Rosa, M.; Silvi, S.; Baroncini, M.; Credi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9129.
- (94) Isla, H.; Srebro-Hooper, M.; Jean, M.; Vanthuyne, N.; Roisnel, T.; Lunkley, J. L.; Muller, G.; Williams, J. A. G.; Autschbach, J.; Crassous, J. *Chem. Commun* **2016**, *52*, 5932.



- (95) Chen, C. W.; Whitlock, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4921.
- (96) Rebek, J.; Askew, B.; Islam, N.; Killoran, M.; Nemeth, D.; Wolak, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6736.
- (97) Klärner, F.-G.; Schrader, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 967.
- (98) Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504.
- (99) Kikot, L. S.; Kulygina, C. Y.; Lyapunov, A. Y.; Shishkina, S. V.; Zubatyuk, R. I.; Bogashchenko, T. Y.; Kirichenko, T. I. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 5725.
- (100) Han, T.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1069.
- (101) Heid, C.; Sowislok, A.; Schaller, T.; Niemeyer, F.; Klärner, F.-G.; Schrader, T. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11332.
- (102) Schrader, T.; Bitan, G.; Klärner, F.-G. *Chem. Commun* **2016**, *52*, 11318.
- (103) Zimmerman, S. C.; VanZyl, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7894.
- (104) Crowley, J. D.; Bosnich, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2015.
- (105) Goshe, A. J.; Steele, I. M.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 444.
- (106) Goshe, A. J.; Steele, I. M.; Ceccarelli, C.; Rheingold, A. L.; Bosnich, B. *PNAS* **2002**, *99*, 4823.
- (107) Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Goshe, A. J.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3940.
- (108) Legouin, B.; Gayral, M.; Uriac, P.; Tomasi, S.; Weghe, P. v. d. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1307.
- (109) Sun, D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Chaker, L.; Burgess, M.; Boyd, P. D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10704.
- (110) Han, Y.; Tian, Y.; Li, Z.; Wang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5165.
- (111) Fu, T.; Li, Z.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Wang, F. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7517.
- (112) Tian, Y.-K.; Han, Y.-F.; Yang, Z.-S.; Wang, F. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6455.
- (113) Tian, Y.-K.; Shi, Y.-G.; Yang, Z.-S.; Wang, F. *Angew. Chem. Int. Ed* **2014**, *53*, 6090.
- (114) Fernández, G.; Sánchez, L.; Pérez, E. M.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10674.
- (115) Isla, H.; Pérez, E. M.; Martín, N. *Angew. Chem. Int. Ed* **2014**, *53*, 5629.
- (116) Fernández, G.; Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2410.
- (117) Yebeutchou, R. M.; Tancini, F.; Demitri, N.; Geremia, S.; Mendichi, R.; Dalcanale, E. *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47*, 4504.
- (118) Bähring, S.; Kim, D. S.; Duedal, T.; Lynch, V. M.; Nielsen, K. A.; Jeppesen, J. O.; Sessler, J. L. *Chem. Commun* **2014**, *50*, 5497.
- (119) Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Jeppesen, J. O.; Lynch, V. M.; Becher, J.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16296.
- (120) Petitjean, A.; Khoury, R. G.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637.
- (121) Barboiu, M.; Petit, E.; Vaughan, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2263.
- (122) Gianneschi, N. C.; Cho, S.-H.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5503.
- (123) Viricel, W.; Mbarek, A.; Leblond, J. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12934.
- (124) Zhang, X.; Ao, L.; Han, Y.; Gao, Z.; Wang, F. *Chem. Commun* **2018**, *54*, 1754.
- (125) Iordache, A.; Retegan, M.; Thomas, F.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7648.
- (126) Diego, R.; Veerabhadrarao, K.; Saioa, C.; Viliam, K.; Christophe, B.; Wenjing, H.; Guy, R.; Thomas, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5974.
- (127) Arimura, T.; Do, J.-H.; Tanaka, F. *J. Oleo Sci.* **2017**, *66*, 419.
- (128) Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Shigematsu, K.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111.
- (129) Thèse de Doistau, B., *Pinces moléculaires commutables luminescentes et magnétiques*, Université pierre et marie curie, **2015**.
- (130) Shunmugam, R.; Gabriel, G. J.; Amer, K. A.; Tew, G. N. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 784.

- (131) Doistau, B.; Rossi-Gendron, C.; Tron, A.; McClenaghan, N. D.; Chamoreau, L.-M.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8543.
- (132) Doistau, B.; Tron, A.; Denisov, S. A.; Jonusauskas, G.; McClenaghan, N. D.; Gontard, G.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15799.
- (133) Doistau, B.; Cantin, J.-L.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Chem. Commun* **2015**, *51*, 12916.
- (134) Doistau, B.; Benda, L.; Cantin, J.-L.; Chamoreau, L.-M.; Ruiz, E.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9213.
- (135) Green, K. A.; Cifuentes, M. P.; Corkery, T. C.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed* **2009**, *48*, 7867.
- (136) Vlasceanu, A.; Andersen, C. L.; Parker, C. R.; Hammerich, O.; Morsing, T. J.; Jevric, M.; Lindbæk Broman, S.; Kadziola, A.; Nielsen, M. B. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7514.
- (137) Liu, C.-G.; Su, Z.-M.; Guan, X.-H.; Muhammad, S. *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 23946.
- (138) Chandler, H. J.; Stefanou, M.; Campbell, E. E. B.; Schaub, R. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2283.
- (139) Homberg, J.; Lindner, M.; Gerhard, L.; Edelmann, K.; Frauhammer, T.; Nahas, Y.; Valášek, M.; Mayor, M.; Wulfhekel, W. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9015.
- (140) Williams, J. A. G. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2007**, p 205.
- (141) Mauro, M.; Aliprandi, A.; Septiadi, D.; Kehr, N. S.; De Cola, L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4144.
- (142) Tanaka, Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 390.
- (143) Che, C.-M.; Chan, S.-C.; Xiang, H.-F.; Chan, M.; Liu, Y.; Wang, Y. *Chem. Commun* **2004**, 1484.
- (144) Che, C.-M.; Kwok, C.-C.; Lai, S.-W.; Rausch, A. F.; Finkenzeller, W. J.; Zhu, N.; Yersin, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233.
- (145) Chen, Y.; Lu, W.; Che, C.-M. *Organometallics* **2013**, *32*, 350.
- (146) Chan, C.-W.; Cheng, L.-K.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 87.
- (147) McMillin, D. R.; Moore, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 113.
- (148) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958.
- (149) Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.
- (150) Heller, M.; Schubert, Ulrich S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 947.
- (151) Fallahpour, R.-A. *Synthesis* **2003**, 0155.
- (152) Collin, J. P.; Guillerez, S.; Sauvage, J. P.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L.; Balzani, V. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4230.
- (153) Constable, E. C.; Hostettler, N.; Housecroft, C. E.; Kopecky, P.; Neuburger, M.; Zampese, J. A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2890.
- (154) Ozawa, H.; Kuroda, T.; Harada, S.; Arakawa, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4734.
- (155) Ivanova, M. E.; Shagisultanova, G. A. *Russ. J. Phys. Chem.* **1991**, 1563.
- (156) Ardasheva, L. P.; Shagisultanova, G. A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1998**.
- (157) Shagisultanova, G. A.; Ardasheva, L. P. *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, 788.
- (158) Tong, W.-L.; Yiu, S.-M.; Chan, M. C. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7114.
- (159) Zhang, J.; Zhao, F.; Zhu, X.; Wong, W.-K.; Ma, D.; Wong, W.-Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16448.
- (160) Wu, W.; Sun, J.; Ji, S.; Wu, W.; Zhao, J.; Guo, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11550.
- (161) Thordarson, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305.
- (162) Doistau, B.; Tron, A.; Denisov, S. A.; Jonusauskas, G.; McClenaghan, N. D.; Gontard, G.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15799.
- (163) Doistau, B.; Rossi-Gendron, C.; Tron, A.; McClenaghan, N. D.; Chamoreau, L.-M.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8543.
- (164) Gaizer, F.; Silber, H. B. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1980**, *42*, 1317.

- (165) Gaizer, F.; Silber, H. B.; Lázár, J. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1467.
- (166) Nabeshima, T.; Hasegawa, Y.; Trokowski, R.; Yamamura, M. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 6182.
- (167) Crowley, J. D.; Bosnich, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2015.
- (168) Mark Weller, T. O., Jonathan Rourke, Fraser Armstrong *Inorganic Chemistry* 6th ed.; Oxford University Press **2015**.
- (169) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.
- (170) Urbain, G. *Acad. Sci. Paris* **1906**, *142*, 205.
- (171) Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- (172) Bünzli, J.-C. G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729.
- (173) Xu, H.-B.; Zhang, L.-Y.; Chen, X.-M.; Li, X.-L.; Chen, Z.-N. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 569.
- (174) Bünzli, J.-C. G. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53.
- (175) Bünzli, J.-C. G. *E. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 5058.
- (176) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- (177) Cummings, S. D. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 449.
- (178) Au-Yeung, H.-L.; Tam, A. Y.-Y.; Leung, S. Y.-L.; Yam, V. W.-W. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2267.
- (179) Cheng, H.-K.; Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W. *ACS App. Mat. Interf.* **2017**, *9*, 36220.
- (180) Zhang, K.; Yeung, M. C.-L.; Leung, S. Y.-L.; Yam, V. W.-W. *PNAS* **2017**, *114*, 11844.
- (181) Kotturi, K.; Masson, E. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8670.
- (182) Masson, E.; Ling, X.; Joseph, R.; Kyeremeh-Mensah, L.; Lu, X. *RSC Advances* **2012**, *2*, 1213.
- (183) Masson, E.; Raeisi, M.; Kotturi, K. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 413.
- (184) Sivchik, V. V.; Grachova, E. V.; Melnikov, A. S.; Smirnov, S. N.; Ivanov, A. Y.; Hirva, P.; Tunik, S. P.; Koshevoy, I. O. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3351.
- (185) Lu, W.; Chen, Y.; Roy, V. A. L.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M. *Angew. Chem. Int. Ed* **2009**, *48*, 7621.
- (186) Wang, Z.; Turner, E.; Mahoney, V.; Madakuni, S.; Groy, T.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11276.
- (187) Jean-Pierre Launay, M. V. *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*; Revised edition ed., **2018**.
- (188) Bertrand, P. *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique - Applications*, **2014**.
- (189) Kahn, O. *Molecular Magnetism*, **1998**.
- (190) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470.
- (191) Wolfgang Linert, M. V. *Molecular Magnets Recent Highlights*; Springer-Verlag Wien, **2003**.
- (192) Yang, C.-I.; Wernsdorfer, W.; Lee, G.-H.; Tsai, H.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 456.
- (193) Cui, Y.; Zhu, H.; Wang, L.; Li, B.; Han, Z.; Luo, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *458*, 90.
- (194) Inglis, R.; White, F.; Piligkos, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; Papaefstathiou, G. S. *Chem Commun* **2011**, *47*, 3090.
- (195) Glaser, T. *Chem Commun* **2011**, *47*, 116.
- (196) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (197) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- (198) Matsumoto, N.; Sunatsuki, Y.; Miyasaka, H.; Hashimoto, Y.; Luneau, D.; Tuchagues, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 171.
- (199) Hiraga, H.; Miyasaka, H.; Clérac, R.; Fourmigué, M.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2887.
- (200) Pedersen, K. S.; Bendix, J.; Clérac, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4396.
- (201) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- (202) Thordarson, P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *40*, 1305.

- (203) Adam, W.; Mock-Knoblauch, C.; Saha-Möller, C. R.; Herderich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685.
- (204) Campbell, K. A.; Yikilmaz, E.; Grant, C. V.; Gregor, W.; Miller, A.-F.; Britt, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4714.
- (205) Campbell, K. A.; Lashley, M. R.; Wyatt, J. K.; Nantz, M. H.; Britt, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5710.
- (206) Kurahashi, T. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1066.
- (207) Miyasaka, H.; Saitoh, A.; Abe, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2622.
- (208) Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409.
- (209) Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*; John Wiley & Sons, Inc: New York, **1997**; Vol. B. 5th ed.
- (210) Dunbar, K. R.; Heintz, R. A. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283.
- (211) Bridonneau, N.; Chamoreau, L.-M.; Lainé, P. P.; Wernsdorfer, W.; Marvaud, V. *Chem Commun* **2013**, *49*, 9476.
- (212) Long, J.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2188.
- (213) Buenzli, J. C. G.; Pilloud, F. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2638.
- (214) Ding, Y.-S.; Han, T.; Hu, Y.-Q.; Xu, M.; Yang, S.; Zheng, Y.-Z. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2016**, *3*, 798.
- (215) Kielland, N.; Escudero-Adán, E. C.; Martínez Belmonte, M.; Kleij, A. W. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1427.
- (216) Fritzsche, S.; Lönnecke, P.; Höcher, T.; Hey-Hawkins, E. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 2256.
- (217) Dorel, R.; Miró, C.; Wei, Y.; Wezenberg, S. J.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3715.
- (218) Dasgupta, S.; Huang, K.-W.; Wu, J. *Chem Commun* **2012**, *48*, 4821.
- (219) Monod, J.; Changeux, J.-P.; Jacob, F. *J. Mol. Biol.* **1963**, *6*, 306.
- (220) Koshland Jr, D. E.; 3rd ed ed.; *Enzymes*, **1970**.
- (221) Kovbasyuk, L.; Krämer, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3161.
- (222) Wiester, M. J.; Ulmann, P. A.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed* **2011**, *50*, 114.
- (223) Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Chem. Commun* **2014**, *50*, 1044.
- (224) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410.
- (225) Thevenon, A.; Garden, J. A.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11906.
- (226) Balinge, K. R.; Khiratkar, A. G.; Muskawar, P. N.; Thenmozhi, K.; Bhagat, P. R. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44*, 2075.
- (227) Li, F.-Q.; Zhong, S.; Lu, G.; Chan, A. S. C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1955.
- (228) Mackay, L. G.; Wylie, R. S.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3141.
- (229) Masar, M. S.; Gianneschi, N. C.; Oliveri, C. G.; Stern, C. L.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10149.
- (230) Gianneschi, N. C.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1644.
- (231) Oliveri, C. G.; Gianneschi, N. C.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A.; Stern, C. L.; Wawrzak, Z.; Pink, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16286.
- (232) Oliveri, C. G.; Ulmann, P. A.; Wiester, M. J.; Mirkin, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1618.
- (233) Yoon, H. J.; Kuwabara, J.; Kim, J.-H.; Mirkin, C. A. *Science* **2010**, *330*, 66.
- (234) Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4626.
- (235) Muñoz-Hernández, M.-A.; Keizer, T. S.; Parkin, S.; Patrick, B.; Atwood, D. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 4416.
- (236) Song, F.; Ma, X.; Hou, J.; Huang, X.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Polymer* **2011**, *52*, 6029.
- (237) Sellner, H.; Karjalainen, J. K.; Seebach, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2873.
- (238) Holbach, M.; Weck, M. *J. Phys. Chem.* **2006**, *71*, 1825.
- (239) Giuseppe Consiglio, S. F., Paolo Finocchiaro, Ivan Pietro Oliveri and Santo Di Bella *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 387.

- (240) Consiglio, G.; Failla, S.; Finocchiaro, P.; Oliveri, I. P.; Di Bella, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8409.
- (241) Neufeld, R.; Stalke, D. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354.
- (242) Burés, J. *Angew. Chem. Int. Ed* **2016**, *55*, 2028.
- (243) Nielsen, C. D. T.; Burés, J. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 348.
- (244) Wistuba, D.; Schurig, V. *Journal of Chromatography A* **2000**, 875, 255.
- (245) Collet, A. *Separation and Purification of Enantiomers by Crystallization Methods*, **1999**; Vol. 4.
- (246) Keith, John M.; Larrow, Jay F.; Jacobsen, Eric N. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 5.
- (247) Caddick, S.; Jenkins, K. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 447.
- (248) Ward, R. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1475.
- (249) Noyori, R.; Tokunaga, M.; Kitamura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 36.
- (250) Kagan, H. B.; Fiaud, J. C. In *Top. Stereochem.*; Wiley: **1988**.
- (251) Martin, V. S.; Woodard, S. S.; Katsuki, T.; Yamada, Y.; Ikeda, M.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6237.
- (252) Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897.
- (253) Tokunaga, M.; Larrow, J. F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E. N. *Science* **1997**, *277*, 936.
- (254) Brandes, B. D.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3927.
- (255) Nielsen, L. P. C.; Stevenson, C. P.; Blackmond, D. G.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360.
- (256) Nielsen, L. P. C.; Zuend, S. J.; Ford, D. D.; Jacobsen, E. N. *J. Phys. Chem.* **2012**, *77*, 2486.
- (257) Kleij, A. W.; Kuil, M.; Lutz, M.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1807.
- (258) Kleij, A. W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 193.
- (259) Wezenberg, S. J.; Kleij, A. W. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 85.
- (260) Zulauf, A.; Mellah, M.; Hong, X.; Schulz, E. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6911.
- (261) Hong, X.; Mellah, M.; Schulz, E. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 2608.
- (262) Liu, Y.; Rawlston, J.; Swann, A. T.; Takatani, T.; Sherrill, C. D.; Ludovice, P. J.; Weck, M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 429.
- (263) Park, J.; Lang, K.; Abboud, K. A.; Hong, a. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16484.
- (264) Ouyang, G.-H.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16454.
- (265) Park, J.; Lang, K.; Abboud, K. A.; Hong, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16484.
- (266) Alkordi, M. H.; Weseliński, Ł. J.; D'Elia, V.; Barman, S.; Cadiau, A.; Hedhili, M. N.; Cairns, A. J.; AbdulHalim, R. G.; Basset, J.-M.; Eddaoudi, M. *J. Mat. Chem. A* **2016**, *4*, 7453.
- (267) Liang, J.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 378, 32.
- (268) Xie, Y.; Wang, T.-T.; Liu, X.-H.; Zou, K.; Deng, W.-Q. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1960.
- (269) Sheibani, E.; Wärnmark, K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2059.
- (270) Jónsson, S.; Odille, F. G. J.; Norrby, P.-O.; Wärnmark, K. *Chem Commun* **2005**, 549.
- (271) Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 270.
- (272) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 367.
- (273) Lawrence, M. A. W.; Green, K.-A.; Nelson, P. N.; Lorraine, S. C. *Polyhedron* **2018**, *143*, 11.
- (274) Benda, L.; Doistau, B.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Molecules* **2018**, *23*, 990.
- (275) Yuan, Y.; Dong, W.; Gao, X.; Gao, H.; Xie, X.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 2840.
- (276) Works, C. F.; Jocher, C. J.; Bart, G. D.; Bu, X.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3728.
- (277) Stauffert, F.; Serra-Vinardell, J.; Gómez-Grau, M.; Michelakakis, H.; Mavridou, I.; Grinberg, D.; Vilageliu, L.; Casas, J.; Bodlenner, A.; Delgado, A.; Compain, P. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3681.
- (278) Van Staveren, C. J.; Van Eerden, J.; Van Veggel, F. C. J. M.; Harkema, S.; Reinhoudt, D. N. J. *Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4994.
- (279) Malfroy-camine, B.; Doctrow, S. **2002**; Vol. WO/2002/044187.

- (280) Boyle, T. J.; Sears, J. M.; Greathouse, J. A.; Perales, D.; Cramer, R.; Staples, O.; Rheingold, A. L.; Coker, E. N.; Roper, T. M.; Kemp, R. A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2402.
- (281) Escudero-Adan, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Dalton Trans.* **2008**, 734.
- (282) Farrugia, L. J. *Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- (283) Sheldrick, G. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112.
- (284) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- (285) Palatinus, L.; Chapuis, G. J. *Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.
- (286) Sheldrick, G. *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3.
- (287) 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. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; 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, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.