



HAL
open science

Contrôle structural de cages de coordination à base Truxène

Simon Séjourné

► **To cite this version:**

Simon Séjourné. Contrôle structural de cages de coordination à base Truxène. Chimie organique. Université d'Angers, 2022. Français. NNT : 2022ANGE0006 . tel-03814017

HAL Id: tel-03814017

<https://theses.hal.science/tel-03814017>

Submitted on 13 Oct 2022

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Chimie Organique*

Par

Simon Séjourné

Contrôle structural de cages de coordination à base Truxène

Thèse présentée et soutenue à Angers (France), le 10 Mars 2022

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Prof. Olivia REINAUD
Dr. Guillaume IZZET

Professeur, Université de Paris
Chargé de recherche CNRS, Sorbonne Université

Composition du Jury :

Président
Prénom Nom

à préciser après la soutenance

Examineurs
Prof. Alexandre MARTINEZ
Dr. Philippe BLANCHARD

Professeur, Aix-Marseille Université
Directeur de recherche CNRS, Université d'Angers

Directeur de thèse
Dr. Sébastien GOEB

Chargé de Recherche CNRS, Université d'Angers

Co-directeur de thèse
Pr. Marc SALLÉ

Professeur, Université d'Angers

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
ABREVIATIONS	7
CHAPITRE I - INTRODUCTION	9
1. Quelques éléments de chimie supramoléculaire	11
2. Cages moléculaires	12
2.1. Cages covalentes	12
2.1.1. Quelques exemples phares	12
2.1.2. Exemples récents de cages synthétiques	13
2.1.3. Cages construites par chimie covalente dynamique	14
2.2. Cages supramoléculaires	16
2.2.1. Cages supramoléculaires construites par liaisons H et liaisons Halogène	16
2.2.2. Cages supramoléculaires construites par coordination à des métaux	17
a) Généralités	17
b) Considérations géométriques	18
c) Quelques exemples	18
d) Considérations thermodynamiques et cinétiques	20
e) Méthodes de caractérisation	20
2.3. Récepteurs moléculaires auto-assemblés par les métaux	22
2.3.1. Chimie Hôte-Invité	22
2.3.2. Encapsulation d'anions	23
2.3.3. Encapsulation de molécules neutres	24
2.3.4. Invités multiples	28
2.3.5. Libération contrôlée d'invité	31
a) Par stimulation sur l'invité	31
b) Par stimulus sur l'hôte	32
3. Cages moléculaires chirales	35
3.1. Généralités	35
3.2. Cages chirales auto-assemblées par les métaux	36
3.2.1. A partir de briques élémentaires chirales	37
3.2.2. Par auto-organisation chirale	38
3.2.3. Auto-organisation chirale narcissique	39
3.2.4. Auto-organisation chirale sociale	40
4. Edifices entrelacés métalla-assemblés	41
4.1. Macrocycles entrelacés	41
4.2. Cages entrelacées	43
4.3. Polycaténanes de cages de coordination	46
4.4. Edifices entrelacés construits avec des complexes bimétalliques de Ruthénium	47
5. Objectifs de la thèse	50
CHAPITRE II - EDIFICES AUTO-ASSEMBLES CHIRAUX A BASE D'UN DERIVE ACHIRAL DU TRUXENE	53
1. Ligand TruxBu₆Py₃	57
2. Complexes bis-métalliques de Ruthénium	58
3. Auto-assemblages à partir du ligand TruxBu₆Py₃	60
3.1. Synthèse et caractérisation	60
3.2. Propriétés spectroscopiques	66
4. Auto-assemblages à partir du ligand TruxEt₆Py₃	68
5. Conclusion	72
CHAPITRE III - CAGES ENTRELACEES CHIRALES A BASE TRUXENE	75
1. Synthèse du ligand TruxBu₃Py₃	77
2. Auto-assemblages à base TruxBu₃Py₃	80

2.1.	A partir du complexe OxalatoRu	82
2.2.	A partir des complexes BenzoRu, NaphtoRu et TetraRu	87
2.2.1.	Synthèse des auto-assemblages	88
2.2.2.	Propriétés de complexation	94
2.2.3.	Formation de cages entrelacées	100
2.2.4.	Dissociation de l'espèce entrelacée	105
2.2.5.	Propriétés spectroscopiques	107
	a) UV-visible / Emission	107
	b) Dichroïsme Circulaire	109
3.	Conclusion	112
CHAPITRE IV - TETRAPYRIDOPHENAZINE : UN MOTIF A GRANDE EXTENSION SPATIALE POUR DES EDIFICES SUPRAMOLECULAIRES ETENDUS		115
1.	Un complexe métallique dinucléaire à base Tetrapyridophenazine	117
2.	Auto-assemblage avec le ligand TruxBu₆Py₃	118
3.	Auto-assemblage avec le ligand TruxBu₃Py₃	127
3.1.	Synthèse	127
3.2.	Contrôle de la structuration par ajout d'invités	135
3.2.1.	Invités polyaromatiques plans	135
3.2.2.	Invités à base triazatruxène	138
3.3.	Relargage d'un invité	146
3.4.	Vers l'inclusion d'une cage dans une cage	148
3.5.	Formation de Cages entrelacées	150
3.5.1.	Conditions de synthèse et de caractérisations	150
3.5.2.	Contrôle de la dissociation par ajout d'un invité	154
4.	Conclusion	155
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		157
PARTIE EXPERIMENTALE		169
1.	Instrumentation	171
2.	Chemicals	171
3.	Procédures	172
4.	Annexes	198
4.1.	Analyses RMN supplémentaires	198
4.1.1.	Relatives au Chapitre II	198
4.1.2.	Relatives au Chapitre III	199
4.1.3.	Relatives au Chapitre IV	203
4.2.	Caractérisation des ligands énantio-purs du ligand TruxBu ₃ Py ₃	207
4.2.1.	Séparation par HPLC chirale	207
4.2.2.	Calculs théoriques et Simulations des spectres CD	210
4.3.	Détermination de la stœchiométrie d'un système d'inclusion par la méthode de Job	211
4.4.	Méthode de détermination de la constante d'association K _a	211
4.5.	Données Cristallographiques	212
REFERENCES		223

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier le Prof. Marc Sallé ainsi que le Dr. Philippe Blanchard, respectivement ancien et actuel directeur du laboratoire MOLTECH Anjou pour m'avoir ouvert les portes et accueilli au sein du laboratoire pendant ces quatre années, en comptant les stages et la thèse.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Dr. Sébastien Goeb, ainsi qu'à mon co-directeur de thèse, le Prof. Marc Sallé, pour m'avoir confié ce projet de recherche, pour le temps qu'ils m'ont accordé, leur patience, leurs conseils, leur soutien et leur enthousiasme au quotidien. J'ai également une pensée pour la rigueur alsacienne qui m'aura sans aucun doute servi au cours de ces trois années.

J'adresse mes remerciements au Prof. Olivia Reinaud et au Dr Guillaume Izzet pour avoir accepté d'évaluer ma thèse. Je remercie aussi le Prof. Alexandre Martinez et le Dr. Philippe Blanchard pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs ainsi que d'avoir fait partie de mon Comité de Suivi durant ces trois ans.

Ces travaux n'auraient pu aboutir sans de nombreuses personnes que je tiens vraiment à remercier pour leur aide et leur travail: le Prof. Frédéric Aubriet et le Dr. Vincent Carré de l'université de Metz pour les mesures de spectrométrie de masse ESI-FTICR; le Dr. Jeanne Crassous de l'université de Rennes pour les mesures de LCP; le Dr. Nicolas Vanthuynne de l'université de Marseille pour la séparation des énantiomères par HPLC chirale, le Prof. Alexandre Martinez de l'université de Marseille pour les produits CTV fournis; et mes collègues du laboratoire MOLTECH Anjou : Benjamin Siegler pour les accès à la RMN et toutes les analyses plus complexes, Ingrid Freuze pour les mesures de spectrométrie de masse, Flavia Pop pour les anions chiraux, Maurizio Mastropasqua Talamo pour les hélicènes, Thomas Cauchy pour les calculs théoriques, David Canevet pour le calcul des constantes d'associations et Valérie Bonnin pour sa disponibilité à me fournir les solvants deutérés, utilisés en grande quantité durant la thèse. J'adresse également un très grand merci à Magali Allain pour le temps consacré à l'analyse de cristaux et à la résolution des structures obtenues par diffraction des rayons X.

Je suis très reconnaissant envers les différents post-doctorants et étudiants ayant contribué à ce projet, en particulier le Dr. Amina Benchohra ainsi que Jennifer Bou Zeid, Elise Antonetti, Romain Guechaichia et Liam Miller.

Je souhaite ajouter mes remerciements aux membres de l'équipe S₂OMaF (Synthèse supramoléculaire et organique de matériaux fonctionnels) et particulièrement au Prof. Pierrick Hudhomme, au Dr. David Canevet et au Dr. Antoine Goujon pour leur accueil et leurs conseils, mais aussi pour toutes nos discussions enrichissantes pendant ces trois années.

Enfin, j'aimerais remercier tous les doctorants et post-doctorants que j'ai côtoyés pour leur gentillesse et leur joie de vivre qui contribuent à la très bonne ambiance au sein du laboratoire : mes partenaires de bureaux José-Maria Andrés, Soussana Azar et Nagham Ibrahim, ainsi que Pablo Simon Marqués, Youssef Adibi, Clémence Nicolas, Marie Voltz, Laure Pichereau, Clément Drou, Yohan Chéret, Julien Billion, Aline Makloutah, Fanny Peigneguy, Maria Saadeh et Maksym Dekhtiarenko.

Encore merci pour ces trois années qui furent fortes agréables, marquées par une très bonne ambiance et de bonnes conditions de travail !

Pour finir, mes pensées vont vers l'ensemble des membres de ma famille ainsi que mes amis qui m'ont toujours soutenu et m'ont permis d'effectuer mes études durant toutes ces années.

Merci à tous !

Abréviations

2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
AA	Auto-assemblage
BenzoRu	bis(triflate(p-cymene)ruthenium(ii)) 5,8-dioxo-5,8-dihydrobenzene-1,4-bis(olate)
D	Coefficient de diffusion
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DOSY	Diffusion-ordered spectroscopy
DRX	Diffraction par rayons X
Eq.	Équivalent
ESI	Electrospray ionization
Fc	Férocène
h	Heure
HexaOMe	2,3,6,7,10,11-hexaméthoxytriphenylene
HRMS	High resolution mass spectrometry
Hz	Hertz
J	Constante de Couplage (en Hz)
M	mol.l ⁻¹
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
MeNDI	N,N'-diméthynaphtalenediimide
min	Minutes
NaphtoRu	bis(triflate(p-cymene)ruthenium(ii)) 5,8-dioxo-5,8-dihydronaphtalène-1,4-bis(olate)
OTf	Triflate
OxalatoRu	bis(triflate (p-cymene)ruthenium(ii)) oxalato-1,4-bis(olate)
Ppm	Partie par million
Py	Pyridine
(R)-aminoDNP	Acide (R)-2-amino-2-(3,5-dinitrophenyl)acétique
<i>r_H</i>	Rayon hydrodynamique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ta	Température ambiante
TetraRu	bis(triflate(p-cymene)ruthenium(ii))6,11-dihydroxy-6,11-dihydro-tétracène-5,12-bis(olate)
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin layer chromatography
TruxEt ₆ Py ₃	4,4',4''-(5,5,10,10,15,15-hexaéthyl-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorène-2,7,12-triyl)tripyridine
TruxBu ₆ Py ₃	4,4',4''-(5,5,10,10,15,15-hexabutyl-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorène-2,7,12-triyl)tripyridine
TruxBu ₃ Py ₃	4,4',4''-((5S,10S,15S)-5,10,15-tributyl-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorène-2,7,12-triyl)tripyridine
UV	Ultraviolet
δ	Déplacement chimique (en ppm)

Chapitre I - Introduction

1. Quelques éléments de chimie supramoléculaire

A la différence de la chimie moléculaire qui se base sur des liaisons covalentes, la chimie supramoléculaire^[1-2] repose sur des interactions intermoléculaires non covalentes. Les assemblages supramoléculaires sont donc constitués d'au moins deux entités (molécules ou ions) et sont maintenus à l'aide d'interactions de plus faible énergie. De nombreux processus biologiques sont gouvernés par de telles interactions. D'un point de vue historique, l'année 1987 constitue une date tremplin dans cette chimie, puisque trois pionniers de ce domaine (C. J. Pedersen, J.-M. Lehn et D. J. Cram) obtiennent le prix Nobel pour leurs contributions à sa rationalisation et à son développement, au travers de leurs travaux respectifs sur les éthers couronnes^[3], les cryptates^[4] et les sphérants^[5] (Schéma 1). Depuis, cette discipline n'a cessé de se développer jusqu'aux frontières de la biologie et la physique.

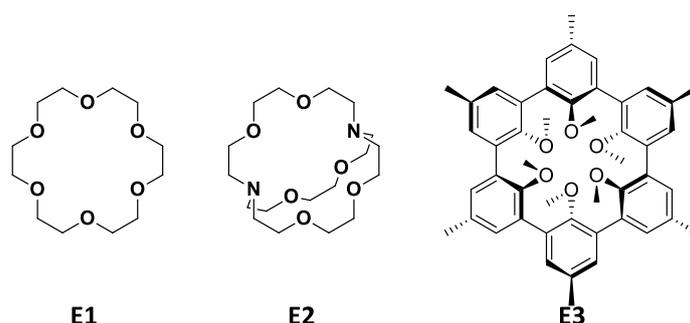


Schéma 1 : Un éther couronne, un cryptate et un sphérant, respectivement développés par C. J. Pedersen, J.-M. Lehn et D. J. Cram.

Les liaisons faibles ou non covalentes constituent la « boîte à outils » de la chimie supramoléculaire.^[1] Elles sont le plus souvent basées sur des interactions de nature électrostatique comme par exemple les interactions ioniques, les interactions π - π (entre systèmes aromatiques pour lesquelles les substitutions du cycle, l'enrichissant ou l'appauvrissant électroniquement peuvent favoriser ou non ce type d'interaction), les interactions de Van der Waals (entre dipôles), les effets solvophobes (Tableau 1).

Tableau 1 : Principales interactions supramoléculaires.

Interaction	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Exemple
Ion-Ion	100-350	Chlorure de Sodium
Ion-dipôle	50-200	Ether couronne - Na ⁺
Dipôle-dipôle	5-50	Acétone
Liaison Hydrogène	4-120	ADN
Liaison Halogène	10-50	Complexe Souffre-Iode
Cation-π	5-80	K ⁺ dans le benzène
Anion-π	20-50	Cl ⁻ avec trifluoro-1,3,5-triazine
π - π	0-50	Benzène et graphite
Van der Waals	1-10	Chaînes alkyles
Hydrophobe	100-200	Cavités organiques dans l'eau
Liaison de Coordination	100-300	Ion métallique - pyridine

Parmi ces interactions, la liaison de coordination occupe une place prépondérante.^[1, 6-7] Elle se forme entre un acide de Lewis (accepteur d'électrons) et une base de Lewis (donneur d'électrons), et présente une énergie comprise entre 100 et 300 kJ.mol⁻¹. Les acides de Lewis sont en général des complexes métalliques (chargés ou neutre) et les bases de Lewis des ligands variés (de type L ou X).

Deux notions capitales de la chimie supramoléculaire s'appuyant sur ces interactions sont la chimie hôte-invité (récepteurs moléculaires) et l'auto-assemblage. Ces deux aspects sont au cœur de mon travail thèse et font l'objet de développements dans les parties suivantes.

2. Cages moléculaires

La chimie hôte-invité s'appuie notamment sur la synthèse de récepteurs macrocycliques, avec ces dernières décennies un intérêt majeur pour la synthèse de systèmes tridimensionnels (cages moléculaires), capables de piéger différents types d'invités.^[8-11]

Deux principales approches ont été développées pour construire des cages moléculaires : 1) une approche dite covalente (y compris dans sa déclinaison qualifiée de "dynamique") qui s'appuie sur les concepts habituels de la synthèse organique, et 2) une approche fondée sur les outils de la chimie supramoléculaire, par auto-assemblage. Ce dernier peut être mis en œuvre notamment par utilisation raisonnée de la liaison-H, ou encore de la liaison de coordination, stratégie qui est au cœur du présent projet de thèse.

2.1. Cages covalentes

2.1.1. Quelques exemples phares

Une première famille de cages correspond à des systèmes totalement covalents. C'est de loin la famille la plus développée et les exemples sont à la fois nombreux et variés par leurs structures. On peut à titre d'exemples, citer les familles de cages covalentes suivantes (Figure 1).

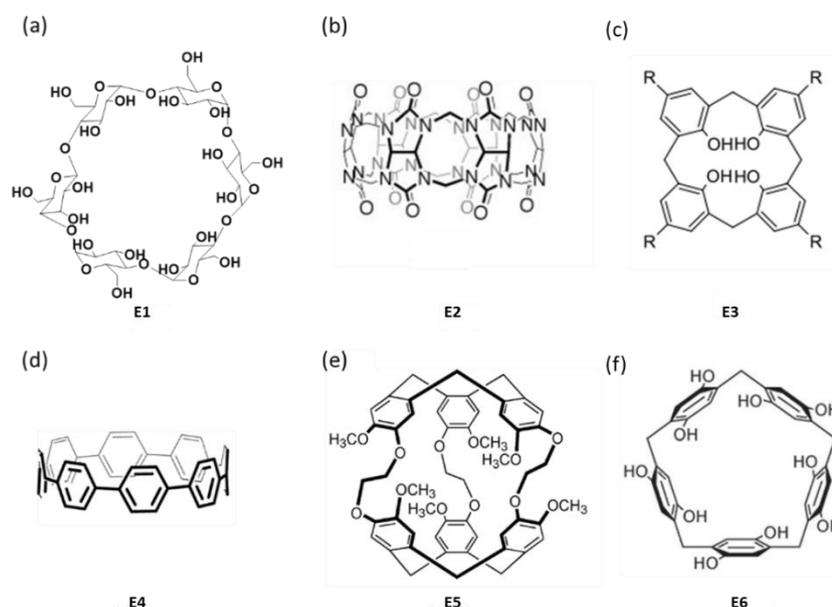


Figure 1 : Exemples de cages covalentes : (a) α -cyclodextrine ; (b) Cucurbit[6]uril ; (c) Calix[4]arènes ; (d) [8]Cycloparaphénylène ; (e) Cryptophane ; (f) Pillar[5]arène.

1. Les cyclodextrines (CD). Ce sont des dérivés d'oligosaccharides cycliques associant plusieurs sous unités glucopyranose liées par des liaisons osidiques. Elles sont obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon. Les plus connus sont les α -CD, β -CD et γ -CD qui contiennent respectivement six, sept et huit unités glucopyranose. Les CDs sont solubles en milieu aqueux et leur cavité est plutôt hydrophobe. Elles sont également biodégradables et ne changent pas les propriétés des molécules invitées dans leur cavité hydrophobe. Grâce à leurs propriétés, on les retrouve dans un grand nombre d'applications, comme par exemple dans les domaines de l'agroalimentaire^[12-13] et de la vectorisation.^[14]

2. Les cucurbituriles (CB[n]). Ils constituent une autre famille de récepteurs rigides, amplement étudiée ces dernières années.^[8, 15] Contrairement aux CDs, ils sont d'origine synthétique. Ils sont formés à partir de motifs glycoluriles reliés entre eux par des ponts méthylènes. A l'image des CDs avec lesquelles ils présentent des similitudes liées à la présence d'une cavité hydrophobe dont les accès sont hydrophiles, les CB[n] sont très utilisés pour leur aptitude à former des complexes d'inclusion avec des invités variés. Ils sont notamment très exploités dans le domaine pharmaceutique comme vecteurs de principes actifs. En recherche, ils font l'objet de nombreux travaux notamment sur leur intégration dans des machines moléculaires (rotaxanes), en catalyse, et en tant que récepteurs d'invités très variés.^[16-19]

3. Les macrocycles polybenzéniques (*calixarènes*, *pillararènes*, *résorcinarènes*, *cryptophanes*, ...). Il s'agit de récepteurs moléculaires de synthèse, constitués de parois benzéniques susceptibles d'interagir avec des composés d'inclusion. Par exemple, le motif de base des *calixarènes*^[20] s'appuie sur un noyau phénolique et des ponts méthylène en ortho.^[21-22] Le nombre de structures dérivées est considérable (substitution sur l'oxygène, sur le pont méthylène, en para de l'oxygène, variation du nombre de noyaux benzéniques permettant de moduler taille et flexibilité de la cavité, ...). Ces macrocycles ont été particulièrement utilisés pour la reconnaissance d'ions et de molécules neutres.^[23] Les *résorcinarènes* présentent des similitudes avec les calixarènes et sont basés sur la condensation entre le résorcinol et un aldéhyde, donnant naissance à une cavité susceptible de piéger une espèce.^[21, 24] Dans le cas des *pillararènes*, famille de récepteurs récemment développée (la première structure date de 2008),^[25] la cavité est composée de motifs biphenol substitués par des ponts méthylènes en position 2 et 5. Ce type de composé démontre une bonne aptitude à complexer des molécules pauvres en électrons.^[25-26] Les *cyclopolyphénylène* ([n]CPP) sont exclusivement constitués de cycles benzéniques, ces derniers pouvant être liés les uns aux autres par leurs positions para,^[27] ou ortho, pour obtenir des géométries différentes.^[28-29] Néanmoins ces structures souffrent d'une difficulté d'accès synthétique, de faibles rendements étant observés lors de la macrocyclisation qui s'accompagne de nombreux sous-produits. Enfin, les *cryptophanes* sont des cages moléculaires en forme de capsule formées à partir de deux fragments cyclotrivratriylène (CTV) de symétrie C_3 liés par des liaisons covalentes.^[30] La chimie des cryptophanes possède une riche histoire^[31-32] et constitue encore un domaine de recherche très actif en raison des applications potentielles en bioimagerie,^[33-34] ou encapsulation d'halométhane ou d'hydrocarbures.^[33]

2.1.2. Exemples récents de cages synthétiques

De nombreux exemples de cages covalentes, de tailles et de structures variées, sont continûment décrits dans la littérature récente. Néanmoins une claire limitation pour l'accès à de nouvelles structures, qu'elles

soient de plus grande taille ou qu'elles intègrent plus de fonctionnalités, réside dans un accès synthétique souvent complexe, assorti de rendements médiocres ne dépassant en général pas les 30%. La réaction limitante est dans la plupart des cas l'étape finale de macrocyclisation. Celle-ci s'accompagne généralement de la formation d'oligomères non souhaités, diminuant ainsi fortement le rendement de la réaction. C'est le cas par exemple de la cage **E7** qui a été synthétisée en flux par réaction d'homocouplage avec un rendement de 20% (Figure 2a).^[35] Afin de limiter la formation de sous-produits une stratégie consiste à faciliter l'étape clé de cyclisation en prépositionnant les espèces dans l'espace par effet "template" ou "de gabarit". Cette méthodologie a été exploitée pour former la cage moléculaire large et flexible incorporant deux porphyrines de zinc(II) **E8** en utilisant le DABCO comme template lors de la réaction de cyclisation catalysée au cuivre (Figure 2b).^[36]

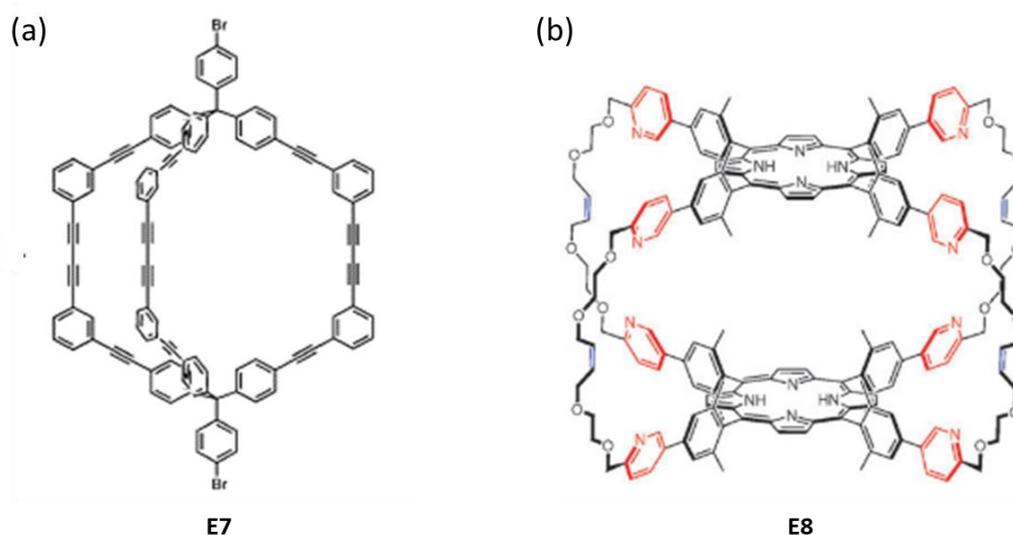


Figure 2 : (a) Cage obtenue après réaction en flux (Figure reprise de M. Kitchin, K. Konstas, C. J. Sumby, M. L. Czyz, P. Valente, M. R. Hill, A. Polyzos and C. J. Doonan, *Chemical Communications* **2015**, 51, 14231-14234) ; (b) Cage obtenue par effet Template (Figure reprise de J. Taesch, V. Heitz, F. Topić and K. Rissanen, *Chemical Communications* **2012**, 48, 5118-5120).

Pour contrer cette difficulté, différentes stratégies sont mises en œuvre. On peut notamment citer l'utilisation de réactions covalentes dynamiques, la préorganisation structurale des éléments constitutifs (deux approches brièvement présentées ci-après), ou encore l'autoassemblage, qu'il soit dirigé par liaison-H ou par liaison de coordination. Cette dernière stratégie se situe au cœur de notre projet.

2.1.3. Cages construites par chimie covalente dynamique

Cette approche de la synthèse de cages moléculaires est basée sur des réactions covalentes réversibles créant un équilibre rapide qui permet la construction d'objets discrets sous contrôle thermodynamique.^[37] Historiquement, elle utilise la chimie réversible des imines.^[38] Par la suite, plusieurs types de fonctions se sont révélées efficaces pour atteindre des édifices covalents dynamiques comme par exemple les liaisons dans les esters boroniques, les liaisons disulfure, ou encore les liaisons oximes, hydrazones et thioesters.

Cette approche a notamment permis de synthétiser en milieu aqueux, des cages moléculaires de tailles diverses, par condensation/cyclisation de liaisons imines comme par exemple **E9** capable de complexer de petites molécules organiques tels que des époxydes ou des molécules aliphatiques halogénées (Figure 3a)^[39] ou encore le cryptophane **E10** qui s'est révélé efficace pour la complexation de multiples molécules organiques aromatiques ou aliphatiques (Figure 3b).^[40]

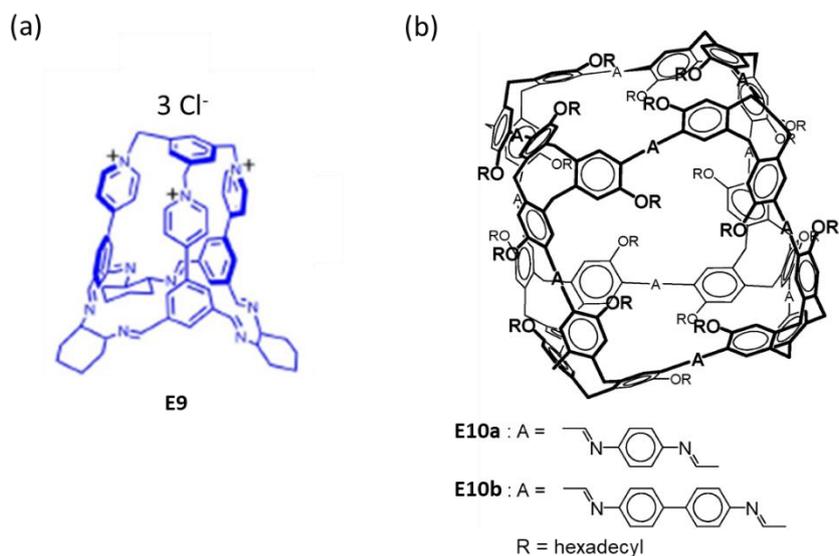


Figure 3 : (a) Structure de la cage **E9** formée avec des liaisons imines (Figure reprise de Y. Lei, Q. Chen, P. Liu, L. Wang, H. Wang, B. Li, X. Lu, Z. Chen, Y. Pan, F. Huang and H. Li, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 4705-4711) ; (b) Structure d'un cube **E10** formé à partir d'un CTV et de liaisons imines (Figure reprise de D. Xu and R. Warmuth, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7520-7521).

La synthèse de nombreux édifices s'appuient également sur les fonctions ester boronique ou disulfure comme la cage moléculaire **E11**^[41] ou le cyclophane **E12**.^[42]

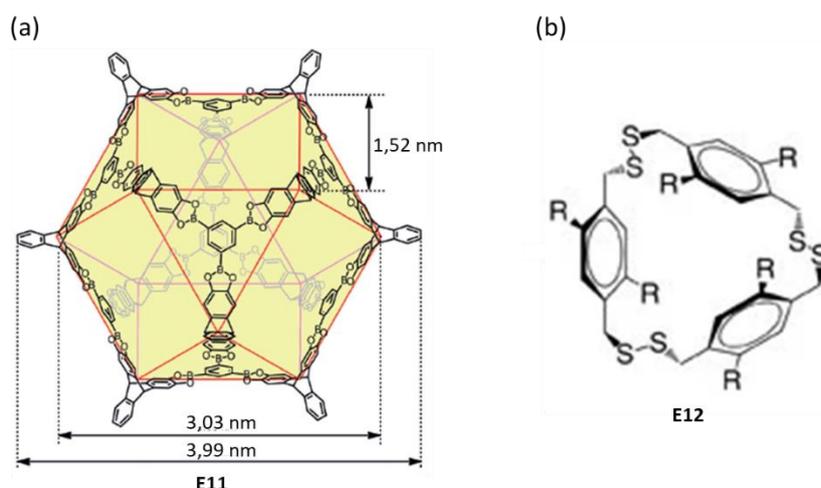


Figure 4 : (a) Cage formée à partir de la fonction esters boronique (Figure reprise de G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel and M. Mastalerz, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 1516-1520) ; (b) Récepteur formé à partir de fonctions disulfure (Figure reprise de M. S. Collins, M. E. Carnes, B. P. Nell, L. N. Zakharov and D. W. Johnson, *Nature Communications* **2016**, 7, 11052).

2.2. Cages supramoléculaires

2.2.1. Cages supramoléculaires construites par liaisons H et liaisons Halogène

La liaison hydrogène est une interaction clé de la chimie supramoléculaire, amplement impliquée dans le monde biologique, comme par exemple avec la double hélice de l'ADN. En s'inspirant de ces systèmes naturels, de nombreuses structures supramoléculaires de synthèse, comme les hélicates ou encore les foldamères ont été obtenus. Concernant le cas spécifique des récepteurs macrocycliques, on peut considérer par exemple la construction de la capsule auto-assemblée **E13** basée sur une plateforme calixarène et associant neuf molécules indépendantes par le biais de trente-six liaisons-H. La cage résultante est capable de complexer différentes petites molécules organiques planes (Figure 5).^[43]

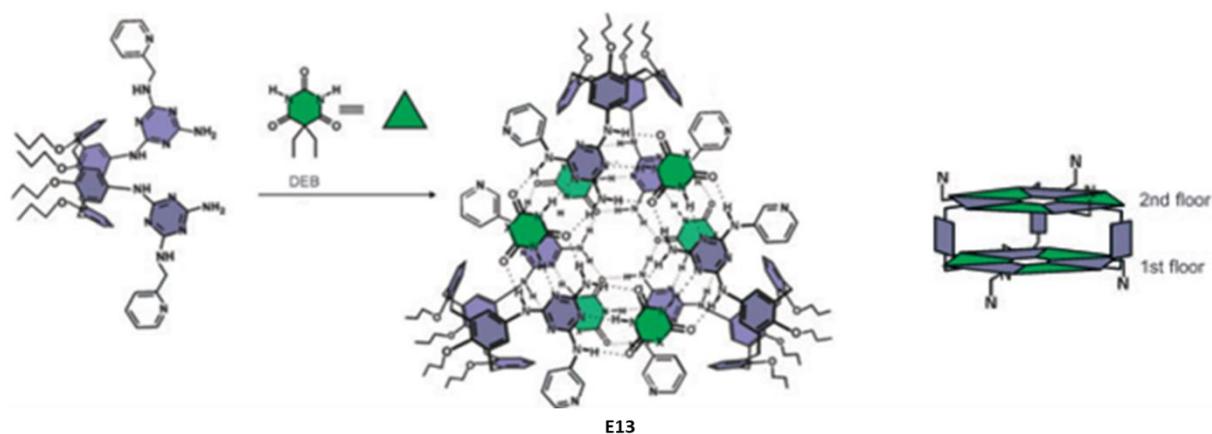


Figure 5 : Capsule auto-assemblée par liaison H basée sur une plateforme calixarène. (Figure reprise de M. A. Mateos-Timoneda, B. Kerckhoffs JeEnrico, M. C. A., M. Crego-Calama and D. N. Reinhoudt, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 3248-3253).

On peut également citer l'exemple de la capsule **E14** développée par J. Rebek, constituée de deux unités de type cavitand et de quatre dérivés du glycoluryl se liant entre eux par des liaisons hydrogène (Figure 6). Cette structure a permis l'encapsulation de différentes molécules neutres.^[44-45]

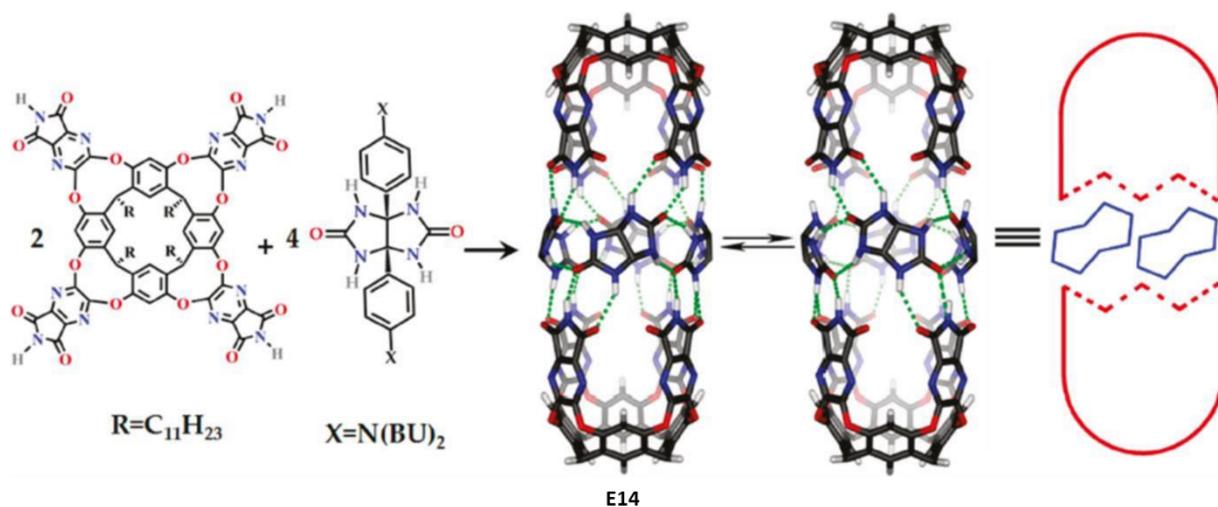


Figure 6 : Capsule auto-assemblée par liaisons H entre deux unités cavitand et quatre glycoluryl (Figure reprise de D. Ajami, H. Dube and J. Rebek, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 9689-9691).

Des édifices supramoléculaires peuvent aussi être construits par auto-assemblage dirigés par des liaisons Halogènes. En ce sens, et suivant un mode analogue à **E14**, une capsule auto-assemblée par liaison halogènes **E15** a été synthétisée par dimérisation d'un dérivé résorcin[4]arène. Cette capsule peut complexer de petites molécules organiques telles que le dioxane ou le dithiane.^[46]

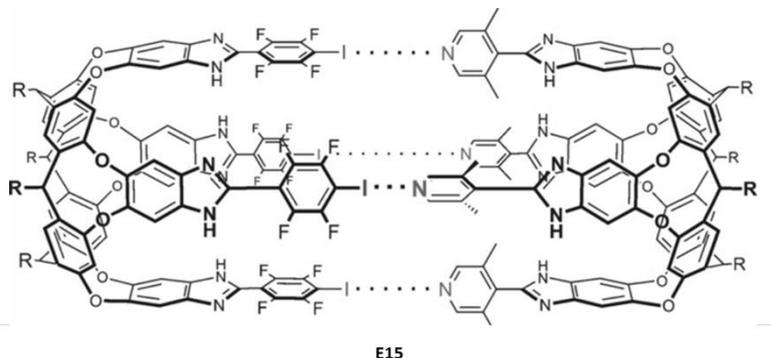


Figure 7 : Capsule **E15** auto-assemblée par liaisons Halogènes (Figure reprise de O. Dumele, N. Trapp and F. Diederich, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 12339-12344).

2.2.2. Cages supramoléculaires construites par coordination à des métaux

a) Généralités

L'auto-assemblage de structures discrètes dirigé par les métaux fait l'objet d'un intérêt continu depuis plusieurs décennies, comme en atteste les multiples revues récentes sur le sujet (liste non exhaustive).^[47-52] Cette méthode permet de construire des récepteurs bidimensionnels (2D) ou même tridimensionnels (3D) avec de hauts rendements et en une seule étape de synthèse. La liaison de coordination, hautement directionnelle, permet, en fonction de la nature du ligand et de la géométrie du métal, d'anticiper la géométrie de l'auto-assemblage résultant. Après une première étape cinétique dans laquelle les ligands donneurs de liaison de coordination et le complexe métallique accepteur réagissent pour former des oligomères intermédiaires, le système se corrige pour former l'espèce qui est thermodynamiquement la plus stable (Figure 8), convergeant ainsi vers une espèce discrète, plus favorable d'un point de vue entropique que des chaînes polymères.

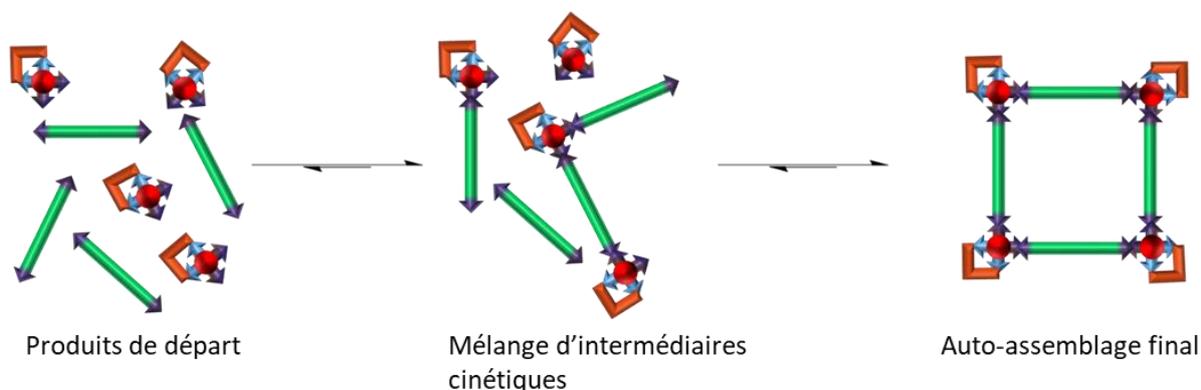


Figure 8 : Représentation du processus d'auto-assemblage dirigé par les métaux.

b) Considérations géométriques

Les réactions d'auto-assemblage dirigées par les métaux nécessitent deux prérequis : 1) les deux précurseurs doivent préférentiellement être structurellement rigides et posséder des angles d'approches prédéfinis ; 2) les deux composés de départ doivent être mélangés dans des conditions stœchiométriques. Ainsi, il est possible de construire des structures discrètes dont la géométrie peut être polygonale (cas de ligands ditopiques en présence de complexe métalliques à deux sites vacants) ou polyédrique (cas plus complexe avec des ligands polytopiques) comme présenté dans la Figure 9.^[53] Cette stratégie offre donc une multitude de possibilités, par combinaison de ligands polytopiques et de complexes métalliques.^[54]

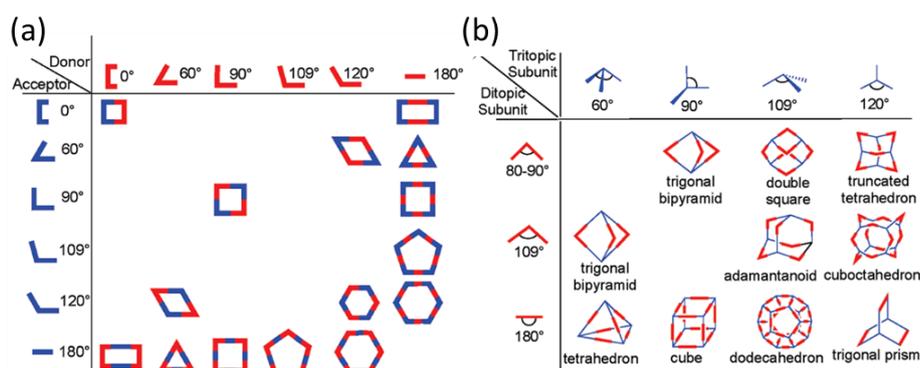


Figure 9 : (a) Combinaisons pour construire des polygones à géométries variables ; (b) Architectures 3D formées par combinaisons de ligands polytopiques. (Figure reprise de R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee and P. J. Stang, *Chemical Reviews* **2011**, 111, 6810-6918).

c) Quelques exemples

Le premier exemple d'édifice auto-assemblé par les métaux a été décrit par le groupe de M. Fujita en 1990.^[55] Ce macrocycle **E16** a été préparé en milieu aqueux par association d'un ligand ditopique 4,4'-bipyridine et d'un complexe métallique de palladium(II) cis-bloqué par un groupement éthylène diamine (Figure 10a). Depuis de nombreux nouveaux exemples de polygones supramoléculaires ont été développés.^[48, 52-53]

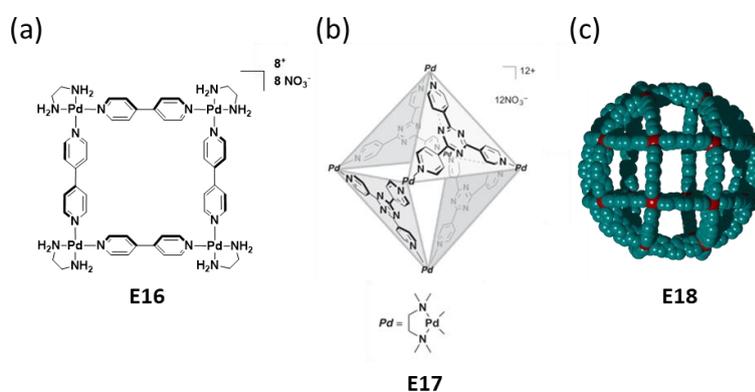


Figure 10 : Premiers édifices métalla-assemblés décrits par Fujita et Coll. : (a) carré **E16** ; (b) polyèdre **E17** (Figure reprise de M. D. Ward, *Chemical Communications* **2009**, 4487-4499) ; (c) Pseudo-sphère **E18** (Figure reprise de Q. F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi and M. Fujita, *Science* **2010**, 328, 1144-1147).

L'extension de cette méthode à des ligands polytopiques à plus de deux sites coordinants a conduit à la formation de nombreux édifices discrets supramoléculaires tridimensionnels (cages). Ces cages peuvent être tétraédriques,^[56] cubiques,^[57] octaédriques^[58] (Figure 10b) et atteindre des dimensions remarquables comme la pseudo-sphère **E18** comportant 24 complexes métalliques de palladium(II) et 48 ligands tritopiques (géométrie rhombicuboctaédrique, Figure 10c).^[59]

Deux exemples de contributions du groupe de Mukherjee sont représentées en Figure 11a,b. Ce dernier a décrit la préparation des prismes **E19** et **E20** à partir de précurseurs métalliques alcyne et des ligand bis- ou tri-pyridine.^[60] Parmi les ligands polytopiques, le motif tris(pyridyl)triazine a été très largement exploité par le groupe de M. Fujita. En plus de s'auto-organiser sous la forme d'un octaèdre avec des complexes plan carré de Palladium (édifice **E17**), ce ligand a été exploité pour la construction d'autres structures comme par exemple la cage de type « sandwich » (dans lequel les deux ligands se font face) **E21** de symétrie C_3 , obtenue par association avec un complexe de palladium(II) cis-bloqué et d'un espaceur bis(pyridine) (Figure 11c). Avec cet édifice, les auteurs se sont intéressés aux propriétés d'encapsulation de molécules aromatiques planes.^[61] Le développement de cages construites à partir de la tris(pyridyl)triazine ne faiblit pas comme le montre une revue récente.^[62]

Ces exemples traduisent la façon avec laquelle la complémentarité géométrique des sous unités permet d'atteindre des formes géométriques variées.

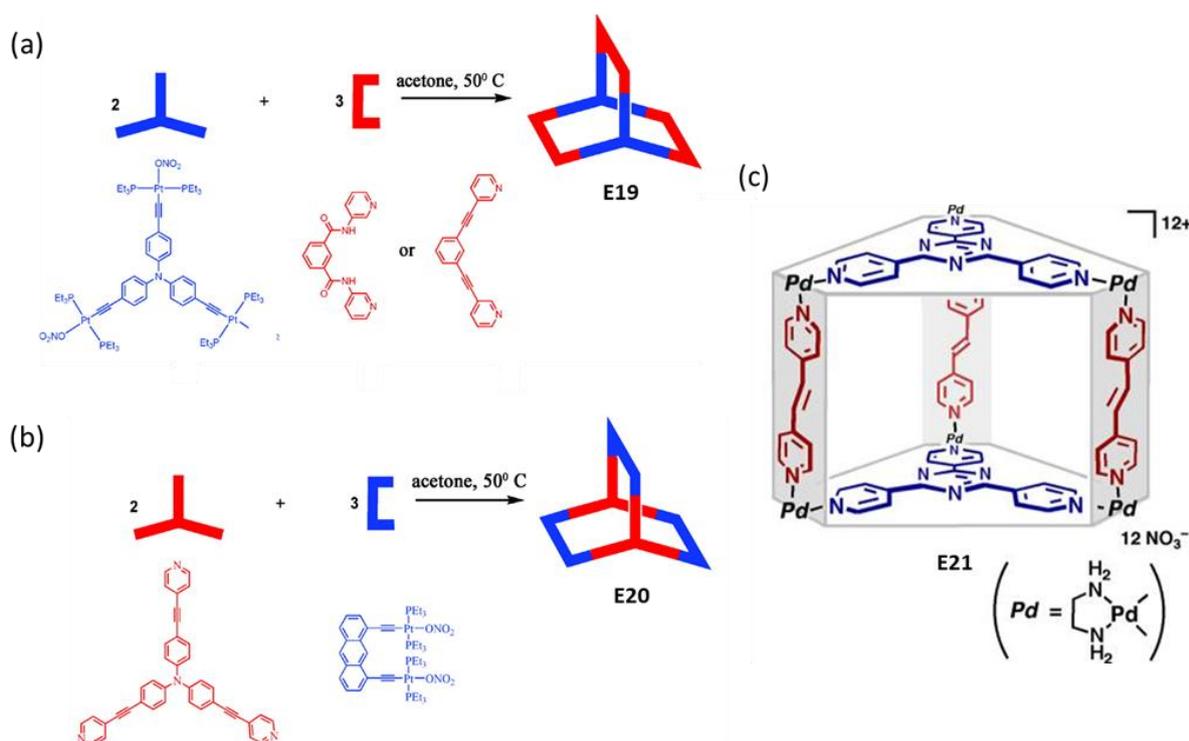


Figure 11 : (a) et (b) : Auto-assemblages de prismes trigonaux **E19**, **E20** décrits par Mukherjee et Coll. (Figure reprise de S. Ghosh, B. Gole, A. K. Bar and P. S. Mukherjee, *Organometallics* **2009**, 28, 4288-4296) ; (c) Prisme trigonal **E21** à base 1,3,5-triazine décrit par Fujita et Coll. (Figure reprise de Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita and M. Fujita, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, 106, 10435-10437).

d) Considérations thermodynamiques et cinétiques

La stratégie d'auto-assemblage dirigée par les métaux est donc basée sur des liaisons de coordination et permet d'obtenir des édifices à haute complexité en une seule étape avec, en général, de très bons rendements. Cet avantage provient de la réversibilité des liaisons mises en jeu dans le processus d'auto-assemblage. L'intérêt de la liaison de coordination métal-ligand est double : a) la gamme d'énergie (entre 60-200 kJ.mol⁻¹) de cette liaison est intermédiaire entre les liaisons purement covalentes (250-500 kJ.mol⁻¹) et les autres liaisons faibles (0-60 kJ.mol⁻¹), b) la nature prédictible et hautement directionnelle de cette liaison. Le caractère labile de la liaison de coordination permet donc de travailler en conditions dynamiques sous contrôle thermodynamique ce qui permet de corriger les erreurs synthétiques en transformant les oligomères intermédiaires en un produit stable (Figure 8).

Néanmoins, une espèce unique ne peut être obtenue que si elle est favorisée énergétiquement par rapport aux autres espèces. Dans certains systèmes plusieurs édifices sont susceptibles de cohabiter en solution. Un cas simple est celui d'un mélange triangle / carré issu de l'association d'un complexe métallique avec des angles à 90° et d'un ligand ditopique linéaire (Figure 12). La présence de cet équilibre peut être expliqué par les aspects thermodynamiques. En effet, alors que l'entropie avantage la formation du triangle qui fait intervenir moins de composants et donc génère plus d'espèces à partir de la même quantité de réactifs, l'enthalpie favorise le carré puisqu'elle cherche à minimiser les contraintes stériques (donc préfère un angle de 90° par rapport à 60° dans le triangle).

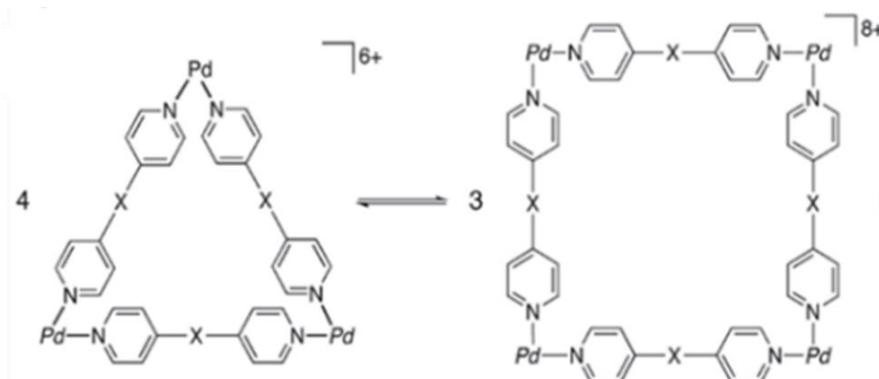


Figure 12 : Equilibre Triangle-Carré

Cet équilibre est susceptible d'être déplacé vers l'une ou l'autre espèce en suivant le principe de thermodynamique de Le Chatelier qui stipule qu'une perturbation émise sur un système en équilibre conduit à un nouvel équilibre : a) une augmentation de la concentration conduit à l'espèce avantagée par l'enthalpie (carré, voir aussi plus loin dans ce chapitre le cas des édifices entrelacées), b) une élévation de température (donc du désordre) profite à l'espèce entropique (triangle),^[63] c) la nature du solvant plus ou moins polaire peut aussi influencer sur l'équilibre.^[63-64]

e) Méthodes de caractérisation

Au-delà de l'aspect synthèse, propre à cette stratégie d'auto-assemblage, une étape importante est la caractérisation des édifices obtenus qui sont souvent hautement symétriques. La caractérisation définitive

requiert le plus souvent une combinaison de plusieurs analyses. La RMN constitue bien évidemment le premier outil essentiel de caractérisation de ces assemblages. Il est parfois utile d'opérer sur plusieurs noyaux (^1H , ^{19}F , ^{31}P ou même encore ^{195}Pt dans certains cas), ces derniers éléments étant souvent présents dans les assemblages. Cependant, la formation d'une structure géométriquement symétrique s'accompagne classiquement d'une simplification des spectres ^1H et ^{13}C . Une méthode complémentaire utile et extrêmement utilisée est la RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy). La RMN DOSY nous donne un spectre en 2D (déplacement chimique vs coefficient de diffusion) dans lequel deux informations à extraire sont essentielles : le nombre d'espèces en solution, et leurs tailles relatives. La présence d'un alignement unique de l'ensemble des tâches de diffusion indique la présence d'une seule espèce en solution. Dans cet exemple, la coexistence de trois espèces en solution a été démontré par RMN DOSY car trois coefficients de diffusion distincts sont observables (Figure 13).^[65]

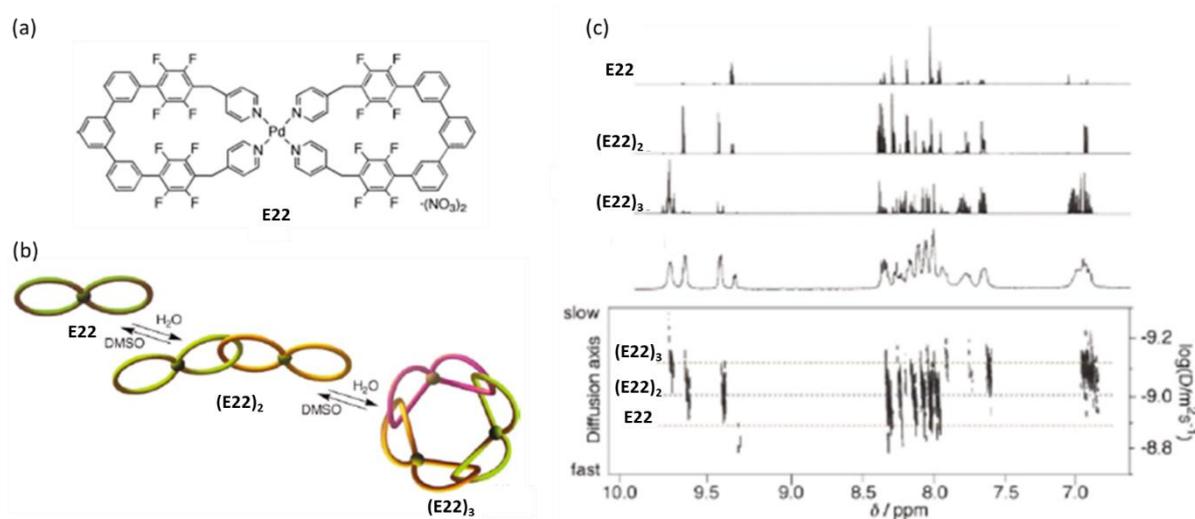


Figure 13 : (a) Structure de **E22** ; (b) Structure des caténanes dimère et trimère ; (c) Comparaison des spectres RMN ^1H des trois espèces indépendantes et du mélange ainsi que le RMN DOSY correspondante. (Figure reprise de A. Hori, K.-i. Yamashita, T. Kusakawa, A. Akasaka, K. Biradha and M. Fujita, A Circular Tris[2]Catenane from Molecular 'Figure-of-Eight', *Chemical Communications* **2004**, 1798-1799).

La RMN DOSY donne donc un accès direct au coefficient de diffusion hydrodynamique D des constituants en solution. Il est alors possible de déterminer le rayon hydrodynamique (r_H) de l'espèce concernée à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein, qui correspond approximativement à la taille de l'édifice formé (Équation 1).^[66-68]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}$$

Équation 1 : Equation de Stokes-Einstein ; D représente le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), k_B la constante de Boltzmann ($1,380 \text{ J.K}^{-1}$), T est la température absolue (K), η la viscosité du solvant (Pa.s) et r_H le rayon hydrodynamique (m) aussi appelé le rayon de Stokes.

La spectrométrie de masse constitue la seconde technique d'analyse des auto-assemblages et est particulièrement utile pour déterminer la stœchiométrie des édifices obtenus.^[69] Plusieurs modes

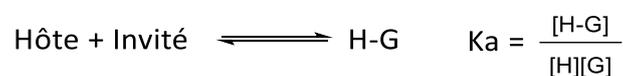
d'ionisation peuvent être utilisés mais le mode d'ionisation ESI est une bonne méthode pour analyser les espèces en solution de métalla-assemblages. L'énergie engagée est souvent moins importante, ce qui permet de limiter la fragmentation des ions. Il est alors possible d'observer différents ions identifiés par leur rapport m/z. Avec l'utilisation d'analyseurs de masse par résonance cyclotronique d'ions par transformée de Fourier, une nouvelle étape a été franchie (FTICR). La détection est basée sur la désexcitation des ions à leur fréquence adéquate après application d'un champ magnétique intense. Chaque ion possède sa propre fréquence de rotation. Une fois le signal électrique enregistré, il subit une transformation mathématique de Fourier pour obtenir le spectre de masse attendu et les ions peuvent être identifiés aux rapports m/z correspondants. Pour cette thèse, les spectres de masses ESI FTICR ont tous été enregistrés au Laboratoire de Chimie et Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) de Metz, en collaboration avec le Professeur Frédéric Aubriet et le Dr. Vincent Carré.

Enfin, la dernière technique de caractérisation des auto-assemblages, et non la moins importante, est la technique de diffraction des rayons X qui permet de déterminer la structure des auto-assemblages à l'état solide, qui n'est donc pas nécessairement l'espèce majoritaire présente en solution. Elle nécessite l'obtention de monocristaux, souvent difficiles à obtenir pour ces édifices de grande taille. En effet, ceux-ci présentent une cavité propice à l'inclusion de molécules de solvant, dont la désorption conduit souvent à la dégradation du cristal s'il est à sec. En pratique, les monocristaux sont isolés de la solution à partir de laquelle ils ont été obtenus à l'aide d'une huile amorphe, et les enregistrements sont réalisés à basse température pour limiter leur dégradation. Ces analyses sont réalisées à Angers au sein du laboratoire.

2.3. Récepteurs moléculaires auto-assemblés par les métaux

2.3.1. Chimie Hôte-Invité

De manière générale, l'hôte est une macromolécule ou un composé macrocyclique apte à stabiliser un substrat de plus petite taille. Les assemblages supramoléculaires sont ainsi « des complexes composés d'au minimum deux molécules s'arrangeant mutuellement dans une unique structure stabilisée par des forces intermoléculaires » d'après Cram.^[70] L'association entre un système hôte et un invité repose donc sur des interactions de faible énergie. Sur le plan thermodynamique, l'association hôte-invité est définie par une constante d'association K_a caractérisant l'équilibre de complexation et définie de la façon suivante :



L'ensemble de ces concepts s'appliquent aux cages de coordination puisque l'une de leur caractéristique principale est qu'elles intègrent une cavité. Ces objets ont donc été très largement exploités dans le domaine de la reconnaissance moléculaire avec de nombreuses applications potentielles telles que la dépollution,^[71] la vectorisation de médicaments,^[72] la catalyse en milieu confiné^[73] ou encore la séquestration de composés dangereux ou instables.^[74]

2.3.2. Encapsulation d'anions

De par leur nature généralement cationique, les cages de coordination offrent un environnement propice à l'encapsulation d'espèces anioniques.^[75] Le groupe de J. Nitschke qui est extrêmement actif dans la construction d'édifices de coordination fonctionnels a décrit de nombreux édifices supramoléculaires, notamment à base de fer(II), construits à partir de ligands ditopique ou polytopiques, pouvant pour certains encapsuler de petits anions (Figure 14). La cage pyramidale **E23**, construite à partir de ligands linéaires présente des constantes d'association pour des anions tels que ClO_4^- , PF_6^- et NTf_2^- de l'ordre de 10^3 à 10^6 dans l'acétonitrile indiquant une très bonne capacité de complexation (Figure 14a).^[76] La cage flexible et soluble dans l'eau **E24**, construite à partir d'un ligand azaphosphatrane tritopique, a permis quant à elle l'encapsulation d'anions avec des volumes allant de 35 à 219 Å³ grâce à des liaisons hydrogènes et à des interactions électrostatiques.^[77]

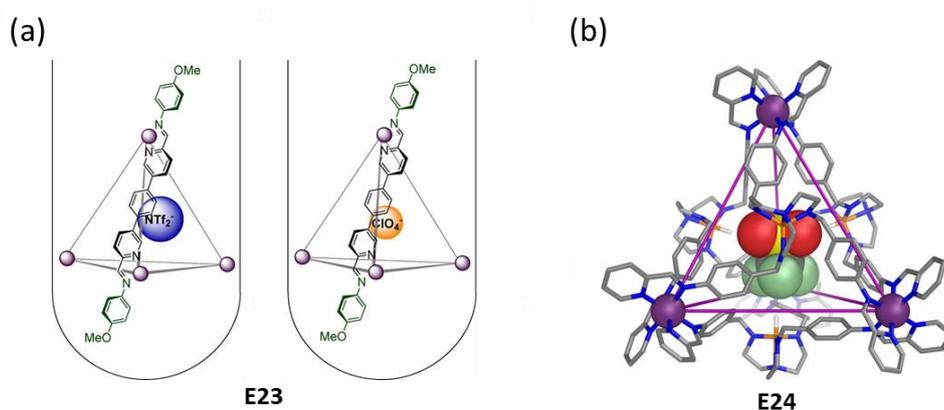


Figure 14 : (a) Exemples d'encapsulation d'anions NTf_2^- et ClO_4^- dans une cage pyramidale (Figure reprise de S. Ma, M. M. J. Smulders, Y. R. Hristova, J. K. Clegg, T. K. Ronson, S. Zarra and J. R. Nitschke, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 5678-5684). (b) Structure RX d'un ion triflate encapsulé dans **E24** (Figure reprise de D. Zhang, T. K. Ronson, J. Mosquera, A. Martinez, L. Guy and J. R. Nitschke, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 6574-6577).

Une complexation sélective d'invités anioniques NO_3^- par l'édifice **E25**, même en présence de l'anion PF_6^- , a été décrite par le groupe de P. Stang^[78] (Figure 15a). La particularité du système **E26**, de symétrie C_4 (Figure 15b) est que l'interaction électrostatique entre l'anion et la cage est favorisée par l'existence d'une coordination faible entre les atomes de l'anion PF_6^- et les atomes de Palladium de la cage hôte.^[79] La combinaison de liaison de coordination et de liaisons hydrogènes peut aussi être bénéfiques à l'encapsulation d'un invité. C'est par exemple le cas avec l'encapsulation de l'anion BF_4^- dans la cage **E27** (Figure 15c).^[80]

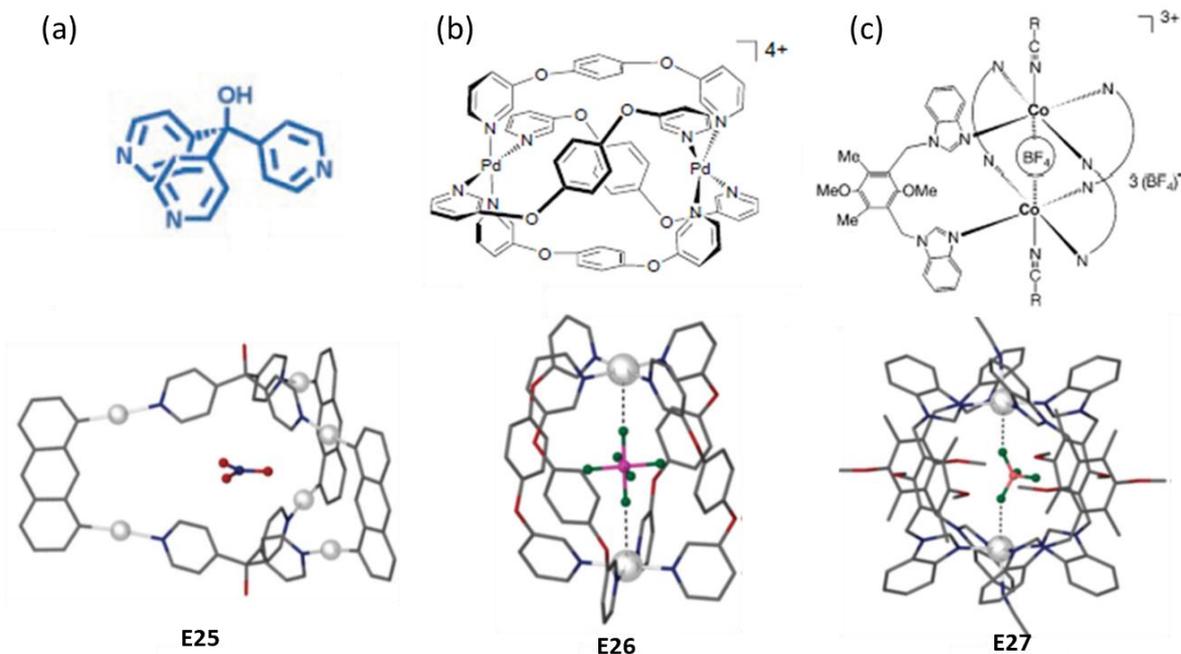


Figure 15 : Encapsulation d'anions (NO_3^- , **E25** ; PF_6^- , **E26** et BF_4^- , **E27**) dans des auto-assemblages de symétrie C_3 et C_4 . (Figure reprise de: (a) C. J. Kuehl, Y. K. Kryschenko, U. Radhakrishnan, S. R. Seidel, S. D. Huang and P. J. Stang, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 4932-4936.; (b) D. A. McMorran and P. J. Steel, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 3295-3297.; (c) H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon and L. Raehm, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 4543-4546.

2.3.3. Encapsulation de molécules neutres

Étant donné l'absence d'interactions intermoléculaires électrostatiques fortes, la complexation d'invités neutres est plus difficile à aborder. Les interactions hôte-invité sont dans ce cas plus diffuses et nécessitent la conception de récepteurs pré-organisés avec une grande surface d'interaction complémentaire à la géométrie de l'invité pour maximiser les interactions. Un autre paramètre clé de la complexation de molécules neutres par des métalla-cages est la désolvatation. En effet, il est nécessaire que l'affinité d'un invité pour la cavité hydrophobe soit plus forte que l'enthalpie de solvataion de l'invité. Les cages hydrosolubles sont très intéressantes et ont beaucoup été développées puisqu'elles permettent de solubiliser des molécules organiques apolaires insolubles en milieu aqueux, et bénéficient de l'effet hydrophobe qui leur confère des propriétés remarquables.^[49]

En 2019, le groupe de Fujita a par exemple démontré la possibilité d'encapsuler en milieu aqueux des substrats linéaires flexibles (diterpénoides) dans la cavité hydrophobe de **E17** (Figure 16).^[81]

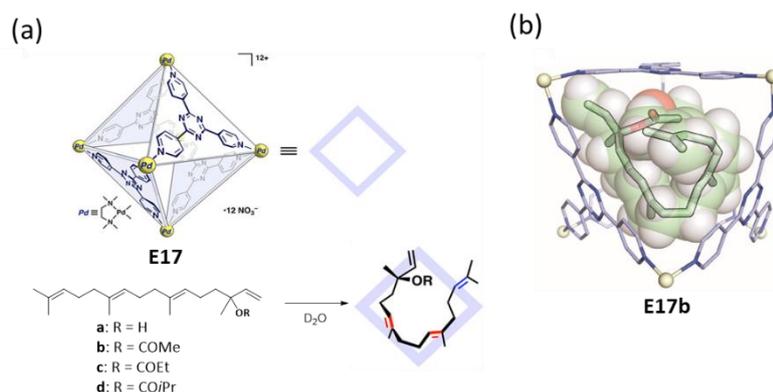


Figure 16 : (a) Cage supramoléculaire **E17** et les invités testés **a**, **b**, **c**, **d** ; Structures RX des complexes d'inclusion : (b) de l'invité **b** dans **E17** (Figure reprise de H. Takezawa, T. Kanda, H. Nanjo and M. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 5112-5115).

Un autre exemple décrit par le groupe de Nitschke présente le cas de deux tétraèdres de FeII₄L₆ isostructuraux qui, selon la nature du dérivé biphenyle 4,4'-diaminé employé pour leur préparation, sont solubles dans l'acétonitrile ou dans l'eau (Figure 17). La cage soluble dans l'acétonitrile **E28**, encapsule de petits anions inorganiques tels que Cl⁻, I⁻, BF₄⁻ ou ClO₄⁻ mais ne permet pas de complexer des anions plus gros ou des molécules organiques (Figure 17a).^[82] En revanche, la structure analogue **E29**, disulfonate, est soluble dans l'eau et peut y complexer une grande variété de molécules organiques neutres (Figure 17b).^[83] La taille des invités est le facteur le plus important pour déterminer si une molécule peut ou non se loger dans la cavité. La forme de l'invité influe également sur le taux d'insertion, les molécules planes étant encapsulées plus rapidement que les molécules non planes de taille similaire.^[84]

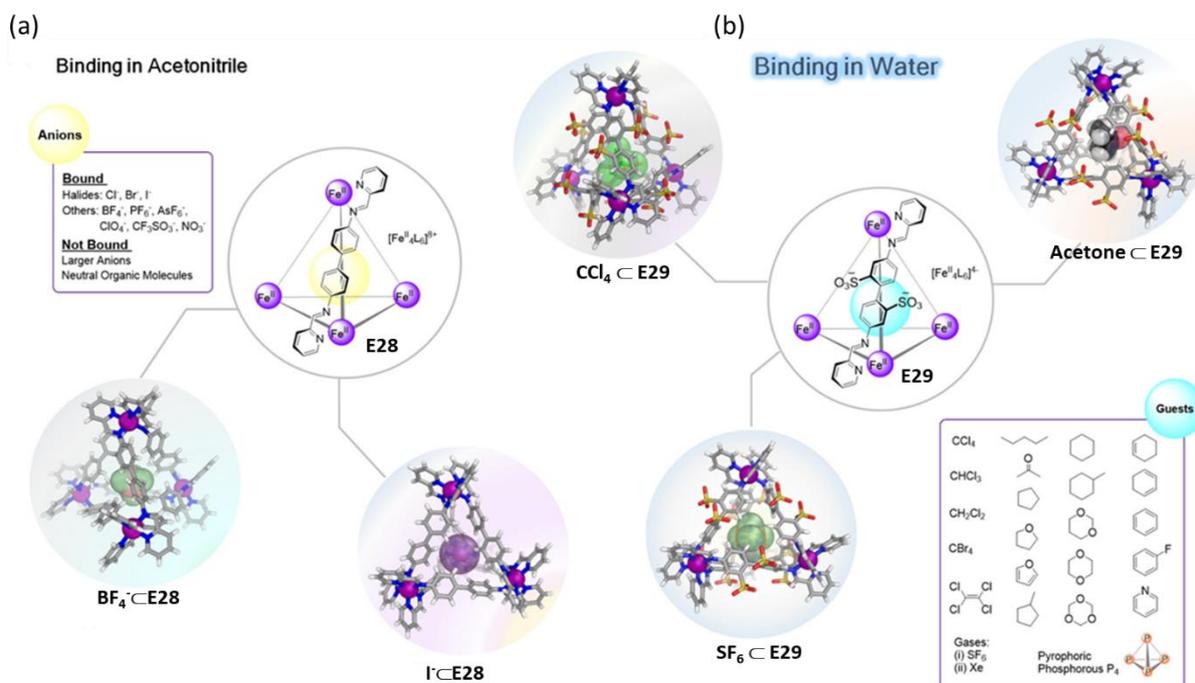


Figure 17 : (a) Exemple de cage **E28** soluble dans l'acétonitrile encapsulant de petits anions ; (b) Exemple de cage **E29** soluble dans l'eau pouvant encapsuler des molécules organiques. (Figure reprise de E. G. Percástegui, T. K. Ronson and J. R. Nitschke, *Chemical Reviews* **2020**, 120, 13480-13544).

De nombreux exemples d'édifices supramoléculaires solubles en milieu organique et capables de complexer des molécules organiques sont décrits.^[11] C'est par exemple le cas du metalla-prisme supramoléculaires **E30** décrits par Peris^[85] en 2019 (Figure 18), dans le lequel deux ligands à base triphénylènes se font face. Ce système est capable d'encapsuler de multiples molécules planes aromatiques telles que l'antracène, le pyrène, le pérylène, le triphénylène ou le coronène.

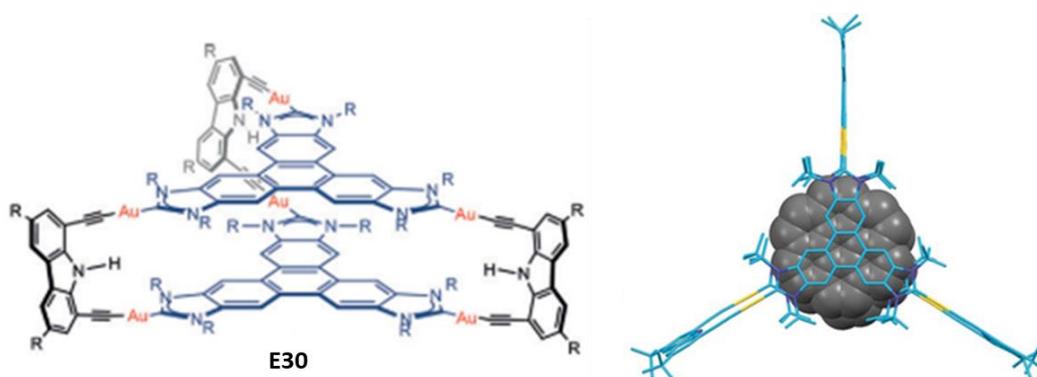


Figure 18 : Cage métalla-assemblée pouvant encapsuler des molécules aromatiques, ici le coronène (Figure reprise de S. Ibáñez and E. Peris, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 6693-6697).

Dans le domaine de la chimie hôte-invité, de nombreux travaux ont été développés pour concevoir des hôtes adaptés la reconnaissance des fullerènes, des composés importants dans le domaine de l'optoélectronique. Le groupe de X. Ribas a notamment publié une revue sur le sujet en 2016.^[86]

Par exemple, le prisme trigonal de nickel **E31** présente de bonnes propriétés d'encapsulation pour le C₆₀, avec une cavité de 1028 Å³. Les auteurs ont aussi démontré que cette cage permettait même une reconnaissance sélective du C₇₀ par rapport au C₆₀ (Figure 19).^[87]

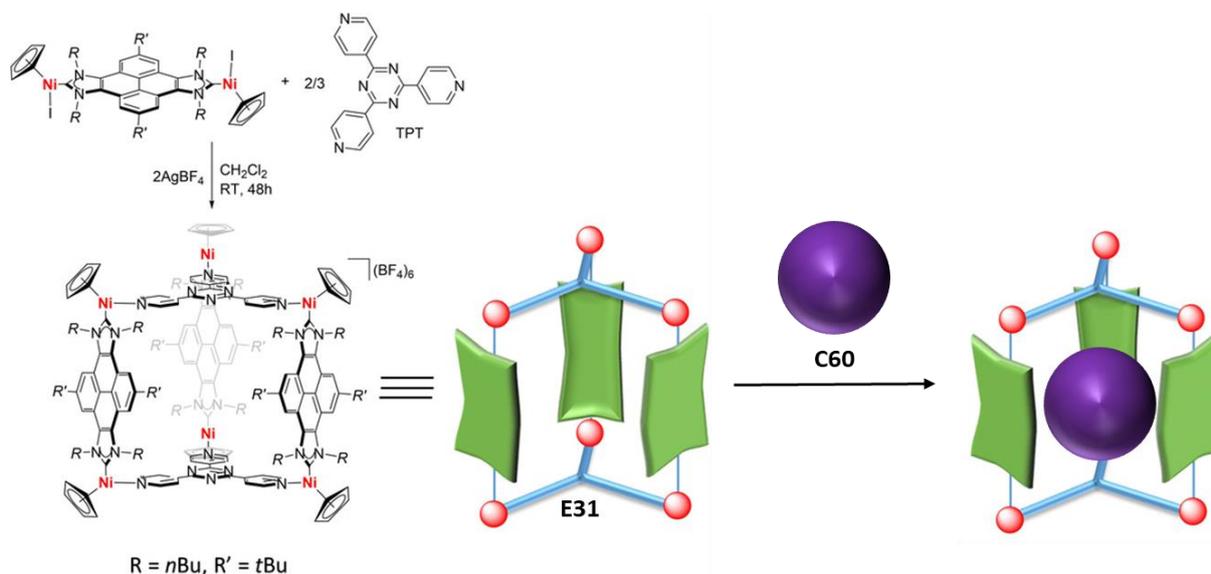


Figure 19 : Complexation du C₆₀ dans la cage **E31** (Figure reprise de V. Martínez-Agramunt, D. G. Gusev and E. Peris, *Chemistry* **2018**, 24, 14802-14807).

En 2015, le groupe de Yoshizawa a développé une capsule moléculaire de palladium(II) **E32** (Figure 20a) permettant à celle-ci d'encapsuler une molécule de fullerène C₆₀ fonctionnalisé ou une molécule de C₇₀

(Figure 20b).^[88] Ce phénomène de reconnaissance est facilité par la bonne complémentarité géométrique de la cavité et des dérivés de fullerène.

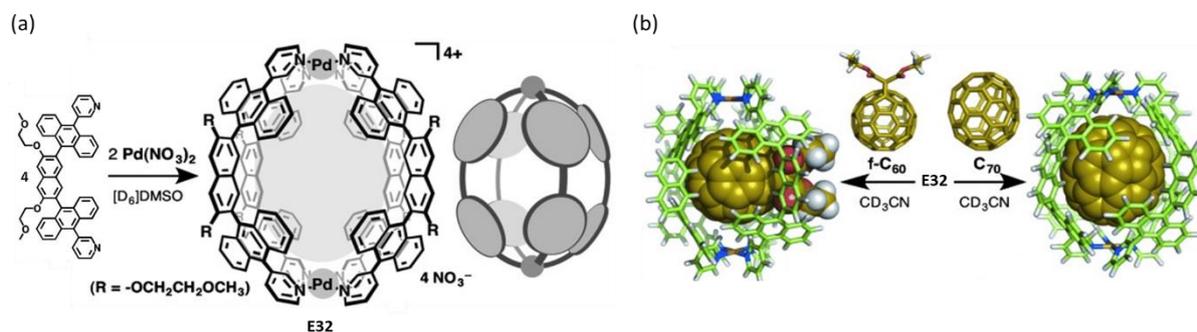


Figure 20 : (a) Synthèse de la capsule moléculaire **E32** ; (b) Complexation de C₆₀ fonctionnalisé ou de C₇₀ dans la capsule **E32** (Figure reprise de M. Yamashina, T. Yuki, Y. Sei, M. Akita and M. Yoshizawa, *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 4200-4204).

D'autres édifices, plus volumineux, ont également démontré leur affinité pour ces molécules sphériques. C'est notamment le cas du prisme pyramidal à base de pérylènediimide **E33** construit par le groupe de F. Würthner (Figure 21).^[89-90]

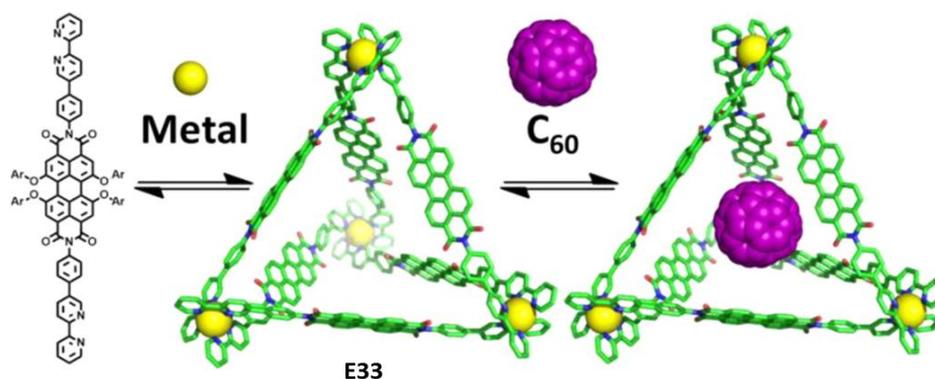


Figure 21 : Processus d'encapsulation du fullerène dans la cage **E33** (Figure reprise de K. Mahata, P. D. Frischmann and F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 15656-15661).

Enfin, le groupe de X. Ribas, a quant à lui activement travaillé à la préparation de cages de coordination cubique **E34**, **E35** constituées de panneaux à base porphyrine,^[91] pour l'encapsulation du C₆₀ et de l'un de ses dérivés, le C₆₀-PCBM. La distance entre les deux ligands étant supérieure à 10 Å, le C₆₀ (diamètre 7 Å) peut s'insérer dans la cavité,^[91-92] qui peut même loger une molécule C₇₈ (Figure 22a).^[93] Cette cage a permis de contrôler la régiosélectivité de la réaction de Bingel-Hirsch sur le fullerène C₆₀ (Figure 22b).^[94]

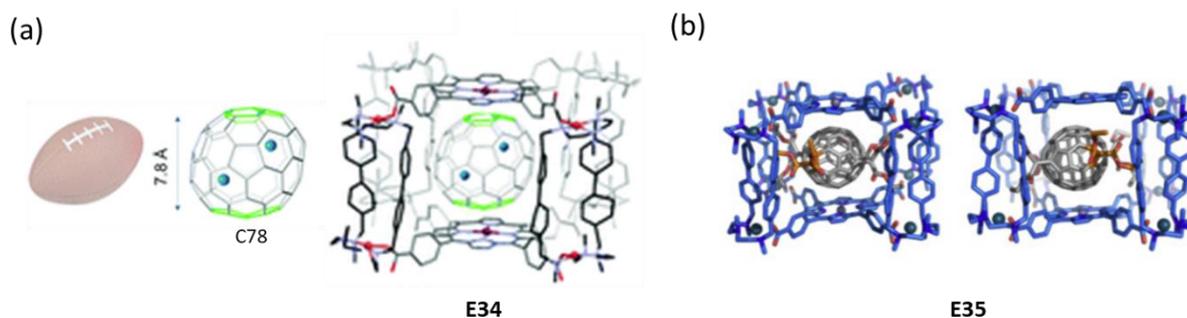


Figure 22 : (a) Cage auto-assemblée pouvant encapsuler une molécule C_{78} (Figure reprise de C. Fuertes-Espinosa, J. Murillo, M. E. Soto, M. R. Ceron, R. Morales-Martínez, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, L. Echegoyen and X. Ribas, *Nanoscale* **2019**, 11, 23035-23041) ; (b) Cage auto-assemblée permettant de modifier la réactivité du fullerène (Figure reprise de C. Fuertes-Espinosa, C. García-Simón, M. Pujals, M. Garcia-Borràs, L. Gómez, T. Parella, J. Juanhuix, I. Imaz, D. Maspoch, M. Costas and X. Ribas, *Chem* **2020**, 6, 169-186).

2.3.4. Invités multiples

Un des verrous à surmonter notamment pour des applications en catalyse en milieu confiné ou en encore pour la stabilisation d'associations instables en solution, réside dans la production de récepteurs supramoléculaires capables d'encapsuler plusieurs invités simultanément. Le groupe de Nitschke a récemment publié une revue sur ce sujet spécifique.^[10] Ce groupe a par exemple préparé l'édifice **E36** construit par association de ligands porphyrines et de Fer (II). Cette cage présente une forte affinité pour les dérivés du fullerène C_{60} et C_{70} mais est également capable d'encapsuler 3 molécules de coronène qui s'empilent dans la cavité et qui permettent, selon les conditions, de déplacer une molécule de C_{60} préalablement encapsulée (Figure 23).^[95]

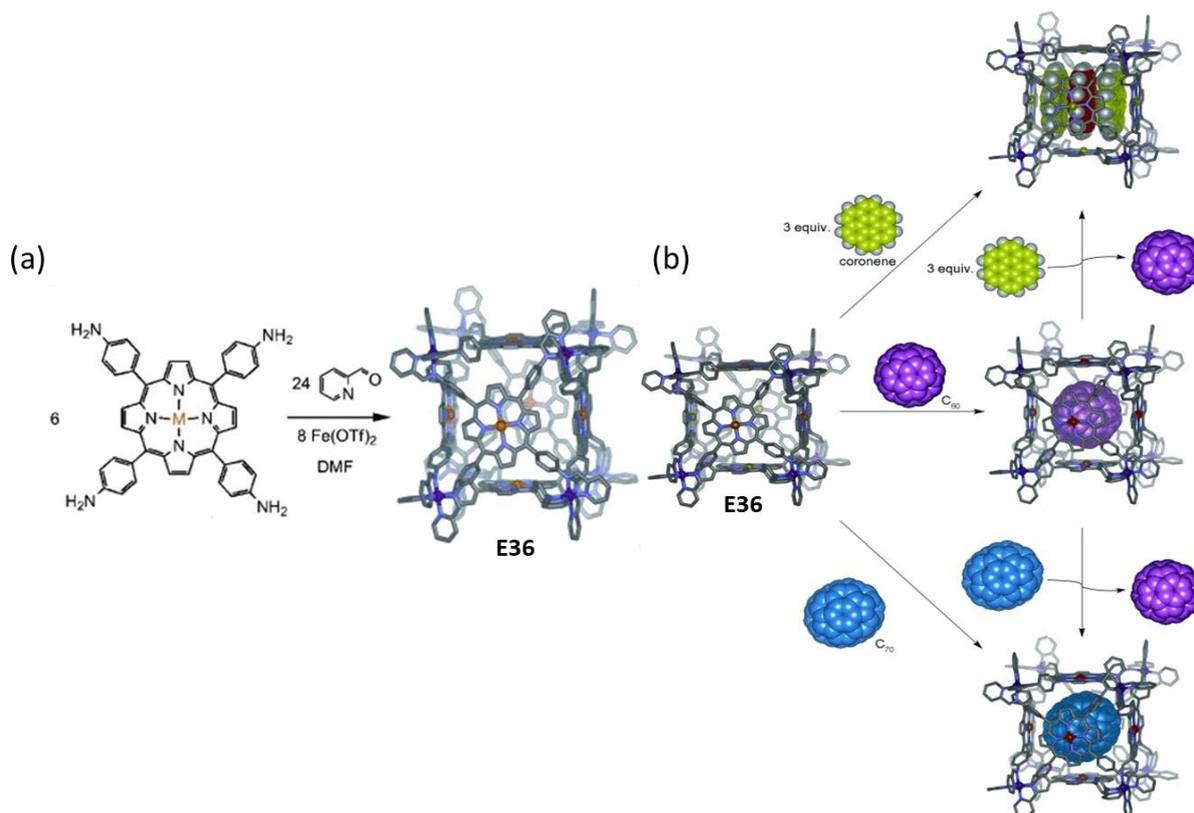


Figure 23 : (a) Synthèse de la cage moléculaire à base porphyrine **E36** ; (b) Processus d'encapsulation du coronène, du C₆₀ dans **E36** (Figure reprise de W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg and J. R. Nitschke, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 3479-3483).

La possibilité d'encapsuler plusieurs molécules de fullerènes a aussi été démontrée.^[96] Le même groupe a ainsi décrit la formation d'un auto-assemblage pyramidal de fer (II), à base porphyrine de nickel, pouvant encapsuler jusqu'à quatre molécules de C₆₀ dans sa cavité grâce aux interactions fullerène/porphyrine. Ils ont réussi à obtenir une structure par diffraction des rayons X du système hôte-invité comportant trois molécules de fullerènes (Figure 24).^[97]

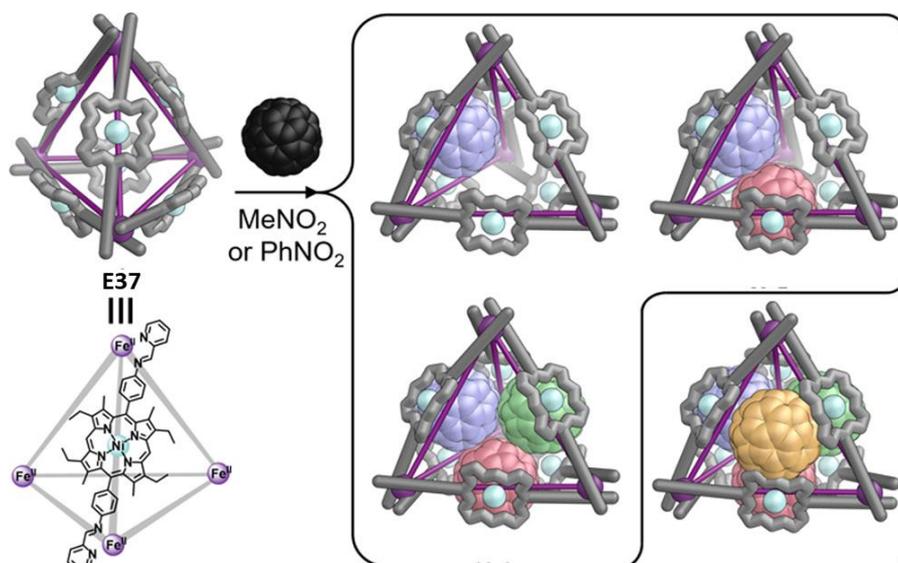


Figure 24 : Encapsulation de plusieurs invités Fullerène au sein d'une même cage **E37** décrite par Nitschke et Coll. (Figure reprise de F.J. Rizzuto, D.M. Wood, T.K. Ronson and J.R. Nitschke, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 11008-11011).

En s'appuyant sur des interactions entre invités, il est également possible de favoriser l'encapsulation de substrats différents au sein d'un même édifice. Le groupe de Fujita, a par exemple décrit la synthèse d'un prisme supramoléculaire de palladium(II), construit à partir de deux ligands triazine connectés par un espaceurs 4,4'-bipyridine.^[98] Cet édifice est capable de complexer un ligand tris(pyridyl)triazine libre (non coordiné), pris en sandwich entre deux molécules de coronène. Une telle disposition est favorisée par de fortes interaction π - π et l'alternance des motifs donneur-accepteur dans l'empilement (Figure 25a).^[99]

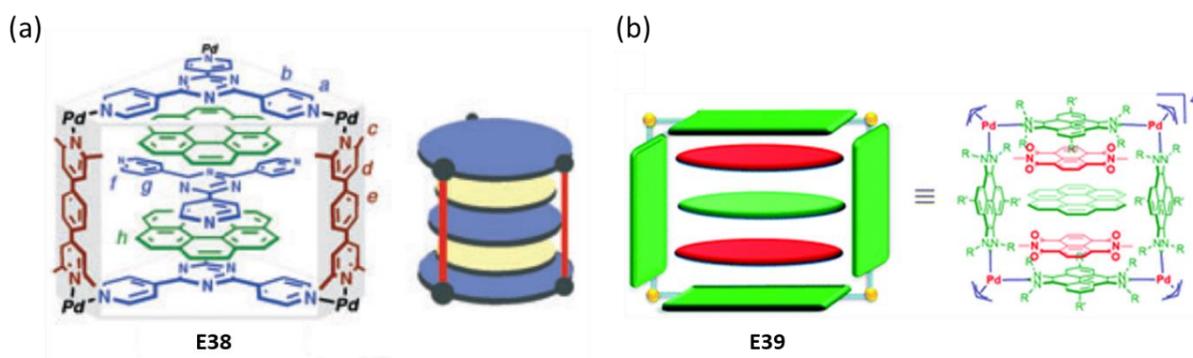


Figure 25 : (a) Complexe d'inclusion **E38** intégrant deux molécules de coronène (faible donneur) ainsi qu'un ligand triazine accepteur de façon alterné (Figure reprise de M. Yoshizawa, J. Nakagawa, K. Kumazawa, M. Nagao, M. Kawano, T. Ozeki and M. Fujita, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 1810-1813) ; (b) Complexe d'inclusion **E39** intégrant deux dérivés du naphthalenediimide accepteur et une molécule donneur (coronène ou pyrène) (Figure reprise de V. Martínez-Agramunt and E. Peris, *Chemical Communications* **2019**, 55, 14972-14975).

On peut également mentionner les travaux du groupe de Peris, qui s'est appuyé lui aussi sur des interactions donneur-accepteur pour faciliter la complexation de deux types de molécules dans une cage. A l'inverse de **E39**, les parois sont constituées de motifs riches en électrons et permettent cette fois

l'encapsulation d'un motif donneur (coronène ou pyrène) pris en sandwich entre deux motifs accepteur naphthalènediimide (Figure 25b).^[100]

2.3.5. Libération contrôlée d'invité

De par leur accessibilité aisée et leur aptitude à encapsuler des invités, les métalla-cages auto-assemblées font ces dernières années l'objet de nombreuses études visant à contrôler le relargage des invités. Ce processus est important pour des applications comme la dépollution, la vectorisation de médicaments ou encore la libération du substrat dans la cadre de réactions réalisées en milieu confinées. Plusieurs voies sont en principe envisageables pour altérer l'interaction hôte-invité jusqu'à obtenir l'expulsion de ce dernier hors de la cavité, et font appel à différents stimuli agissant sur l'invité ou le récepteur (pH, propriétés redox, irradiation, échange).^[101]

a) Par stimulation sur l'invité

Le premier exemple de relargage à partir d'une métalla-cage date de 1998 et a été décrit par le groupe de Fujita en utilisant un stimulus acide-base et la cage **E17** vue précédemment.^[102] Ils ont démontré qu'il était possible de libérer de façon contrôlée et réversible l'invité N,N'-diméthylaniline par protonation. En effet la perte d'interactions hydrophobes due à la protonation de l'invité ainsi que les interactions électrostatiques entre la cage cationique **E17** et l'invité protoné entraînent l'expulsion du substrat hors de la cavité. Le processus est réversible par ajout d'une base (Figure 26a).

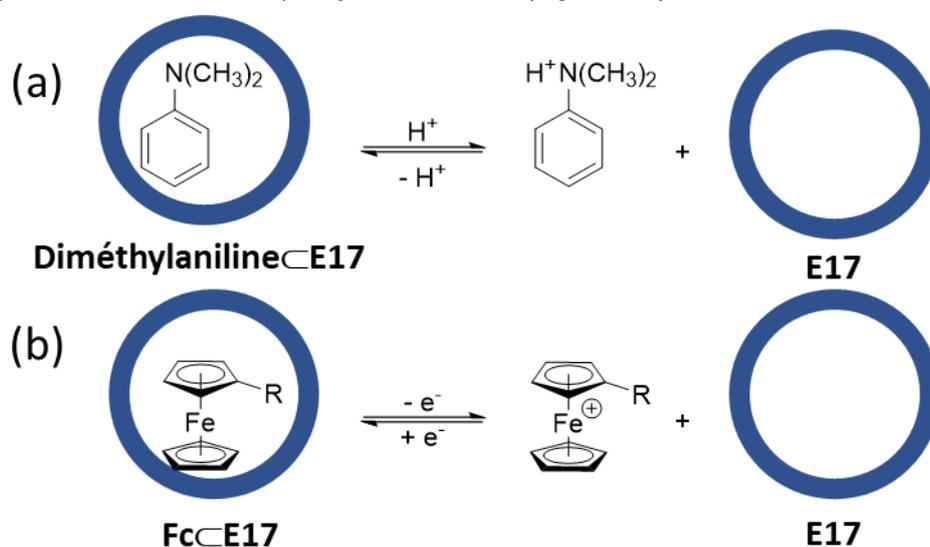


Figure 26 : (a) Processus réversible de relargage de l'invité N,N'-diméthylaniline dans la cage **E17** ; (b) Représentation Schématique du relargage réversible d'invités ferrocène dans l'octaèdre **E17** ($R = \text{H}, -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{COOH}$).

Utilisant la même cage **E17**, l'équipe de Fujita a également montré comment l'oxydation d'un invité pouvait conduire à son expulsion.^[103] En effet, l'oxydation chimique du ferrocène encapsulé dans la cage cationique **E17** permet sa libération principalement pour des raisons électrostatiques (Figure 26b).

En s'intéressant à des substrats d'intérêt biologique, le groupe de Ward a démontré récemment que l'expulsion d'un substrat neutre pouvait s'opérer aussi bien en milieu acide par protonation de l'invité qu'en milieu basique par déprotonation.^[104] Ces modifications d'affinité pour l'hôte en fonction de l'état de charge des invités est principalement due au phénomène de solvatation puisque les formes chargées de l'invité, qu'elles soient cationiques ou anioniques, sont mieux solvatées dans l'eau sous leur forme libre que les espèces neutres.

Le groupe de G. Clever s'intéresse depuis plusieurs années à la construction d'édifices de coordination construits à partir de ligands dits en forme de « banane » et de cations métalliques non décorés. Les cages obtenues sont de type M_2L_4 et leur géométrie leur confère des propriétés d'encapsulation intéressantes en particulier pour des espèces anioniques tels que des composés organiques portant des fonctions sulfonates. La photo-isomérisation cis-trans du cis-4,4'-azobenzène bis-sulfonate contenu dans la cavité, conduit par irradiation lumineuse à son expulsion (Figure 27).^[105]

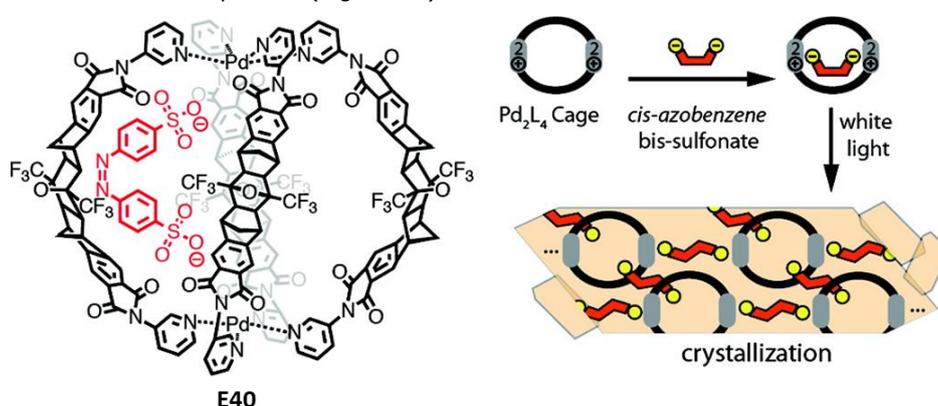


Figure 27 : Relargage du cis-4,4'-azobenzène bis-sulfonate par irradiation et photo-isomérisation à l'intérieur de l'édifice **E40** (Figure reprise de G. H. Clever, S. Tashiro and M. Shionoya, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 9973-9975).

b) Par stimulus sur l'hôte

Une approche complémentaire permettant le contrôle des interactions entre métalla-cages et invités, consiste à appliquer un stimulus à l'hôte avec pour effet une modulation de ses propriétés d'encapsulation associée à un changement de forme, d'état de charge ou encore à un désassemblage.

Le groupe de Yama a en 2015, produit un métallacycle pouvant encapsuler des invités présentant une activité anticancéreuse potentielle.^[106] Ils ont démontré la formation d'un système hôte-invité 1:1 entre la cage **E41** et un complexe de platine. La libération de l'invité est obtenue par protonation des pyridines pointant vers la cavité (Schéma 2). Inversement, l'ajout de triéthylamine conduit à la reformation du système hôte-invité. Ce relargage en milieu acide permet d'envisager des applications thérapeutiques prometteuses puisque le pH des cellules cancéreuses est généralement plus acide que celui des cellules saines.

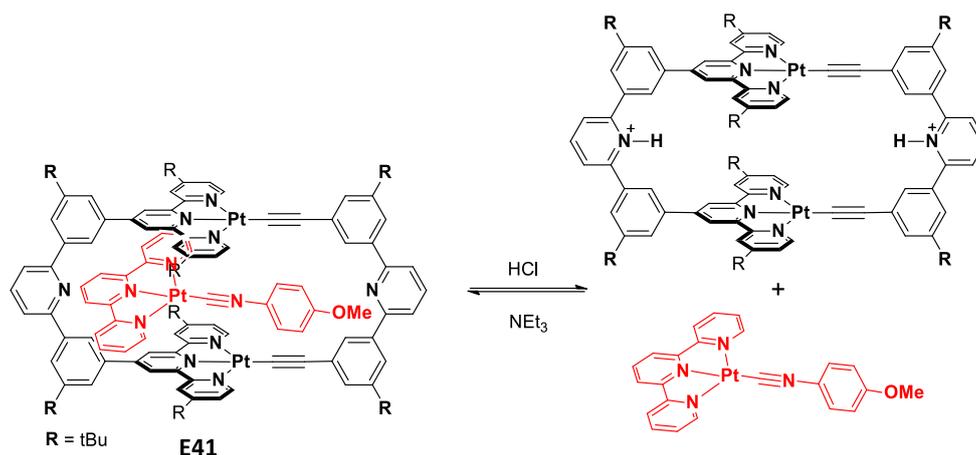


Schéma 2 : Relargage réversible par stimulus acide-base du métallacycle **E41**.

L'équipe du Pr. G. Clever s'est pour sa part intéressée au développement de cages photochromes M_2L_4 comportant un ligand dérivé de diaryléthène, bien connu pour ses propriétés d'interrupteur moléculaire. Cette cage **E42** possède alors deux structures différentes (Figure 28), l'une flexible, dans laquelle le ligand est sous sa forme ouverte et l'autre, plus rigide, correspondant à la forme fermée. L'étude de l'encapsulation de l'ion $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ a permis de mettre en évidence une constante d'association de deux ordres de grandeur plus élevée en faveur de la cage ouverte par rapport à la cage fermée, illustrant donc un exemple de contrôle de complexation par irradiation.^[107]

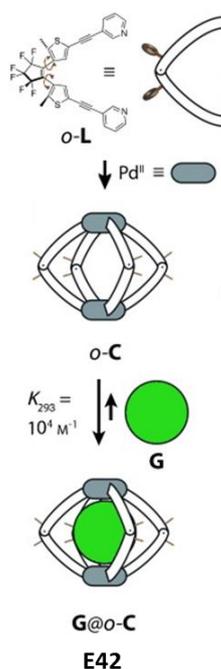


Figure 28 : Processus de complexation de la cage **E42** pour l'encapsulation d'anion $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ (Figure reprise de M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John and G. H. Clever, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 1319-1323).

Enfin, depuis quelques années, l'équipe dans laquelle j'ai réalisé mon travail s'intéresse au contrôle du processus d'encapsulation et de relargage contrôlé d'un invité par un stimulus redox appliqué à l'hôte.^[108] C'est en ce sens qu'ont par exemple été synthétisés deux édifices métalla-assemblés à partir de ligands TTF étendu (exTTF) riches en électrons et facilement oxydables. Ils sont obtenus par auto-assemblage avec des complexes de Palladium ou de Platine et sont de type M_4L_2 (Figure 29). Alors que l'édifice polycationique **E44** a permis l'encapsulation de deux anions $B_{12}F_{12}^{2-}$, la cage **E45**, neutre, a montré une forte affinité pour le coronène. L'oxydation de ces édifices conduit au relargage des invités par un processus de désassemblage (cas de **E44**)^[109] ou par échange d'invité (cas de **E45**).^[108, 110] Cette différence de comportement est liée aux énergies des liaisons de coordination mises en jeu dans ces systèmes.

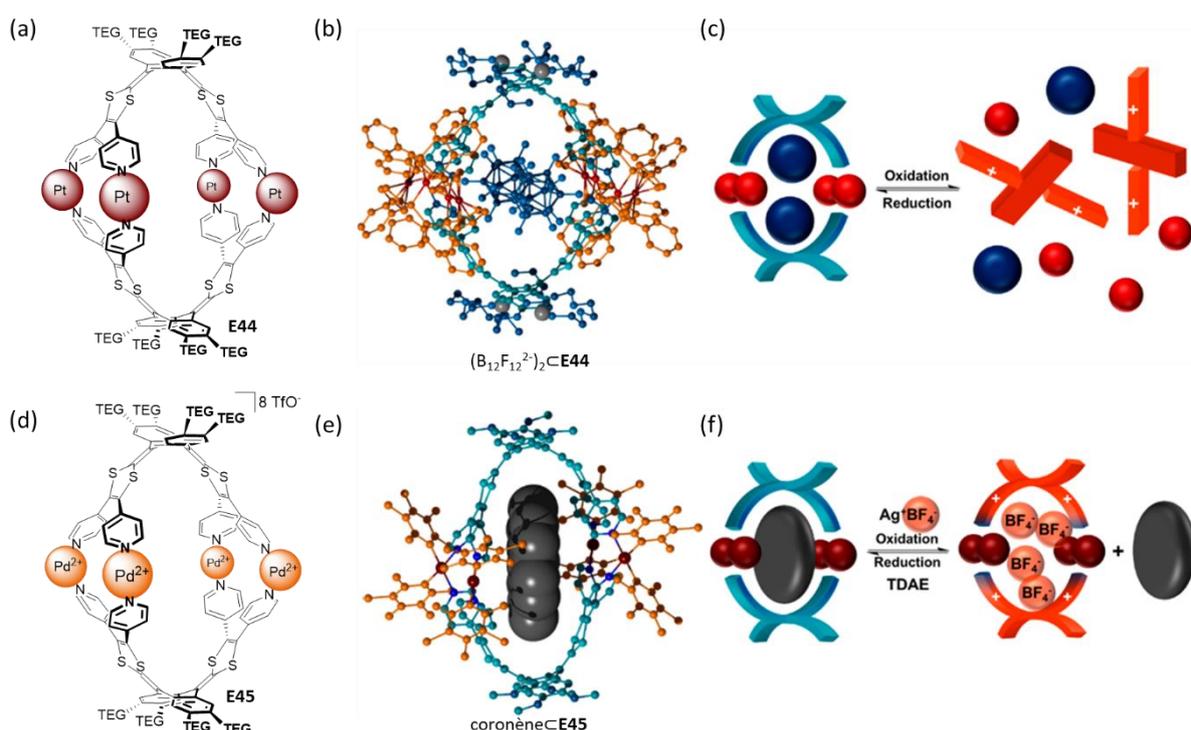


Figure 29 : (a) Structure moléculaire de **E44** ; (b) Structure RX du système hôte invité $(B_{12}F_{12}^{2-})_2@E44$; (c) Illustration du processus de relargage de l'anion $B_{12}F_{12}^{2-}$; (d) Structure moléculaire de **E45** (e) Structure RX du système coronène@**E45** ; (f) Illustration du processus de relargage du coronène (Figures reprises de S. Goeb and M. Sallé, *Accounts of Chemical Research* **2021**, 54, 1043-1055).

Très récemment, l'équipe a proposé un autre exemple de relargage d'invité en tirant profit d'une interaction récemment utilisée dans le domaine des machines moléculaires, à savoir la dimérisation de radicaux cations.^[111] La pince **E46** formé par association d'un ligand riche en électrons et d'un complexe bis-métallique de Ruthénium s'auto-organise spontanément sous la forme d'un dimère $(E46)_2$ (Figure 30). L'ajout d'une molécule pauvre en électrons telle que le 2-(2,4,7-trinitro-9H-fluoren-9-ylidene)malononitrile (DCTNF), entraîne la dissociation des deux pinces pour former un système hôte-invité DCTNF@**E46**. L'oxydation de ce complexe conduit à la reformation d'un dimère oxydé et stable avec relargage concomitant de l'invité grâce aux interactions radical cation - radical cation. Le processus est réversible.^[112]

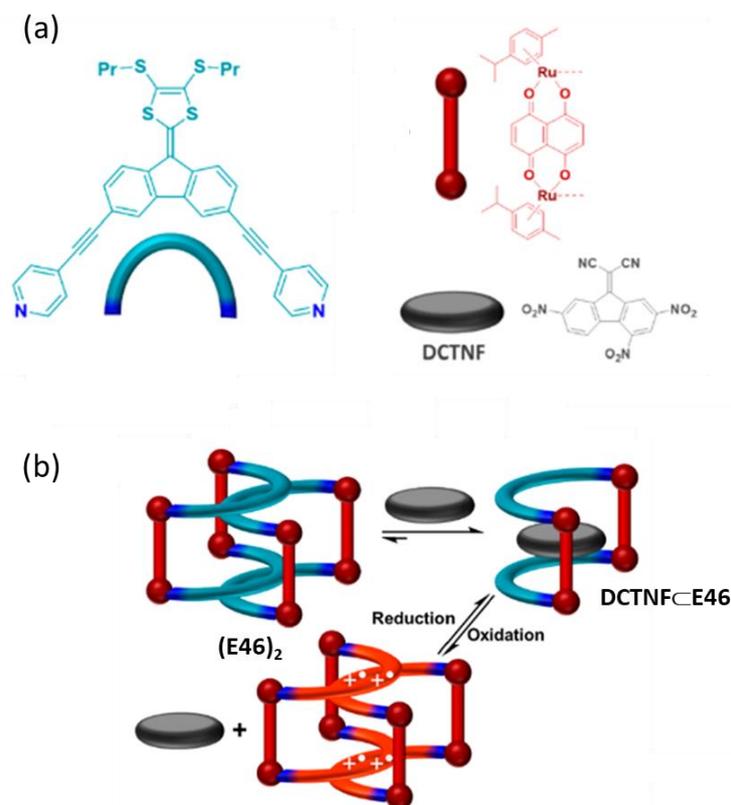


Figure 30 : (a) Synthèse de la pince **E46**, dimérisée à l'état de **(E46)₂**; (b) Processus d'encapsulation et de libération d'un invité DCTNF par oxydation et réduction de l'édifice **(E46)₂** (Figure reprise de S. Goeb and M. Sallé, *Accounts of Chemical Research* **2021**, 54, 1043-1055).

3. Cages moléculaires chirales

3.1. Généralités

La conception de matériaux moléculaires chiraux est un domaine de recherche particulièrement actif, que ce soit pour une compréhension approfondie du phénomène de chiralité ou pour illustrer leur potentiel dans diverses applications.^[113-114] En raison de la nature omniprésente de la chiralité, un nombre important de cages moléculaires chirales ont été utilisées pour mimer des fonctions biologiques,^[115-116] en chimie analytique,^[117] en catalyse^[118] ou pour la reconnaissance chirale.^[119] Elles peuvent également posséder des caractéristiques physicochimiques intéressantes, telles que des propriétés magnétiques,^[120] chiroptiques,^[121] d'oxydo-réductions^[122] ou encore être capables de répondre à un stimulus.^[123] Les voies d'accès aux cages chirales sont similaires à celle des cages achirales et les stratégies de synthèse développées peuvent être distinguées en deux catégories générales : une approche covalente irréversible et une approche dynamique. L'approche covalente repose généralement sur le couplage de blocs préorganisés chiraux complémentaires. Les macrocycles concaves tels que les calixarènes ou les cyclotrivéatrylène (CTV) et ses dérivés jouent un rôle historique essentiel et ont été utilisés pour construire de nombreuses bibliothèques d'hôtes organiques chiraux, notamment puisque les CTV possèdent une chiralité intrinsèque.^[124] L'approche de la chimie covalente dynamique^[37] a permis d'enrichir et de diversifier le domaine des cages organiques, deux exemples sont présentés en Figure 31.^[125-126]

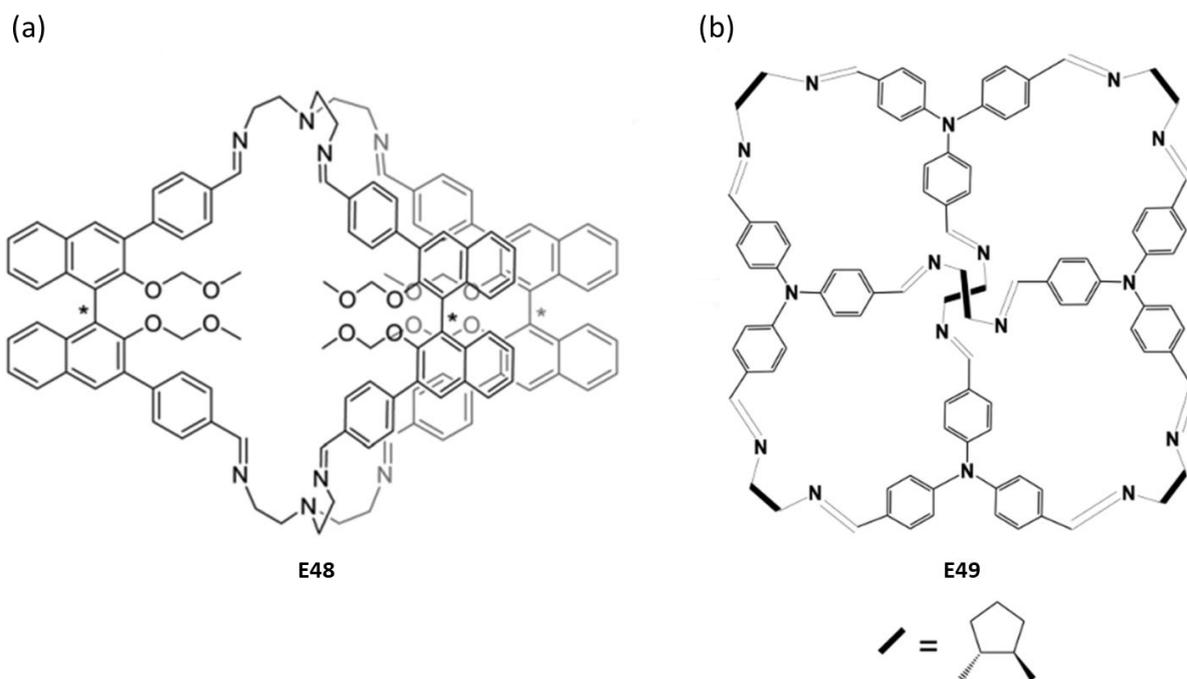


Figure 31 : (a) Cage chirale à base BINOL (Figure reprise de E. Ramakrishna, J.-D. Tang, J.-J. Tao, Q. Fang, Z. Zhang, J. Huang and S. Li, *Chemical Communications* **2021**, 57, 9088-9091) ; (b) Edifice auto-assemblé chirale via formation de liaisons imines (Figure reprise de J.-H. Zhang, S.-M. Xie, B.-J. Wang, P.-G. He and L.-M. Yuan, *Journal of Separation Science* **2018**, 41, 1385-1394).

3.2. Cages chirales auto-assemblées par les métaux

Outre les cages organiques covalentes, la classe des cages métalla-assemblées s'est développée au cours des dernières années.^[127-129] La diversité des briques élémentaires utilisées pour leur construction a permis la conception de structures chirales avec des propriétés et fonctions variées. La construction de cages chirales est envisageable selon plusieurs stratégies :

- 1) en employant des composants intrinsèquement chiraux pour générer une chiralité prédéterminée avant le processus d'auto-assemblage. Ceci peut être réalisé à partir de ligands chiraux (avec une chiralité centrée ou axiale) ou de complexes métalliques portant des ligands auxiliaires optiquement actifs ;
- 2) en utilisant des composés achiraux générant une chiralité lors du processus d'auto-assemblage.

La première approche (1) est efficace en raison de la chiralité permanente présente dès le départ. Cependant, elle nécessite la synthèse préalable de ligands chiraux parfois difficile à réaliser. Dans la deuxième approche (2), la chiralité dépendant de la formation de liaisons de coordination labiles, la racémisation est inévitable. Par conséquent, la chiralité peut alors être considérée comme transitoire. D'une manière générale, en utilisant des composants de départ énantiopurs ayant une chiralité préétablie, la configuration stéréochimique des édifices assemblés se traduit par la formation d'une cage homochirale (une par espèce de départ énantiopure) alors que les stratégies in situ à partir de composés achiraux peuvent fournir des cages hétérochirales avec des chiralités opposées.

3.2.1. A partir de briques élémentaires chirales

En 2015, le groupe de Wang a décrit le premier exemple de cage cubique énantiopure par synthèse diastéréosélective (Figure 33).^[130] Après avoir conçu un précurseur de ligand composé d'un groupe formylpyridyl et d'un groupe pyridyl qui peuvent réagir avec des amines chirales pour former des ligands chiraux ditopiques, ces derniers ont été engagés dans des réactions d'auto-assemblage avec des complexes métalliques de zinc et de palladium. Alors que l'utilisation des ligands chiraux conduit à la formation de cages cubique homochirales symétriques **E50Δ** et **E50Λ**, l'homologue achiral conduit au mélange racémique **E50**.

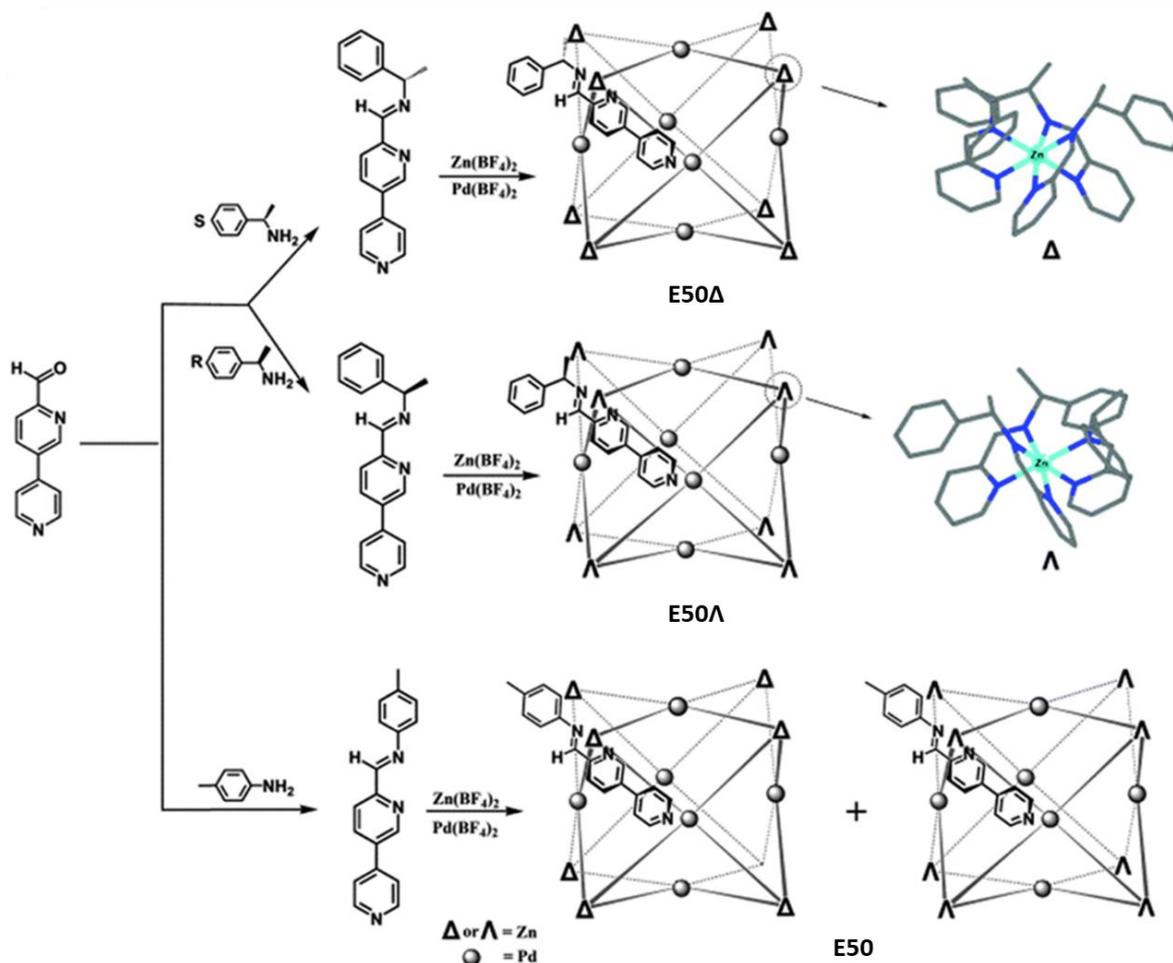


Figure 32 : Formation de cages chirales **E50** (Figure reprise de J.-H. J. Y. Yang, X.-L. Pei, H. Zheng, Z.-A. Nan and Q.-M. Wang, *Chemical Communications* **2015**, 51, 3804-3807).

Un exemple dans lequel la chiralité est localisée sur les arrêtes a été décrit par le groupe de Nitschke en 2013 (Figure 33a).^[131] Dans celui-ci, ils décrivent la formation dans l'eau par auto-assemblage entre un ligand diaminoterphénylène (S,S) et (R,R), la 2-formylpyridine et un complexe $Fe^{II}SO_4$ dans un ratio 6:12:4, de cage énantiopures $\Delta\Delta\Delta\Delta$ -S,S et $\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$ -R,R respectivement. Les bonnes capacités de complexation des deux cages énantiopures pour des invités organiques ont été démontrées. Enfin, les cages homochirales décrites le groupe de Su en 2016 constituent un exemple pour lequel la chiralité est centrée sur les faces du polyèdre (Figure 33b).^[132] Les édifices **E52Δ** ($\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$ - $Pd_6(RuL_3)_8$) et **E52Λ**

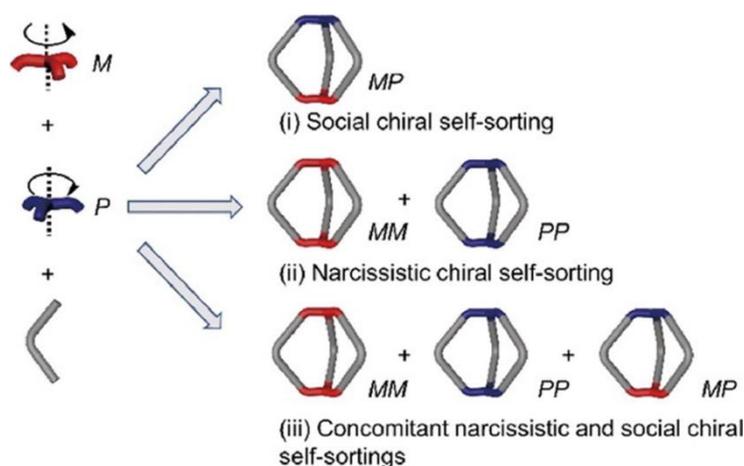


Figure 34 : Principe de l'auto-tri chiral (Figure reprise de C. Li, Y. Zuo, Y.-Q. Zhao and S. Zhang, *Chemistry Letters* **2020**, 49, 1356-136).

3.2.3. Auto-organisation chirale narcissique

L'auto-tri chiral *narcissique* est un processus au cours duquel les éléments s'assemblent pour conduire à des espèces homochirales. Ceci a par exemple été décrit avec le mélange racémique de ligands à base CTV décrits dans la Figure 35a,^[137] qui s'auto-organise spontanément par auto-assemblage avec un complexe PdPy*₄(OTf)₂ (Py* = 3-cholorpyridine), pour ne conduire qu'à la paire d'énantiomères **E53P** et **E53M**, constitués chacun par huit ligands.

Quelques exemples ont également été décrits avec les dérivés truxène et triazatruxène.^[138-144] Ces motifs sont généralement achiraux et possèdent deux faces rotationnelles de directionnalités opposées (sens horaire et antihoraire). Une fois intégrés dans les espèces auto-assemblées, ils perdent leur symétrie et deviennent des constituants chiraux (Figure 35b). Le groupe de Cao a beaucoup travaillé ces dernières années sur la construction d'édifices à base truxène. Même si leurs travaux ne s'appuient pas sur la liaison de coordination, il est intéressant d'en citer un exemple dans ce paragraphe car leurs résultats sont représentatifs. Ils ont notamment décrit la formation des octaèdres chiraux **E54**. L'organisation des ligands à faces rotationnelles peut être contrôlée par les constituants achiraux des sommets du polyèdre pour obtenir une rotation identique sur chaque face et ne former qu'une paire d'énantiomères (CCCC et AAAA) alors que statistiquement cinq stéréoisomères sont possibles.^[142] La stabilité des espèces formées a permis leur résolution chirale.

Le groupe de Nitschke a, quant à lui, décrit très récemment quelques édifices pyramidaux métalla-assemblés construits à partir de ligands triazatruxène. Dans l'exemple décrit Figure 35c, l'assemblage **E55** provient de l'association d'un ligand triazatruxène, d'un sel de fer(II) et de 2-formylpyridine. En raison de la chiralité du triazatruxène (horaire et antihoraire) et de celle du complexe métallique (Δ ou Λ), la formation d'une série de stéréoisomères est possible. Cependant, une seule paire d'énantiomères homochiraux ont été exclusivement formés.^[138]

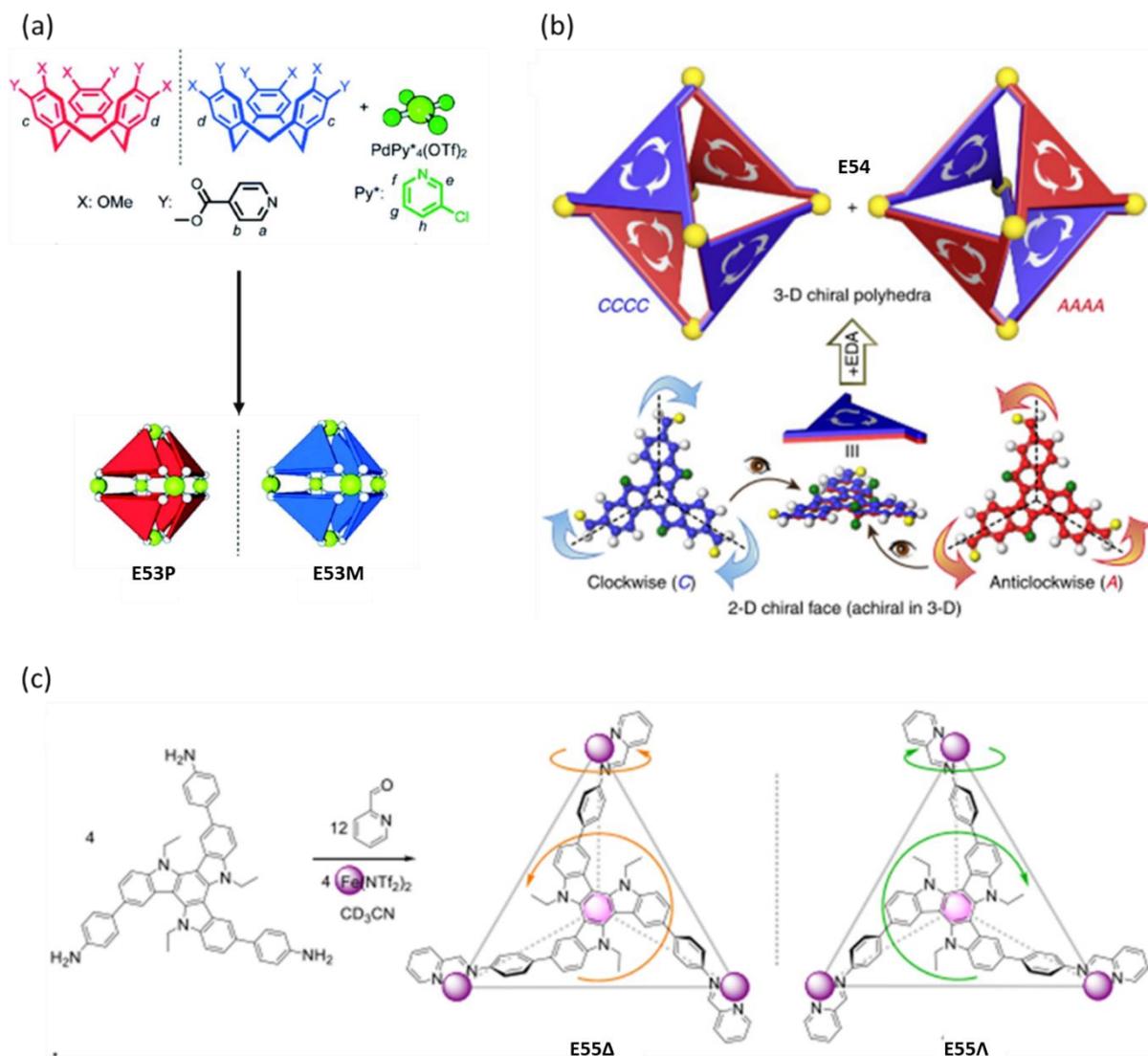


Figure 35 : Exemple de cages homochirales formées à partir de ligands : (a) CTV (Figure reprise de S. Kai, T. Kojima, Flora L. Thorp-Greenwood, M. J. Hardie and S. Hiraoka, *Chemical Science* **2018**, 9, 4104-4108) ; (b) Truxène (Figure reprise de X. Wang, Y. Wang, H. Yang, H. Fang, R. Chen, Y. Sun, N. Zheng, K. Tan, X. Lu, Z. Tian and X. Cao, *Nature Communications* **2016**, 7, 12469) ; (c) Triazatruxène (Figure reprise de D. Zhang, T. K. Ronson, J. L. Greenfield, T. Brotin, P. Berthault, E. Léonce, J.-L. Zhu, L. Xu and J. R. Nitschke, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 8339-8345).

3.2.4. Auto-organisation chirale sociale

L'auto-tri chiral *social* est un processus au cours duquel l'auto-organisation conduit à la formation de cages hétérochirales. Ce phénomène a été observé par le groupe de Lutzen qui a décrit la formation d'un édifice hétérochirales **E56** par auto-organisation *social*, issue de l'association des deux énantiomères du mélange racémique d'un ligand formé à partir de la base de Troger bifonctionnalisé et d'un complexe métallique de Palladium (Figure 36a).^[145]

Les hélicènes sont des composés particulièrement étudiés pour leur propriétés chiroptiques^[146] et constituent un motif de choix pour la préparation d'édifices chiraux. En 2019, le groupe de Clever a décrit une série de cages Pd₂L₄ **E57** formées par l'association de ligands pyridyle à base hélicène et de cations

Pd^{2+} (Figure 36b).^[147] Le mélange racémique du ligand conduit à la formation unique de l'espèce chirale sociale méso, formée de chacun des deux énantiomères du ligand dans un rapport 1:1.

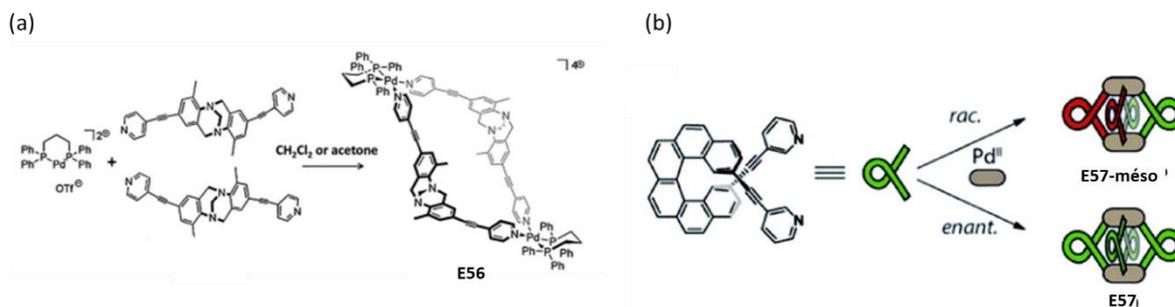


Figure 36 : (a) Synthèse de la cage hétérochirale **E56** (Figure reprise de L.-J. Chen, H.-B. Yang and M. Shionoya, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 2555-2576. ;(b) Synthèse des cages chirales **E57** par auto-tri social de ligands hélicène (Figure reprise de T. R. Schulte, J. J. Holstein and G. H. Clever, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 5562-5566).

4. Edifices entrelacés métalla-assemblés

Les structures entrelacées, également appelées interpénétrées, sont des ensembles de molécules dont les cavités sont connectées de sorte à minimiser le vide dans les cavités. Le contrôle de la préparation de structures entrelacées demeure encore un défi synthétique pour les chimistes. De telles structures se forment malgré l'absence de liaisons chimiques entre chaque monomère, qui ne peuvent donc être séparés à moins de rompre les liaisons d'une cage et de dissocier l'édifice. Elles sont particulièrement intéressantes de par leur structure et leurs applications potentielles dans le développement de dispositifs moléculaires. La formation des espèces entrelacées est entropiquement défavorable puisqu'elle diminue le nombre d'espèces indépendantes en solution. Afin de réaliser le processus de verrouillage, cette pénalité entropique doit être compensée par une énergie enthalpique supplémentaire qui provient généralement des interactions intermoléculaires entre les constituants. Par ailleurs, leur synthèse est facilitée lorsqu'elle est menée sous contrôle thermodynamique ce qui nécessite l'emploi de liaisons dynamiques. Les avantages procurés par l'utilisation de la liaison de coordination pour la formation de ces superstructures sont les mêmes que ceux décrits dans la partie 2.2.2 de ce chapitre au sujet de la formation d'auto-assemblages discrets, c'est-à-dire la réversibilité des liaisons formées et son caractère hautement directionnel et prévisible.

4.1. Macrocycles entrelacés

La famille de composés entrelacés la plus explorée et la mieux comprise est la famille des caténanes.^[148-153] Ces assemblages correspondent à des ensembles moléculaires contenant deux ou plusieurs composants cycliques entrelacés. Un grand nombre de stratégies de synthèse pour la formation de ces édifices sont basées sur des méthodes statistiques,^[154] des effets de template de métaux^[155] ou d'anions,^[156] des interactions donneur-accepteur d'électrons^[157], des liaisons hydrogènes.^[9, 158-159], ou encore la stratégie d'auto-assemblage dirigée par les métaux^[148-150, 160]

Un des premiers caténanes de métallacycles auto-assemblés a été décrit en 1995 par le groupe de M. Fujita (Figure 37).^[161-162] Le caténane **E58** a ainsi été obtenu en combinant un complexe de palladium(II) (ou Platine (II)) cis-bloqué et un ligand dipyridile flexible. Un équilibre entre l'espèce monomère et le caténane a été observé. Cet équilibre a pu être déplacé en faveur du caténane à des concentrations élevées ou en utilisant des solvants plus polaires.

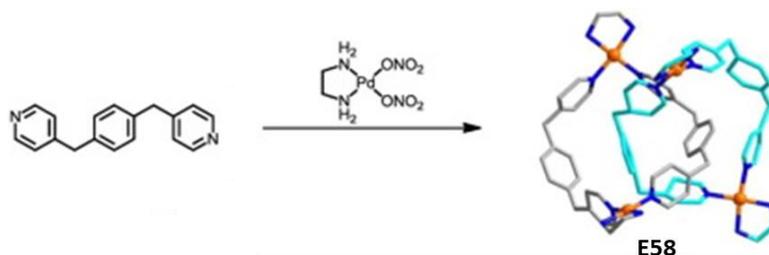


Figure 37 : [2]-caténanes décrits par Fujita et Coll. basés sur des interactions Pd(II)-pyridine (Figure reprise de M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura and K. Yamaguchi, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 611-612).

Depuis, une multitude d'auto-assemblages macrocycliques entrelacés, tels que les [2]caténanes^[163-169] et des caténanes plus étendus,^[170] les liens de Solomon, les nœuds de Trèfle ou les anneaux borroméens pour n'en citer que quelques-uns, ont été décrits.^[171] Parmi eux, certains sont constitués de motifs chiraux. C'est le cas de l'exemple suivant décrit par le groupe de de Lützen. En combinant un ligand énantiopur à base de spirobifluorène et un complexe *cis*[(dppp)Pd(OTf)₂], le premier exemple de caténane tétranucléaire homochiral **E59** a été décrit (Figure 38). L'addition d'un groupement méthyle augmente la gêne stérique sur le ligand et conduit à la formation du losange dinucléaire seul, prouvant ainsi que la proximité des deux cages constitue un facteur clé pour la formation de structures entrelacées.^[169]

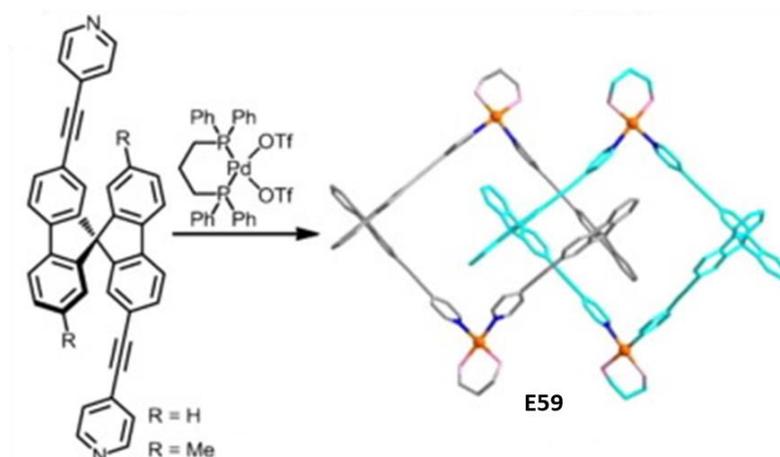


Figure 38 : Auto-assemblage d'un [2]-caténane chiral (Figure reprise de R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hyttballe, M. Engeser, F. Topić, K. Rissanen and A. Lützen, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 13253-13258).

Le groupe de G.X. Jin s'est aussi particulièrement intéressé à la synthèse de ces structures entrelacées. Ils ont ainsi décrit la préparation d'un anneau borroméen produit à partir de l'association entre un ligand donneur bipyridyle et un complexe dinucléaire naphthalenediimide de Rhodium (Figure 39a).^[172] Ils ont également décrit le formation d'un lien de Solomon chiral formé par auto-assemblage entre un ligand 2,2-éthoxy-1,1'-binaphtyl-6,6'-bis(4-vinylpyridine) avec un complexe dinucléaire d'Irriidium (Figure 39b).^[173] La principale force motrice de formation de ce type d'édifice est encore une fois les interactions π - π entre les ligands.

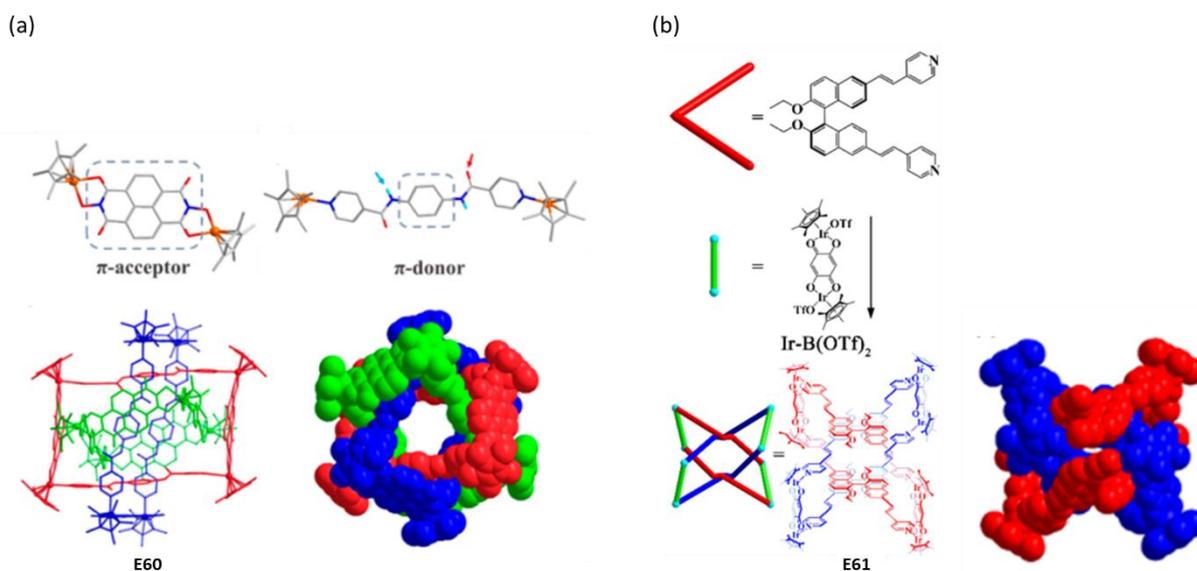


Figure 39 : Structure RX et représentations de cages entrelacées décrites par Jin en Coll. sous forme de ; (a) anneau borroméen (Figure reprise de L. Zhang, L. Lin, D. Liu, Y.-J. Lin, Z.-H. Li and G.-X. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 1653-1660.) ; (b) lien de solomon (Figure reprise de Z. Cui, Y. Lu, X. Gao, H.-J. Feng and G.-X. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 142, 13667-13671).

4.2. Cages entrelacées

Au-delà des macrocycles entrelacés, un degré de complexité supplémentaire est atteint avec leurs homologues construits à partir de cages. Le nombre d'exemples est beaucoup plus restreint. On peut citer le système de deux cages entrelacées **E62** décrit par le groupe de M. Fujita, qui combine un complexe cis-Pd(II) et deux ligands pyridyle tritopiques différents (Figure 40a).^[148] L'empilement π - π entre les ligands aromatiques fournit la force motrice nécessaire pour le processus d'entrelacement. Ce même groupe a également démontré la formation de plusieurs cages entrelacées (**E63**) en associant le ligand tris(pyridyl)triazine et des espaceurs de tailles variées (Figure 40b).^[174-175]

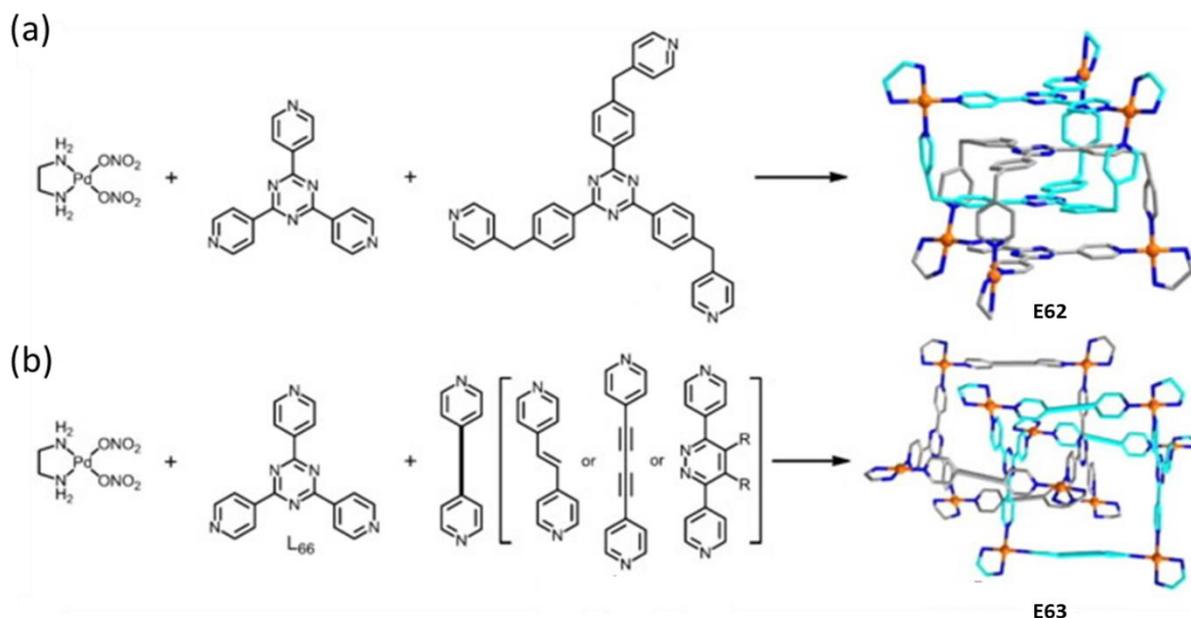


Figure 40 : Synthèse de cages entrelacées (Figures reprises de: (a) M. Fujita, *Accounts of Chemical Research* **1999**, 32, 53-61. ; (b) Y. H. Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, T. Ichikawa, M. Yoshio, T. Kato and M. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 9555-9557).

Le motif triazine a également été intégré par le groupe de Han dans une double cage entrelacée. Une nouvelle fois la formation de l'édifice est favorisée par les interactions π - π entre ligands, qui sont séparés d'environ 3,3 Å comme le montre la structure de **E64** obtenue par diffraction des rayons X (Figure 41).^[176]

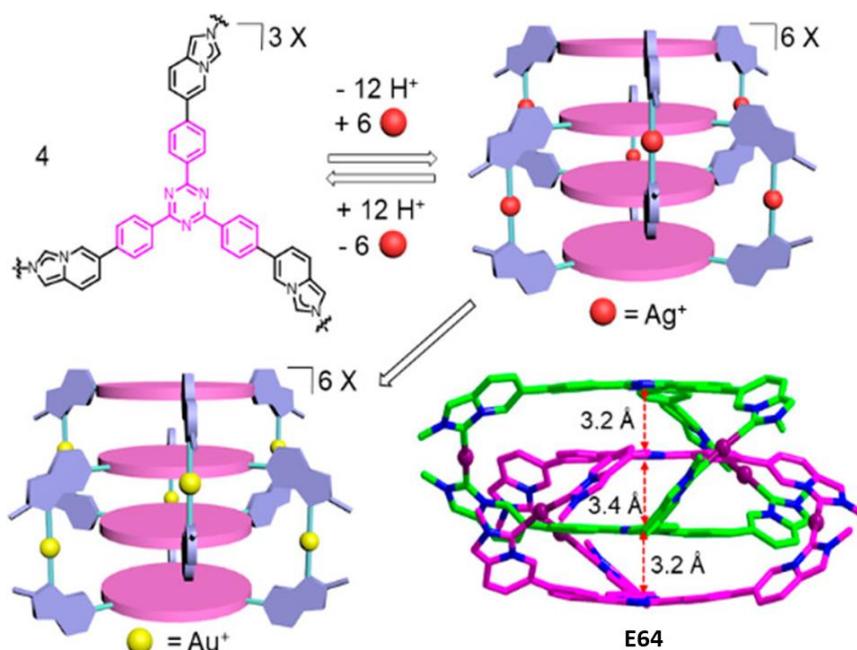


Figure 41 : Exemple de construction de deux cages entrelacées (Figure reprise de Y.-W. Zhang, S. Bai, Y.-Y. Wang and Y.-F. Han, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 142, 13614-13621).

Une contribution récente intéressante concerne le système hôte **E65**, développé par le groupe de G. Clever (Figure 42a). Cet édifice est constitué de deux cages entrelacées et est capable d'encapsuler des anions BF_4^- .^[177]

Par ailleurs, en utilisant un ligand à base du squelette carbazole, seul l'édifice simple M_2L_4 est obtenu. L'ajout d'anions halogénures permet la formation de cages entrelacées par intercalation des anions entre les centres métalliques. L'ajout d'un excès d'anions halogénés entraîne le désassemblage des cages entrelacées au profit de la formation d'un [3]caténane **E66** (Figure 42b).^[178]

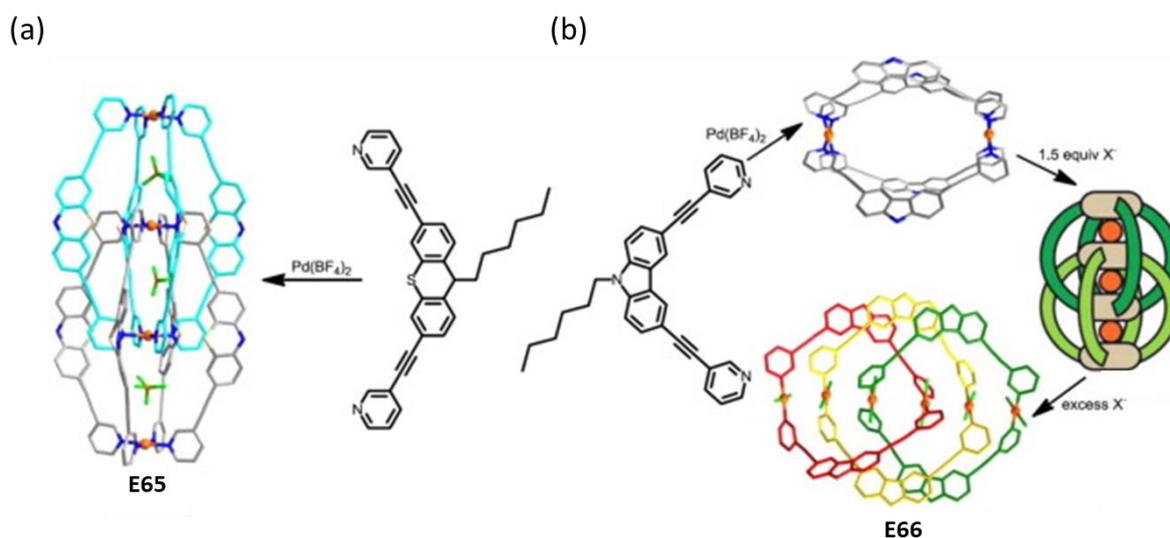


Figure 42 : Exemples de synthèse de cages entrelacées de Palladium(II) décrit par Clever et Coll. (Figure reprise de (a) J. L. S. Löffler, L. Krause, D. Stalke, B. Dittrich and G. H. Clever, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 1060-1063. ; (b) J. L. R.M. Zhu, P. Doz, B. Dittrich, G.H. Clever, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, 54, 2796-2800).

Les exemples de cages entrelacées constituées de motifs chiraux sont encore rares. L'équipe de G. Clever a décrit récemment la synthèse d'un édifice énantiopure à base de [6]héliène. Alors que l'association d'un ligand énantiopur [6]héliène à un complexe métallique de palladium dans le DMSO conduit à la formation d'une cage simple, l'augmentation de la température ou l'utilisation d'un solvant coordonnant comme l'acétonitrile, conduisent à des cages entrelacées énantiopures **E67** dont la structure RX est présentée en Figure 43.^[147]

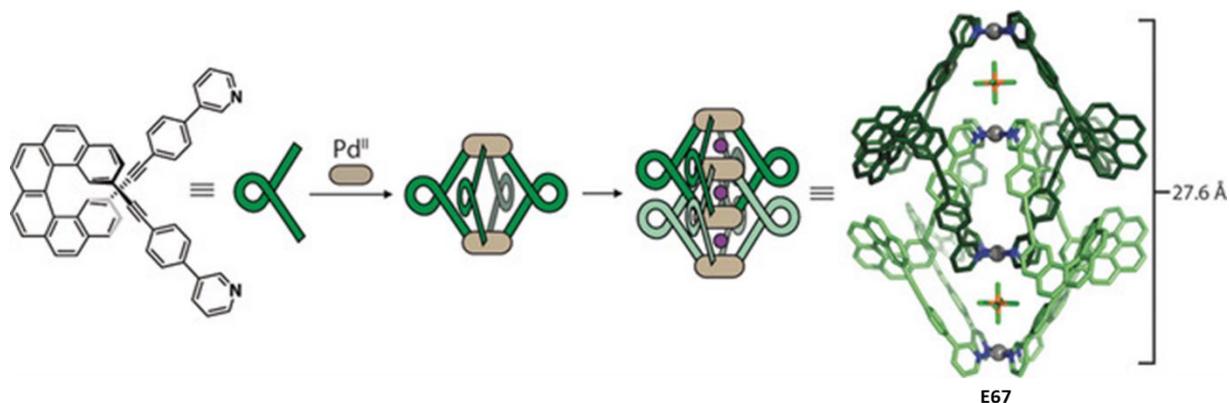


Figure 43 : Processus de dimérisation d'un auto-assemblage chiral de [6]héliène (Figure reprise de T. R. Schulte, J. J. Holstein and G. H. Clever, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 5562-5566).

D'autres édifices chiraux entrelacés ont également été décrits sur la base de ligands de symétrie C_3 à base CTV. Le groupe de M. J. Hardie a ainsi décrit des systèmes dans lesquels deux cages de type M_3L_2 construites chacune par deux ligands CTV, sont triplement entrelacées (Figure 44).^[179]

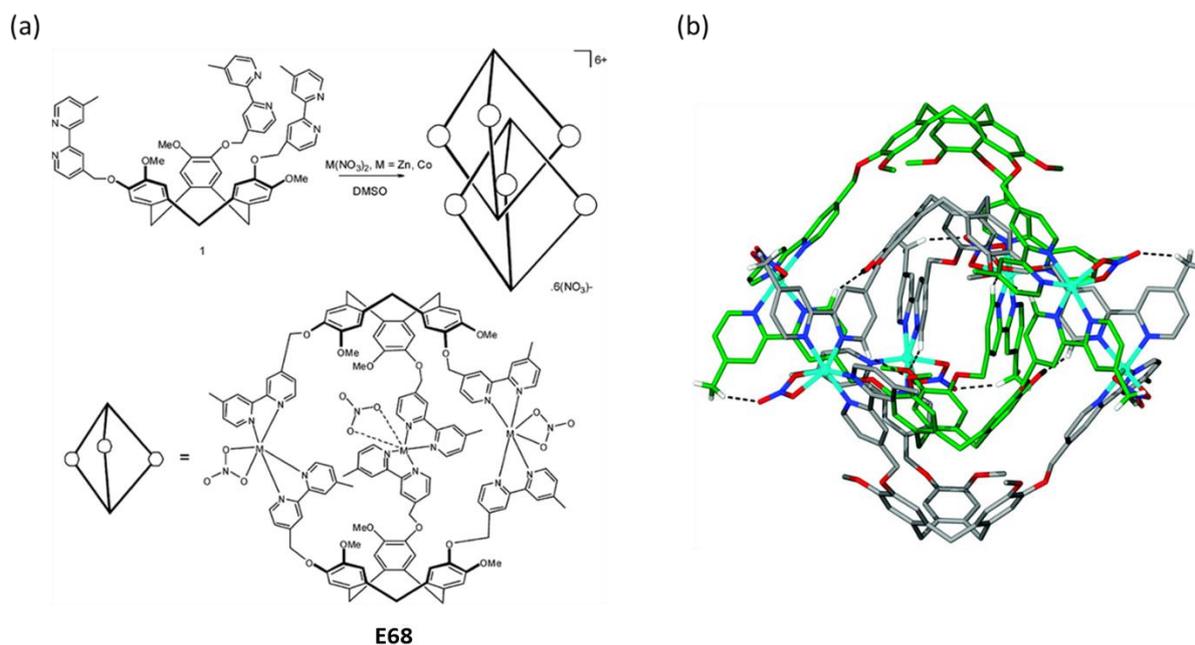


Figure 44 : (a) Synthèse de la cage métalla-assemblée **E68** à base CTV ; (b) Structure RX des cages entrelacées correspondantes (Figure reprise de A. Westcott, J. Fisher, L. P. Harding, P. Rizkallah and M. J. Hardie, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 2950-2951).

4.3. Polycaténanes de cages de coordination

Les polycaténanes (que l'on peut donc assimiler à des oligomères ou à des polymères de caténanes) intégrant des cages de coordination comme unités fondamentales, émergent dans la littérature même si peu d'exemples ont à ce jour été décrits.^[180-186] Les paramètres régissant leur formation font encore l'objet d'investigation. Il est important de noter que chaque cage constitutive de la chaîne polycaténane doit être entrelacée avec deux autres cages. Par conséquent, la polycaténation nécessite la conception de cages de coordination comportant une cavité suffisamment grande afin d'accueillir les « fragments » des deux métalla-structures voisines.

Un premier exemple a été décrit en 2010 par le groupe de Lu et consiste en un polycaténane métallo-organique tridimensionnel composé de cages, dans lequel le réseau est formé par entrelacement mécanique de tous les sommets de la cage (Figure 45).^[187]

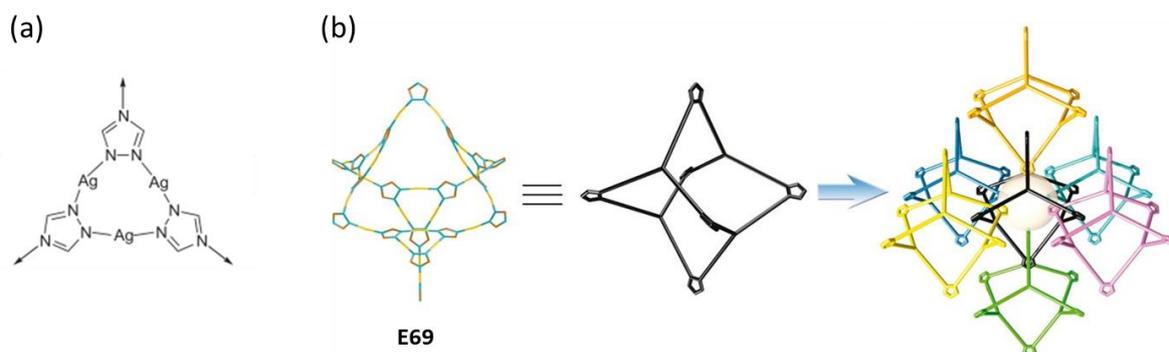


Figure 45 : (a) Structure moléculaire du ligand utilisé ; (b) Exemple de processus de polycaténation de **E69** décrit par Lu et Coll (Figure reprise de X. Kuang, X. Wu, R. Yu, J. P. Donahue, J. Huang and C.-Z. Lu, *Nature Chemistry* **2010**, 2, 461-465).

Un résultat important dans ce domaine concerne l'auto-assemblage (Figure 46a) entre un ligand 2,4,6-tris(4-pyridyl)pyridine et une complexe de zinc $ZnCl_2$ qui conduit à la formation d'un polycaténane composé d'un enchainement de cages icosaédriques entrelacées mécaniquement avec un volume intérieur de plus de 2700 \AA^3 (Figure 46b). Celui-ci peut être, par exemple, utilisé pour encapsuler des molécules de taille et de polarité appropriées.^[183]

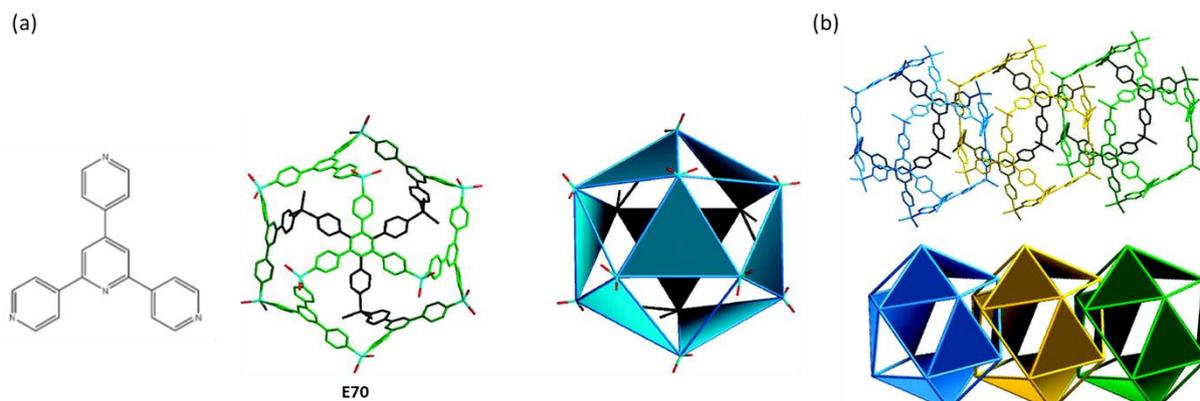


Figure 46 : (a) Représentation de l'édifice **E70** ; (b) Fragment illustrant l'organisation des cages **E70** dans le polycaténane (Figure reprise de J. Heine, J. Schmedt auf der Günne and S. Dehnen, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 10018-10021).

4.4. Edifices entrelacés construits avec des complexes bimétalliques de Ruthénium

Pour construire des auto-assemblages entrelacés dirigés par les métaux, il existe une multitude de combinaisons possibles entre complexes métalliques et ligands. Les complexes de loin les plus utilisés sont des dérivés du Pd(II) ou du Pt(II), comme illustré par les exemples ci-dessus. Les complexes bis-métalliques de Ruthénium font également l'objet d'un vif intérêt. Cela tient à leur géométrie qui permet de positionner deux ligands face à face, tout en contrôlant leur séparation par ajustement de la distance entre les deux centres métalliques, en fonction de l'espaceur utilisé (Figure 47).

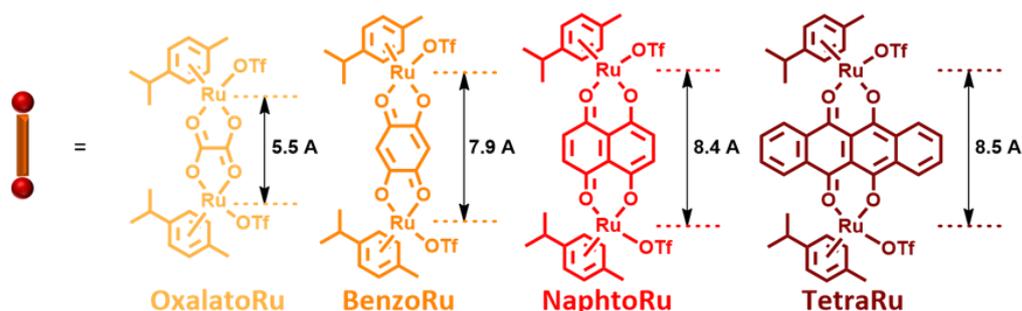


Figure 47 : Représentation des différents complexes bis-métalliques de Ruthénium utilisés lors des travaux de thèse.

Par leur organisation structurale (deux sites de coordination parallèles) et une bonne réactivité avec les ligands pyridyles, ces complexes présentent des caractéristiques propices à la formation d'édifice entrelacés.^[188-195] Quelques exemples représentatifs sont décrits ci-dessous. La combinaison de ces complexes métalliques avec des ligands dipyridyle linéaires engendre la formation de rectangles supramoléculaires. Le groupe de Chi, s'est par exemple intéressé à l'auto-assemblage du complexe **TetraRu** avec un ligand linéaire portant le motif anthracène (Figure 48a). Alors que la réaction menée à 1 mM dans le nitrométhane conduit au rectangle moléculaire (monomère), l'utilisation de méthanol permet d'accéder au [2]caténane **E71**.^[166] La présence de molécules de pyrène dans le milieu permet d'inhiber les interactions π - π intermoléculaires entre les cages entraînant ainsi la dissociation du caténane au profit d'un complexe hôte-invité 1:2. Les auteurs ont démontré que la principale contribution à la formation de ce caténane réside dans la forte interaction π - π entre les groupements anthracényles. Un autre facteur important dans la formation de ce type de caténane est la taille du rectangle formé qui rend, dans certains cas, la structure entrelacée défavorable.

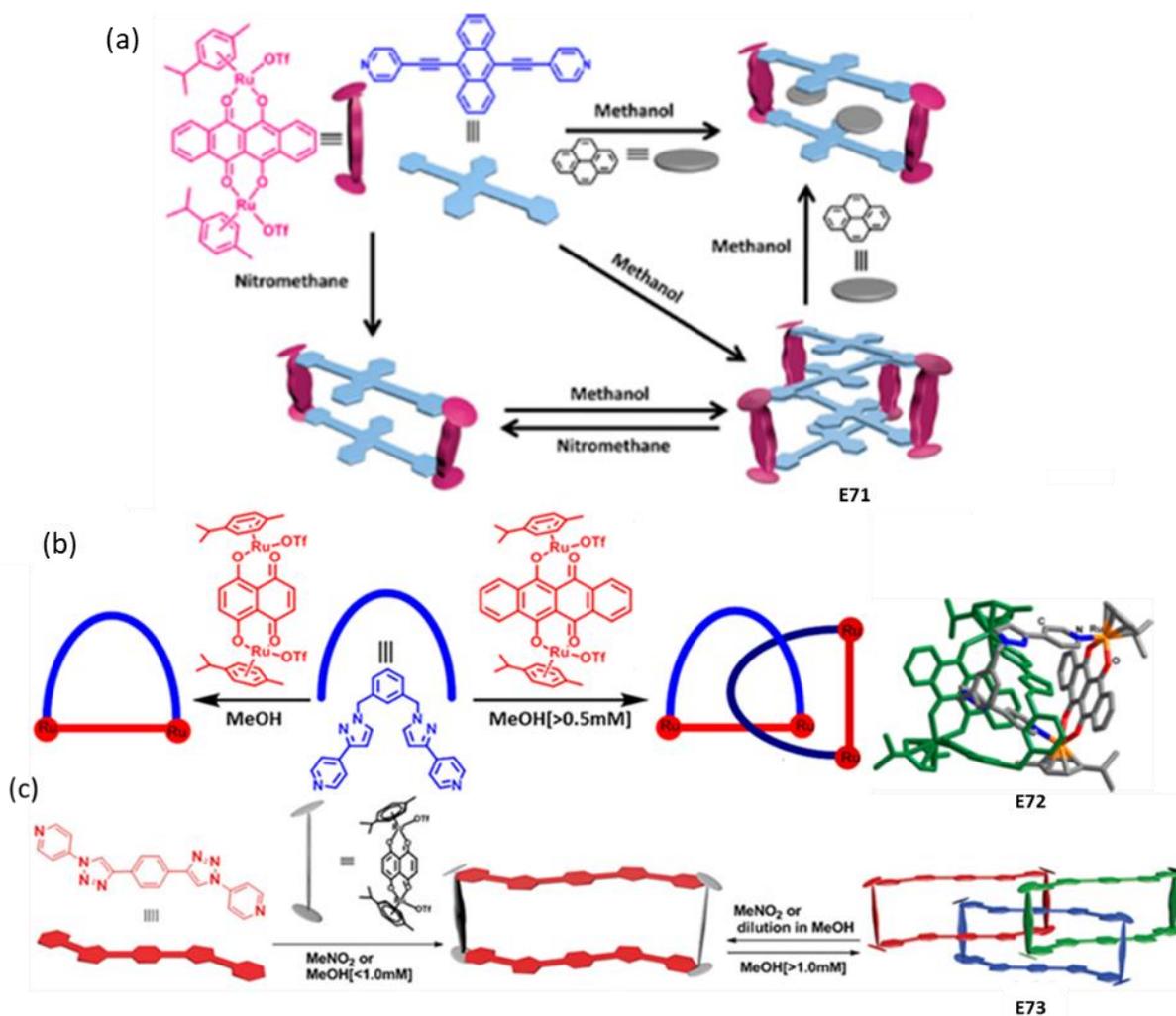


Figure 48 : Edifices entrelacés **E71**, **E72** et **E73** auto-assemblés (Figure reprises de : a) H. Lee, P. Elumalai, N. Singh, H. Kim, S. U. Lee and K.-W. Chi, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 4674-4677. ; b) J.-H. Jo, N. Singh, D. Kim, S. M. Cho, A. Mishra, H. Kim, S. C. Kang and K.-W. Chi, *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 8430-8438. ; c) J. Singh, D. H. Kim, E.-H. Kim, N. Singh, H. Kim, R. Hadiputra, J. Jung and K.-W. Chi, *Chemical Communications* **2019**, 55, 6866-6869).

Le même groupe a également obtenu le caténane **E72** en préparant un anneau métallique à partir du même complexe bis- Ruthénium et d'un ligand courbé. Cet anneau se dimérise spontanément dans le méthanol à une concentration supérieur à $C = 5 \text{ mM}$ (Figure 48b).^[165] En revanche, lorsqu'il est synthétisé à partir du complexe **NaphtoRu**, l'anneau ne se dimérise pas, quel que soit la concentration, ce qui indique la nécessité de la forte interaction π entre les groupements anthracène et la partie aromatique du ligand. Un régioisomère de ce ligand courbé a fourni la structure de [3]caténane **E73** avec le complexe **NaphtoRu** (Figure 48c).^[164] Dans ce cas également, les conditions de synthèse permettent de contrôler la formation ou non de l'espèce entrelacée.

Les complexes de ruthénium ont également démontré leur efficacité pour la construction de cages entrelacées. Alors que la réaction d'auto-assemblage entre un complexe di-ruthénium et le ligand tris(pyridyl)pyrazine produit le prisme simple associé **E74** (Figure 49a),^[196] l'utilisation d'un ligand dans

lequel les groupements coordinants sont plus éloignés donne accès à des cages entrelacées **E75**, **E76** (Figure 49b,c).^[197-199]

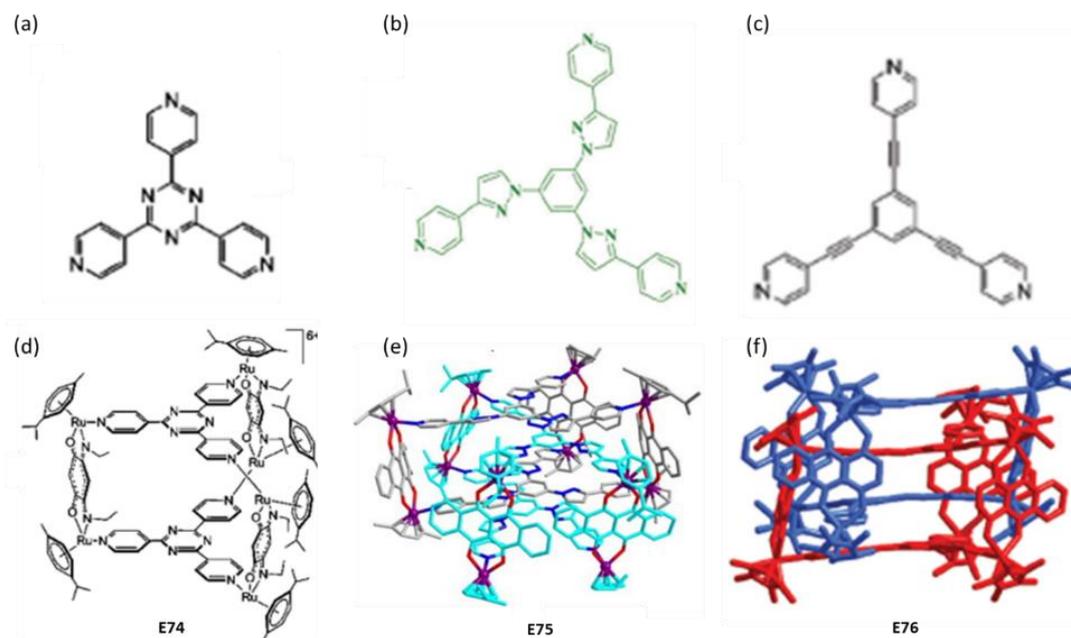


Figure 49 : (a), (b), (c) : Structure moléculaire des ligands utilisés pour former **E74**, **E75** et **E76** respectivement ; (d) : Monomère obtenu à partir du ligand (a) ; (e) et (f) : Structure RX **E75** et **E76** de cages entrelacées de Ruthénium(II) de symétrie C_3 obtenues à partir des ligands (b) et (c) respectivement ((d) Figure reprise de M. Yuan, F. Weisser, B. Sarkar, A. Garci, P. Braunstein, L. Routaboul and B. Therrien, *Organometallics* **2014**, 33, 5043-5045. ; (e) Figure reprise de A. D. .A. Mishra, J. W. Min, H. Kim, P. J. Stang and K.-W. Chi, *Chemical Communications* **2014**, 50, 7542-7544) ; (f) Figure reprise de Y.-Y. Zhang, F.-Y. Qiu, H.-T. Shi and W. Yu, *Chemical Communications* **2021**, 57, 3010-3013).

5. Objectifs de la thèse

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans un projet dédié à la conception de cages chirales auto-assemblées par coordination. L'objectif vise notamment à étudier le mode d'organisation de ces objets originaux lors de leur processus d'auto-assemblage, leurs propriétés de complexation à l'égard d'invités variés et enfin, leurs capacités à générer des espèces entrelacées.

Ces espèces sont issues de l'interaction entre un complexe métallique et un ligand di- ou tritopique.

Nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de complexes bis-métalliques, sélectionnés en particulier pour leurs caractéristiques géométriques.

Concernant les ligands, l'ensemble du travail décrit dans ce manuscrit s'appuie sur des dérivés de la plateforme truxène (Figure 50e). Ce motif est facilement fonctionnalisable sur ses positions R' , R_1 et R_2 , ce qui permet d'envisager la synthèse de ligands tritopiques variés de symétrie C_3 , chiraux ou non (Figure 50). Il s'agit en outre de composés possédant une grande surface aromatique, susceptible d'interagir efficacement avec d'autres dérivés π -étendus, que ce soit lors du processus d'autoassemblage de la cage, ou lorsque celle-ci est formée, à l'égard d'invité(s) présents dans la cavité.

Trois axes d'études ont été privilégiés :

1. L'utilisation d'un ligand achiral, qui en s'associant à des complexes bis-métalliques de Ruthénium, forme des cages auto-assemblées chirales par auto-organisation (Chapitre II).
2. La construction d'édifices chiraux auto-assemblés par association d'un ligand chiral avec les complexes de Ruthénium (Chapitre III).
3. L'utilisation d'un complexe bis-métallique de Rhodium à grande extension spatiale, afin d'accéder à des édifices auto-assemblés de grande taille, d'évaluer la capacité de ces derniers à former des cages entrelacées, et d'aborder l'accès aux polycaténanes de cages de coordination (Chapitre IV).

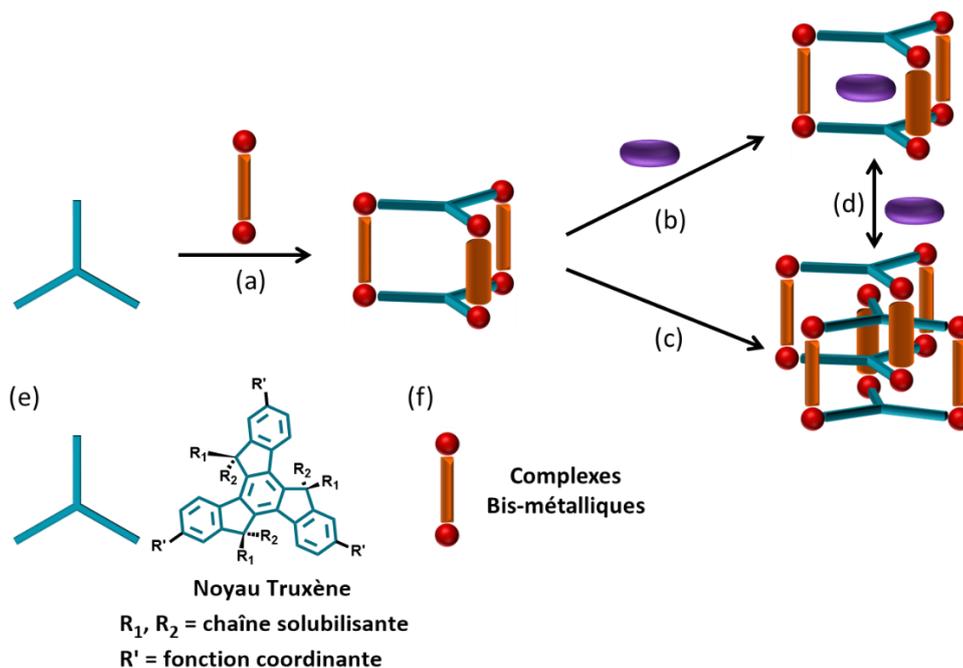


Figure 50 : (a) Formation de cage par auto-assemblage ; (b) Encapsulation d'un invité ; (c) Formation de cages entrelacées ; (d) Processus réversible de dissociation de cages entrelacées pour former un système hôte-invité ; (e) Représentation Schématique de la plateforme utilisée ; (f) Représentation Schématique des complexes bis-métalliques.

Chapitre II - Edifices auto-assemblés chiraux à base d'un dérivé achiral du truxène

Au cours de ces deux dernières décennies, de nombreux efforts ont été déployés pour développer la synthèse et étudier les propriétés physiques d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) spécifiques, en raison de leurs propriétés optoélectroniques et thermiques.^[200] Parmi ces différents PAH π -conjugués on retrouve entre autres le truxène^[201], le fullerène (C₆₀), le coronène et le sumanène (Schéma 3). En raison de caractéristiques spécifiques, telles qu'une symétrie C_{3h}, une forte émission dans le bleu et une structure plane et rigide, l'entité truxène, est considérée comme un système prometteur dans le domaine de la chimie bio-organique, médicinale, des sciences de l'environnement et des matériaux (électronique organique.^[202-203] Ainsi, le truxène et ses congénères (Schéma 3) jouent un rôle important dans la conception des transistors organiques, le photovoltaïque organique (OPV), les lasers, les capteurs, les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les organogels, les sondes fluorescentes, les cristaux liquides et l'optique non-linéaire (NLO).^[204-209]

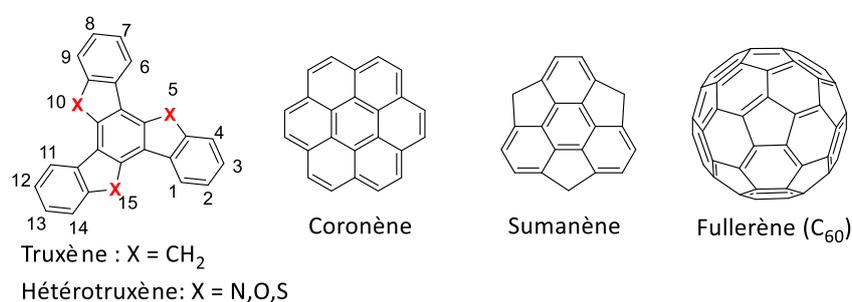


Schéma 3 : Structures de plusieurs hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Le truxène est un hydrocarbure heptacyclique aromatique considéré comme un dérivé du 1,3,5-triphénylbenzène avec trois « pinces » CH₂ rigidifiant et maintenant la planéité du système. Il dispose de quinze positions disponibles pour différentes fonctionnalisations, parmi lesquelles trois sont présentes sur les cycles pentagonaux (Schéma 4). Il a été observé dans la littérature que la fonctionnalisation des positions C5, C10 et C15 par différents groupes fonctionnels améliore la solubilité et réduit l'empilement π - π . De même, les positions disponibles C3, C8 et C13 ou C2, C7 et C12 sont généralement fonctionnalisées pour la formation de molécules étendues et d'oligomères en employant diverses réactions de couplage (Suzuki-Miyaura, Stille, Heck ou Negishi, etc.). Il a été également souligné que la fonctionnalisation du noyau par des chaînes alkylées ou des hétéroatomes sur les positions 5, 10 et 15, entraîne une modification des propriétés thermique et optoélectronique. Dans ce contexte, la synthèse de l'aza-truxène (ou triazatruxène) a été publiée pour la première fois par Bergman en 1980, par la trimérisation de N-méthyl-2-iodoindole.^{[210],[211]} Depuis, d'autres dérivés hétérotruxène intéressants tels que le trioxa^[212], le trithia^[213] et le trisilatruxène ont également été construits (Schéma 3).^[214] Il est à noter que le truxène, de structure symétrique, présente une forme isomère, non symétrique, nommée isotruxène (Schéma 4).^[215] Ce dernier composé a notamment été étudié pour la création de molécules en forme d'étoiles^{[216],[217],[218]} ou π -conjuguées.^[219] Il est néanmoins, peu exploré par comparaison au truxène, en raison d'un accès synthétique difficile.^[215, 220]

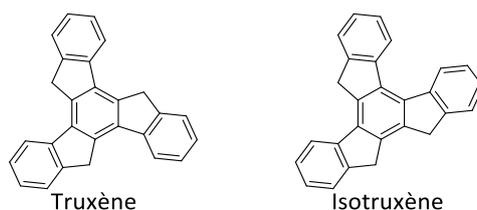


Schéma 4: Le truxène et son isomère, l'isotruxène.

La première synthèse du truxène, a été publiée en 1889 par Hausmann à partir d'acide phénylpropionique en présence d'acide polyphosphorique (Schéma 5).^[221] Par la suite, de nombreux efforts ont été déployés pour concevoir et synthétiser avec de bons rendements des truxènes symétrique et asymétriques.^{[40][222-228]} En 1997, le groupe de Dehmlow a notamment mis au point une approche très simple et efficace à partir d'un produit commercial, la 1-indanone, en utilisant une réaction de condensation acido-catalysée suivie d'une réaction de cyclisation (Schéma 5).^[229]

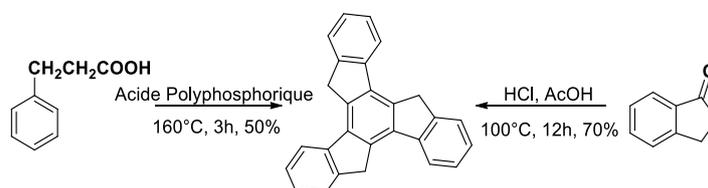


Schéma 5 : Synthèse du truxène à partir de l'acide phénylpropionique.^[38] ou de 1-indanone^[46]

Dans le cadre de ma thèse, le motif truxène est utilisé comme plateforme aromatique dans des réactions d'auto-assemblages avec pour objectif de produire des cavités tapissées de larges parois aromatiques pour : 1) la reconnaissance moléculaire, et 2) le contrôle de la formation de cages entrelacées vs discrètes. Enfin, ce motif, quand bien même achiral, peut conduire à la formation d'édifices chiraux après auto-assemblage et ainsi apporter des fonctionnalités supplémentaires.

La méthodologie d'auto-assemblages dirigés par les métaux a été largement utilisée durant ces dernières décennies pour construire des architectures discrètes bi- ou tridimensionnelles (cf. Chapitre I). La plupart de ces systèmes sont hautement symétriques et un effort important est aujourd'hui alloué à la construction d'édifices métalla-assemblés chiraux.^[114, 129] Comme détaillé dans le chapitre d'introduction, l'une des stratégies conduisant à de tels systèmes s'appuie sur le contrôle thermodynamique de l'auto-répartition ou de l'auto-organisation spontanée (self-sorting) à partir de plusieurs briques élémentaires (ligands) achirales.^[230] En particulier, l'auto-organisation chirale consiste en une répartition spontanée d'un mélange racémique de départ, qui peut s'opérer par coordination au métal et conduire à des assemblages homochiraux^[147, 231-236] ou hétérochiraux.^{[6][7][237-238]}

Par ailleurs, les polyèdres comprenant des faces rotationnelles constituent une classe, récemment décrites, d'architectures chirales qui peuvent être construits à partir de liens chiraux ou achiraux qui relient entre eux les ligands à face rotationnelles.^[138-139, 141, 239-241]

L'approche développée dans ce chapitre repose donc sur l'association d'un ligand achiral de symétrie D_{3h} à base truxène et d'un complexe bis-métallique de Ruthénium, pour lequel la distance entre les centres métalliques est contrôlée.

1. Ligand **TruxBu₆Py₃**

Le ligand cible **TruxBu₆Py₃** a été synthétisé suivant une procédure adaptée de la littérature (Schéma 6).^[228] Les chaînes alkyle ont été choisies pour apporter une bonne solubilité au ligand final ainsi que pour empêcher le phénomène d'agrégation. Pour ce faire, le truxène **1** a d'abord été obtenu par cyclisation de la 1-indanone en milieu acide avec un rendement de 80%. Le truxène a alors été déprotoné trois fois en présence de 3,8 équivalents de *n*-butyllithium, puis trialkylé par substitution nucléophile à l'aide du 1-bromobutane, pour conduire au mélange syn/anti **2** avec un rendement de 95% après purification par colonne chromatographique. La même réaction a ensuite été reproduite, avec un rendement de 78% sur ce mélange pour donner le composé **3**, hexa-alkylé par des chaînes *n*-butyles. Une tri-bromation régiosélective du noyau truxène en présence de Br₂ a permis de synthétiser le composé **4** avec un excellent rendement de 87%. Finalement, le ligand final **TruxBu₆Py₃** a été obtenu à la suite d'une réaction de couplage pallado-catalysée de Suzuki-Miyaura avec l'acide 4-pyridylboronique. Le ligand cible est obtenu avec un rendement de 80%, ce qui constitue un résultat très positif compte tenu de la triple fonctionnalisation réalisée.

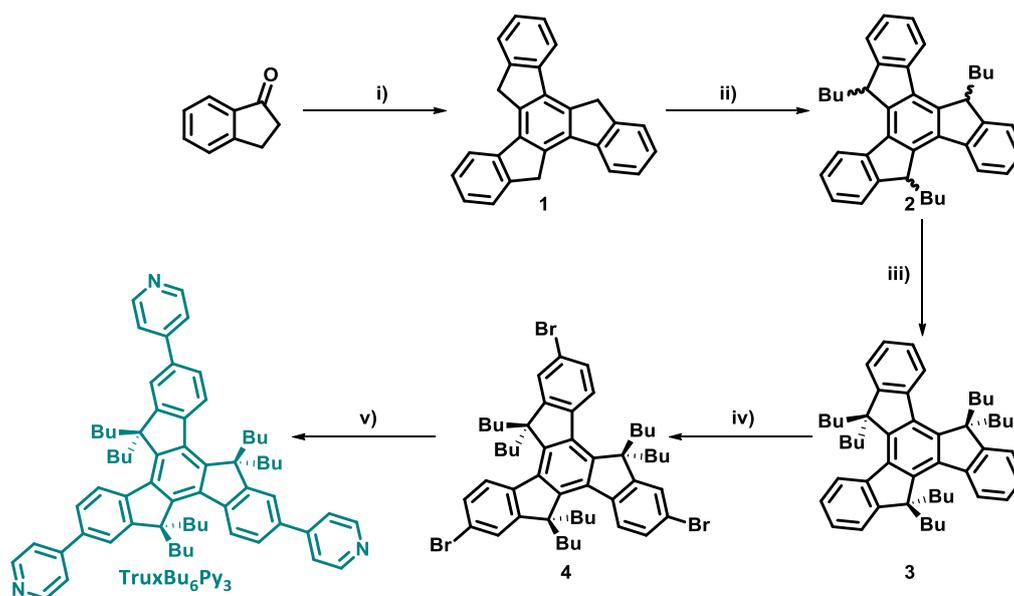


Schéma 6 : Synthèse du ligand **TruxBu₆Py₃** ; i) HCl, CH₃COOH glacial, 100°C, une nuit, 80% ; ii) *n*-BuLi (3,8 eq.), THF, ta, 30mn puis 1-Bromobutane (3,8 eq.), THF, ta, une nuit, 95% ; iii) *n*-BuLi (3,8 eq.), THF, ta, 30mn puis 1-Bromobutane (3,8 eq.), THF, ta, 5h, 78% ; iv) Br₂ (3,5 eq.), DCM, ta, 1 nuit, obscurité, 87% ; v) Acide boronique 4-pyridine (4 eq.), K₂CO₃ 2M (20 eq.), Pd(PPh₃)₄ 10% par site, Toluène-EtOH (2:1), 90°C, 48h, 80%.

Des monocristaux du ligand **TruxBu₆Py₃** analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **TruxBu₆Py₃** dans un mélange CH₂Cl₂/*n*-Hexane et la structure correspondante est représentée dans la Figure 51. Grâce à la géométrie plane du noyau truxène, les trois atomes d'azote coordinants (Npyr) se trouvent dans le même plan que la plateforme aromatique centrale. Néanmoins, pour minimiser les interactions H-H engageant les atomes d'hydrogène en β des atomes d'azote Npyr,^[242] les cycles pyridines présentent un angle de rotation de 41° avec le noyau truxène. Un

angle de 120° est mesuré entre les trois axes truxène-pyridine (Npyr), en accord avec la symétrie C_3 du ligand (Figure 51b). Enfin, les chaînes *n*-butyles sont orientées de part et d'autre et selon un axe quasi perpendiculaire au plan du truxène (Figure 51a).

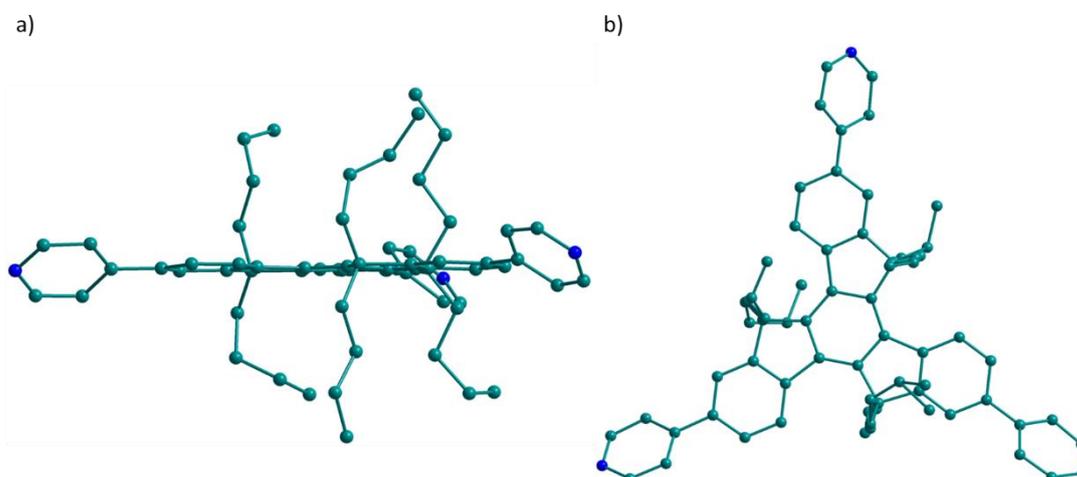


Figure 51 : Structure RX du ligand **TruxBu₆Py₃**, a) vue de côté ; b) vue de dessus (les Hydrogènes ont été omis pour plus de clarté).

Le ligand **TruxBu₆Py₃** est achiral. Cependant il présente deux faces rotationnelles qui, considérées individuellement, sont chirales. Celles-ci sont définies par le sens de rotation des ponts Ar-C-Ar autour de l'axe C_3 : une face horaire (C, pour « Clockwise ») en vert, dans laquelle les ponts Ar-C-Ar pointent dans le sens horaire, et une face antihoraire (A, pour « Anticlockwise ») en bleu pour laquelle ils pointent dans l'autre sens (Figure 52).^[241]

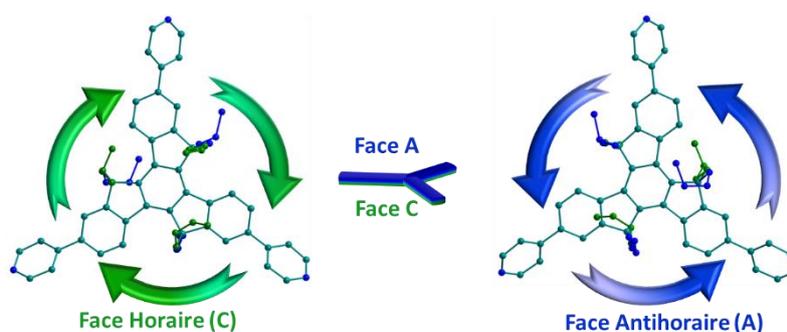


Figure 52 : Structure RX du ligand **TruxBu₆Py₃** présentant deux faces chirales rotationnelles : une face verte dite Horaire (C) et une face rouge dite Antihoraire (A).

2. Complexes bis-métalliques de Ruthénium

La construction d'édifices auto-assemblés par les métaux nécessite l'utilisation de complexes métalliques dont la géométrie impactera directement celle de l'édifice final. Etant donné les objectifs de ma thèse, nous nous sommes concentrés sur des complexes bis-métalliques de Ruthénium et de Rhodium. Les travaux

décrits dans ce chapitre s'appuient sur la série des complexes de Ruthénium (Schéma 7) dont les caractéristiques et la synthèse sont décrites ci-dessous.

Ces complexes bis-métalliques sont intéressants à plusieurs égards. Ils sont accessibles facilement d'un point de vue synthétique, ils présentent deux sites de coordinations labiles pointant dans des directions parallèles et enfin ils présentent des distances Ru-Ru ajustables en fonction de l'espaceur utilisé. Les quatre complexes utilisés sont **OxalatoRu**, **BenzoRu**, **NaphtoRu** et **TetraRu** pour lesquels les distances entre atomes de Ruthénium sont respectivement de 5,5 Å, 7,9 Å, 8,4 Å et 8,5 Å.

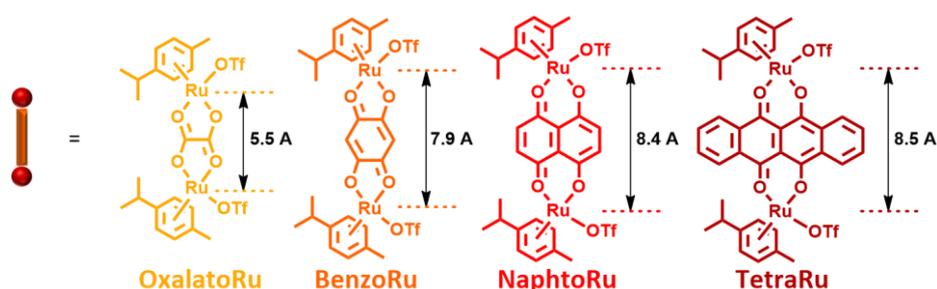


Schéma 7 : Représentation des différents complexes bis-Ruthénium utilisés dans ce chapitre.

Ces complexes ont largement été exploités dans la préparation d'édifices de coordination mais aussi pour la construction d'espèces entrelacées. Les quatre complexes décrits en Schéma 7 ont été utilisés au cours de la thèse. Toutes les synthèses s'effectuent selon un protocole similaire, décrit ci-dessous en prenant comme exemple le complexe **NaphtoRu**.^[243] Ce composé s'obtient aisément en deux étapes à partir des composés commerciaux 5,8-dihydroxynaphtalène-1,4-dione et le dimère de dichloro(p-cymène)ruthenium(II). La première étape menée en présence d'acétate de sodium dans l'éthanol conduit au produit intermédiaire **5** avec un rendement de 74% après sa précipitation spontanée et plusieurs rinçages à l'eau, l'acétone et à l'éther diéthylique. Une réaction de méthathèse opérée avec du triflate d'argent conduit, avec un rendement de 91%, au complexe **NaphtoRu** après filtration et rinçages successifs au dichlorométhane et à l'éther diéthylique (Schéma 8).

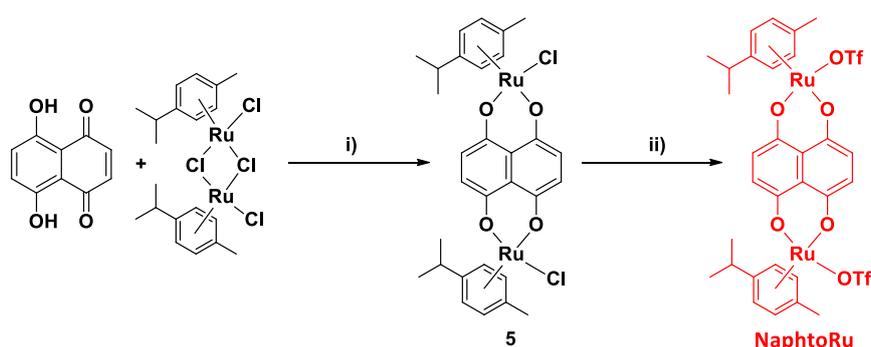


Schéma 8 : Synthèse du complexe **NaphtoRu** ; i) AcONa (2 eq.), EtOH, reflux, une nuit, 74% ; ii) AgOTf (2 eq.), DCM, ta, obscurité, une nuit, 91%.

Les autres complexes métalliques ont été synthétisés en utilisant comme précurseurs de départ les espaceurs oxalate d'ammonium, 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone et 6,11-dihydroxy-6,11-dihydrotétracène-5,12-dione pour les complexes **OxalatoRu**, **BenzoRu** et **TetraRu** respectivement. Tous

ces complexes ont été obtenus avec des rendements quasi identiques situés autour de 80% sur les deux étapes.

3. Auto-assemblages à partir du ligand **TruxBu₆Py₃**

Le ligand **TruxBu₆Py₃** a alors été engagé dans des réactions d'auto-assemblage avec chacun des quatre complexes métalliques. Etant donné la géométrie de ces derniers, la formation d'édifices discrets tridimensionnels est attendue. Il est important de noter qu'alors même que le ligand est achiral, la symétrie est perdue par auto-assemblage, ce qui peut conduire en théorie à la formation de trois stéréoisomères de configuration, notés CC, AA et CA (Figure 53), correspondant à un couple d'énantiomères (CC, AA) et à la forme méso (AC) Il est important de préciser que cette nomenclature est définie par la rotation des faces externes des cages.

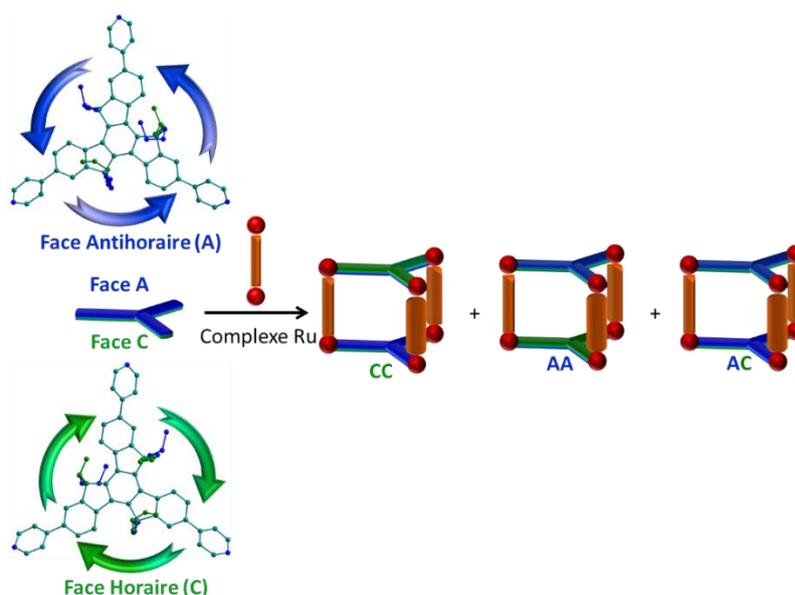


Figure 53 : Processus d'auto-assemblages du ligand **TruxBu₆Py₃** avec les complexes de bis-Ruthénium. Formation des trois stéréoisomères possibles.

3.1. Synthèse et caractérisation

Les réactions d'auto-assemblage sont généralement suivies sur de petites quantités en tube RMN. Cela permet de suivre aisément le processus de formation et d'optimiser les conditions de synthèse. Les métallacycles ou métalla-cages construits à partir des complexes de Ruthénium sont habituellement obtenus dans le nitrométhane, le méthanol ou l'acétonitrile.^[244] Dans notre cas, des résultats similaires ont été obtenus dans ces trois solvants, avec toutefois des RMN mieux résolues dans le cas du méthanol-d₄. Ce sont donc les résultats obtenus dans ce solvant qui seront décrits dans la suite de ce chapitre.

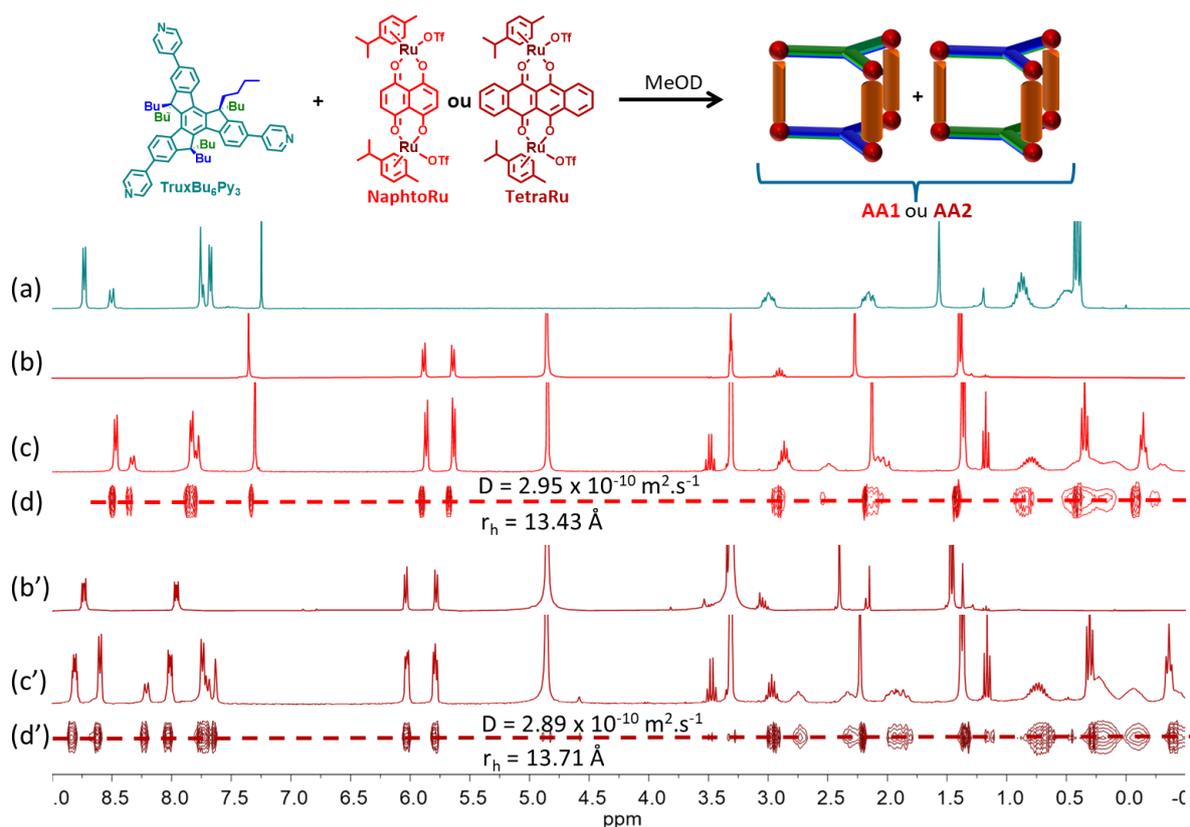


Figure 54 : RMN ^1H MeOD : (a) **TruxBu₆Py₃** ; (b) **NaphtoRu** ; (c) cage **AA1** ; (d) RMN DOSY de **AA1** ; (b') **TetraRu** ; (c') cage **AA2** ; (d') RMN DOSY de **AA2**.

Les réactions ont été menées entre deux équivalents de ligand **TruxBu₆Py₃** et trois équivalents de complexe bis-métallique, avec pour objectif la formation de cages associant deux entités truxène face à face. La cavité correspondante est donc destinée à être occupée par des groupements butyles intercalés entre les deux plateformes aromatiques. Toute la série de complexes décrit dans le Schéma 7 a été testée, et seules les réactions avec **NaphtoRu** et **TetraRu** ont convergé vers une espèce discrète. Ce résultat est attribué à une distance trop courte entre les noyaux métalliques dans **OxalatoRu** et **BenzoRu**, qui ne permet pas de loger l'ensemble des chaînes butyles dans la cavité. En revanche, avec **NaphtoRu** et **TetraRu**, des spectres symétriques et bien résolus, suggérant la formation d'une espèce discrète en solution ont été obtenus après deux heures à 50°C dans le méthanol- d_4 à une concentration de $C = 10^{-3}$ M (Figure 54b, d). Les produits ont été isolés par précipitation avec de l'éther diéthylique (Et_2O) avec un rendement d'environ 80% pour les deux synthèses. Les cages **AA1** et **AA2** ont été formées, correspondant respectivement au complexe **NaphtoRu** et **TetraRu**.

Les spectres RMN ^1H et RMN DOSY des deux cages auto-assemblées **AA1** et **AA2** sont présentés dans la Figure 54. Dans les deux cas, les RMN DOSY montrent la formation d'une seule espèce (ou d'un mélange de stéréoisomères de même taille) puisque tous les signaux présentent le même coefficient de diffusion $D = 2,95 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **AA1** et $D = 2,89 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **AA2**. Cela signifie que les deux cages présentent des tailles similaires, comme attendu (Figure 54c, Figure 54e). Les rayons hydrodynamiques correspondants estimés à partir de l'équation de Stokes-Einstein^[68] (Equation 1) sont de 13,4 Å et 13,7 Å

($T = 298 \text{ K}$). Ces valeurs sont compatibles avec la formation d'un édifice de type L_2M_3 , où L représente les ligands et M les complexes bis-métalliques.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Equation 1 : Equation de Stokes-Einstein (k représente la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du solvant utilisé et r le rayon hydrodynamique)

Pour confirmer la stœchiométrie des édifices, des expériences en spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR de **AA1** et **AA2** ont été réalisées dans le méthanol à une concentration $C = 10^{-4} \text{ M}$. Les spectres correspondants confirment la stœchiométrie L_2M_3 de l'édifice dans les deux cas, caractérisée par la présence des ions multichargés $[L_2M_3-3OTf]^{3+}$ ($m/z = 1415.3877$), $[L_2M_3-4OTf]^{4+}$ ($m/z = 1024.3024$) et $[L_2M_3-5OTf]^{5+}$ ($m/z = 789.6516$) et aussi $[L_2M_3-3OTf]^{3+}$ ($m/z = 1515.4192$), $[L_2M_3-4OTf]^{4+}$ ($m/z = 1099.3257$) et $[L_2M_3-5OTf]^{5+}$ ($m/z = 849.6704$) pour **AA1** et **AA2** respectivement (Figure 55).

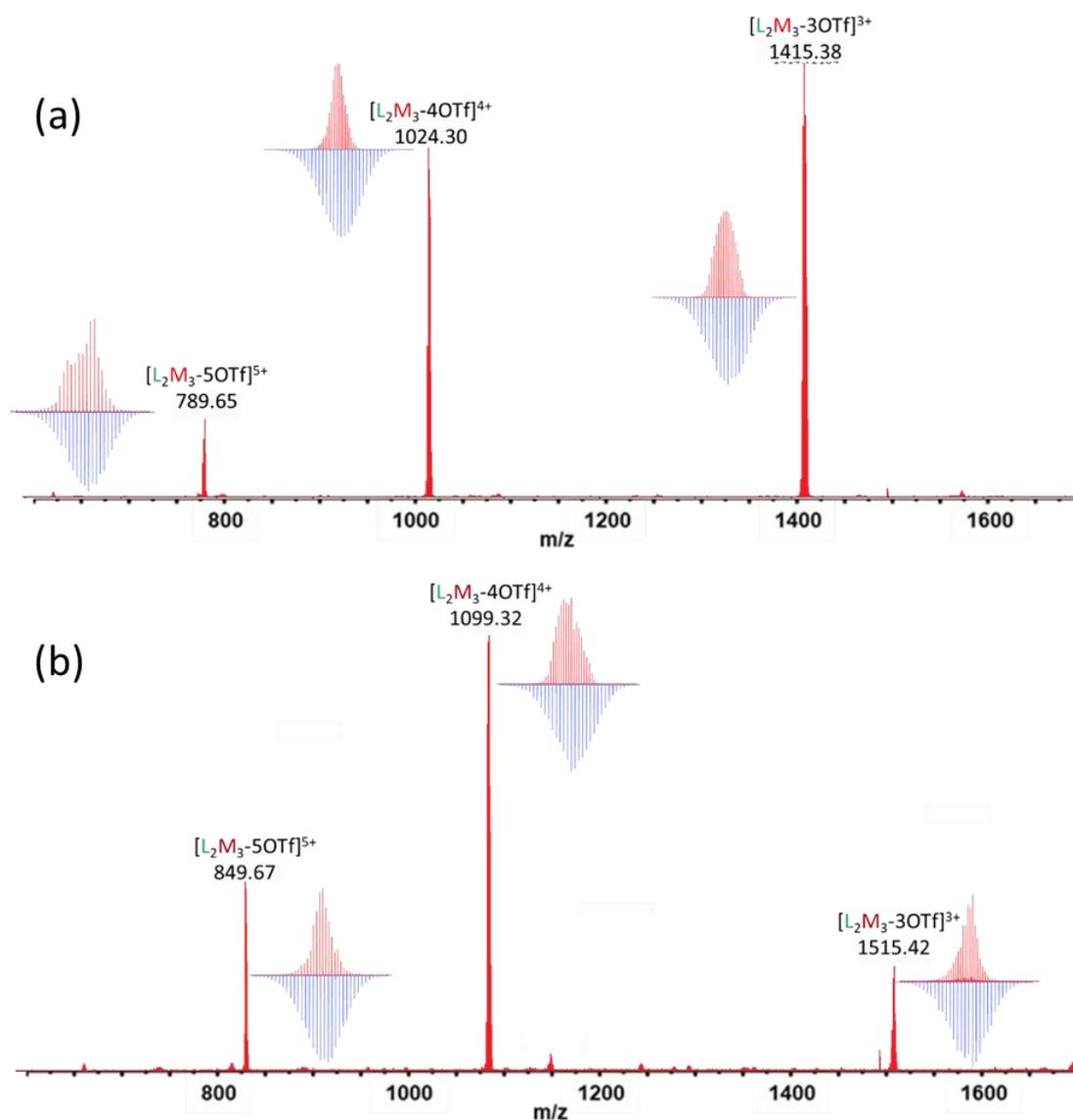


Figure 55 : Spectres de Masse ESI-FTICR (MeOH, $C = 10^{-4} \text{ M}$) de (a) **AA1** et (b) **AA2**. Les amas isotopiques en rouge correspondent aux valeurs expérimentales et en bleu aux valeurs théoriques.

Après avoir confirmé la stœchiométrie des édifices obtenus, nous avons analysé les spectres RMN plus en détail (Figure 57). Des expériences RMN COSY ont permis d'attribuer tous les protons (Figure 56).

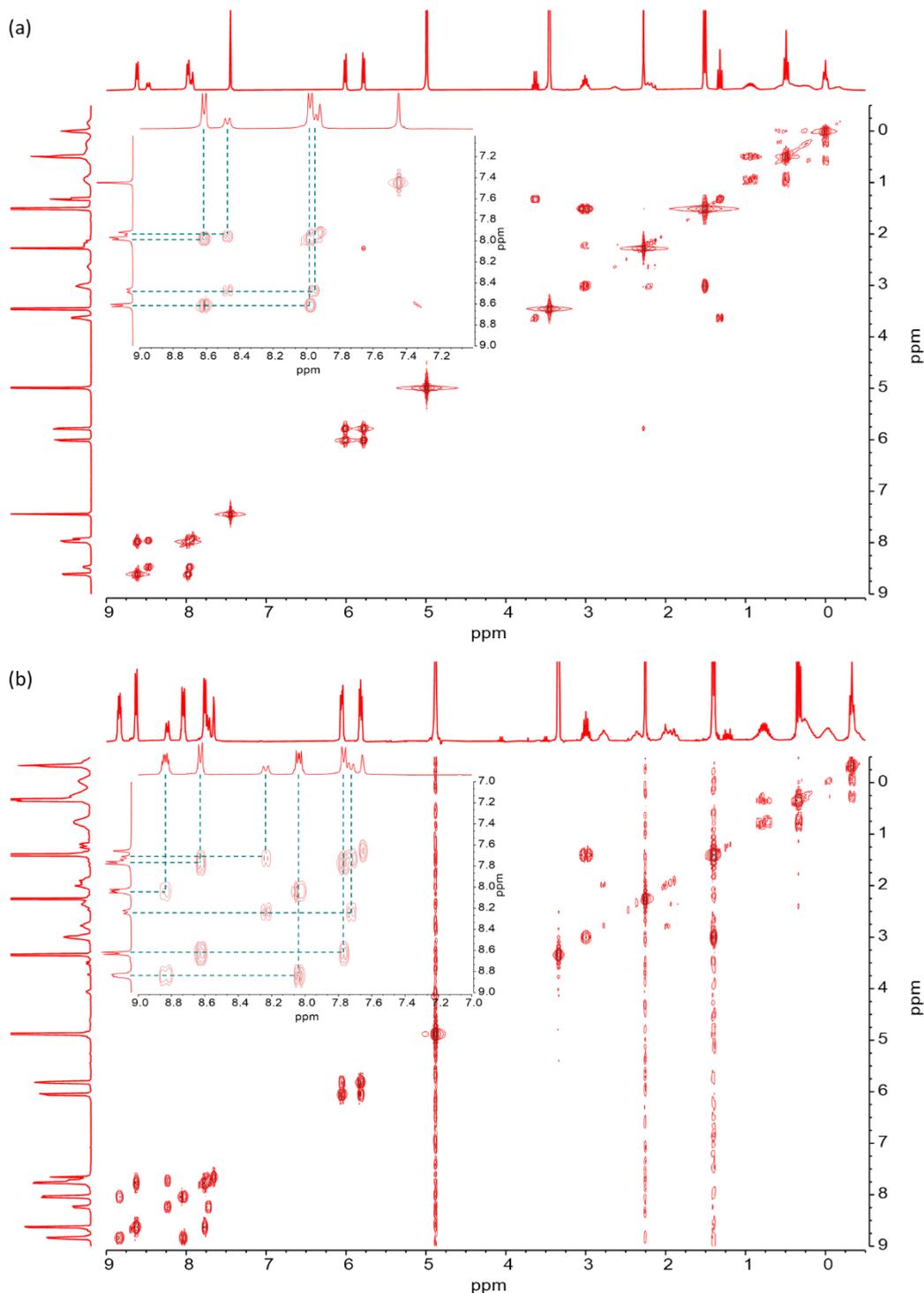


Figure 56 : RMN COSY et zoom sur la partie aromatique (MeOD) de : (a) **AA1** ; (b) **AA2**.

Pour faciliter la compréhension, voici la nomenclature utilisée : (') correspond aux signaux de chaînes présents dans la cavité et (₁ et ₂) sont utilisés pour différencier les protons diastéréotopiques. Comparé au spectre du ligand **TruxBu₆Py₃** (Figure 57a), les spectres RMN ¹H de **AA1** et **AA2** montrent un décalage du déplacement chimique des signaux α et β des pyridines, comme attendu après coordination au métal. Cela

est conforme à ce qui est attendu.^[190] De plus, les spectres RMN ^1H ne révèlent pas d'éclatement des signaux pour les protons α , β , a , b et c , ce qui semble montrer l'absence d'un mélange de diastéréoisomères. Par conséquent, la réaction d'auto-assemblage conduit soit à la formation du mélange des énantiomères CC et AA, soit à la formation du stéréoisomère CA seul (ou AC). Cette sélectivité suggère qu'une communication dans l'espace existe entre les deux faces des ligands et oriente le processus d'auto-assemblage.

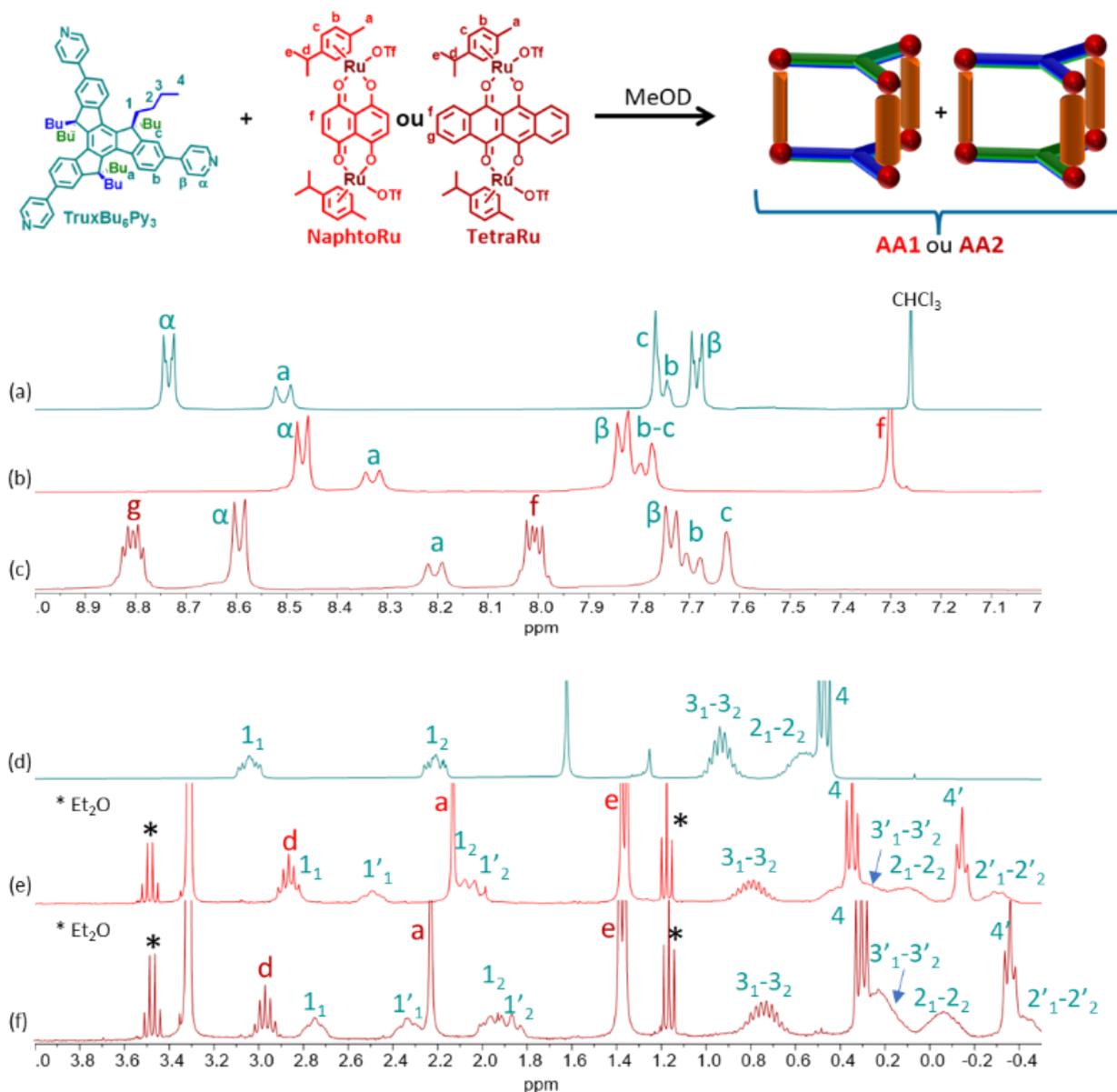


Figure 57 : Spectre RMN ^1H zoomé (MeOD) de la région aromatique : (a) du ligand **TruxBu₆Py₃** seul ; (b) de **AA1** ; (c) de **AA2** ; et de la région aliphatique : (d) du ligand **TruxBu₆Py₃** seul ; (e) de **AA1** ; (f) de **AA2**. * Et_2O

Il est à noter que les protons portés par les carbones 1, 2 et 3 des chaînes butyles de **TruxBu₆Py₃** sont diastéréotopiques puisque deux signaux sont observés pour chaque groupement Ar-C-Ar (1_1 et 1_2 , 2_1 et 2_2 , 3_1 et 3_2) (Figure 57d). Dans les auto-assemblages **AA1** et **AA2**, deux ensembles de signaux des chaînes butyles sont observés : un ensemble (1 , 2 , 3 et 4) correspondant aux protons des chaînes pointant vers l'extérieur de la cavité et un autre ensemble ($1'$, $2'$, $3'$ et $4'$) de signaux, plus blindé, qui correspond aux

chaînes butyles à l'intérieur de la cavité (Figure 57e, Figure 57f). Ainsi, il existe un total de 14 signaux pour les protons portés par les carbones 1, 2, 3 et 4.

Enfin, afin d'assurer une caractérisation complète des édifices auto-assemblés par diffraction des rayons X, de nombreuses tentatives d'obtention de monocristaux ont été effectuées. Des monocristaux des deux auto-assemblages ont été obtenus par diffusion lente de *tert*-butyl méthyléther dans des solutions de **AA1** et **AA2** à $C = 10^{-3}$ M dans le méthanol. Dans chacun des deux cas, plusieurs cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X et ont conduit au même résultat (Figure 58). Les deux édifices cristallisent dans un groupe d'espace trigonal non centrosymétrique et présentent un grand volume de 23500 \AA^3 . L'analyse des structures cristallines prouve la présence d'une auto-organisation lors du processus d'auto-assemblage, puisque seuls les énantiomères CC et AA sont présents à l'état solide (comme en solution). Notons que les paramètres de Flack sont respectivement de 0,20 et 0,42 ce qui indique un enrichissement énantiomérique dans les cristaux. Les deux auto-assemblages présentent une disposition géométrique similaire, organisée par deux ligands truxènes planaires qui se font face. Contrairement à ce qui est généralement observé pour des cages métalla-assemblées similaires dans lesquelles deux ligands polyaromatiques tendent à se rapprocher en maximisant les interactions π - π ,^{[245],[246]} les six chaînes butyle présentes à l'intérieur de la cavité maintiennent, dans ce cas, les deux ligands à une distance de $7,30 \text{ \AA}$ (**AA1**) et $7,58 \text{ \AA}$ (**AA2**) respectivement (valeur moyenne entre les deux plans). Ces valeurs sont néanmoins inférieures à la distance Ru-Ru ($8,4 \text{ \AA}$ et $8,5 \text{ \AA}$) des complexes bis-métalliques de départ, impliquant dans les deux cas une inclinaison des panneaux latéraux selon leur axe Ru-Ru, de 12° par rapport au plan truxène. Par conséquent les prismes trigonaux sont légèrement déformés et présentent un angle de torsion Bailar moyen de $7,9$ et $8,1^\circ$ respectivement (Figure 58b, Figure 58c). Cet angle de torsion de Bailar indique le degré de déviation par rapport à un prisme parfait.^[247-248] Alors que les chaînes alkyles extérieures sont quasiment linéaires et pointent perpendiculairement aux cœurs truxène, celles situées à l'intérieur du polyèdre sont repliées, dû au confinement dans la cavité. Leur rôle est crucial dans le processus d'auto-organisation, mettant en jeu un effet solvophobe et des interactions de van der Waals entre chaînes butyles alternées et idéalement imbriquées. En effet, une alternance des six chaînes butyles intérieures est susceptible de minimiser la distorsion du métallo-prisme et est donc énergétiquement favorable. Cette alternance est seulement présente pour les énantiomères CC et AA, tandis que l'autre diastéréoisomère avec les deux faces opposées CA nécessiterait une inclinaison beaucoup plus grande des panneaux latéraux pour préserver cette alternance régulière, ce qui justifie probablement son absence.

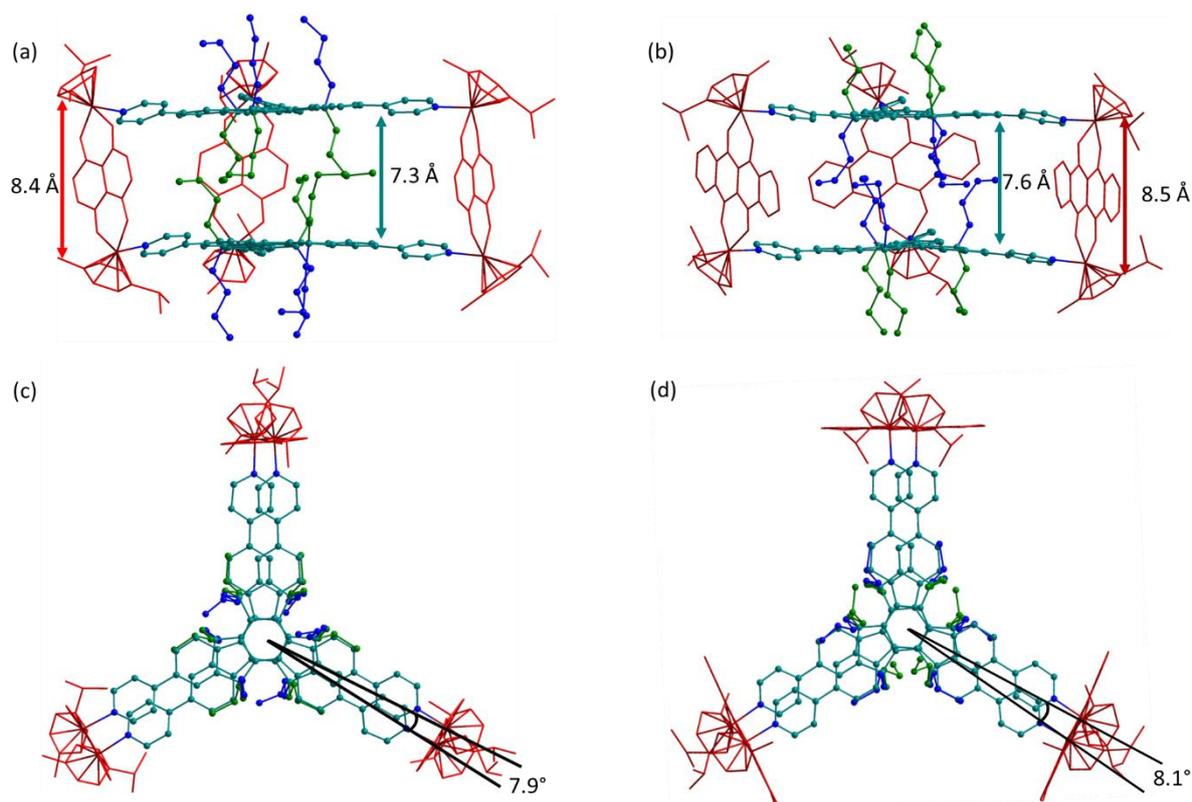


Figure 58 : Structures RX de : (a) **AA1** vue de côté ; (b) **AA2** vue de côté (c) **AA1** vue du dessus ; (d) **AA2** vue du dessus (les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté).

3.2. Propriétés spectroscopiques

Une analyse par spectrométrie UV-visible a été réalisée pour étudier le comportement du ligand **TruxBu₆Py₃** en absorption. Son spectre d'absorption a été réalisé dans le dichlorométhane à une concentration de $C = 10^{-6}$ M et a été comparé à celui du truxène hexa-alkylé par six chaînes butyles (**3**) non fonctionnalisé par les groupements pyridines, enregistré dans les mêmes conditions (Figure 59a). Pour ce dernier, plusieurs bandes d'absorptions, caractéristiques de l'entité truxène et correspondants à des transitions $\pi-\pi^*$, sont observées.^[249] Concernant le ligand **TruxBu₆Py₃**, les groupements attracteurs pyridines changent radicalement le spectre d'absorption. En effet, le truxène étant une entité riche en électrons, il se crée un transfert de charge entre truxène et pyridine qui se caractérise par une bande à transfert de charge à 329 nm, de plus faible énergie en raison de l'augmentation de la conjugaison. Sur la base d'études menées au laboratoire par un étudiant de M2 au cours de son stage, la longueur d'onde d'absorption maximum de cette bande est dépendante de la polarité du solvant, ce qui confirme le caractère à transfert de charge de cette bande d'absorption (Figure 59b).^[250-251]

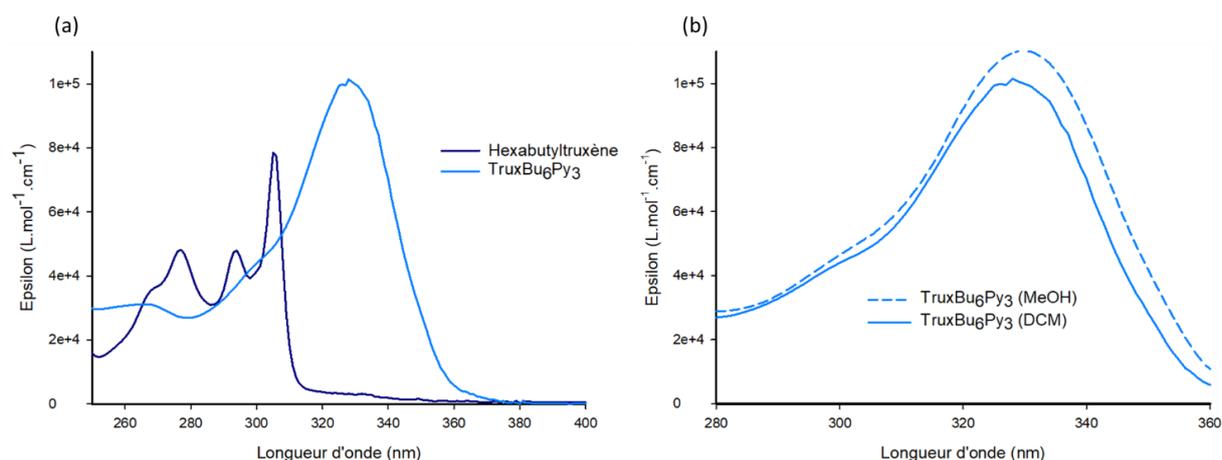


Figure 59 : (a) Comparaison en UV-visible du ligand **TruxBu₆Py₃** et du truxène hexa-alkylé **3** (DCM, $C = 10^{-6}$ M) ;(b) Comparaison en UV-visible du ligand **TruxBu₆Py₃** dans différents solvants ($C = 10^{-6}$ M).

Suite à cette étude les propriétés d'absorption et de fluorescence des différents composés (ligand et cages) ont été étudiées dans le méthanol (Figure 59). Le composé **TruxBu₆Py₃** fluoresce avec un maximum à 378 nm (Figure 60c) et un rendement quantique de 65% a été calculé en utilisant comme référence le sulfate de quinine dihydrate dans H_2SO_4 0,5 M ($\Phi_F = 0,546$; erreur estimée de $\pm 10\%$). La présence d'une structure fine, bien que peu résolue, suggère la désactivation non radiative de photons du niveau S_1V_0 vers différents niveaux vibrationnels de S_0 avant relaxation radiative.

Les complexes bis-métalliques **NaphtoRu** et **TetraRu** présentent plusieurs bandes d'absorption dans le domaine du visible à 451 et 557 nm attribuées à des transitions $\pi-\pi^*$ pour les plus énergétiques et à caractère MLCT pour celle situées au-delà de 400 nm (Figure 60b). Alors que des spectres de fluorescence ont déjà été mesurés pour ces composés, nous n'avons pour notre part, détecté aucune fluorescence.^[252] C'est d'ailleurs le cas de tous les complexes de Ruthénium utilisés pendant la thèse.

Le spectre d'absorption des édifices **AA1** et **AA2** peut être assimilé à une superposition des bandes du ligand et du complexe précurseur (Figure 60a). L'effet bathochrome observé principalement pour la bande d'absorption du ligand est dû à la coordination des pyridines au centre métallique. Contrairement au ligand **TruxBu₆Py₃** qui fluoresce, les auto-assemblages **AA1** et **AA2** n'émettent pas du tout. Cela peut être attribué à un transfert électronique ou d'énergie du ligand vers le complexe métallique. Le signal résiduel observé pour les cages est attribué au ligand, le complexe étant légèrement dissocié à cette concentration (Figure 60c).

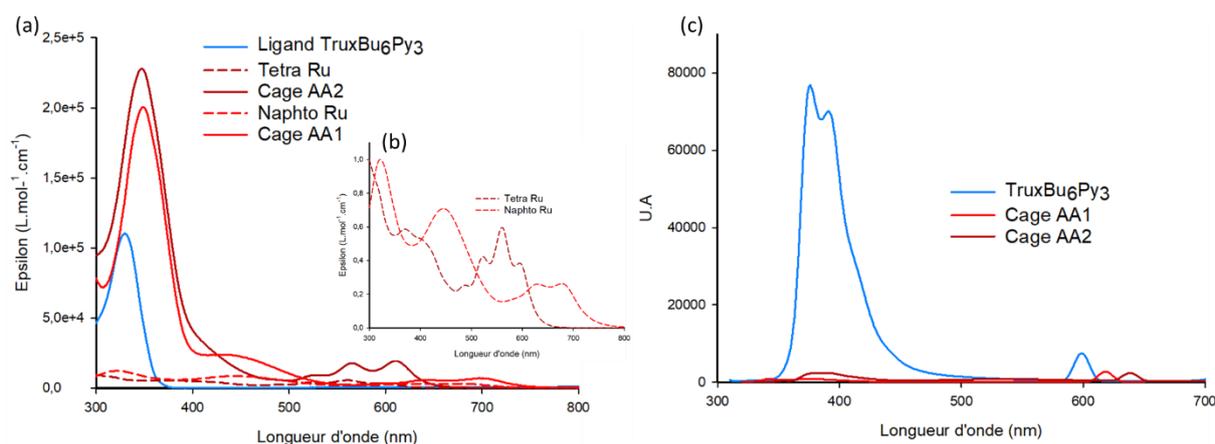


Figure 60 : (a) Spectres UV-visible du ligand **TruxBu₆Py₃**, des complexes **NaphtoRu** et **TetraRu**, des cages **AA1** et **AA2** (MeOH, C = 10⁻⁶M) ; (b) Spectres UV-visible normalisés des complexes **NaphtoRu** et **TetraRu** (MeOH, C = 10⁻⁶M) ; (c) Spectres de fluorescence du ligand **TruxBu₆Py₃** et des cages **AA1** et **AA2** (MeOH, C = 10⁻⁷M, excitation à 310 nm).

4. Auto-assemblages à partir du ligand **TruxEt₆Py₃**

Afin d'évaluer le rôle des chaînes butyles dans les processus d'auto-organisation des ligands dans les édifices **AA1** et **AA2**, un nouveau ligand fonctionnalisé par des chaînes plus courtes a été synthétisé. Les groupements éthyles ont été choisis (ligand **TruxEt₆Py₃**), car ils semblaient assez courts pour influencer l'organisation des ligands dans les auto-assemblages, et suffisamment longs pour en assurer la solubilité (Schéma 9).

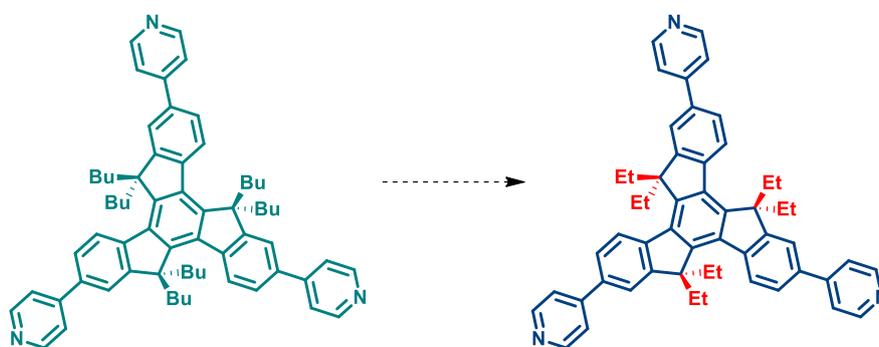


Schéma 9 : Ligands **TruxBu₆Py₃** et **TruxEt₆Py₃**.

La synthèse du ligand **TruxEt₆Py₃** a été réalisée selon la même stratégie que celle employée pour le ligand décrit précédemment en remplaçant le 1-bromobutane par du 1-iodoéthane lors de la réaction de substitution nucléophile. Les conditions et rendements de réaction sont similaires à ceux observés dans la synthèse précédente (Schéma 10).

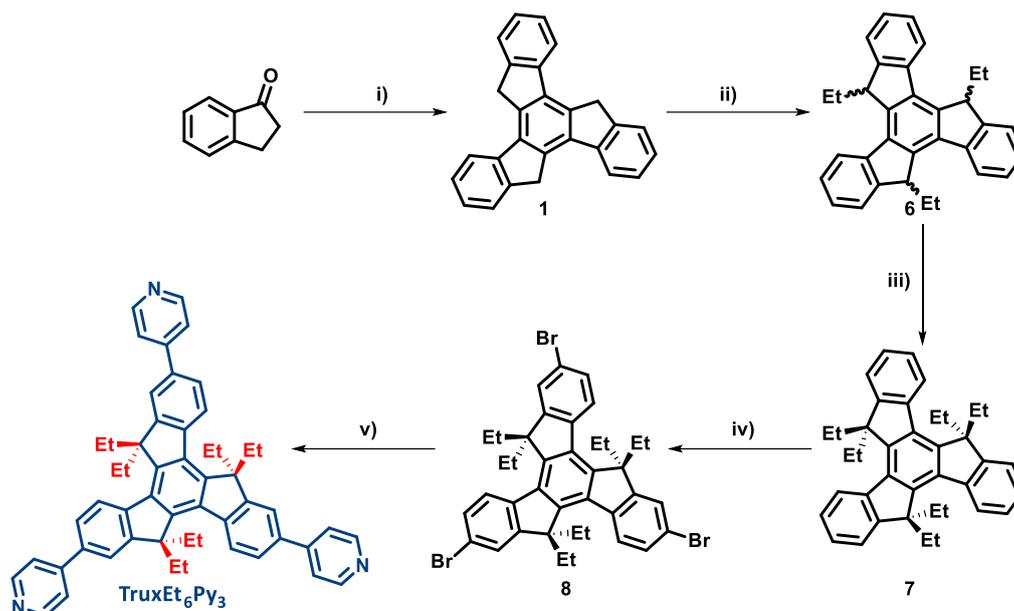


Schéma 10 : Synthèse du ligand **TruxEt₆Py₃** ; i) HCl, CH₃COOH glacial, 100°C, une nuit, 80% ; ii) n-BuLi (3,8 eq.), THF, ta, 30mn puis 1-iodoéthane (3,8 eq.), THF, ta, une nuit, 87% ; iii) n-BuLi (3,8 eq.), THF, ta, 30mn puis 1-iodoéthane (3,8 eq.), THF, ta, 5h, 70% ; iv) Br₂ (3,5 eq.), DCM, ta, 1 nuit, obscurité, 78% ; v) Acide boronique 4-pyridine (4 eq.), K₂CO₃ 2M (20 eq.), Pd(PPh₃)₄ 10% par site, Toluène-EtOH (2:1), 90°C, 48h, 74%.

Ce ligand a alors été engagé dans une réaction d'auto-assemblage avec le complexe bis-métallique **NaphtoRu** dans le méthanol à une concentration C = 10⁻³ M. La réaction a été chauffée deux heures à 50°C et suivie par RMN ¹H.

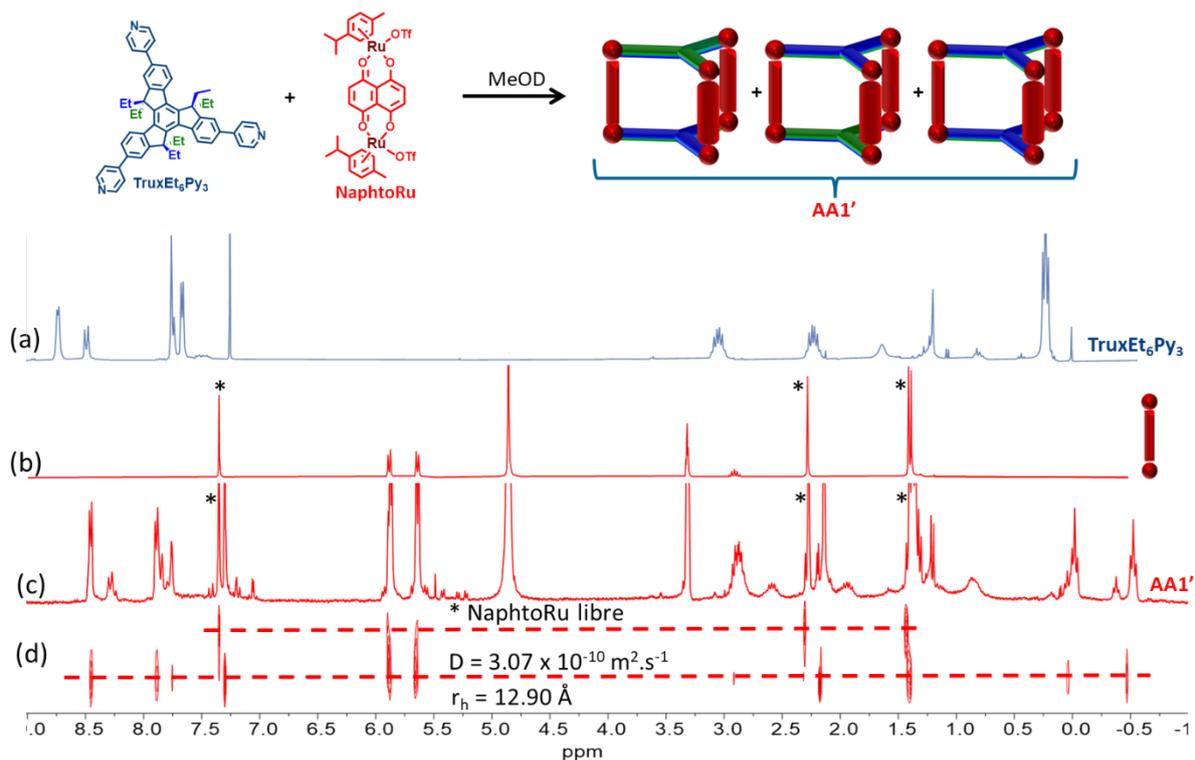


Figure 61 : RMN ¹H (MeOD) : (a) **TruxEt₆Py₃** ; (b) **NaphtoRu** ; (c) **AA1'** ; (d) RMN DOSY de **AA1'**.

Le spectre RMN ^1H du nouvel auto-assemblage **AA1'** est présenté en Figure 61. Le spectre RMN est bien résolu, même si quelques signaux attribuables au complexe **NaphtoRu** non coordonné sont encore présents. Cela peut être dû à un excès de complexe métallique (problème de pesée, mais l'expérience a été réalisée plusieurs fois) ou alors à un défaut de ligand. Ce défaut peut être attribué à la présence d'impureté dans le ligand qui ne sont toutefois pas visibles dans le spectre RMN. Il pourrait donc s'agir d'impureté inorganiques. Cependant, la RMN DOSY montre la formation d'une espèce discrète ou d'un mélange de stéréoisomères de même taille avec un coefficient de diffusion de $D = 3,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Un rayon hydrodynamique (r_H) de 12,9 Å a été calculé ce qui est similaire à la valeur observée pour **AA1** (Figure 61d). Comme attendu, un déplacement des signaux α et β des pyridines est observée suite à la coordination au métal.

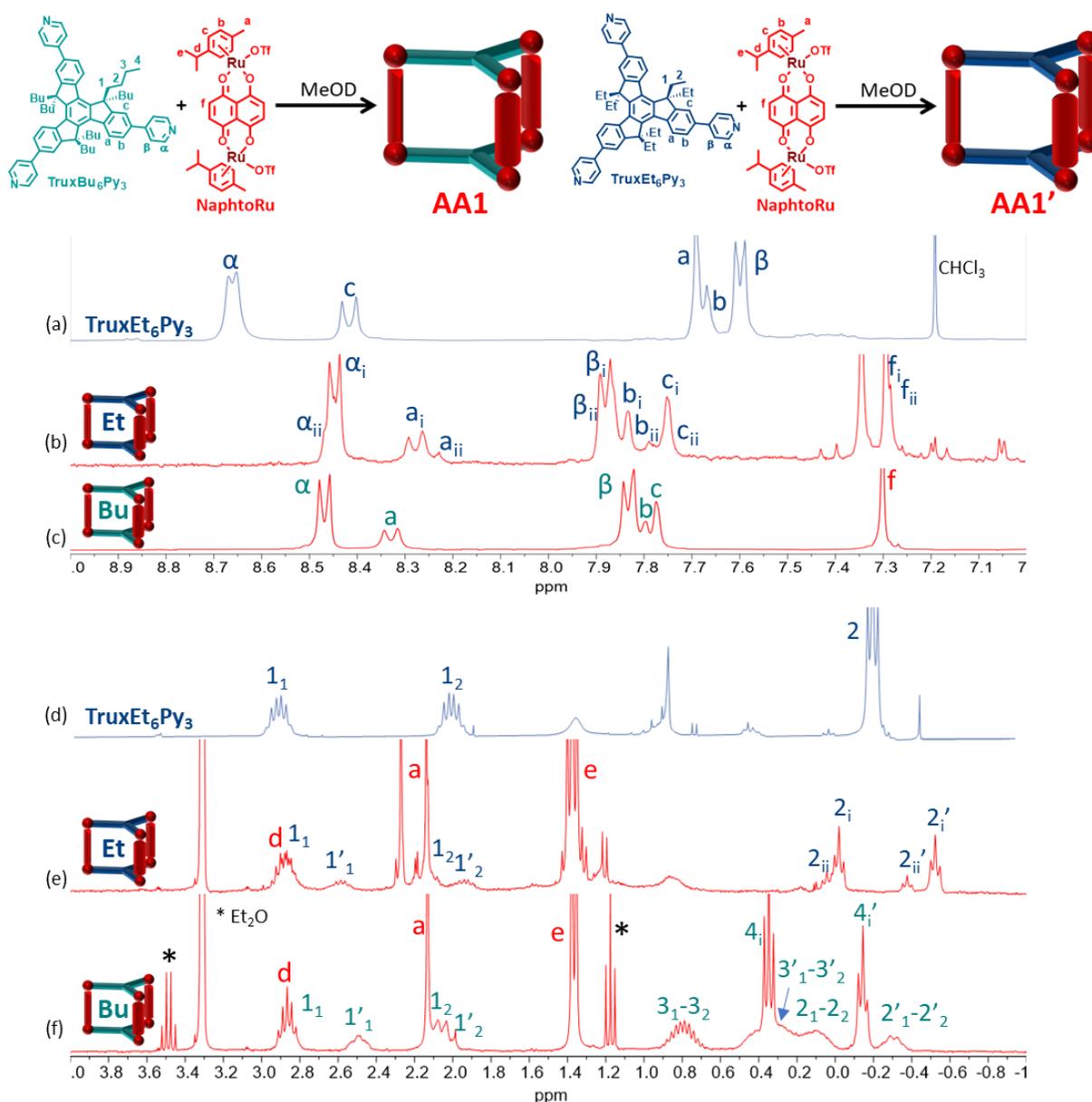


Figure 62 : Spectre RMN ^1H zoomé de la région aromatique (MeOD) : (a) du ligand **TruxEt₆Py₃** seul ; (b) de **AA1'** ; (c) de **AA1** ; et de la région aliphatique : (d) du ligand **TruxEt₆Py₃** seul ; (e) de **AA1'** ; (f) de **AA1**.

Les zones aromatiques et aliphatiques de la RMN de **AA1'** (chaînes éthyles) sont comparées à celle de **AA1** (chaînes butyles) dans la Figure 62. Alors que la zone aromatique de l'auto-assemblage **AA1** (Figure 62c) ne présente qu'un seul jeu de signaux pour chaque proton aromatique, deux jeux de signaux sont observés pour **AA1'** (Figure 62b), suggérant la présence d'un mélange de diastéréoisomères. Cette observation est confirmée par la présence de deux signaux 2 et 2', pour les groupements méthyles terminaux des chaînes éthyle. Ces derniers ont été notés i et ii, faisant référence respectivement au couple d'énantiomère AA/CC et à la forme méso AC. Ces nouveaux signaux proviennent de protons ayant un environnement différent, possiblement liés à la formation du stéréoisomère CA (non observé avec le ligand **TruxBu₆Py₃**). La quantité des différentes espèces n'est toutefois pas statistique car un ratio de 80/20 probablement en faveur du couple d'énantiomères CC et AA a été calculé en intégrant les signaux RMN ¹H des groupements CH₃. La longueur de la chaîne sur le ligand à base truxène constitutif de l'assemblage semble donc jouer un rôle dans le processus d'auto-organisation. Comme pour **AA1**, il est à noter que les protons portés par le carbone 1 sont diastéréotopiques et présentent deux signaux. Aussi, deux ensembles de signaux des chaînes éthyles sont observés, correspondant aux chaînes extérieures (signaux 1 et 2) et intérieures (signaux 1' et 2').

Malheureusement, aucun monocristal de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X n'a été obtenu. Par conséquent, une modélisation MM+ avec Hyperchem a été réalisée sur la forme AA de **AA1'** et a été comparée à la forme AA obtenue par diffraction des rayons X de **AA1** (Figure 63). Comme précédemment, les chaînes intérieures maintiennent les deux ligands à distance, mais celle-ci apparaît sensiblement plus faible (6,0 Å) que dans le cas de **AA1** (7,3 Å). Cette observation est en accord avec le moindre encombrement provoqué par les substituants éthyle entre les deux plans de truxène. En conséquence, une inclinaison plus importante des panneaux latéraux (22°) est observée dans **AA1'** ainsi qu'un angle de Bailar de 10,0° contre 7,9° pour **AA1**.

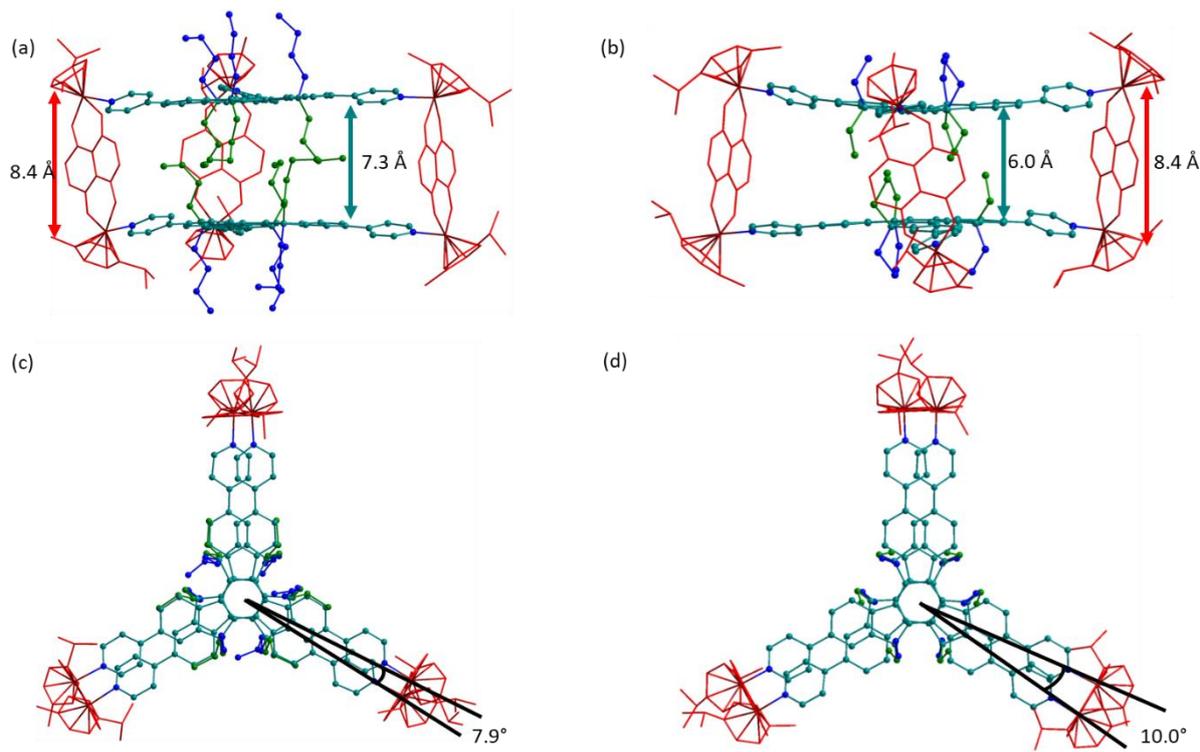


Figure 63 : (a) Structure RX de **AA1** vue de côté ; (b) Modélisation MM+ de **AA1'** vue de côté ; (c) Structure RX de **AA1** vue du dessus ; (d) Modélisation MM+ de **AA1'** vue du dessus (les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté).

5. Conclusion

- Autoassemblages à partir du ligand **TruxBu₆Py₃**

La formation de cages homochirales à partir du ligand **TruxBu₆Py₃** a été démontrée dans ce chapitre. En effet, partant d'un ligand possédant deux faces rotationnelles chirales, le processus d'auto-assemblage conduit à la formation du couple d'énantiomères CC et AA par auto-tri. Ceci est dû à une alternance régulière des chaînes butyle intérieures, observée dans les structures RX, ce qui ne peut être obtenu dans le stéréoisomère CA (Figure 64).

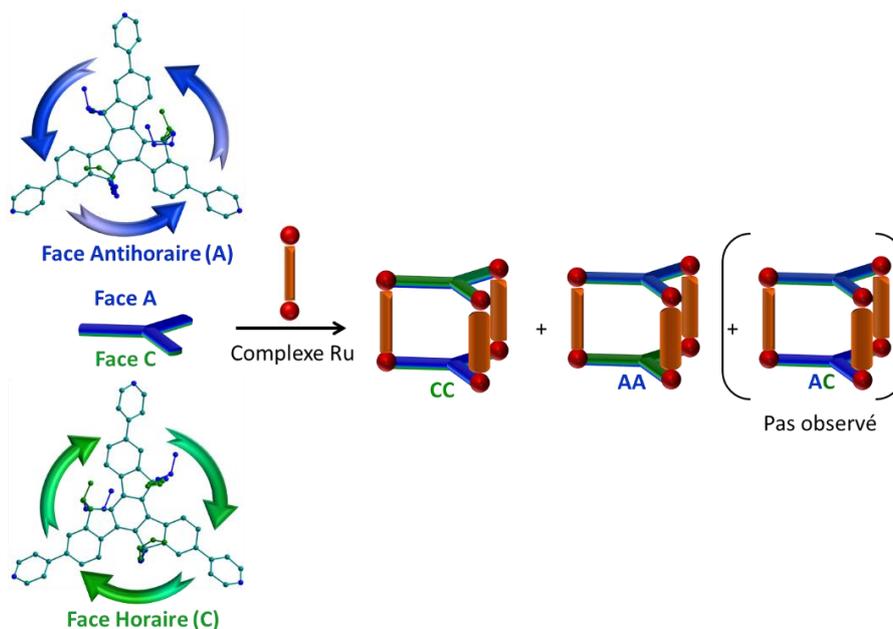


Figure 64 : Auto-assemblage avec le ligand **TruxBu₆Py₃**.

- Autoassemblages à partir du ligand **TruxEt₆Py₃**

En utilisant des chaînes alkyles plus courtes, la formation des trois stéréoisomères possibles a été observée lors de l'auto-assemblage avec le complexe **NaphtoRu**. En effet, la communication entre les chaînes intérieures est réduite car plus courte, ce qui ne permet pas d'orienter l'auto-assemblage vers un stéréoisomère en particulier. (Figure 65). Le rôle clé de la longueur des chaînes alkyle du ligand dans le processus d'auto-assemblage par auto-tri a ainsi bien été vérifié. Une autre méthode visant à confirmer cette hypothèse a été envisagée et sera discutée dans le chapitre 4. Il s'agit alors de conserver des chaînes butyles, tout en augmentant la distance de l'espaceur (complexe bis-métallique) entre les deux unités truxène.

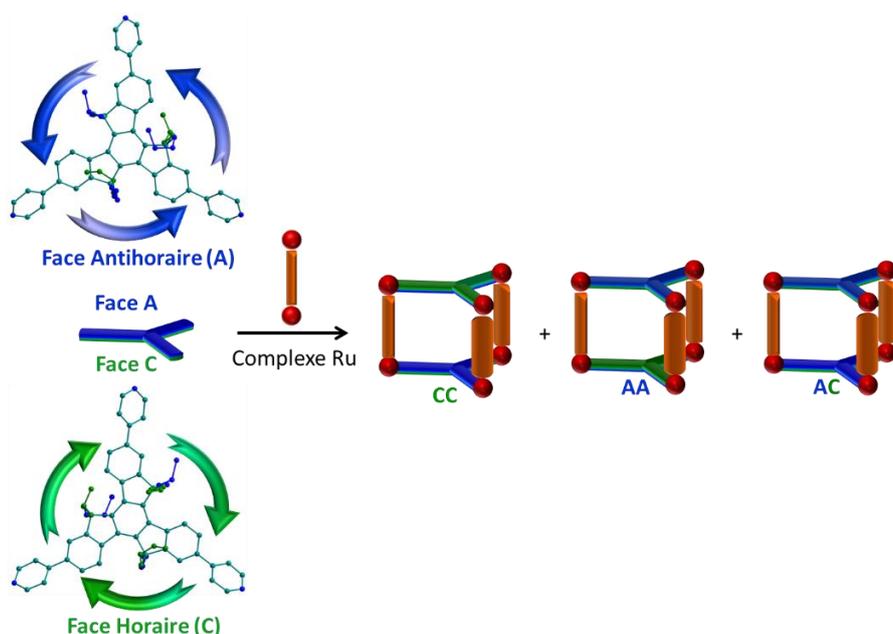


Figure 65 : Auto-assemblage avec le ligand **TruxEt₆Py₃**.

Chapitre III - Cages entrelacées chirales à base truxène

Comme cela a été vu dans l'introduction, les cages chirales auto-assemblées par liaisons de coordination sont récemment apparues dans la littérature.^[55, 161, 253-254] Cela tient à la fois à l'efficacité de cette méthode et à sa facilité de mise en œuvre.

Par ailleurs, les cages associant deux ligands qui se font face ont fait l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années pour leur faculté à reconnaître des invités et à former des structures entrelacées.^{[192],[255-256]} Il s'agit notamment d'édifices construits à partir des complexes de Ruthénium utilisés dans la présente étude. Néanmoins, relativement peu d'entre elles sont des cages chirales. En 2015, le groupe de Stang décrivait la synthèse d'un édifice chiral où deux porphyrines s'opposaient mais où la chiralité était centrée sur les « panneaux espaceurs latéraux » des deux centres métalliques.^[257]

Le ligand **TruxBu₆Py₃** décrit dans le chapitre précédent est fonctionnalisé de part et d'autre du plan formé par le squelette truxène par des chaînes n-alkyles. Les cavités des édifices obtenues par auto-assemblage avec les complexes bis-métallique de Ruthénium sont en conséquence partiellement encombrées par six chaînes alkyles, limitant fortement l'accès à la cavité pour de potentielles molécules invitées. Pour libérer cet espace et ainsi générer des cavités susceptibles d'accueillir des invités mais aussi pour générer des espèces entrelacées, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau ligand truxène chiral, **TruxBu₃Py₃**, fonctionnalisé par trois chaînes n-butyles, uniquement sur l'une de ses deux faces : dérivé *syn* (Schéma 11).

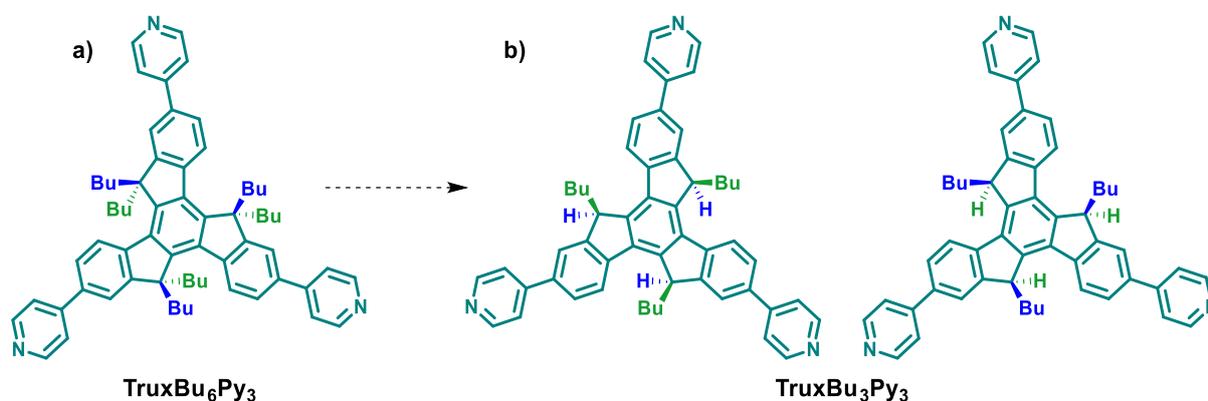


Schéma 11 : a) Ligand **TruxBu₆Py₃** fonctionnalisé sur les 2 faces, b) **TruxBu₃Py₃** présentant une face dégagée.

1. Synthèse du ligand **TruxBu₃Py₃**

A la différence du ligand **TruxBu₆Py₃** décrit dans le chapitre précédent, le dérivé **TruxBu₃Py₃** est chiral et existe sous la forme de deux énantiomères (Figure 66) : un énantiomère Horaire (**C**) pour lequel les ponts Ar-CH-Ar sont orientés dans le sens horaire et un énantiomère Antihoraire (**A**) dans lequel les ponts Ar-CH-Ar pointent dans la direction opposée, en considérant que les groupements butyles orientés vers le lecteur.^[144]

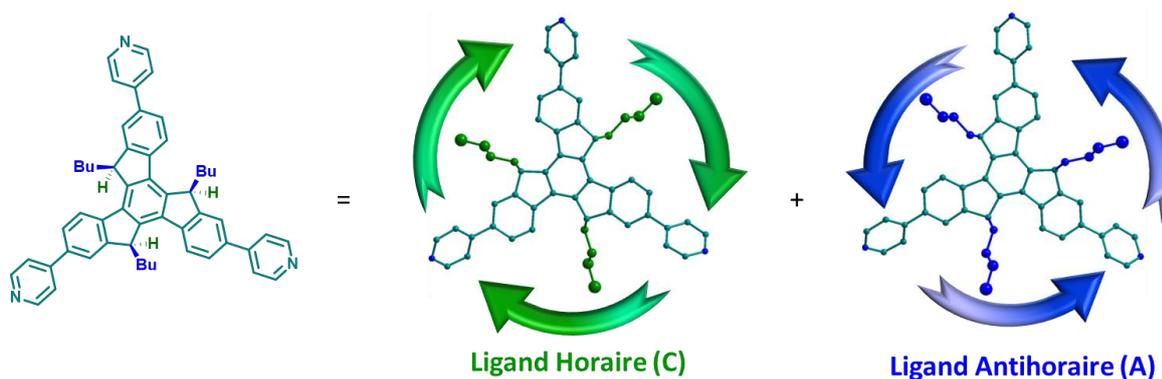


Figure 66 : Représentation des deux énantiomères du ligand **TruxBu₃Py₃**.

Le ligand cible **TruxBu₃Py₃** a été synthétisé suivant une procédure décrite dans la littérature^{[258],[259]} (Schéma 12). Afin d'assurer la solubilité du ligand et des édifices auto-assemblés, tout en s'assurant une étude comparative avec les travaux menés dans le chapitre précédent, nous avons conservé le groupement n-butyle comme chaîne alkyle.

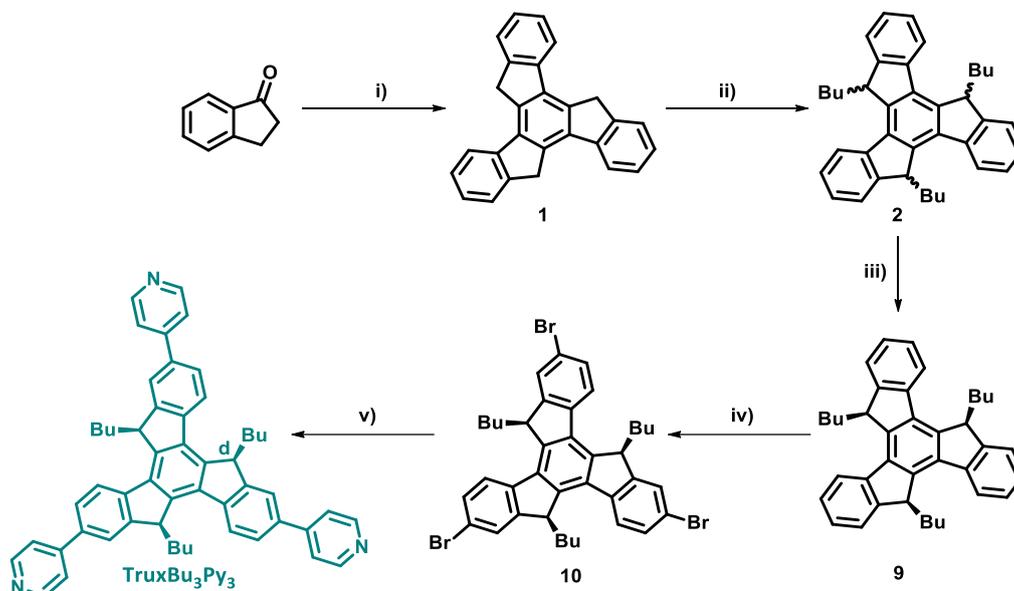


Schéma 12 : Synthèse du ligand **TruxBu₃Py₃** ; i) HCl, CH₃COOH glacial, 100°C, une nuit, 80% ; ii) n-BuLi (3,8 eq.), THF, ta, 30mn puis 1-Bromobutane (3,8 eq.), THF, ta, une nuit, 95% ; iii) tBuOK (3 eq.), tBuOH, 90°C, 1h, 50% ; iv) Br₂ (3,5 eq.), DCM, ta, 1 nuit, obscurité, 57% ; v) 4-pyridil Boronic Acid (4 eq.), K₂CO₃ 2M (20 eq.), Pd(PPh₃)₄ 10% par site, Toluene-EtOH (2:1), 90°C, deux jours, 44%.

La synthèse de ce composé s'appuie sur le mélange intermédiaire (*syn* + *anti*) **2** déjà décrit dans le chapitre précédent. Il s'agit dans un premier temps d'isomériser ce mélange pour obtenir le produit *syn*. Décrite à plusieurs reprises dans la littérature,^{[260],[258, 261]} l'isomérisation est réalisée en présence de tBuOK à une concentration C = 2,5 mM. La justification donnée par les auteurs est que l'isomère final *syn* est plus stable que l'homologue *anti* grâce aux interactions de Van der Waals favorables entre les chaînes alkyles. A la lecture de l'ensemble des résultats obtenus au cours de leur étude,^[258] cette conclusion est questionable. En effet, l'isomérisation fonctionne également pour bon nombre d'autre dérivés pour lesquels les

groupements Ar-CH-Ar sont fonctionnalisées par des groupements aromatiques, peu propices à interagir par interactions de van der Waals. Ils démontrent par ailleurs par RMN ^1H que ces composés forment facilement des dimères en solution et l'interaction entre deux truxène ne se produit que pour les composés *syn* (les composés *anti* ne dimérisent pas). Il semblerait donc que cette isomérisation soit liée aux interactions π - π entre faces libres des unités truxène.

Réalisée en suivant le protocole décrit^{[258],[261]} (12 h à reflux (82 °C)) en présence d'un équivalent de base à C = 2,5 mM), cette réaction n'a conduit qu'à des produits de dégradation. Nous avons donc réalisé un suivi RMN de la réaction afin d'optimiser les conditions réactionnelles : réaction sous argon à reflux, milieu anhydre, solvant fraîchement distillé, base récemment sublimée utilisée en condition stœchiométrique (3 eq.) et concentration élevée (C = 0,2 M) pour favoriser les interaction π - π . Le signal RMN utilisé comme sonde correspond aux protons du pont Ar-CH-Ar (d), qui sont distincts pour les deux isomères *syn* et *anti* (Figure 67). À t = 0 la proportion d'isomères *anti* et *syn* est respectivement de 3 pour 2. La proportion évolue rapidement pour atteindre un ratio de 1 pour 9 après une heure puis diminue progressivement jusqu'à trois heures pour se stabiliser à 3 pour 7 en faveur du composé *syn*. Après refroidissement, cette proportion retombe à 1 pour 1. Il est par conséquent nécessaire de neutraliser le mélange à chaud (NH_4Cl). Dans ces conditions réactionnelles, le composé **9** (symétrie C_3) est isolé avec un rendement de 50 % après extraction au dichlorométhane puis rinçage à l'éther de pétrole qui permet d'éliminer la composé *anti* plus soluble. Notons que l'agrégation des composés par la face aromatique entraînent une variation des déplacements chimiques des protons (d) *syn* en fonction de la concentration de la solution dans le tube RMN.^[258] Cette concentration est fonction du volume prélevée au cours du suivi.

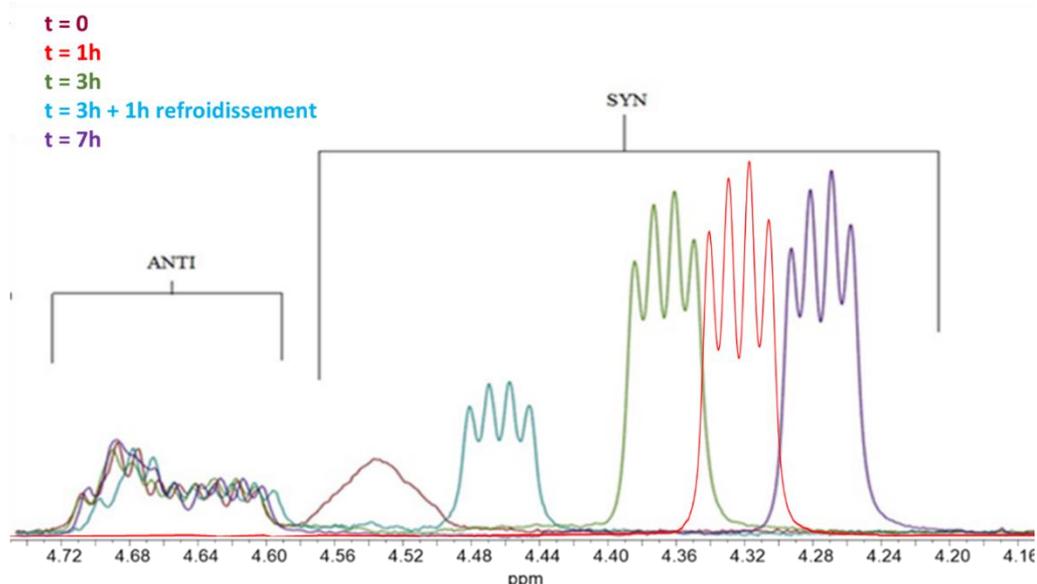


Figure 67 : Suivi de la réaction d'isomérisation du composé **3**. RMN ^1H (CDCl_3) zoomée sur les protons du pont Ar-CH-Ar d et normalisée par rapport aux signaux du composé *anti*. Nota : les mesures sont réalisées dans plusieurs tubes RMN, à des concentrations différentes.

Par la suite, une bromation avec Br_2 (rendement 57%) puis un couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura (rendement 44%) permettent d'obtenir le ligand **TruxBu₃Py₃** (symétrie C_3).

Des cristaux du mélange racémique ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de **TruxBu₃Py₃** dans le dichlorométhane. Ils cristallisent dans le groupe d'espace trigonal centrosymétrique R-3 (Figure 68). Les deux énantiomères sont présents dans la maille et s'organisent deux par deux avec un décalage de 60° pour maximiser les interactions π - π entre les plateformes truxène. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence des chaînes butyle sur la même face (isomère *syn*) et montre un squelette truxène légèrement courbé. Les pyridines présentent un angle de rotation de 38° avec le noyau central qui s'explique par la gêne stérique entre les atomes d'hydrogènes portés par les motifs truxène et pyridine. Par ailleurs, chaque ligand s'inscrit dans un cercle de rayon 9,8 Å et les angles mesurés autour des carbones des ponts Ar-CH-Ar sont de 109°, cohérents avec la configuration sp³ des atomes.

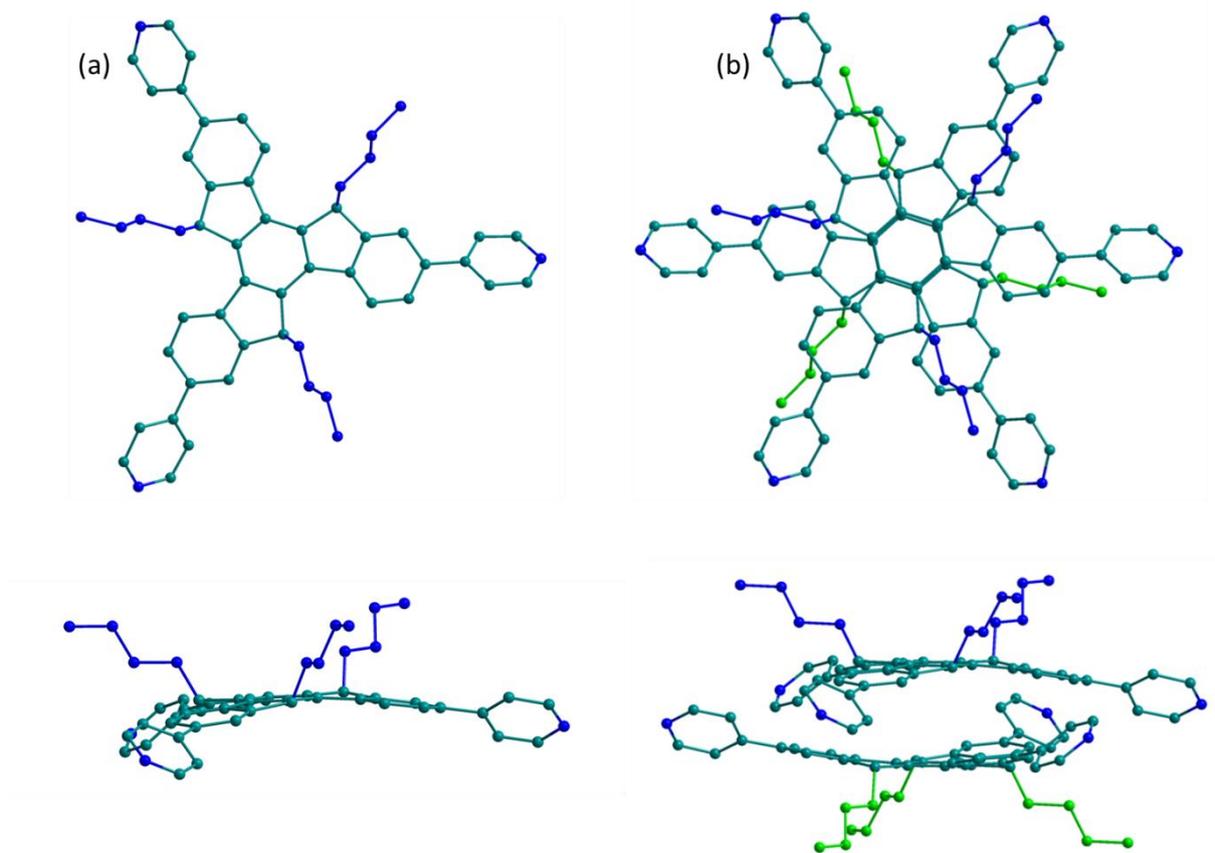


Figure 68 : Structure RX du ligand **TruxBu₃Py₃** ; (a) molécule isolée (énantiomère antihoraire) et (b) organisation des deux énantiomères dans le cristal. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

2. Auto-assemblages à base TruxBu₃Py₃

Le ligand **TruxBu₃Py₃** a été engagé dans des réactions d'auto-assemblage avec l'ensemble des complexes bis-métalliques de Ruthénium déjà décrits dans le chapitre précédent (Schéma 13).

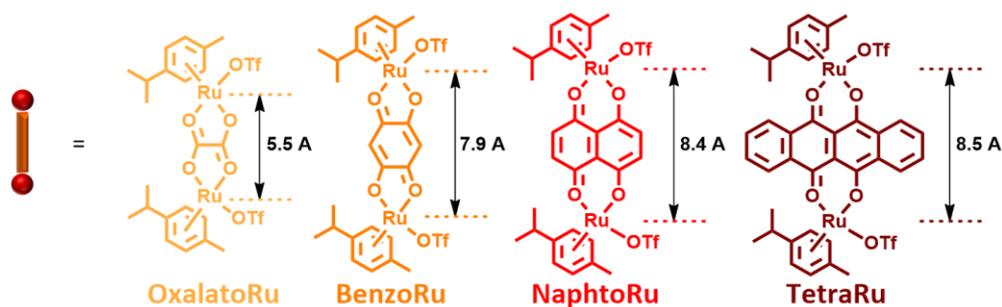


Schéma 13 : Complexes bis-métalliques de Ruthénium utilisés pour les auto-assemblages.

A la différence du ligand **TruxBu₆Py₃**, le ligand **TruxBu₃Py₃** est chiral et présente deux faces différentes, l'une fonctionnalisée par 3 chaînes butyle et l'autre non, laissant le système π -conjugué disponible pour d'éventuelles interactions π - π , comme cela a été observé à l'état solide (Figure 68). Alors qu'avec le ligand **TruxBu₆Py₃** seuls trois stéréoisomères pouvaient être obtenus après auto-assemblage avec les complexes bis-métalliques de Ruthénium, un total de 10 composés peut potentiellement être obtenu avec **TruxBu₃Py₃**, en fonction de l'orientation des chaînes butyles, vers l'extérieur ou l'intérieur de la cavité (Figure 69).

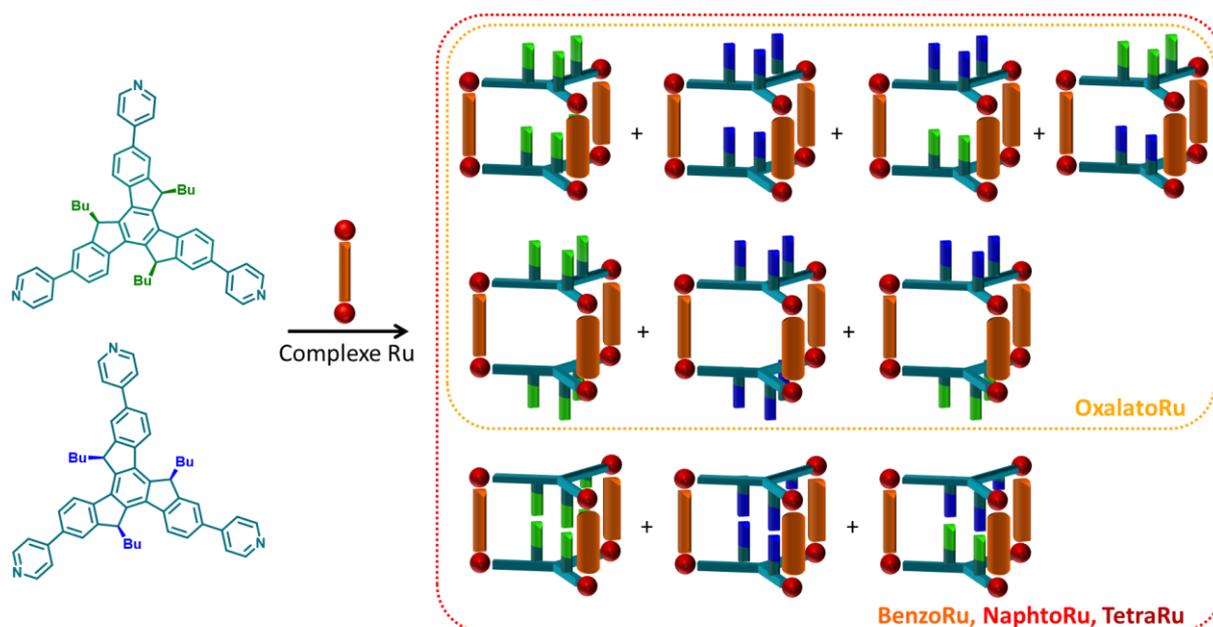


Figure 69 : Représentation des différents auto-assemblages stéréoisomères en fonction de la chiralité du ligand **TruxBu₃Py₃**, de la position des chaînes butyles et du complexe bis-Ruthénium utilisé.

Toutefois, il faut également considérer la distance Ru-Ru comme un facteur déterminant dans le mélange obtenu. Alors que l'ensemble des stéréoisomères est possible avec les complexes de grande taille, la distance entre les atomes de Ruthénium (II) dans **OxalatoRu** est trop faible pour que des chaînes butyles puissent se loger dans la cavité (cf chapitre 2), réduisant dans ce cas le nombre de stéréoisomères possibles à 7, voire plus probablement à 3 si aucune chaîne butyle ne peut se loger dans la cavité (Figure 69).

2.1. A partir du complexe OxalatoRu

La réaction d'auto-assemblage entre deux équivalents de **TruxBu₃Py₃** et trois équivalents de complexe métallique **OxalatoRu**, à une concentration molaire $C = 10^{-3}$ M dans le méthanol- d_4 à 50°C, a été suivie par RMN ^1H . La réaction converge après une heure, et le produit **AA3** peut être isolé avec un rendement de 90 % par précipitation avec de l'éther diéthylique (Figure 70).

Comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre 2, voici la nomenclature utilisée pour faciliter la compréhension des spectres RMN, : (i et ii) correspondent à des signatures propres d'un diastéréoisomère donné du mélange, (1 et 2) sont utilisés pour différencier les protons diastérotopiques et (') est utilisé pour représenter les protons situés à l'intérieur de la cavité. Par ailleurs, les diastéréoisomères de cages seront nommés selon la rotation respectives des ligands truxènes dans l'auto-assemblage.

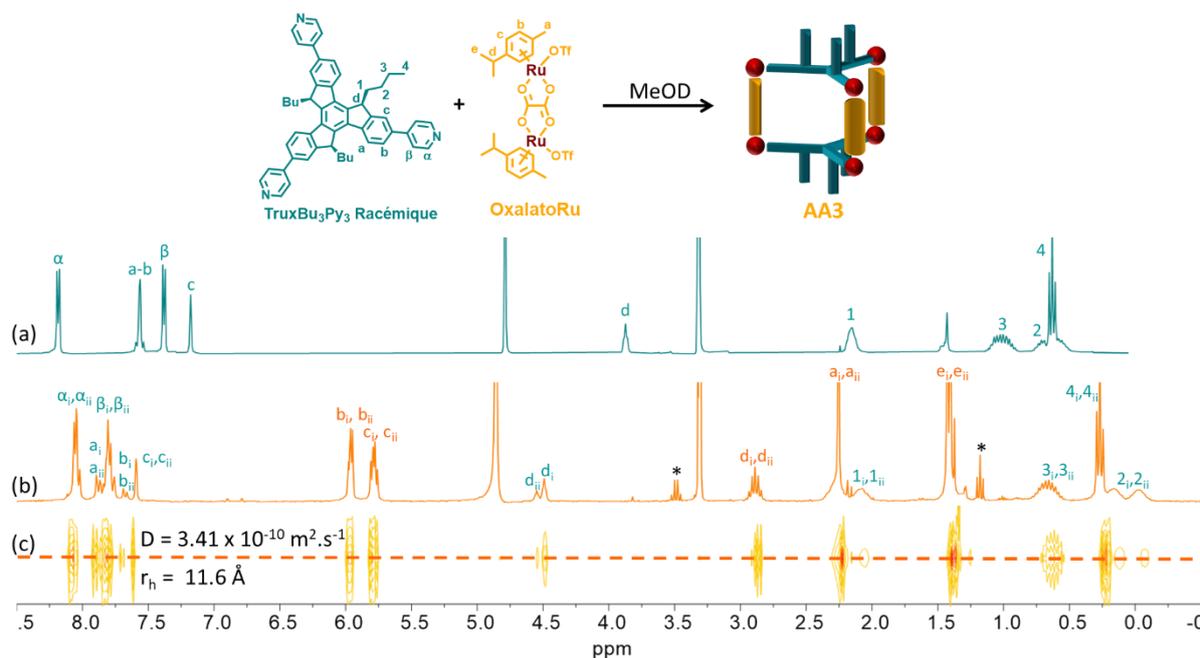


Figure 70 : RMN ^1H (MeOD, $C = 10^{-3}$ M), (a) **TruxBu₃Py₃** ; (b) **AA3** ; (c) RMN ^1H DOSY de **AA3**. *Et₂O

Comme attendu après coordination aux centres métalliques, les signaux des groupements pyridyle sont sensiblement déplacés par rapport à ceux du ligand. La bonne résolution du spectre RMN suggère quant à elle la formation d'une ou plusieurs espèces discrètes. Enfin, la RMN ^1H DOSY,^[67] indique la présence en solution d'une ou de plusieurs espèces de même taille avec un coefficient de diffusion $D = 3,41 \times 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 70c). Cette valeur correspond à un rayon hydrodynamique de 11,6 Å, calculé par l'équation de Stokes-Einstein,^[66] et est compatible avec la stœchiométrie M_3L_2 (L pour ligand, M pour complexe dinucléaire de Ru(II)) de l'édifice attendu.

Des expériences de spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR ont été menées dans l'acétonitrile (Figure 71) et ont confirmé cette hypothèse avec la présence des ions multichargés $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-3OTf}]^{3+}$ ($m/z = 1202,5745$) et $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-4OTf}]^{4+}$ ($m/z = 864,9420$).

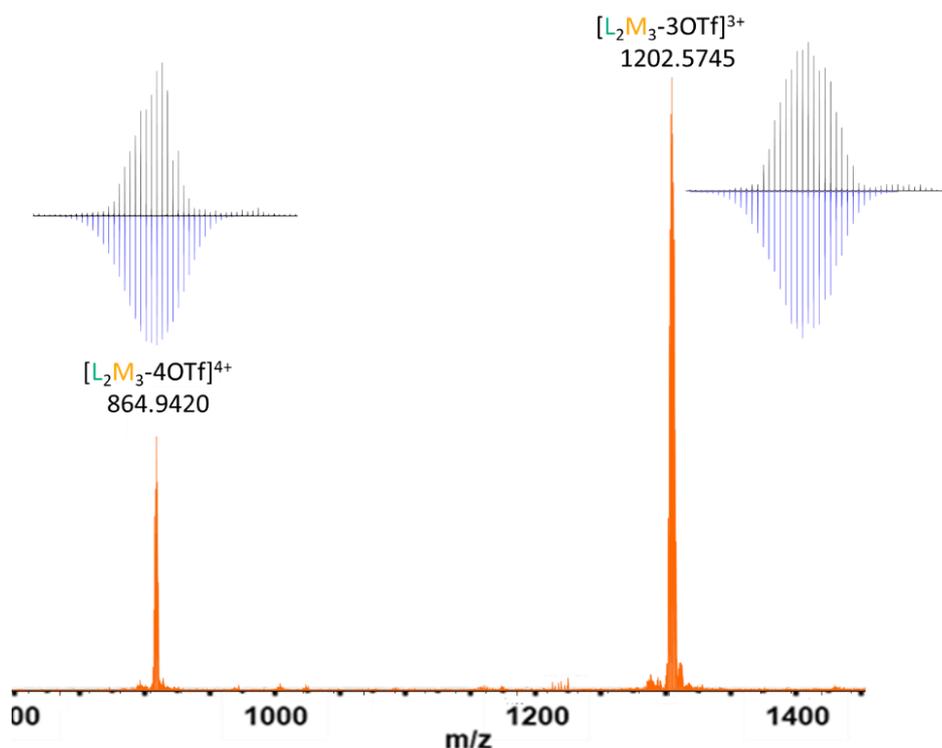


Figure 71 : Spectre de Masse ESI-FTICR de **AA3** ($C = 10^{-4} M$, CH_3CN). Les amas isotopiques en noir correspondent aux valeurs expérimentales et en bleu aux valeurs théoriques.

Après avoir déterminé la stœchiométrie de l'édifice, il s'agit d'analyser plus en détail le spectre RMN afin de déterminer la composition de **AA3**. Les résultats décrits dans le chapitre précédent montrent que les groupements CH_3 présentent des déplacements chimiques différents, dès lors qu'ils sont disposés à l'intérieur ou à l'extérieur de la cavité de **AA1** (Figure 72c, protons 4' (-0,2 ppm) et 4 (0,35 ppm)). Or, **AA3** ne montre qu'un seul triplet pour ces groupements à environ 0,3 ppm. Compte tenu de la proximité de cette dernière valeur avec celle des protons 4 de **AA1**, il apparaît que toutes les chaînes butyles sont orientées à l'extérieur de la cavité (Figure 72d) et donc que seuls 3 stéréoisomères sont encore possibles, les isomères AA/CC (symétrie D_3) et AC (Symétrie C_3).

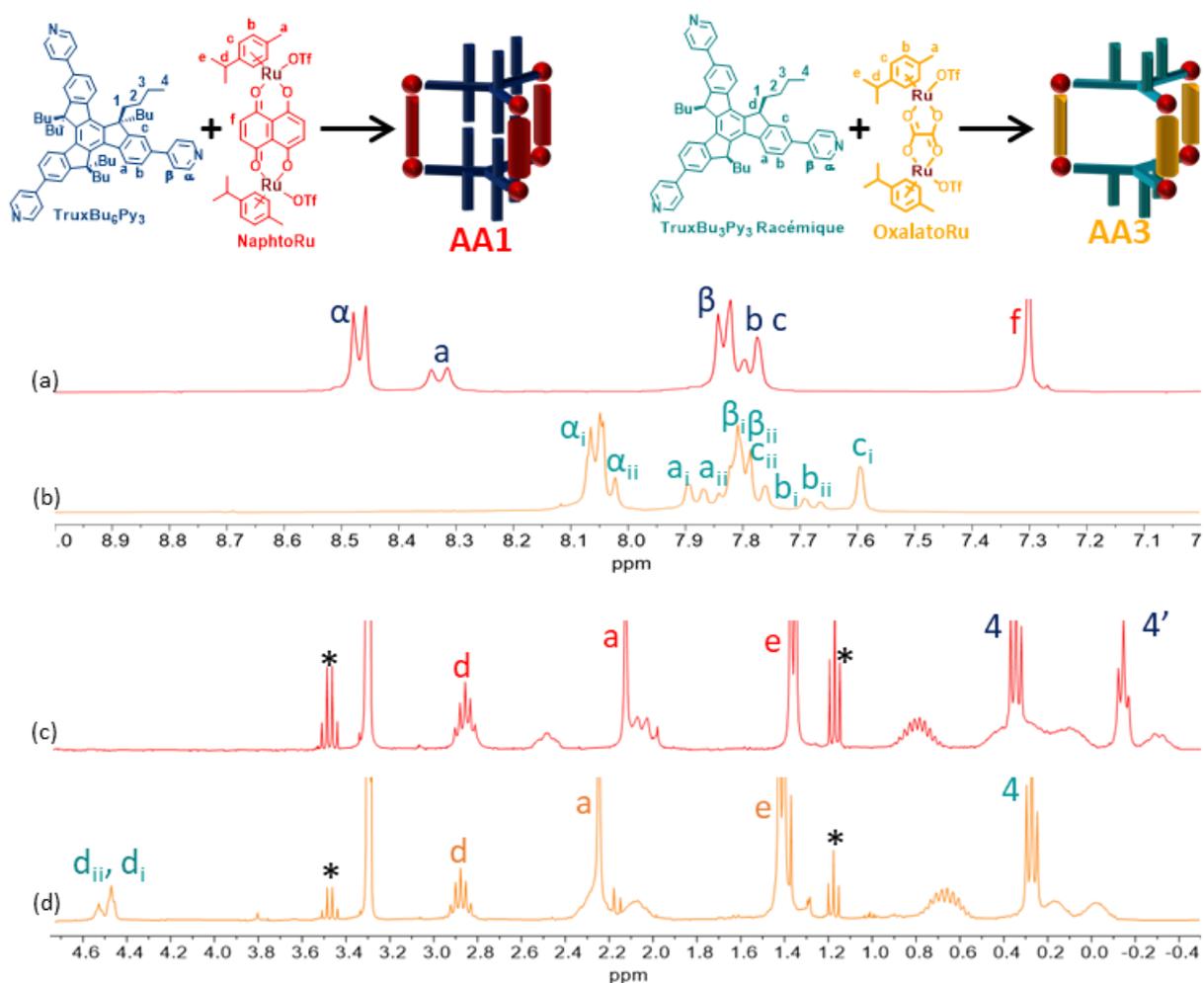


Figure 72 : Spectre RMN ^1H zoomé de la région aromatique (MeOD, $C = 10^{-3} \text{ M}$) : (a) de **AA1** ; (b) de **AA3** ; et de la région aliphatique : (c) de **AA1** ; (d) de **AA3**.

Ce résultat est confirmé par le fait qu'à la différence de **AA1**, la majorité des signaux aromatiques du spectre RMN de **AA3** sont dédoublés, ce qui suggère la formation de plusieurs espèces (Figure 72b, Figure 72d). En particulier, le dédoublement observé pour le proton "d" du pont Ar-CH-Ar (d_i, d_{ii} env. 4,5 ppm) est révélateur de la présence de plusieurs stéréoisomères, probablement AA/CC et AC (Figure 73).

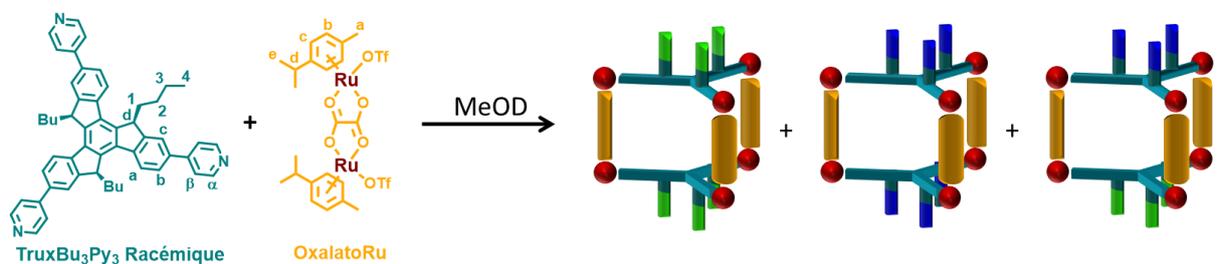


Figure 73 : Ensemble des stéréoisomères obtenus après réaction de **TruxBu₃Py₃** et **OxalatoRu**.

Pour attribuer les signaux relatifs aux différents stéréoisomères, la même réaction d'auto-assemblage a cette fois été menée avec les ligands énantiopurs (voir résultat avec le ligand antihoraire en Figure 74). Ces derniers ont été isolés par le Dr. Nicolas Vanthuyne (ISM₂, Marseille) par HPLC chirale en utilisant une

colonne Chiralpak IA (250 x 10 mm) avec comme éluant un mélange éthanol / dichlorométhane (v/v 30/70) (Voir annexes). Nous discuterons plus tard dans ce chapitre de l'identification de chacun des énantiomères. Les auto-assemblages obtenus sont appelés "AA3(AA) ou AA3(CC)".

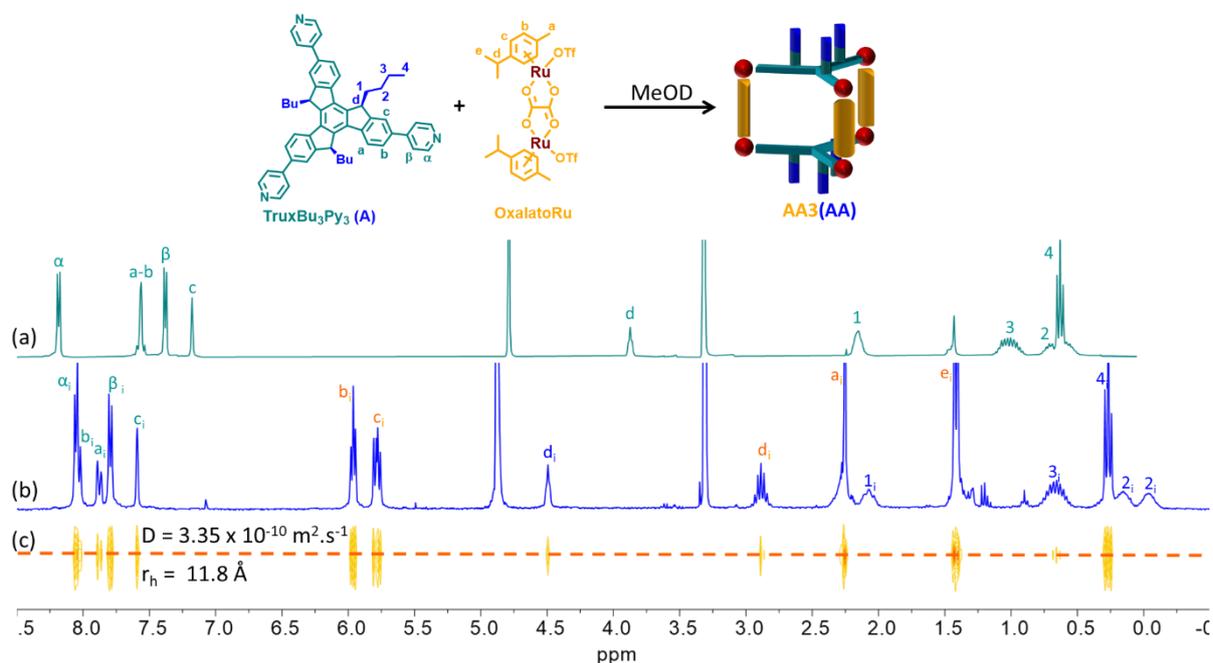


Figure 74 : RMN ¹H (MeOD, C = 10⁻³ M), (a) **TruxBu₃Py₃(A)** ; (b) **AA3(AA)** ; (c) RMN ¹H DOSY de **AA3(AA)**.

Le spectre **AA3(AA)** obtenu à partir de l'énantiomères **TruxBu₃Py₃(A)** et le spectre de **AA3** sont comparés en Figure 75. Cette comparaison permet, en zoomant sur la partie aromatique, d'affecter le proton "d" du truxène aux différents diastéréoisomères du mélange **AA3**. Ainsi, les signaux d_i et d_{ii} (4,5 ppm), sont respectivement attribués au couple d'énantiomères CC / AA (identifié par d_i, seul signal présent à 4,5 ppm dans **AA3(A)**), et à la forme méso AC (identifié par d_{ii}). En intégrant ces signaux, un rapport de 75 : 25 a été calculé en faveur de la formation du couple d'énantiomères CC/AA par rapport au dérivé méso. Cette discrimination chirale est attribuée aux différences d'interaction π-π entre deux motifs truxène se faisant face dans les cages auto-assemblées, une interaction plus étroite étant attendue pour le couple AA/CC, déplaçant ainsi l'auto-assemblage vers ce stéréoisomère.

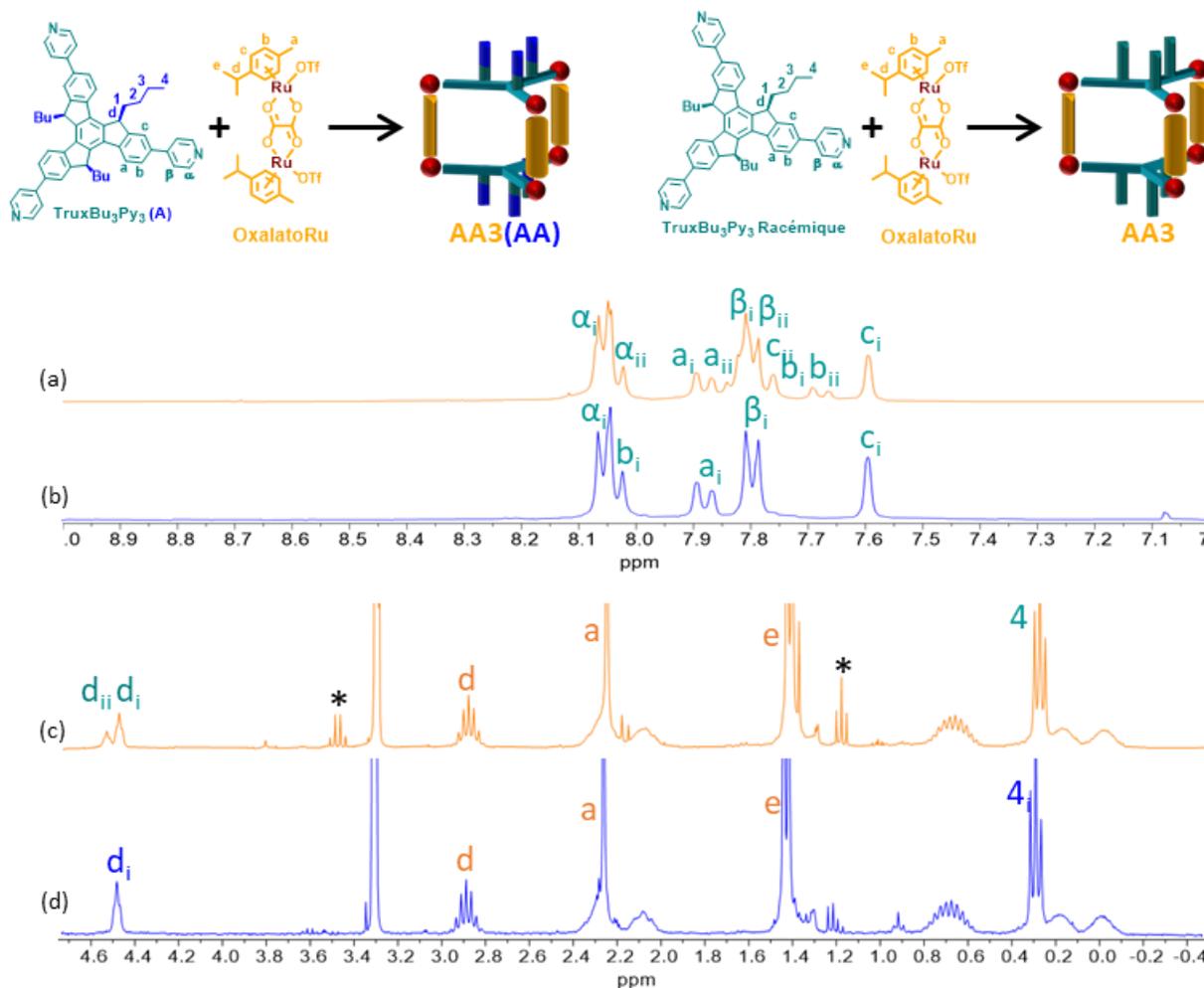


Figure 75 : Spectre RMN ¹H zoomé de la région aromatique (MeOD, C = 10⁻³ M) : (a) de AA3 ; (c) de AA3(AA) ; et de la région aliphatique : (c) de AA3 ; (d) de AA3(AA).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de MeOtBu dans une solution de AA3 dans le méthanol. L'édifice auto-assemblé a cristallisé dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 et présente un volume de maille important d'environ 11 200 Å³. L'analyse par diffraction RX montre la présence du couple d'énantiomères CC et AA dans le cristal (Figure 76). L'analyse confirme que toutes les chaînes butyles sont orientées vers l'extérieur. Alors que les atomes de Ruthénium sont espacés de 5,49 Å, la distance minimale entre les noyaux truxène n'est que de 3,87 Å. Cela démontre la présence d'interactions Π-Π entre les motifs truxène qui engendre un affaissement de la cage. Cette distorsion est compensée d'une part par les pyridines qui sortent du plan truxène avec un angle de déviation de 22° et d'autre part, par une inclinaison de 20° des complexes OxalatoRu par rapport au plan du truxène. En conséquence les prismes trigonaux sont légèrement déformés avec un angle de Bailar moyen de 9,5°. [247],[262] L'ensemble de ces paramètres génère deux types de chiralité, en double rosette (M/P) et hélicoïdale (Δ/Λ). Toutes deux sont liées dans le cristal à la configuration du ligand truxène puisque seuls les énantiomères (CC, M, Δ) et (AA, P, Λ) sont observés. Des résultats similaires ont déjà été décrits dans la littérature pour des structures analogues construites avec des ligands achiraux. [246, 263]

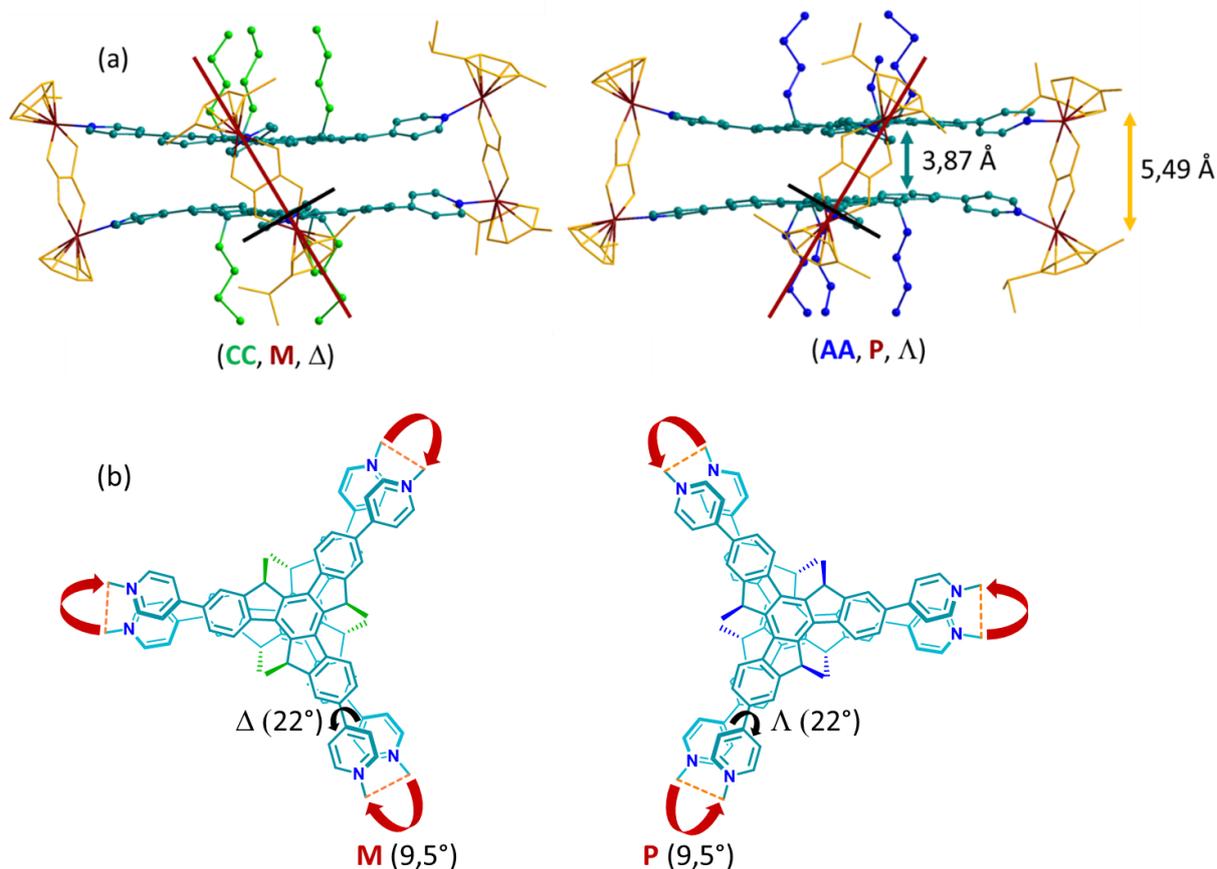


Figure 76 : Structure RX ; (a) des deux énantiomères AA/CC de **AA3** présents dans la maille, vue de côté ; (b) vue du dessus. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

2.2. A partir des complexes **BenzoRu**, **NaphtoRu** et **TetraRu**

Les complexes **BenzoRu**, **NaphtoRu** et **TetraRu** possèdent des distances intermétalliques comprises entre 7,9 et 8,5 Å. Dans ce cas et sur la base des résultats obtenus dans le chapitre précédent, l'ensemble des dix stéréoisomères de la Figure 69 est susceptible d'être formé, avec des chaînes butyles positionnées toutes à l'intérieur de la cage, à l'extérieur ou encore alternées. Une hypothèse déjà avancée, est que les interactions π - π entre noyaux truxène contribuent à orienter la synthèse vers la formation d'édifices avec l'ensemble des groupements butyles à l'extérieur (ext/ext). Cette disposition s'accompagnerait en conséquence d'une inclinaison importante des piliers bis-métalliques périphériques par rapport à l'axe de l'empilement des motifs truxène (Figure 77).

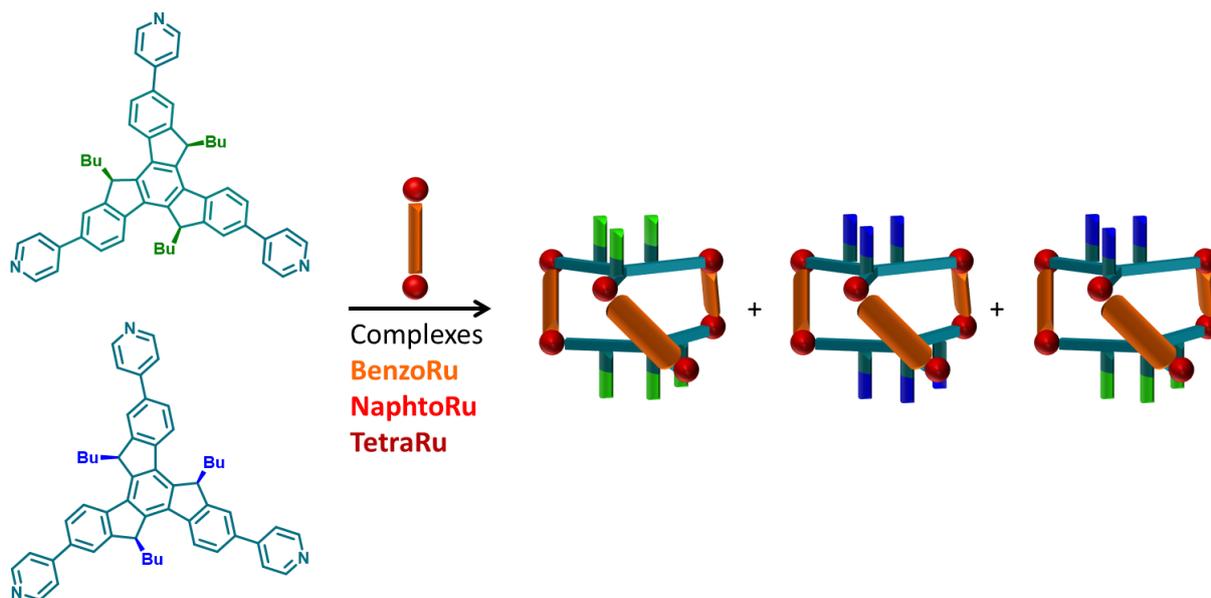


Figure 77 : Représentation des trois cages stéréoisomères autorisant une interaction π - π entre cœurs truxène, avec les complexes **BenzoRu**, **NaphtoRu** et **TetraRu**.

Une telle structure reste néanmoins potentiellement en compétition avec la formation d'édifices intérieur/intérieur favorisés quant à eux par des interactions de van der Waals entre chaînes butyles comme rencontré dans le cas de l'assemblage **AA1** (Chapitre 2) ou intérieur/extérieur (Figure 69).

2.2.1. Synthèse des auto-assemblages

Les réactions d'auto-assemblage avec les trois complexes de Ruthénium ont été menées à partir du ligand **TruxBu₃Py₃** dans des conditions similaires à celles décrites dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire une heure à 50°C dans le méthanol à une concentration de $C = 10^{-3}$ M. Les espèces finales **AA4**, **AA5** et **AA6** ont été isolées par précipitation avec de l'éther diéthylique. Ces synthèses ont également été réalisées dans d'autres solvants comme l'acétonitrile et l'acétone et ont conduit à des résultats similaires.

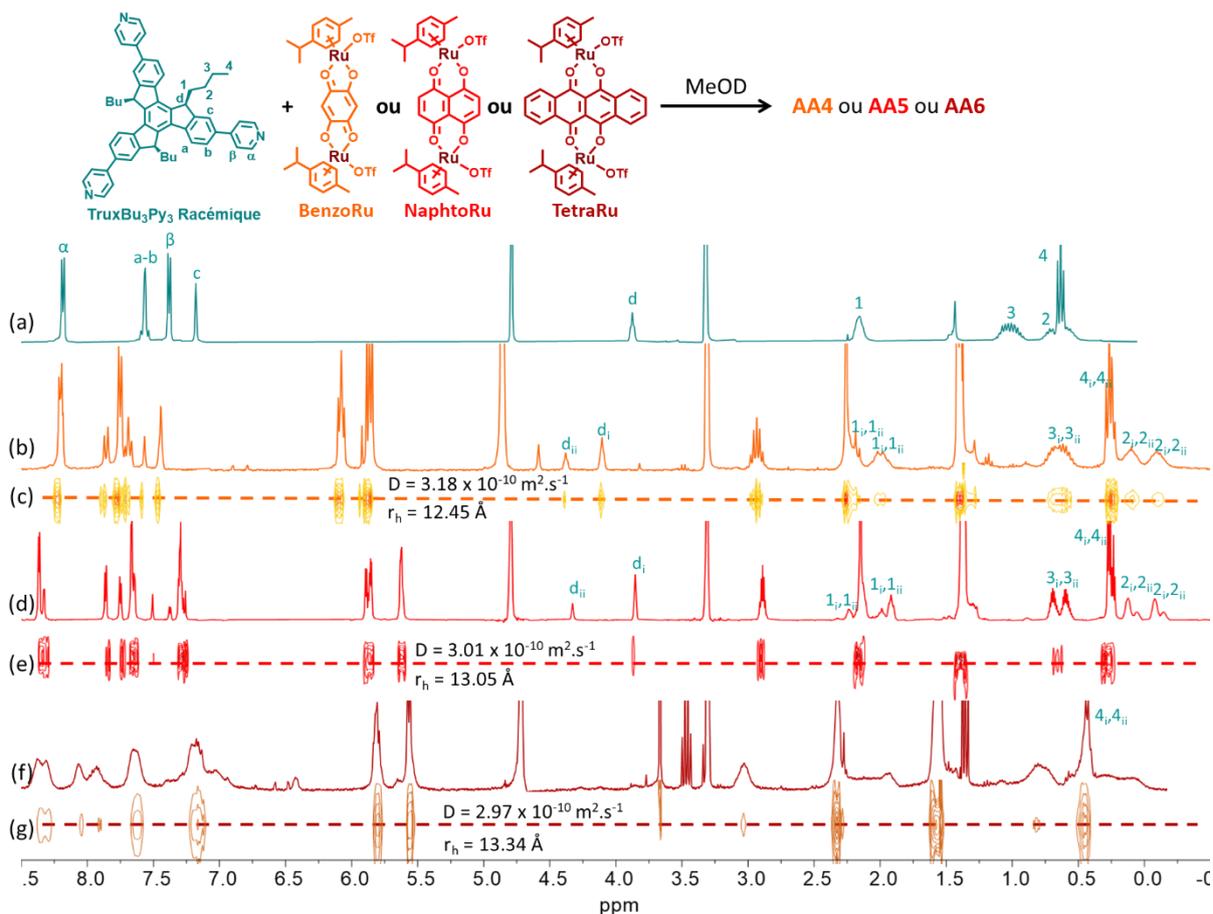


Figure 78 : Spectre RMN ^1H (MeOD, $C = 10^{-3} \text{ M}$) de : (a) Ligand **TruxBu₃Py₃** seul ; (b) **AA4** ; (c) RMN DOSY de **AA4** ; (d) **AA5** ; RMN DOSY de **AA5** ; (e) **AA6** ; RMN DOSY de **AA6**.

La formation d'espèces discrètes en solution est confirmée par RMN ^1H et RMN DOSY dans le cas de **BenzoRu** et de **NaphtoRu** avec notamment des spectres bien définis (Figure 78). Dans le cas du complexe **TetraRu**, le spectre RMN ^1H s'avère en revanche mal résolu malgré la solubilité de l'espèce formée (Figure 78). Les réactions ont été menées dans différents solvants (CD_3CN , Acétone- d_6) et conduisent aux mêmes résultats. Dans le méthanol, des coefficients de diffusion $D = 3,18 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $D = 3,01 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D = 2,97 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ont été mesurés par RMN DOSY respectivement pour les espèces **AA4**, **AA5** et **AA6**. Ces valeurs correspondent à des rayons hydrodynamiques $r_h = 12,45 \text{ \AA}$, $13,05 \text{ \AA}$ et $13,34 \text{ \AA}$, calculés par l'équation de Stokes-Einstein,¹⁶ valeurs qui sont compatibles avec la stœchiométrie M_3L_2 attendue, Pour **AA4** et **AA5**, la RMN ne montre qu'un seul groupe de signaux pour les protons CH_3 ($\delta = 0,25 \text{ ppm}$), ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle toutes les chaînes butyles sont orientées à l'extérieur de la cavité (Figure 78b, d et f). Etant donné l'allure du spectre obtenu pour **AA6**, ce composé ne sera plus étudié dans la suite de ce travail.

Pour s'assurer de la stœchiométrie des édifices formés, des analyses par spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR ont été réalisées et confirment dans les deux cas la formation d'assemblages de type L_2M_3 avec la présence des ions multichargés $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-3OTf}]^{3+}$ ($m/z = 1252,5840$) et $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-4OTf}]^{4+}$ ($m/z =$

901,9489) pour **AA4**, $[L_2M_3-2OTf]^{2+}$ ($m/z = 2028,3758$), $[L_2M_3-3OTf]^{3+}$ ($m/z = 1302,9186$), $[L_2M_3-4OTf]^{4+}$ ($m/z = 939,2111$) et $[L_2M_3-5OTf]^{5+}$ ($m/z = 821,7788$) pour **AA5** (Figure 79).

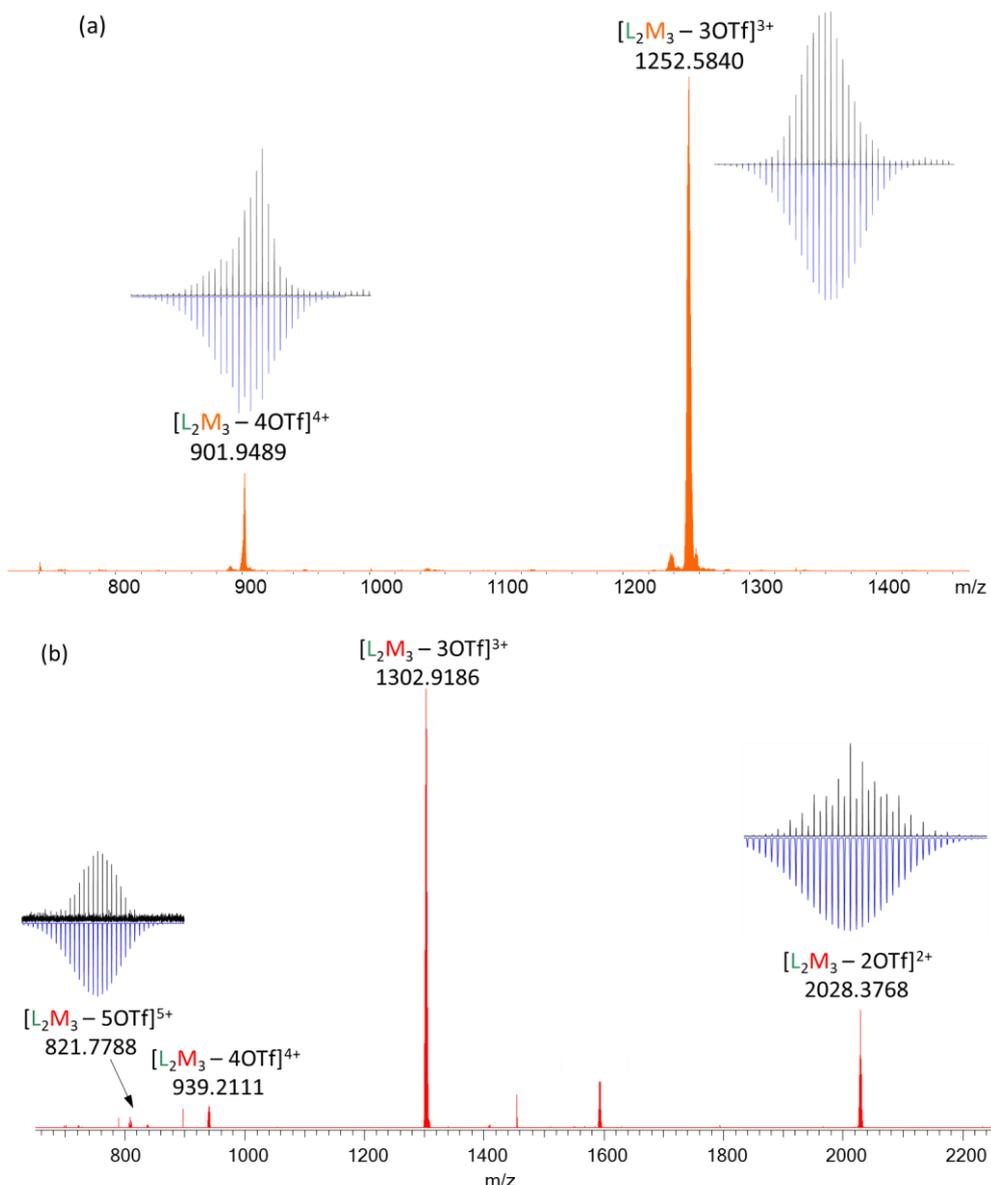


Figure 79 : Spectre de Masse ESI-FTICR (CH_3CN) de : (a) **AA4** ; (b) **AA5**. Les amas isotopiques en noir correspondent aux valeurs expérimentales et en bleu aux valeurs théoriques.

Des cristaux de l'édifice **AA5** ont été obtenus par diffusion de vapeur de MeOtBu dans une solution de **AA5** dans le méthanol. La cage cristallise dans le groupe centrosymétrique R-3 avec un volume de maille de $30\,000\text{ \AA}^3$ et présente une symétrie D_3 . Cette fois encore, l'analyse par diffraction RX montre la présence du couple d'énantiomères CC et AA (symétrie D_3) dans le cristal. Comme observé en RMN 1H , les chaînes alkyles sont toutes orientées vers l'extérieur. Alors qu'une distance Ru-Ru de $8,4\text{ \AA}$ est observée, l'interaction entre les deux noyaux truxène les rapproche à $3,5\text{ \AA}$, ce qui implique un affaissement de la cage. Ce rapprochement est compensé par une déviation de 64° de l'axe des complexes métalliques **NaphtoRu** par rapport à l'axe de l'empilement des motifs truxène. Par conséquent, les prismes **AA5** sont

davantage déformés que ceux obtenus avec le complexe **OxalatoRu (AA3)** avec un angle mesuré de Bailar de 35° (Figure 80). Comme précédemment ces structures présentent une chiralité hélicoïdale liée à l'isomérisie des ligands puisque seules les espèces (AA, M, Δ) et (CC, P, Λ) sont observées.

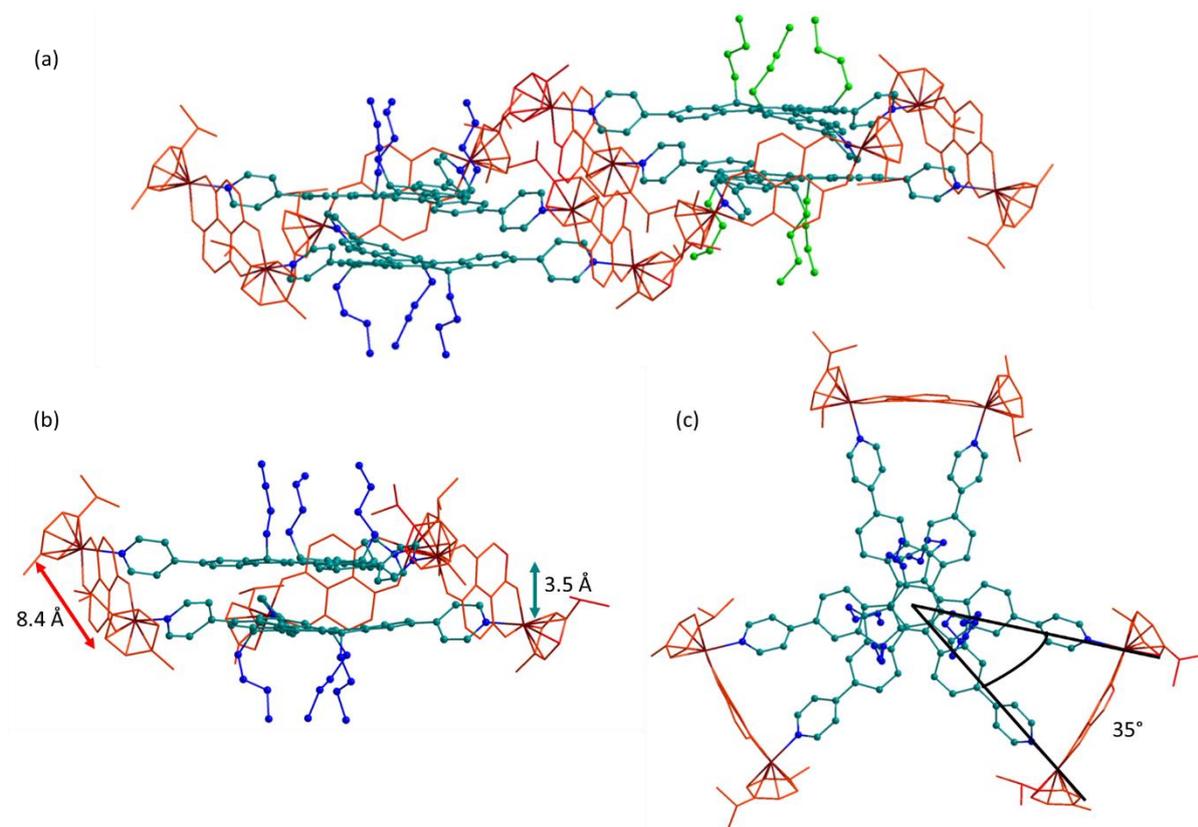


Figure 80 : Structure RX de **AA5** ; (a) vue des 2 cages énantiomères ; (b) vue de côté de la cage **AA5(AA)** et (c) vue du dessus de **AA5(AA)** ; les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Comme dans le cas de **AA3**, un dédoublement de l'ensemble des signaux RMN est observé pour les auto-assemblages **AA4** et **AA5**, ce qui suggère la présence en solution de plusieurs stéréoisomères. L'effet est d'ailleurs plus prononcé (Figure 81) que pour la cage **AA3**, ce qui est cohérent avec la valeur plus importante de l'angle de Bailar (Figure 80) qui distingue davantage les environnements chimiques des protons des différents diastéréoisomères.

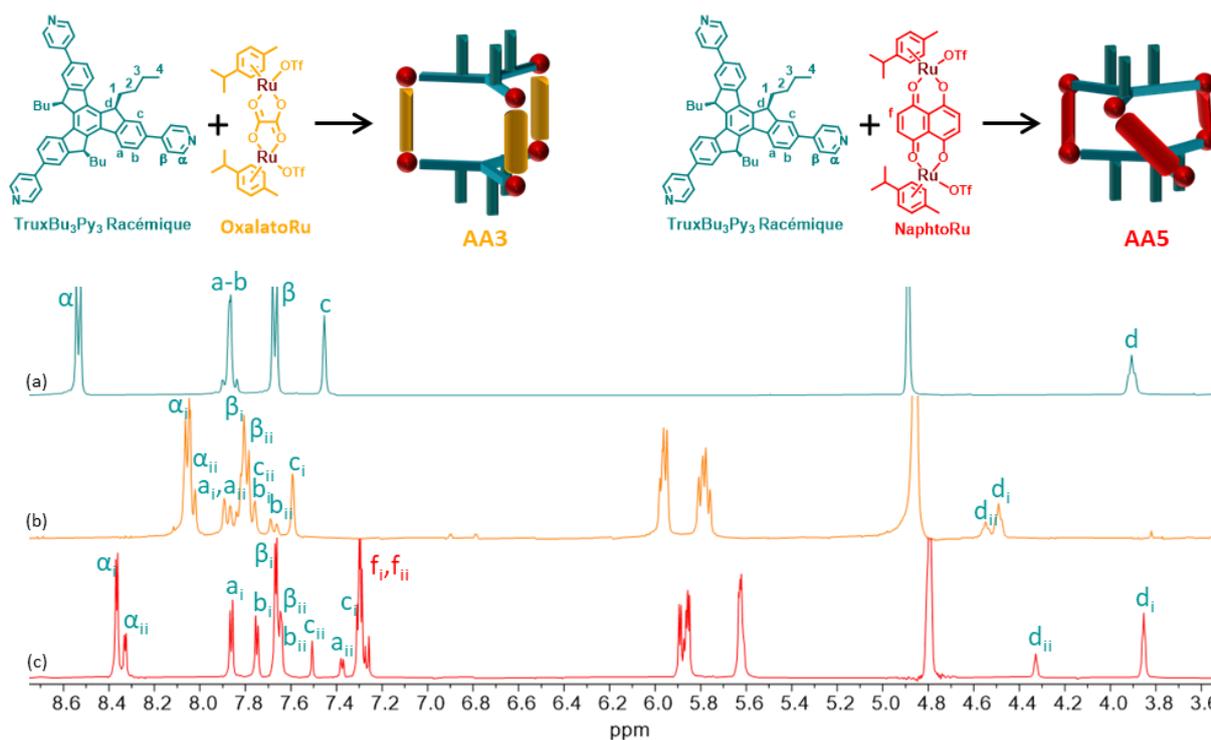


Figure 81 : Spectre RMN ^1H (MeOD, $C = 10^{-3}$ M) : (a) Ligand **TruxBu₃Py₃** ; (b) **AA3** ; (c) **AA5**.

La même réaction d'auto-assemblage a été menée avec les deux ligands énantiopurs et le dérivé **NaphtoRu**, pour produire la cages **AA5(CC)** et **AA5(AA)**. La comparaison des spectres de **AA5** et de **AA5(AA)**, notamment sur le signal "d" du ligand, permet d'affecter, comme pour **AA3**, d'une part les signaux d_i au couple d'énantiomères CC / AA, et d_{ii} au dérivé méso (Figure 82). En intégrant ces signaux, un rapport de 75 : 25 a été calculé en faveur de la formation du couple d'énantiomères CC/AA. La différence de population entre les deux espèces est similaire à celle observée pour **AA3**.

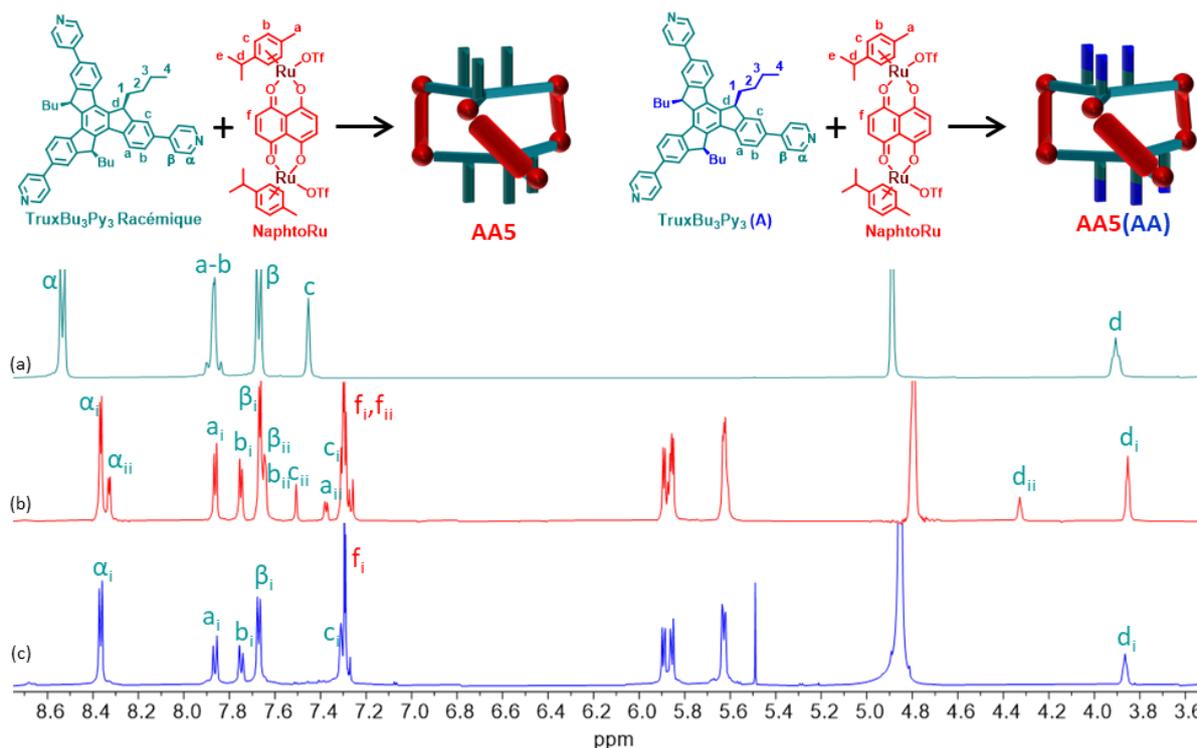


Figure 82 : Spectre RMN ^1H (MeOD, $C = 10^{-3}$ M) : (a) Ligand **TruxBu₃Py₃** ; (b) **AA5** ; (c) **AA5(AA)**.

Compte tenu des observations faites à l'état solide (RX), la question se pose de savoir si la chiralité hélicoïdale des auto-assemblages persiste en solution, et si oui, est-ce que l'échange entre les deux formes M/Δ et P/Λ est suffisamment lent à l'échelle de temps de la RMN pour être observé. Nous avons dans un premier temps réalisé plusieurs mesures RMN ^1H à basse température dans le méthanol sur les composés **AA3** et **AA5**. Les spectres récoltés sont toutefois identiques à ceux observés à températures ambiante et ne permettent donc pas de conclure sur la présence ou non d'un équilibre entre les deux formes. Les même auto-assemblages ont alors été étudiés en présence d'anions chiraux, à savoir les anions TRISPHAT et BINPHAT (Δ, R) (Schéma 14) et qui avaient permis au groupe de B. Therrien de démontrer la présence d'un équilibre lent en solution pour des cages comparables aux nôtres.^[246, 263]

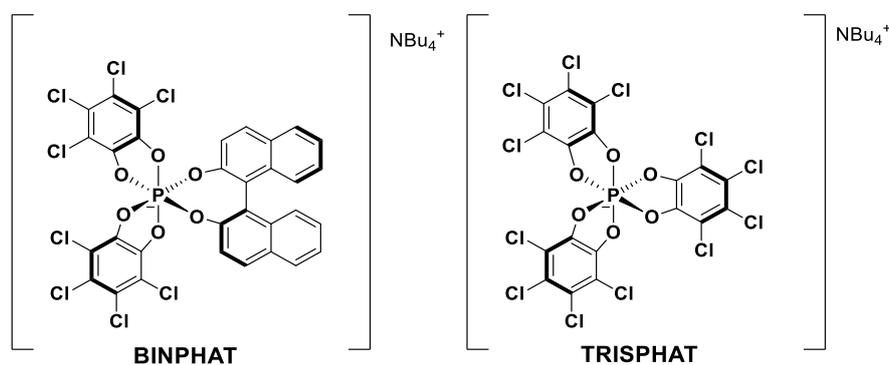


Schéma 14 : Représentation des anions chiraux utilisés (Anions fournis par J. Lacour).

Dans le méthanol- d_4 , 0,2 équivalents d'anion chiral ont été ajoutés à la cage préalablement formée (Figure 83).

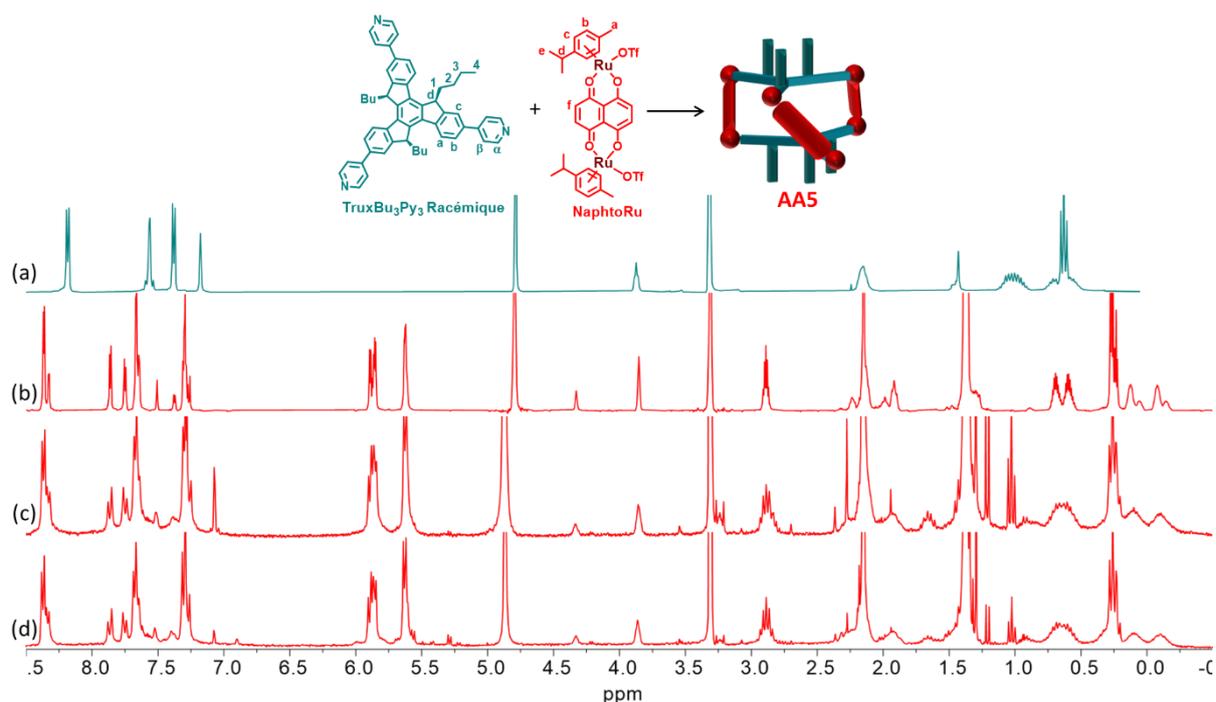


Figure 83 : RMN ^1H (MeOD, $C = 10^{-3}$ M) : (a) **TruxBu₃Py₃** ; (b) **AA5** ; (c) **AA5** + 0,2 eq. BINPHAT ; (d) **AA5** + 0,2 eq. TRISPHAT.

A la différence des résultats décrits dans la littérature^[263] dans lesquels un dédoublement et un élargissement des signaux est observé lorsque les anions sont utilisés, les spectres RMN ^1H obtenus dans notre cas ne montrent aucune différenciation des signaux ce qui suggère l'absence d'équilibre entre les formes M/Δ et P/Λ en solution. A noter toutefois que cette absence d'effet peut aussi être due à la faible quantité d'anion ajouté (0,2 eq.), qui est limitée par la faible solubilité du complexe obtenu dans le méthanol.

2.2.2. Propriétés de complexation

Alors que la distance entre les ligands dans **AA3** est trop faible pour intercaler un invité, la cavité de **AA5** peut le permettre (Figure 84). En effet, même si la distance entre les deux noyaux truxène est de 3,5 Å dans **AA5** à l'état solide (Figure 80), les deux atomes de Ru sont séparés de 8,4 Å, ce qui doit permettre l'intercalation d'une espèce aromatique plane via des interactions π - π , CH- π , ou donneur/accepteur. Ceci nécessite alors une adaptation géométrique de la cavité (élargissement de l'espace entre les deux truxène).

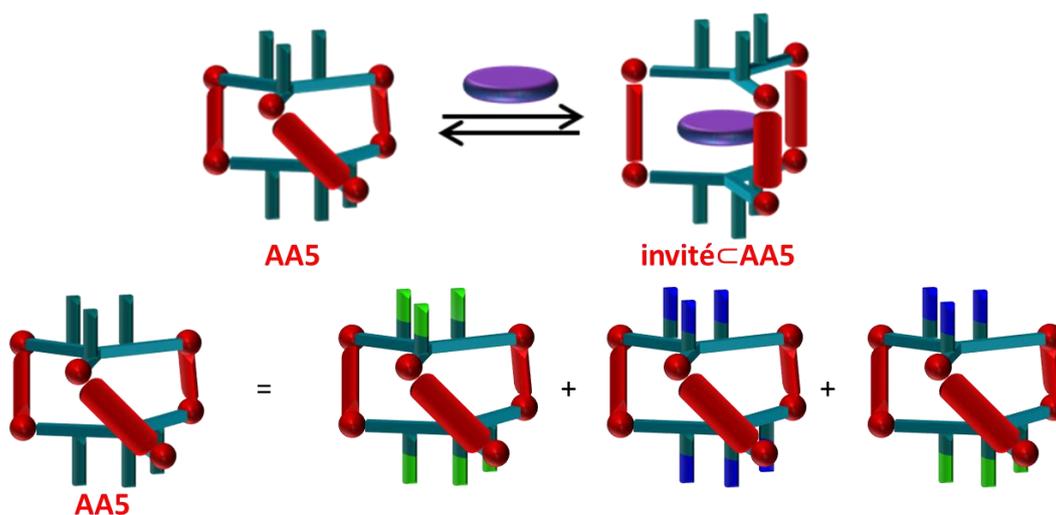


Figure 84 : Encapsulation d'un invité dans **AA5**.

Plusieurs substrats plans ont été sélectionnés pour leur surface aromatique étendue. Il s'agit du coronène, du pérylène et d'un dérivé du Naphtalène diimide (MeNDI). Les propriétés de complexation de **AA5** pour ces composés ont été étudiées par RMN ^1H et DOSY dans le méthanol- d_4 et l'acétonitrile- d_3 à une concentration $C = 10^{-3}$ M. Par homogénéité, tous les spectres ont été enregistrés après 2 heures à 50°C en présence d'un équivalent de la molécule invitée. Seuls les spectres obtenus dans l'acétonitrile sont présentés dans ce chapitre car mieux résolus (Figure 85).

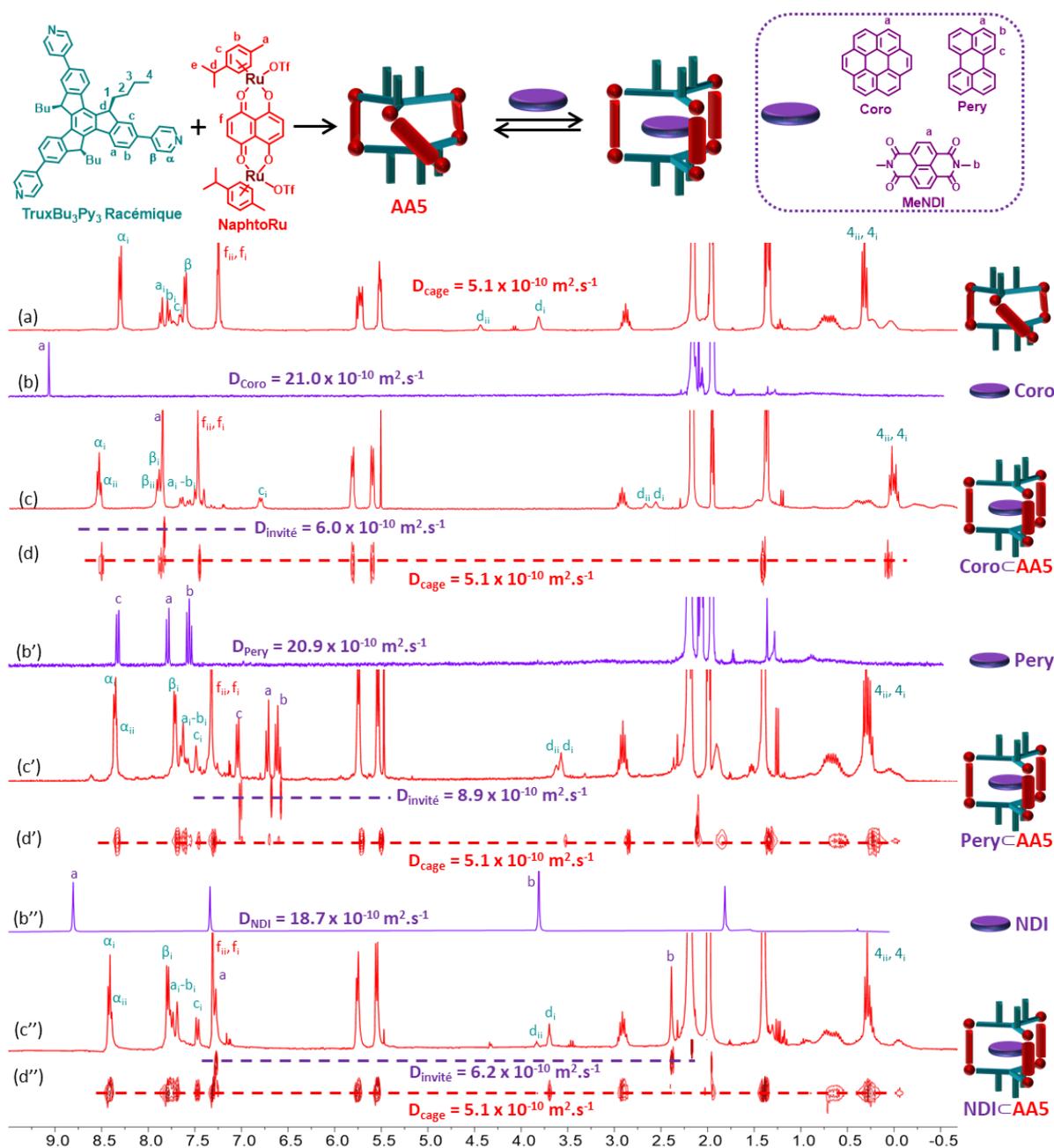


Figure 85 : RMN ^1H (CD_3CN , $C = 10^{-3} \text{ M}$) : (a) **AA5** ; (b) coronène ; (c) mélange équimolaire de coronène et **AA5**, (d) RMN DOSY correspondante ; (b') perylène ; (c') mélange équimolaire de perylène et **AA5**, (d') RMN DOSY correspondante ; (b'') MeNDI (CDCl_3) ; (c'') mélange équimolaire de NDI et **AA5** ; (d'') RMN DOSY correspondante.

Dans tous les cas, un décalage des déplacements chimiques des signaux du substrat testé et dans une moindre mesure de la cage est observé. On peut noter en particulier le blindage des signaux des protons "c" et "d" du noyau truxène ainsi qu'un fort blindage des protons aromatiques des invités suggérant leur intercalation dans la cavité de **AA5** (Figure 85). Des mesures de RMN DOSY montrent dans chaque cas une diminution du coefficient de diffusion des signaux correspondant aux invités et une valeur similaire de coefficient de diffusion pour **AA5** seul dans l'ACN ou en présence substrats est observée, ce qui illustre bien l'intercalation de ces derniers dans la cavité. Grâce à la RMN DOSY, il est possible de déterminer la

constante d'association d'un système hôte-invité 1:1, en une seule mesure, en s'appuyant sur le coefficient de diffusion de l'invité seul en solution, de la cage seule en solution, et de l'invité en présence de la cage. Cette détermination n'est possible que s'il existe un ratio d'au moins 1 pour 10 entre les masses molaires de l'hôte et de l'invité en faveur de l'hôte.^[66] Dans notre cas, ce ratio est compris entre 14 et 17. De cette manière la variation du coefficient de diffusion de l'hôte en présence de l'invité est négligeable et permet la détermination rapide de la constante d'association. Il faut toutefois noter que cette méthode est moins précise qu'un dosage classique. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau suivant :

Tableau 2 : Coefficients de diffusion des différents substrats testés, seuls, en présence de la cage, constante d'association K_a associée, calculée sur la base de la RMN DOSY.

Hôte	Invité	Stoechiométrie	$D_{\text{invité}}$ ($\times 10^{-10}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$D_{\text{observé}}$ ($\times 10^{-10}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	D_{cage} ($\times 10^{-10}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	K_a (CD_3CN)
AA5	Coronène	1 : 1	21,0	6,0	5,1	$5,4 \times 10^5$
AA5	Perylène	1 : 1	20,9	8,9	5,1	$1,5 \times 10^4$
AA5	NDI	1 : 1	19,8	6,2	5,1	$2,2 \times 10^5$

L'édifice **AA5** montre donc une excellente affinité pour l'ensemble de ces systèmes plans aromatiques, avec en particulier une valeur de K_a remarquable dans le cas du Coronène. Des analyses complémentaires ont donc été réalisées avec cet invité.

Des mesures de spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR sur un mélange 1 : 1 de cage **AA5** et de coronène ont montré l'insertion d'une molécule de coronène dans la cavité par la présence des ions multichargés [**AA5** + Coro - 4OTf]⁴⁺ ($m/z = 1014,7349$) et [**AA5** + Coro - 5OTf]⁵⁺ ($m/z = 781,7964$) et confirme la stoechiométrie 1/1 du complexe d'inclusion (Figure 86).

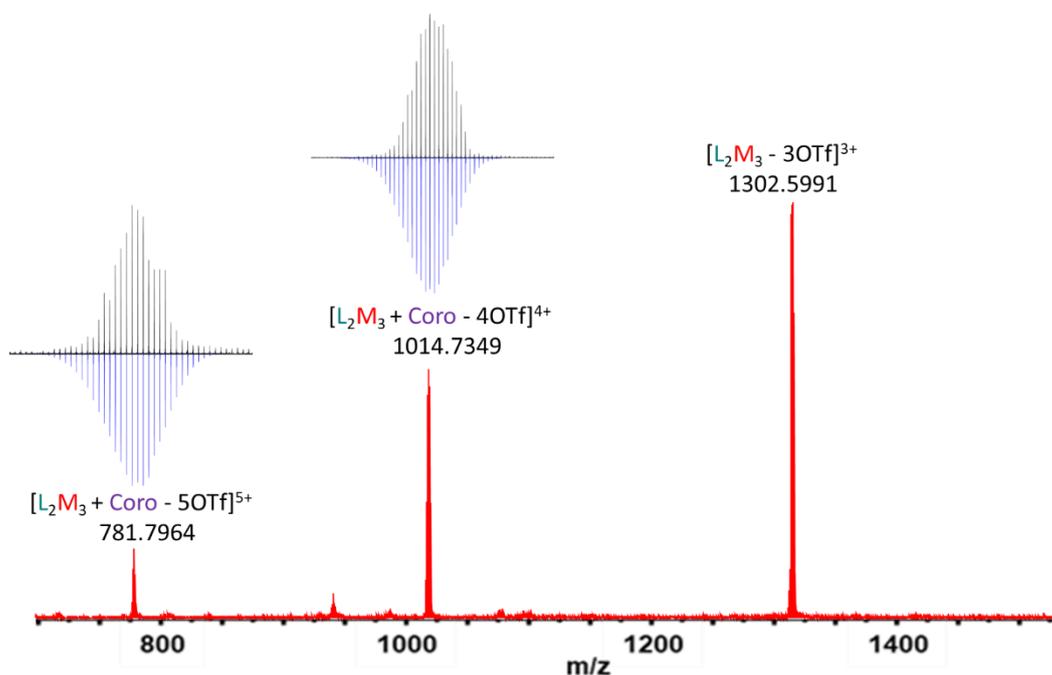


Figure 86 : Spectre de Masse ESI-FTICR du système hôte-invité 1:1 entre le coronène et **AA5** (CH_3CN , $C = 10^{-4}$ M).

Une courbe de Job a également été effectuée par suivi RMN ^1H du signal du coronène dans un mélange de solvants $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DCM}$ 1:1, choisi pour assurer une bonne solubilité de l'ensemble des espèces. La courbe obtenue décrit une gaussienne avec un maximum à 0,5, qui confirme la stœchiométrie 1/1 du système hôte-invité (Figure 87a). Enfin, la constante d'association a été déterminée avec précision par un dosage UV-visible dans le mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DCM}$ 1:1 qui a permis de calculer une constante d'association de $3,9 \times 10^6$ (Figure 87b).^[264] Ce résultat confirme les limites de la méthode DOSY pour le calcul de constante, surtout pour des valeurs élevées.

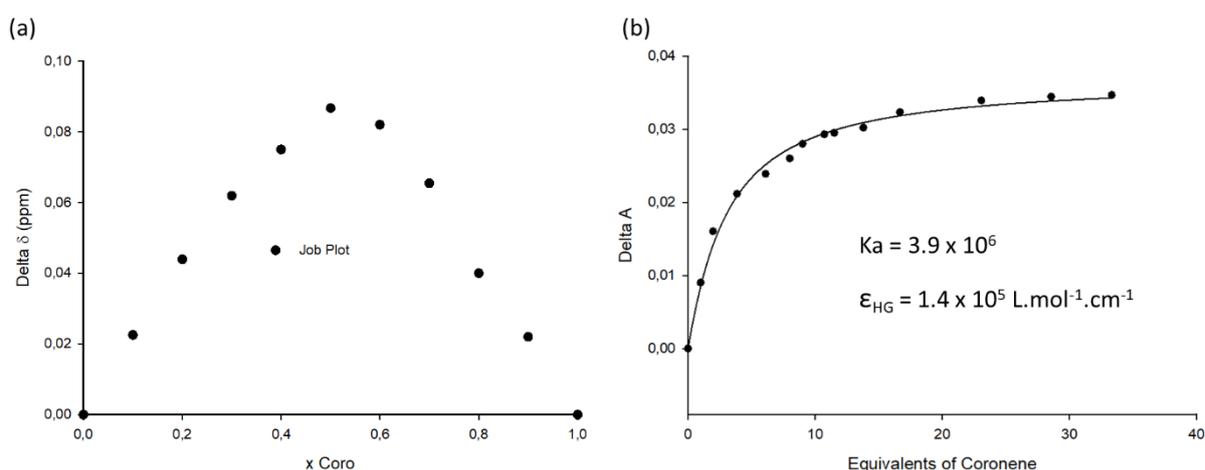


Figure 87 : (a) courbe de Job par suivi RMN ^1H du signal du coronène ($\text{DCM-d}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 1/1), $C = 5 \times 10^{-4}$ M ; (b) Dosage UV de **AA5** par le coronène ($\text{DCM}/\text{CH}_3\text{CN}$, 1/1), $C(\text{AA5}) = 10^{-3}$ M, $C(\text{coronène}) = 10^{-5}$ M. Le dosage a été effectuée en maintenant une concentration constante en hôte.

Malgré de très nombreuses tentatives, aucun cristal de qualité suffisante de l'un des complexes d'inclusion n'a pu être obtenu. Une modélisation MM+ réalisée à l'aide du logiciel Hyperchem 8.02 a alors été réalisée

pour le complexe coronène-**AA5** (l'énantiomère **AA** a été sélectionné pour ce calcul). Cette modélisation confirme que la cavité de **AA5** est parfaitement adaptée à la complexation d'une molécule plane puisque des distances inter-truxène et truxène-coronène de 6,9 Å et de 3,3 Å sont respectivement déterminées, impliquant un « redressement » de l'édifice, et notamment une diminution de l'angle Bailar qui passe de 35° pour la cage seule, à 13° pour le système hôte-invité (Figure 88).

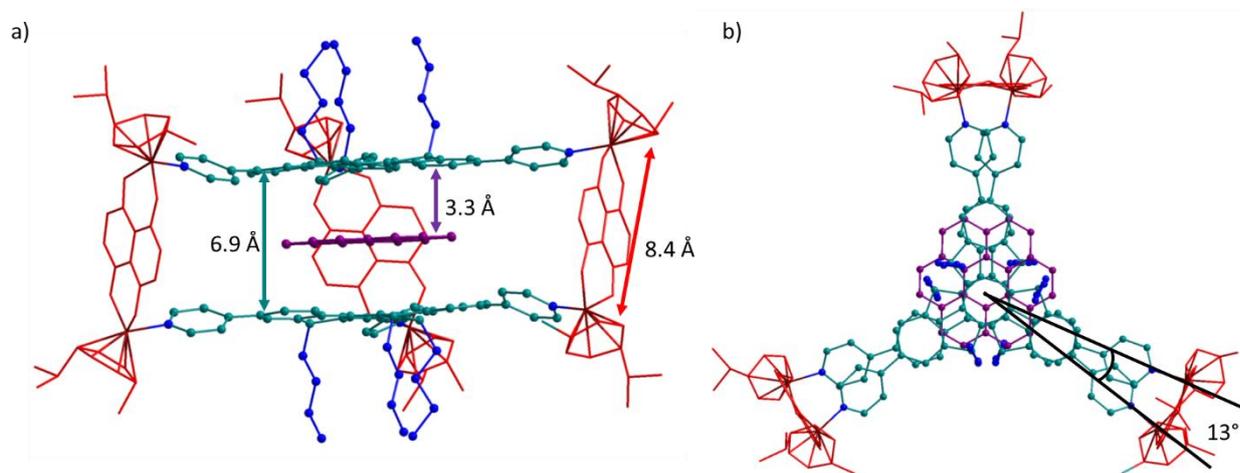


Figure 88 : Modélisation MM+ de coronène-**AA5(AA)** ; (a) vue de côté et (b) vue du dessus ; les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Enfin, le phénomène de reconnaissance de l'invité a été suivi par spectroscopie de fluorescence en présence de pérylène. En effet, il a été observé à plusieurs reprises dans la littérature que l'émission d'un composé invité peut-être impactée par complexation dans la cavité d'un hôte metalla-assemblé.^{[265],[266],[267]} Les propriétés d'émission du pérylène ont alors été suivies dans l'acétonitrile à $C = 1,5 \times 10^{-6}$ M en présence d'une quantité croissante de la cage **AA5**, non luminescente, à une longueur d'onde d'excitation de 400 nm (Figure 89). Cette expérience montre une diminution significative de la fluorescence du pérylène après ajout de la cage **AA5** (Figure 89b), ce qui suggère la complexation du pérylène dans la cavité. Cette hypothèse est confirmée par une expérience témoin menée dans les mêmes conditions par ajouts successifs (jusqu'à 30 équivalents) de l'accepteur **NaphtoRu** au lieu de la cage, et qui ne révèle qu'une baisse minimale de la fluorescence du pérylène, essentiellement attribuée à la dilution de l'échantillon (Figure 89a).

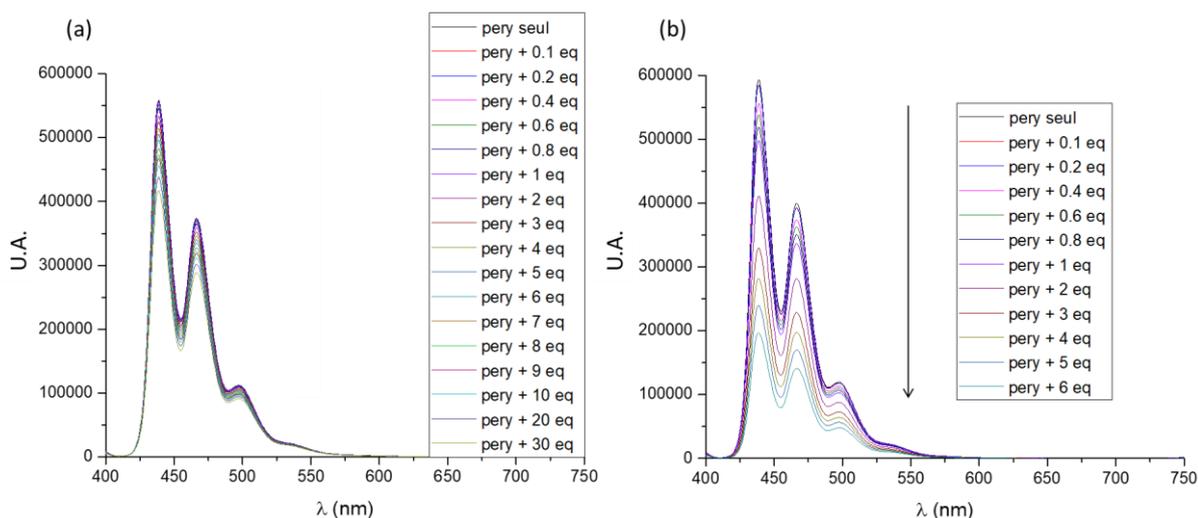


Figure 89 : (a) Suivi de la fluorescence du pérylène par ajouts croissant du complexe **NaphtoRu** (CH_3CN , $C(\text{NaphtoRu}) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{pérylène}) = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$) ; (b) Suivi de la fluorescence du pérylène par ajouts croissants de la cage **AA5** (CH_3CN , $C(\text{AA5}) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{pérylène}) = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$).

2.2.3. Formation de cages entrelacées

Au-delà de leur aptitude à piéger un invité, une caractéristique importante de certains métalla-cycles et -cages réside dans l'interaction possible entre deux unités (ou plus). Ainsi, alors qu'un ligand impliqué dans la construction d'un édifice hôte est conçu pour favoriser la complexation d'une molécule invitée dans la cavité, il peut également jouer lui-même le rôle d'invité pour une autre molécule hôte, conduisant à un système imbriqué. Plusieurs paramètres peuvent aider à réaliser le processus de verrouillage en fournissant une énergie enthalpique supplémentaire pour surmonter le coût entropique lié à la diminution du nombre de particules, comme par exemple l'empilement π - π , les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène, ainsi que les effets solvophobes.^[268] Bien que plusieurs méthodologies de synthèse de macrocycles et de cages aient été décrites, la préparation raisonnée d'architectures imbriquées restent un défi, car la diminution du nombre d'espèces indépendantes est défavorable sur le plan entropique.

Etant donné les caractéristiques structurales des espèces obtenues par association du ligand **TruxBu₃Py₃** et du complexe **NaphtoRu**, nous avons mené l'étude de la formation de cages entrelacées.

Le principe thermodynamique de Le Chatelier postule que « si l'on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre ». Plusieurs facteurs peuvent influencer cet état d'équilibre comme la pression, le solvant, la température ou encore la concentration. Ici, l'influence de la concentration a été étudiée ainsi que l'utilisation d'un solvant plus coordonnant, qui en rentrant en compétition avec la liaison de coordination existante entre la pyridine et le métal, peut améliorer la dynamique du système.

Les premières études ont été menées sur la cage **AA5**. Des réactions d'auto-assemblage ont été conduites à différentes concentrations dans le méthanol (de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ jusqu'à $5 \times 10^{-2} \text{ M}$) et suivies par RMN ^1H . A partir de 10^{-2} M , les expériences ont été réalisées en microtube RMN de 50 μL pour limiter la consommation de produit. Les réactions ont été analysées par RMN ^1H après une nuit à 50°C (Figure 90).

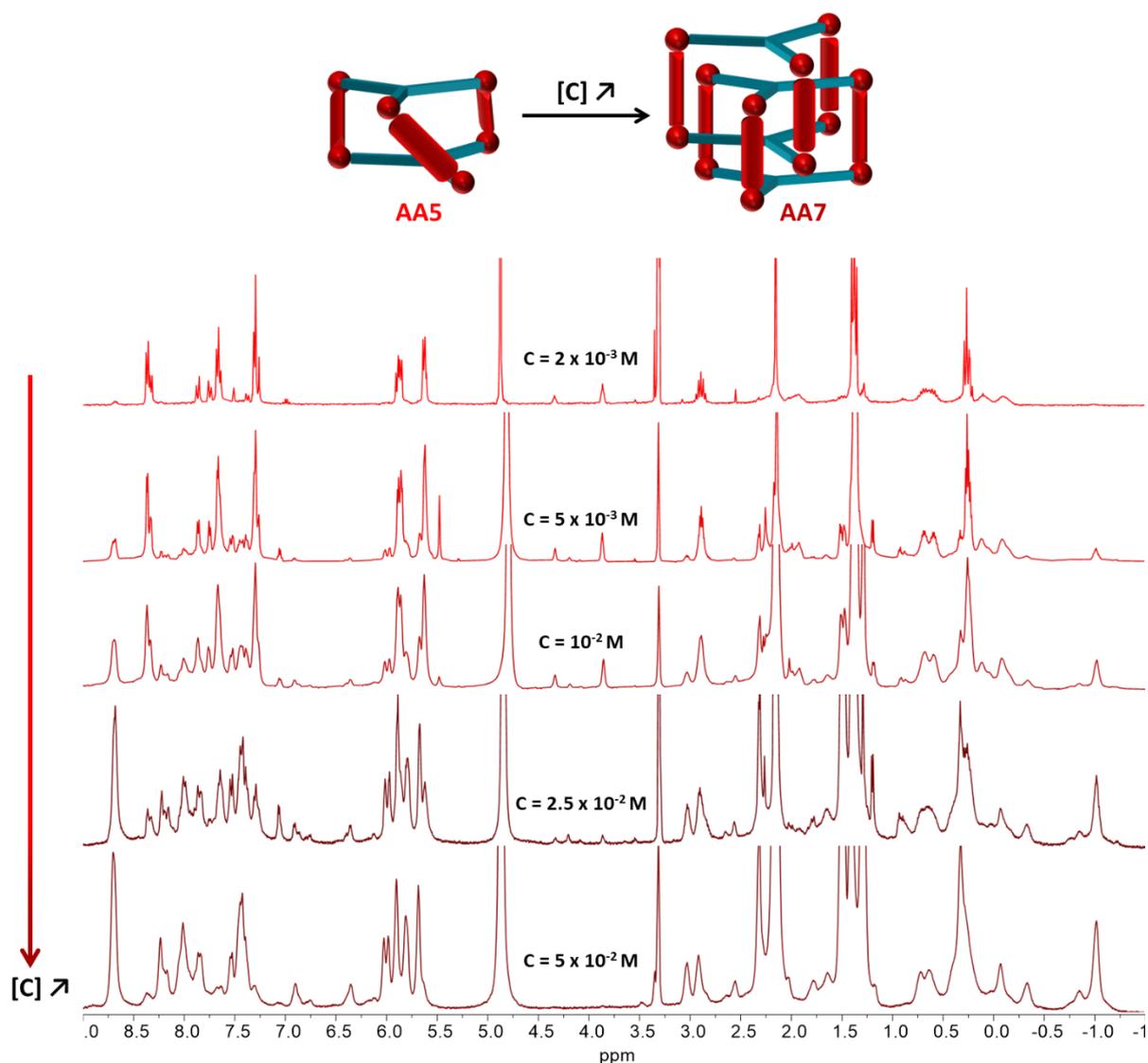


Figure 90 : RMN ^1H (MeOD) de **AA5** à des concentrations variables de 2×10^{-3} à 5×10^{-2} M, après une nuit à 50°C .

L'augmentation de la concentration entraîne des variations importantes du spectre RMN ^1H , comme cela est attendu pour une espèce entrelacée à cause de la perte de symétrie. Au-delà de 5×10^{-2} M, aucun changement supplémentaire n'est observé. La conversion semble totale puisque tous les signaux de l'espèce **AA5** ont disparu. Des mesures de RMN DOSY menées à $C = 5 \times 10^{-2}$ M confirment la formation d'une seule espèce de plus grande taille **AA7**, avec une diminution du coefficient de diffusion, de $D = 3,01 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **AA5** à $D = 2,24 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la nouvelle espèce, ce qui correspond à une augmentation du rayon hydrodynamique r_h de $13,1 \text{ \AA}$ à $17,7 \text{ \AA}$ (Figure 91).

Les mêmes études réalisées dans l'acétonitrile ont donné des résultats tout à fait similaires et indiquent que la formation de l'espèce **AA7** n'est pas dépendante de la nature du solvant.

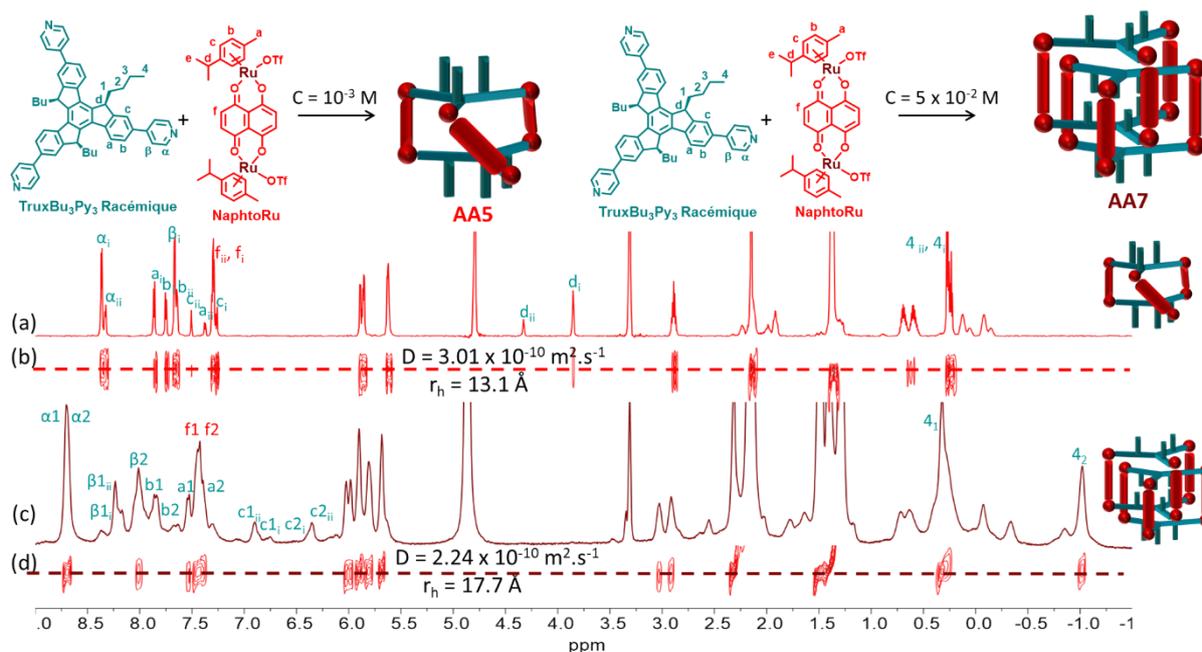


Figure 91 : Spectre RMN ^1H (MeOD) de : (a) **AA5** à $C = 10^{-3}$ M ; (b) RMN DOSY de **AA5** ; (c) **AA5** à $C = 5 \times 10^{-2}$ M ; (d) RMN DOSY de **AA5** à $C = 5 \times 10^{-2}$ M.

Cette nouvelle espèce **AA7** se caractérise par un important blindage des signaux "c" du noyau truxène ce qui suggère l'apparition de nouvelles interactions π - π entre les ligands (Figure 91c). Une partie des signaux a pu être attribuée par RMN COSY (Figure 92).

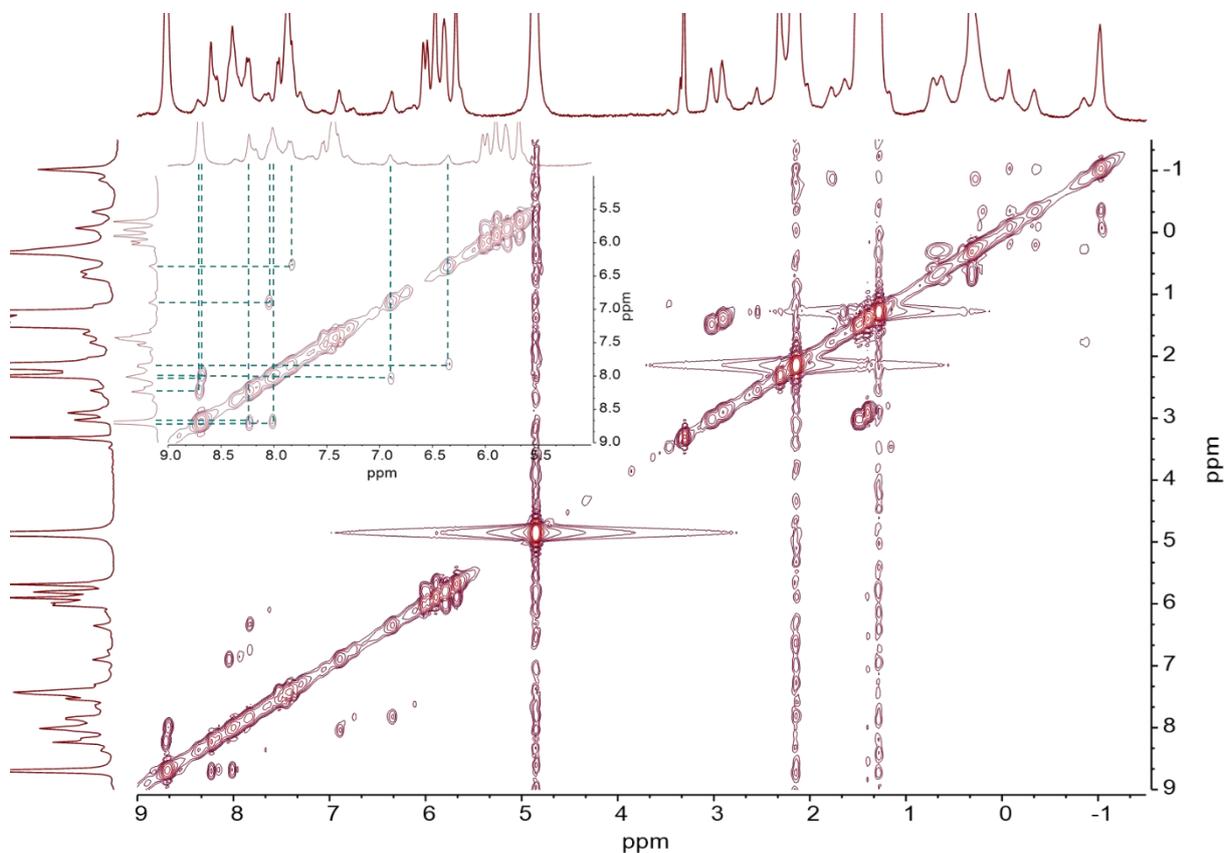


Figure 92 : RMN COSY de **AA7** (MeOD, $C = 5 \times 10^{-2}$ M).

Il est intéressant de noter que les signaux c1 et c2 sont dédoublés, ce qui suggère la présence de plusieurs isomères en solution. De plus, deux massifs assimilables aux signaux des protons CH₃ des chaînes butyle sont observés à 0,3 ppm et -1,0 ppm. Le premier se situe à une valeur proche de celle de la cage simple **AA5** ; le second correspond à la valeur retenue pour des chaînes butyles situées à l'intérieur de l'édifice. Ce résultat indique deux environnements différents pour les groupements butyles, ce qui est attendu pour un système entrelacé pour lequel des chaînes butyles sont à l'intérieur de la cavité, d'autres à l'extérieur.

Après précipitation à partir d'une solution concentrée à 5×10^{-2} M, le solide obtenu a été analysé par spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR (CH₃CN, C = 10^{-4} M). Cette mesure confirme la formation d'une espèce de type L₄M₆ avec la présence des ions [L₄M₆-4OTf]⁴⁺ (m/z = 2028,3764), [L₄M₆-5OTf]⁵⁺ (m/z = 1592,7096) et [L₄M₆-6OTf]⁶⁺ (m/z = 1302,5993), une telle stœchiométrie étant compatible avec la formation d'une espèce constituée de deux cages entrelacées (Figure 93).

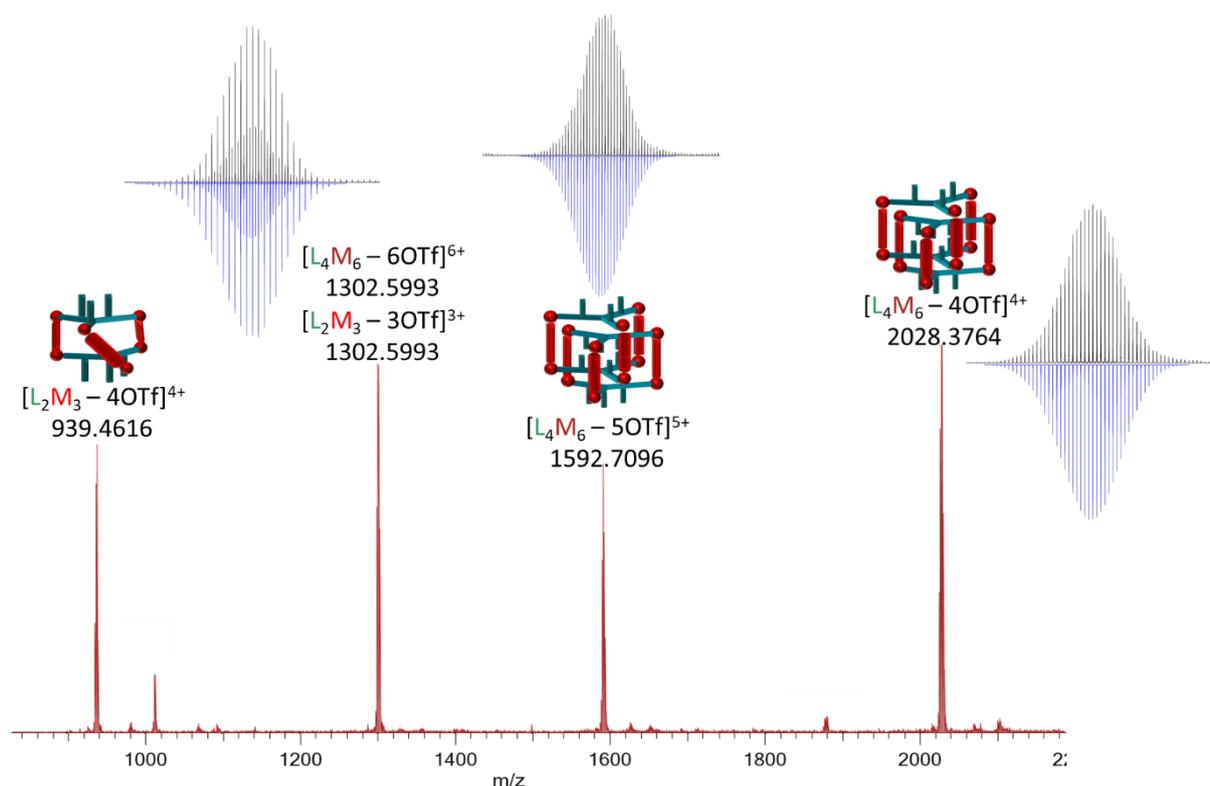


Figure 93 : Spectre de Masse ESI-FTICR de **AA7** (CH₃CN, C = 10^{-4} M). Les amas isotopiques en noir correspondent aux valeurs expérimentales et en bleu aux valeurs théoriques.

Des cristaux de **AA7** ont pu être obtenus par diffusion de vapeur de MeOtBu dans une solution concentrée de **AA7** dans le méthanol. Le système cristallise dans le groupe centrosymétrique C2/c avec un volume de maille de 49 000 Å³. Les analyses par diffraction des rayons X montrent la formation d'un édifice entrelacé, formant un système de symétrie S₆ constitué de deux cages imbriquées de symétrie D₃ (Figure 94).^[269] Chaque dimère de cages entrelacées est constitué d'une cage AA et d'une cage CC et forme donc l'espèce méso **AA7**(ACAC). A la différence de la cage simple **AA5** (Figure 94a) dans laquelle les chaînes butyles de chaque ligand pointent dans des directions opposées, vers l'extérieur de la cage (ext-ext), dans **AA7**

(Figure 94b), les chaînes butyles de chaque cage pointent dans la même direction (donc ext-int). Cette disposition est compatible avec les résultats observés en RMN avec deux environnements différents pour les chaînes butyles et une forte interaction entre les noyaux aromatiques des ligands. Les truxènes « extérieurs » sont séparés par une distance de 12,19 Å, les truxènes « intérieurs » de 4,71 Å. Enfin une distance de 3,75 Å est mesurée entre les plans truxène dépourvus de chaînes butyles. Enfin notons que pour cette espèce l'angle de Bailar est proche de 0°.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été menées sur plusieurs séries de cristaux provenant de cristallisations différentes, et toutes ont conduit au même résultat. Dans chaque cas, seule l'espèce constituée par les cages AA et CC est observée. Cette disposition est probablement préférée afin de 1) minimiser les contraintes stériques autour des chaînes butyles et 2) favoriser les interactions π - π entre ligands truxène. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'organisation spatiale de deux truxènes extérieurs de **AA7** est similaire à celle observée dans les cristaux obtenus pour le ligand seul **TruxBu₃Py₃** qui tend spontanément à former un dimère à l'état solide (Figure 68).

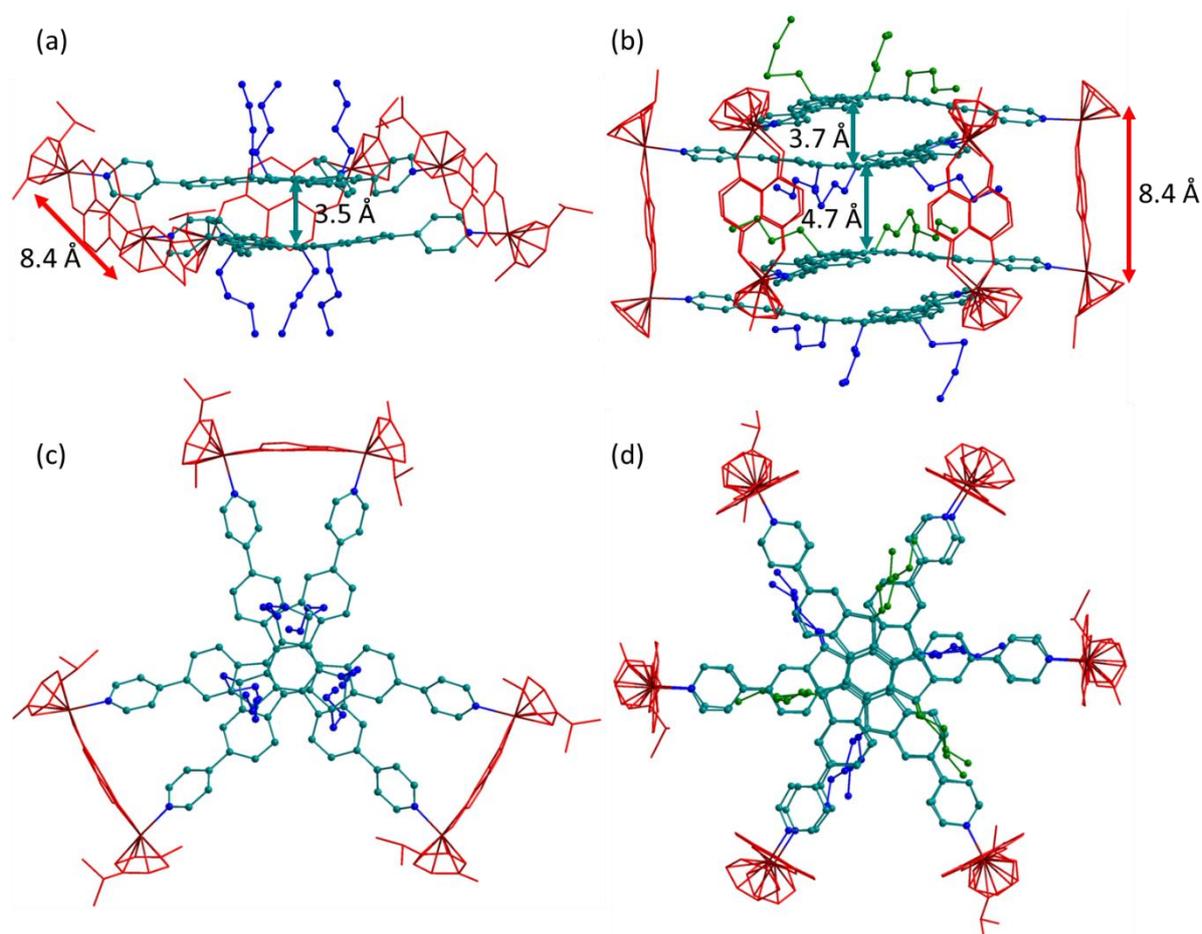


Figure 94 : Structure RX de : (a) **AA5** vue de côté ; (b) **AA7** vue de côté ; (c) **AA5** vue de dessus ; (d) **AA7** vue de dessus (les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté).

Des expériences similaires ont été menées avec les ligands **TruxBu₃Py₃** énantiopurs. La RMN obtenue avec **TruxBu₃Py₃(A)** à une concentration de 5×10^{-2} M dans le méthanol- d_4 est similaire à celle obtenue à partir du mélange racémique de ligands, indiquant la formation d'un composé entrelacé de même structure. Alors

que la réaction menée entre le ligand **TruxBu₃Py₃** et le complexe **NaphtoRu** conduit à la formation exclusive du composé entrelacé **AA7**, celle menée dans les mêmes conditions avec le ligand énantiopur **TruxBu₃Py₃(A)** laisse encore apparaître des signaux correspondant à l'espèce **AA5(AA)** (signaux représentés par une *, Figure 95b, d). La présence simultanée des deux espèces est confirmée par une RMN ¹H DOSY qui montre deux séries de signaux à $D = 2,98 \times 10^{-10}$ et $D = 2,36 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ correspondant respectivement à des rayons hydrodynamiques de 13,3 Å et 17,1 Å, similaires à ceux observés pour les espèces **AA5** et **AA7** seules en solution. Ce résultat suggère que la formation des énantiomères AAAA et CCCC est plus difficile que la forme méso ACAC et est compatible avec l'attribution des signaux exposés ci-dessus. A la différence de **AA7**, l'espèce entrelacée **AA7(AAAA)** obtenue ne présente pas de dédoublement des signaux, ce qui est particulièrement visible pour les protons β_1 , c1 et c2. Cela confirme que les ligands racémiques conduisent à la formation de plusieurs stéréoisomères (Figure 95a). En comparant les déplacements chimiques des versions racémique et énantiopure, et en particulier ceux de β_1 et c1 (Figure 95a, b), il semble que la forme méso ACAC soit majoritaire dans **AA7**.

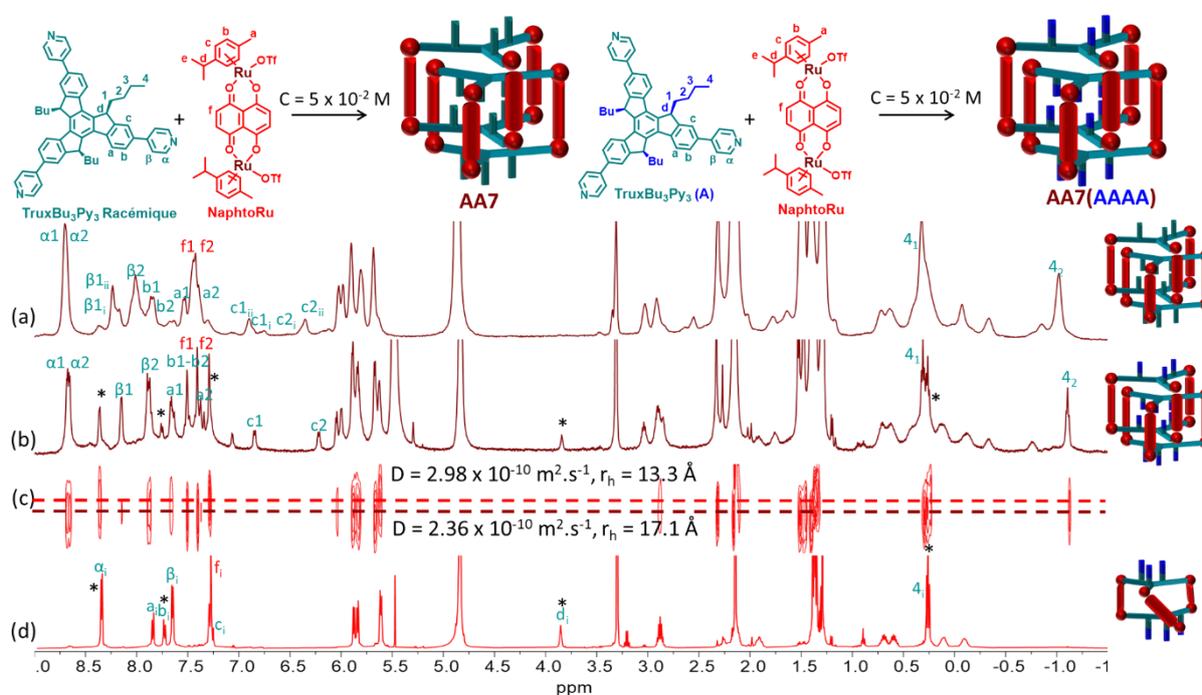


Figure 95 : RMN ¹H (MeOD) de : (a) **AA7** à $C = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$; (b) **AA7(AAAA)** à $C = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ et (c) RMN DOSY correspondante ; (d) **AA5(AA)** à $C = 10^{-3} \text{ M}$. * correspond aux signaux identifiables à **AA5(AA)**.

2.2.4. Dissociation de l'espèce entrelacée

La dissociation de l'espèce entrelacée a alors été étudié. Etonnement, la dilution d'une solution de **AA7** à une concentration de $C = 10^{-3} \text{ M}$ n'entraîne aucune modification des signaux RMN, même après plusieurs jours dans l'acétonitrile ou le méthanol à reflux. A noter que la même expérience menée dans notre laboratoire, sur un caténane construit à partir du même complexe de bis-Ruthénium, s'avère parfaitement réversible.^[270] Ce résultat suggère que le caractère dynamique de **AA7** est inhibé une fois l'édifice entrelacé obtenu, probablement à cause des fortes interactions π - π qui stabilisent l'espèce. La dynamique d'édifices de coordination discrets construits avec ces complexes de Ruthénium a été étudiée récemment en détail

par le groupe de B. Therrien.^[255] Ce travail conclut qu'il est nécessaire d'apporter une énergie complémentaire au système pour favoriser la dissociation des édifices formés. Ils ont en particulier étudié la dynamique de deux macrocycles très simple construit à partir du ligand 4,4'-bipyridine protoné ou deutéré (Figure 96). Alors qu'aucun échange de ligand n'est observé lorsque les deux macrocycles préalablement isolés sont mélangés (Figure 96a), l'ajout d'un équivalent de ligand leur a permis de dynamiser l'équilibre pour conduire au mélange statistique (Figure 96b). Nous avons donc réalisé plusieurs expériences en ajoutant jusqu'à un équivalent de ligand supplémentaire à la solution, sans toutefois observer de décaténation même après plusieurs heures à reflux du méthanol-d₄ à C = 5 x 10⁻⁴ M.

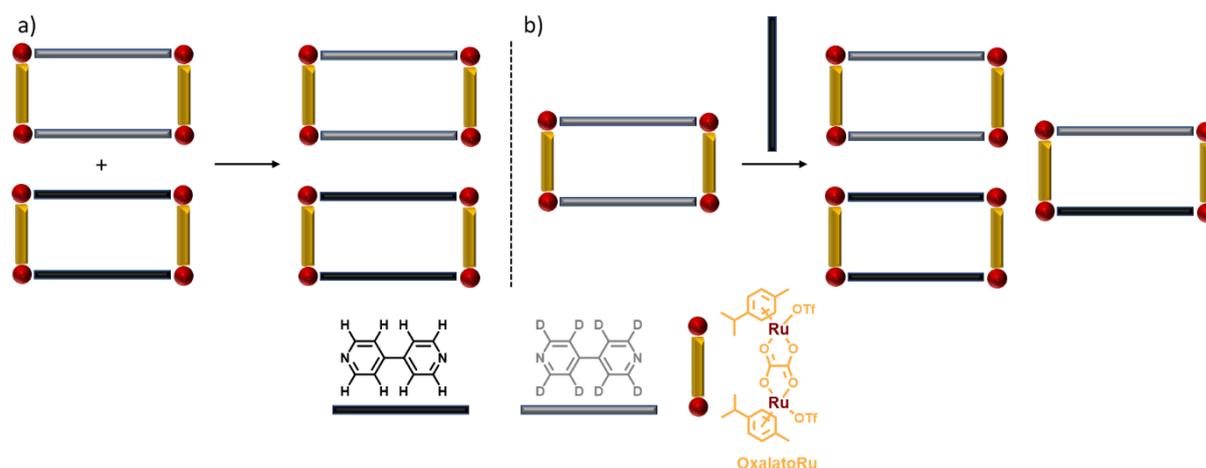


Figure 96 : Etude de la dynamique des édifices bis-métalliques de Ruthénium réalisée par le groupe de B. Therrien.

Cette étude de dissociation a alors été poursuivie en ajoutant un invité, le coronène (1 équivalent par cage), au système entrelacé à une concentration C = 5 x 10⁻² M dans le méthanol-d₄. Le mélange a été chauffé à 50°C pendant une nuit, puis analysé par RMN ¹H et DOSY. Cette expérience a été réalisée à la fois sur l'édifice obtenu avec le mélange racémique du ligand **TruxBu₃Py₃** et sur celui obtenu à partir du ligand énantiopur, seul à être présenté en Figure 97.

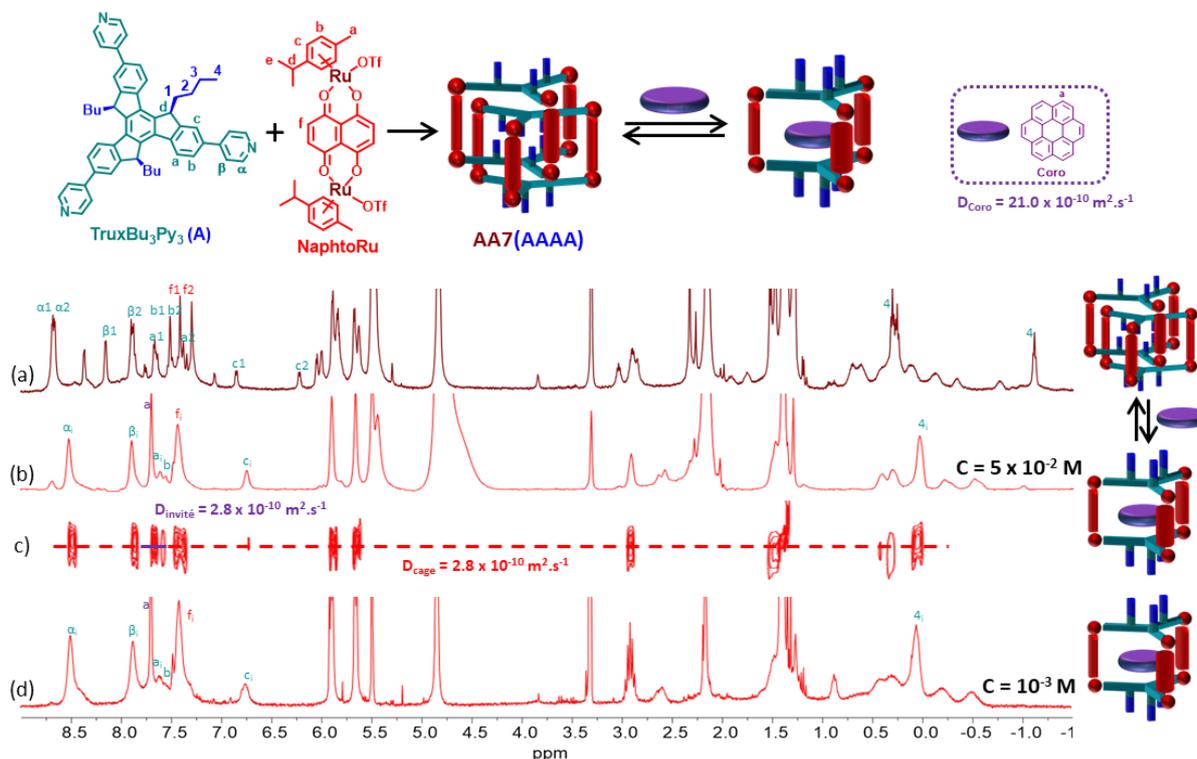


Figure 97 : RMN ^1H (MeOD) de : (a) **AA7(AAAA)** à $C = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$; (b) Mélange équimolaire de coronène et de **AA7(AAAA)** à $C = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$; (c) RMN DOSY correspondante ; (d) Mélange équimolaire de coronène et de **AA5(AA)** à $C = 10^{-3} \text{ M}$.

Dans les deux cas, la RMN ^1H et la RMN DOSY montre la formation d'une seule espèce discrète en solution (Figure 97b, Figure 97c). Une simplification et une symétrisation de la RMN ^1H est observée, avec la disparition quasi complète des signaux au-delà de 8,5 ppm et du triplet blindé vers -1 ppm (Figure 97b). Par RMN DOSY, un coefficient de diffusion $D = 2,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ a été mesuré pour l'espèce résultante ce qui correspond à un rayon hydrodynamique $r_h = 13 \text{ \AA}$ et indique une diminution de la taille de l'édifice formé (Figure 97c). En outre, cette RMN est identique à celle obtenue pour la cage **AA5(AA)** en présence d'un équivalent de coronène à $C = 10^{-3} \text{ M}$ dans le méthanol- d_4 (Figure 97d). Tous ces éléments démontrent donc la dissociation des cages entrelacées par ajout d'un seul équivalent de coronène par cage. Il est intéressant de relever qu'à la concentration de $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ le coefficient de diffusion du coronène est identique à celui de la cage (Figure 97c). Cela s'explique par la concentration élevée de la solution à laquelle l'équilibre est complètement déplacé vers l'espèce hôte-invité coronène-**AA5(AA)** pour lequel une constante K_a de $2,9 \times 10^6$ a été calculée dans l'acétonitrile (Figure 87).

2.2.5. Propriétés spectroscopiques

a) UV-visible / Emission

Les propriétés d'absorption UV-visible et d'émission des différents composés ont été étudiées dans le méthanol (Figure 98, Figure 99). Le ligand **TruxBu₃Py₃** présente un spectre d'absorption similaire à celui de **TruxBu₆Py₃** avec une bande intense à 325 nm avec un epsilon de $98\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et un caractère

à transfert de charge lié à la présence du groupement attracteur pyridine (Figure 99a). Ce composé fluoresce avec un maximum à 378 nm (Figure 99b) et un rendement quantique similaire à celui de **TruxBu₆Py₃** (58% vs 65%) a été calculé en utilisant comme référence la sulfate de quinine dihydraté dans H₂SO₄ 0,5 M (erreur estimé de ± 10%). L'apparition d'une seconde bande d'émission à 485 nm est attribuée à la formation d'excimères, rendu possible par la face libre du truxène dans **TruxBu₃Py₃**.

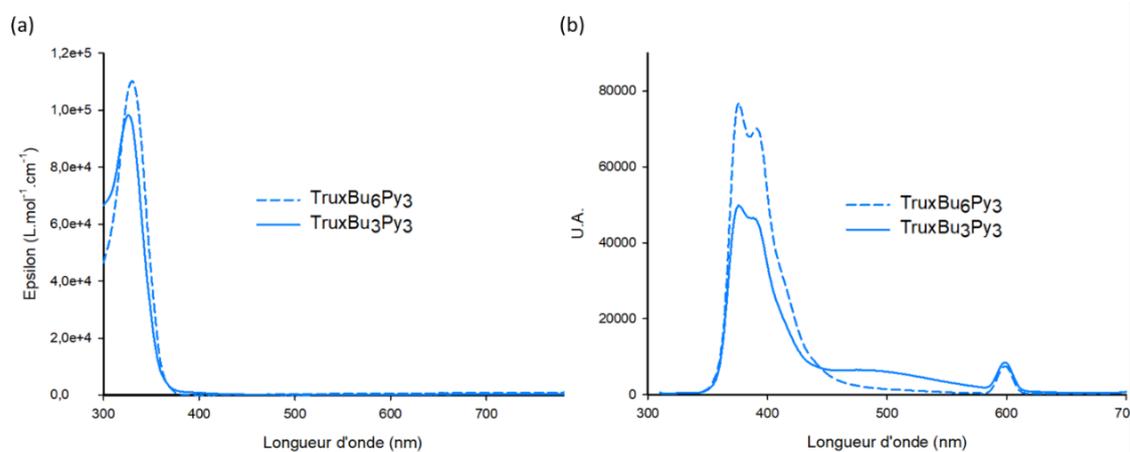


Figure 98 : Comparaison des spectres (a) UV-Visible (MeOH, $C = 8 \times 10^{-5} M$) et (b) d'émission (MeOH, $C = 8 \times 10^{-6} M$, $\lambda_{ex} = 300 nm$) des ligands **TruxBu₆Py₃** et **TruxBu₃Py₃**.

Les complexes bis-métalliques **OxalatoRu**, **BenzoRu**, **NaphtoRu** et **TetraRu** présentent plusieurs bandes d'absorption dans le domaine du visible attribuées à des transitions $\pi-\pi^*$ pour les plus énergétiques et à caractère MLCT pour celle situées au-delà de 400 nm. Comme cela a été mentionnée dans le chapitre précédent, aucun des complexes ne présente d'émission.

Le spectre d'absorption des édifices **AA3**, **AA4**, **AA5** et **AA6** représente la superposition des spectres d'absorption du ligand et du complexe précurseur. L'effet bathochrome observé principalement pour la bande d'absorption du ligand est attribué à la coordination des pyridines au centre métallique ce qui renforce son caractère accepteur. Comme avec le ligand **TruxBu₆Py₃**, les édifices auto-assemblés n'émettent pas. Cela peut être attribué à un transfert électronique ou d'énergie du ligand vers le complexe métallique.

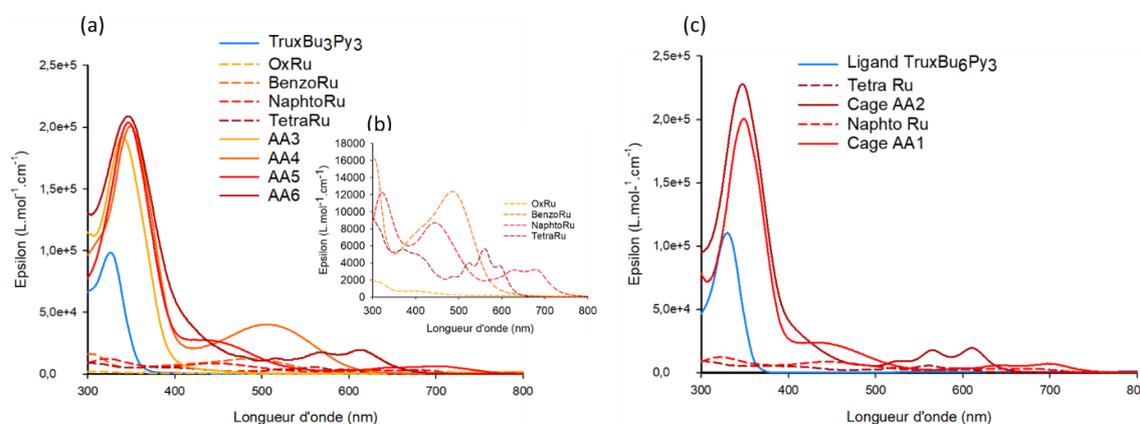


Figure 99 : (a) Spectres UV-visible du ligand **TruxBu₃Py₃**, des complexes bis-métalliques seuls et des auto-assemblages correspondants ; (b) Spectres UV-visible des complexes **OxalatoRu**, **BenzoRu**, **NaphtoRu**, **TetraRu** ; (c) Spectres UV-visible obtenus dans le chapitre II pour **AA1** et **AA2** (MeOH, $C = 10^{-6} M$).

b) Dichroïsme Circulaire

Des analyses spectroscopiques en dichroïsme circulaire (DC) ont été menées pour les ligands énantiopurs **TruxBu₃Py₃(C)** et **(A)** ainsi que pour les cages **AA5(CC)** et **(AA)** obtenues à partir de ces ligands énantiopurs (Figure 100). Les deux ligands présentent comme attendu des signatures spectrales opposées avec deux bandes intenses à 280 et 325 nm. Puisqu'aucun cristal de qualité suffisante pour être étudié par diffraction des rayons X n'a été obtenu pour les ligands ou les cages énantiopures, des calculs théoriques ont été menés en collaboration avec le Dr Thomas Cauchy au laboratoire afin d'attribuer les spectres (Voir annexes). Les bandes observées pour les cages sont elles aussi cohérentes avec les spectres UV-Vis. Par rapport aux ligands elles présentent un effet bathochrome ce qui est attendu après coordination au métal. L'intensité est également plus élevée puisque chaque cage contient deux ligands. Enfin, le ligand racémique **TruxBu₃Py₃** ainsi que le mélange de cages qui découle de son auto-assemblage avec le complexe **NaphtoRu** ont également été étudiés, montrant un signal nul comme attendu.

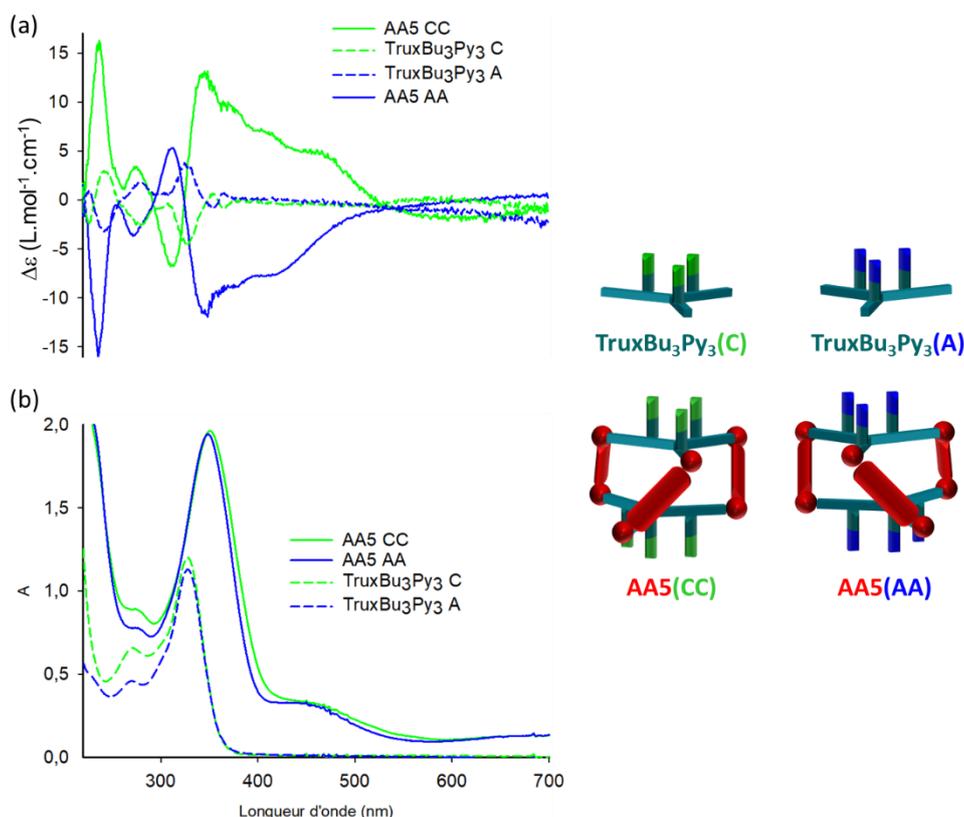


Figure 100 : (a) Spectres de dichroïsme circulaire (MeOH, $C = 10^{-5}$ M) et (b) d'absorption UV-visible (MeOH, $C = 10^{-5}$ M) des ligand **TruxBu₃Py₃(C)** et **(A)** ainsi que des auto-assemblages **AA5** énantiopurs.

Des études spectroscopiques en DC ont alors été menées sur les cages énantiopures en présence d'un équivalent de coronène ou de pérylène dans le méthanol ($C = 10^{-5}$ M) avec pour objectif d'observer un éventuel transfert de chiralité entre la cage chirale et l'invité achiral (Figure 101).

Le transfert de chiralité est un phénomène par lequel une espèce achirale acquiert certaines des propriétés chiroptiques d'un système chiral. De nombreuses études montrent que ce transfert peut se faire par liaison chimique entre un système chiral et un système achiral. Des résultats récents montrent que ce transfert

est aussi possible à travers l'espace. Cela a été décrit pour des biomolécules^[271] mais aussi pour des systèmes moléculaires hôte-invité. Dans ces derniers, le transfert peut se produire de l'hôte vers l'invité,^[272-273] mais aussi de l'invité vers l'hôte.^[274]

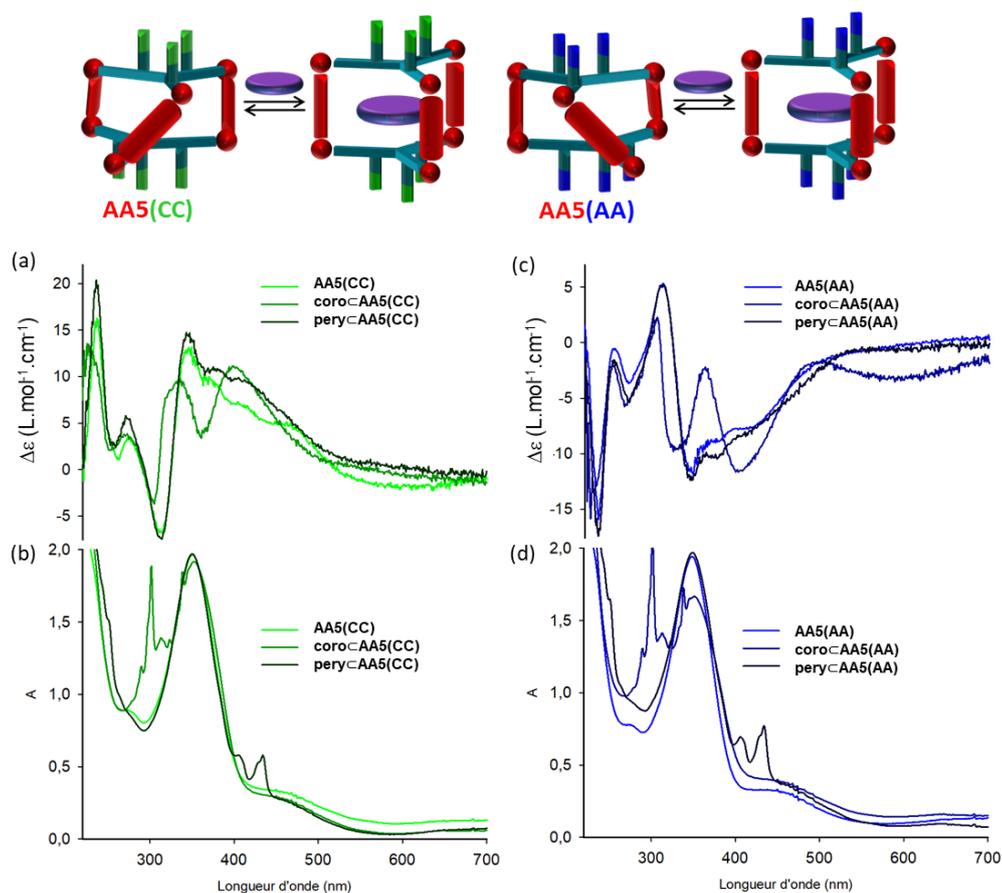


Figure 101 : (a,c) Spectres de dichroïsme circulaire de **AA5(CC)**, **AA5(AA)** et des complexes d'inclusion avec le coronène et le pérylène ; (b,d) Spectres d'absorption UV-visible de **AA5(CC)**, **AA5(AA)** et des complexes d'inclusion avec coronène et pérylène (MeOH, $C = 10^{-5}$ M).

Les spectres UV enregistrés en présence des invités coronène et pérylène (Figure 101b, d) correspondent à la superposition des spectres des éléments mesurés indépendamment. Alors que la signature DC des spectres mesurés en présence de pérylène est très similaire à celle des cages seules (Figure 101a, c), de nouveaux signaux apparaissent en DC dans le cas d'ajout de coronène, dans la région 330 - 370 nm, région dans laquelle le coronène absorbe, suggérant un transfert de chiralité entre la cage et ce dernier. Cette différence de comportement entre le coronène et le pérylène est probablement liée à la différence des constantes d'association pour ces invités avec la cage **AA5** ($K_{a(\text{coronène})} = 36 K_{a(\text{pérylène})}$). Même si un doute subsiste puisque les domaines d'absorption de l'hôte et de l'invité se recouvrent, les résultats décrits dans la littérature pour des phénomènes de transfert de chiralité entre un hôte chiral et un invité achiral montrent que le spectre DC de l'hôte reste identique après inclusion de l'invité.^[272] Sur cette base, nous pouvons émettre l'hypothèse que la modification spectrale observée en DC est liée à l'apparition d'un signal DC du coronène en présence des cages **AA5** chirales.

Certains édifices supramoléculaires chiraux présentent des propriétés de fluorescence intéressantes, applicables en Luminescence circulairement polarisée (LCP).^{[275],[276]} Le groupe de Liu a récemment décrit des cages chirales hexaédriques Pd₆L₁₂ portant des groupements éther-couronne au sein de la cavité et qui ont permis, par complexation d'ions K⁺ dans les éther-couronne, l'inclusion de molécules de BODIPY anioniques. Bien que la cage et les invités libres pris indépendamment ne montrent aucun signal en LCP, les complexes hôte-invités affichent une forte émission polarisée.^[277] C'est dans cette optique que les propriétés LCP de nos composés ont été évalués en collaboration avec le Dr. Jeanne Crassous à Rennes. Ces études ont été menées très récemment et en parallèle de celles réalisées en dichroïsme circulaire. C'est pour cette raison que seul le complexe hôte-invité pérylène-**AA5** a été étudié à ce jour. Il a été sélectionné pour ses propriétés de luminescence, meilleures que celle du coronène. Tout d'abord, des mesures LCP des ligands **TruxBu₃Py₃** (**C**) et (**A**) ainsi que des cages **AA5(CC)** et **AA5(AA)** ont été réalisées dans le dichlorométhane avec une excitation à 350 nm pour les ligands (Figure 102a) et dans l'acétonitrile avec une excitation à 280 nm pour les cages (Figure 102b). Ces deux mesures montrent que l'émission de la cage est similaire à celle du ligand avec un signal CPL maximum g_{lum} de 5×10^{-4} à 395 nm. Ceci peut être dû à une dissociation partielle de la cage aux concentrations faibles des mesures.

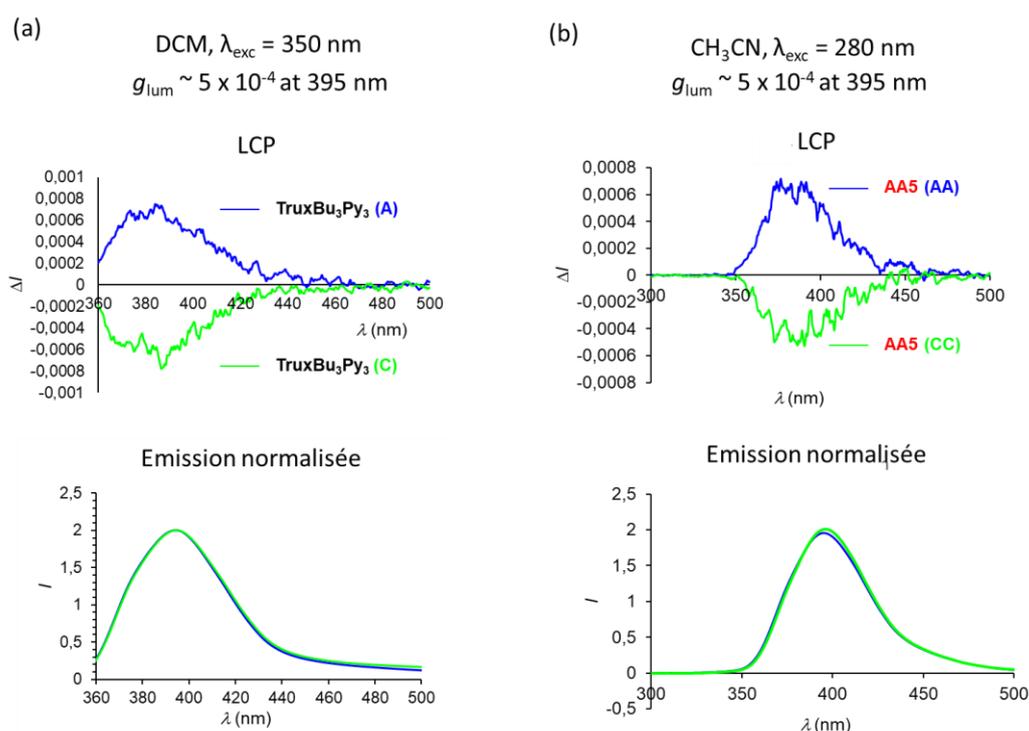


Figure 102 : (a) Spectres LCP et d'émission normalisés des ligands **TruxBu₃Py₃** énantiopurs ; (b) Spectres LCP et d'émission normalisée des cages énantiopures **AA5(CC)** et **AA5(AA)** ($C = 10^{-7}M$).

Les mesures des cages et complexes d'inclusion énantiopurs avec le pérylène ont été enregistrées dans l'acétonitrile après excitation à 280 nm à une concentration $C = 10^{-7}$ M (Figure 103). Dans les deux cas aucune modification de signature du spectre n'est observée et les émissions sont une nouvelle fois similaires à celle du ligand (Figure 103). Des analyses avec le coronène seront effectuées très prochainement.

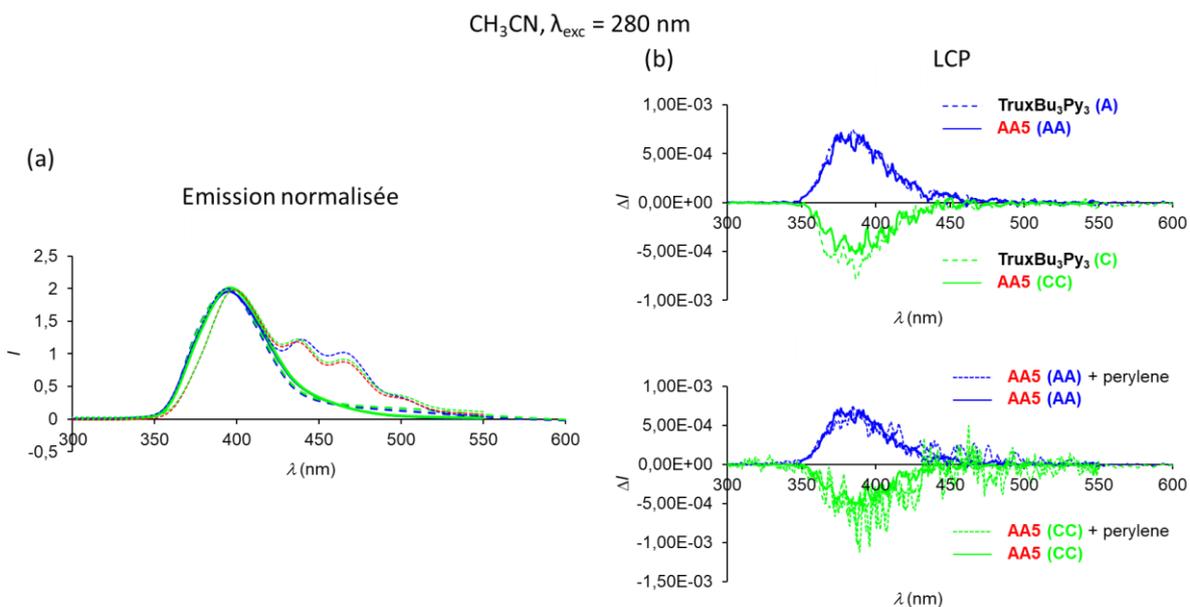


Figure 103 : (a) Spectres d'émission normalisées des systèmes hôte-invité pérylène-AA5(CC) et pérylène-AA5(AA) ; (b) Spectres LCP correspondants ($C = 10^{-7}M$, CH₃CN).

3. Conclusion

• Synthèse d'auto-assemblages

La synthèse de plusieurs auto-assemblages chiraux différant par leur taille a été décrite dans ce chapitre. Elle s'est notamment appuyée sur des analyses RMN ¹H et DOSY, mais aussi FTICR, RX, UV-vis, DC et LCP. La formation de l'ensemble des stéréoisomères AA5 en solution a été démontrée en utilisant le ligand racémique, mais à l'état solide seuls les cristaux des cages énantiomère AA5(CC) et AA5(AA) ont été observés. Ces derniers ont permis de déterminer précisément la structure des cages étudiées en montrant que l'ensemble des chaînes butyles sont orientées vers l'extérieur de l'édifice mais aussi que les interactions π-π entre ligands tendent à rapprocher les truxènes en provoquant un affaissement de la structure. Les bonnes propriétés de complexation de la cage AA5, notamment envers des molécules aromatiques planes comme le coronène (coronène-AA5, $K_a = 3,9 \times 10^6$, dichlorométhane/acétonitrile) ont également été démontrées par RMN DOSY et méthode des variations continues. Enfin, des modélisations MM+ de ce complexe d'inclusion ont été réalisées, mettant notamment en évidence des interactions π-π entre truxène et invité.

• Cages entrelacées

La formation de cages entrelacées a été démontrée par RMN ¹H et RMN DOSY en augmentant la concentration du milieu réactionnel. La conversion est totale en utilisant le ligand racémique TruxBu₃Py₃ et conduit à la formation de cages entrelacées comportant une cage CC et une cage AA imbriquées l'une dans l'autre (démontré par structure RX). La réaction menée dans les mêmes conditions de solvant et de concentration avec les ligands énantiopurs conduit également à la formation de l'espèce entrelacée, avec toutefois la présence de la cage simple. De plus, l'effet d'un stimulus extérieur tel que l'ajout d'un substrat

a prouvé que le système dimérique **AA7** se dissociait en présence de coronène pour reformer le complexe d'inclusion 1:1 coronène-**AA5**.

- Etudes spectroscopiques

Les propriétés UV-visibles et d'émission des différents auto-assemblages ont été étudiées. En absorption une superposition des bandes du ligand **TruxBu₃Py₃** et du complexe métallique associé a été observée dans tous les cas. Alors que le ligand fluoresce, les complexes métalliques ainsi que les cages n'émettent plus du tout. Des études préliminaires de dichroïsme circulaire ont été réalisées, permettant de caractériser nos édifices chiraux. Un transfert de chiralité de la cage au coronène semble avoir été observé dans le complexe d'inclusion coronène-**AA5**, probablement grâce à la constante d'association élevée.

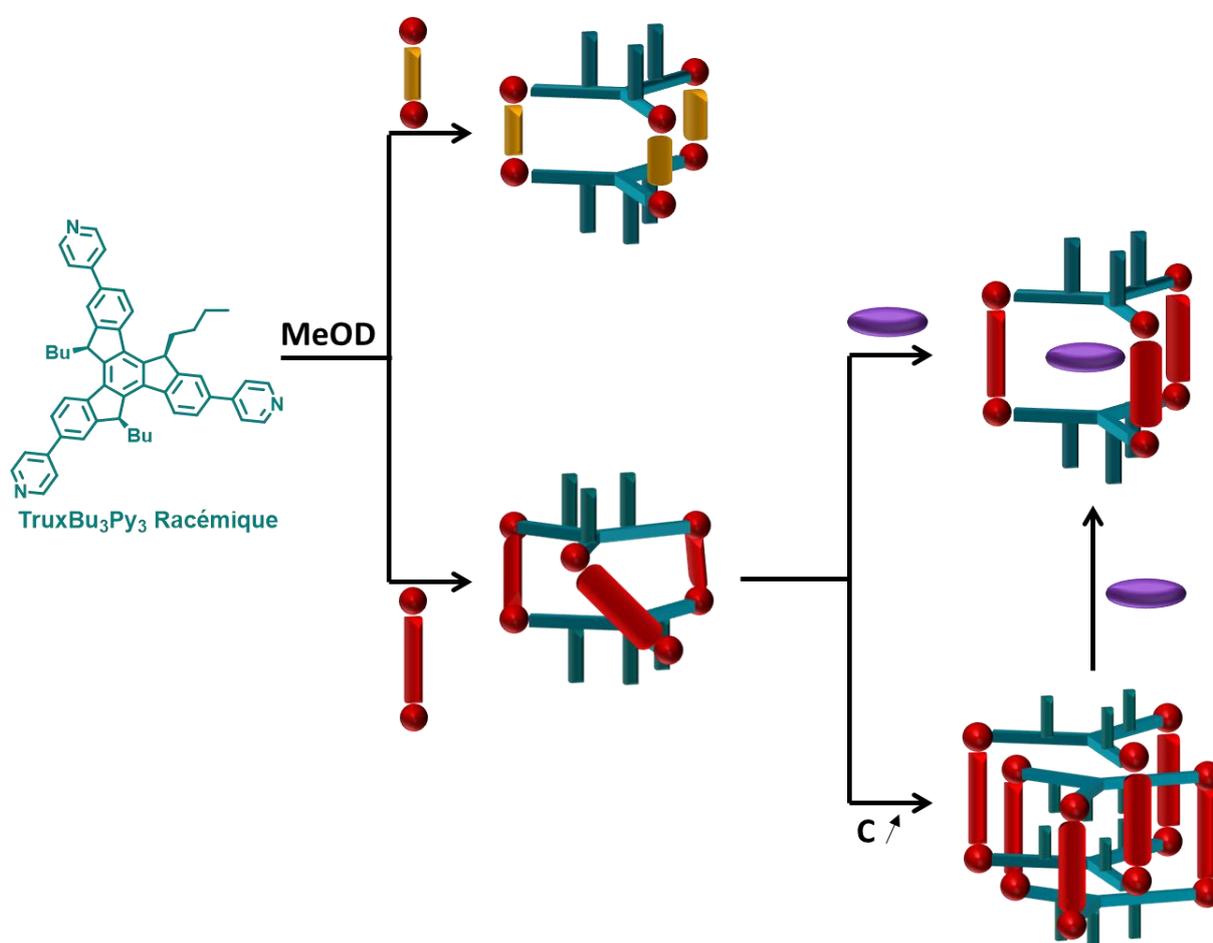


Figure 104 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus par auto-assemblage du complexe bis-métallique étendu **NaphtoRu** et du ligand **TruxBu₃Py₃**.

**Chapitre IV - Tetrapyridophenazine :
un motif à grande extension spatiale
pour des édifices supramoléculaires
étendus**

La taille des cavités générées par auto-assemblage peut varier jusqu'à obtenir des objets de grandes tailles, donnant ainsi naissance à des structures originales, qu'elles soient entrelacées ou non. On peut à cet égard, citer la complexation simultanée de deux entités planes (Figure 105b),^[10] ou encore un entrelacement de deux cages ou plus,^[278-279] jusqu'à atteindre un polycaténane de cages.^[180, 185, 280] Ces objets originaux font l'objet d'un engouement récent, et notamment dans des revues.^[281-282]

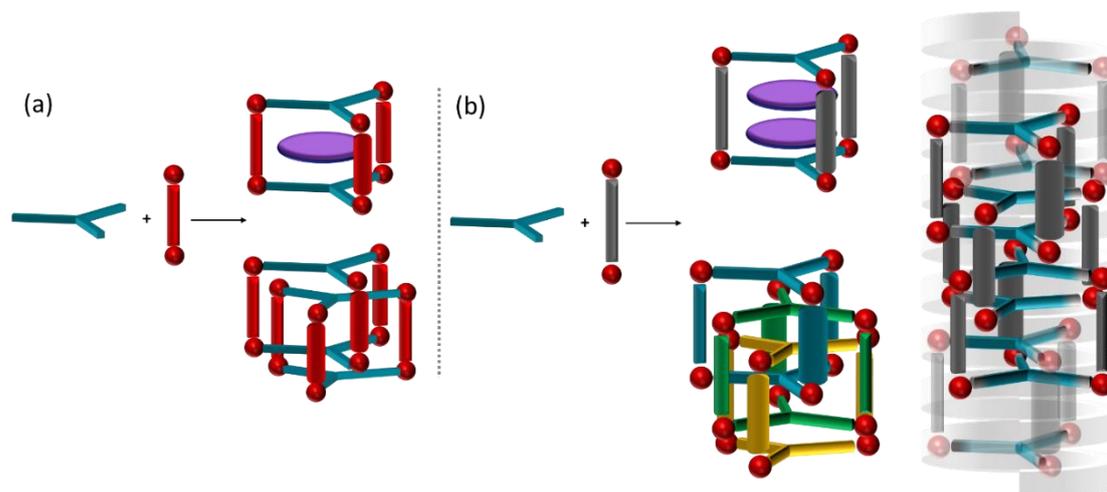


Figure 105 : (a) Systèmes entrelacés décrits dans le chapitre 3 et (b) Systèmes entrelacés possibles à partir d'un complexe bis(métallique) de grande taille (les trois cages entrelacées sont représentées dans des couleurs différentes pour faciliter la compréhension).

1. Un complexe métallique dinucléaire à base Tetrapyridophénazine

Afin d'étendre la synthèse de nos auto-assemblages à des édifices de plus grande taille, nous nous sommes appuyés sur un complexe métallique de Rhodium **PhenRh** (Figure 106), déjà utilisé dans quelques exemples pour la construction d'édifices supramoléculaires.^{[195],[192]}

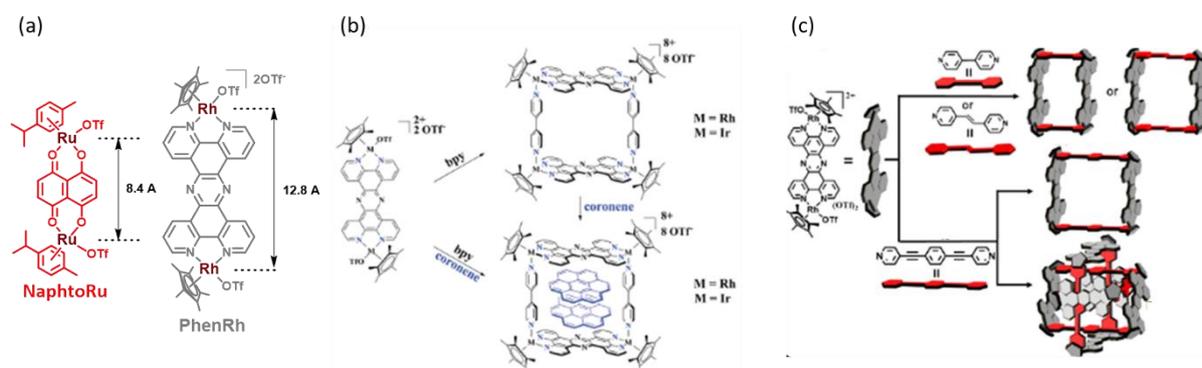


Figure 106 : (a) : Représentation des distances entre les centres métalliques dans **NaphtoRu** et **PhenRh** ; (b) et (c) Exemples de cages métalla-assemblées construites avec le complexe **PhenRh** : (Figures reprises de H.-N. Zhang, W.-X. Gao, Y.-X. Deng, Y.-J. Lin and G.-X. Jin, *Chemical Communications* **2018**, 54, 1559-1562 et Y. Lu, H.-N. Zhang and G.-X. Jin, *Accounts of Chemical Research* **2018**, 51, 2148-2158).

Il est constitué d'un espaceur tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''''-j]-phenazine (tpphz) ce qui lui confère une distance inter-métallique de 12,8 Å, soit environ 4 Å de plus que celle observée dans le complexe **NaphtoRu**. Cette différence devrait permettre, en principe, l'inclusion d'une molécule plane supplémentaire dans la cavité par rapport aux édifices décrits avec **NaphtoRu** (Figure 105). Par ailleurs, les propriétés de coordination de ce complexe bimétallique s'appuient sur l'atome de Rhodium (III).

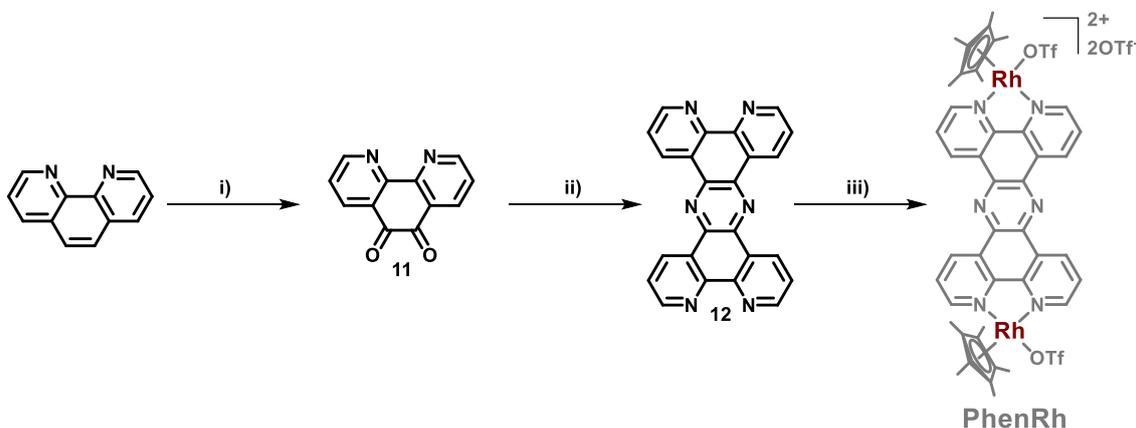


Schéma 15 : Synthèse du complexe **PhenRh** ; i) KBr, H₂SO₄, HNO₃ fumant, 120°C, 5h, 72% ; ii) NH₄OAc, Na₂S₂O₄, 160°C, 2h, 38% ; iii) [Cp*RhCl₂]₂, MeOH, ta, 1 nuit puis AgOTf (4 eq.), MeOH, ta, 1 nuit, 47%.

La synthèse de ce complexe s'opère en trois étapes. La première est l'oxydation de la phénantroline en milieu acide qui conduit au composé **11** avec un rendement de 72%. La tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''''-j]-phenazine (tpphz, molécule **12**) est ensuite obtenue avec un rendement de 38% par réaction de **6** avec de l'acétate d'ammonium en milieu réducteur.^[283] Enfin, par une réaction de complexation au dimère de Rhodium dichloré suivi d'une métathèse avec du triflate d'argent, le complexe **PhenRh** est obtenu avec un rendement de 47%. Ce composé est soluble dans des solvants compatibles avec la synthèse de nos édifices auto-assemblés : méthanol, acétonitrile et nitrométhane.

2. Auto-assemblage avec le ligand TruxBu₆Py₃

Nous avons dans un premier temps étudié le comportement de ce complexe avec le ligand **TruxBu₆Py₃**. Les travaux décrits dans le chapitre 2 ont montré l'importance du rapport entre la longueur des chaînes solubilisantes du ligand et la distance intermétallique dans l'organisation des ligands au sein de l'auto-assemblage. En s'appuyant sur la structure RX de **AA1** et sur la simulation MM+ de **AA1'**, nous avons extrait les distances ("a") entre le carbone du pont Ar-C-Ar du ligand et le carbone du groupement méthyle de la chaîne alkyle. Nous avons ensuite comparé ces distances à la distance intermétallique ("b") dans les complexes extrait une valeur "c" correspondant à "b - 2a"(Tableau 3).

Tableau 3 : Distances mesurées des longueurs de chaînes de **AA1** et **AA1'** ainsi que leurs distances inter métalliques.

		Longueur de chaîne a (Å)	Distance métal-métal b (Å)	c = b - 2a (Å)
TruxBu₆Py₃	+	5,0	8,4	-1,6
NaphtoRu (AA1)				
TruxEt₆Py₃	+	2,6	8,4	2,2
NaphtoRu (AA1')				
TruxBu₆Py₃ + PhenRh (AA8)		5,0	12,9	2,9

Alors que le ligand **TruxBu₆Py₃** s'organise avec le complexe **NaphtoRu** pour ne former que les énantiomères CC / AA ($c = -1.6 \text{ \AA}$), le ligand **TruxEt₆Py₃** ($c = 2,2 \text{ \AA}$) conduit quant à lui à la formation des 3 stéréoisomères possibles avec un rapport 75/25 en faveur du couple CC/AA (Figure 107).

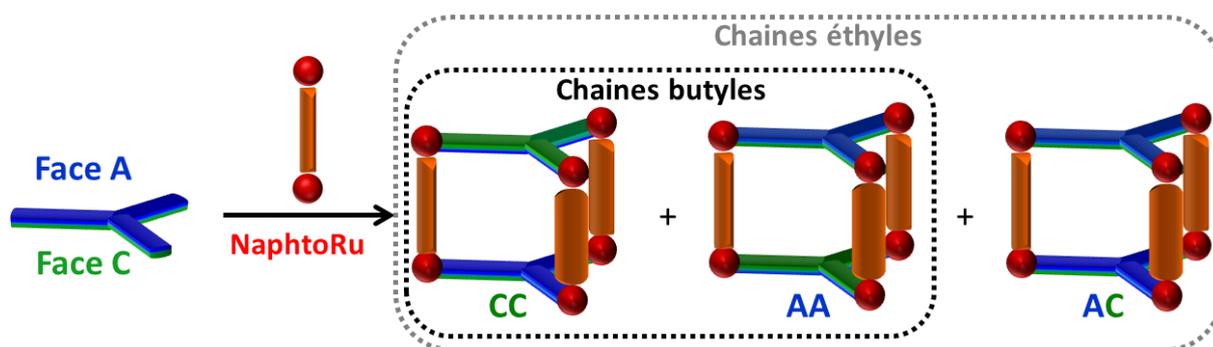


Figure 107. Processus d'auto-assemblage du complexe **NaphtoRu** avec les ligands hexaalkylés en fonction de la longueur de chaîne.

Cette valeur "c" monte à $2,9 \text{ \AA}$ pour **TruxBu₆Py₃** avec **PhenRh**, ce qui pourrait conduire à la formation de l'ensemble des stéréoisomères au cours de la réaction. Cette dernière a été menée entre deux équivalents de ligand **TruxBu₆Py₃** et trois équivalents de complexe métallique à $C = 10^{-3} \text{ M}$ à 50°C et a été suivie par RMN ^1H et RMN DOSY ^1H (Figure 108). A la différence de ce que nous avons observé pour les complexes de Ruthénium, la réaction est aussi possible en quelques heures à température ambiante et conduit au même résultat.

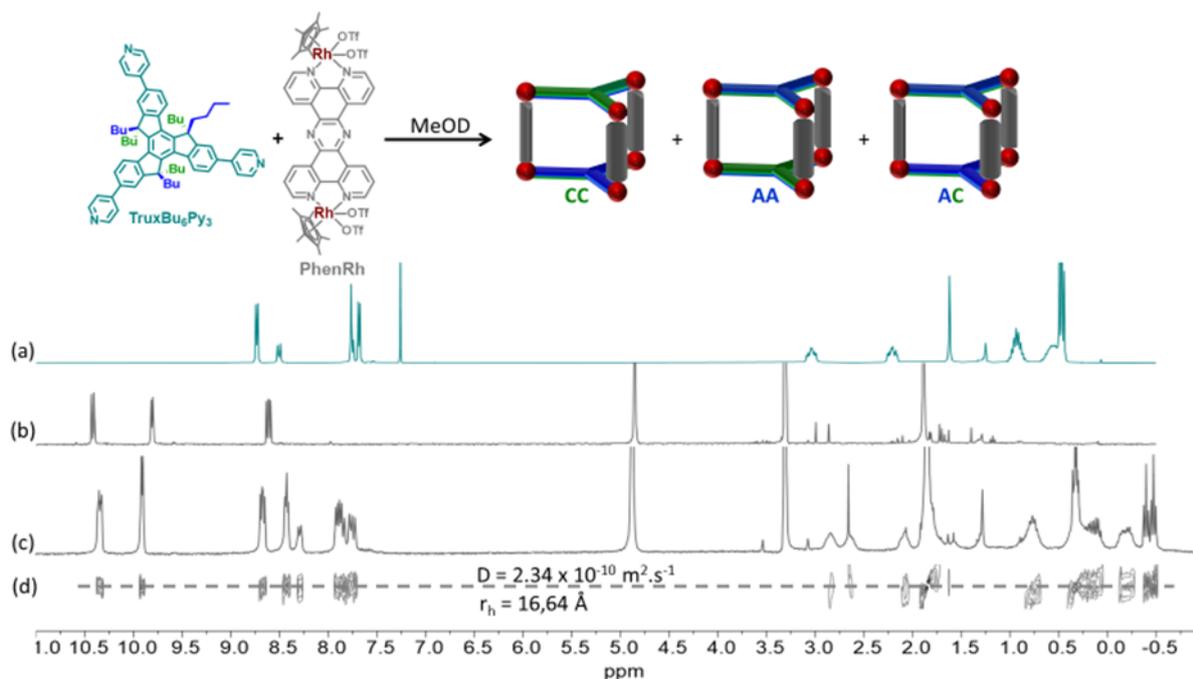


Figure 108 : Spectres RMN ^1H (MeOD) de (a) Ligand **TruxBu₆Py₃** ; (b) **PhenRh** ; (c) **AA8** ; (c) RMN DOSY ^1H de **AA8** ($C = 10^{-3}$ M).

Les RMN montrent la formation d'une seule espèce ou d'un mélange de stéréoisomères de même taille puisqu'un seul coefficient de diffusion est mesuré, $D = 2,34 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le rayon hydrodynamique correspondant, calculé avec l'équation de Stokes-Einstein,^[66] est de 16,6 Å. Comme attendu, cette valeur est supérieure à celle observée pour l'édifice **AA5** (13,4 Å).

Des expériences de spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR ont été menées dans le méthanol à une concentration $C = 10^{-4}$ M. Elles confirment la stœchiométrie L_2M_3 de l'édifice formé, caractérisé par la présence des ions multi chargés $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-4OTf}]^{4+}$ ($m/z = 1398.5728$), $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-5OTf}]^{5+}$ ($m/z = 1089.0671$), $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-6OTf}]^{6+}$ ($m/z = 882.7301$), $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-7OTf}]^{7+}$ ($m/z = 735.2099$) et $[\text{L}_2\text{M}_3\text{-8OTf}]^{8+}$ ($m/z = 624.6848$) (Figure 109). Cette mesure a été conduite dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui avaient été optimisées pour les édifices de Ruthénium. Ces conditions conduisent à de nombreux signaux correspondants à la fragmentation de **AA8** et suggèrent une moindre stabilité de cette espèce par rapport aux composés précédents à base de Ruthénium.

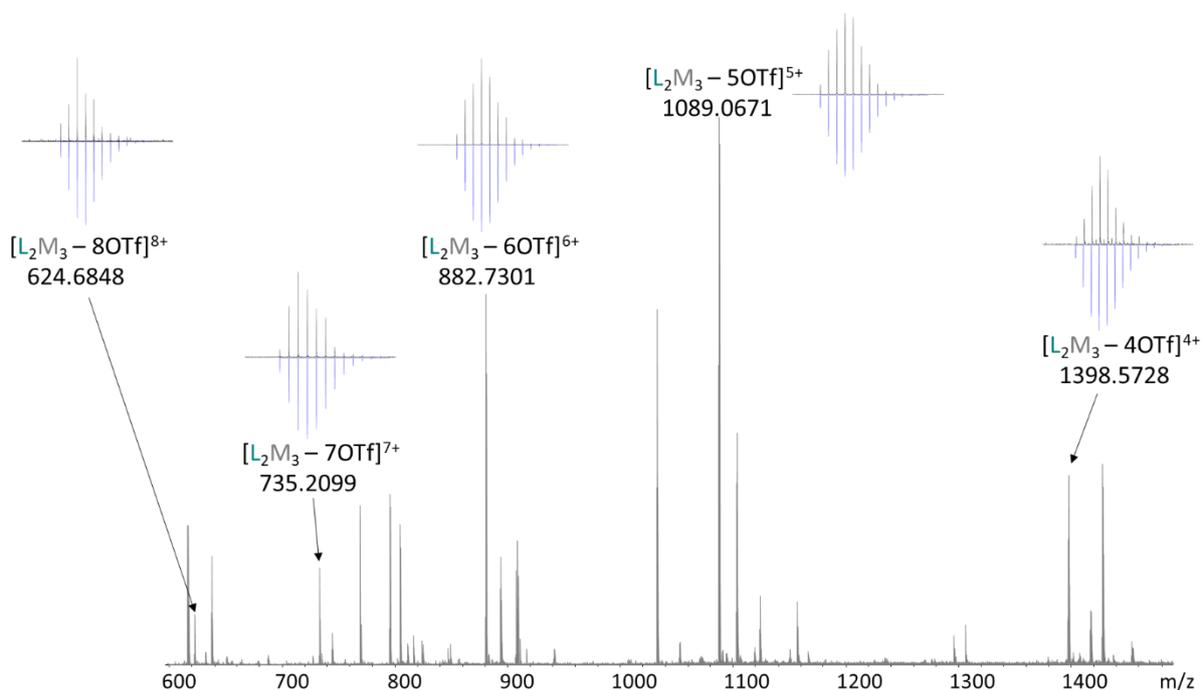


Figure 109. Spectre de Masse (MeOH, $C = 10^{-4}$ M) de **AA8**. Les amas isotopiques du haut (en noir) correspondent aux valeurs expérimentales, les amas du bas (en bleu) correspondent aux valeurs théoriques.

Pour faciliter la compréhension des spectres RMN décrits ci-dessous, voici la nomenclature utilisée : (') correspond aux signaux de chaînes présents dans la cavité, (i et ii) correspondent à des signatures propres d'un des stéréoisomère (AA /CC ou AC) et (1 et 2) sont utilisés pour différencier les protons diastéréotopiques.

Comparé au spectre de **AA1** obtenu par auto-assemblage du ligand **TruxBu₆Py₃** avec le complexe **NaphtoRu** (Figure 110b,e), le spectre RMN ¹H obtenu avec **PhenRh** révèle deux ensembles de signaux pour certains protons. Cela est visible notamment pour les protons α , β , a, b et 4 et suggère, comme attendu, la présence de plusieurs stéréoisomères en solution (Figure 110c,f). Une expérience RMN COSY a permis d'assigner l'ensemble des protons des chaînes butyles qui présentent des signaux proches de ceux observés dans **AA1** (Voir Annexe). Les protons portés par les carbones 1,2 et 3 des chaînes butyles sont diastéréotopiques et présentent donc chacun un signal propre. Par ailleurs, deux ensembles de signaux sont observés pour les chaînes butyles : un ensemble (1, 2, 3 et 4) correspondant aux protons des chaînes à l'extérieur de la cavité et un autre ensemble de signaux (1', 2', 3' et 4') plus blindés, correspondant aux chaînes butyles à disposées à l'intérieur de la cavité (Figure 110e,f).

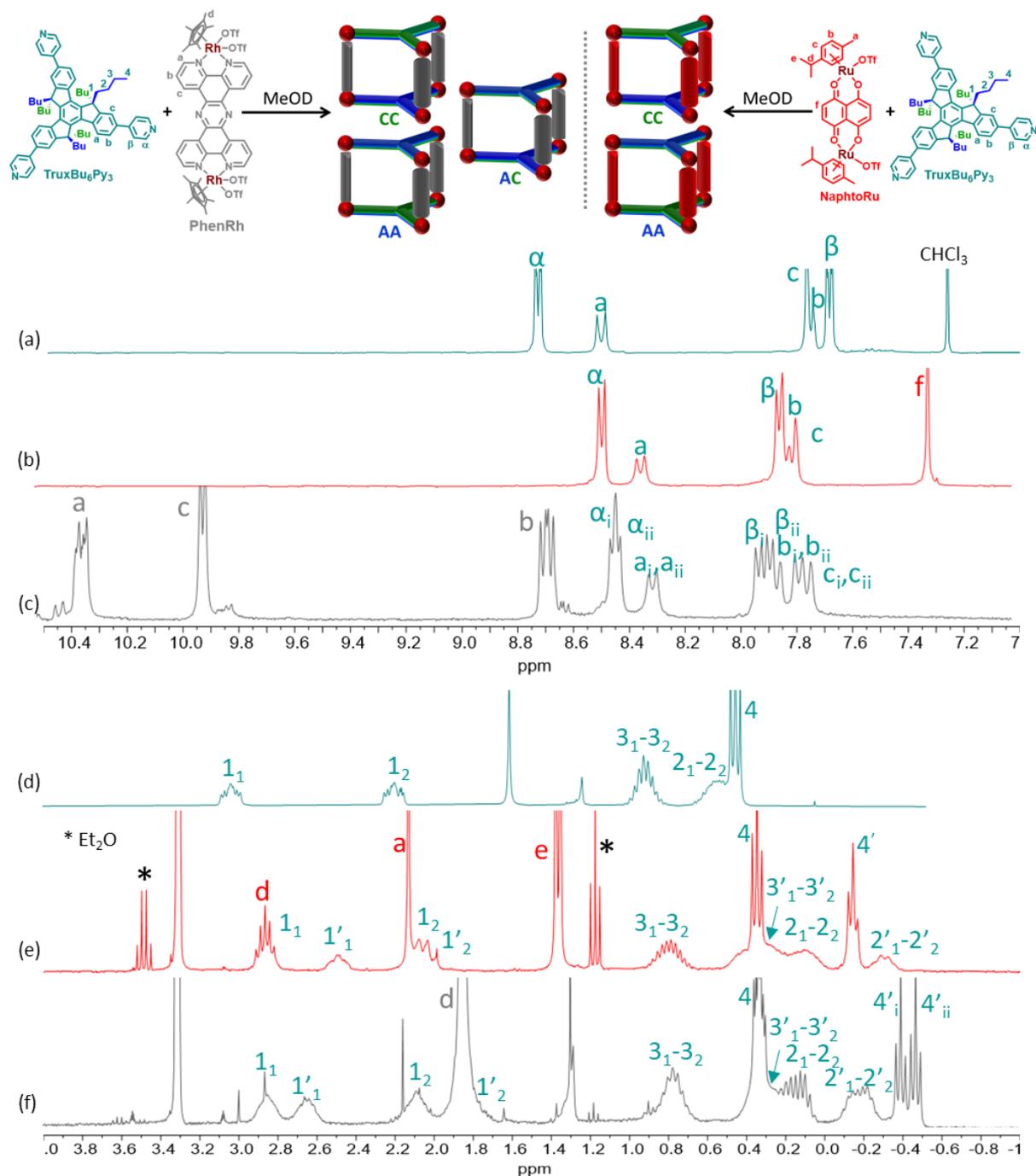


Figure 110 : Spectre RMN ^1H zoomé de la région aromatique (MeOD, $C = 10^{-3}$ M) : (a) du ligand **TruxBu₆Py₃** seul ; (b) de **AA1** ; (c) de **AA8** ; et de la région aliphatique : (d) du ligand **TruxBu₆Py₃** seul ; (e) de **AA1** ; (f) de **AA8**.

A la différence des résultats observés avec le complexe **NaphtoRu** à la fois avec les ligands **TruxBu₆Py₃** et **TruxEt₆Py₃**, dans lesquels une communication entre les chaînes alkyles dans la cavité oriente le processus d'auto-assemblage, ici le ratio 50/50 observé entre les signaux $4'_i$ et $4'_{ii}$ indique une organisation statistique des ligands dans les édifices auto-assemblés.

Des monocristaux de l'auto-assemblage ont été obtenus par diffusion lente de tert-butylmethylether dans une solution de **AA8** à $C = 10^{-3}$ M dans le méthanol. Plusieurs cristaux obtenus à partir de cristallisations différentes ont été analysés par diffraction des rayons X et ont conduit au même résultat. La structure

obtenue est représentée Figure 111 et est comparée à celle de **AA1**. L'édifice **AA8** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique C 2/c et présente un grand volume de maille de 39700 Å³. Alors que les 3 stéréoisomères sont présents en solution, seul le couple d'énantiomères CC/AA a cristallisé. Comme attendu la distance entre les deux ligands truxène est supérieure à celle observée dans **AA1** (12,5 Å vs 7,3 Å) ce qui limite les contacts entre les chaînes butyles. Le prisme **AA8** est légèrement plus déformé que le prisme **AA1** puisque l'angle de Bailar passe de 7,9° dans **AA1** à 16° dans **AA8**.

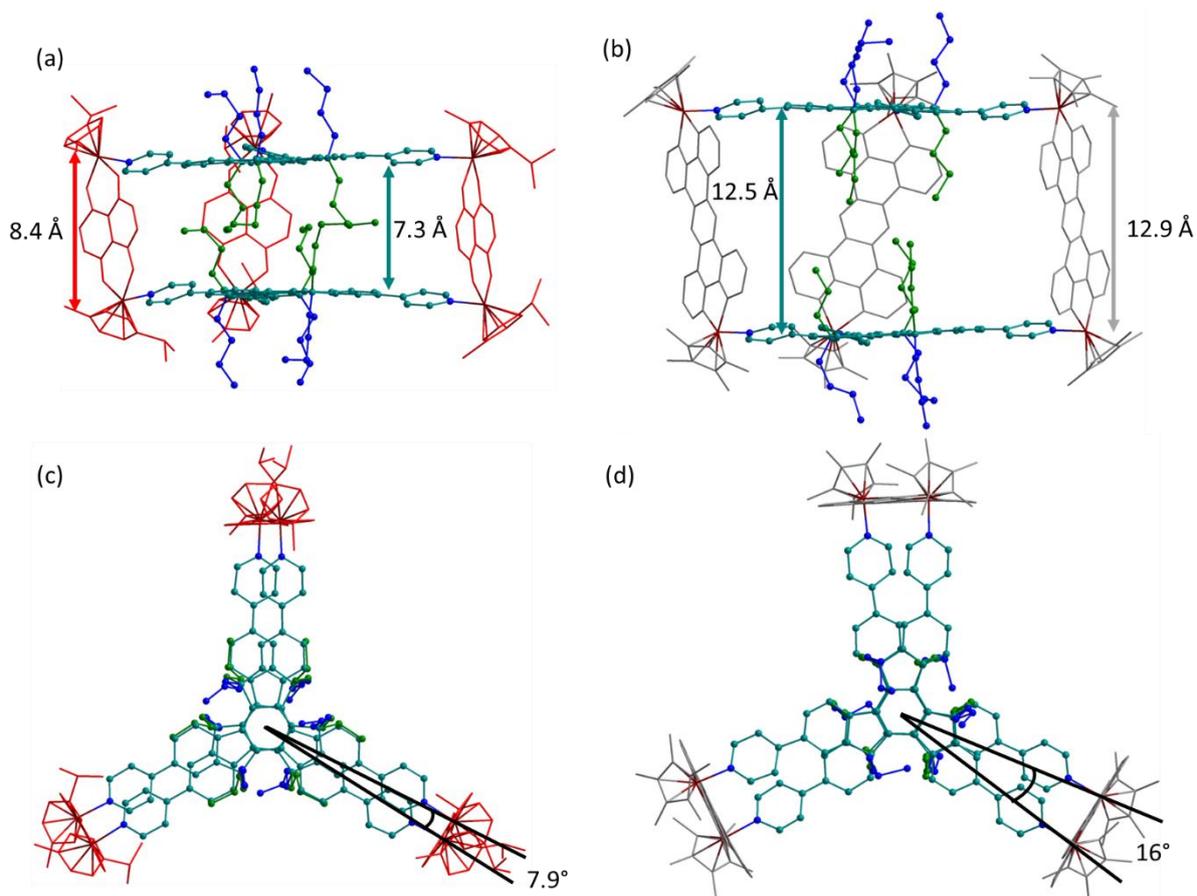


Figure 111 : Structure RX de ; (a) **AA1** vue de côté et (b) **AA8** vue de côté ; (c) **AA1** vue du dessus et (d) **AA8** vue du dessus ; les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Deux types de chiralité sont à nouveau observés ici, en double rosette (M/P) et hélicoïdale (Δ/Λ). Elles sont identiques à celle observées dans **AA3** (cf chapitre 3) puisque seuls les énantiomères (AA, P, Δ) et (CC, M, Λ) sont présents (Figure 112).

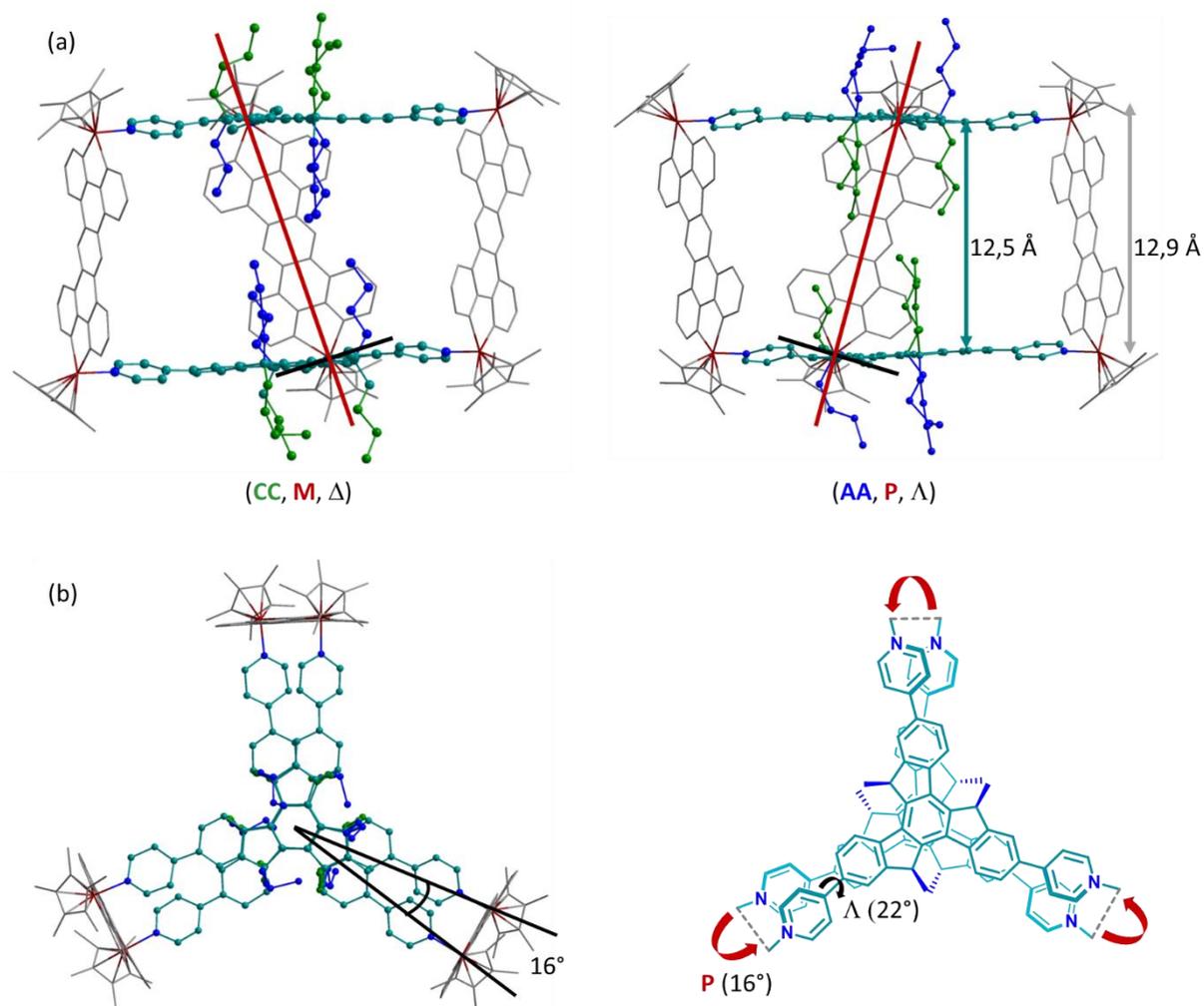


Figure 112 : Structure RX ; (a) des deux énantiomères de **AA8** présents dans la maille vue de côté ; (b) de **AA8(CC)** vue du dessus et représentation Schématique des éléments de chiralité. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Du fait de sa grande taille, la cavité de **AA8** est beaucoup moins encombrée par les chaînes butyles que celle de **AA1**. Des études de complexation ont donc été menées sur cet auto-assemblage. Plusieurs composés aromatiques plan ont été testés : coronène, pérylène et pyrène.

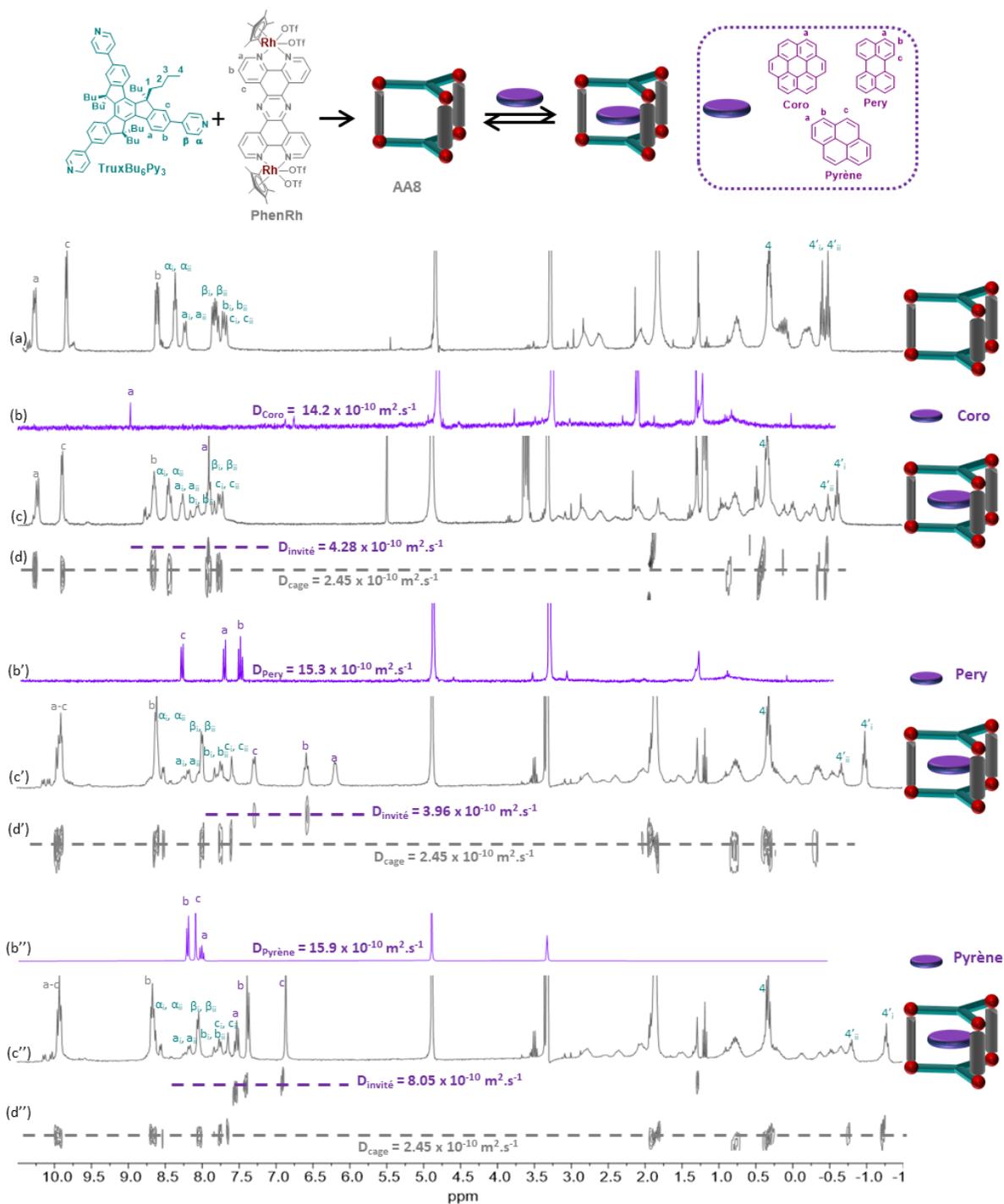


Figure 113 : RMN ^1H (MeOD, $C = 10^{-3}$ M) : (a) **AA8** ; (b) coronène ; (c) Mélange de trois équivalents de coronène pour un équivalent de **AA8** ; (d) RMN DOSY correspondante ; (b') perylène ; (c') Mélange de trois équivalents de perylène pour un équivalent de **AA8** ; (d') RMN DOSY correspondante ; (b'') pyrène ; (c'') Mélange de trois équivalents de pyrène pour un équivalent de **AA8** ; (d'') RMN DOSY correspondante.

Les mesures ont été réalisées en ajoutant 3 équivalents d'invité à une solution de **AA8** dans le méthanol- d_4 à une concentration de $C = 10^{-3}$ M (Figure 113). Dans tous les cas, un déplacement chimique de certains signaux est observé aussi bien pour la cage que pour l'invité. On peut en particulier noter un fort blindage des protons aromatiques des invités, ainsi que des signaux butyles internes à la cavité, ce qui suggère une

interaction entre les invités et la cavité de **AA8**. Cela est confirmé par des mesures de RMN DOSY qui montrent dans chaque cas une diminution du coefficient de diffusion des signaux correspondant à l'invité par rapport à l'espèce seule en solution. La faible solubilité du coronène et du pérylène dans le méthanol n'ont pas permis de déterminer leur coefficient de diffusion dans ce solvant. Les valeurs D_{coro} et D_{pery} ont donc été extrapolées sur la base des coefficients de diffusion déterminés dans l'acétonitrile- d_3 .

On notera également que l'intensité relative des signaux $4'_i$ et $4''_i$ est différente en présence des invités avec un ratio qui évolue de 50/50 pour **AA8**, à 40/60 après ajout des substrats. Cela indique que la proportion des espèces énantiomères (AA/CC) et de la forme méso (AC) est différente en présence d'invité. Une hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène, pourrait résulter dans la différence d'affinité (K_a différents) des cages énantiomères (AA/CC) et de la forme méso (AC) pour les invités considérés. Ces résultats doivent être consolidés par des mesures supplémentaires : courbe de Job pour déterminer la stœchiométrie des systèmes hôte-invité, dosage pour déterminer la/les constantes d'association, RMN NOESY ou ROESY pour identifier les interactions intermoléculaires.

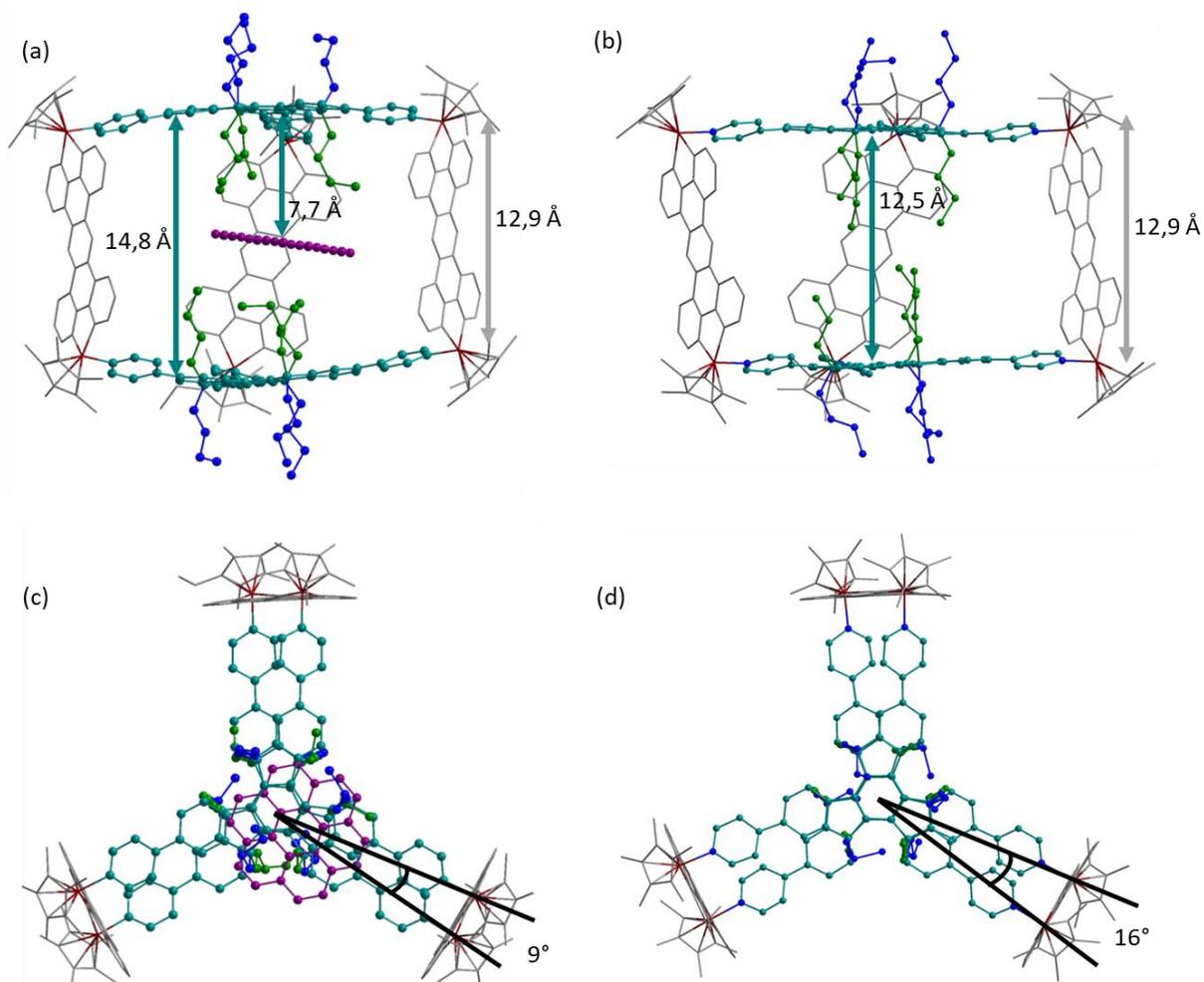


Figure 114 : (a) Modélisation MM+ du système coronène-**AA8** vue de côté ; (b) Structure RX de **AA8** vue de côté ; (c) Modélisation MM+ du système coronène-**AA8** vue du dessus ; (d) Structure RX de **AA8** vue du dessus ; les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Malheureusement aucun cristal de qualité suffisante de l'un des complexes d'inclusion n'a pu être obtenu. Une modélisation MM+ a alors été réalisée pour coronène-**AA8** (la cage AA a été sélectionnée pour le calcul). Cette modélisation confirme la possible complexation d'un invité plan aromatique dans la cavité de **AA8**, moyennant un repliement partiel des chaînes butyles. Enfin, les motifs truxène apparaissent légèrement courbés. Des distances inter-truxène et truxène-coronène de 14,8 Å et de 7,7 Å sont déterminées respectivement, ainsi qu'un angle Bailar de 9° qui diffère peu de la valeur obtenue pour la cage seule (Figure 114).

3. Auto-assemblage avec le ligand **TruxBu₃Py₃**

Nous nous sommes alors intéressés à la réaction d'auto-assemblage entre le complexe **PhenRu** étendu et le ligand chiral **TruxBu₃Py₃**. Comme avec le complexe **NaphtoRu**, la formation de plusieurs stéréoisomères en fonction de la position des chaînes butyles est théoriquement possible. Alors qu'avec le complexe **NaphtoRu** la cage prismatique se déforme suffisamment pour rapprocher les ligands truxène à une distance de 3,5 Å et ainsi favoriser les interactions π - π pour ne conduire qu'au mélange des 3 stéréoisomères portant les chaînes butyles en position extérieure, la distance internucléaire offerte par ce nouveau complexe devrait permettre la formation de l'ensemble des 10 stéréoisomères (Figure 115).

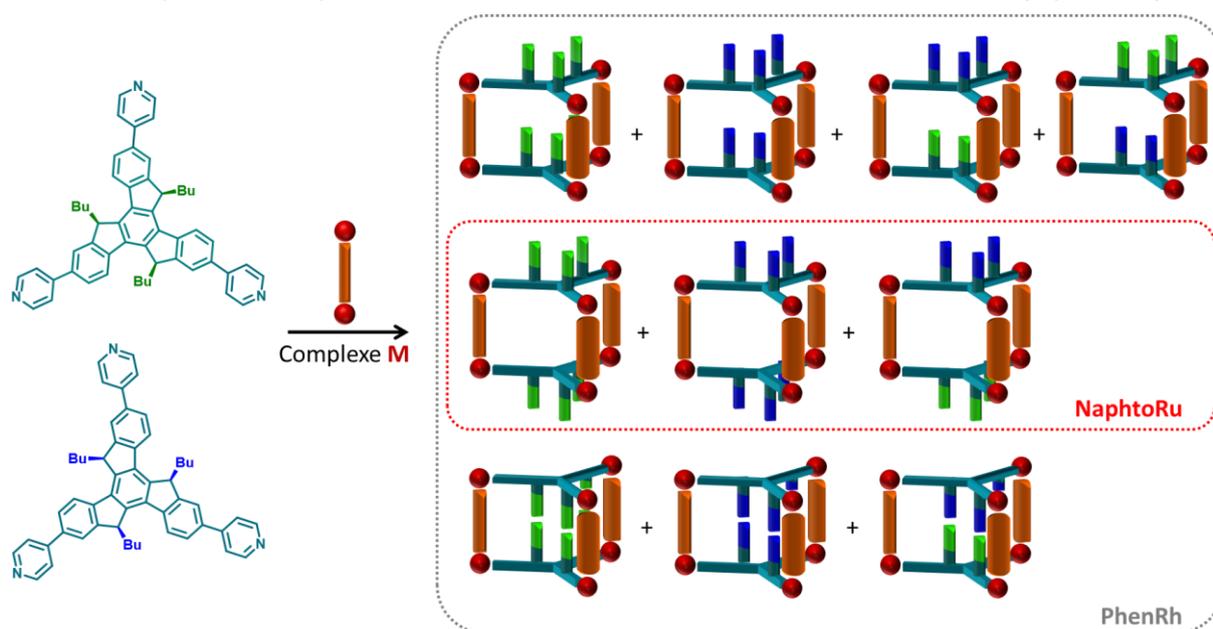


Figure 115 : Représentation des différents stéréoisomères possibles avec le complexe **PhenRh** et les stéréoisomères obtenus avec le complexe **NaphtoRu**.

3.1. Synthèse

L'association de deux équivalents du ligand **TruxBu₃Py₃** et de trois équivalents du complexe **PhenRh** a d'abord été menée dans le méthanol- d_4 à une concentration de $C = 10^{-3}$ M. La réaction a été chauffée à 50°C pendant trois heures et analysée par RMN 1H mais n'a pas abouti à la formation d'un édifice discret

défini. Par conséquent, d'autres solvants ont été testés et la synthèse a convergé dans le nitrométhane-d₅ (Figure 116).

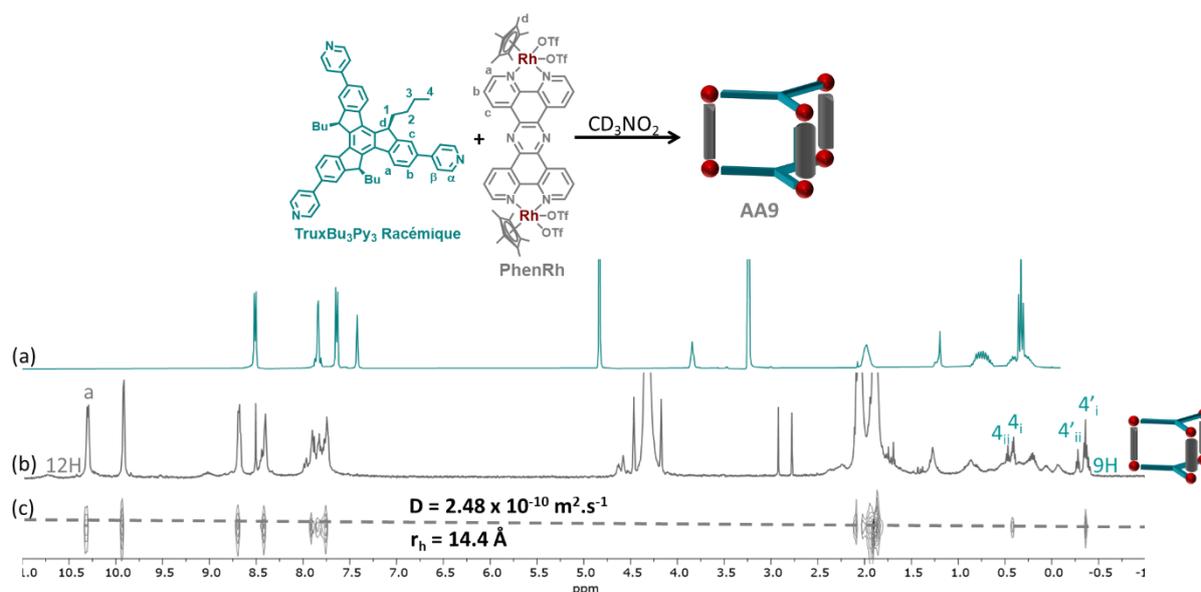


Figure 116 : RMN ¹H (CD₃NO₂, C = 10⁻³ M): (a) **TruxBu₃Py₃** ; (b) **AA9** ; (c) RMN DOSY de **AA9**.

La RMN ¹H bien résolue ainsi que la RMN DOSY ¹H confirment la formation d'espèces discrètes en solution avec un coefficient de diffusion unique de $2,48 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à un rayon hydrodynamique de 14,4 Å (Figure 116c). Comme attendu ce rayon est plus grand que celui mesuré pour **AA5** et est compatible avec la formation d'espèces M₃L₂. La stœchiométrie a été confirmée par une expérience de spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR menée dans le nitrométhane à une concentration de C = 10⁻⁴ M puisque seuls les ions multichargés [L₂M₃ - 6OTf]⁶⁺ (m/z = 626.6683), [L₂M₃ - 5OTf]⁵⁺ (m/z = 1021.7905) et [L₂M₃ - 4OTf]⁴⁺ (m/z = 1314.4792) sont observés (Figure 117) ce qui exclut dans ces conditions la formation d'espèces entrelacées.

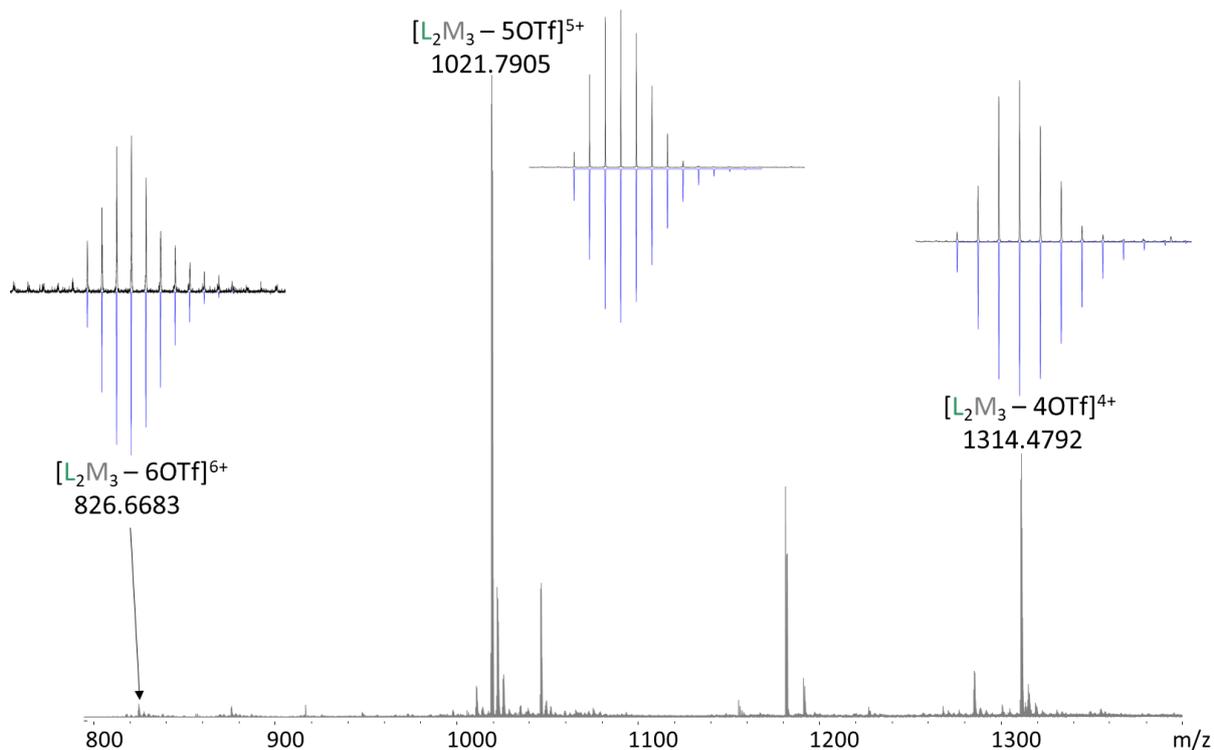


Figure 117 : Spectre de Masse (CD_3NO_2 , $C = 10^{-4} M$) de **AA9**. Les amas isotopiques du haut (en noir) correspondent aux valeurs expérimentales, les amas du bas (en bleu) correspondent aux valeurs théoriques.

Cette RMN a alors été comparée à celle de **AA5** (Figure 118). La partie aromatique du spectre ne donne que peu d'informations sur l'organisation des ligands dans la ou les espèces présentes en solution (Figure 118c). A la différence de l'auto-assemblage **AA5** dans lequel un seul triplet est observé pour les CH_3 des chaînes butyles à environ 0,2 ppm (cf chapitre 3), le spectre obtenu avec **PhenRh** présente deux séries de signaux pour les groupements CH_3 à environ 0,4 et -0,3 ppm (Figure 118d-f). Sur la base des résultats obtenus avec le ligand **TruxBu₆Py₃** et le complexe **PhenRh**, ces signaux 4' et 4 correspondent respectivement à des groupements portés par des chaînes butyles encagées ou non.

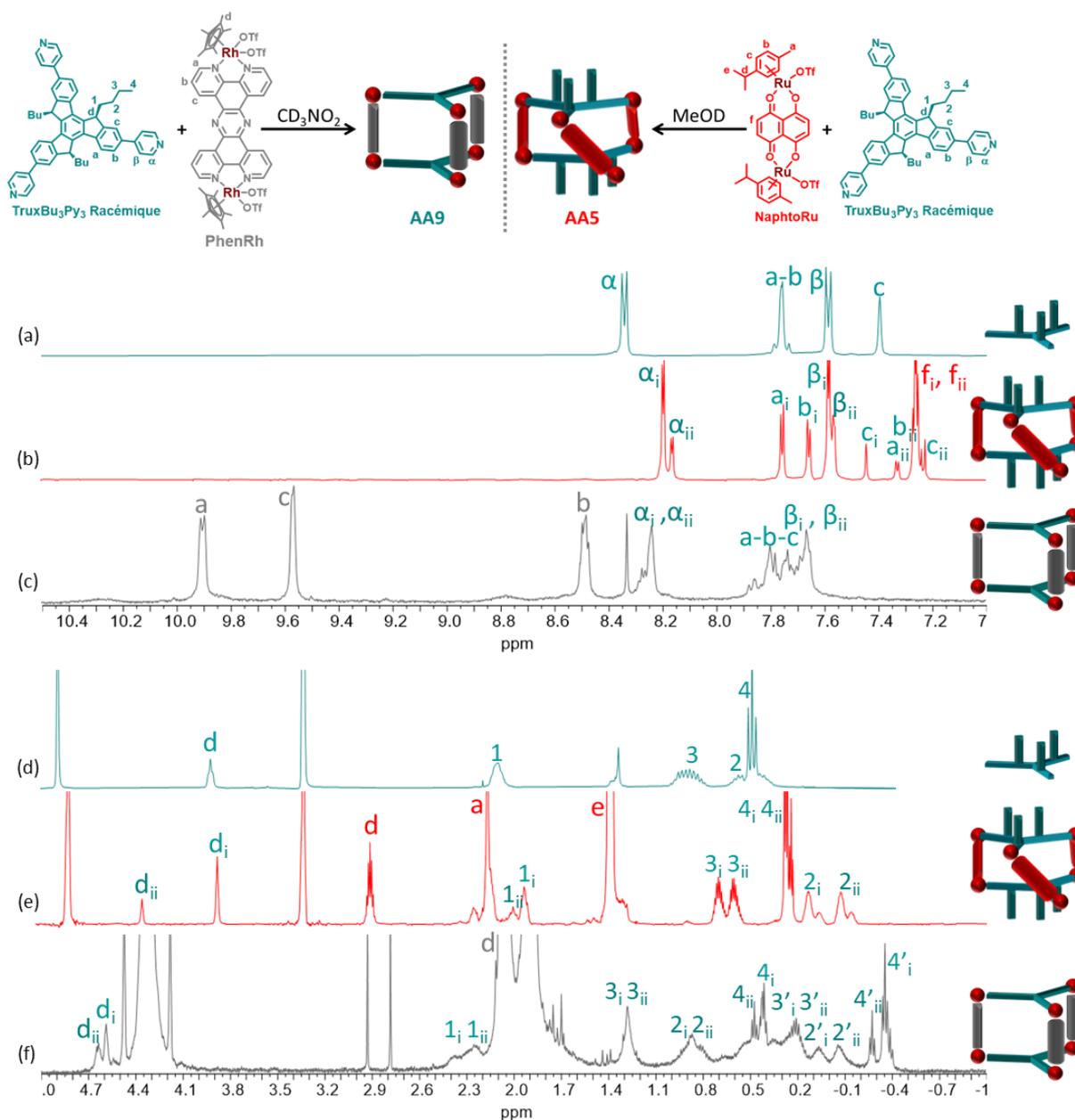


Figure 118 : Spectre RMN ^1H zoom de la région aromatique : (a) du ligand **TruxBu₃Py₃** ; (b) de **AA5** (MeOD) ; (c) de **AA9** (CD_3NO_2) ; et de la région aliphatique : (d) du ligand **TruxBu₃Py₃** ; (e) de **AA5** (MeOD) ; (f) de **AA9** (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3} \text{ M}$).

La même expérience d'auto-assemblage a également été menée avec le ligand énantiopur **TruxBu₃Py₃(A)**. Le spectre RMN ^1H obtenu est présentée en Figure 119 et comparé à celui de **AA9**. Cette comparaison indique la présence de l'ensemble des stéréoisomères en solution pour **AA9** caractérisée par le dédoublement des signaux et notamment des signaux aliphatiques (i correspondant au couple d'énantiomères CC /AA et ii à la forme méso). Par ailleurs, la partie aromatique du spectre de **AA9(AA)** est très similaire à celle observée avec le mélange racémique. Cela s'explique par la grande distance entre les ligands dont les parties aromatiques communiquent peu. Comme attendu la zone aliphatique du spectre présente moins de signaux que celle obtenue avec le mélange racémique de ligands. En particulier, un seul

signal est observé pour chaque type (intérieur ou extérieur) de groupement CH₃. Alors que les signaux correspondants aux groupements méthyle localisés à l'extérieur sont superposés à d'autres signaux, ceux engagés à l'intérieur des cages auto-assemblées ne le sont pas. L'intégration de ces signaux est similaire entre les deux espèces et compte pour 9 protons après avoir calibré le spectre avec le signal a de **PhenRh**.

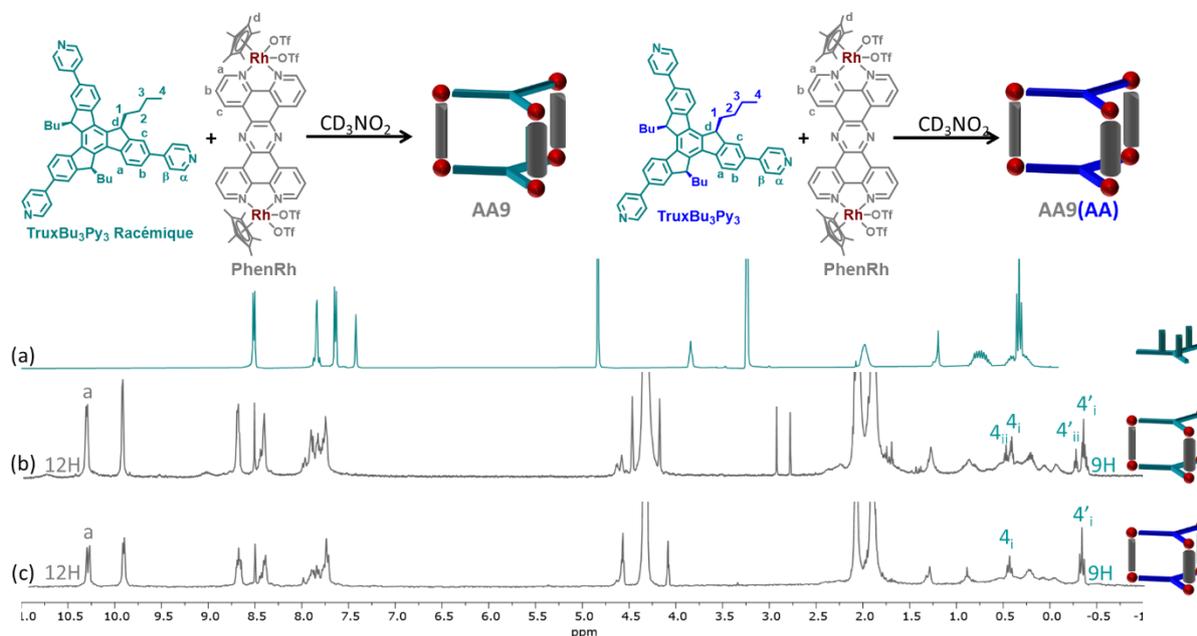
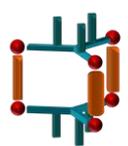
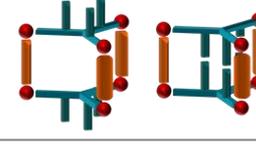
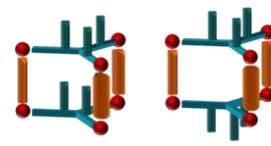
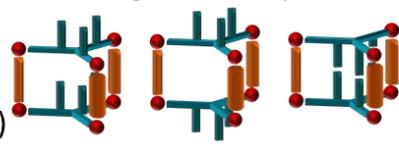
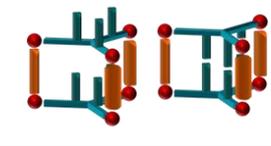


Figure 119 : RMN ¹H (CD₃NO₂, C = 10⁻³ M) : (a) **TruxBu₃Py₃** ; (b) **AA9** à partir du ligand racémique ; (c) **AA9(AA)** à partir du ligand énantiopur.

Ce résultat est compatible avec la formation d'une espèce unique (Tableau 4, cas e), mais aussi d'un mélange de plusieurs composés (cas f,g). Les combinaisons mentionnées en a-d sont exclues pour les raisons décrites dans le Tableau. Le mélange des trois stéréoisomères (cas g) semble toutefois improbable car les composés Intérieur/Extérieur et Intérieur/Intérieur ne présenteraient probablement pas les mêmes déplacements chimiques pour leurs protons 4'.

Tableau 4 : Tableau représentant l'ensemble des espèces pouvant coexister en solution sur la base des analyses RMN décrites précédemment.

AA9 (4 et 4' ont la même intégrale)	
Impossible car :	Possible car :
<p>Il n'y aurait que le signal 4</p>  <p style="text-align: right;">(a)</p>	<p>Il y a deux jeux de signaux pour 4 et 4' avec des intégrales identiques</p>  <p style="text-align: right;">(e)</p>
<p>Il n'y aurait que le signal 4'</p>  <p style="text-align: right;">(b)</p>	<p>Il y a deux jeux de signaux pour 4 et 4' avec des intégrales identiques</p>  <p style="text-align: right;">(f)</p>
<p>4 aurait une intégrale supérieure à 4'</p>  <p style="text-align: right;">(c)</p>	<p>Il y'a deux jeux de signaux pour 4 et 4' avec des intégrales identiques</p>  <p style="text-align: right;">(g)</p>
<p>4' aurait une intégrale supérieure à celle de 4</p>  <p style="text-align: right;">(d)</p>	

Afin d'identifier la présence (cas f,g) ou non (cas e) d'un mélange en solution, des investigations supplémentaires ont alors été menées en modifiant la composition du solvant. Il s'agit ici d'exploiter la présence des chaînes alkyles et donc d'un éventuel effet solvophile lors de la construction des auto-assemblages, pour éventuellement modifier le ratio des produits obtenus. Ainsi, au mélange **AA9** préalablement formé dans le nitrométhane- d_3 à une concentration $C = 10^{-3}$ M, différents solvants deutérés ont été ajoutés : dichlorométhane- d_2 , chloroforme- d , méthanol- d_4 et acétone- d_6 , pour conduire à une proportion finale nitrométhane- d_3 : solvant, 2 : 1. Le cas de l'acétonitrile sera discuté plus tard dans ce chapitre. Les réactions ont été chauffées à 50°C pendant une nuit (Figure 120).

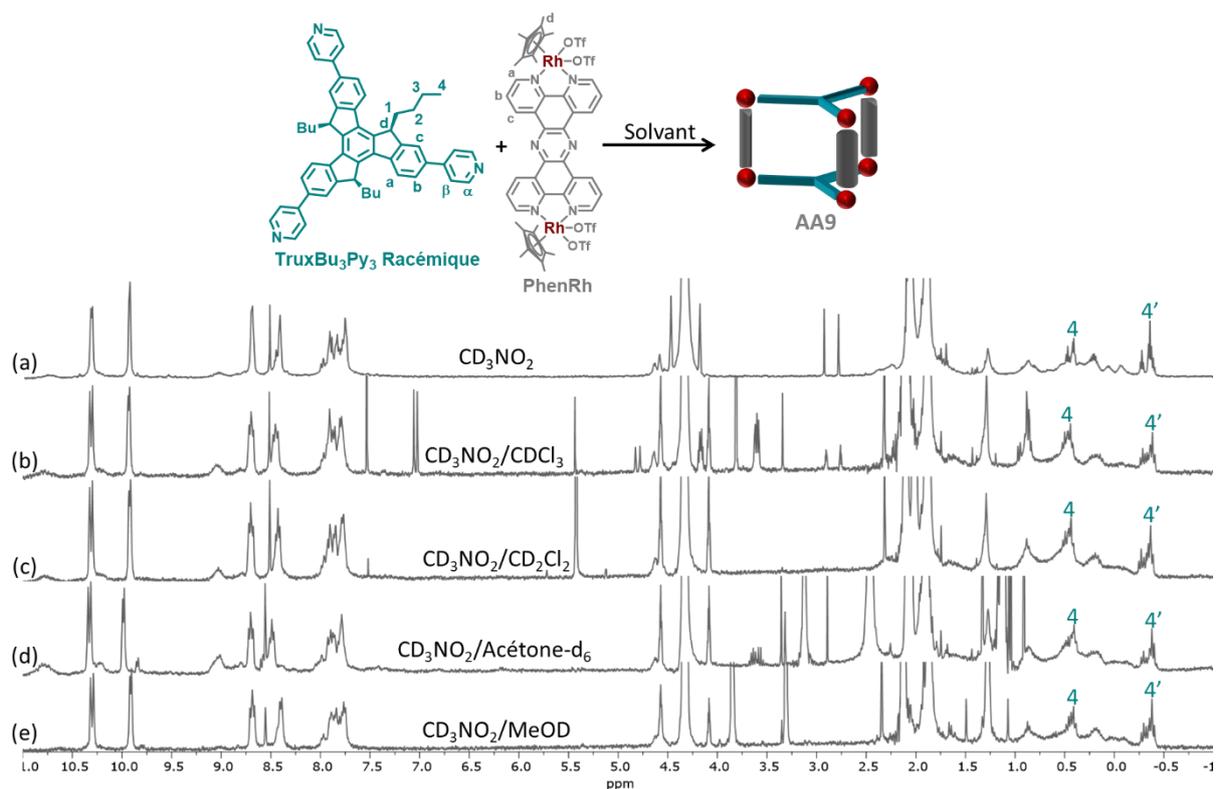


Figure 120 : RMN ^1H de **AA9** ($C = 6.6 \times 10^{-4} \text{ M}$) : (a) CD_3NO_2 ; (b) $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3$ 2 : 1 ; (c) $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{DCM}$ 2 : 1 ; (d) $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{acétone-d}_6$ 2 : 1 ; (e) $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{MeOD}$ 2 : 1.

Après plusieurs heures de chauffage à 50 °C, et quel que soit le solvant ajouté, les spectres RMN ^1H ne montrent aucun changement notable, avec en particulier des signaux 4 et 4' qui conservent des intégrales équivalentes (Figure 120).

Ainsi, soit il n'existe pas d'effet de solvant lors de la construction de l'assemblage, soit seule l'espèce portant des chaînes butyles à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité est obtenue (Tableau 4, cas e). Dans cette hypothèse, il existe donc deux paires d'énantiomères CC' / AA' et AC' / CA' (Figure 121).

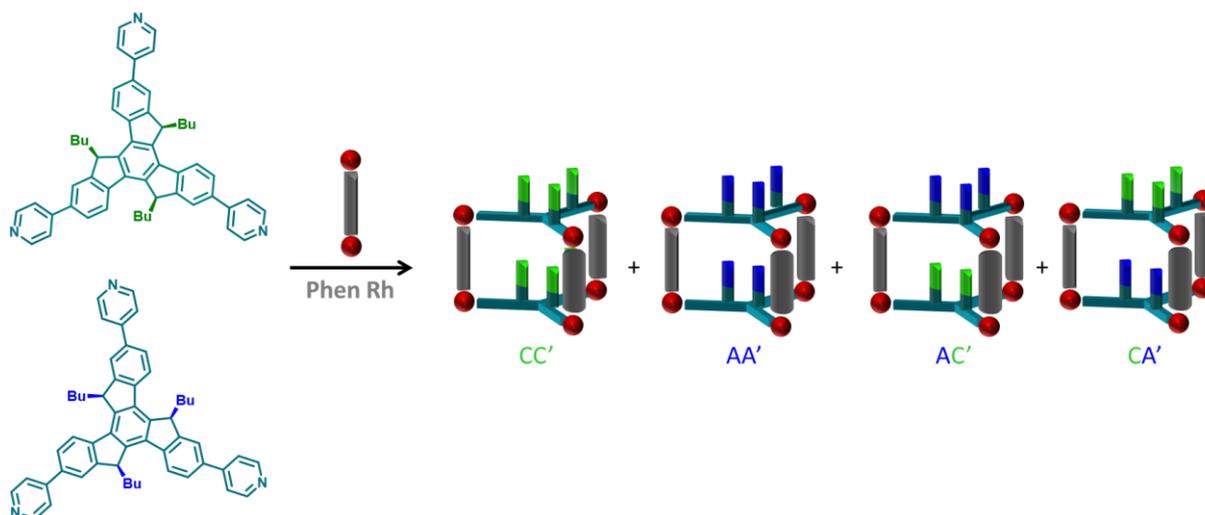


Figure 121 : Ensemble des stéréoisomères **AA9** obtenus par association du mélange racémique du ligand **TruxBu₃Py₃** et du complexe **PhenRh**.

Afin d'obtenir davantage d'informations et confirmer la configuration des édifices obtenus, de nombreuses tentatives de cristallisation (plus d'une centaine) ont été réalisées. Six lots de cristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de MeOtBu dans 600 μL d'une solution de **AA9** dans le nitrométhane contenant 100 μL de chloroforme (préalablement traité par de l'alumine basique). Ils ont tous été analysés par diffraction des rayons X et ont tous conduit au même résultat. La cage cristallise dans le groupe centrosymétrique R-3 avec un volume de maille de 38236 \AA^3 . Comme nous l'envisagions suite aux études RMN ^1H , les chaînes alkyles sont orientées à la fois vers l'extérieur et vers l'intérieur de la cavité (Figure 122a). Ces chaînes intérieures maintiennent la distance entre les truxènes à 12.3 \AA (une distance similaire à celle observée dans **AA8**). A la différence des structures décrites précédemment dans ce manuscrit, l'analyse par diffraction RX montre la présence des trois stéréoisomères AA, CC et AC dans le cristal. Un angle Bailar moyen d'environ 20° est mesuré pour cette structure, valeur similaire à celle observée pour **AA8** mais inférieure à celle de **AA5**, ce qui est en adéquation avec la distance entre les truxènes (Figure 122b, d). Cette configuration intermédiaire entre cavité très encombrée par six chaînes alkyles (**AA1**, chapitre II) ou complètement libre (**AA5**, chapitre III) permet de combler partiellement le vide entre les deux motifs truxènes de **AA9**, en laissant un espace suffisant à l'inclusion d'un invité.

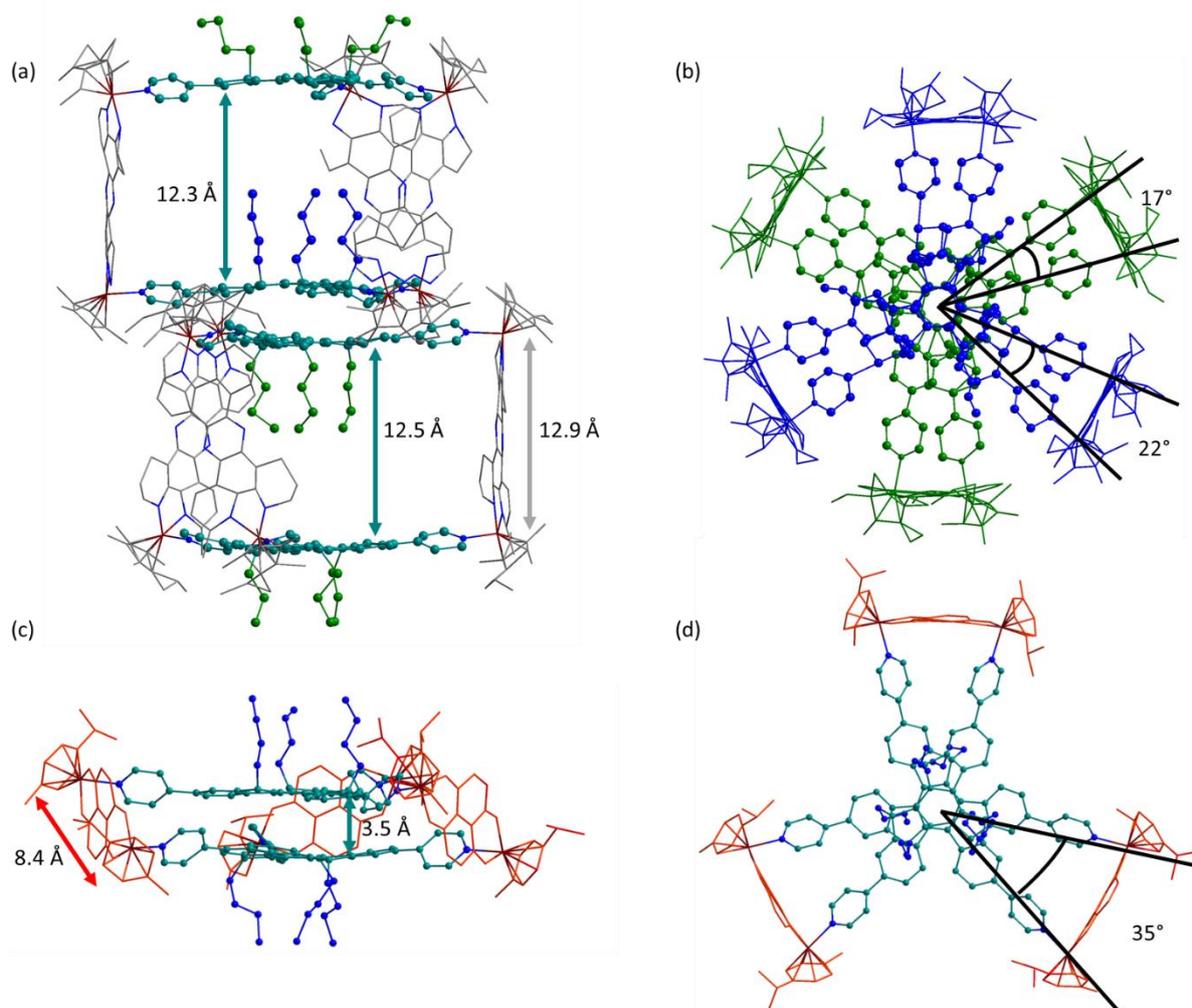


Figure 122 : Structure RX de : (a) **AA9** vue de côté ; (b) **AA9** vue du dessus ; (c) **AA5** vue de côté ; (d) **AA5** vue du dessus.

3.2. Contrôle de la structuration par ajout d'invités

3.2.1. Invités polyaromatiques plans

Un de nos objectifs avec ce nouveau complexe étendu était de produire des édifices à la cavité suffisamment grande pour y insérer deux molécules planes, cette capacité préfigurant également une aptitude à générer des polycaténanes de cages (Figure 105b). Nous nous sommes donc intéressés au comportement du mélange **AA9** en présence de différents composés aromatiques plans et avons suivi les résultats par RMN ^1H . Il s'agissait en particulier d'étudier la complexation des invités dans la cavité associée et l'éventuel changement de configuration du système par effet template (Figure 123).^[284] L'ensemble des travaux décrits dans la suite de ce chapitre ont été réalisés à partir du mélange racémique du ligand.

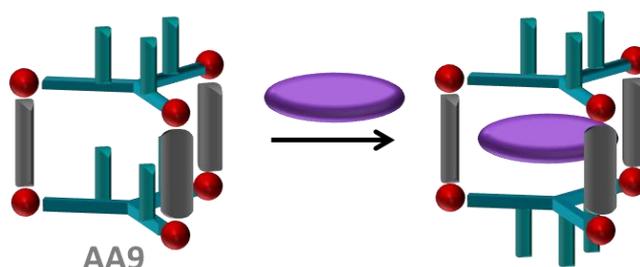


Figure 123 : Changement de configuration attendu par ajout de substrat.

Nous avons donc ajouté 1 équivalent de chacun des substrats plans décrits dans le Schéma 16 à une solution de **AA9** dans le nitrométhane- d_3 à $C = 10^{-3}$ M et avons enregistré les spectres RMN ^1H et DOSY après 2 heures à 50°C (Figure 124).

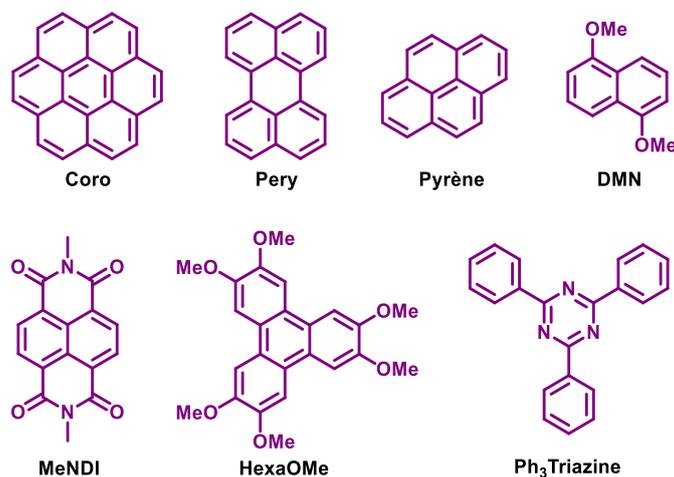


Schéma 16. Substrats aromatiques plans testés.

Les résultats observés sont similaires dans chaque cas et se caractérisent par un blindage des ou du signal de l'invité, associé à une diminution du coefficient de diffusion de ce dernier, ce qui traduit la formation d'un complexe hôte-invité en solution. Dans chaque cas, les deux séries de signaux 4 et 4' correspondant respectivement aux protons CH_3 des chaînes butyles localisées en dehors et dans la cavité sont toujours présents et dans des proportions identiques. Cela indique que la complexation de ces invités ne modifie

pas la configuration de l'espèce **AA9**. Par ailleurs, les signaux 4', correspondant aux groupements CH₃ présents sur les chaînes butyles intérieures et certains signaux des squelettes truxène sont systématiquement plus blindés en présence d'un invité. Cela confirme que l'interaction hôte-invité se produit bien dans la cavité, dans l'espace situé entre les chaînes butyles d'un côté, et la face dégagée du truxène de l'autre. Les spectres RMN ¹H pour les invités MeNDI et DMN sont présentés en Figure 124.

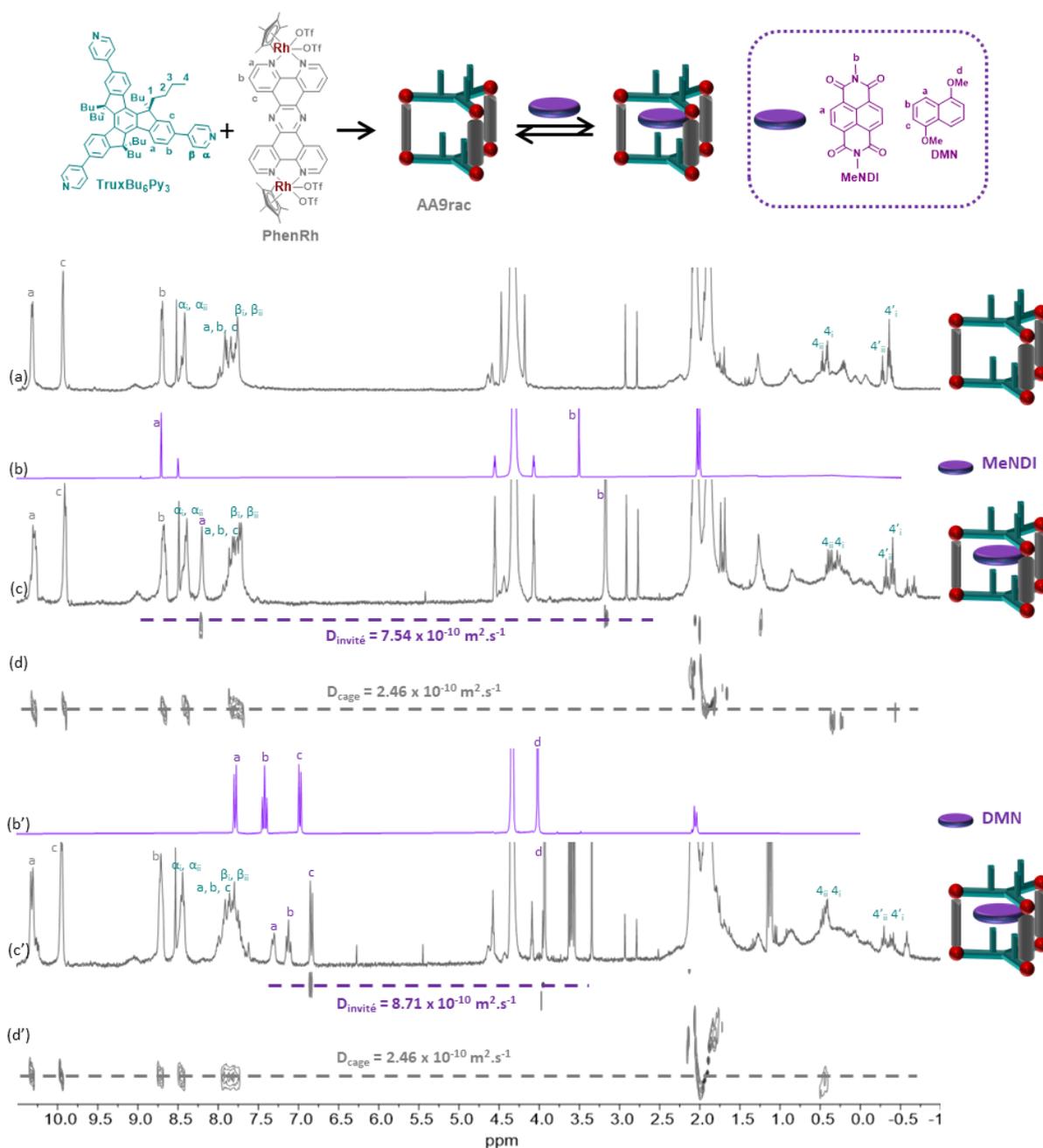


Figure 124 : RMN ¹H (CD₃NO₂) : (a) **AA9** ; (b) MeNDI ; (c) Mélange équimolaire de MeNDI et de **AA9** ; (d) RMN DOSY correspondante ; (b') DMN ; (c') Mélange équimolaire de DMN et de **AA9** ; (d') RMN DOSY correspondante.

Nous avons alors déterminé la stœchiométrie du complexe formé par la méthode de Job par RMN ¹H dans le nitrométhane à une concentration de C = 10⁻³ M. Pour des raisons de solubilité nous avons travaillé avec le MeNDI et le DMN (Figure 125). Les courbes obtenues décrivent une gaussienne avec un maximum à 0,5

ce qui indique que l'interaction entre **AA9** et chaque invité est de stœchiométrie 1 : 1. Alors que nous avons été en mesure de déterminer avec précision une constante d'association par titrage UV-Vis pour **AA5** dans l'acétonitrile (Chapitre 3), une telle mesure n'a pas été possible dans le cas présent, car le nitrométhane absorbe intensément dans la même zone que **AA9**. Un dosage en RMN ^1H a néanmoins été entrepris à une concentration de $C = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en hôte mais le signal était trop peu intense pour permettre une bonne interprétation.

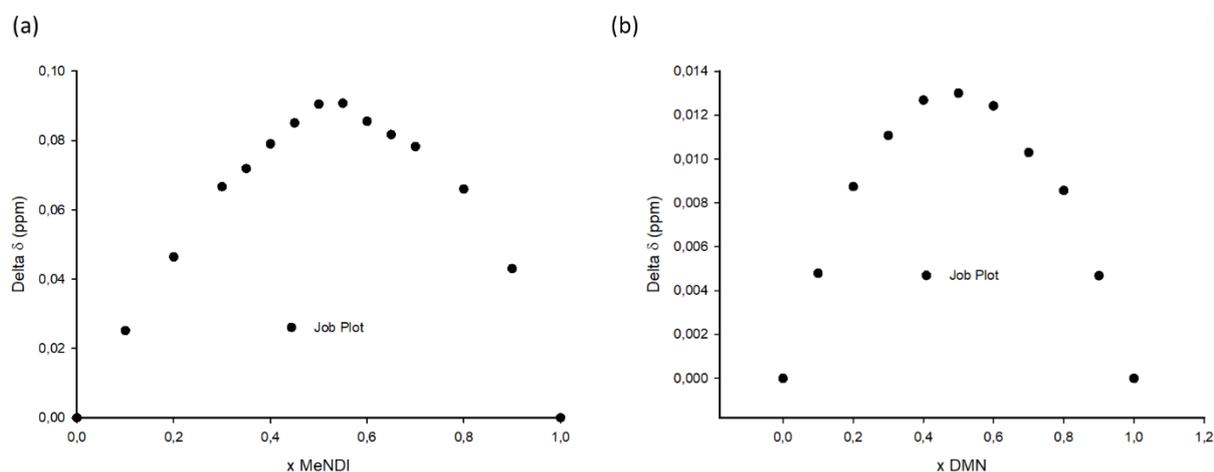


Figure 125 : (a) Courbe de Job par suivi RMN ^1H du signal b de MeNDI (CH_3NO_2 , $C_{\text{total}} = 10^{-3} \text{ M}$) ; (b) Courbe de Job par suivi RMN ^1H du signal d de DMN (CH_3NO_2 , $C_{\text{total}} = 10^{-3} \text{ M}$).

Nous avons alors déterminé les constantes d'association par RMN DOSY et les résultats sont reportés dans le Tableau 5. Des constantes d'associations de l'ordre de 10^3 dans le nitrométhane ont été calculées. Elles sont inférieures en valeur absolue à celles décrites dans le chapitre 3 pour les études de complexation de **AA5** mais sont difficilement comparables car menées dans des solvants différents (CD_3NO_2 pour **AA9**, CD_3CN pour **AA5**). On peut toutefois supposer que l'espèce **AA5** présente une meilleure aptitude à complexer un invité plan par effet synergique des deux panneaux truxène quand la cavité de **AA9**, encombrée par 3 chaînes butyles interagit essentiellement par une seule face.

Tableau 5 : Valeurs de coefficients de diffusion des différentes invités, seul et en présence de la cage **AA9** ainsi que le calcul de la constante d'association K_a par RMN DOSY (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3} \text{ M}$).

Hôte	Invité	Stœchiométrie	$D_{\text{invité}}$ ($\times 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{observé}}$ ($\times 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{cage} ($\times 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	K_a (CD_3NO_2)
AA9	MeNDI	1 : 1	11,6	7,5	2,5	1.5×10^3
AA9	DMN	1 : 1	14,5	8,7	2,5	0.9×10^3

Comme pour les systèmes hôte-invité étudiés avec **AA5**, aucun cristal de qualité suffisante de l'un des complexes d'inclusion n'a pu être obtenu malgré de nombreuses tentatives. Sur la base de la structure cristallographique décrite de **AA9** (Figure 122), une modélisation MM+ a alors été réalisée pour le complexe d'inclusion $\text{MeNDI} \subset \text{AA9}$ (la cage AA a été sélectionnée pour le calcul). Cette modélisation confirme que

l'espace disponible dans la cavité permet l'encapsulation d'une molécule plane aromatique avec une distance truxène-MeNDI de 3,5 Å et des distances de contact butyle-MeNDI à une distance de 3,7 Å (Figure 126). Les distances observées entre les deux motifs truxènes ainsi que l'angle de Bailar (16° ici contre 20° pour **AA9**) montrent que le changement conformationnel est minime lorsque l'invité est complexé dans la cage **AA9**.

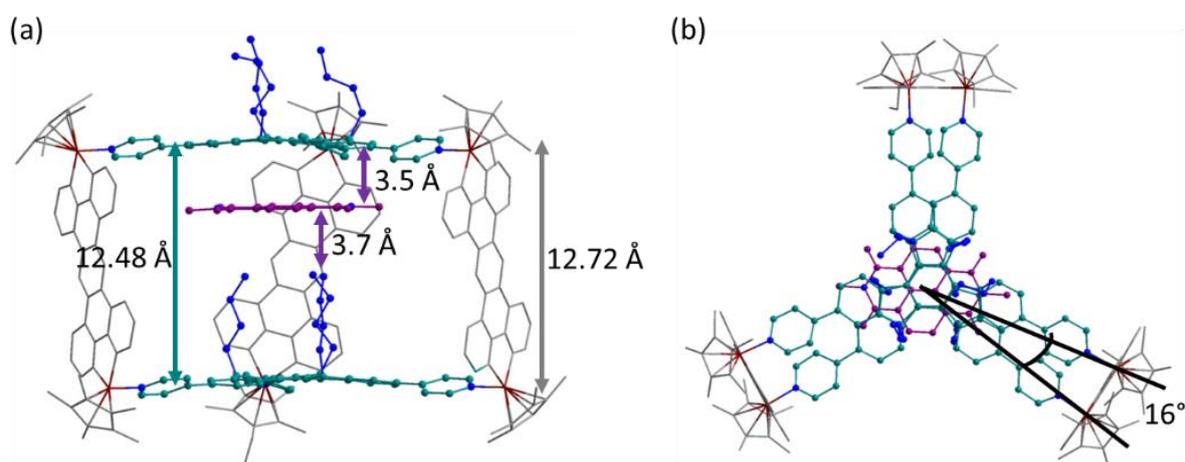


Figure 126 : Modélisation MM+ du système MeNDI-AA9(AA) : (a) vue de côté ; (b) vue du dessus ; les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

3.2.2. Invités à base triazatruxène

Fort de ce résultat et toujours dans la perspective du contrôle de la structuration des édifices par effet template, nous avons alors étudié une nouvelle classe d'invités avec pour objectif de maximiser la surface d'interaction π avec le motif truxène. Il s'agissait donc d'identifier des composés plans, de préférence au moins partiellement solubles dans les solvants considérés, possédant une géométrie la plus proche possible de celle du truxène. Une option logique aurait été de cibler des dérivés truxène non fonctionnalisés sur les ponts méthylène (Ar-CH₂-Ar) pour conserver la planéité du système, mais de tels composés sont insolubles quel que soit le solvant. De plus, la présence des protons CH₂, hors du plan, sont susceptibles d'altérer l'interaction. Nous avons alors sélectionné le motif triazatruxène, un dérivé azoté du truxène. Ce composé présente la même géométrie que le truxène mais la présence de l'atome d'azote de configuration sp² lui permet d'être fonctionnalisé par des groupements alkyles sans affecter la planéité globale du système. Les représentations Schématiques (a) des motifs sélectionnés (**TATBu₃**, **TATBu₃Ph₃**, **TATBu₃Py₃**) sont représentés en Figure 127a et leur synthèse est détaillée en partie expérimentale. L'invité TATBu₃Ph₃ a été synthétisé par un étudiant de Master 2 (Liam Miller) dans le cadre de son stage de fin d'année. Le ligand **TATMe₃Py₃**, synthétisé par Dariya Getya dans le cadre de son stage de Master 2, et été caractérisé par diffraction des rayons X et a permis de confirmer la configuration des atomes d'azote du pont Ar-N-Ar (Figure 127b).

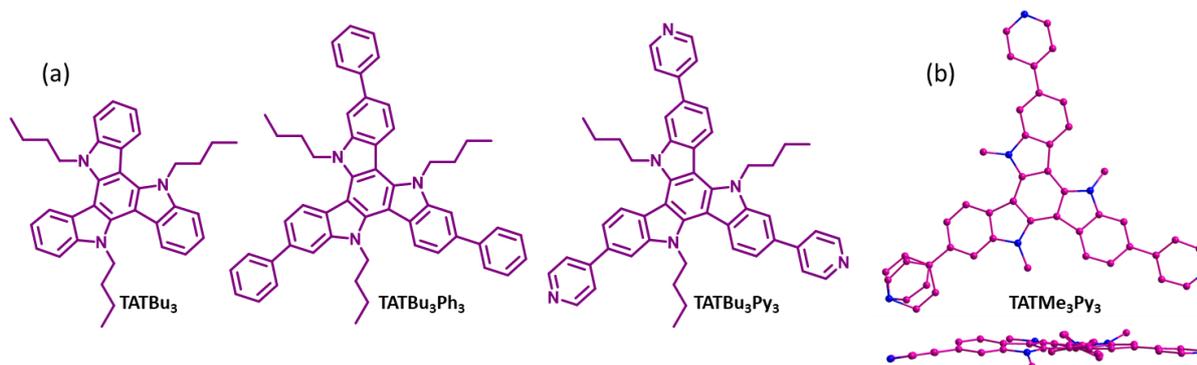


Figure 127 : (a) Représentation Schématique de différents invités à base triazatruxène testés ; (b) Structure par diffraction des rayons X de **TATMe₃Py₃**.

Les premières études de complexation ont été réalisées en présence d'un équivalent des substrats cités ci-dessus dans le nitrométhane-d₃ à une concentration de $C = 10^{-3}$ M. Les spectres ont été analysés après 2h de chauffage à 50°C.

Le résultat obtenu avec **TATBu₃** est très similaire à ceux décrits précédemment dans ce chapitre. La RMN ¹H et la RMN DOSY démontrent la présence d'une interaction entre les espèces en solution qui se caractérise par des variations des déplacements chimiques aussi bien pour l'invité que pour **AA9** (Figure 128b,c) et un coefficient de diffusion de l'invité inférieur à celui attendu pour l'espèce libre estimé sur la base de son rayon à environ $D = 10 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cette mesure n'a pas pu être effectuée car l'espèce **TATBu₃** n'est pas soluble dans le nitrométhane). Les signaux des groupements CH₃ des chaînes alkyles internes à la cavité sont toujours présents ce qui suggère que l'ajout de **TATBu₃** n'entraîne pas de modification configurationnelle de **AA9**.

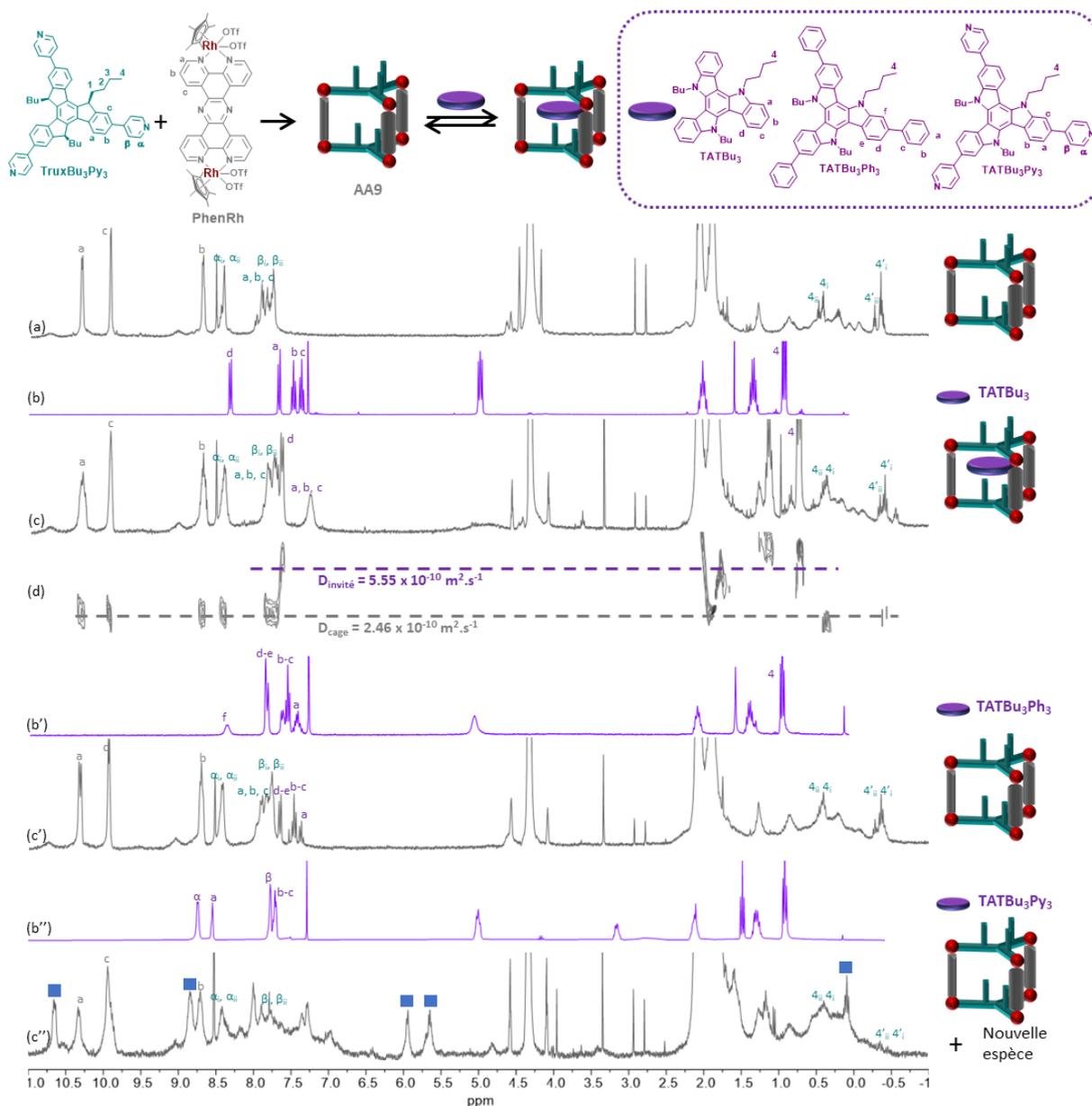


Figure 128 : RMN ^1H (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3} \text{ M}$) : (a) **AA9** ; (b) **TATBu₃** ; (c) Mélange équimolaire de **TATBu₃** et de **AA9** ; (d) RMN DOSY correspondante ; (b') **TATBu₃Ph₃** ; (c') Mélange équimolaire de **TATBu₃Ph₃** et de **AA9** ; (b'') **TATBu₃Py₃** ; (c'') Mélange équimolaire de **TATBu₃Py₃** et de **AA9**.

Nous nous sommes alors intéressés au composé pi-étendu **TATBu₃Ph₃**, fonctionnalisé par des groupements phényles, en espérant qu'une interaction supplémentaire entre les noyaux pyridyle des ligands truxène et les groupements phényle de **TATBu₃Ph₃** puisse contribuer à améliorer l'affinité entre les espèces et ainsi entraîner une modification de la structuration de **AA9**. Malheureusement, aucune interaction n'a été observée entre les espèces. Il semblerait donc que les groupements phényle engendrent une gêne stérique entre l'invité et les piliers latéraux de la cage (complexe bis-métallique) (Figure 129).

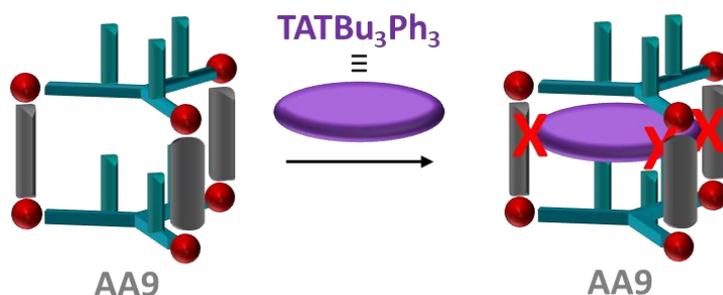


Figure 129 : Représentation illustrant la gêne stérique possible entre **TATBu₃Ph₃** et **AA9**.

Pour s'affranchir de cette gêne stérique, nous nous sommes alors intéressés au composé **TATBu₃Py₃**. L'objectif était de s'affranchir des protons présents en position para sur les groupements phényle. Toutefois, la présence des pyridines terminales fait de ce composé un ligand compétitif de **TruxBu₃Py₃**. Etant donné la dynamique des systèmes considérés il existe un risque important d'observer des échanges de ligands et donc de former un mélange de cages, homoleptiques ou hétéroleptiques.

L'ajout d'un équivalent du composé **TATBu₃Py₃** se traduit par des signatures spectrales différentes de celles observées pour tous les autres invités étudiés précédemment (Figure 128c''). A la différence des autres expériences pour lesquels l'ensemble des signaux de **AA9** étaient déplacés en présence d'invité traduisant un équilibre rapide à l'échelle de la RMN, dans ce cas les signaux de **AA9** sont toujours présents et coexistent avec de nouveaux signaux qui sont attribuées à la formation d'une espèce hôte-invité (carrés bleus, Figure 128c''), en accord avec un équilibre lent à l'échelle de temps de la RMN. Puisque des signaux de **AA9** sont toujours présents aux déplacements chimiques initiaux et qu'une nouvelle espèce est formée, cela signifie que la quantité d'invité en solution est insuffisante pour former totalement cette nouvelle espèce.

Nous avons alors ajouté un deuxième équivalent du composé **TATBu₃Py₃** en solution (Figure 130). Cela a pour effet de convertir la fraction restante de **AA9** en un nouveau complexe puisque l'ensemble des signaux présents dans la solution initiale ont cette fois disparu (Figure 130d). Sur la base de ces expériences, il est donc probable que l'espèce formée soit constituée de 2 ligands **TruxBu₃Py₃**, 2 ligands **TATBu₃Py₃** et enfin de 3 panneaux latéraux **PhenRh**. Il est important de souligner que les spectres RMN obtenus en ajoutant le ligand **TATBuPy₃** à **AA9** ou en mélangeant les 3 espèces **TruxBu₃Py₃**, **TATBu₃Py₃** et **PhenRh** sont identiques, soulignant la préférence du complexe PhenRh pour la coordination du ligand **TruxBu₃Py₃** devant **TATBu₃Py₃**. Cette hypothèse n'est cependant pas confirmée par les études de spectrométrie de masse (voir ci-dessous).

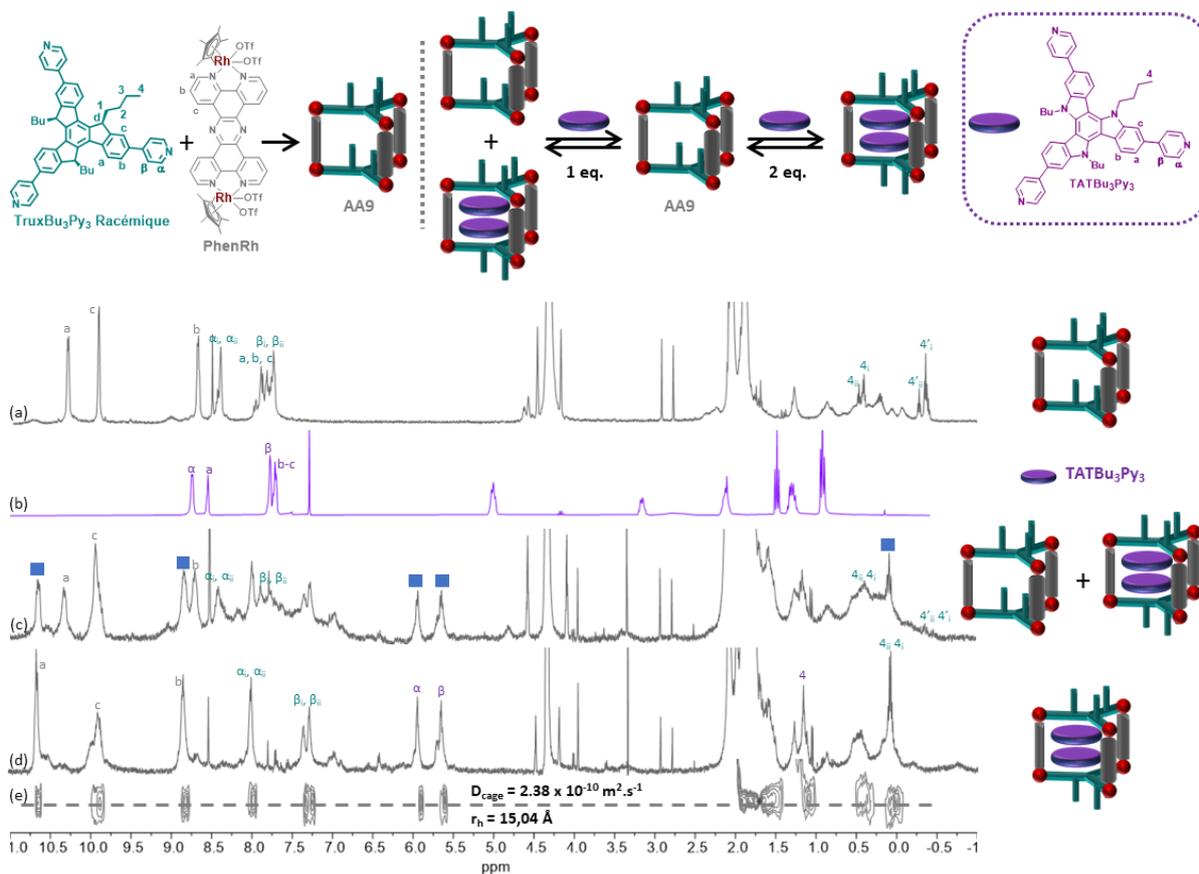


Figure 130 : RMN ^1H (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3} \text{ M}$) : (a) **AA9** ; (b) **TATBu₃Py₃** ; (c) Mélange équimolaire de **TATBu₃Py₃** et de **AA9** ; (d) Mélange de **AA9** et de 2 équivalents de **TATBu₃Py₃** ; (e) RMN DOSY correspondante.

La RMN DOSY réalisée en présence de deux équivalents de **TATBu₃Py₃** ne montre qu'un seul coefficient de diffusion pour l'ensemble des signaux ce qui indique la formation d'un complexe d'inclusion avec une constante d'association très élevée. Par ailleurs le coefficient de diffusion mesuré de $2,38 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et correspondant à un rayon hydrodynamique $r_h = 15,0 \text{ \AA}$ est parfaitement compatible avec la formation d'un complexe d'inclusion 2:1 (Figure 130e). En RMN ^1H , cette nouvelle espèce se caractérise par la disparition totale des signaux 4' correspondants aux groupements butyles internes à la cavité ce qui indique que l'ensemble des chaînes butyle sont désormais orientées vers l'extérieur de l'édifice. Par ailleurs, ce composé présente deux jeux de signaux de protons alpha et beta, et l'un d'entre eux subit un fort blindage compatible avec l'insertion de l'invité dans la cage. Les signaux ont été attribués à l'aide d'une RMN COSY (Figure 131).

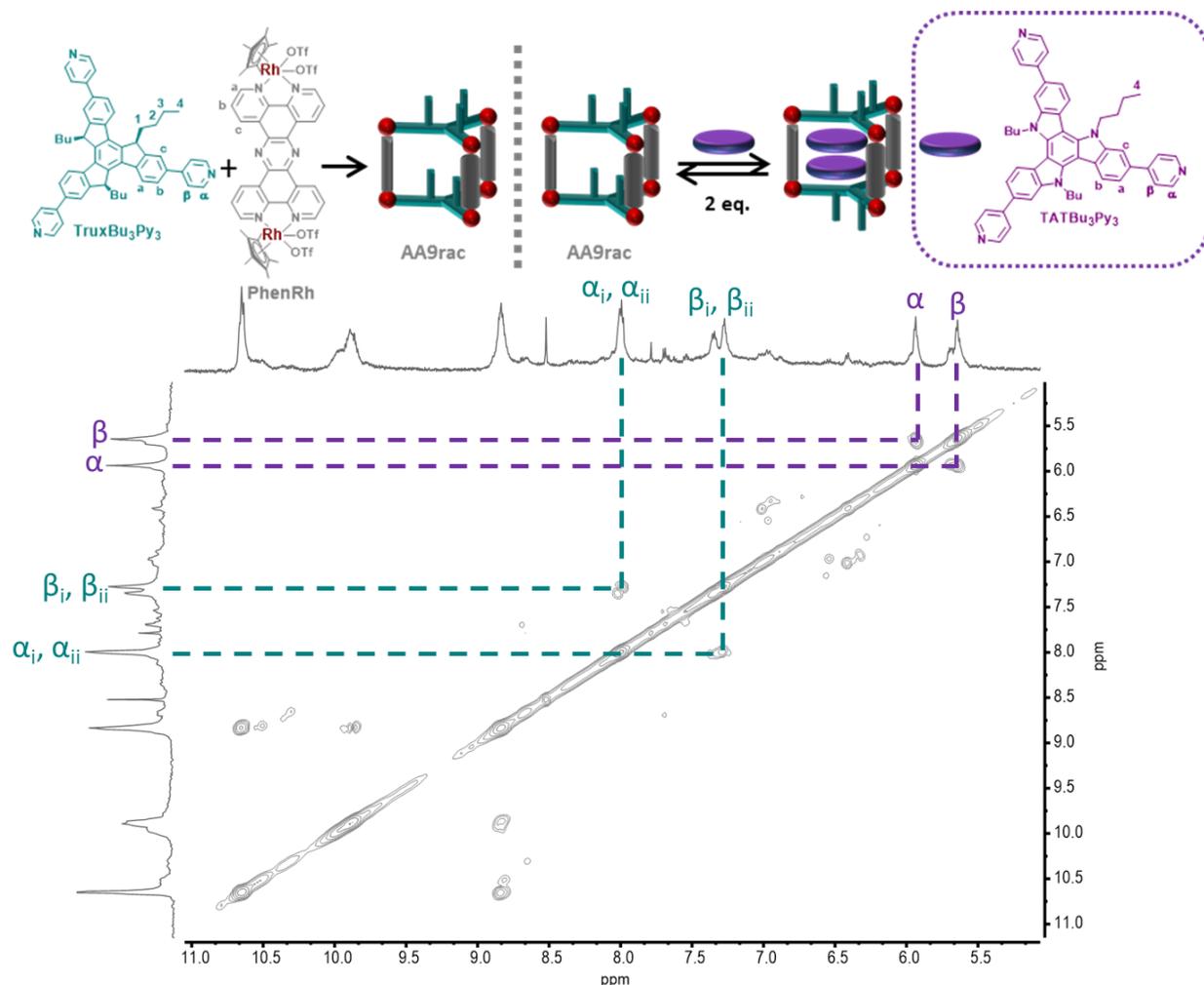


Figure 131 : RMN COSY zoomé sur la partie aromatique du complexe d'inclusion 2 : 1 $(TATBu_3Py_3)_2/AA9$.

Des expériences de spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR ont alors été menées dans le nitrométhane et ont révélé la présence quasi exclusive de l'espèce $(PhenRh)_3(TroxBu_3Py_3)_2(TATBu_3Py_3)_2$ caractérisée par les ions multichargés $[L_2M_3 + 2TATBu_3Py_3 - 6OTf]^{6+}$ ($m/z = 1074.7994$), $[L_2M_3 + 2TATBu_3Py_3 - 5OTf]^{5+}$ ($m/z = 1319.5501$) et $[L_2M_3 + 2TATBu_3Py_3 - 4OTf]^{4+}$ ($m/z = 1686.6749$). Celle-ci est accompagnée de l'espèce $(PhenRh)_3(TroxBu_3Py_3)_1(TATBu_3Py_3)_3$ caractérisée par les ions multichargés $[L_1M_3 + 3TATBu_3Py_3 - 6OTf]^{6+}$ ($m/z = 1075.2973$), $[L_1M_3 + 3TATBu_3Py_3 - 5OTf]^{5+}$ ($m/z = 1320.1473$) et $[L_1M_3 + 3TATBu_3Py_3 - 4OTf]^{4+}$ ($m/z = 1688.6724$) ainsi que de l'espèce $(PhenRh)_3(TroxBu_3Py_3)_0(TATBu_3Py_3)_4$ caractérisée par les ions multichargés $[L_0M_3 + 4TATBu_3Py_3 - 6OTf]^{6+}$ ($m/z = 1075.9621$), $[L_0M_3 + 4TATBu_3Py_3 - 5OTf]^{5+}$ ($m/z = 1320.7443$) et $[L_0M_3 + 4TATBu_3Py_3 - 4OTf]^{4+}$ ($m/z = 1688.4188$) L = $TroxBu_3Py_3$ et M = $PhenRh$ (Figure 132).

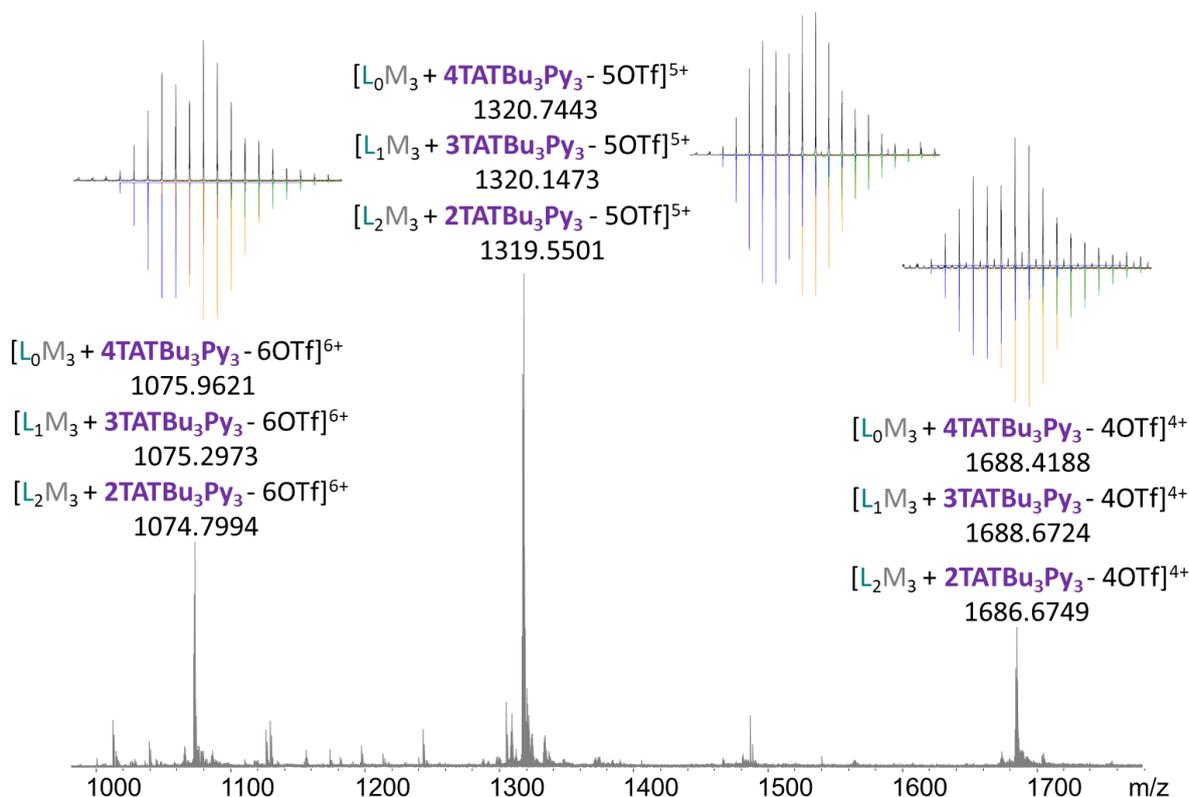


Figure 132 : Spectre de Masse (CD_3NO_2 , $C = 10^{-4} M$) de $(TATBu_3Py_3)_2-AA9$. Les amas isotopiques du haut (en noir) correspondent aux valeurs expérimentales, les amas du bas (en bleu, jaune et vert) correspondent aux valeurs théoriques.

Ainsi, contrairement aux données de la RMN, ce résultat suggère qu'il existe un échange entre les ligands $TruxBu_3Py_3$ et $TATBu_3Py_3$. Afin de nous assurer de la formation exclusive de l'espèce $(TATBu_3Py_3)_2-AA9$ nous avons comparé son spectre RMN avec celui obtenu après mélange de 4 équivalents de $TATBu_3Py_3$ avec 3 équivalents de $PhenRh$ (Figure 133). Même si plusieurs signaux sont similaires, d'autres diffèrent clairement, comme les protons CH_3 de la chaîne butyle. En outre un signal caractéristique de l'espèce obtenue en présence de 4 équivalents de ligand $TATBu_3Py_3$ à 6,9 ppm n'est pas présent dans $(TATBu_3Py_3)_2-AA9$ (carré violet, Figure 133b). Enfin, notons que l'encombrement des chaînes butyles autour du noyau Truxène semble incompatible avec la formation d'une espèce intégrant deux de ces motifs dans sa cavité. L'ensemble de ces éléments semblent indiquer la formation exclusive de $(TATBu_3Py_3)_2-AA9$.

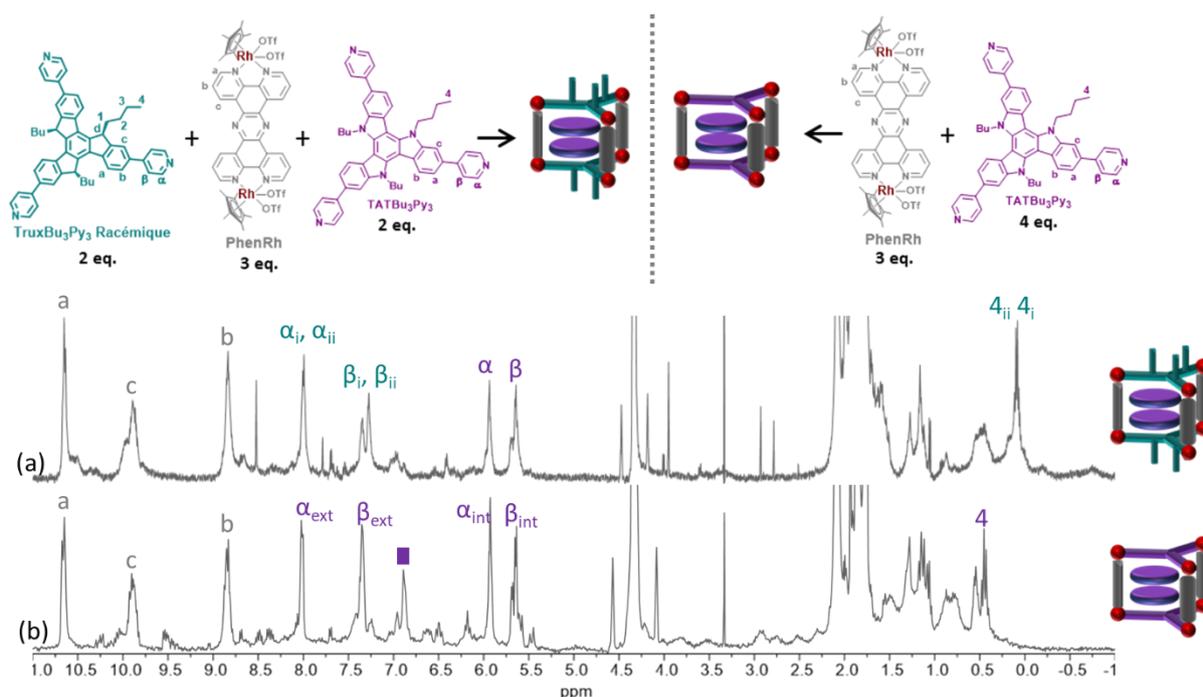


Figure 133 : Spectres RMN ^1H (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3}$ M) de : (a) $(\text{TATBu}_3\text{Py}_3)_2\text{@AA9}$ obtenu en mélangeant AA9 et 2 équivalents de $\text{TATBu}_3\text{Py}_3$; (b) Mélange de 4 équivalents de $\text{TATBu}_3\text{Py}_3$ et de 3 équivalents de PhenRh .

Nous nous sommes alors attachés à produire des cristaux de qualité suffisante pour pouvoir être analysé par diffraction des rayons X. Des monocristaux du complexe d'inclusion ont pu être obtenus par diffusion lente de vapeur de MeOtBu dans une solution de $(\text{TATBu}_3\text{Py}_3)_2\text{@AA9}$ dans le nitrométhane à une concentration de $C = 10^{-3}$ M. La molécule cristallise dans le groupe d'espace P-1 centrosymétrique et présente un volume de 24641 \AA^3 . Deux énantiomères sont présents dans le cristal, les espèce AA et CC, seule l'espèce CC est représenté dans la Figure 134. L'analyse par diffraction des rayons X confirme l'encapsulation de deux molécules à motifs triazatruxène, séparées de $4,07 \text{ \AA}$, et de $3,89 \text{ \AA}$ avec les truxènes constitutifs de la cage. L'attribution des motifs a été réalisée sur la base de la configuration de l'atome du pont Ar-X-Ar ($X = \text{C}$ ou N) avec une géométrie tétraogonale pour le truxène et triangle équilatéral pour l'azote. Les chaînes butyles de la cage sont bien orientées vers l'extérieur, quant à celles de l'invité, elles se trouvent donc dans le plan du triazatruxène (Figure 134a). Cette encapsulation est possible grâce à l'empilement π - π du système hôte-invité ainsi formé sur toute la surface du système aromatique en incluant les pyridines. De plus, l'inclusion semble également favorisée grâce aux interactions $n \rightarrow \pi^*_{\text{Ar}}$ qui se forment entre les azotes des pyridines de l'invité et les panneaux latéraux aromatiques PhenRh de la cage. Cette interaction a déjà été décrite dans plusieurs exemples et est possible si : i) une distance de $2,8$ à $3,8 \text{ \AA}$ est observée entre l'azote et le composé aromatique et ii) l'angle entre le plan contenant l'azote et le plan de la plateforme aromatique est inférieur à 90° .^[285] Dans notre cas, une distance de $3,1 \text{ \AA}$ et un angle de 49° ont été mesurés (Figure 134c). Enfin, les motifs triazatruxène s'empilent entre eux dans la cavité de façon tête bêche, alors qu'ils interagissent face à face avec les motifs truxène.

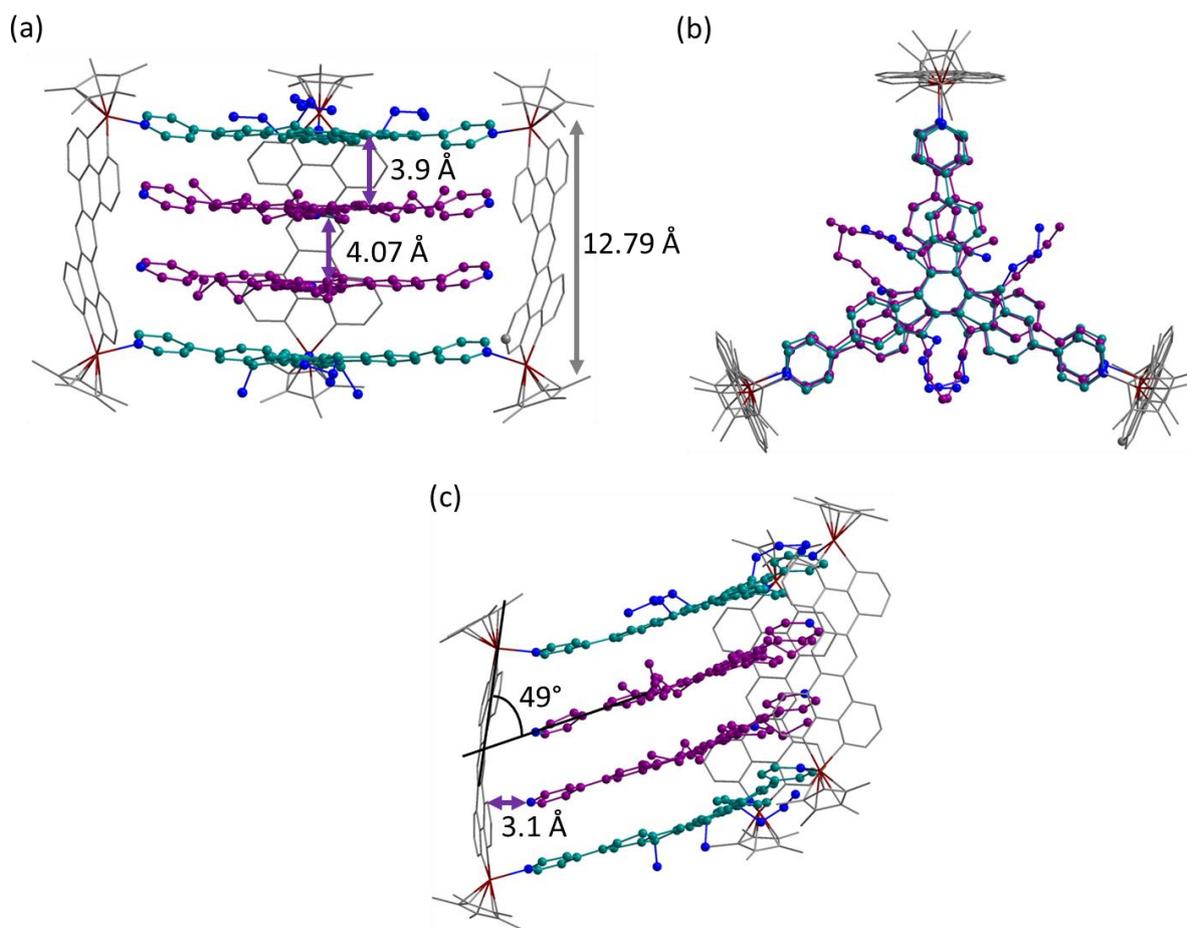


Figure 134 : Structure RX de $(\text{TATBu}_3\text{Py}_3)_2\text{@AA9}$: (a) vue de côté ; (b) vue du dessus ; (c) interaction entre invités $\text{TATBu}_3\text{Py}_3$ et les panneaux latéraux PhenRh de la cage AA9 .

3.3. Relargage d'un invité

Étant donné leur aptitude à encapsuler des invités, les métalla-cages auto-assemblées font l'objet de nombreuses études dans l'objectif d'en contrôler le relargage à la demande.^[286] Un tel contrôle permet d'envisager des applications dans les domaines de la dépollution ou encore de la vectorisation de médicaments. Plusieurs stimuli sont en principe envisageables pour altérer l'interaction hôte-invité et permettre l'expulsion de ce dernier hors de la cavité (changement de pH, transfert d'électron, irradiation lumineuse, déplacement de l'invité par ajout d'un composé chimique compétitif). Enfin, ce phénomène peut s'opérer par action sur l'invité ou le récepteur (cf chapitre I).^[101]

Le complexe d'inclusion $(\text{TATBu}_3\text{Py}_3)_2\text{@AA9}$ semble être un excellent candidat pour ce type d'étude pour plusieurs raisons : i) l'interaction entre l'hôte et les invités est forte et ii) les deux ligands triazatruxène localisés dans la cavité présentent chacun 3 fonctions pyridyle accessibles et sensibles aux variations de pH. Notre objectif a alors été de contrôler le relargage réversible des invités par réaction acide-base et d'étudier le comportement configurationnel de l'auto-assemblage après expulsion des invités, en s'attachant notamment aux signaux des chaînes butyles du ligand truxène. Ceci a été envisagé par protonation sélective des pyridines des ligands $\text{TATBu}_3\text{Py}_3$, avec pour hypothèse que les répulsions électrostatiques et/ou l'encombrement stérique dû au motifs pyridinium ainsi générés puisse suffire à

expulser les invités. Sur la base de travaux récents menés au laboratoire par une autre doctorant,^[270] nous avons travaillé avec l'acide triflique (HOTf) qui présente les avantages suivants : i) pas de signature en RMN ¹H et ii) pas de nouveaux contre ions dans la solution qui pourrait complexifier les spectres RMN après protonation. Les expériences ont été réalisées dans le nitrométhane à une concentration $C = 10^{-3}$ M et étudiées par RMN ¹H (Figure 135).

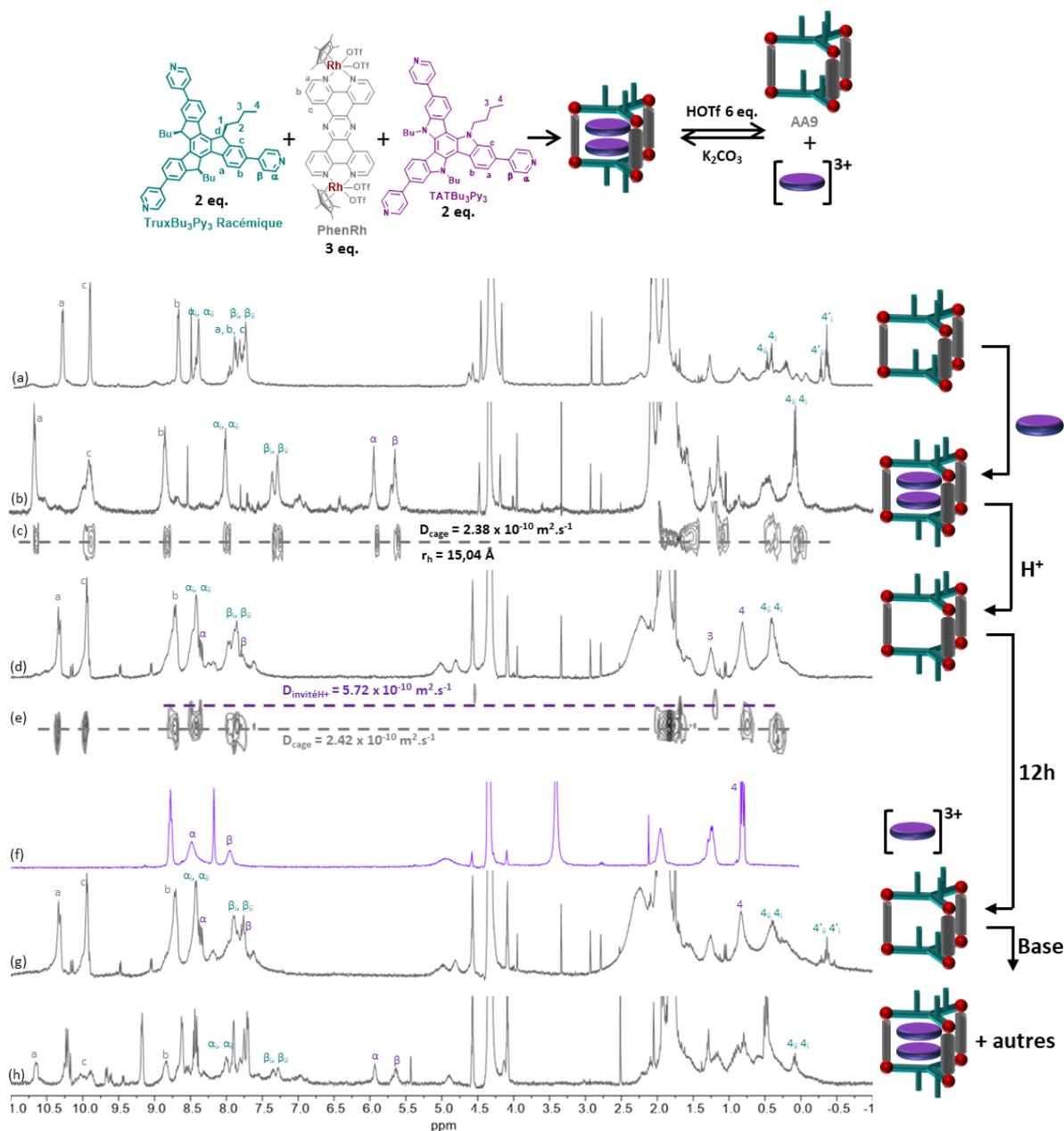


Figure 135 : RMN ¹H (CD₃NO₂, $C = 10^{-3}$ M) : (a) AA9 ; (b) (TATBu₃Py₃)₂[AA9] ; (c) RMN DOSY correspondante ; (d') (TATBu₃Py₃)₂[AA9] + 6 eq. HOTf à $t = 0$; (e) RMN DOSY correspondante ; (f) TATBu₃Py₃ protoné ; (g) (TATBu₃Py₃)₂[AA9] + 6 eq. HOTf après $t = 1$ nuit à t_a ; (h) (TATBu₃Py₃)₂[AA9] + 6 eq. HOTf + K₂CO₃ (excès) à $t = 0$.

Six équivalents d'acide ont été suffisants pour observer un changement significatif du spectre RMN (Figure 135d). En particulier, les signaux α et β autour de 5,75 ppm caractéristiques des pyridines des ligands

triazatruxène engagés (Figure 135b) ont disparu. Par ailleurs, les signaux α et β correspondants aux unités pyridine des ligands truxène coordonnés aux atomes de Rhodium sont déplacés vers les champs faibles à des valeurs similaires à celles de **AA9** (Figure 135d). Enfin, plusieurs signaux caractéristiques du ligand **TATBu₃Py₃** protoné à l'état de tris(pyridinium) sont observés, en particulier 3 et 4 correspondants aux protons des chaînes butyles alors que ses signaux aromatiques sont superposés à ceux de **AA9** et difficilement identifiables (Figure 135d,f). Ces nouvelles signatures spectrales, associées au résultat de la RMN DOSY ¹H (Figure 135e) indiquent l'expulsion des invités après protonation. A t = 0, aucun signal de protons CH₃ appartenant à des chaînes butyles orientées vers l'intérieur de la cavité n'est visible ce qui suggère que quelques minutes après protonation l'édifice hôte se trouve dans une configuration dans laquelle l'ensemble des chaînes alkyles sont orientées vers l'extérieur. Cette situation évolue au cours du temps puisque des signaux des CH₃ intérieurs réapparaissent progressivement (Figure 135g). Après une nuit, le système semble être partiellement réorganisé sous la forme **AA9**. Ce processus est en outre réversible puisque l'ajout de K₂CO₃ en excès dans le tube RMN (Figure 135h) conduit à la reformation partielle du système hôte-invité **(TATBu₃Py₃)₂AA9**.

3.4. Vers l'inclusion d'une cage dans une cage

Nous avons également souhaité exploiter la présence des deux ligands à l'intérieur de la cavité pour former un complexe d'inclusion cage \subset **AA9** en ajoutant au système le complexe bis(métallique) de ruthénium **OxalatoRu**, déjà décrit dans le chapitre III. Ce dernier est en effet susceptible de générer une cage de plus petite taille que **AA9** par auto-assemblage avec le ligand **TATBu₃Py₃**. De tels systèmes cage \subset cage n'ont été que récemment décrits dans la littérature.^[138]

Une optimisation géométrique MM+ a été réalisée (Hyperchem) par un étudiant de M2 (Romain Guechaichia) lors d'un projet tutoré, a confirmé la compatibilité géométrique entre les deux cages et la possibilité de former le système d'inclusion cage \subset **AA9** puisque les distances observées entre truxène et triazatruxène sont similaires à celle trouvées dans la structure RX du système **(TATBu₃Py₃)₂AA9**. De plus, afin d'éviter les contraintes stériques, les deux cages sont décalées de 60° l'une par rapport à l'autre (Figure 136).

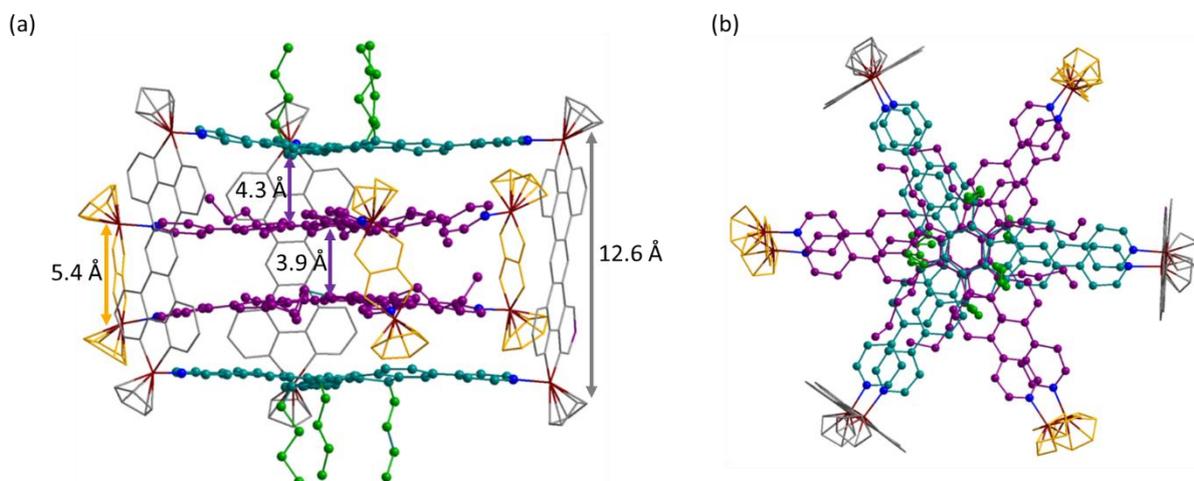


Figure 136 : Modélisation MM+ du système d'inclusion cage \subset **AA9**.

Toutefois, plusieurs scénarii sont envisageables lors du processus d'auto-assemblage : 1) les deux ligands invités **TATBu₃Py₃** se coordinent au complexe **OxalatoRu** pour former une cage qui demeure dans la grande cage **AA9**, formant ainsi le système souhaité cage_c**AA9**, 2) les deux invités se coordinent au complexe **OxalatoRu** en générant une cage hors de **AA9** ou 3) un échange de ligands se produit et plusieurs espèces auto-assemblées sont formées.

Trois équivalents de complexe **OxalatoRu** ont été ajoutés au système hôte-invité **(TATBu₃Py₃)₂AA9** dans le nitrométhane-d₃ et le mélange a été chauffé 2h à 50°C pour assurer la formation des liaisons N-Ru. A noter que la synthèse a aussi été réalisée en mélangeant dès le départ deux équivalents de **TATBu₃Py₃**, deux équivalents de **TruxBu₃Py₃**, trois équivalents de **PhenRh** et trois équivalents de **OxalatoRu** et a donné le même résultat.

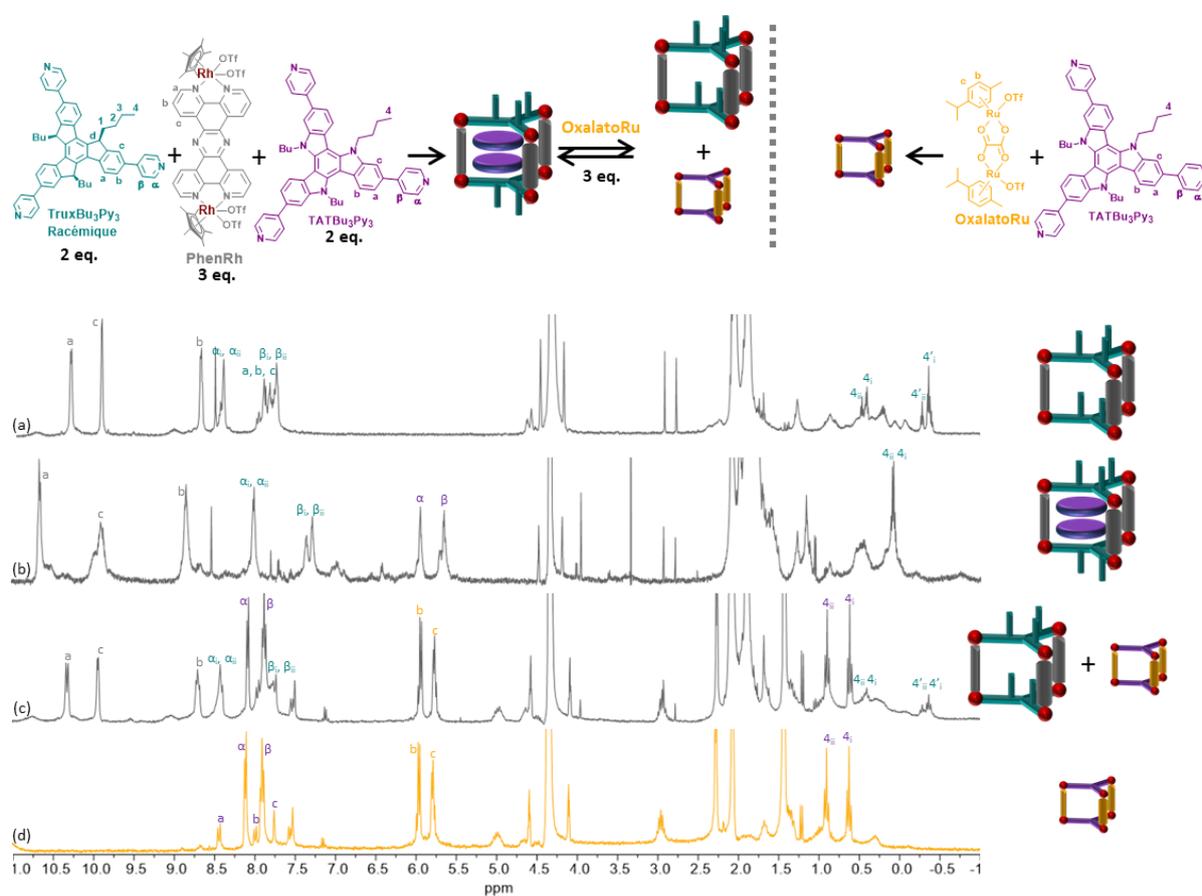


Figure 137 : RMN ¹H (CD₃NO₂) : (a) **AA9** ; (b) **(TATBu₃Py₃)₂AA9** ; (c) **(TATBu₃Py₃)₂AA9 + 3 eq. OxalatoRu** ; (d) Cage issue de **(TATBu₃Py₃ + OxalatoRu)**.

Les spectres RMN ¹H correspondants sont présentés dans la Figure 137. La RMN ¹H obtenue (Figure 137c) 2 heures après ajout du complexe de Ruthénium correspond à la superposition des signaux des espèces **AA9** et de la cage issue de **(TATBu₃Py₃ + OxalatoRu)**. Il apparaît donc que le complexe d'inclusion cage_c**AA9** ne s'est pas formé. Ces résultats préliminaires restent à compléter par des expériences en RMN DOSY dans le but de voir combien d'espèces sont présentes en solution.

3.5. Formation de Cages entrelacées

Alors que le complexe **NaphtoRu** permet, avec une distance internucléaire de 8,4 Å, l'encapsulation d'une molécule dans sa cavité, le complexe métallique étendu **PhenRh** ($d = 12,8$ Å) permet d'en loger deux. Par extension, nous avons démontré que la cage **AA5** peut générer, en fonction du solvant et de la concentration, un [2]caténane de cages. Sur cette base, nous nous sommes alors intéressés au comportement de **AA9** dans d'autres conditions de solvant et de concentration. Dans ce cas, et à la lumière des résultats décrits précédemment, cet édifice devrait permettre d'accéder à des cages triplement entrelacées, voire à des polycaténanes de cages. [181, 183, 187]

3.5.1. Conditions de synthèse et de caractérisations

Nous avons débuté notre travail dans l'acétonitrile, un solvant coordonnant compétitif de la liaison de coordination qui favorise la formation d'édifices entrelacés. Les études ont été menées sur le mélange racémique du ligand **TruxBu₃Py₃** à la concentration habituelle de $C = 10^{-3}$ M et analysées après une nuit à 50°C par RMN ¹H et RMN DOSY ¹H (Figure 138).

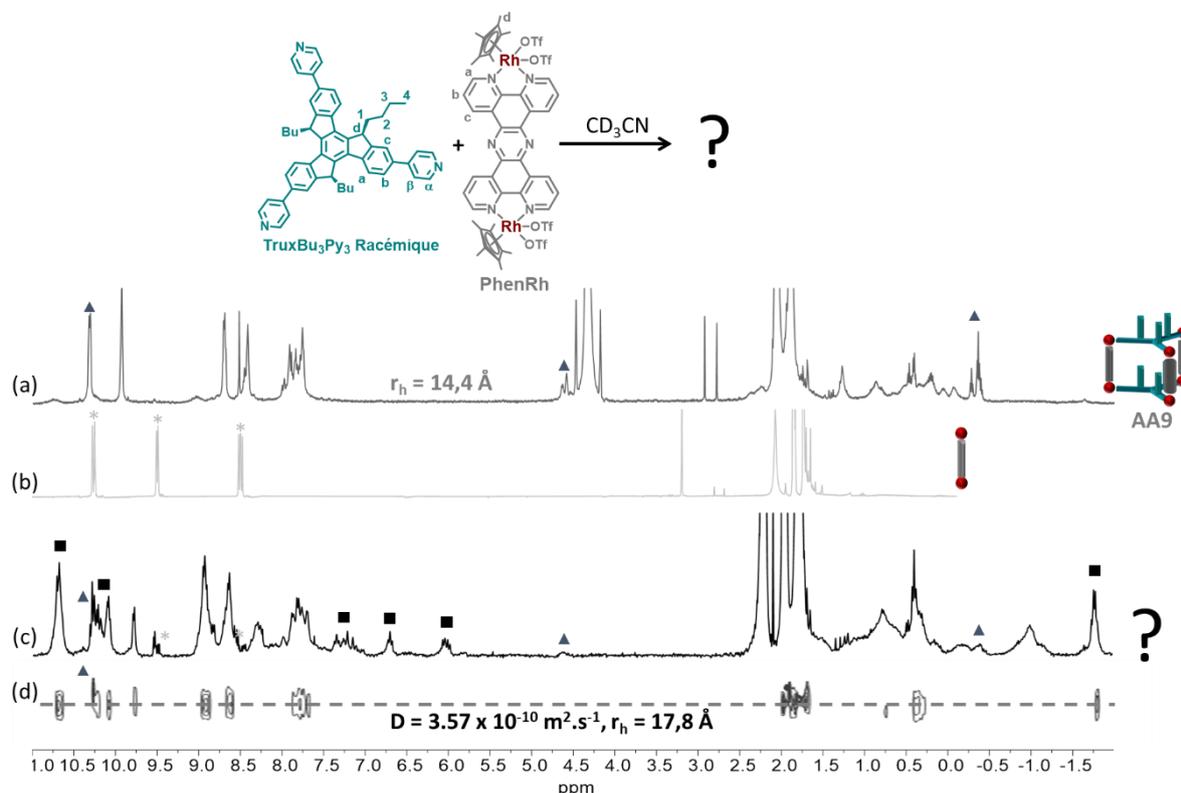


Figure 138 : RMN ¹H ($C = 10^{-3}$ M) de : (a) **AA9** dans CD_3NO_2 ; (b) **PhenRh** ; (c) **TruxBu₃Py₃** + **PhenRh** dans CD_3CN ; (d) RMN DOSY ¹H correspondante. Les carrés représentent les signaux de la nouvelle espèce, les triangles et les * les signaux résiduels identifiables de **AA9** et **PhenRh** respectivement.

Alors que l'expérience menée avec **NaphtoRu** (CD_3CN , $C = 10^{-3}$ M) conduit exclusivement à la formation de la cage simple **AA5**, le spectre RMN ¹H de **AA10**, résultat de la réaction entre **PhenRh** et **TruxBu₃Py₃** dans CD_3CN est très différente de celui de **AA9** (Figure 138a) et montre la présence de nombreux signaux compatibles avec la formation d'espèces entrelacées (Figure 138c). Comme pour les cages entrelacées

AA7 obtenues avec le complexe **NaphtoRu**, un important blindage des signaux c du noyau truxène est observé, ce qui suggère l'apparition de nouvelles interactions π - π entre ligands. De plus, deux triplets pour les protons CH₃ des chaînes butyle sont observés. L'un vers 0,4 ppm, se situe au même déplacement chimique que pour la cage simple **AA9**, et l'autre, plus blindé (-1,5 ppm) caractérise des chaînes à l'intérieur de l'édifice **AA10** (Figure 138c). Cependant, même si dans de très faibles proportions, certains signaux propres à **AA9** et **PhenRh** sont présents. Ils sont symbolisés par des triangles et des étoiles. Une RMN DOSY confirme que l'ensemble des signaux ne relevant pas des espèces **AA9** et **PhenRh**, diffusent avec un coefficient unique de $D = 3,57 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cela correspond donc à un seul produit et à un rayon hydrodynamique d'environ 18 Å, compatible avec la formation d'une espèce entrelacée. Néanmoins, il ne permet pas à lui seul de conclure sur le nombre de cages impliquées dans l'édifice.

D'autres expériences ont alors été conduites pour essayer de déplacer l'équilibre exclusivement vers la formation de cette nouvelle espèce auto-assemblée **AA10** et s'affranchir de la présence, bien que très minoritaire, des composés **AA9** et **PhenRh**. Néanmoins, aucune ne s'est avérée concluante. En particulier, l'augmentation de la concentration dans l'acétonitrile conduit à la précipitation des espèces. Il est toutefois possible de produire cette nouvelle espèce entrelacée **AA10** dans une proportion identique à celle observée dans CD₃CN, dans un mélange CD₃NO₂ / CD₃CN 1 : 1 à $C = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (Voir annexes).

Les spectres RMN ¹H des cages entrelacées **AA7** avec le complexe **NaphtoRu** et **AA10** avec le complexe **PhenRh** sont comparés en Figure 139. De nombreux signaux sont similaires pour les deux édifices. Un dédoublement des signaux est observé ainsi qu'un blindage important des noyaux du truxène, notamment pour le proton c (en dessous de 7 ppm pour les espèces entrelacées contre 7,5 ppm pour le ligand seul). A noter qu'une différence significative est observée entre **AA7** et **AA10** pour les signaux 4' des CH₃ intérieurs, ce qui apparaît normal à la vue de la différence de taille entre les deux cavités. Un rayon hydrodynamique de 18 Å a été calculé pour **AA10** par RMN DOSY, qui est comme attendu légèrement supérieur à celui de **AA7** ($r_H = 17 \text{ Å}$). Tous ces éléments convergent bien vers la formation d'un édifice de type L₄M₆, intégrant deux cages entrelacées

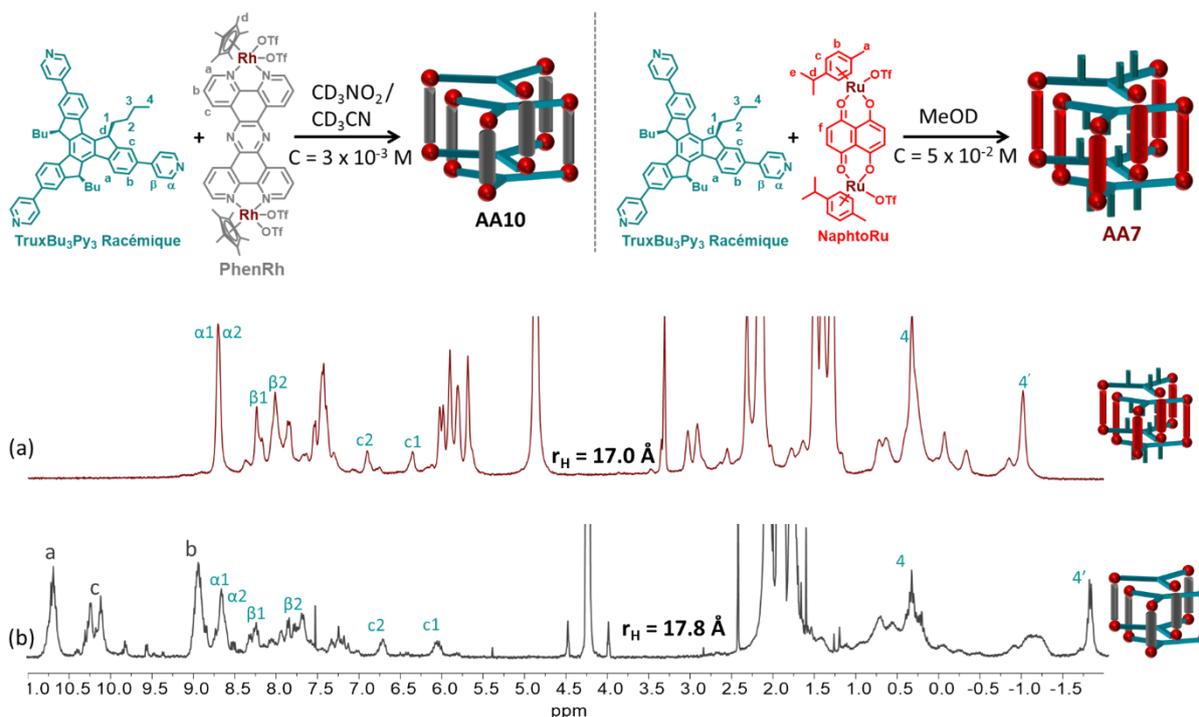


Figure 139 : Spectre RMN ^1H de : (a) **AA7** à $C = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ (MeOD) ; (b) **AA10** à $C = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{CD}_3\text{NO}_2 / \text{CD}_3\text{CN}$).

Le nouveau système **AA10** a été analysé par spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR (CH_3CN , $C = 10^{-4} \text{ M}$) qui a effectivement montré la formation d'un édifice de type L_4M_6 avec la présence des ions $[\text{L}_4\text{M}_6 - 8\text{OTf}]^{8+}$ ($m/z = 1314.4776$), $[\text{L}_4\text{M}_6 - 7\text{OTf}]^{7+}$ ($m/z = 1523.5407$), $[\text{L}_4\text{M}_6 - 6\text{OTf}]^{6+}$ ($m/z = 1802.4541$) et $[\text{L}_4\text{M}_6 - 5\text{OTf}]^{5+}$ ($m/z = 2192.7373$) compatibles avec la formation d'une espèce entrelacée intégrant deux cages (Figure 140).

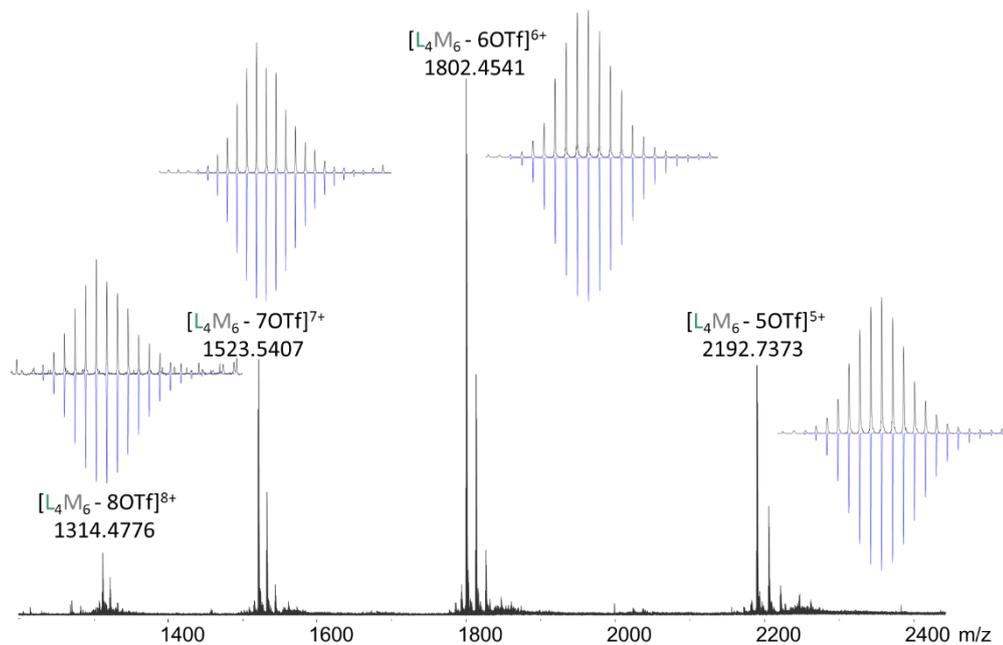


Figure 140 : Spectre de Masse (CD_3CN , $C = 10^{-4} \text{ M}$) de **AA10**. Les amas isotopiques du haut (en noir) correspondent aux valeurs expérimentales, les amas du bas (en bleu) correspondent aux valeurs théoriques.

Des cristaux de **AA10** ont pu être obtenus très récemment par diffusion de vapeur d'acétate d'éthyle dans une solution à $C = 2,5 \times 10^{-3}$ M de **AA10** dans un mélange d'acétonitrile/nitrométhane (1/1). La structure n'a pas encore été complètement résolue et n'est donc que partielle et le groupe d'espace précis reste encore à déterminer. Toutefois, tous ceux qui ont été testés ont conduit au même résultat.

L'analyse par diffraction des rayons X montre la formation d'un édifice entrelacé, formant un système de symétrie S_6 constitué de deux cages imbriquées de symétrie D_{3h} (Figure 141).^[269] Chaque dimère de cages entrelacées est constitué d'une cage AA et d'une cage CC et forme donc l'espèce méso **AA10**(ACAC) comme cela était déjà le cas pour **AA7** (Figure 141c). Même si les chaînes butyles des motifs truxènes « extérieurs » ne sont pas visibles à ce stade de l'affinement, la courbure des motifs en truxène en question indique que les cages qui constituent l'édifice entrelacé **AA10** sont dans la même configuration que dans leur forme isolée **AA9** (ndlr une chaîne butyle vers l'intérieur de la cavité et une vers l'extérieur). Cette disposition est en adéquation avec les résultats observés en RMN avec deux environnements différents observés pour les chaînes butyles et une forte interaction entre les noyaux aromatiques des ligands. Les truxènes « extérieurs » sont séparés par une distance de 16,9 Å, les truxènes « intérieurs » de 8,7 Å. Enfin une distance de 3,9 Å est mesurée entre les plans truxène dépourvus de chaînes butyles. Enfin notons que pour cette espèce l'angle de Bailar, tout comme dans **AA7** est proche de 0°.

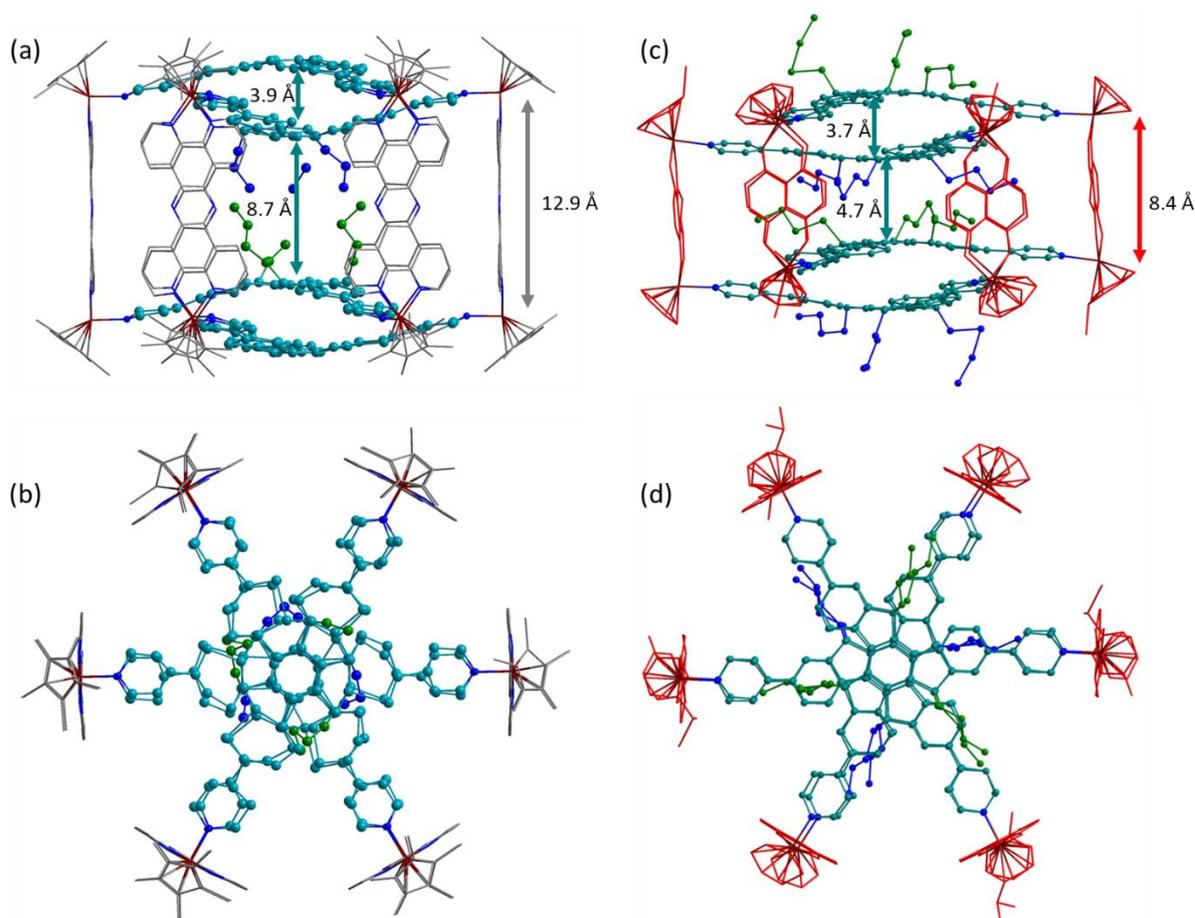


Figure 141 : Structure RX de : (a) **AA10** vue de côté ; (b) **AA7** vue de côté ; (c) **AA10** vue du dessus ; (d) **AA7** vue du dessus.

3.5.2. Contrôle de la dissociation par ajout d'un invité

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement des cages entrelacées **AA10** en présence d'invités, déjà précédemment utilisés dans ce chapitre. Les invités, qui conduisent avec **AA9** à la formation de complexes d'inclusion 1:1 sans altérer la configuration de la cage, tels que le dérivé du naphthalenediimide (MeNDI), le coronène ou le DMN, n'ont eu aucun effet sur la stabilité de l'espèce entrelacée.

Nous nous sommes donc tout naturellement intéressés à **TATBu₃Py₃**, qui forme un système hôte-invité 2:1 avec **AA9**. Après avoir formé **AA10** à une concentration de $C = 10^{-3}$ M dans l'acétonitrile, deux équivalents de **TATBu₃Py₃** ont été ajoutés. Le mélange a été chauffé une nuit à 50°C, puis a été analysé par RMN ¹H et RMN DOSY ¹H.

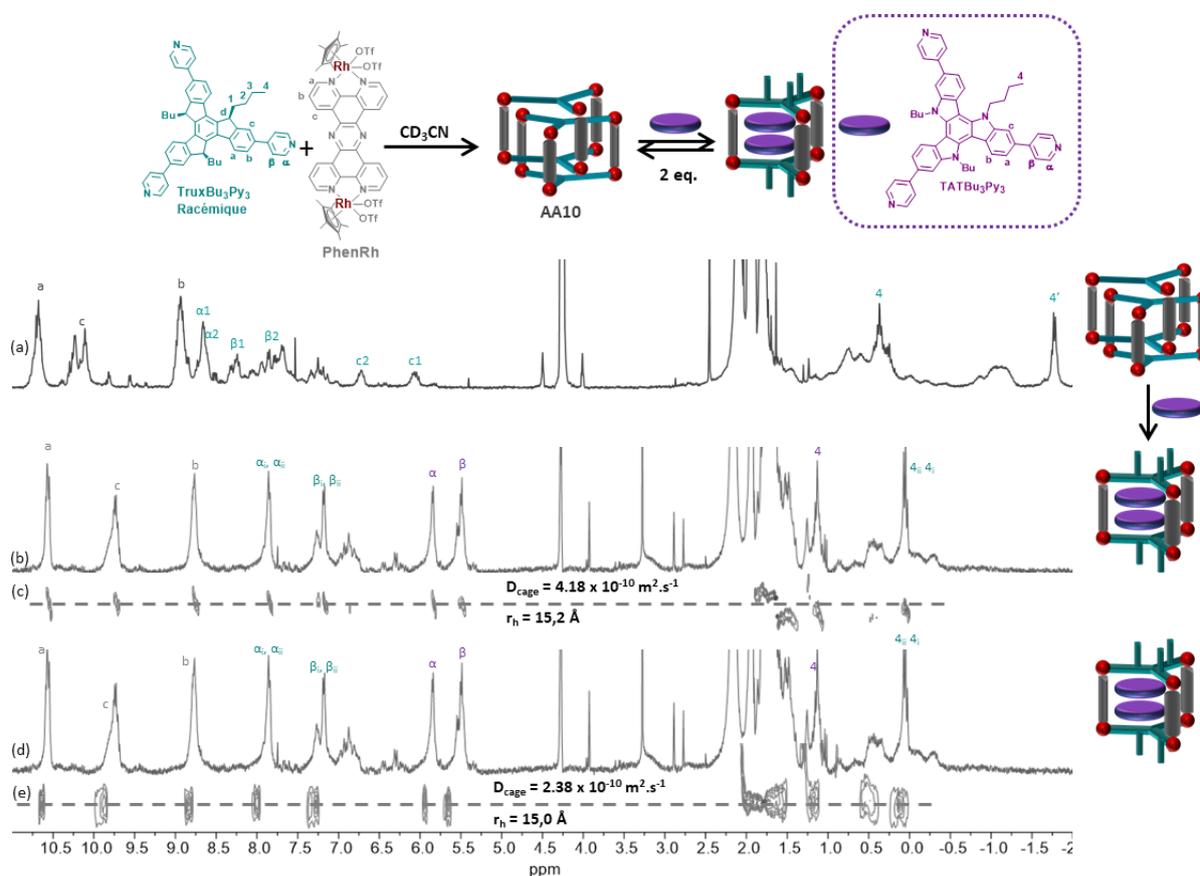


Figure 142 : Spectres RMN ¹H ($C = 10^{-3}$ M) de : (a) **AA10** (CD₃CN) ; (b) Mélange de **AA10** avec deux équivalents **TATBu₃Py₃** dans CD₃CN ; (c) RMN DOSY correspondante ; (d) **(TATBu₃Py₃)₂AA9** (CD₃NO₂) ; (e) RMN DOSY correspondante.

Après ajout de deux équivalents de l'invité, tous les signaux de **AA10** ont disparu et le spectre RMN ¹H obtenu est tout à fait similaire à celui du complexe d'inclusion **(TATBu₃Py₃)₂AA9** décrit précédemment (Figure 142). Par ailleurs, une diminution du rayon hydrodynamique est observée, celle-ci passant de 18 Å pour **AA10** à 15 Å, valeur observée du rayon pour **(TATBu₃Py₃)₂AA9**. Tous ces éléments illustrent bien la dissociation des cages entrelacées **AA10** pour former un système d'inclusion 2 : 1.

4. Conclusion

De nouveaux auto-assemblages construits à nouveau avec le ligand **TruxBu₃Py₃**, mais basés sur un complexe bis-métallique de grande taille ont été étudiés. Un édifice L₂M₃ **AA9** dans lesquels des chaînes butyles sont pour certaines à l'intérieur et pour d'autres à l'extérieur a été construit. Il s'est avéré être un bon candidat pour l'encapsulation de molécules planes aromatiques pour former des complexes d'inclusion 1:1 (pyrène, pérylène, coronène...). Le même composé a également permis de former un complexe d'inclusion à deux invités avec un substrat basé sur le noyau triazatruxène. Nous avons donc démontré qu'il était possible, par ajout d'invité, de contrôler l'organisation structurale d'une cage de type L₂M₃ construite à partir du ligand **TruxBu₃Py₃** et du complexe bis-métallique **PhenRh**. Une structure originale du complexe d'inclusion (**TATBu₃Py₃**)₂**AA9** a été caractérisée par diffraction des rayons X. Par ailleurs, nous avons montré que les deux entités invitées pouvaient être expulsées réversiblement par un stimulus acidobasique. Enfin, en changeant les conditions de formation des auto-assemblages, des cages entrelacées ont également pu être construites, et leur dissociation accomplie par complexation de molécules invitées (Figure 143).

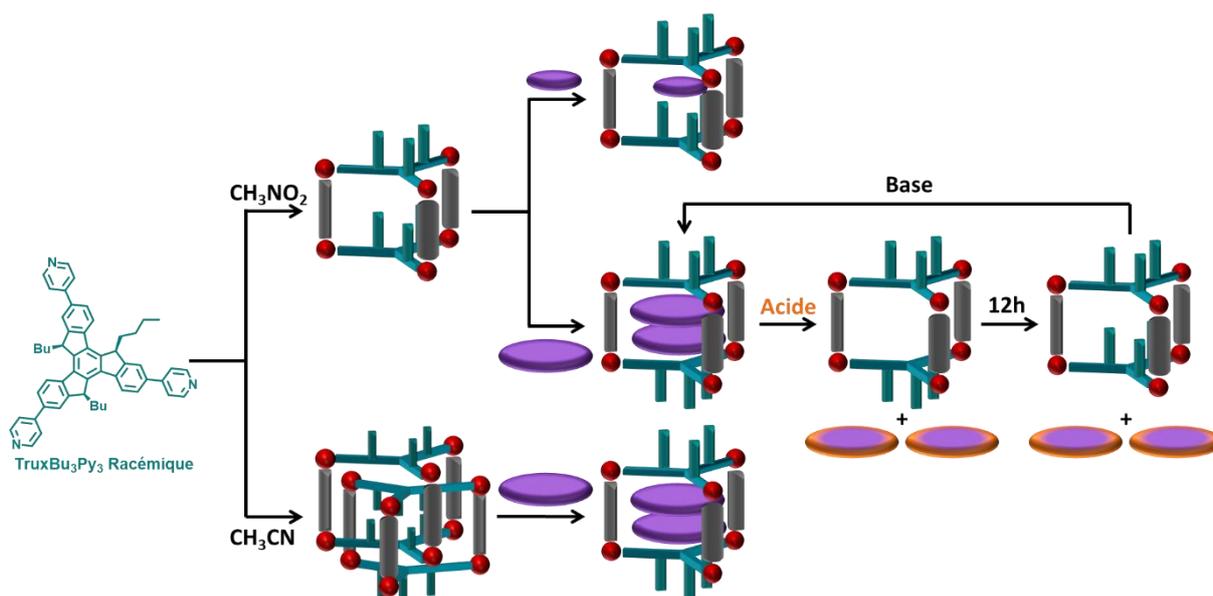


Figure 143 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus par auto-assemblage du complexe bis-métallique étendu **PhenRh** et du ligand **TruxBu₃Py₃**.

Conclusion générale et perspectives

Cette dernière partie résume l'ensemble des résultats obtenus et propose quelques perspectives.

La préparation d'édifices métalla-assemblés chiraux a été réalisée selon deux approches en s'appuyant sur des complexes bis-métalliques de Ruthénium ou de Rhodium et des ligands à face rotationnelle, chiraux ou achiraux. Ainsi, plusieurs ligands intégrant le motif truxène ont été synthétisés (Figure 144a) et associés par auto-assemblage à une série de complexes dinucléaires dans lesquels la distance entre les deux centres métalliques est facilement modulable (Figure 144b). Toutes ces molécules ont été caractérisées par les méthodes usuelles de spectroscopie et de spectrométrie, voire par diffraction de rayons X.

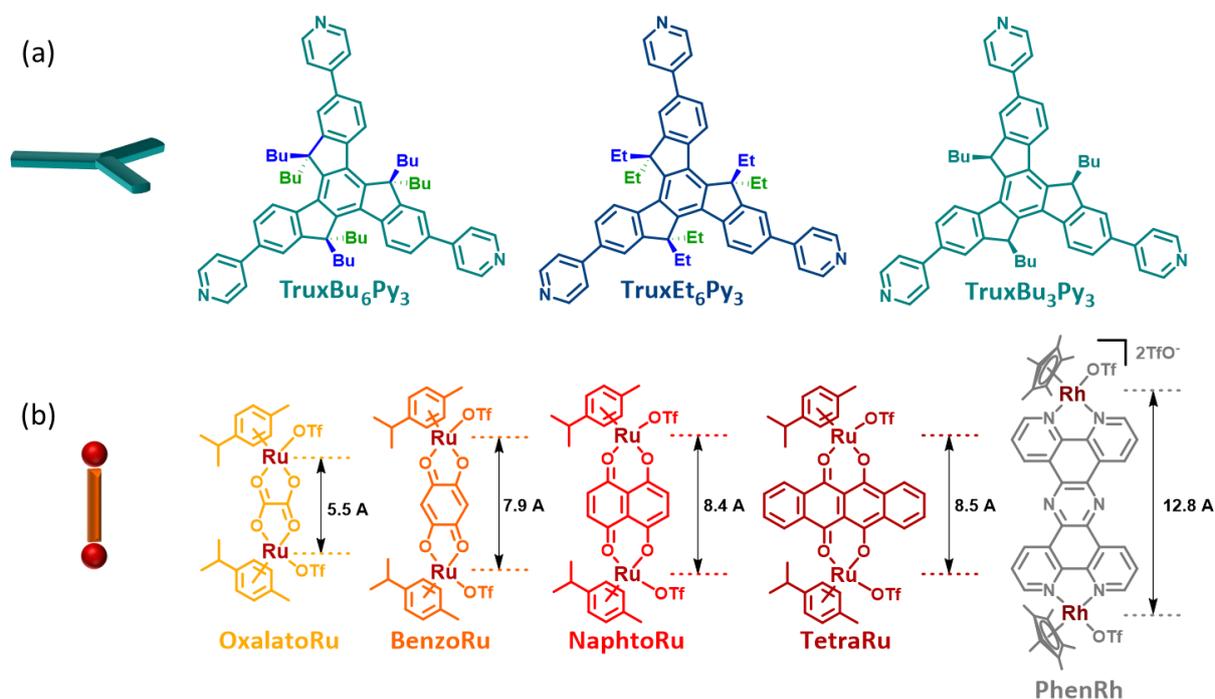
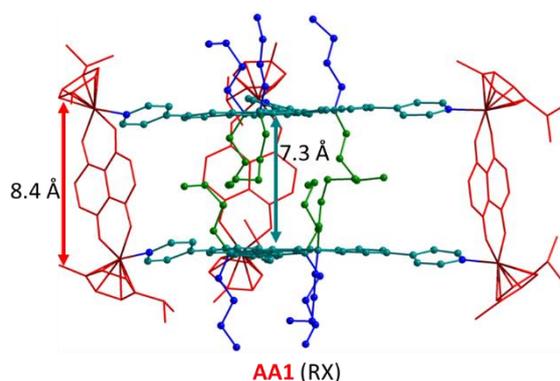


Figure 144: (a) Structure des ligands et (b) des complexes bis-métalliques utilisés pour la construction d'auto-assemblages.

- A partir du ligand $\text{TruxBu}_6\text{Py}_3$ et des complexes NaphtoRu et TetraRu

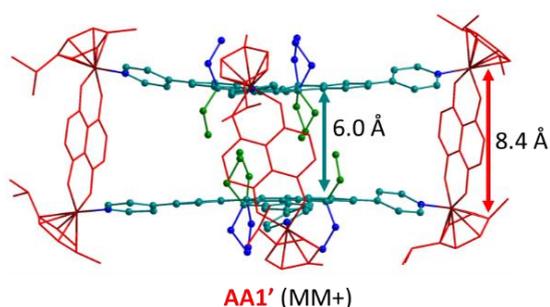
Bien qu'achiral, le ligand $\text{TruxBu}_6\text{Py}_3$ présente deux faces rotationnelles qui, considérées individuellement, sont chirales. Celles-ci sont définies par le sens de rotation des ponts Ar-C-Ar autour de l'axe C3 : une face horaire (**C**) et une face antihoraire (**A**). Il a permis la synthèse des cages métalla-assemblées homochirales **AA1** et **AA2** avec les complexes NaphtoRu et TetraRu . Lors du processus d'auto-assemblage, celles-ci s'organisent selon des agencements relatifs précis (**C**, **A**) de leurs deux faces. En effet, nous avons démontré par des analyses en solution et à l'état solide que seul le couple d'énantiomères CC et AA est formé lors de l'auto-assemblage. Ceci est attribué à une alternance régulière, également observée à l'état solide dans les structures RX, des chaînes butyle internes à la cavité, ce qui ne peut être réalisé dans l'autre stéréoisomère



CA. Ces édifices ont été caractérisés par RMN ^1H , RMN DOSY, spectrométrie de masse ESI FTICR et analyses par diffraction des rayons X. L'encombrement de la cavité par les chaînes butyles ne permet pas d'encapsuler un substrat. Les propriétés UV-visible de ces cages ont montré la superposition des bandes d'absorption de leurs éléments constitutifs avec un effet bathochrome pour la partie ligand, due à la coordination de la pyridine au métal. Leurs propriétés d'émission ont également été étudiées. Alors que le ligand **TruxBu₆Py₃** fluoresce avec un maximum à 378 nm et un rendement quantique de 65%, les cages n'émettent pas.

- A partir du ligand **TruxEt₆Py₃** et du complexe **NaphtoRu**

Le rôle des chaînes butyles dans la construction des édifices **AA1** et **AA2** a été examiné plus en détail. L'étude de l'association entre le complexe **NaphtoRu** et le ligand **TruxEt₆Py₃** portant des chaînes alkyles plus courtes que celles de **TruxBu₆Py₃** a été réalisée. Cette longueur de chaîne a été choisie pour vérifier l'impact des chaînes alkyle sur l'organisation relative des deux ligands (A vs C) dans les auto-assemblages, tout en assurant leur solubilité. Ce ligand a conduit à la formation du mélange de cages métalla-assemblées homo- et hétérochirales **AA1'** par association avec le complexe **NaphtoRu**. En effet, en raccourcissant les chaînes alkyles, la formation des trois stéréoisomères possibles a été observée en solution. Cela s'explique



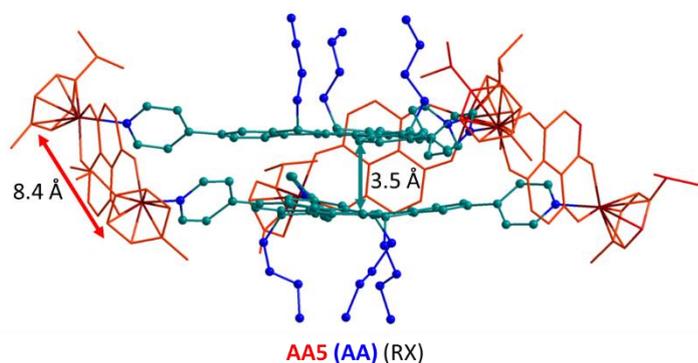
par une communication réduite entre les chaînes à l'intérieur de la cavité. Cet édifice a été caractérisé par RMN ^1H , RMN DOSY et spectrométrie de masse ESI FTICR mais aucun cristal de qualité suffisante n'a été obtenu pour élucider sa structure par diffraction des rayons X. Par conséquent, une modélisation MM+ a été réalisée. Comme avec le ligand **TruxBu₆Py₃**, les

chaînes intérieures maintiennent la distance entre les deux ligands mais celle-ci apparaît significativement plus petite (6,0 Å) que dans le cas de **AA1** (7,3 Å). Cette observation est en accord avec l'encombrement plus faible provoqué par les chaînes éthyles entre les deux plans de truxène. La complexation de petites molécules sera à étudier.

- A partir du ligand **TruxBu₃Py₃** et des complexes de Ruthénium

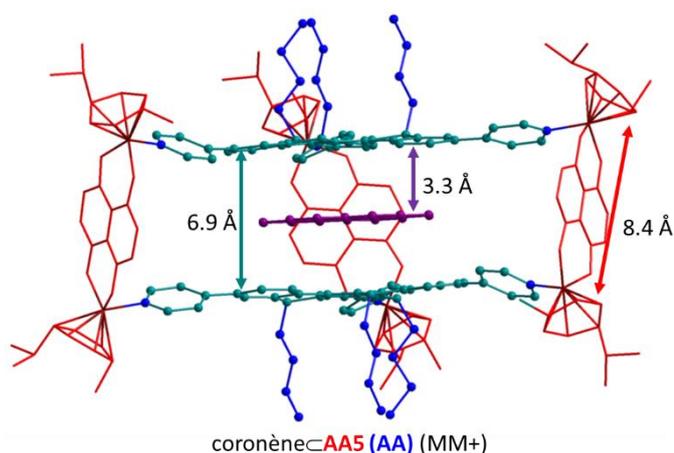
Afin de libérer l'espace entre les motifs truxène dans les auto-assemblages et ainsi générer une cavité propice à l'inclusion de substrats plans, le ligand **TruxBu₃Py₃**, porteur de seulement trois chaînes alkyle, toutes sur la même face du ligand, a été étudié (Figure 144a). Ce ligand chiral, se présente sous la forme de deux énantiomères : un énantiomère *Horaires* (**C**) pour lequel les ponts_{Ar-Ar} sont orientés dans le sens *horaires* et un énantiomère *Antihoraires* (**A**) dans lequel les ponts_{Ar-Ar} pointent dans la direction opposée, en considérant les chaînes butyles dans la direction de l'observateur. Ce ligand a permis la formation des cages métalla-assemblées chirales **AA3**, **AA4** et **AA5** différant par leur taille en fonction du complexe métallique de Ruthénium utilisé (**OxalatoRu**, **BenzoRu** et **NaphtoRu** respectivement). Celles-ci ont été caractérisées par RMN ^1H , RMN DOSY, spectrométrie de masse FTICR ainsi que par diffractions des rayons

X pour **AA3** et **AA5**. En utilisant le ligand *TruxBu₃Py₃* racémique, la formation des trois stéréoisomères possibles, porteurs de chaînes butyles disposées en dehors de la cavité, a été observée (soit AA, CC et AC). Ceci a notamment été démontré



par une étude comparative menée à partir des ligands énantiopurs. Le mélange racémique a permis l'obtention de cristaux qui ont été étudiés par diffraction des rayons X. A l'état solide, seuls les cages énantiomères (CC) et (AA) ont été observées, que ce soit pour **AA3** ou

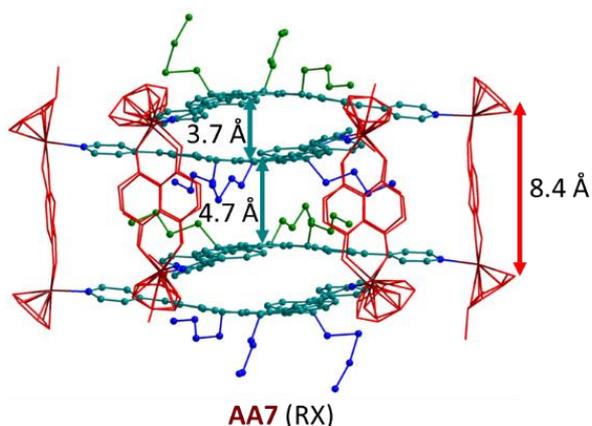
AA5. Ces dernières ont confirmé que toutes les chaînes butyles sont orientées vers l'extérieur de l'édifice, ce qui permet de maximiser les interactions π - π entre ligands se faisant face, conduisant ainsi à un affaissement de la structure. Les deux motifs truxène sont séparés de 3,5 Å pour **AA5** alors qu'il l'était de 7,3 Å pour **AA1**. Alors que la cavité de **AA3** est trop étroite pour loger un invité, les bonnes propriétés de complexation de la cage **AA5** pour des molécules aromatiques planes telles que le coronène ont été démontrées par RMN ¹H, DOSY et par titrage UV-visible. Ces caractérisations ont permis de montrer la formation d'un système d'inclusion coronène \subset **AA5** de stœchiométrie 1:1 et de calculer une constante d'association élevée de $3,9 \times 10^6$ (acétonitrile/dichlorométhane). Malgré de nombreuses tentatives, aucun cristal viable n'a permis d'obtenir la structure du système hôte-invité. Par conséquent, des modélisations MM+ du complexe d'inclusion ont été réalisées et mettent en évidence les interactions Π - Π entre truxène et coronène ainsi qu'un « redressement » de la cage par rapport à la cage simple **AA5**, en raison de l'insertion de l'invité.



Les propriétés spectroscopiques des auto-assemblages **AA3**, **AA4** et **AA5** ont été étudiées en absorption UV-visible, et en émission. Ces composés présentent des caractéristiques similaires à **AA1** et **AA2** obtenus à partir du ligand *TruxBu₆Py₃*. Des études préliminaires de dichroïsme circulaire et de luminescence circulairement polarisée ont été réalisées sur les énantiomères obtenus à partir des ligands énantiopurs, permettant de caractériser ces édifices chiraux. Un transfert de chiralité de la cage au coronène semble avoir été observé dans le complexe d'inclusion coronène \subset **AA5(CC)** (et coronène \subset **AA5(AA)**). Cette étude devra être étayée en testant de nouveaux substrats qui absorbent en dehors de la fenêtre de la cage (comme par exemple des dérivés de BODIPY, de pérylènediimide ou de coronènediimide), afin de s'assurer

que le signal observé en dichroïsme circulaire correspond effectivement à un transfert de chiralité de la cage chirale vers l'invité achiral.

Le ligand **TruxBu₃Py₃** constitue une brique constitutive de la cage **AA5** dont les propriétés complexantes ont été démontrées. Il peut aussi lui-même jouer le rôle d'invité pour conduire à des systèmes imbriqués.



Ainsi, la formation des cages entrelacées **AA7** a été accomplie en augmentant la concentration du milieu réactionnel et démontrée par RMN ¹H, DOSY, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X. La conversion est totale en utilisant le ligand racémique **TruxBu₃Py₃** et conduit à la formation de cages entrelacées, avec une cage CC et une cage AA imbriquées l'une dans l'autre. Cette disposition est probablement préférée afin de 1) minimiser les contraintes stériques autour des chaînes butyles et

2) favoriser les interactions π - π entre ligands truxène. La réaction menée dans les mêmes conditions de solvant et de concentration avec les ligands énantiopurs conduit également à la formation de l'espèce entrelacée, accompagnée toutefois de la cage simple. Enfin, de façon remarquable, l'ajout d'un substrat (coronène) conduit à la dissociation du système dimérique **AA7** pour reformer le complexe d'inclusion 1:1 coronène-**AA5**.

Discrimination chirale : travaux préliminaires et perspectives

L'association du complexe **NaphtoRu** et du ligand **TruxBu₃Py₃** conduit à la formation de trois stéréoisomères AA/CC/AC avec une majorité d'énantiomères AA/CC. Une perspective offerte par ce travail réside dans la formation préférentielle du couple d'énantiomères (CC/AA), ou de la forme méso (AC), par ajout d'un substrat tiers (Figure 145). Ceci peut être envisagé par l'encapsulation d'un invité chiral ou achiral.^[147]

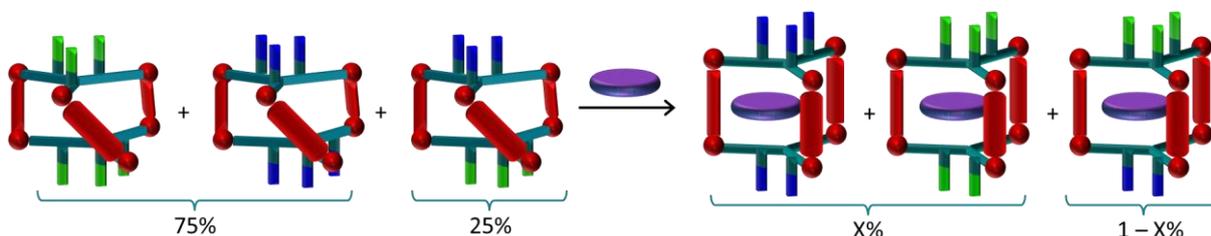
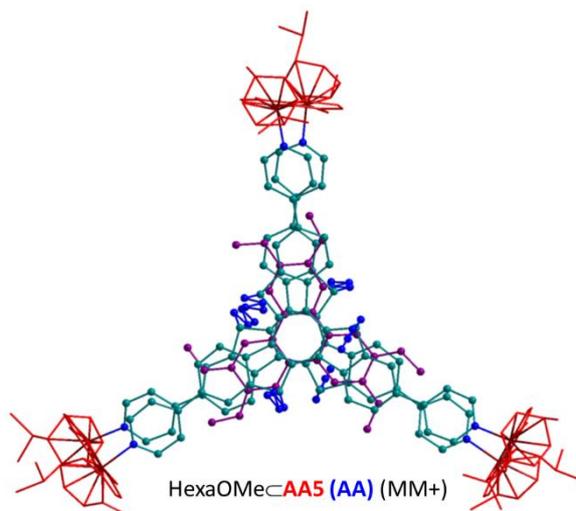


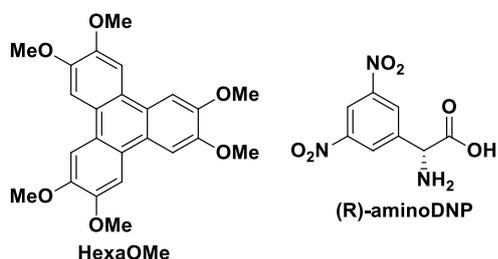
Figure 145: Processus de discrimination chirale de **AA5** par complexation d'un invité.

Dans cet objectif nous avons envisagé plusieurs pistes qui, faute de temps, n'ont pu être menées à leur terme.

Une première approche consiste à utiliser un invité de même symétrie que la cage (C_3), mais suffisamment encombré en périphérie pour favoriser la formation de l'un des stéréoisomères devant l'autre. L'hexaméthoxytriphénylène a été sélectionné. Son insertion dans la cavité de **AA5** a été démontrée par RMN ^1H et RMN DOSY mais aucune modification dans le ratio entre les couples d'énantiomères n'a été observée. Une modélisation MM+ du complexe d'inclusion a été réalisée et montre que l'invité de symétrie C_3 s'intercale en sandwich entre les deux ligands truxène, malgré l'encombrement généré par les groupements méthoxy périphériques. Un tel arrangement n'est sans doute pas de nature à favoriser une discrimination entre les cages (AA/CC) et AC. Une hypothèse serait alors de tester des invités hexaalcoxytriphénylène porteurs de groupements alkyles plus encombrés.



Nous avons également souhaité étudier l'impact de la complexation d'un invité chiral. L'acide (R)-2-amino-2-(3,5-dinitrophenyl)acétique, un dérivé de la phénylglycine, a été testé. Le choix de cet invité, outre sa chiralité sur l'atome de carbone, tient à la présence du groupement dinitrophényle, appauvri en électrons et donc susceptible d'interagir avec les parois truxène de la cavité, riches en électrons. Malheureusement ce substrat ne semble pas interagir avec la cavité de **AA5** et n'entraîne aucune discrimination chirale entre les cages stéréoisomères. De nouveaux invités chiraux devront être testés, associant une grande surface π -délocalisée pour favoriser l'intercalation comme dans le cas de HexaOMe, et un centre asymétrique à proximité immédiate afin d'interagir avec la cage.



Contrôle de la racémisation d'hélicène : travaux préliminaires et perspectives

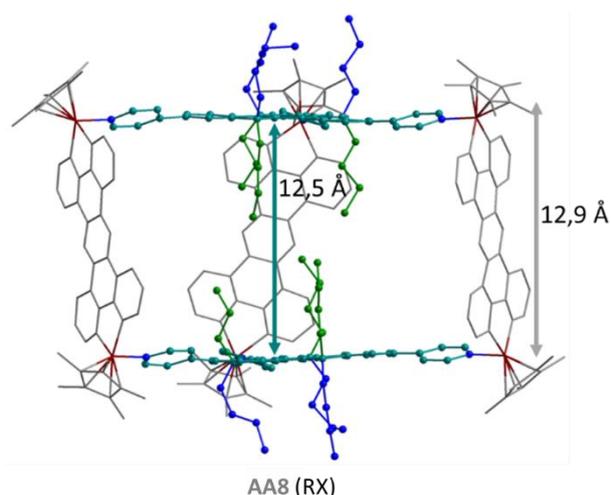
Les hélicènes sont des composés largement utilisés dans le domaine des matériaux moléculaires notamment pour leur propriétés chiroptiques. Leur structure unique a également permis l'accès à des récepteurs moléculaires chiraux construits par les outils de la chimie covalente mais aussi en s'appuyant sur les liaisons covalentes dynamiques et de coordination. ^[147, 287-288] Par ailleurs, ces composés possèdent une chiralité axiale qui engendre la présence de deux énantiomères distincts : l'hélicène P et M, ^[289] qui en fonction du nombre de cycles benzéniques constitutifs, peuvent racémiser à température ambiante. ^[290]

Notre objectif, a été d'exploiter la cavité chirale des cage **AA5 (CC)** et **AA5 (AA)** pour stabiliser l'un des deux énantiomères du 5-Helicene, dont la barrière de racémisation est de 24 kcal/mol. L'encapsulation de ce dernier dans la cage **AA5 (CC)** et la cage **AA5 (AA)** a été démontré par RMN ^1H et RMN DOSY, mais

même à basse température aucun énantiomère ne semble être stabilisé préférentiellement dans la cavité. Des études en dichroïsme circulaire ont donc été menées afin de voir si la signature spectrale des systèmes hôte-invité était différente de celle des cages simples **AA5(CC)** ou **AA5(AA)**. Ces études ont été réalisées à différentes températures : 20°C, 0°C et -10°C. Les résultats sont les mêmes pour toutes : aucune modification de signature spectrale n'est observée, démontrant que l'hélicène présent dans la cage se trouve en équilibre sous ses deux formes. La barrière de racémisation étant trop faible pour le 5-hélicène, le choix d'étudier des hélicènes d'ordre plus grand, possédant une barrière de racémisation plus importante, sera à envisager.

- A partir du ligand **TruxBu₆Py₃** et du complexe de Rhodium **PhenRh**

Afin d'étendre la synthèse de ces auto-assemblages à des édifices métalla-assemblés de plus grande taille, le complexe bis-métallique **PhenRh** a été étudié. Il s'agit d'un complexe dinucléaire de Rhodium

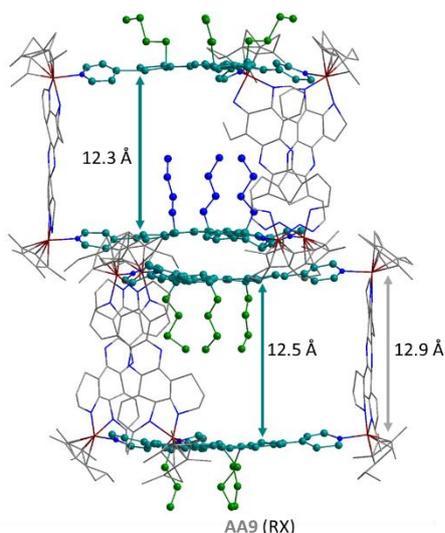


comprenant un espaceur tétrapyrrodo-phénazine, lui conférant une distance de 12,8 Å entre les centres métalliques (soit 4 Å de plus que le complexe **NaphtoRu**). Le comportement de ce complexe avec le ligand **TruxBu₆Py₃** a été étudié afin d'évaluer l'influence de la taille de la cavité sur le processus d'auto-assemblage. L'édifice **AA8** obtenu a été caractérisé par RMN ¹H, RMN DOSY, spectrométrie de masse FTICR et diffraction des rayons X. La présence des trois stéréoisomères possibles AA/CC et AC a été démontrée par RMN

¹H en solution. A l'état solide, seul le couple d'énantiomères AA/CC a cristallisé (plusieurs cristaux ont été analysés), et montre la formation d'un prisme légèrement déformé. La cavité de **AA8**, plus grande que celle de son homologue **AA1**, est donc aussi moins encombrée. Les propriétés de complexation de cet édifice ont donc été étudiées pour des molécules aromatiques planes. L'encapsulation de molécules telles que le coronène, le pérylène ou le pyrène a été démontrée par RMN ¹H et RMN DOSY et une modélisation MM+ a confirmé la possibilité de former un complexe d'inclusion invité \subset **AA8**, moyennant un repliement partiel des chaînes butyles.

- A partir du ligand **TruxBu₃Py₃** et du complexe de Rhodium **PhenRh**

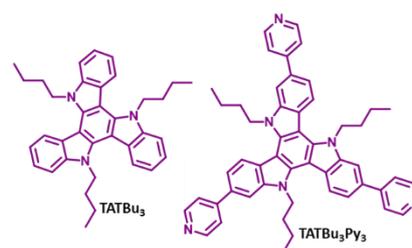
La réaction du complexe **PhenRh** avec le ligand chiral **TruxBu₃Py₃** a permis la construction d'une nouvelle cage métalla-assemblée contenant une cavité étendue **AA9**. Cet édifice a été caractérisé par RMN ¹H, RMN DOSY, spectrométrie de masse FTICR et diffraction des rayons X. La formation de l'ensemble des stéréoisomères (AA, CC et AC) a été observée en solution par RMN ¹H ainsi qu'à l'état solide par analyse de cristaux par diffraction des rayons X. De plus, cet édifice présente une configuration des ligands différente de celle observée dans **AA5**, avec notamment une cavité partiellement occupée par trois chaînes



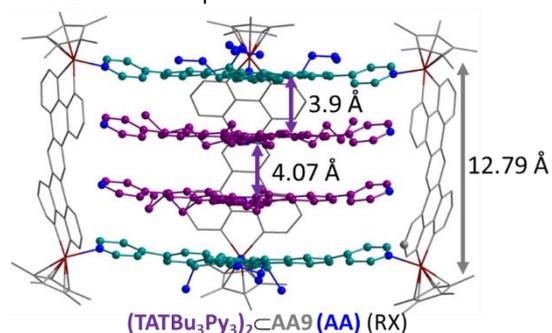
butyles. Cette configuration intermédiaire permet à la fois de combler le vide important de la cavité comprise entre les deux motifs truxènes de **AA9**, tout en ménageant une liberté conformationnelle suffisante pour les trois chaînes butyles extérieures. Malgré cet encombrement partiel, la complexation d'une molécule plane aromatique tel qu'un dérivé du naphthalenediimide (MeNDI) a été démontrée par une courbe de Job et une constante d'association de l'ordre de 10^3 a été calculée dans le nitrométhane. Malheureusement, la structure par diffraction des rayons X n'a pas pu être obtenue pour le complexe d'inclusion. Par conséquent une modélisation MM+ a été effectuée et confirme que l'espace disponible dans la cavité

permet l'encapsulation d'une molécule plane aromatique. Une distance truxène-MeNDI de 3,5 Å et des distances de contact butyle-MeNDI de 3,7 Å ont été déterminées.

Avec l'objectif de contrôler la structuration des édifices par effet template lors de la complexation d'un invité, un nouveau candidat a été sélectionné afin de maximiser la surface d'interaction avec les motifs truxènes de la cage **AA9**. Le motif retenu est à base triazatruxène (TAT). Ce dernier présente en effet la même géométrie que le motif truxène constitutif des deux parois de la cage, mais la présence de l'atome d'azote sur le pont_{Ar-Ar} (triazatruxène) au lieu d'un atome de carbone sp^3 (truxène)



permet de conserver une structure plane tout en fonctionnalisant l'atome d'azote. L'encapsulation de **TATBu₃**, un motif triazatruxène N-fonctionnalisé par des chaînes butyle, a été démontrée par RMN ¹H et RMN DOSY sans pour autant entraîner de modification structurale de **AA9**. Un composé pi-étendu porteur de trois groupes pyridyle a alors été testé (**TATBu₃Py₃**).



Ce composé a permis la formation du complexe sandwich à deux molécules d'invité (**(TATBu₃Py₃)₂AA9**) qui a été caractérisé à la fois en solution et à l'état solide. La structure par diffraction des rayons X démontre le changement de configuration de l'édifice, dans lequel l'ensemble des chaînes butyles pointent désormais à

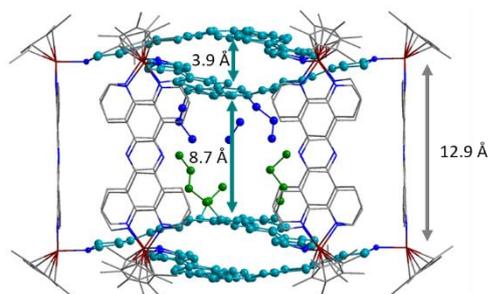
l'extérieur de la cavité, permettant ainsi de maximiser les interactions π - π dans le complexe hôte-invité. Ce complexe est également stabilisé par des interactions $n \rightarrow \pi^*$ Ar qui se forment entre les atomes d'azote des pyridines des invités et les panneaux latéraux de la cage (complexe **PhenRh**).

Le complexe d'inclusion **(TATBu₃Py₃)₂AA9** est un bon candidat pour l'étude du contrôle du relargage d'un invité, notamment par la présence de trois fonctions pyridyle sensibles aux variations de pH. Le

relargage de l'invité **TATBu₃Py₃** a ainsi été démontré lors de sa protonation en milieu acide. Le phénomène s'avère réversible puisque l'ajout de base entraîne la reformation du complexe **(TATBu₃Py₃)₂⊂AA9**, toutefois accompagné de produits de dégradation.

Le dérivé **TATBu₃Py₃** peut lui-même servir de ligand, pour former un édifice auto-assemblé. Ainsi, la présence des deux ligands à l'intérieur de la cavité dans le complexe robuste **(TATBu₃Py₃)₂⊂AA9**, peut être utilisée pour former un complexe d'inclusion original **cage⊂AA9**, en ajoutant par exemple le complexe bis-métallique de ruthénium **OxalatoRu**. Ce dernier est en effet susceptible de générer une cage de plus petite taille que **AA9**, par auto-assemblage avec le ligand **TATBu₃Py₃**. Malheureusement, l'ajout du complexe **OxalatoRu** entraîne la formation des deux cages indépendantes. Les perspectives de ce travail préliminaire restent nombreuses, et notamment la construction de systèmes **cage⊂cage** peut être envisagée sur la base d'interactions donneur-accepteur entre hôte et invité.

Sur la base des travaux menés avec le complexe **NaphtoRu** qui a permis la formation d'un [2]caténaire de cages, le comportement de l'auto-assemblage **AA9** a été étudié dans des conditions de solvant et de concentration variées, avec le complexe étendu **PhenRh**. La formation de cages entrelacées a été

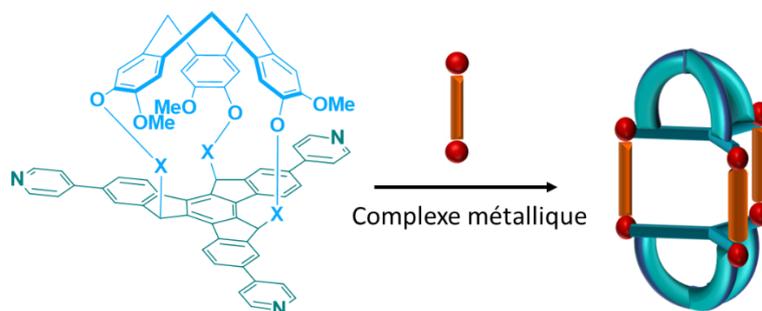


AA10 (RX)

démontrée par RMN ¹H, RMN DOSY, spectrométrie de masse FTICR et diffraction des rayons X. A la différence de l'édifice **AA7** qui ne peut être obtenu qu'à haute concentration ($C > 5 \times 10^{-2}$ M dans le méthanol-d₄), l'édifice entrelacé **AA10** est obtenu en solution beaucoup plus diluée dans l'acétonitrile ($C = 10^{-3}$ M). La structure obtenue par analyse de cristaux par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation du [2]caténaire avec une

disposition similaire à celle observée dans **AA7**. Enfin, l'ajout du substrat **TATBu₃Py₃** permet de dissocier **AA10** celui pour former le complexe d'inclusion 2:1 **(TATBu₃Py₃)₂⊂AA9**, démontrant à cette occasion la robustesse de ce dernier.

- Vers des cages auto-assemblées à bases truxène et cyclotrivratriylène.



X = (CH₂)_n, cycle triazole...

Figure 146 : récepteur hybride à base truxène et CTV.

Au cours de ma thèse, un nouveau projet a été initié en collaboration avec le Professeur Alexandre Martinez de l'université d'Aix-Marseille. L'objectif est de synthétiser des assemblages présentant deux types de cavité chirale, respectivement à base truxène et cyclotrivéatrylène (CTV) (Figure 146). De nouveaux ligands à base truxène portant à la fois des motifs pyridines pouvant être engagés dans des liaisons de coordination, et des fonctions réactives permettant de greffer un motif cyclotrivéatrylène (CTV) ont ainsi été ciblés.

Sur la base des motifs CTV accessibles d'un point de vue synthétique et fournis par l'équipe du Pr. Alexandre Martinez, 3 voies de synthèse ont été envisagées (Schéma 17).

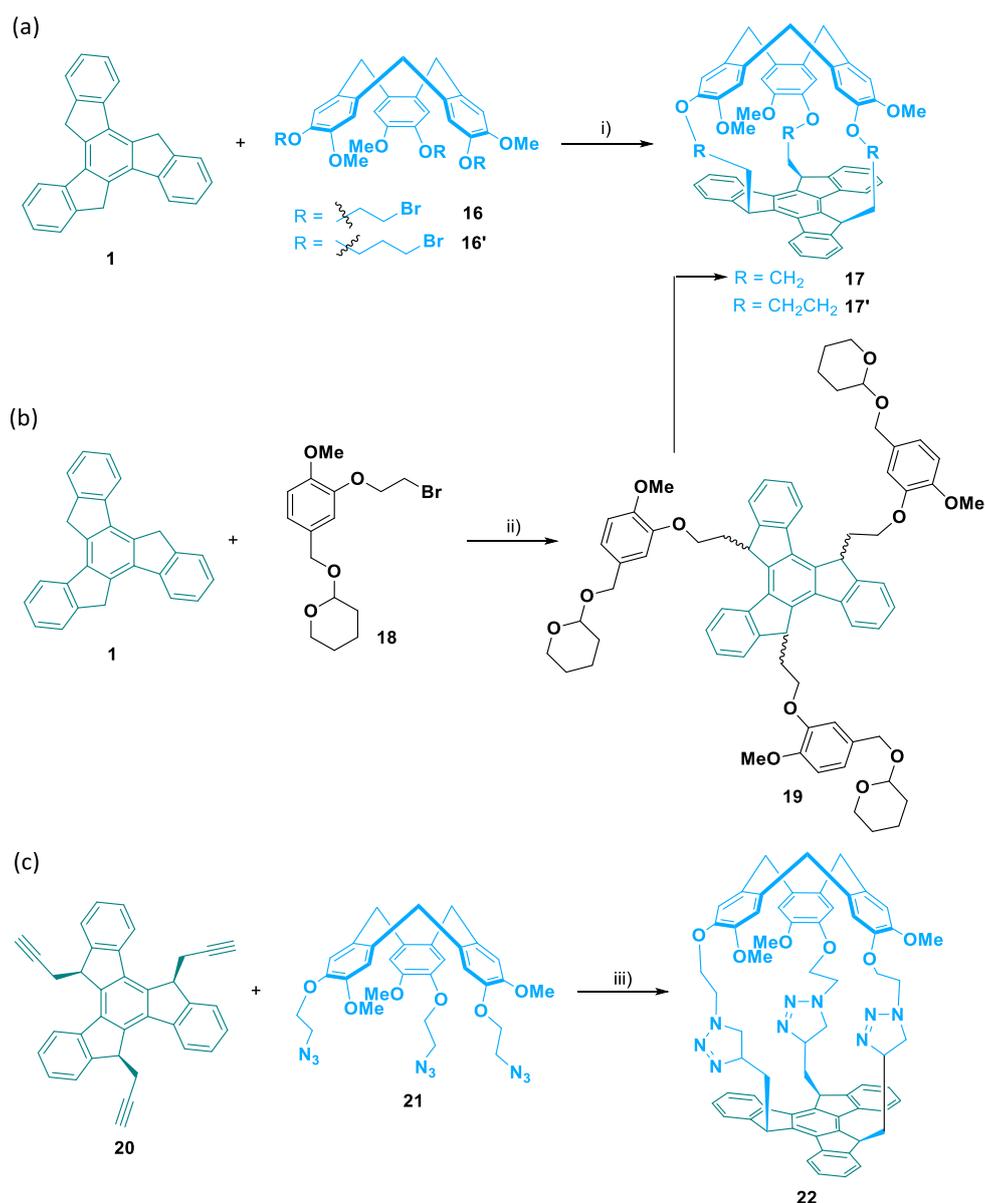


Schéma 17 : Voies de synthèse envisagées : Voie a) i) *n*-BuLi (3,5 eq.), composé **16** (1,5 eq.), THF, ta ; Voie (b) ii) *n*-BuLi (3,5 eq.), composé **17** (3,5 eq.), THF, ta ; iii) Voie (c) Composé **21** (1.1 eq.), CuSO₄, 5H₂O (10% en mol), Ascorbate de Sodium (40% en mol), THF, H₂O, ta ou catalyseur Cu(I) (5% en mol), DCM, Argon, ta.

Les voies A et B s'inspirent de la synthèse des ligands utilisés pendant la thèse. Elles font intervenir une réaction de substitution nucléophile entre le truxène **1** et soit le dérivé du CTV (**16**) portant des chaînes 2-bromoéthyle (-CH₂CH₂Br), ou soit le précurseur **18** du CTV **17** correspondant. Malheureusement, dans les deux cas, seule la réaction d'élimination est observée. La voie A a alors été conduite sur un dérivé CTV **16'** portant des chaînes (-CH₂CH₂CH₂Br), mais, mais dans ce cas la réaction n'a pas eu lieu et seuls les produits de départ sont récupérés.

Une autre voie d'accès (C) a alors été envisagée par réaction click CuAAC faisant intervenir le dérivé CTV **21** portant trois fonctions azoture et un dérivé truxène fonctionnalisé par trois chaînes à terminaison alcyne (**20**). La voie de synthèse suivie pour synthétiser le composé tris(propyne) **20** est représentée dans le Schéma 18. Ce composé a été obtenu avec un bon rendement global en suivant une procédure similaire à celle utilisée pour obtenir le dérivé tributyltruxène.

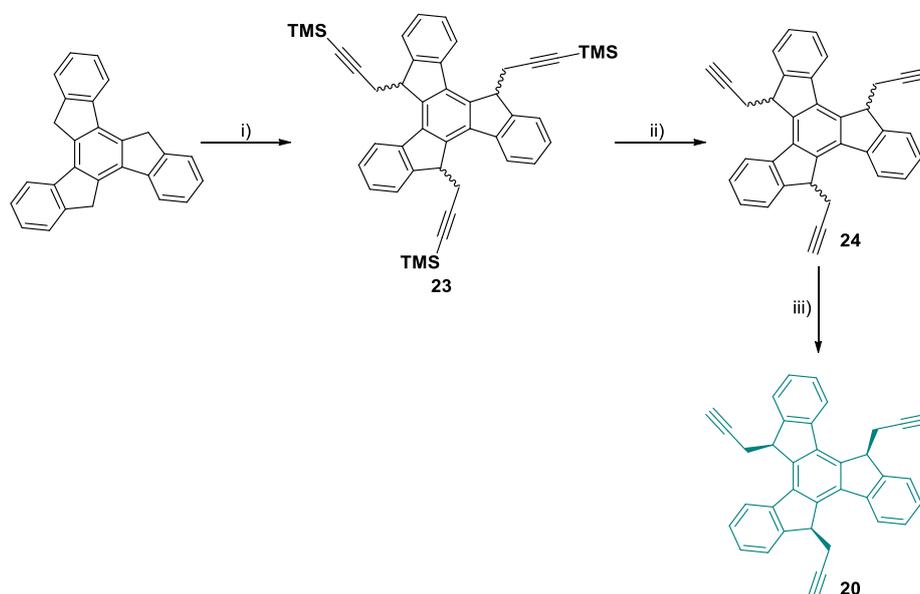


Schéma 18: i) *n*-BuLi (3,8 eq.), THF, ta, 30mn puis 3-Bromo-1-(triméthylsilyl)-1-propyne (3,8 eq.), THF, ta, une nuit, 64% ; ii) TBAF in THF (1 M, 12eq.), DCM, ta, 30 min, 72% ; iii) tBuOK (3,5 eq.), tBuOH, 90°C, 30 min, 65%.

De nombreuses conditions réactionnelles ont été testées pour coupler le truxène **20** et le CTV **21** par réaction Click (Schéma 17, iii) mais aucune n'a permis d'obtenir le composé attendu. Dans chaque cas, les composés de départ ont été récupérés. Des réactions modèles ont été menées avec le phénylacétylène d'une part et le l'azoture de phényl d'autre part. Ces réactions ont conduit aux composés de couplage attendus avec de bon rendements, ce qui exclut un problème de réactivité et suggère une incompatibilité géométrique entre les espèces truxène et CTV sélectionnées.

Faute de temps ce projet n'a pas abouti mais des travaux sont actuellement en cours pour produire un dérivé truxène tris(pentyne) (à la place de tris(propyne)) susceptible de réagir avec le CTV-N₃ **21**. Si cette voie s'avère concluante, il restera à l'appliquer au cas d'un cœur truxène fonctionnalisé par des fonctions pyridile.

Partie Expérimentale

1. Instrumentation

Characterizations and NMR experiments were carried out on an NMR Bruker Avance III 300 spectrometer or an NMR Bruker Avance III HD 500 spectrometer (Bruker, Wissembourg, France) at 298 K by using perdeuterated solvents. ^1H and DOSY NMR spectra were analyzed with the MestReNova software (12.0.1, Mestrelab Research, Santiago de Compostela, Spain). MALDI-TOF-MS spectra were recorded on a MALDI-TOF Bruker Biflex III instrument (Bruker, Wissembourg, France) by using a positive-ion mode. Very high resolution ESI-FTICR mass spectra were performed in positive detection mode on a 7T Solarix 2xR (Bruker Daltonics, Wissembourg, France). UV-visible absorption spectra of the compounds in spectrophotometric grade solvents were recorded in 0.1 or 1 cm length quartz cuvettes on a VARIAN CARY 50 SCAN spectrophotometer at room temperature with a 300 nm/min scan rate. Circular Dichroism spectra were recorded in spectrophotometric grade solvents in 1 cm length quartz cuvettes on a JASCO J-1500 Spectrophotometer.

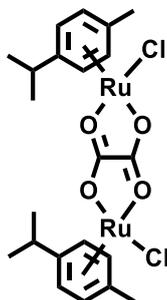
2. Chemicals

All reagents were of commercial reagent grade (SIGMA Aldrich, TCI, Combi Block, Acros Fisher) and were used without purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Silica gel chromatography was performed with a SIGMA Aldrich Chemistry SiO_2 (pore size 60Å, 40-60 μm technical grades) (SIGMA Aldrich, Steinheim, Germany).

Pillararene **21** were provided by the group of Alexandre Martinez. Complexes **OxalatoRu**,^[291] **BenzoRu**,^[292] **NaphtoRu**^[293] **TetraRu**^[293] and **PhenRh**,^[195] as well as compounds 6,11-dihydroxytetracene-5,12-dione,^[294] Truxene derivatives **(1)**,^[229] **(2)**-**(3)**-**(4)**,^[295] **(7)**-**(8)**,^[296] 1,10-phenanthroline-5,6-dione **(11)**,^[297] (tpphz) **(12)**,^[283] **(13)**-**(14)**-**(15)**,^[298] were synthesized using procedures described in the literature.

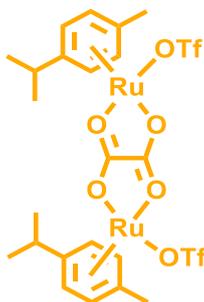
3. Procedures

OxalatoRu(Cl₂):^[291]

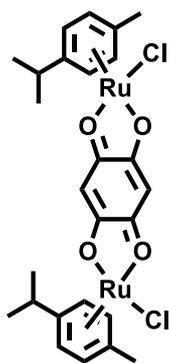


To a solution of Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (500 mg, 0.8 mmol) in chloroform/methanol (1/1, 50 mL) was added ammonium oxalate (116 mg, 0.8 mmol). The mixture was refluxed overnight, then the solvents were evaporated. The residue was taken up in DCM, and the resulting mixture filtered to remove the salts. The filtrate was evaporated to dryness to give the product as an orange powder (464 mg, 90%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃) : δ 5.57 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H), 5.33 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H), 2.87 (m, 2H), 2.23 (s, 6H), 1.32 (s, 6H), 1.30 (s, 6H).

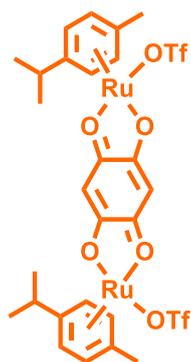
OxalatoRu:^[291]



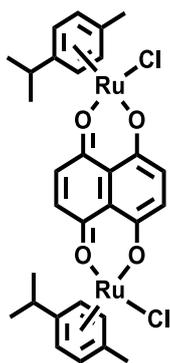
Solid silver trifluoromethanesulfonate (389 mg, 1.5 mmol) was added to a solution of **OxalatoRu(Cl₂)** (476 mg, 0.7 mmol) in methanol (50 mL). The mixture was stirred, in darkness, at room temperature overnight. Then the mixture was filtered twice to remove all the salts. The filtrate was evaporated to give the complex **OxalatoRu** (480 mg, 69%). Recrystallisation from methanol/ether gave well shaped orange crystals. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CD₃NO₂): δ 5.92 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H), 5.71 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H), 2.92 (m, 2H), 2.30 (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.39 (s, 6H).

BenzoRu(Cl₂):^[299]

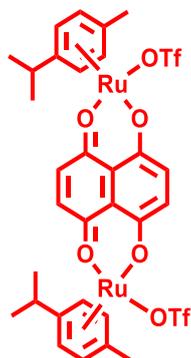
To a solution of Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (500 mg, 0.8 mmol) in methanol (30 mL) was added 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone (114 mg, 0.8 mmol). The mixture was stirred two hours at room temperature. Then, the solid was filtered and washed with Et₂O to give **BenzoRu(Cl₂)** as a red powder (476 mg, 86%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 5.80 (s, 2H), 5.63 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H), 5.38 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H), 2.91 (m, 2H), 2.29 (s, 6H), 1.34 (s, 6H), 1.31 (s, 6H).

BenzoRu:^[299]

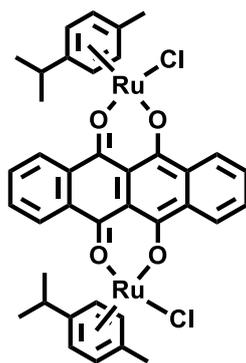
Solid silver trifluoromethanesulfonate (389 mg, 1.5 mmol) was added to an Argon degassed solution of compound **BenzoRu(Cl₂)** (479 mg, 0.7 mmol) in methanol (50 mL). The mixture was stirred, in darkness, at room temperature during 48h. Then the mixture was filtered twice to remove all the salts. The filtrate was evaporated and the residue was taken up in MeOH. Et₂O was added for precipitation and the solid was filtrated to give **BenzoRu** (561 mg, 88%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 6.05 m, 2H), 5.88 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H), 5.83 (m, 4H), 2.91 (m, 2H), 2.29 (s, 6H), 1.34 (s, 6H), 1.31 (s, 6H).

NaphtoRu(Cl₂):^[293]

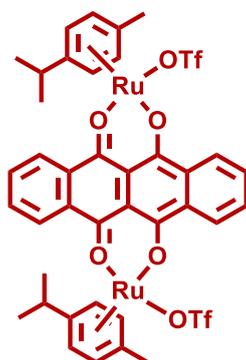
To a solution of Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (640 mg, 1.0 mmol) in ethanol (100 mL) was added 5,8-dihydroxynaphthalene-1,4-dione (199 mg, 1.0 mmol) and sodium acetate (171 mg, 2.0 mmol). The mixture was stirred at 90°C overnight. Then, the solid was filtered and rinsed with successively : ethanol, water, acetone and Et₂O to obtain compound **NaphtoRu(Cl₂)** as a dark green powder (564 mg, 74%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 6.95 (s, 4H), 5.49 (d, ³J = 7.5 Hz, 4H), 5.23 (d, ³J = 7.5 Hz, 4H), 2.86 (m, 2H), 2.22 (s, 6H), 1.31 (d, ³J = 6.9 Hz, 12H).

NaphtoRu:^[293]

Solid silver trifluoromethanesulfonate (377 mg, 1.5 mmol) was added to a solution of **NaphtoRu(Cl₂)** (500 mg, 0.7 mmol) in dichloromethane (50 mL). The mixture was stirred, in darkness, at room temperature overnight. Then the mixture was filtered, the solid was poured into methanol and precipitate with Et₂O. The remaining solid was filtered, washed with Et₂O and dried under vacuum to give the complex **NaphtoRu** as a dark powder (639 mg, 91%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 7.35 (s, 4H), 5.88 (d, ³J = 6.3 Hz, 4H), 5.64 (d, ³J = 6.3 Hz, 4H), 2.90 (m, 2H), 2.27 (s, 6H), 1.39 (d, ³J = 6.9 Hz, 12H).

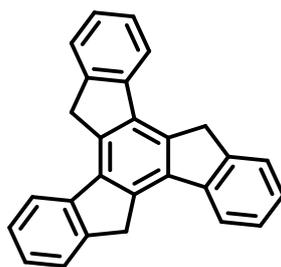
TetraRu(Cl₂)^[293]

To a solution of Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (211 mg, 0.3 mmol) in ethanol (25 mL) was added 6,11-dihydroxytetracene-5,12-dione^[294] (100 mg, 0.3 mmol) and sodium acetate (51,3 mg, 0.6 mmol). The mixture was stirred 5h under sonication and then heated 24h at 55°C. Then, the solid was filtered and washed with successively: ethanol, water, acetone and Et₂O to give **TetraRu(Cl₂)** as a dark powder (241 mg, 84%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.45 (m, 4H), 7.63 (m, 4H), 5.61 (d, ³J = 5.9 Hz, 4H), 5.33 (d, ³J = 5.9 Hz, 4H), 3.04 (m, 2H), 2.33 (s, 6H), 1.44 (d, ³J = 6.9 Hz, 12H).

TetraRu^[293]

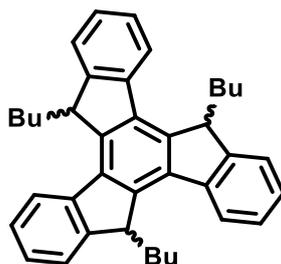
Solid silver trifluoromethanesulfonate (149 mg, 0.6 mmol) was added to a solution of the previous compound (241 mg, 0.3 mmol) in dichloromethane (30 mL). The mixture was stirred, in darkness, at room temperature overnight. Then the mixture was filtered, the solid was poured into methanol and precipitated with Et₂O. The remaining solid was filtered, washed with Et₂O and dried under vacuum to give the complex **TetraRu** as a dark powder (245 mg, 80%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 8.37 (m, 4H), 7.60 (m, 4H), 5.68 (d, ³J = 5.9 Hz, 4H), 5.42 (d, ³J = 5.9 Hz, 4H), 2.67 (m, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.10 (d, ³J = 6.9 Hz, 12H).

Truxene (**1**):^[229]



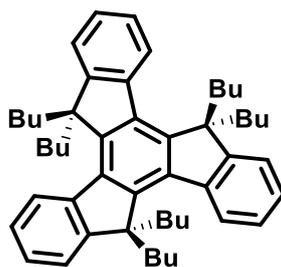
To a stirred suspension of 1-indanone (10 g, 75.7 mmol) in glacial acetic acid (40 mL), was added hydrochloric acid (20 mL). The reaction mixture was heated at 100°C overnight. Then, the precipitate was poured into ice water and collected by filtration. The solid was washed with water, acetone, Et₂O and pentane to give the truxene **1** (6.91 g, 20.18 mmol, 80%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.94 (d, ³J = 6.0 Hz, 3H), 7.69 (d, ³J = 6.0 Hz, 3H), 7.50 (t, ³J = 6.0 Hz, 3H), 7.40 (t, ³J = 6.0 Hz, 3H), 4.25 (s, 6H).

Compound (**2**):^[295]



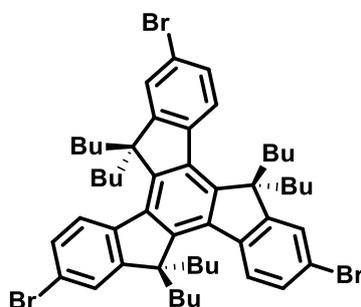
To a stirred suspension of truxene **1** (6 g, 17.5 mmol) in freshly distilled THF (250 mL) under argon, *n*-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane, 27 mL, 66.5 mmol) was added drop wise over a 30 min period at 0°C. Then the solution was warmed to room temperature and stirred an additional 30 min. Subsequently, freshly distilled bromobutane (7 mL, 66.5 mmol) was added at 0°C. After stirring overnight at room temperature, the mixture was poured into water and extracted with dichloromethane. After extraction of the aqueous layer, the organic extracts were dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated and dry vacuum. The residue was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether/dichloromethane (80/20 v/v) to **2** as a syn-anti mixture compound (8.43 g, 16.5 mmol, 93%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.02-7.96 (m, 3H), 7.70-7.66 (m, 3H), 7.53-7.47 (m, 3H), 7.43-7.36 (m, 3H), 4.70-4.53 (m, 3H), 2.42-2.12 (m, 6H), 1.21-1.02 (m, 6H), 0.77-0.64 (m, 9H).

Compound **(3)**:^[295]



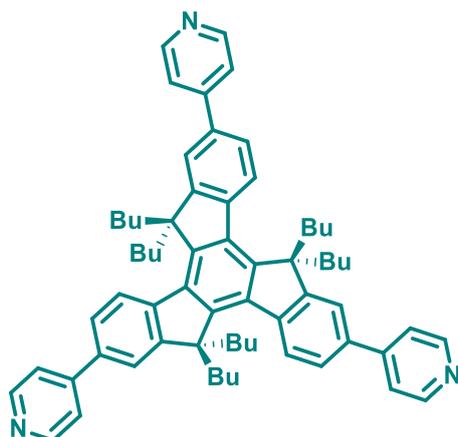
To a stirred suspension of compound **2** (1 g, 1.96 mmol) in freshly distilled THF (30 mL) under argon, *n*-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane, 6.1 mL, 9.8 mmol) was added drop wise over a 30 min period at 0°C. Then the solution was warmed to room temperature and stirred an additional 30 min. Subsequently, freshly distilled bromobutane (1.03 mL, 9.55 mmol) was added at 0°C. After stirring for five hours at room temperature the mixture was poured into water and extracted with dichloromethane. After extraction of the aqueous layer, the organic extracts were washed with brine, dried over magnesium sulfate and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether to give compound **3** (1.04 g, 1.53 mmol, 78 %) as a yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.41 (d, ³J = 7.0 Hz, 3H), 7.50 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H), 7.40 (m, 6H), 3.02 (m, 6H), 2.14 (m, 6H), 0.96-0.86 (m, 12H), 0.59-0.39 (m, 30H).

Compound **(4)**:^[295]



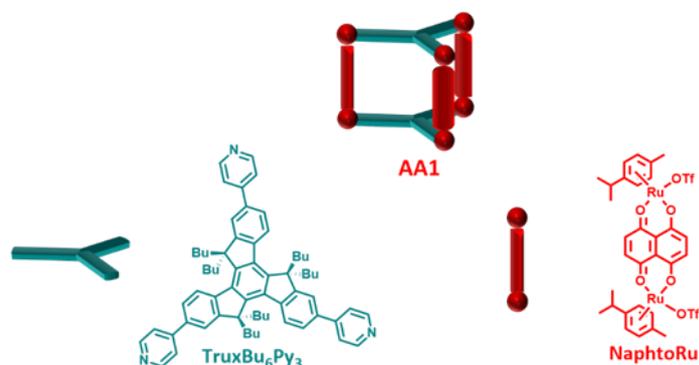
Bromine (0.1 mL, 1.94 mmol, 3.5 equivalents) was added to a stirred suspension of compound **3** (370 mg, 0.545 mmol) in dichloromethane (20 mL) over a 5 min period at room temperature with protection from light. After one night, methanol (50 mL) was added. The resulting precipitate was filtered off and washed with methanol, Et₂O, and pentane to give compound **4** (412 mg, 0.445 mmol, 83%) as a pale yellow solid. ¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 3H), 7.57 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 3H), 7.52 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 3H), 2.89-2.83 (m, 6H), 2.07-2.01 (m, 6H), 0.98-0.81 (m, 12H), 0.58-0.33 (m, 30H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 155.89, 145.04, 138.87, 137.71, 129.41, 125.99, 125.61, 121.09, 55.93, 36.50, 26.47, 22.76, and 13.80. HRMS: found: 912.2487; calculated: 912.2480.

Ligand **TruxBu₆Py₃**:



An aqueous solution of K_2CO_3 (0.64 g in 2.5 mL, 4.63 mmol, 20 equivalents) and 4-pyridinylboronic acid (86 mg, 0.699 mmol, 3.2 equivalents) were added to a stirred suspension of **4** (200 mg, 0.218 mmol) in toluene (7 mL) and ethanol (3.5 mL). The mixture was degassed by bubbling argon for 30 min. Then, tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (70 mg, 0.060 mmol) was added, and the mixture was vigorously stirred and heated to 90 °C. After 48 h, the mixture was cooled to room temperature and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over magnesium sulfate, and then the solvent was evaporated. The residue was purified by chromatography on silica gel by using dichloromethane/ethyl acetate/methanol/triethylamine (from 99/0/0/1 v/v/v/v to 47/47/5/1 v/v/v/v) to give **TruxBu₆Py₃** (119 mg, 60%) as a pale yellow solid. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.73 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 6H), 8.51 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 3H), 7.77 (s, 3H), 7.75 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 3H), 7.68 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 6H), 3.09–2.99 (m, 6H), 2.26–2.17 (m, 6H), 1.00–0.83 (m, 12H), 0.68–0.54 (m, 12H), 0.47 (t, $^3J = 8.7$ Hz, 18H). ^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ 154.57, 150.29, 148.28, 146.28, 141.17, 138.00, 136.17, 125.32, 125.24, 121.57, 120.54, 55.97, 36.78, 26.60, 22.86, 13.85. HRMS (MALDI-TOF) : found : 910.6043 ; calculated : 909.5961.

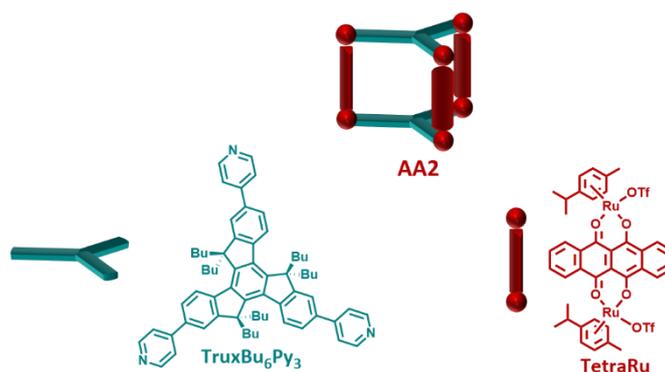
AA1 :



A mixture of **TruxBu₆Py₃** (10 mg, 11 μ mol, 2 equivalents) and the **NaphtoRu** complex (15.78 mg, 16.5 μ mol, 3 equivalents) in methanol (2 mL) was stirred overnight at 50 °C. Then, Et_2O (5 mL) was added, and

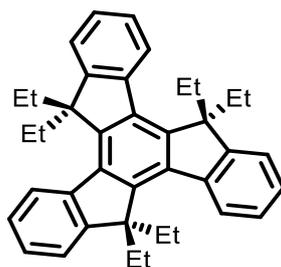
the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA1** (21 mg, 4.5 μmol, 81%) as a dark solid. ¹H NMR (300 MHz, MeOD) : δ 8.47 (d, ³J = 6.3 Hz, 12H), 8.33 (d, ³J = 8.4 Hz, 6H), 7.83 (d, ³J = 6.3 Hz, 12H), 7.79 (m, 12H), 7.30 (s, 12H), 5.87 (d, ³J = 6.1 Hz, 12H), 5.64 (d, ³J = 6.1 Hz, 12H), 2.91–2.82 (m, 12H), 2.54–2.44 (m, 12H), 2.13 (s, 18H), 1.99–2.08 (m, 12H), 1.37 (d, ³J = 6.9 Hz, 36H), 0.86–0.74 (m, 12H), 0.48–0.03 (m, 30H), 0.35 (t, ³J = 7.3 Hz, 18H), –0.14 (t, ³J = 7.0 Hz, 18H), –0.24–(–0.34) (m, 6H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) D = 2.95 × 10⁻¹⁰ m².s⁻¹. FTICR-HRMS (m/z), [**AA1**-3TfO⁻]³⁺ : found : 1415.38771 ; calculated 1415.38762, [**AA1**-4TfO⁻]⁴⁺ : found : 1024.30249 ; calculated 1024.30257, [**AA1**-5TfO⁻]⁵⁺ : found : 789.65157 ; calculated 789.65155.

AA2 :



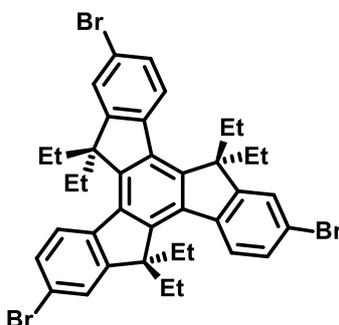
A mixture of **TruxBu₆Py₃** (13 mg, 14.3 μmol, 2 equivalents) and the **TetraRu** complex (22.66 mg, 21.4 μmol, 3 equivalents) in methanol (2.5 mL) was stirred overnight at 50 °C. Then, Et₂O (5 mL) was added, and the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA2** (22 mg, 4.4 μmol, 85%) as a dark solid. ¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.83–8.79 (m, 12H), 8.59 (d, ³J = 6.2 Hz, 12H), 8.21 (d, ³J = 8.4 Hz, 6H), 8.04–7.98 (m, 12H), 7.74 (d, ³J = 6.2 Hz, 12H), 7.68 (d, ³J = 8.4 Hz, 6H), 7.63 (s, 6H), 6.04–6.01 (m, 12H), 5.80–5.78 (m, 12H), 3.01–2.92 (m, 6H), 2.80–2.70 (m, 6H), 2.38–2.28 (m, 6H), 2.23 (s, 18H), 2.01–1.82 (m, 12H), 1.37 (d, ³J = 6.9 Hz, 36H), 0.85–0.64 (m, 12H), 0.30 (t, ³J = 7.3 Hz, 18H), 0.28–0.11 (m, 18H), 0.02–(–0.15) (m, 12H), –0.36 (t, ³J = 7.1 Hz, 18H), (–0.34)–(–0.40) (m, 6H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) D = 2.89 × 10⁻¹⁰ m².s⁻¹. FTICR-HRMS (m/z), [**AA2**-3TfO⁻]³⁺ : found : 1515.41921 ; calculated 1515.41892, [**AA2**-4TfO⁻]⁴⁺ : found : 1099.32576 ; calculated 1099.32605, [**AA2**-5TfO⁻]⁵⁺ : found : 849.67041 ; calculated 849.67033.

Compound (**7**):^[296]



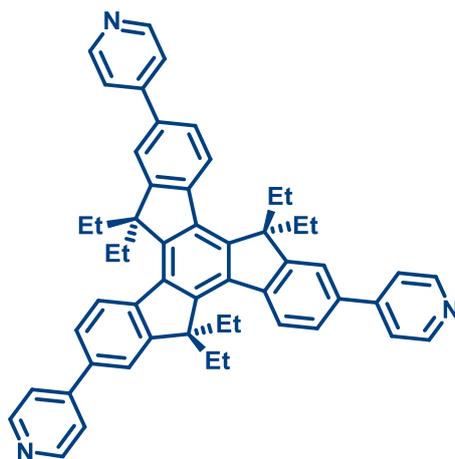
To a solution of Truxene (2.5 g, 7.30 mmol) in anhydrous THF (160 mL) at 0°C was added n-BuLi (17.5 mL, 3.5 eq). The solution was stirred for 2 hours and bromoethane (2.4 mL, 3.5 equivalents) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 3 hours. To the solution was then added n-BuLi (22.5 mL, 4.5 equivalents). The resulting mixture was stirred for 2 hours and bromoethane (3.1 mL, 4.5 equivalents) was added. The mixture was stirred at room temperature for 12 hours. Then, water (150 mL) was added and the mixture was extracted with DCM. The organic layer was dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether / dichloromethane (75/25) as eluant to give **7** as a yellow powder (2.6 g, 70 %). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.23 – 8.14 (m, 3H), 7.25 (m, 3H), 7.19 (m, 6H), 2.85 (m, 6H), 1.99 (m, 6H), 0.04 (t, ³J = 7.3 Hz, 18H).

Compound (**8**):^[296]



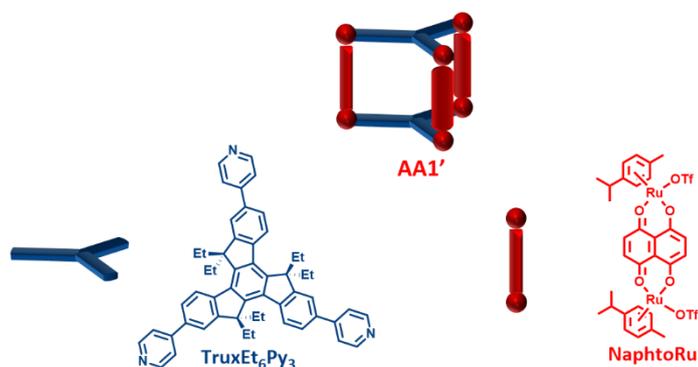
To a solution of **7** (1.0 g, 1,956 mmol) in DCM (10 mL) was added Br₂ (0.4 mL, 3.5 equivalents) at room temperature. The solution was stirred and protected from light for 12 hours at room temperature. The solution was then added Na₂S₂O₃ (30 mL). The mixture was washed with NaHCO₃ and extracted with DCM and was washed a second time with NaCl and extracted with DCM. The organic layer was dried over magnesium sulfate. The product was rinsed with MeOH for precipitation. The product was evaporated to dryness to give compound **8** as a yellow powder (1,1 g, 78 %). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 3H), 7.57 (d, ³J = 8.4 Hz, 3H), 7.52 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 3H), 2.91 (m, 6H), 2.11 (m, 6H), 0.21 (t, ³J = 7.3 Hz, 18H). ¹³C (76 MHz, CDCl₃): δ 155.11, 143.99, 139.18, 138.18, 139.54, 125.92, 125.66, 121.20, 57.15, 29.38, 8.52.

Ligand **TruxEt₆Py₃**:



To a solution of **8** (0,50 g, 0,669 mmol) in Toluene (25 mL) and EtOH (12 mL) was added 4-pyridine boronic acid (0,33 g, 2,68 mmol, 4 equivalents) at room temperature. Then K₂CO₃ (1,94 g, 14,05 mmol, 21 equivalents) in water (8 mL) was added to the solution at room temperature. The solution was degassed under argon and stirred for 40 minutes at room temperature. Pd(PPh₃)₄ (0,23 g, 30 %) was then added to the solution. The solution was degassed under argon and stirred for a few minutes. The solution was stirred and heated at 90°C for 60 hours. Then, the mixture was extracted with DCM, and the organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under vacuum. The crude product was purified by chromatography on silica gel using ethyl acetate / dichloromethane / methanol / triethylamine (from 75/25/0/0 to 50/50/15/1) as an eluant. The solvents were evaporated under vacuum and the resulting solid was washed with NH₄Cl and extracted with DCM. The organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvents were evaporated under vacuum to get compound **TruxEt₆Py₃** as a yellow powder (369 mg, 74 %). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.77 – 8.69 (m, 6H), 8.49 (d, ³J = 8.8 Hz, 3H), 7.76 (s, 3H), 7.75 (d, ³J = 7.2 Hz, 3H), 7.71 – 7.63 (m, 6H), 3.09 (m, 6H), 2.28 (m, 6H), 0.29 (t, ³J = 7.2 Hz, 18H). ¹³C (76 MHz, CDCl₃): δ 153.82, 150.39, 148.22, 145.25, 141.44, 138.47, 136.47, 125.45, 125.20, 121.57, 120.65, 57.17, 29.65, 8.69. HRMS (MALDI-TOF): found: 741.4110; Calculated: 741.4083.

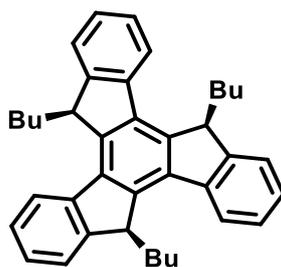
AA1':



A mixture of **TruxEt₃Py₃** (2.00 mg, 2.7 μmol, 2 equivalents) and the **NaphtoRu** complex (3.87 mg, 4.0 μmol, 3 equivalents) in methano-d₄ (500 μL) was stirred one hour at 50°C. The dark-brown solution was

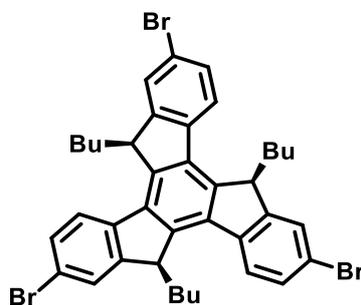
used without any purification. ^1H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 8.45 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 12H), 8.36 (dd, $^4J = 17.4$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, 6H), 7.89-7.83 (m, 12H), 7.78-7.74 (m, 6H), 7.29 (s, 12H), 5.88-5.85 (m, 12H), 5.64 (d, $^3J = 6$ Hz, 12H), 2.87 (q, 6H), 2.14 (s, 18H), 2.60-2.54 (m, 12H), 2.01-21.91 (m, 12H), 1.36 (d, 36H), 0.04 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H), -0.02 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 14H), -0.38 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 4H), -0.52 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 14H). ^1H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) $D = 3.07 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. HRMS analysis has been carried out recently and confirms the exclusive formation of **AA1'**. The detailed results will be included in the final manuscript version.

Compound (**9**):



a solution of compound **2** (6.3 g, 12.3 mmol) was reflux in presence of *t*-BuOK (4.15 g, 36.9 mmol) in freshly distilled *t*-BuOH (60 mL). After stirring for 1 h, NH_4^+Cl^- was added. The mixture was extracted with dichloromethane, the organic extracts were washed with water and dried over magnesium sulfate. Then the solvent was evaporated and the residue was precipitated from petroleum ether to give compound **9** as the syn product (3.14 g, 6.15 mmol, 50 %), as a pale yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 7.84 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 3H), 7.60 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H), 7.45 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H), 7.36 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H), 4.27 (m, 3H), 2.29 (m, 3H), 2.01 (m, 3H), 1.22-0.92 (m, 12H), 0.68 (t, 9H). ^{13}C (76 MHz, CDCl_3): δ 149.1, 141.6, 141.1, 135.7, 126.9, 126.1, 124.9, 123.0, 46.8, 32.0, 27.9, 23.1, 14.3. HRMS (MALDI-TOF): found: 510.3208; calculated: 510.3287.

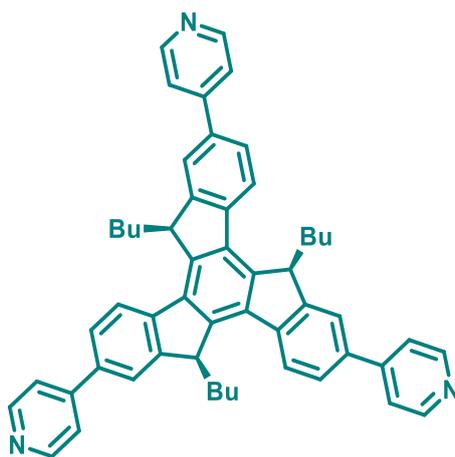
Compound (**10**):



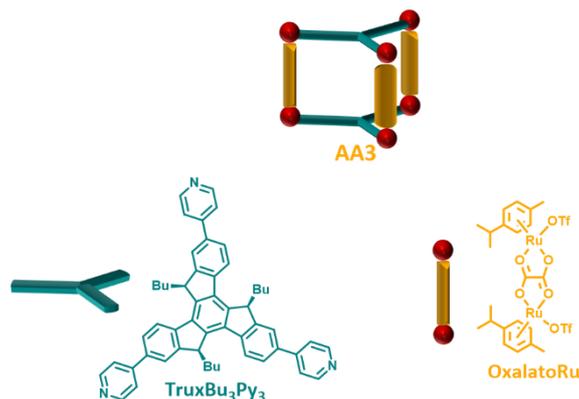
To a stirred suspension of **2** (3.14 g, 6.15 mmol) in dichloromethane (25 mL) was added bromine (1.1 mL, 21.53 mmol) over 5 min period at room temperature under the protection of the light. After one night the reaction mixture was washed with sodium thiosulfate solution and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over magnesium sulfate. The solvent was then

evaporated under vacuum to give compound **10** (2.62 g, 3.51 mmol, 57 %) as a pale yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 7.56 (m, 6H), 7.45 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H), 3.79 (m, 3H), 2.03 (m, 3H), 1.84 (m, 3H), 1.16-0.66 (m, 12H), 0.62 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 9H). ^{13}C (76 MHz, CDCl_3): δ 150.57, 140.98, 139.22, 134.78, 129.91, 127.80, 123.52, 120.30, 46.48, 31.22, 27.06, 22.62, 13.83. HRMS (MALDI-TOF): found: 746.0510; calculated: 746.0581.

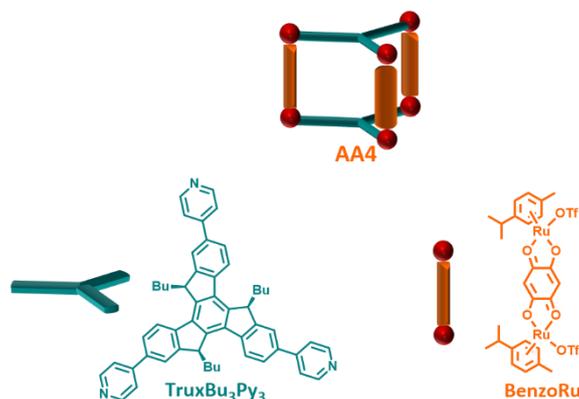
Ligand **TruxBu₃Py₃**:



To a stirred suspension of **10** (1.12 g, 1.49 mmol) in toluene (46 mL) and ethanol (23 mL) was added 4-Pyridinylboronic acid (737 mg, 5.96 mmol) and an aqueous solution of K_2CO_3 (4.41 g in 16 mL of water). The mixture was degassed by bubbling argon during 30 minutes. Then tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (387 mg, 0.45 mmol) was added and the mixture was heated to 90°C and vigorously stirred. After 40 h, the mixture was cooled to room temperature and extracted with dichloromethane. Then the organic extracts were washed with water, dried over magnesium sulfate and the solvent were evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using dichloromethane / ethyl acetate / methanol / triethylamine (from 100/0/0/0 v/v/v/v to 45/45/9/1 v/v/v/v) to give the final ligand **TruxBu₃Py₃** (484 mg, 0,65 mmol, 44 %) as a yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 8.73 (d, $^3J = 6$ Hz, 6H), 7.90 (d, $^3J = 8$ Hz, 3H), 7.80 (d, $^3J = 8$ Hz, 3H), 7.71 (s, 3H), 7.61 (d, $^3J = 6$ Hz, 6H), 4.21 (m, 3H), 2.25 (m, 3H), 2.04 (m, 3H), 0.78-1.20 (m, 12H), 0.63 (t, $^3J = 7$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 150.46, 159.53, 148.30, 142.36, 141.57, 135.95, 135.37, 125.94, 122.92, 121.48, 46.83, 31.57, 27.26, 22.75, 13.92. HRMS (MALDI-TOF): found: 741.3874; calculated: 741.4083.

AA3:

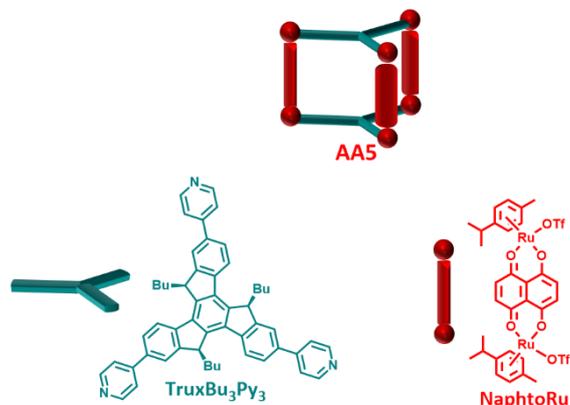
A mixture of **TruxBu₃Py₃** (12 mg, 16.2 μmol , 2 equivalents) and the **OxalatoRu** complex (20.8 mg, 24.3 μmol , 3 equivalents) in methanol (2.4 mL) was stirred one hour at 50°C. Then, Et₂O (5 mL) was added, and the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA3** (30 mg, 7.4 μmol , 90%) as an orange-dark solid. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 8.04 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 5.6 Hz, 12H), 7.88 (d, ³J = 7.9 Hz, 6H), 7.9 (m, 12H), 7.68 (d, ³J = 8.1 Hz, 6H), 7.59 (s, 6H), 5.96 (m, 12H), 5.88-5.75 (m, 12H), 4.54 (s, 2H), 4.50 (s, 4H), 2.89 (q, 6H), 2.25 (s, 18H), 2.13-2.03 (m, 12H), 1.43 (d, 36H), 0.75-0.59 (m, 12H), 0.27 (t, ³J = 7 Hz, 18H), 0.21-0.11 (m, 6H), 0.02-(-0.07) (m, 6H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) D = 3.41 $\times 10^{-10}$ m².s⁻¹. FTICR-HRMS (*m/z*), [**AA3**-3OTf]³⁺: found: 1202.5745; calculated: 1202.2345, [**AA3**-4OTf]⁴⁺: found: 864.9420; calculated: 864.6877

AA4:

A mixture of **TruxBu₃Py₃** (11 mg, 14.8 μmol , 2 equivalents) and the **BenzoRu** complex (20 mg, 22 μmol , 3 equivalents) in methanol (2.2 mL) was stirred one hour at 50°C. Then, Et₂O (5 mL) was added, and the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA4** (30 mg, 7.4 μmol , 96%) as a dark solid. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 8.22-8.12 (m, 12H), 7.85 (d, ³J = 8.1 Hz, 6H), 7.75 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 3.8 Hz, 12H), 7.68 (m, 6H), 7.56 (s, 6H), 7.44 (m, 6H), 6.10-6.06 (m, 12H), 5.88-5.84 (m, 12H), 4.37 (s, 2H), 4.11 (s, 4H), 2.92 (q, 6H), 2.25 (s, 18H), 2.07-1.92 (m, 12H), 1.40 (d, 36H), 0.74-0.56 (m, 12H), 0.26 (m, 18H), 0.18-0.05 (m, 6H), -0.04-(-0.14) (m, 6H). ¹H DOSY NMR

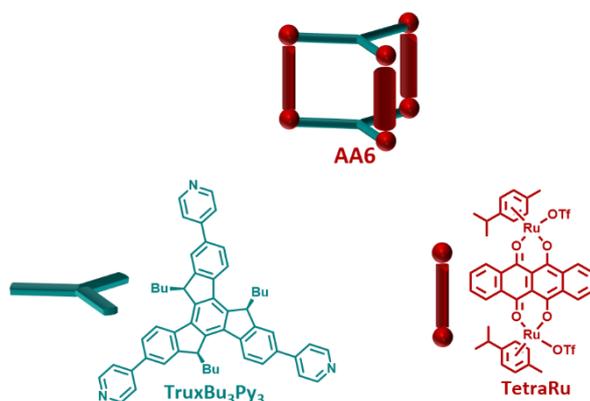
(300 MHz, MeOD) $D = 3.18 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. FTICR-HRMS (m/z), [AA4-3OTf] $^{3+}$: found: 1252.5840; calculated 1252.5837, [AA4-4OTf] $^{4+}$: found: 901.9489; calculated 901.9493.

AA5:



A mixture of **TruxBu₃Py₃** (14 mg, 18.9 μmol , 2 equivalents) and the **NaphtoRu** complex (27 mg, 28.2 μmol , 3 equivalents) in methanol (2.8 mL) was stirred one hour at 50°C. Then, Et₂O (5 mL) was added, and the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA5** (30 mg, 7.4 μmol , 96%) as a dark solid. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 8.36 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 9H), 8.33 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 3H), 7.86 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H), 7.75 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H), 7.65 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 12H), 7.51 (s, 4H), 7.38 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.30 (m, 14H), 7.26 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 5.59-5.85 (m, 12H), 5.63-5.60 (m, 12H), 4.35 (s, 2H), 3.88 (s, 4H), 2.89 (q, 6H), 2.15 (s, 18H), 1.91 (m, 12H), 1.39 (d, 36H), 0.72-0.55 (m, 12H), 0.27 (m, 18H), 0.16-0.05 (m, 6H), -0.05-(-0.16) (m, 6H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) $D = 3.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. FTICR-HRMS (m/z), [AA5-2OTf] $^{2+}$: found: 2028.3758; calculated: 2028.3763, [AA5-3OTf] $^{3+}$: found: 1302.9186; calculated: 1302.9164, [AA5-4OTf] $^{4+}$: found: 939.2111; calculated: 939.2114, [AA5-5OTf] $^{5+}$: found: 721.7788; calculated 721.7786.

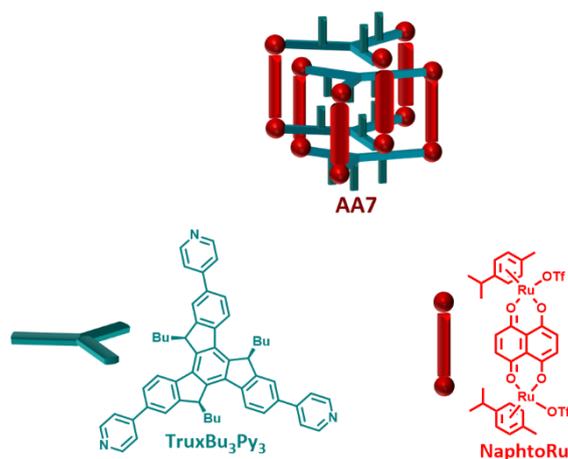
AA6:



A mixture of **TruxBu₃Py₃** (10 mg, 13.5 μmol , 2 equivalents) and the **TetraRu** complex (21 mg, 19.9 μmol , 3 equivalents) in methanol (2 mL) was stirred one hour at 50°C. Then, Et₂O (5 mL) was added,

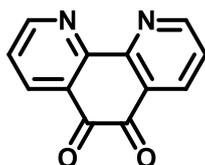
and the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA6** (23 mg, 4.9 μmol, 74%) as a dark solid. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD) : δ 8.85 (m, 12H), 8.54 (m, 6H), 8.36 (m, 6H), 8.07 (m, 12H), 7.55 (m, 12H), 7.37 (m, 6H), 6.03 (m, 12H), 5.83 (m, 12H), 3.07-2.96 (m, 12H), 2.22 (s, 18H), 1.87-1.77 (m, 12H), 1.39 (d, 36H), 0.62-0.50 (m, 12H), 0.18 (m, 18H), 0.01-(-0.23) (m, 12H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) D = 2.97 × 10⁻¹⁰ m².s⁻¹. FTICR-HRMS (*m/z*), [**AA5**-2OTf]²⁺: found: 2179.4282; calculated: 2179.4227, [**AA5**-3OTf]³⁺: found: 1400.2932; calculated: 1400.2977, [**AA5**-4OTf]⁴⁺: found: 1014.7361; calculated: 1014.7350.

AA7:



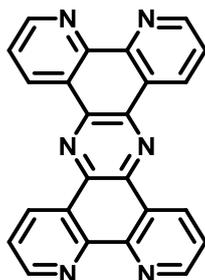
A mixture of **TruxBu₃Py₃** (20 mg, 26.9 μmol, 2 equivalents) and the **NaphtoRu** complex (38.7 mg, 40.4 μmol, 3 equivalents) in methanol (270 μL) was stirred overnight at 50°C. Then, Et₂O (5 mL) was added, and the resulting suspension was centrifuged and washed two times with Et₂O to give **AA7** (40 mg, 5.8 μmol, 68%) as a dark solid. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD) : δ 8.69 (m, 24H), 8.25-8.18 (m, 18H), 8.08-7.95 (m, 12H), 7.88-7.79 (m, 6H), 7.56-7.35 (m, 36H), 6.90 (m, 6H), 6.37 (m, 6H), 6.03-5.66 (m, 24H), 3.06-2.87 (m, 12H), 1.81-1.61 (m, 12H), 0.75-0.59 (m, 12H), 0.36-0.21 (m, 24H), -0.07 (m, 6H), -0.34 (m, 6H), -0.85 (m, 6H), -1.02 (m, 18H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, MeOD) D = 2.24 × 10⁻¹⁰ m².s⁻¹. FTICR-HRMS (*m/z*), [**AA7**-6OTf]⁶⁺: found: 1302.5993; calculated: 1302.5996, [**AA7**-5OTf]⁵⁺: found: 1592.7096; calculated: 1592.7099, [**AA7**-4OTf]⁴⁺: found: 2028.3764; calculated 2028.3756.

1,10-phenanthroline-5,6-dione (**11**):^[297]



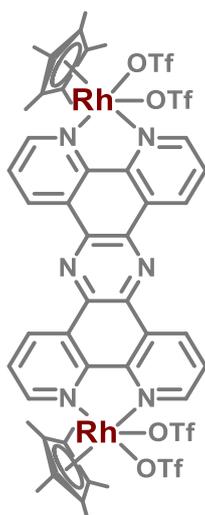
A concentrated solution of sulphuric acid (10 mL) was added drop by drop in a mixture of 1,10-phenanthroline (1.0 g, 6.6 mmol) and KBr (1.0 g, 8.4 mmol) at 0°C. Fuming HNO₃ (5 mL) was then added drop by drop. The solution was vigorously stirred and refluxed for 5 hours. After cooling, the solution was poured in cold water and was neutralized towards pH 7-8 with solid NaHCO₃. The solution was extracted with CHCl₃, and then the organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under vacuum to obtain compound **11** as an orange solid (831 mg, 72%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.12 (dd, ³J = 4.7, ⁴J = 1.8 Hz, 2H), 8.51 (dd, ³J = 7.9, ⁴J = 1.8 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 7.9, 4.7 Hz, 2H).

tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) (**12**):^[283]



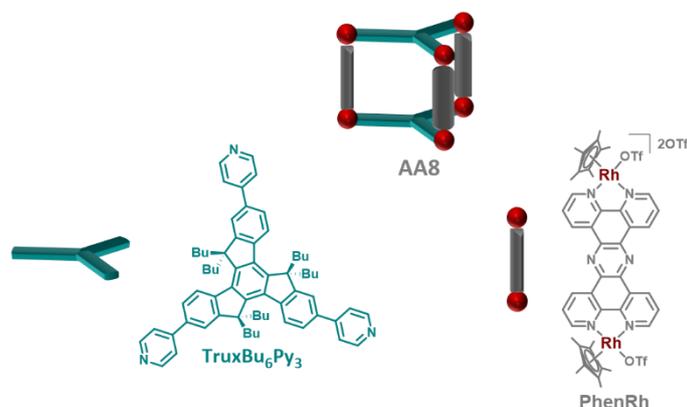
An argon degassed mixture of **11** (896 mg, 4.3 mmol) with NH₄OAc (5.7 g, 73.9 mmol) and Na₂S₂O₄ (140 mg, 0.8 mmol, 15%) was heated to 140°C and stirred for 2h. Water (75 mL) was poured into the cooled mixture and then the mixture was filtrated. Boiling EtOH was added to the obtained solid for recrystallisation and the solid was hot filtered to give compound **12** as a brown-yellow powder (369 mg, 45%). ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 10.27 (dd, ³J = 8.3, ⁴J = 1.3 Hz, 4H), 9.51 (dd, ³J = 5.3, ⁴J = 1.2 Hz, 4H), 8.52 (dd, ³J = 8.3, ⁴J = 5.3 Hz, 4H).

PhenRh:^[195]



To a solution of $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (236 mg, 0.4 mmol) in methanol was added **12** (162 mg, 0.4 mmol). The mixture was stirred overnight at room temperature. Solid silver trifloromethansulfonate (407 mg, 1.6 mmol) was added to the solution. The mixture was stirred, in darkness, at room temperature overnight. Then the mixture was filtered to remove all salts. The filtrate was evaporated and Et_2O was added for precipitation. The solid was centrifuged to give **PhenRh** as a yellow compound (425 mg, 75%). ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2) δ 10.32 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4H), 9.84 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 4H), 8.61 (m, 4H), 1.90 (s, 30H).

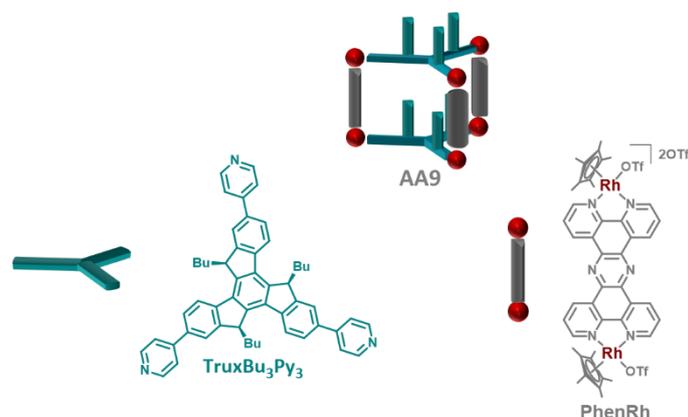
AA8:



A mixture of **TruxBu₆Py₃** (1.5 mg, 1.6 μmol , 2 equivalents) and the **PhenRh** complex (3.6 mg, 2.5 μmol , 3 equivalents) in methanol- d_4 (500 μL) was stirred one hour at 50°C. The yellow solution was used without any purification. ^1H NMR (300 MHz, 298 K, MeOD): δ 10.36-10.32 (m, 12H), 9.90 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 12H), 8.67 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 5.4$ Hz, 12H), 8.44-8.40 (m, 12H), 8.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 6H), 7.92-7.86 (m, 12H), 7.83-7.73 (m, 12H), 2.91-2.77 (m, 6H), 2.71-2.60 (m, 6H), 2.13-2.02 (m, 6H), 1.86 (s, 90H), 1.82-1.75 (m, 6H), 0.83-0.71 (m, 12H), 0.36-0.31 (m, 18H), 0.20-0.06 (m, 12H), -0.11-(-0.24) (m, 12H), -0.38 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 9H), -0.47 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 9H). ^1H DOSY NMR (300 MHz, MeOD): $D = 2.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. FTICR-HRMS (m/z): [**AA8-3OTf**]³⁺: found: 1428.7574; calculated 1428.7575, [**AA8-4OTf**

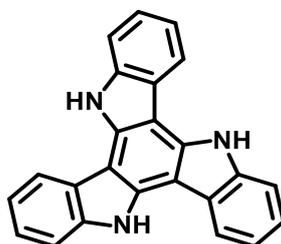
$]^{4+}$: found: 1398.5728; calculated 1398.5720, $[AA8-5OTf]^{5+}$: found: 1089.0671; calculated 1089.0672, $[AA8-6OTf]^{6+}$: found: 882.7301; calculated: 882.7305, $[AA8-7OTf]^{7+}$: found: 735.2099; calculated: 735.2040, $[AA8-8OTf]^{8+}$: found: 624.6848; calculated 624.6845.

AA9:



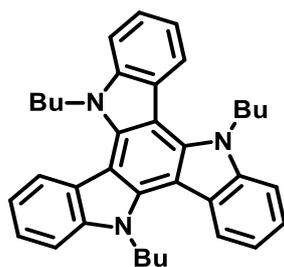
A mixture of **TruxBu₃Py₃** (1 mg, 1,3 μ mol, 2 equivalents) and the **PhenRh** complex (2.9 mg, 2,0 μ mol, 3 equivalents) in nitromethane- d_3 (500 μ L) was stirred one hour at 50°C. The yellow solution was used without any purification. 1H NMR (300 MHz, 298 K, CD_3NO_2): δ 10.35 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 12H), 9.93 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 12H), 8.71-8.68 (m, 12H), 8.42 (m, 12H), 7.91-7.75 (m, 30H), 4.65-4.57 (m, 6H), 2.39-2.20 (m, 6H), 1.90 (s, 90H), 1.26 (m, 6H), 0.95-0.79 (m, 6H), 0.47 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 6H), 0.42 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 12H), 0.27-0.15 (m, 6H), 0.10-(-0.13) (m, 6H), -0.28 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 6H), -0.36 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 12H). 1H DOSY NMR (300 MHz, CD_3NO_2): $D = 2.48 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$. FTICR-HRMS (m/z): $[AA9-4OTf]^{4+}$: found: 1314.4792; calculated 1314.4780, $[AA9-5OTf]^{5+}$: found: 1021.7905; calculated 1021.7919, $[AA9-6OTf]^{6+}$: found: 826.6683; calculated: 826.6679.

Triazatruxene:



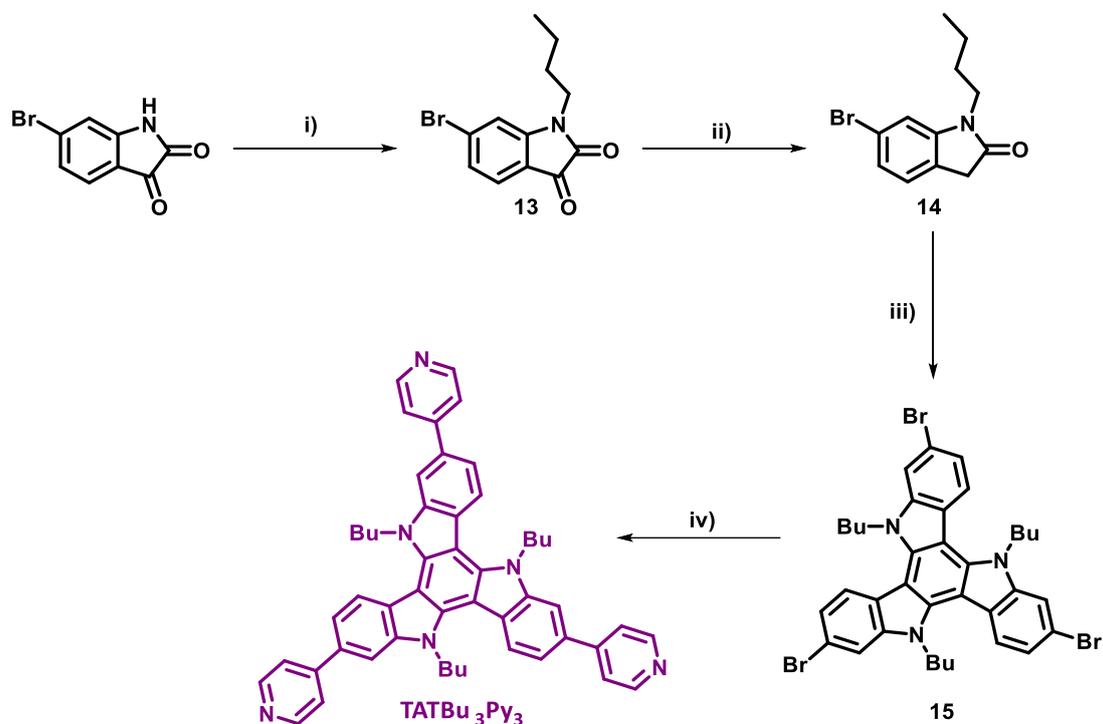
To a stirred suspension of 2-oxindole (10 g, 75 mmol) was added phosphoryl chloride (50 mL). The reaction mixture was heated at 100 °C for 1,5 hour and the mixture was poured into ice and neutralized with 12 M NaOH. Then, the precipitate was filtered and washed with water. The brown solid absorbed on silica-gel from an acetone solution was purified by chromatography on silica gel using dichloromethane as an eluant. Triazatruxene was obtained as a slightly yellow solid (1,1 g, 3.2 mmol, 13%). 1H NMR (300 MHz, 298 K, DMSO): δ 11.86 (s, 3H), 8.66 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H), 7.72 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H), 7.41-7.30 (m, 6H).

TATBu₃:



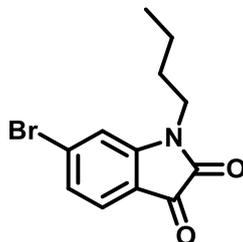
To an Argon degassed solution of triazatruxene (972 mg, 2.8 mmol) in DMF (10 mL) was added NaH 60% (395 mg, 9.8 mmol) at room temperature. After 30 min 1-bromobutane (1,2 mL, 11.2 mmol) was added via syringe and the mixture was stirred for 3 h. The cooled mixture was poured into water and extracted with DCM. Then the organic extracts were washed with water, dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated. The residue was taken up in ethyl acetate and washed five times with saturated NaCl to remove DMF. The solvent was evaporated and the crude mixture was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether/ dichloromethane (75/25) to obtain **TATBu₃** as a slightly yellow solid (1 g, 1.9 mmol, 69%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.17 (d, ³J = 7.2 Hz, 3H), 7.51 (d, ³J = 7.5 Hz, 3H), 7.33 (td, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 3H), 7.22 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 3H), 4.81 (t, ³J = 3.4 Hz, 6H), 1.90-1.80 (m, 6H), 1.23-1.11 (m, 6H), 0.75 (t, ³J = 3.6 Hz, 9H).

TATBu₃Py₃ synthesis:



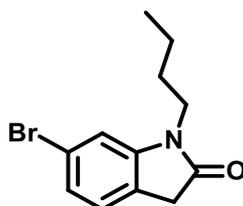
Scheme 1 : Synthesis of **TATBu₃Py₃** : i) NaH (1.2 equiv.), 1-Bromobutane (1.2 equiv.), DMF, rt, 4h, 87% ; ii) N₂H₄, reflux, 3h, 94% ; iii) POCl₃, 70°C, 2 days, 41% ; iv) 4-pyridil Boronic Acid (4 equiv.), K₂CO₃ 2M (20 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (30%), Toluene-EtOH (2:1), 90°C, 2 days, 42%.

6-bromo-1-butylindoline-2,3-dione (**13**):^[298]



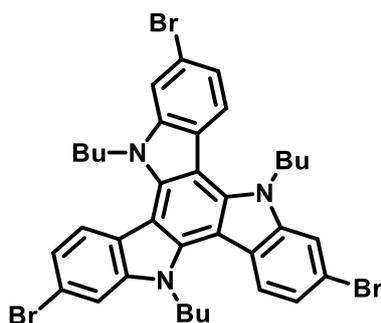
To an Argon degassed solution of compound 6-Bromoisatin (10 g, 44.2 mmol) in DMF (100 mL) was added NaH 60% (2.1 g, 53.0 mmol) at room temperature. After 30 min, 1-brombutane (6 mL, 53.0 mmol) was added via syringe and the mixture was stirred for 4 hours. The mixture was poured into water and extracted with DCM. Then the organic extracts were washed with water, dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated. The residue was taken up in ethyl acetate and washed five times with saturated NaCl to remove all DMF. The solvent was evaporated and the crude mixture was purified by chromatography on silica gel using DCM to obtain compound **13** as a red solid (10.9 g, 87%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.45 (d, 1H), 7.26 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1 Hz, 1H), 7.06 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H), 3.70 (t, ³J = 3.0 Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 0.97 (t, ³J = 3.5 Hz, 3H).

6-bromo-1-butylindolin-2-one (**14**):^[298]



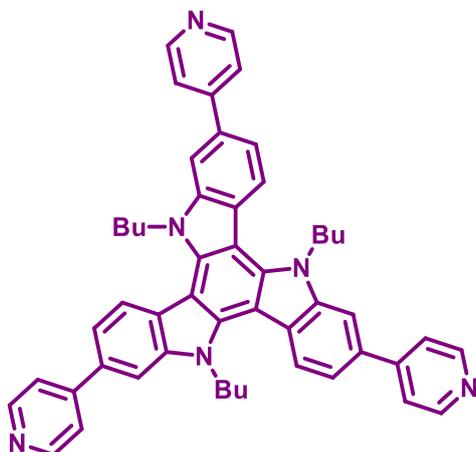
Compound **13** (3.5 g, 12.4 mmol) was stirred in refluxing hydrazine hydrate 65% (150 mL, using as the solvent) for 3h. After cooling, the mixture was extracted with DCM, then the organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under vacuum to get compound **14** as a red solid (3.13 g, 94%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.14 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 7.08 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H), 6.94 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 3.65 (t, ³J = 3.2 Hz, 2H), 3.44 (s, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 0.95 (t, ³J = 3.2 Hz, 3H).

Compound **(15)**:^[298]



A solution of **14** (4.4 g, 16.4 mmol) in POCl₃ (90 mL) was stirred and refluxed overnight. The reaction is cooled with ice, then the mixture is very carefully (very exothermic reaction) poured into a stirred Erlenmeyer filled with 400 mL of ice water. Then, the solid is filtrated and poured into DCM, washed with water. Then the organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated and the remaining solid was rinsed with Et₂O for precipitation. The solid was filtered to obtain compound **15** as a slightly brown solid (1.68 g, 41%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.01 (d, ³J = 7.4 Hz, 3H), 7.70 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 3H), 7.42 (dd, 3J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 3H), 4.73 (t, ³J = 3.5 Hz, 6H), 1.86 (m, 6H), 1.21 (m, 6H), 0.84 (t, ³J = 3.4 Hz, 9H). ¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 141.98, 140.76, 127.83, 126.54, 124.82, 113.53, 112.21, 104.68, 46.51, 33.06, 19.85, 13.52. HRMS (MALDI-TOF): found: 747.4021; Calculated: 747.0458.

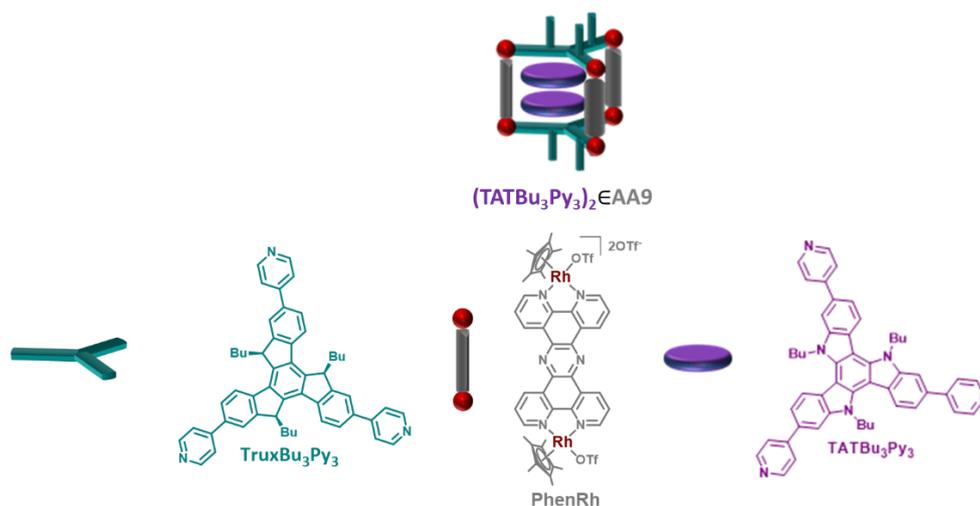
TATBu₃Py₃ :



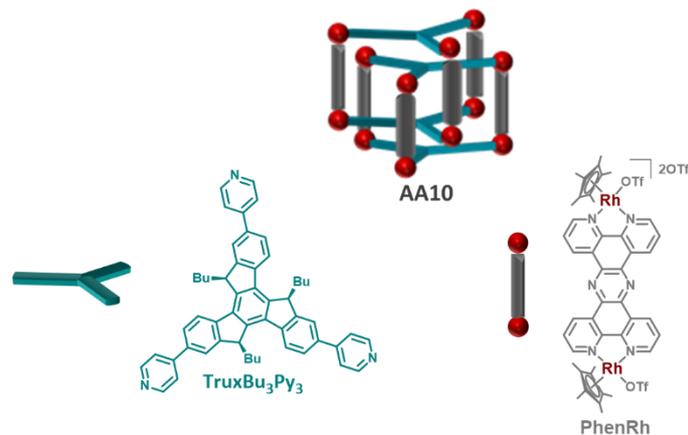
To a stirred suspension of compound **15** (1 g, 1.3 mmol) in toluene (80 mL) and ethanol (40 mL) was added 4-pyridilboronic acid (654 mg, 5,3 mmol) and an aqueous solution of K₂CO₃ (3.9 g in 20 mL, 28 mmol). The mixture was degassed by bubbling argon during 30 minutes. Then tetrakis(triphenylphosphine)palladium (462 mg, 0,3 mmol, 30%) was added and the mixture was heated to 90°C and vigorously stirred. After the weekend, the mixture was cooled to room temperature and extracted with chloroform. Then the organic extracts were washed with water, dried over magnesium sulfate and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel

using chloroform / methanol (from 100/0 to 90/10 v/v) to obtain ligand **TATBu₃Py₃** as a yellow solid (418 mg, 42%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.74 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 6H) 8.37 (d, ³J = 6.9 Hz, 3H), 7.89 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 3H), 7.72 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 6H), 7.67 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 3H), 5.03 (m, 6H), 2.01 (m, 6H), 1.32 (m, 6H), 0.90 (t, ³J = 3.6 Hz, 9H). ¹³C NMR (76 MHz, 295 K, CDCl₃): δ 152.48, 147.73, 144.76, 137.62, 135.20, 125.22, 123.56, 122.34, 121.59, 110.69, 106.84, 50.45, 32.61, 20.40, 13.81. HRMS (MALDI-TOF): found: 744.1569; Calculated: 744.3946.

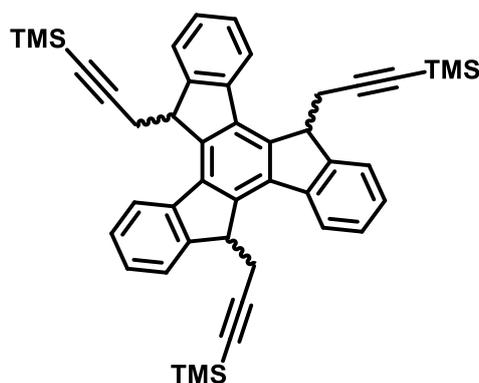
(TATBu₃Py₃)₂⊂AA9:



A mixture of **TruxBu₃Py₃** (1 mg, 1.3 μmol, 2 equivalents), **TATBu₃Py₃** (1 mg, 1.3 μmol, 2 equivalents) and the **PhenRh** complex (2.9 mg, 2.0 μmol, 3 equivalents) in nitromethane-*d*₃ (500 μL) was stirred overnight at 50°C. The orange solution was used without any purification. ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CD₃NO₂) : δ 10.65 (m, 12H), 10.03-9.91 (m, 12H), 8.83 (m, 12H), 7.99 (m, 12H), 7.70 (m, 6H), 7.29 (m, 12H), 7.06-6.91 (m, 18H), 6.43 (m, 6H), 5.94 (m, 12H), 5.65 (m, 12H), 2.01-1.83 (m, 36H), 1.76 (s, 90H), 1.73-1.52 (m, 12H), 1.26 (m, 12H), 1.16 (m, 18H), 0.56-0.37 (m, 12H), 0.09 (m, 18H). ¹H DOSY NMR (300 MHz, CD₃NO₂) D = 2.38 × 10⁻¹⁰ m².s⁻¹. FTICR-HRMS (*m/z*), **(PhenRh)₃(TruxBu₃Py₃)₂(TATBu₃Py₃)₂**: [L₂M₃ + 2TATBu₃Py₃ - 4OTf]⁴⁺: found: 1686.6749; calculated 1686.4723, [L₂M₃ + 2TATBu₃Py₃ - 5OTf]⁵⁺: found: 1319.5501; calculated 1319.5500, [L₂M₃ + 2TATBu₃Py₃ - 6OTf]⁶⁺: found: 1074.7994; calculated 1074.7997. Others species are also present as **(PhenRh)₃(TruxBu₃Py₃)₁(TATBu₃Py₃)₃**: [L₁M₃ + 3TATBu₃Py₃ - 4OTf]⁴⁺: found: 1687.6724; calculated 1687.6723, [L₁M₃ + 3TATBu₃Py₃ - 5OTf]⁵⁺: found: 1320.1473; calculated 1320.1472, [L₁M₃ + 3TATBu₃Py₃ - 6OTf]⁶⁺: found: 1075.2973; calculated 1075.2972 and **(PhenRh)₃(TruxBu₃Py₃)₀(TATBu₃Py₃)₄**: [L₀M₃ + 4TATBu₃Py₃ - 4OTf]⁴⁺: found: 1688.4189; calculated 1688.4187, [L₀M₃ + 4TATBu₃Py₃ - 5OTf]⁵⁺: found: 1320.7443; calculated 1320.7444, [L₀M₃ + 4TATBu₃Py₃ - 6OTf]⁶⁺: found: 1075.9622; calculated 1075.9621.

AA10:

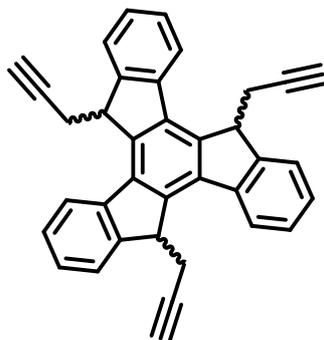
A mixture of **TruxBu₃Py₃** (3 mg, 3.9 μmol , 2 equivalents) and the **PhenRh** complex (8.8 mg, 6.0 μmol , 3 equivalents) in acetonitrile- d_3 (500 μL) was stirred one hour at 50°C. The yellow solution was used without any purification. ^1H NMR (300 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CD}_3\text{CN}$): δ 10.86-10.65 (m, 24H), 10.31-10.12 (m, 24H), 9.05-8.86 (m, 24H), 8.77-8.67 (m, 24H), 8.40-8.26 (m, 12H), 8.05-7.67 (m, 30H), 7.43-7.16 (m, 18H), 6.84-6.74 (m, 6H), 6.20-6.07 (m, 6H), 1.87 (s, 180H), 1.58-1.41 (m, 24H), 0.93-0.64 (m, 12H), 0.50-0.30 (m, 30H), -0.74-(-1.19) (m, 24H), -1.57-(-1.77) (m, 18H). ^1H DOSY NMR (300 MHz, CD_3CN) $D = 3,57 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. FTICR-HRMS (m/z) [**AA10**-5OTf] $^{5+}$: found: 2192.7373; calculated 2192.7364, [**AA10**-6OTf] $^{6+}$: found: 1802.4741; calculated: 1802.4549, [**AA10**-7OTf] $^{7+}$: found: 1523.5407; calculated 1523.5394, [**AA10**-8OTf] $^{8+}$: found: 1314.4776; calculated 1314.4779.

Compound (23):

To a stirred suspension of truxene **1** (2.0 g, 5.8 mmol) in freshly distilled THF (100 mL) under argon, $n\text{-BuLi}$ (1.6 M solution in $n\text{-hexane}$, 9 mL, 17.4 mmol) was added dropwise over a 30 min period at 0°C. Then the solution was warmed to room temperature and stirred an additional 30 min. Subsequently, 3-bromo-1-(trimethylsilyl)-1-propyne (2.3 mL, 17.4 mmol) was added at 0°C. After stirring overnight at room temperature, the mixture was poured into water and extracted with dichloromethane. After extraction of the aqueous layer, the organic extracts were dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated and dry vacuum. The residue was purified by chromatography on silica gel using petroleum

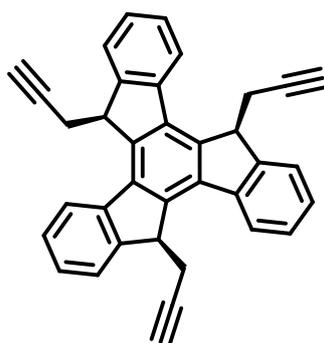
ether/dichloromethane (75/25 v/v) to give the yellow product **16** as a syn-anti mixture compound (2.5 g, 3.7 mmol, 64%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 8.06-8.00 (m, 3H), 7.96-7.86 (m, 3H), 7.58-7.50 (m, 3H), 7.44-7.36 (m, 3H), 4.73-4.53 (m, 3H), 3.47-3.36 (m, 3H), 2.38-2.08 (m, 3H), 0.23-0.14 (m, 27H).

Compound (**24**):



To a solution of **16** (602 mg, 0.9 mmol) in DCM (25 mL) was added tetrabutylammonium fluoride (in THF 1M, 13 mL, 10.7 mmol). The solution was stirred at room temperature. After stirring 30 minutes, the reaction was washed twice with NH_4Cl to remove TBAF. Then the organic extracts were washed with water, dried over magnesium sulfate and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether/dichloromethane (60/40 v/v) to obtain compound **17** as a yellow powder (294 mg, 6.0 mmol, 72%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 8.08-7.89 (m, 6H), 7.59-7.51 (m, 3H), 7.45-7.38 (m, 3H), 4.72-4.52 (m, 3H), 3.44-3.35 (m, 3H), 2.41-2.12 (m, 3H), 2.08 (s, 3H).

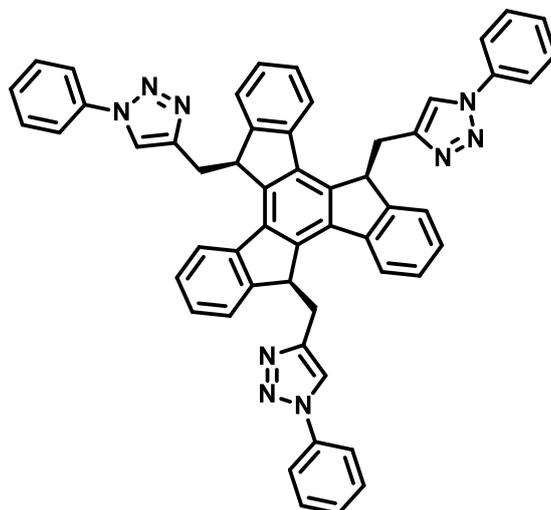
Compound (**20**):



Under argon the compound **17** (132 mg, 0.3 mmol) was heated reflux with *t*-BuOK (115 mg, 1.05 mmol) in freshly distilled *t*-BuOH (8 mL). After stirring for 30 minutes the mixture was quenched by $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$ and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether/dichloromethane (60/40 v/v) to obtain compound **18** as a pale yellow solid. $^1\text{H NMR}$

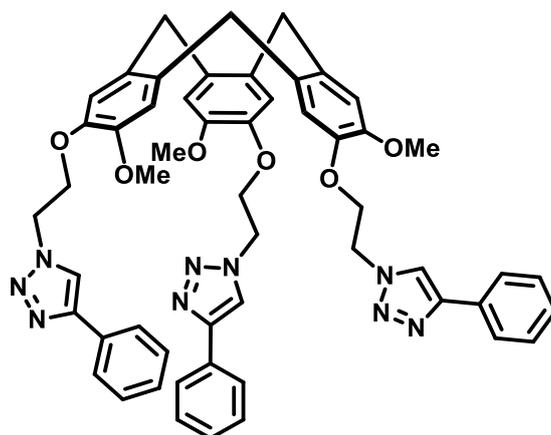
(300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.02 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 3H), 7.87 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 3H), 7.58-7.51 (m, 3H), 7.42 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 3H), 4.46 (d, $^3J = 9.4$ Hz, 3H), 3.37 (m, 3H), 2.30 (m, 3H), 2.12 (s, 3H). ¹³C NMR (76 MHz, 295 K, CDCl₃): δ 147.93, 139.60, 138.99, 136.85, 128.08, 127.15, 125.16, 122.49, 82.48, 70.45, 45.77, 22.68. HRMS (MALDI-TOF): found: 456.1921; Calculated: 456.1878.

Compound (**25**):



Under argon, compound **18** (20 mg, 43.8 μ mol) and azidobenzene (307 μ L, 153 μ mol) were stirred in DCM (5 mL). Then CuSO₄ · 5H₂O (2.8 mg in 1 mL H₂O, 17.5 μ mol) was added to the mixture and the solution was degassed for 30 minutes at room temperature. Sodium ascorbate (6.9 mg, 35 μ mol) was added and the solution was heating to 30°C. After heating and stirring during 18 hours, the mixture was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using dichloromethane / methanol (from 100/0 to 95/5 v/v) to give compound **19** (10 mg, 12.3 μ mol, 28%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.06 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 3H), 7.52-7.23 (m, 24H), 6.90 (s, 3H), 4.83 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 4.1$ Hz, 3H), 3.74-3.59 (m, 3H), 3.12-3.06 (m, 3H).

Compound (**26**):



Under argon, 3,8,13-tris(2-azidoethoxy)-4,9,14-trimethoxy-6,11-dihydro-1H-tribenzo[a,d,g][9]annulene (CTV-N₃, 20 mg, 32.5 μ mol) and phenylacetylene (15 μ L, 114 μ mol) were stirred in DCM (5 mL). Then CuSO₄ · 5H₂O (2.1 mg in 1 mL H₂O, 13 μ mol) was added to the mixture and the solution was degassed for 30 minutes at room temperature. Sodium ascorbate (5.1 mg, 26 μ mol) was added and the solution was heated to 30°C. After heating and stirring during 2 days, the mixture was extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel using petroleum ether / ethyl acetate (50/50 v/v) to obtain compound **20** (12 mg, 13 μ mol, 40%). ¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.10 (s, 3H), 7.86-7.77 (m, 5H), 7.48-7.27 (m, 10H), 6.76 (s, 3H), 6.70 (s, 3H), 4.79-4.69 (m, 6H), 4.64 (d, ⁴J = 14 Hz, 3H), 4.34-4.30 (m, 6H), 3.76 (s, 9H), 3.44 (d, ⁴J = 13.8 Hz, 3H).

4. Annexes

4.1. Analyses RMN supplémentaires

4.1.1. Relatives au Chapitre II

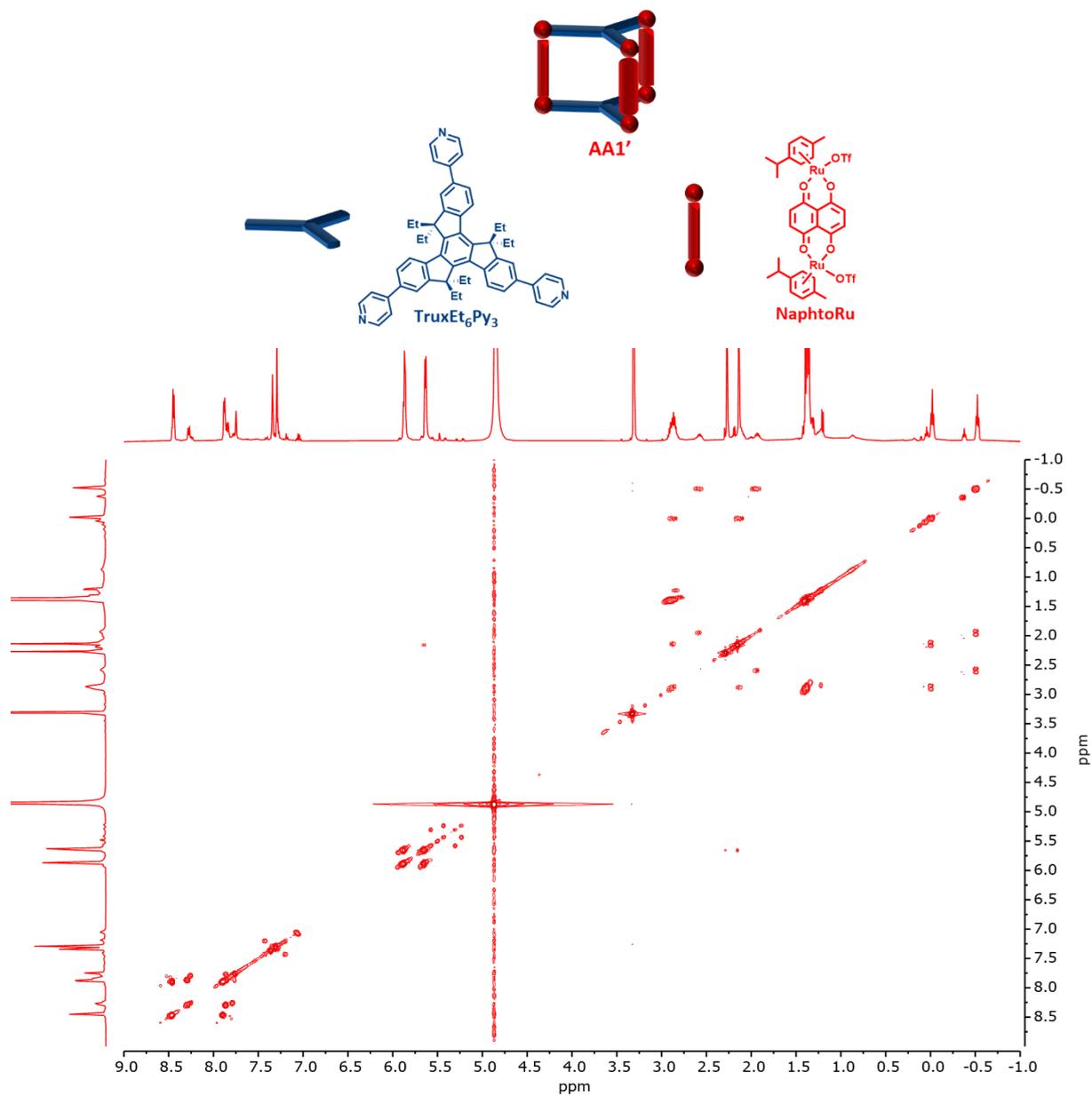


Figure A1 : Spectre RMN COSY de **AA1'** (MeOD, C = 10⁻³ M).

4.1.2. Relatives au Chapitre III

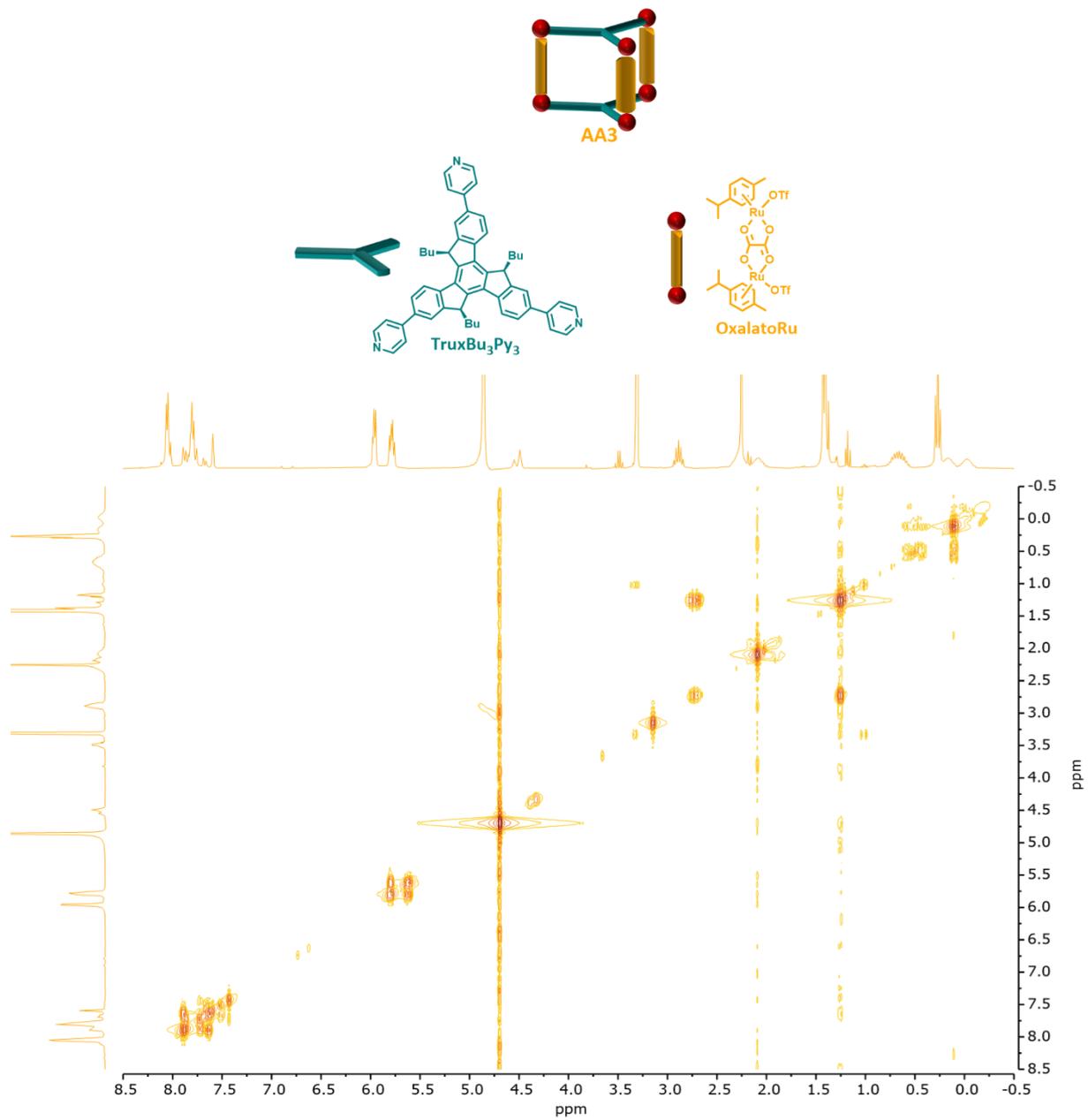


Figure A2 : Spectre RMN COSY de **AA3** (MeOD, C = 10⁻³ M).

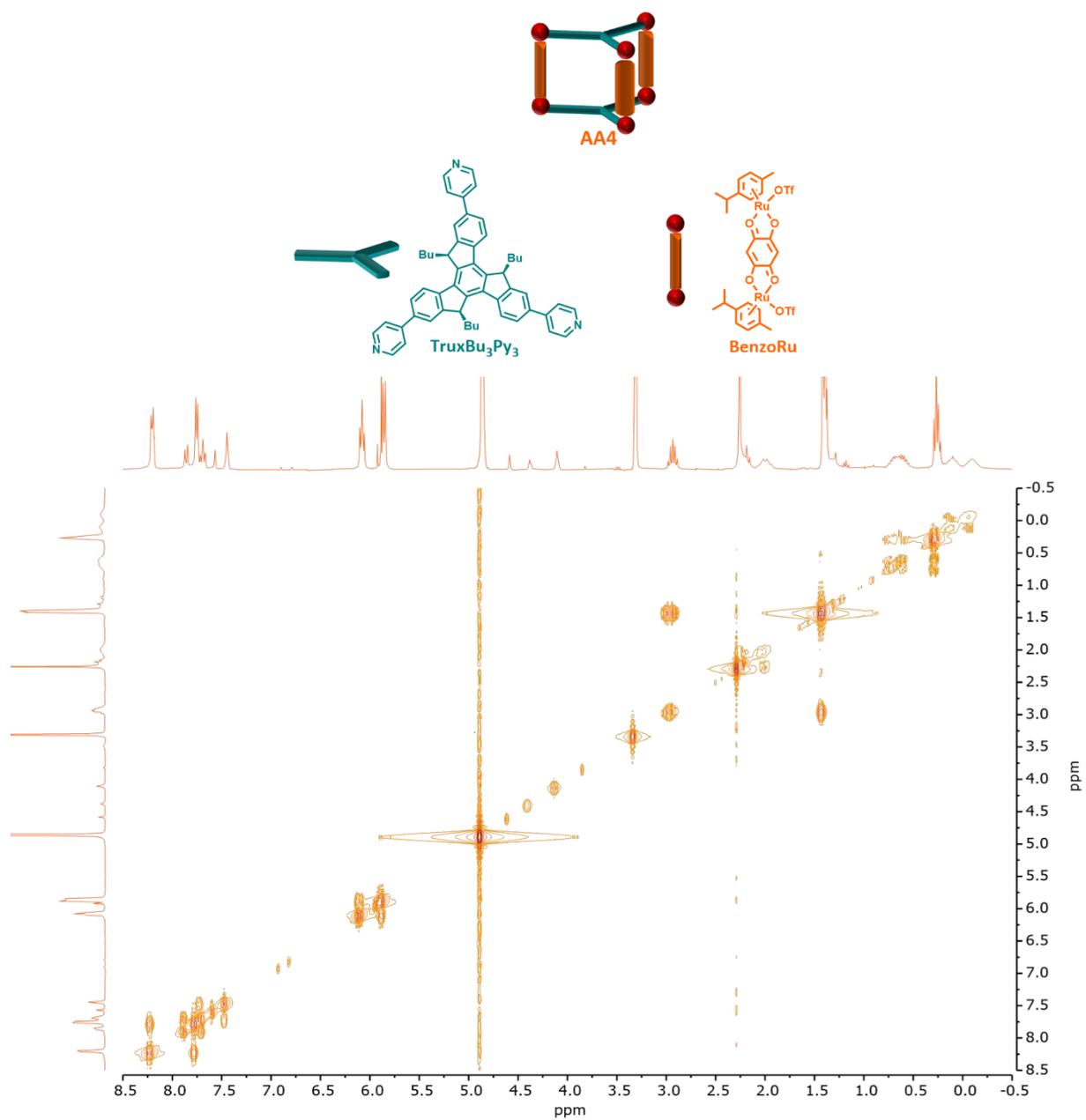


Figure A3 : Spectre RMN COSY de **AA4** (MeOD, C = 10⁻³ M).

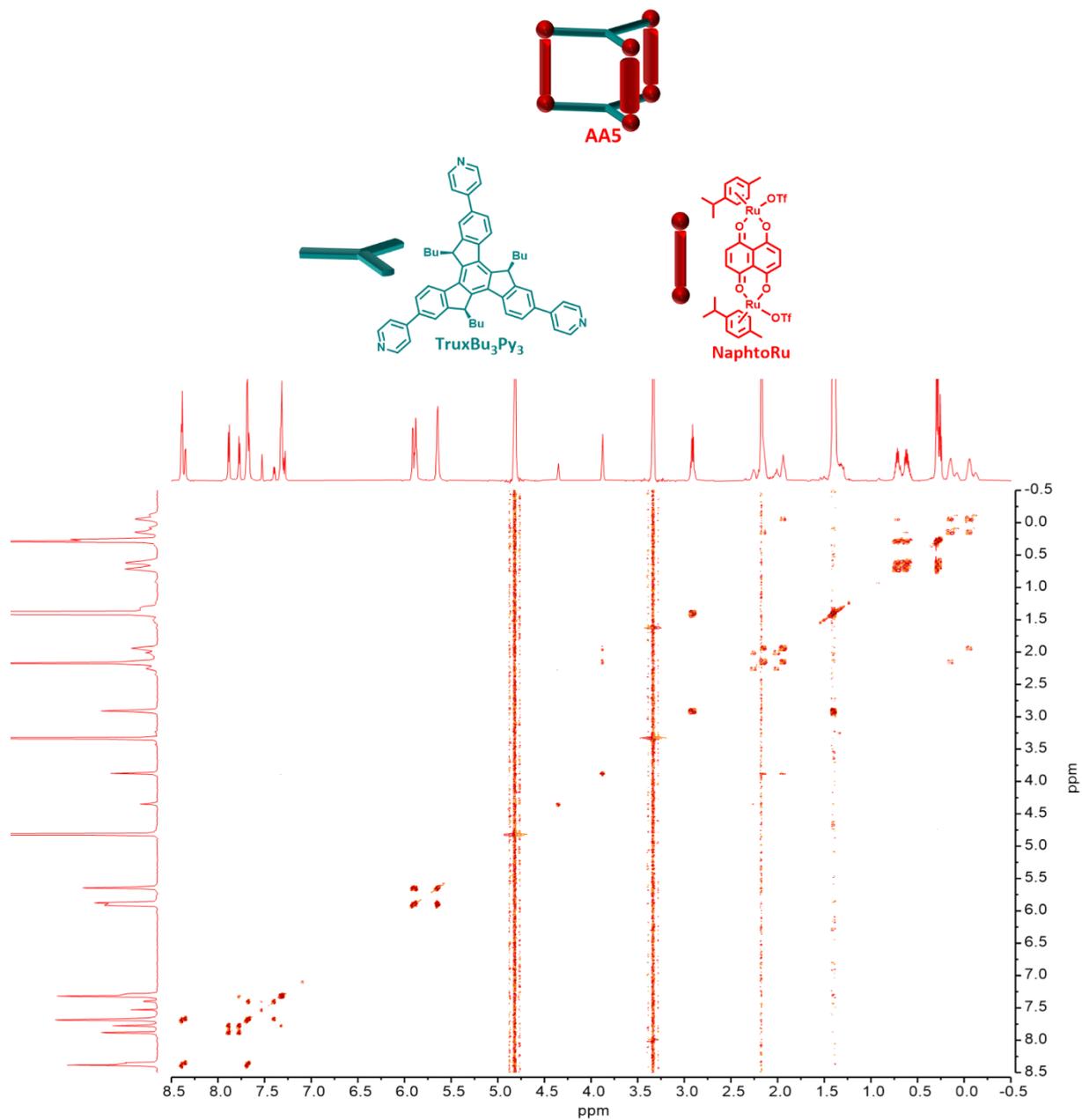


Figure A4 : Spectre RMN COSY de **AA5** (MeOD, C = 10⁻³ M).

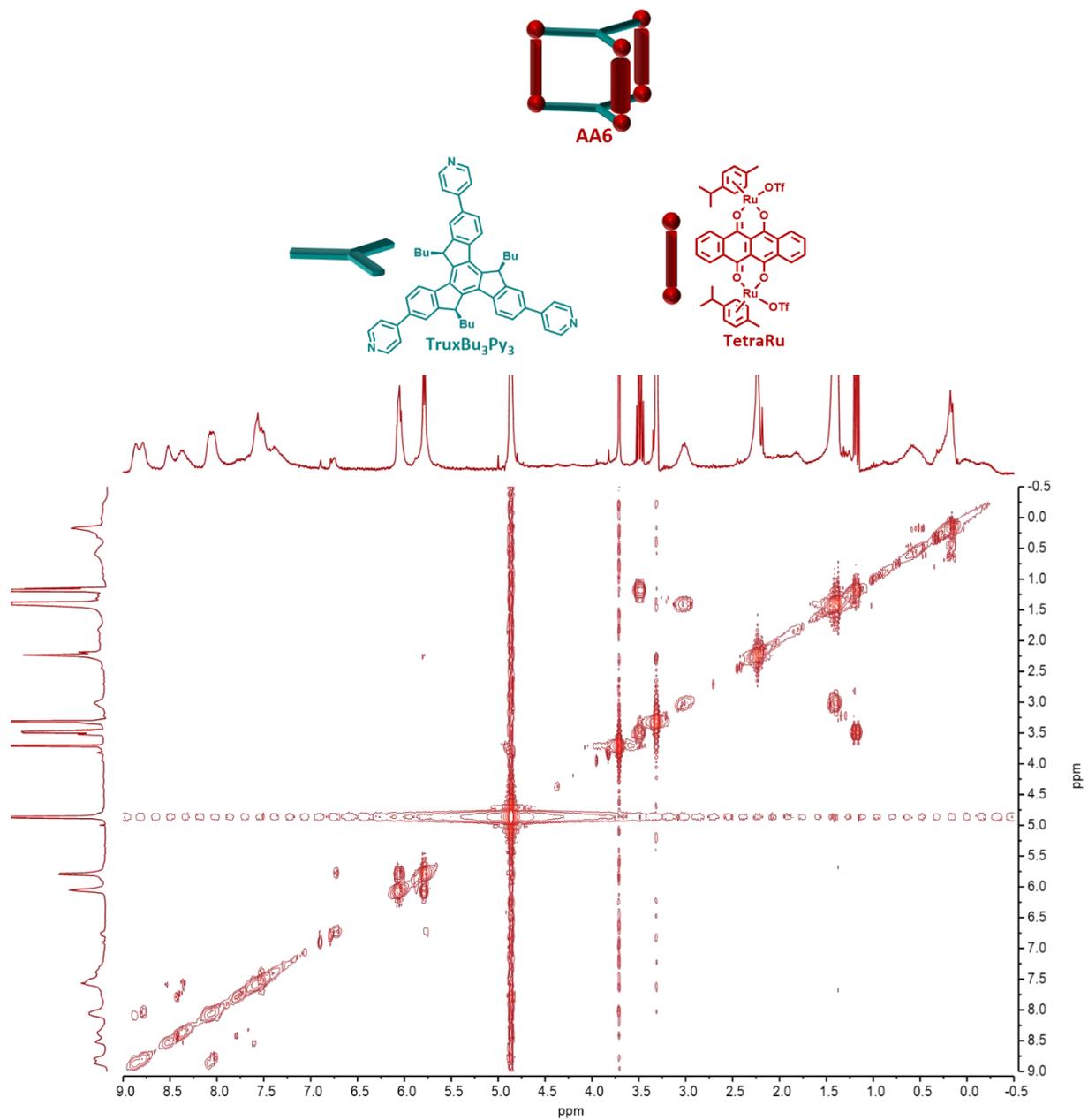


Figure A5 : Spectre RMN COSY de **AA6** (MeOD, $C = 10^{-3} M$).

4.1.3. Relatives au Chapitre IV

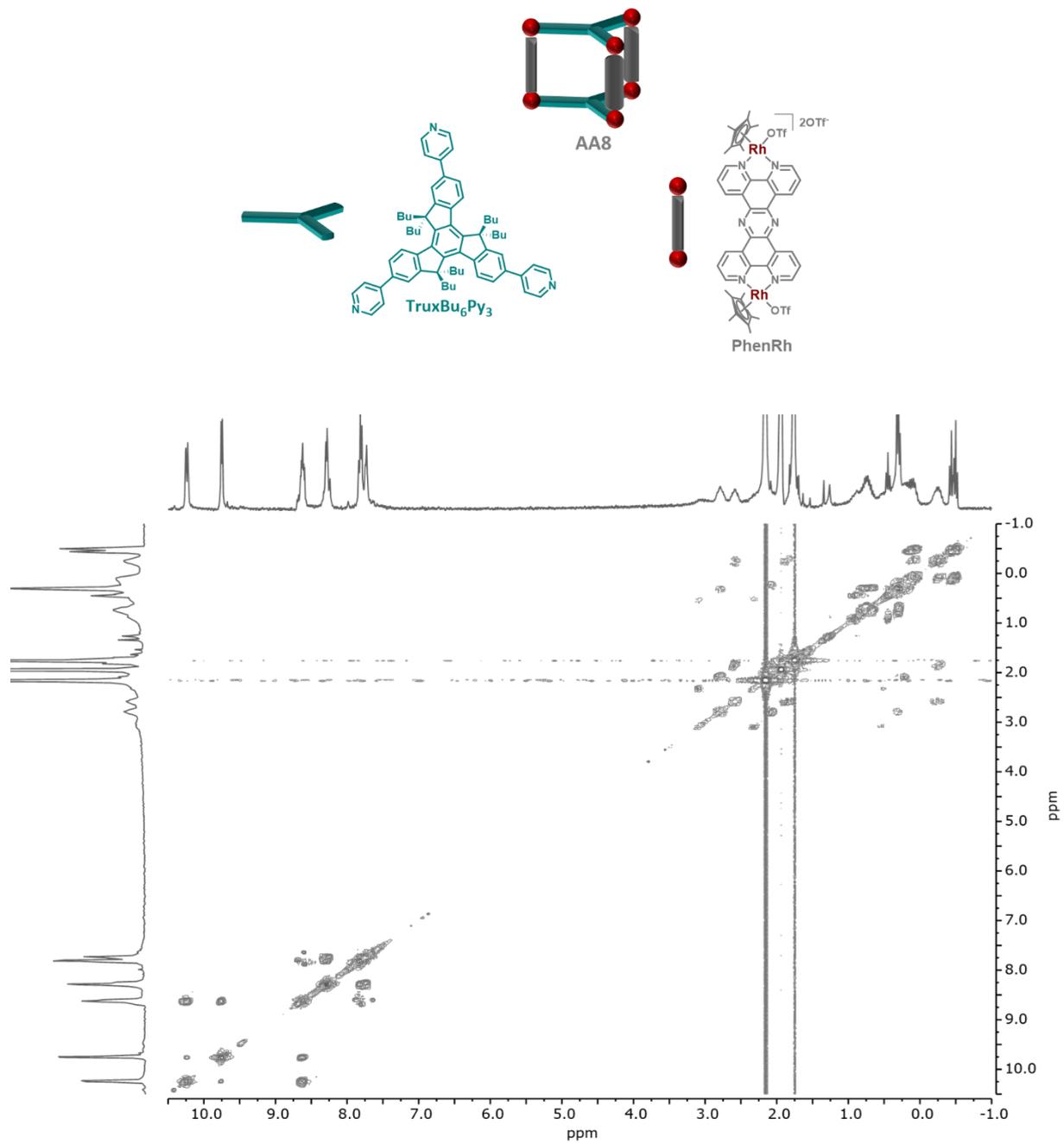


Figure A6 : Spectre RMN COSY de **AA8** (MeOD, $C = 10^{-3}$ M).

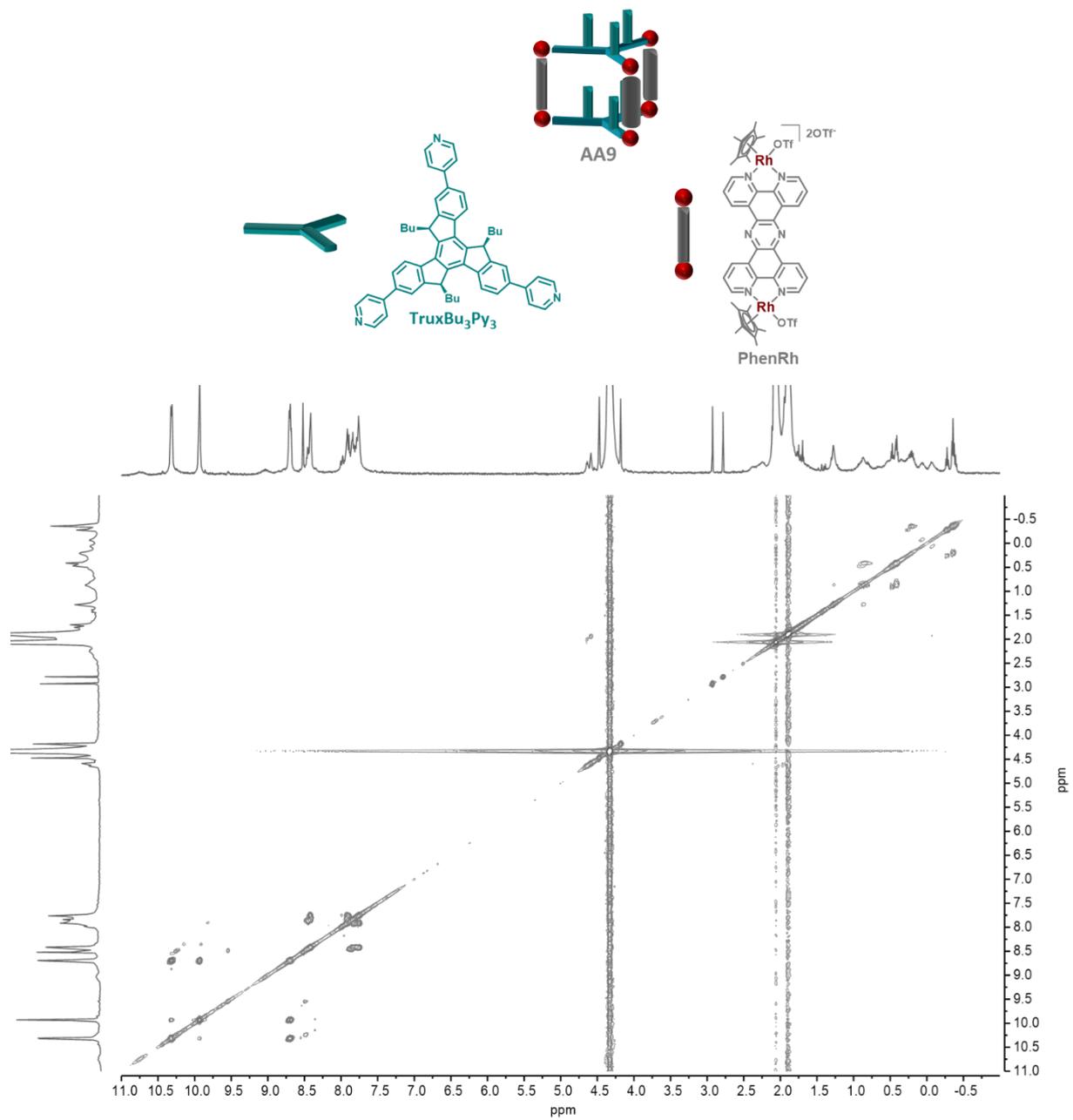


Figure A7 : Spectre RMN COSY de AA9 (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3} M$).

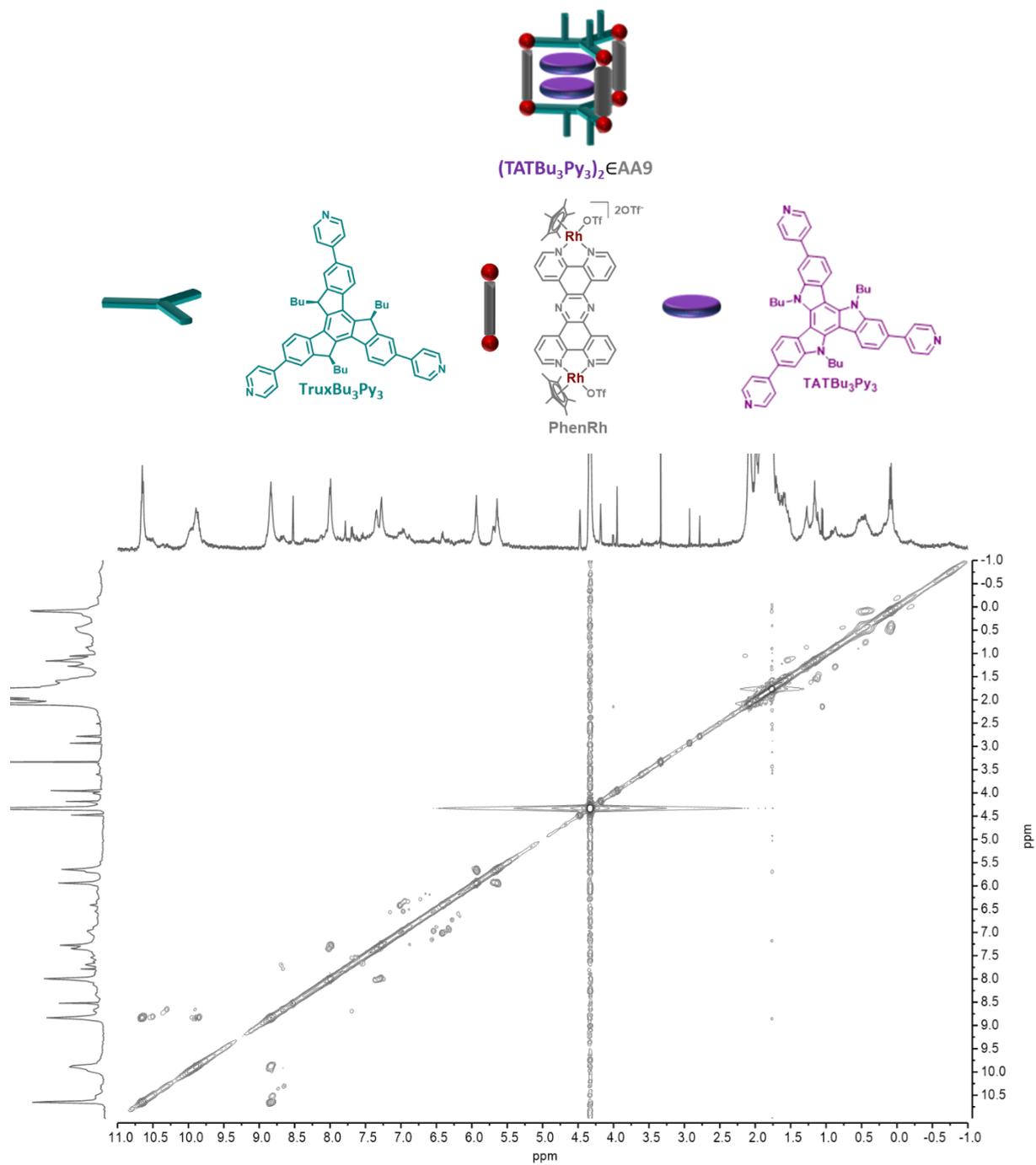


Figure A8 : Spectre RMN COSY de $(TATBu_3Py_3)_2CAA9$ (CD_3NO_2 , $C = 10^{-3} M$).

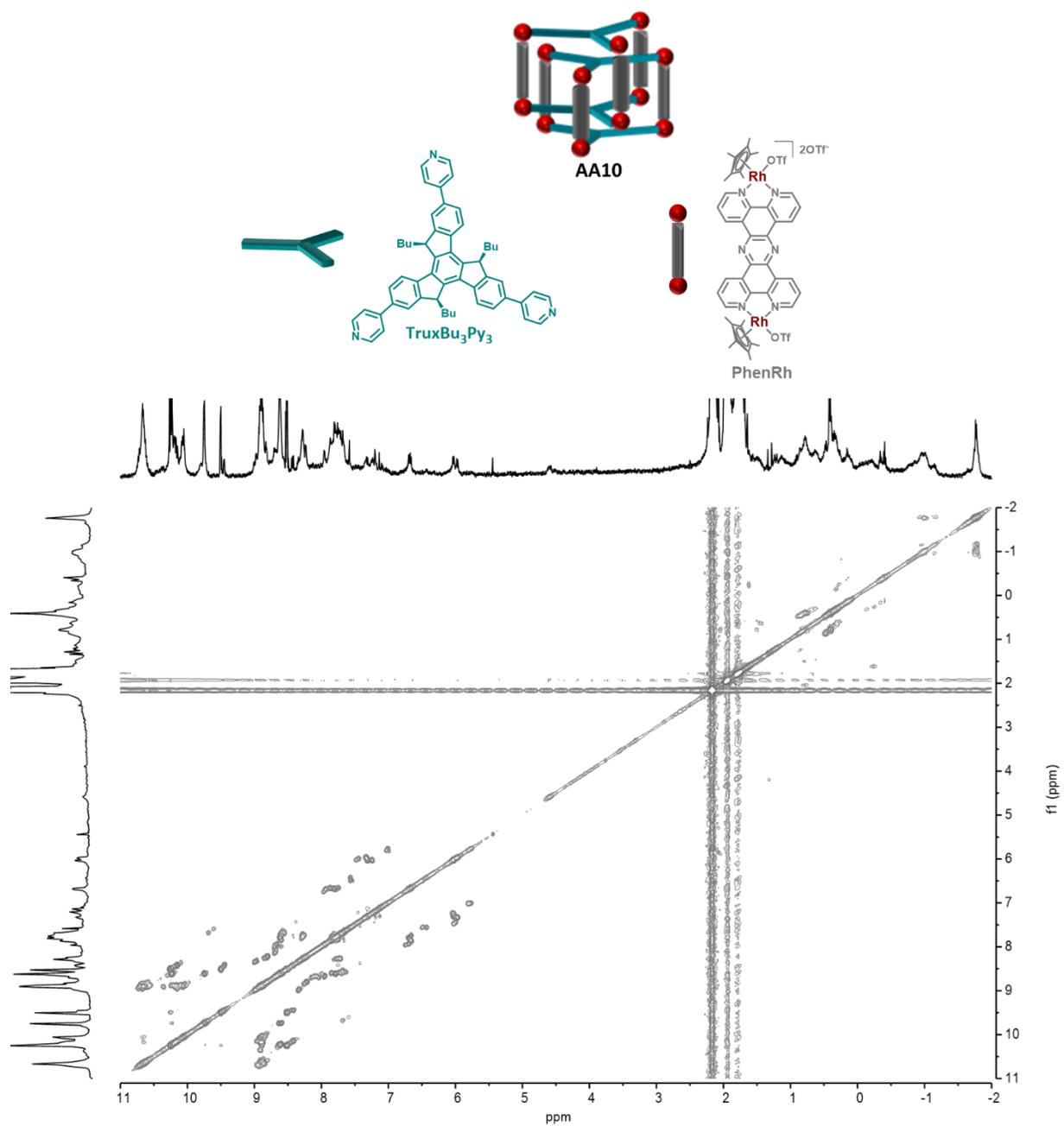


Figure A9 : Spectre RMN COSY de **AA10** (CD_3CN , $C = 10^{-3} M$).

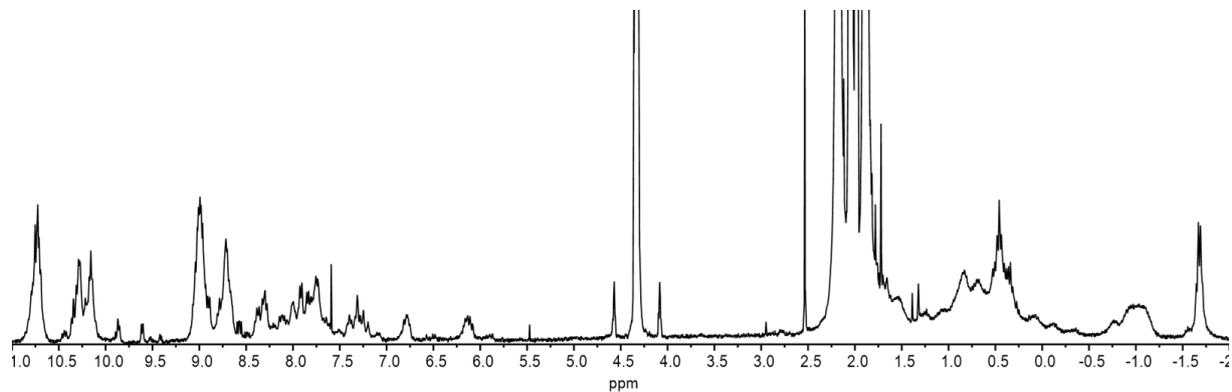


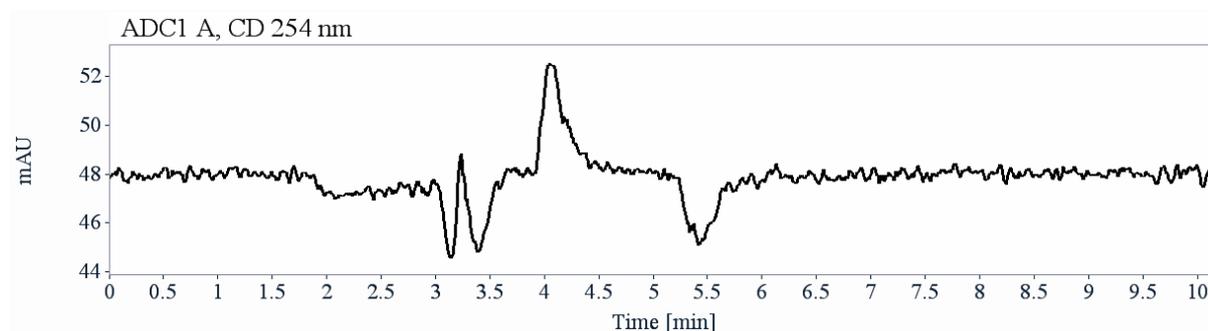
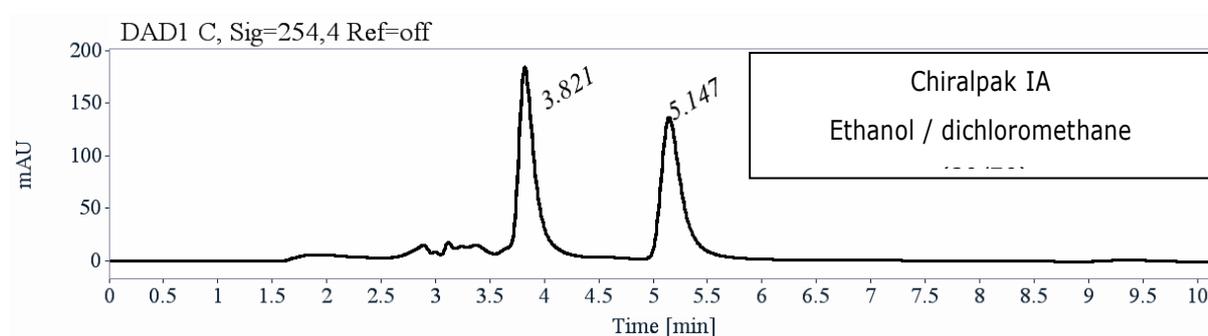
Figure A10 : Spectre RMN ¹H de **AA10** (CD_3CN/CD_3NO_2 , $C = 3 \times 10^{-3} M$).

4.2. Caractérisation des formes énantiopures du ligand TruxBu₃Py₃

4.2.1. Séparation par HPLC chirale

• Le ligand est dissous dans le dichlorométhane, injecté dans la colonne chirale, et détecté avec un détecteur UV réglé à 254 nm et un détecteur de dichroïsme circulaire réglé aussi à 254 nm. Le débit est de 1 mL/min.

Column	Mobile Phase	t ₁	k ₁	t ₂	k ₂	α	Rs
Chiralpak IA	Ethanol / dichloromethane (30/70)	3.82 (+)	0.30	5.15 (-)	0.74	2.52	4.69



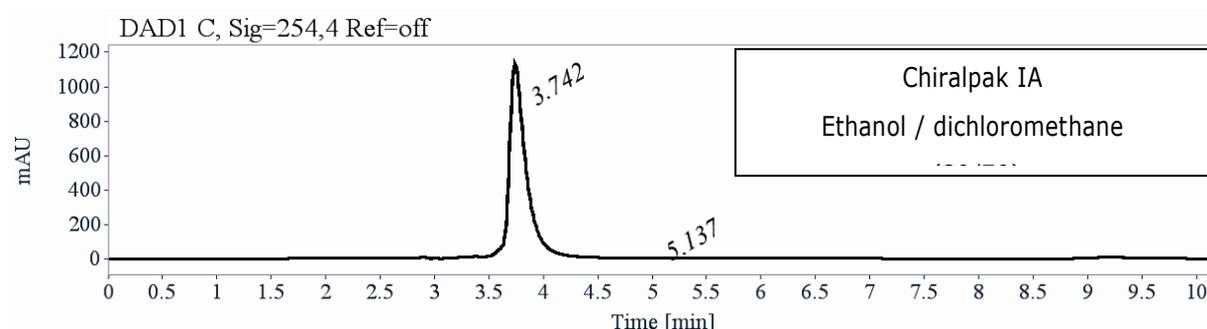
RT [min]	Area	Area%	Capacity Factor	Enantioselectivity	Resolution (USP)
3.82	1687	50.87	0.30		
5.15	1629	49.13	0.74	2.52	4.69
Sum	3316	100.00			

Préparation de séparation pour le ligand TruxBu₃Py₃ :

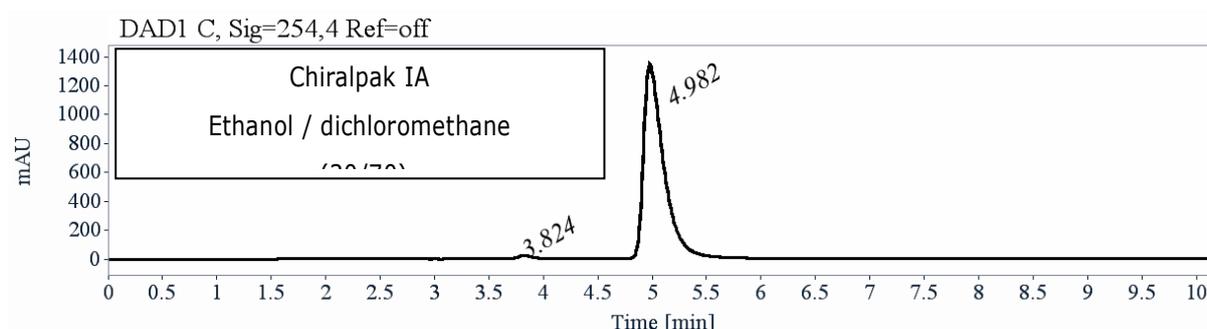
- Préparation : environ 102 mg du ligand sont dissous dans 7 mL de dichlorométhane
- Conditions chromatographiques : Chiralpak IA (250 x 10 mm), éthanol/dichlorométhane (30/70) comme phase mobile, débit = 5 mL/min, détection UV à 254 nm.
- Injections : 47 fois 150 µL, toutes les 5.3 minutes.
- Première fraction : 37 mg de la première fraction éluée avec ee > 99%
- Deuxième fraction : 35 mg de la deuxième fraction éluée avec ee > 97.5%

- Intermédiaire : 30 mg

• Chromatogrammes des fractions obtenues

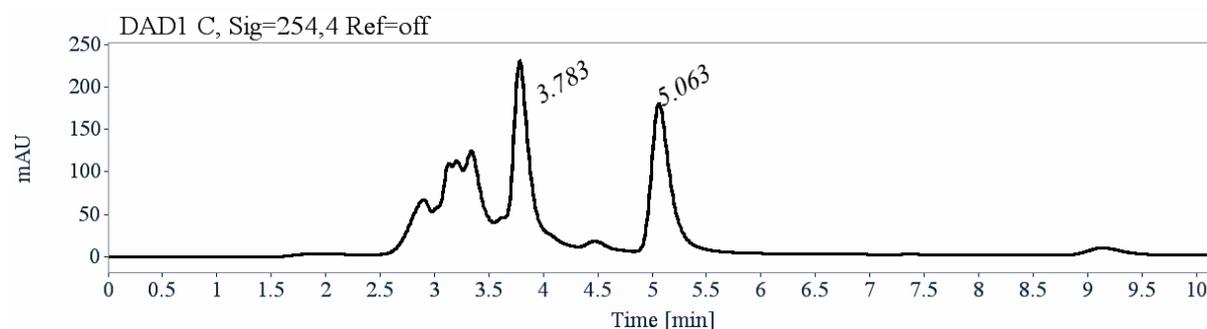


RT [min]	Area	Area%
3.74	11130	99.54
5.14	51	0.46
Sum	11182	100.00



RT [min]	Area	Area%
3.82	213	1.21
4.98	17331	98.79
Sum	17544	100.00

Intermediate, 30 mg:



Pouvoir rotatoire

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètres Jasco P-2000 avec une lanque de sodium (589 nm), une lampe halogène (578 et 546 nm), dans une cellule de 10 cm, thermostaté à 25°C avec un porte-cellule à système Peltier.

λ (nm)	SG-1-Py first eluted on Chiralpak IA $[\alpha]_D^{25}$ (CH ₂ Cl ₂ , c =0.26)	SG-1-Py second eluted on Chiralpak IA $[\alpha]_D^{25}$ (CH ₂ Cl ₂ , c =0.27)
589	- 153	+ 151
578	- 160	+ 157
546	- 190	+ 186

Dichroïsme Circulaire Electronique (ECD)

Les spectres ECD et UV ont été mesurés sur un spectromètre JASCO J-815 équipé avec un porte-cellule à système JASCO Peltier PTC-423 pour maintenir la température à 25 °C ± 0.2°C. Une cellule CD de quartz de 1 mm de chemin optique a été utilisée. Le spectromètre CD a été purgé avec de l'azote avant d'enregistrer chaque spectre, et qui a été soustrait à la ligne de base.

La ligne de base a toujours été mesurée pour le même solvant et dans la même cellule que les échantillons. Les spectres, ici, sont présentés sans lissage ni traitement des données.

Premier énantiomère élué : ligne pleine verte, concentration = 0.184 mmol.L⁻¹ in DCM

Deuxième énantiomère élué : ligne pointillée rouge, concentration = 0.187 mmol.L⁻¹ in DCM

Paramètres d'acquisition : intervalles de 0.1 m, vitesse de scan de 50 nm/min, largeur de bande de 2 nm et 3 accumulations par échantillon.

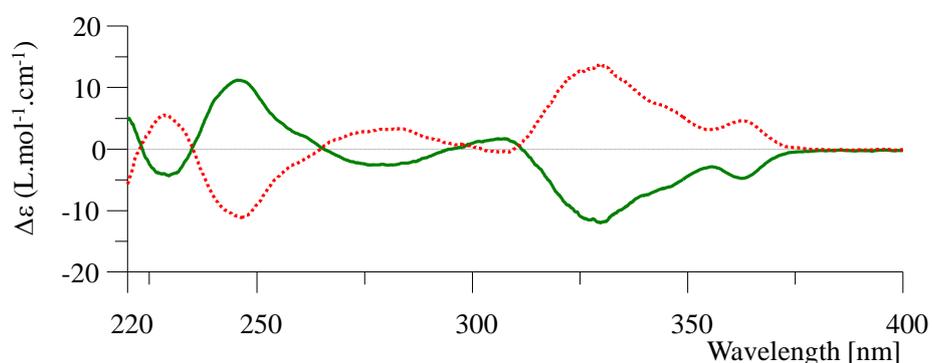


Figure A11 : Spectre CD des deux fractions obtenues lors de la séparation par HPLC chirale.

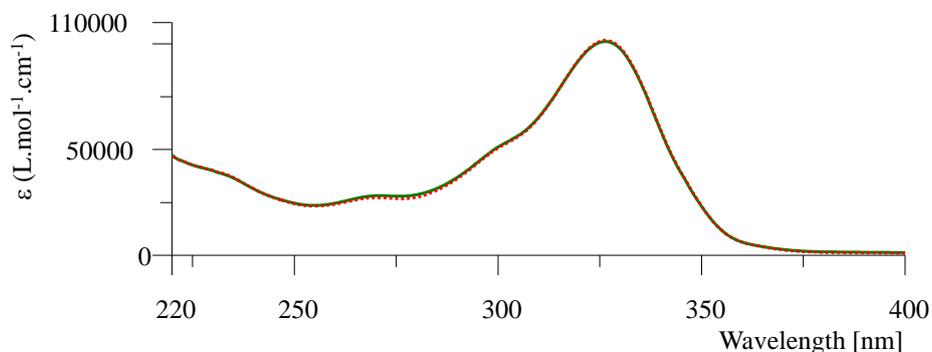


Figure A12 : Spectre UV-visible des deux fractions obtenues lors de la séparation par HPLC chirale.

4.2.2. Calculs théoriques et Simulations des spectres CD

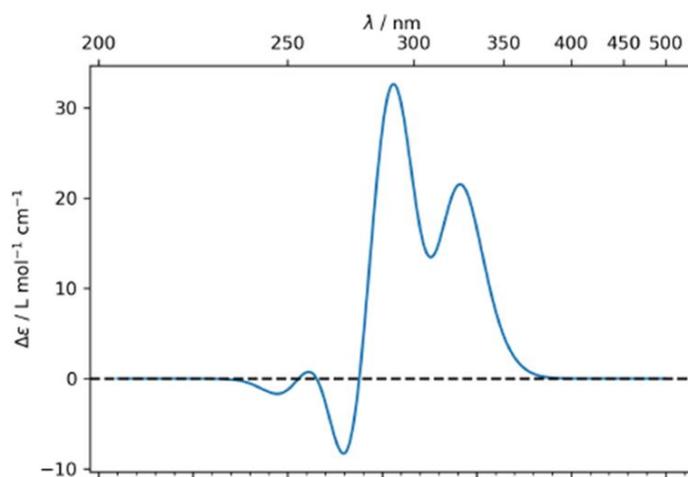
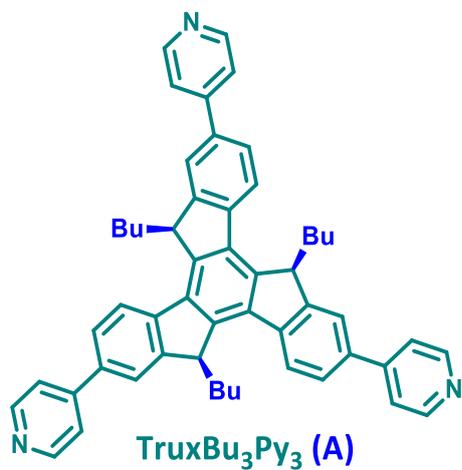


Figure A13 : Spectre CD calculé du ligand **TruxBu₃Py₃ (A)**.

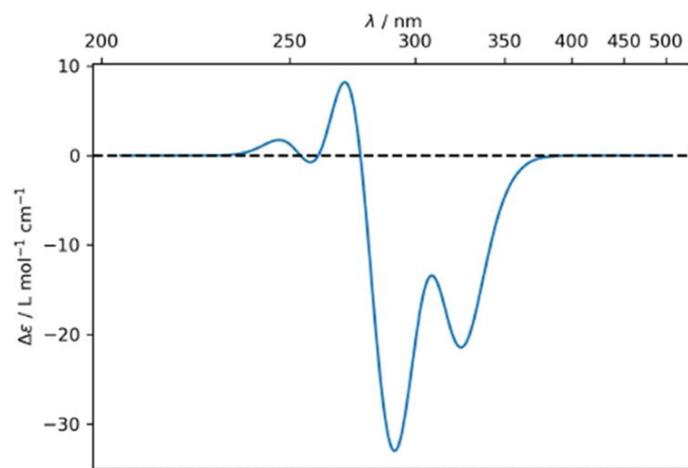
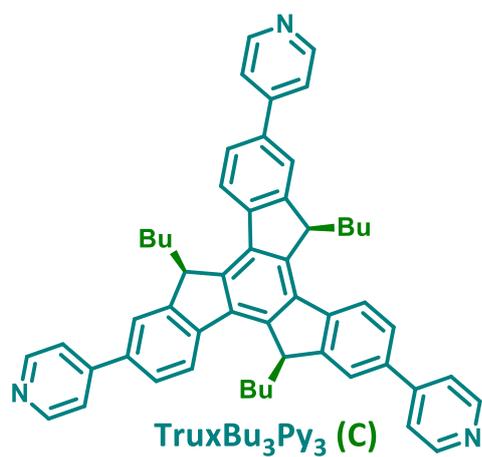


Figure A14 : Spectre CD calculé du ligand **TruxBu₃Py₃ (C)**.

4.3. Détermination de la stœchiométrie d'un système d'inclusion par la méthode de Job

Le tracé de la courbe de Job permet de déterminer la stœchiométrie d'un complexe hôte-invité. La méthode des variations continues consiste à effectuer des mesures UV-visibles à volume total constant et à concentration $[H]+[G]$ constant mais en variant le rapport $[G]/[H]$. En prenant un maxima ou un minima d'absorption variant pendant le dosage, la courbe $\Delta A = f(x_g)$ peut être tracée, où x_g représente la fraction molaire de l'invité.

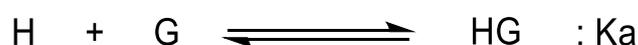
Ainsi, pour un équilibre donné :



On a $x = \frac{a}{a+b}$ ou a et b sont les nombres stœchiométriques de l'hôte et de l'invité dans le complexe.

4.4. Méthode de détermination de la constante d'association Ka

Dans le but de déterminer la constante d'association du système hôte-invité coronène-**AA5**, une titration UV-vis a été menée dans un mélange acétonitrile/DCM 1:1 (pour la solubilité) en ajoutant une solution de coronène ($C = 10^{-4}$ M), dilué dans une solution de cage **AA5** ($C = 10^{-6}$ M), à une solution pure de **AA5** ($C = 10^{-6}$ M). Par conséquent, la concentration en hôte **AA5** est maintenue constante durant toute la titration. Dans le cas d'un complexe hôte-invité 1:1, l'équilibre peut s'écrire, de la manière suivante, par l'équation 1 :



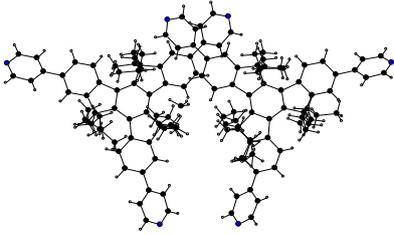
L'évolution de l'absorbance A à une longueur d'onde définie est exprimée par l'équation 2 :

$$\Delta A = (\epsilon_{HG} - \epsilon_H - \epsilon_G)l[H]_0 + [G]_0 + 1/Ka \pm \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + 1/Ka)^2 - 4[H]_0[G]_0}$$

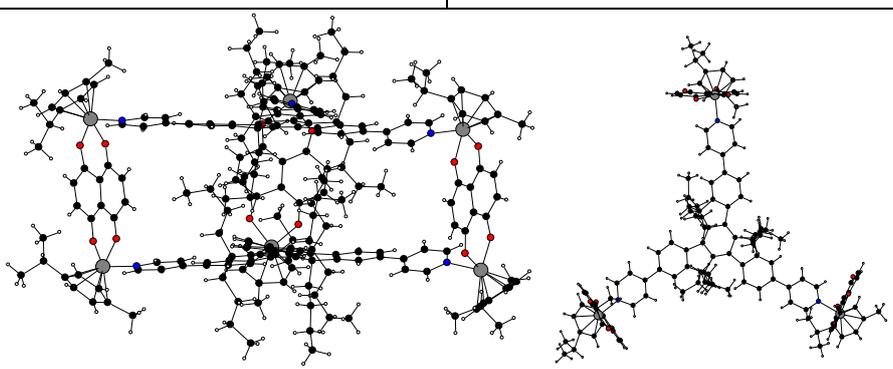
Où ϵ_H , ϵ_G and ϵ_{HG} sont, respectivement, les coefficients d'extinction molaire de l'hôte, de l'invité et du complexe, l est le chemin optique du quartz et Ka la constante d'association. Les concentrations $[H]_0$ et $[G]_0$ correspondent aux concentrations introduites de l'hôte et de l'invité dans la cellule de quartz. Cette équation théorique a été ajustée aux données expérimentales, permettant d'obtenir une évaluation de la constante d'association désirée.^[264]

4.5. Données Cristallographiques

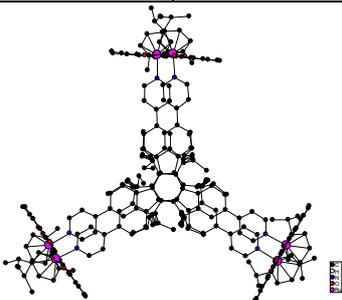
- X-ray data for ligand **TruxBu₆Py₃**

Empirical Formula	C ₁₃₈ H ₁₆₄ N ₆ 2(C ₆₆ H ₇₅ N ₃), 2 C ₆ H ₁₄
Formula weight	1906.75
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P n
Unit cell dimensions	a = 11.7717(4) Å alpha = 90 deg. b = 28.966(1) Å beta = 91.318(2) deg. c = 16.9134(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	5765.6(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.098 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.470 mm ⁻¹
F(000)	2068
Crystal size	0.203 x 0.1919 x 0.047 mm
Theta range for data collection	3.03 to 76.65 deg.
Limiting indices	-13<=h<=14, -35<=k<=33, -14<=l<=21
Reflections collected / unique	25637 / 15430 [R(int) = 0.0459]
Completeness to theta = 75.00	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.69039
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15430 / 4 / 1247
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0759, wR2 = 0.2084
R indices (all data)	R1 = 0.0869, wR2 = 0.2305
Absolute structure parameter	0.1 (8)
Largest diff. peak and hole	0.454 and -0.275 e.Å ⁻³
	

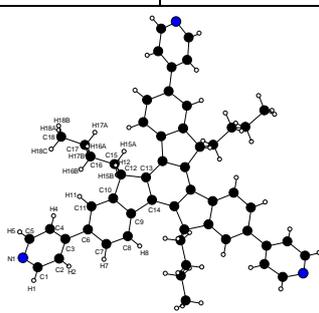
- X-ray data for self-assembly **AA1**

Empirical Formula	C ₂₆₈ H ₄₁₈ F ₁₈ N ₆ O ₇₀ Ru ₆ S ₆ 2(C ₆₆ H ₇₅ N ₃), 3 (C ₃₀ H ₃₂ O ₄ Ru ₂), 6 (C ₃ F ₃ S ₃ O ₃), 40 (C ₄ H ₄ O)
Formula weight	5984.84
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Trigonal, P 31 2 1
Unit cell dimensions	a = 25.1943(5) Å alpha = 90 deg. b = 25.1943(5) Å beta = 90 deg. c = 42.5843(7) Å gamma = 120 deg.
Volume	23409.1(10) Å ³
Z, Calculated density	3, 1.274 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.364 mm ⁻¹
F(000)	9450
Crystal size	0.262 x 0.201 x 0.157 mm
Theta range for data collection	2.900 to 72.812 deg.
Limiting indices	29<=h<=30, -30<=k<=30, -51<=l<=51
Reflections collected / unique	124745 / 30645 [R(int) = 0.0277]
Completeness to theta = 75.00	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.78441
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	30645 / 45 / 1107
Goodness-of-fit on F ²	0.945
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1546 [15980 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1904
Absolute structure parameter	0.447 (9)
Largest diff. peak and hole	0.200 and -0.233 e.Å ⁻³
	

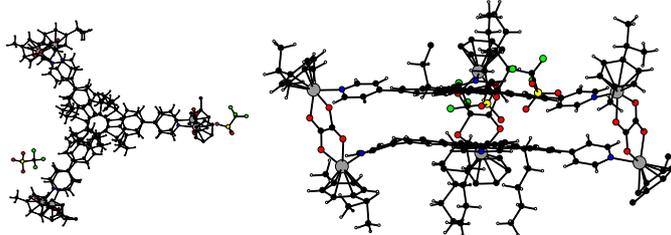
- X-ray data for self-assembly **AA2**

Empirical Formula	C ₂₉₂ H ₄₁₈ F ₁₈ N ₆ O ₇₀ Ru ₆ S ₆ Ou C ₂₄₆ H ₂₅₈ N ₆ O ₁₂ Ru ₆ , 6 (C F ₃ O ₃ S), 40(C H ₄ O)
Formula weight	6273.10
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Trigonal, P 32 2 1
Unit cell dimensions	a = 25.0842(6) Å alpha = 90 deg. b = 25.0842(6) Å beta = 90 deg. c = 43.3591(10) Å gamma = 120 deg.
Volume	23627.1(10) Å ³
Z, Calculated density	3, 1.323 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.360 mm ⁻¹
F(000)	9882
Crystal size	0.35 x 0.34 x 0.31 mm
Theta range for data collection	2.27 to 72.88 deg.
Limiting indices	-30 ≤ h ≤ 30, -30 ≤ k ≤ 21, -52 ≤ l ≤ 53
Reflections collected / unique	125008 / 30698 [R(int) = 0.0493]
Completeness to theta = 75.00	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.06281
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	30698 / 39 / 1203
Goodness-of-fit on F ²	0.965
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1777 [19178 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1956
Absolute structure parameter	0.204 (7)
Largest diff. peak and hole	0.469 and -0.387 e.Å ⁻³
	

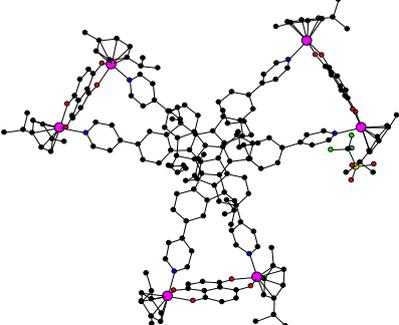
- X-ray data for ligand **TruxBu₃Py₃**

Empirical Formula	C111 H105 Cl9 N6
Formula weight	1842.06
Temperature	180.0 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R -3
Unit cell dimensions	a = 17.298(1) Å alpha = 90 deg. b = 17.298(2) Å beta = 90 deg. c = 29.152(7) Å gamma = 120 deg.
Volume	7554(2) Å ³
Z, Calculated density	3, 1.215 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.300 mm ⁻¹
F(000)	2898
Crystal size	0.32 x 0.31 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.06 to 27.99 deg.
Limiting indices	-18<=h<=22, -22<=k<=19, -38<=l<=31
Reflections collected / unique	18152 / 3999 [R(int) = 0.0513]
Completeness to theta = 75.00	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.956 and 0.782
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3999 / 0 / 173
Goodness-of-fit on F ²	1.081
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0966, wR2 = 0.2633 [2373 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1416, wR2 = 0.2978
Largest diff. peak and hole	0.663 and -0.357 e.Å ⁻³
	

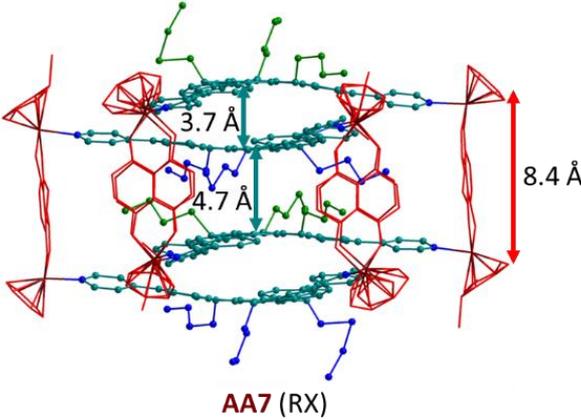
- X-ray data for self-assembly **AA3**

Empirical Formula	C ₂₀₅ H ₂₄₆ F ₁₈ N ₆ O ₃₅ Ru ₆ S ₆ Ou 2 (C ₅₄ H ₅₁ N ₃), 3 (C ₂₂ H ₂₈ O ₄ Ru ₂), 6 (C F ₃ S O ₃), 5 (C ₅ H ₁₂ O)
Formula weight	4494.84
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 13.8074(9) Å alpha = 85.943(4) deg. b = 24.3422(11) Å beta = 86.017(4) deg. c = 33.5196(14) Å gamma = 84.873(4) deg.
Volume	11170.2(10) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.336 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.406 mm ⁻¹
F(000)	4640
Crystal size	0.303 x 0.050 x 0.027 mm
Theta range for data collection	2.648 to 72.894 deg.
Limiting indices	-16<=h<=16, -29<=k<=25, -41<=l<=41
Reflections collected / unique	90539 / 42734 [R(int) = 0.1007]
Completeness to theta = 75.00	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.49382
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	42734 / 308 / 1786
Goodness-of-fit on F ²	0.957
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1296, wR2 = 0.3537 [13579 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2080, wR2 = 0.4320
Coefficient extinction	0.00041(5)
Largest diff. peak and hole	1.327 and -0.839 e.Å ⁻³
	

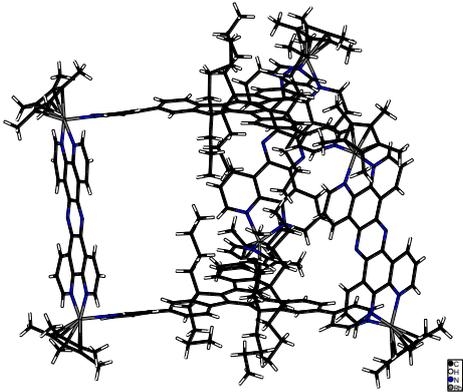
- X-ray data for self-assembly **AA5**

Empirical Formula	C ₂₀₇ H ₂₁₀ F ₁₈ N ₆ O ₃₃ Ru ₆ S ₆ C ₁₉₈ H ₁₉₈ N ₆ O ₁₂ Ru ₆ , 6(C F ₃ O ₃ S), 3 (C H ₃ OH)
Formula weight	4450.59
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R -3
Unit cell dimensions	a = 33.0462(8) Å alpha = 90 deg. b = 33.0462(8) Å beta = 90 deg. c = 31.831(1) Å gamma = 120 deg.
Volume	30103.9(16) Å ³
Z, Calculated density	6, 1.473 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.895 mm ⁻¹
F(000)	13680
Crystal size	0.2739 x 0.1826 x 0.1793 mm
Theta range for data collection	3.18 to 76.04 deg.
Limiting indices	-37<=h<=39, -40<=k<=39, -40<=l<=39
Reflections collected / unique	62967 / 13735 [R(int) = 0.0503]
Completeness to theta = 75.00	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.53691
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13735 / 0 / 751
Goodness-of-fit on F ²	1.125
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0875, wR2 = 0.2566 [8238 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1282, wR2 = 0.2926
Largest diff. peak and hole	1.907 and -1.064 e.Å ⁻³
	

- X-ray data for self-assembly **AA7**

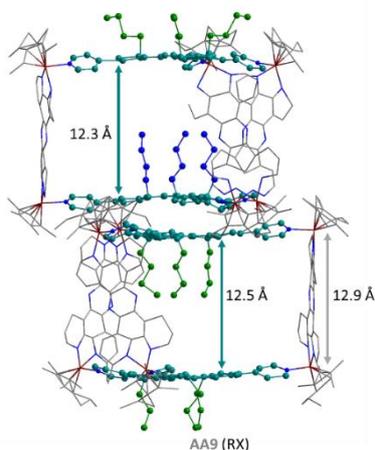
Empirical Formula	C ₂₂₁ H ₂₆₆ F ₁₈ N ₆ O ₄₇ Ru ₆ S ₆ O _u C ₂₀₄ H ₁₉₈ F ₁₈ N ₆ O ₃₀ Ru ₆ S ₆ , 17 (C H ₄ O)
Formula weight	4899.16
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 50.233(3) Å alpha = 90 deg. b = 22.9691(8) Å beta = 92.316(5) deg. c = 42.503(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	49000(4) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.328 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.100 mm ⁻¹
F(000)	20256
Crystal size	0.350 x 0.209 x 0.103 mm
Theta range for data collection	2.373 to 73.187 deg.
Limiting indices	-54 <= h <= 61, -23 <= k <= 27, -45 <= l <= 51
Reflections collected / unique	96845 / 46964 [R(int) = 0.0838]
Completeness to theta = 75.00	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.33439
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	46964 / 146 / 1813
Goodness-of-fit on F ²	0.902
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1312, wR2 = 0.3622 [12578 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2139, wR2 = 0.4290
Largest diff. peak and hole	1.001 and -1.068 e.Å ⁻³
 <p>AA7 (RX)</p>	

- X-ray data for self-assembly **AAS**

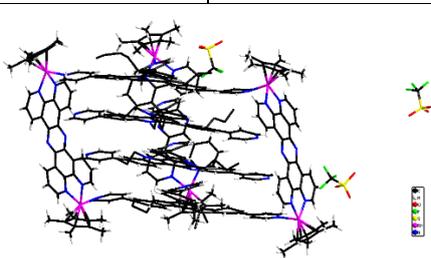
Empirical Formula	C ₃₇₆ H ₅₁₆ F ₃₆ N ₂₄ O ₅₆ Rh ₆ S ₁₂ O _u 2(C ₆₆ H ₇₅ N ₃), 3(C ₄₄ H ₄₂ N ₆ Rh ₂), 12(C ₃ F ₃ S ₃), 20(C ₅ H ₁₂ O)
Formula weight	7954.28
Temperature	150.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 39.414(3) Å alpha = 90 deg. b = 24.8816(17) Å beta = 98.085(10) deg. c = 40.900(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	39711(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.330 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.291 mm ⁻¹
F(000)	16696
Crystal size	0.130 x 0.076 x 0.027 mm
Theta range for data collection	2.916 to 73.304 deg.
Limiting indices	-48<=h<=47, -28<=k<=30, -50<=l<=46
Reflections collected / unique	85378 / 37770 [R(int) = 0.1374]
Completeness to theta = 75.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.79262
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	37770 / 28 / 1315
Goodness-of-fit on F ²	0.927
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1173, wR2 = 0.3152 [10726 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2119, wR2 = 0.3999
Largest diff. peak and hole	0.594 and -0.739 e.Å ⁻³
	

- X-ray data for self-assembly **AA9**

Empirical Formula	C ₂₅₂ H ₂₂₈ N ₂₄ Rh ₆ F ₃₆ S ₁₂ O ₃₆ + solvent
Formula weight	/
Temperature	180(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R 3 :H
Unit cell dimensions	a = 37.452(3) Å alpha = 90 deg. b = 37.452(3) Å beta = 90 deg. c = 62.955(6) Å gamma = 120 deg.
Volume	76474(12) Å ³
Z, Calculated density	6, Mg/m ³
Absorption coefficient	/
F(000)	/
Crystal size	/
Theta range for data collection	2.814 to 61.713 deg.
Limiting indices	-36<=h<=41, -42<=k<=30, -69<=l<=62
Reflections collected / unique	88920 / 40685 [R(int) = 0.0836]
Completeness to theta = 75.00	96.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	40685 / 1 / 2198
Goodness-of-fit on F ²	0.899
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1241, wR2 = 0.3305
R indices (all data)	R1 = 0.2913, wR2 = 0.4475
Absolute structure parameter	0.483 (10)
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.570 e.Å ⁻³

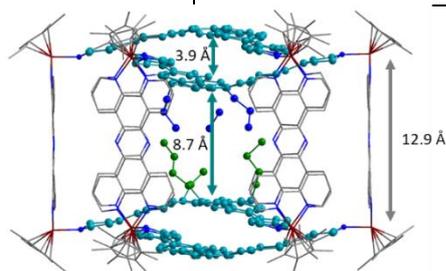


- X-ray data for self-assembly (TATBu₃Py₃)₂-AA9

Empirical Formula	C389 H429 F36 N71 O106 Rh6 S12 Ou 2(C54 H51 N3), 2(C51 H48 N6), 3(C44 H42 N6 Rh2), 12(C F3 S O3), 35(C1 H3 N O2)
Formula weight	9481.19
Temperature	180.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 27.1468(6) Å alpha = 70.834(2) deg. b = 27.2216(6) Å beta = 80.443(2) deg. c = 37.8852(10) Å gamma = 68.940(2) deg.
Volume	24641.5(11) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.278 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.850 mm ⁻¹
F(000)	9788
Crystal size	0.476 x 0.297 x 0.173 mm
Theta range for data collection	2.607 to 72.221 deg.
Limiting indices	-32<=h<=33, -29<=k<=33, -46<=l<=45
Reflections collected / unique	212883 / 92573 [R(int) = 0.1275]
Completeness to theta = 75.00	98 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.09810
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	92573 / 225 / 3450
Goodness-of-fit on F ²	1.237
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1594, wR2 = 0.4099 [46198 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2059, wR2 = 0.4533
Largest diff. peak and hole	1.465 and -2.056 e.Å ⁻³
	

- X-ray data for self-assembly **AA10**

Empirical Formula	C160 H152 F24 N16 O24 Rh4 S8
Formula weight	3807.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.67093 Å
Crystal system, space group	Hexagonal, P 6/m c c
Unit cell dimensions	a = 30.9825(5) Å alpha = 90 deg. b = 30.9825(5) Å beta = 90 deg. c = 43.1334(8) Å gamma = 120 deg.
Volume	35857.3(13) Å ³
Z, Calculated density	6, 1.058 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.410 mm ⁻¹
F(000)	11640
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	1.528 to 19.599 deg.
Limiting indices	-30 ≤ h ≤ 30, -30 ≤ k ≤ 30, -43 ≤ l ≤ 43
Reflections collected / unique	367420 / 6382 [R(int) = 0.1117]
Completeness to theta = 75.00	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6382 / 7 / 323
Goodness-of-fit on F ²	2.737
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1881, wR2 = 0.5368
R indices (all data)	R1 = 0.1882, wR2 = 0.5369
Largest diff. peak and hole	1.695 and -1.046 e.Å ⁻³



Références

- [1] J. W. S. a. J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley VCH Weinheim **2009**, Second Edition.
- [2] J. M. Lehn, *Leçons Inaugurales: 1977-1980*, Collège de France, **1977**.
- [3] C. J. Pedersen, *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89, 7017-7036.
- [4] J. M. L. a. J. P. S. B. Dietrich, *Tetrahedron Letters* **1969**, 34, 2885-2892.
- [5] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson and G. M. Lein, *Spherands - Ligands Whose Binding of Cations Relieves Enforced Electron-Electron Repulsions*, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 6752-6754.
- [6] Y. Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Colin **2005**.
- [7] D. R. T. J. W. Steed, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons **2007**.
- [8] S. J. Barrow, S. Kaser, M. J. Rowland, J. del Barrio and O. A. Scherman, *Cucurbituril-Based Molecular Recognition*, *Chemical Reviews* **2015**, 115, 12320-12406.
- [9] L. Adriaenssens and P. Ballester, *Hydrogen Bonded Supramolecular Capsules with Functionalized Interiors: The Controlled Orientation of Included Guests*, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 3261-3277.
- [10] F. J. Rizzuto, L. K. S. von Krbeke and J. R. Nitschke, *Strategies for Binding Multiple Guests in Metal-Organic Cages*, *Nature Reviews Chemistry* **2019**, 3, 204-222.
- [11] S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts and J. R. Nitschke, *Molecular Containers in Complex Chemical Systems*, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 419-432.
- [12] G. Astray, C. Gonzalez-Barreiro, J. C. Mejuto, R. Rial-Otero and J. Simal-Gándara, *A Review on the Use of Cyclodextrins in Foods*, *Food Hydrocolloids* **2009**, 23, 1631-1640.
- [13] A. R. Hedges, *Industrial Applications of Cyclodextrins*, *Chemical Reviews* **1998**, 98, 2035-2044.
- [14] K. Uekama, F. Hirayama and T. Irie, *Cyclodextrin Drug Carrier Systems*, *Chem Rev* **1998**, 98, 2045-2076.
- [15] K. Kim, N. Selvapalam, Y. H. Ko, K. M. Park, D. Kim and J. Kim, *Functionalized Cucurbiturils and Their Applications*, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 267-279.
- [16] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti and L. Isaacs, *The Cucurbit[N]uril Family*, *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, 44, 4844-4870.
- [17] L. Isaacs, *Cucurbit[N]urils: From Mechanism to Structure and Function*, *Chemical Communications* **2009**, 619-629.
- [18] W. S. Jeon, K. Moon, S. H. Park, H. Chun, Y. H. Ko, J. Y. Lee, E. S. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, M. V. Rekharsky, V. Sindelar, D. Sobransingh, Y. Inoue, A. E. Kaifer and K. Kim, *Complexation of Ferrocene Derivatives by the Cucurbit[7]uril Host: A Comparative Study of the Cucurbituril and Cyclodextrin Host Families*, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 12984-12989.
- [19] C. Márquez, R. R. Hudgins and W. M. Nau, *Mechanism of Host-Guest Complexation by Cucurbituril*, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5806-5816.
- [20] E. S. Español and M. M. Villamil, *Calixarenes: Generalities and Their Role in Improving the Solubility, Biocompatibility, Stability, Bioavailability, Detection, and Transport of Biomolecules*, *Biomolecules* **2019**, 9, 90.
- [21] A. Baeyer, *Ueber Die Verbindungen Der Aldehyde Mit Den Phenolen Und Aromatischen Kohlenwasserstoffen*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1872**, 5, 1094-1100.
- [22] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No and R. Muthukrishnan, *Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization, and Properties of the Calixarenes from P-Tert-Butylphenol*, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 3782-3792.
- [23] M. Durmaz, M. Yilmaz and A. Sirit, *Synthesis of Chiral Calix[4]arenes Bearing Aminonaphthol Moieties and Their Use in the Enantiomeric Recognition of Carboxylic Acids*, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9, 571-580.
- [24] P. Timmerman, W. Verboom and D. N. Reinhoudt, *Resorcinarenes*, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663-2704.
- [25] T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T.-a. Yamagishi and Y. Nakamoto, *Para-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host-Guest Property*, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 5022-5023.
- [26] O. B. Berryman, A. C. Sather and J. Rebek Jr, *A Light Controlled Cavitand Wall Regulates Guest Binding*, *Chemical Communications* **2011**, 47, 656-658.
- [27] E. S. Hirst and R. Jasti, *Bending Benzene: Syntheses of [N]Cycloparaphenylenes*, *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, 77, 10473-10478.

- [28] A. L. Korich, I. A. McBee, J. C. Bennion, J. I. Gifford and T. S. Hughes, *Synthesis and Photophysical Properties of Biphenyl and Terphenyl Arylene–Ethyne Macrocycles*, *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 1594-1610.
- [29] R. Sekiguchi, K. Takahashi, J. Kawakami, A. Sakai, H. Ikeda, A. Ishikawa, K. Ohta and S. Ito, *Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment*, *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 5092-5110.
- [30] J. J. Henkelis and M. J. Hardie, *Controlling the Assembly of Cyclotrimeratrylene-Derived Coordination Cages*, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 11929-11943.
- [31] A. Collet, *Cyclotrimeratrylenes and Cryptophanes*, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725-5759.
- [32] L. L. a. A. C. J. Canceill, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 6993-6996.
- [33] T. Brotin and J.-P. Dutasta, *Cryptophanes and Their Complexes—Present and Future*, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 88-130.
- [34] M. B. F. K. K. Palaniappan, A. Pines and D. E. Wemmer, *Israel Journal of Chemistry* **2014**, *54*, 104-112.
- [35] M. Kitchin, K. Konstas, C. J. Sumby, M. L. Czyz, P. Valente, M. R. Hill, A. Polyzos and C. J. Doonan, *Continuous Flow Synthesis of a Carbon-Based Molecular Cage Macrocycle Via a Three-Fold Homocoupling Reaction*, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 14231-14234.
- [36] J. Taesch, V. Heitz, F. Topić and K. Rissanen, *Templated Synthesis of a Large and Flexible Covalent Porphyrinic Cage Bearing Orthogonal Recognition Sites*, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5118-5120.
- [37] K. Ono and N. Iwasawa, *Dynamic Behavior of Covalent Organic Cages*, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 17856-17868.
- [38] K. Acharyya and P. S. Mukherjee, *Organic Imine Cages: Molecular Marriage and Applications*, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 8640-8653.
- [39] Y. Lei, Q. Chen, P. Liu, L. Wang, H. Wang, B. Li, X. Lu, Z. Chen, Y. Pan, F. Huang and H. Li, *Molecular Cages Self-Assembled by Imine Condensation in Water*, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 4705-4711.
- [40] C. Givélet, J. Sun, D. Xu, T. J. Emge, A. Dhokte and R. Warmuth, *Templated Dynamic Cryptophane Formation in Water*, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 4511-4513.
- [41] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel and M. Mastalerz, *A Permanent Mesoporous Organic Cage with an Exceptionally High Surface Area*, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 1516-1520.
- [42] M. S. Collins, M. E. Carnes, B. P. Nell, L. N. Zakharov and D. W. Johnson, *A Facile Route to Old and New Cyclophanes Via Self-Assembly and Capture*, *Nature Communications* **2016**, *7*, 11052.
- [43] M. A. Mateos-Timoneda, B. Kerckhoffs JeEnrico, M. C. A., M. Crego-Calama and D. N. Reinhoudt, *Ditopic Complexation and Release of Neutral Guest Molecules by a Hydrogen-Bonded "Endo-Exo" Receptor*, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 3248-3253.
- [44] D. Tzeli, G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, D. Ajami and J. Rebek, *Theoretical Study of Hydrogen Bonding in Homodimers and Heterodimers of Amide, Boronic Acid, and Carboxylic Acid, Free and in Encapsulation Complexes*, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16977-16985.
- [45] D. Ajami, H. Dube and J. Rebek, *Boronic Acid Hydrogen Bonding in Encapsulation Complexes*, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9689-9691.
- [46] O. Dumele, N. Trapp and F. Diederich, *Halogen Bonding Molecular Capsules*, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 12339-12344.
- [47] J. D. L. Crowley, L. S.; van Hilst, Q. V. C. , *Supramolecular Systems: Metallo-Molecular Machines and Stimuli Responsive Metallo-Macrocycles and Cages. , In Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier: Waltham, MA, USA* **2021**.
- [48] Y. Sun, C. Chen, J. Liu and P. J. Stang, *Recent Developments in the Construction and Applications of Platinum-Based Metallacycles and Metallacages Via Coordination*, *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 3889-3919.
- [49] E. G. Percástegui, T. K. Ronson and J. R. Nitschke, *Design and Applications of Water-Soluble Coordination Cages*, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 13480-13544.
- [50] W.-X. Gao, H.-J. Feng, B.-B. Guo, Y. Lu and G.-X. Jin, *Coordination-Directed Construction of Molecular Links*, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 6288-6325.
- [51] G.-Y. C. Wu, L.-J.; Xu, L.; Zhao, X.-L.; Yang, H.-B., *Construction of Supramolecular Hexagonal Metallacycles Via Coordination-Driven Self-Assembly: Structure, Properties and Application*, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *369*, 39-75.
- [52] T. R. Cook and P. J. Stang, *Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages Via Coordination*, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 7001-7045.

- [53] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee and P. J. Stang, *Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles*, *Chemical Reviews* **2011**, 111, 6810-6918.
- [54] N. J. Young and B. P. Hay, *Structural Design Principles for Self-Assembled Coordination Polygons and Polyhedra*, *Chemical Communications* **2013**, 49, 1354-1379.
- [55] M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *Preparation of a Macrocyclic Polynuclear Complex, [(En)Pd(4,4'-Bpy)]₄(NO₃)₈ (En = Ethylenediamine, Bpy = Bipyridine), Which Recognizes an Organic Molecule in Aqueous Media*, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 5645-5647.
- [56] M. D. Ward, *Polynuclear Coordination Cages*, *Chemical Communications* **2009**, 4487-4499.
- [57] S. Roche, C. Haslam, S. L. Heath and J. A. Thomas, *Self-Assembly of a Supramolecular Cube*, *Chemical Communications* **1998**, 1681-1682.
- [58] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi and K. Ogura, *Self-Assembly of Ten Molecules into Nanometre-Sized Organic Host Frameworks*, *Nature* **1995**, 378, 469-471.
- [59] Q. F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi and M. Fujita, *Self-Assembled M₂₄L₄₈ Polyhedra and Their Sharp Structural Switch Upon Subtle Ligand Variation*, *Science* **2010**, 328, 1144-1147.
- [60] S. Ghosh, B. Gole, A. K. Bar and P. S. Mukherjee, *Self-Assembly of Molecular Prisms Via Pt₃ Organometallic Acceptors and a Pt₂ Organometallic Clip*, *Organometallics* **2009**, 28, 4288-4296.
- [61] Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita and M. Fujita, *Molecular Recognition and Self-Assembly Special Feature: Discrete Stack of an Odd Number of Polarized Aromatic Compounds Revealing the Importance of Net Vs. Local Dipoles*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, 106, 10435-10437.
- [62] M.-H. Yu, X.-T. Liu, B. Space, Z. Chang and X.-H. Bu, *Metal-Organic Materials with Triazine-Based Ligands: From Structures to Properties and Applications*, *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, 427, 213518.
- [63] T. Weilandt, R. W. Troff, H. Saxell, K. Rissanen and C. A. Schalley, *Metallo-Supramolecular Self-Assembly: The Case of Triangle-Square Equilibria*, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 7588-7598.
- [64] K. Uehara, K. Kasai and N. Mizuno, *Synthetic and Computational Studies on Factors Controlling Structures of Molecular Triangles and Squares and Their Equilibrium in Solutions*, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 2008-2015.
- [65] A. Hori, K.-i. Yamashita, T. Kusukawa, A. Akasaka, K. Biradha and M. Fujita, *A Circular Tris[2]Catenane from Molecular 'Figure-of-Eight'*, *Chemical Communications* **2004**, 1798-1799.
- [66] L. Avram and Y. Cohen, *Diffusion Nmr of Molecular Cages and Capsules*, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 586-602.
- [67] A. Pastor and E. Martínez-Viviente, *Nmr Spectroscopy in Coordination Supramolecular Chemistry: A Unique and Powerful Methodology*, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 2314-2345.
- [68] Y. Cohen, L. Avram and L. Frish, *Diffusion Nmr Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter--New Insights*, *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, 44, 520-554.
- [69] C. A. S. M. Kogej, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley VCH Weinheim **2007**, 104-162.
- [70] D. J. Cram, *Angewandte Chemie International Edition* **1986**, 25, 1039-1057.
- [71] C. García-Simón, M. Garcia-Borràs, L. Gómez, T. Parella, S. Osuna, J. Juanhuix, I. Imaz, D. Maspoch, M. Costas and X. Ribas, *Sponge-Like Molecular Cage for Purification of Fullerenes*, *Nat Commun* **2014**, 5.
- [72] A. Casini, B. Woods and M. Wenzel, *The Promise of Self-Assembled 3d Supramolecular Coordination Complexes for Biomedical Applications*, *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 14715-14729.
- [73] A. B. Grommet, M. Feller and R. Klajn, *Chemical Reactivity under Nanoconfinement*, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, 15, 256-271.
- [74] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen and J. R. Nitschke, *White Phosphorus Is Air-Stable within a Self-Assembled Tetrahedral Capsule*, *Science* **2009**, 324, 1697-1699.
- [75] R. Custelcean, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 1813-1824.
- [76] S. Ma, M. M. J. Smulders, Y. R. Hristova, J. K. Clegg, T. K. Ronson, S. Zarra and J. R. Nitschke, *Chain-Reaction Anion Exchange between Metal-Organic Cages*, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 5678-5684.
- [77] D. Zhang, T. K. Ronson, J. Mosquera, A. Martinez, L. Guy and J. R. Nitschke, *Anion Binding in Water Drives Structural Adaptation in an Azaphosphatrane-Functionalized Fe₄L₄ Tetrahedron*, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 6574-6577.

- [78] C. J. Kuehl, Y. K. Kryschenko, U. Radhakrishnan, S. R. Seidel, S. D. Huang and P. J. Stang, *Self-Assembly of Nanoscopic Coordination Cages of D_{3h} Symmetry*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 4932-4936.
- [79] D. A. McMorran and P. J. Steel, *The First Coordinatively Saturated, Quadruply Stranded Helicate and Its Encapsulation of a Hexafluorophosphate Anion*, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 3295-3297.
- [80] H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon and L. Raehm, *Host-Guest Interactions: Design Strategy and Structure of an Unusual Cobalt Cage That Encapsulates a Tetrafluoroborate Anion*, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4543-4546.
- [81] H. Takezawa, T. Kanda, H. Nanjo and M. Fujita, *Site-Selective Functionalization of Linear Diterpenoids through U-Shaped Folding in a Confined Artificial Cavity*, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 5112-5115.
- [82] J. K. Clegg, J. Cremers, A. J. Hogben, B. Breiner, M. M. J. Smulders, J. D. Thoburn and J. R. Nitschke, *A Stimuli Responsive System of Self-Assembled Anion-Binding $Fe_4I_6^{8+}$ Cages*, *Chemical Science* **2013**, *4*, 68-76.
- [83] M. M. J. Smulders, S. Zarra and J. R. Nitschke, *Quantitative Understanding of Guest Binding Enables the Design of Complex Host-Guest Behavior*, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 7039-7046.
- [84] T. K. Ronson, C. Giri, N. Kodiah Beyeh, A. Minkkinen, F. Topić, J. J. Holstein, K. Rissanen and J. R. Nitschke, *Size-Selective Encapsulation of Hydrophobic Guests by Self-Assembled M_4I_6 Cobalt and Nickel Cages*, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 3374-3382.
- [85] S. Ibáñez and E. Peris, *A Rigid Trigonal-Prismatic Hexagold Metallogage That Behaves as a Coronene Trap*, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 6693-6697.
- [86] C. Garcia-Simon, M. Costas and X. Ribas, *Metallosupramolecular Receptors for Fullerene Binding and Release*, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 40-62.
- [87] V. Martínez-Agramunt, D. G. Gusev and E. Peris, *A Shape-Adaptable Organometallic Supramolecular Coordination Cage for the Encapsulation of Fullerenes*, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *24*, 14802-14807.
- [88] M. Yamashina, T. Yuki, Y. Sei, M. Akita and M. Yoshizawa, *Anisotropic Expansion of an M_{2I_4} Coordination Capsule: Host Capability and Frame Rearrangement*, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 4200-4204.
- [89] K. Mahata, P. D. Frischmann and F. Würthner, *Giant Electroactive M_4I_6 Tetrahedral Host Self-Assembled with $Fe(II)$ Vertices and Perylene Bisimide Dye Edges*, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15656-15661.
- [90] P. D. Frischmann, V. Kunz and F. Würthner, *Bright Fluorescence and Host-Guest Sensing with a Nanoscale M_4I_6 Tetrahedron Accessed by Self-Assembly of Zinc-Imine Chelate Vertices and Perylene Bisimide Edges*, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 7285-7289.
- [91] C. García-Simón, A. Monferrer, M. Garcia-Borràs, I. Imaz, D. Maspoch, M. Costas and X. Ribas, *Size-Selective Encapsulation of C_{60} and C_{60} -Derivatives within an Adaptable Naphthalene-Based Tetragonal Prismatic Supramolecular Nanocapsule*, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 798-801.
- [92] E. Ubasart, O. Borodin, C. Fuertes-Espinosa, Y. Xu, C. García-Simón, L. Gómez, J. Juanhuix, F. Gándara, I. Imaz, D. Maspoch, M. von Delius and X. Ribas, *A Three-Shell Supramolecular Complex Enables the Symmetry-Mismatched Chemo- and Regioselective Bis-Functionalization of C_{60}* , *Nature Chemistry* **2021**, *13*, 420-427.
- [93] C. Fuertes-Espinosa, J. Murillo, M. E. Soto, M. R. Ceron, R. Morales-Martínez, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, L. Echegoyen and X. Ribas, *Highly Selective Encapsulation and Purification of U-Based C_{78} -Emfs within a Supramolecular Nanocapsule*, *Nanoscale* **2019**, *11*, 23035-23041.
- [94] C. Fuertes-Espinosa, C. García-Simón, M. Pujals, M. Garcia-Borràs, L. Gómez, T. Parella, J. Juanhuix, I. Imaz, D. Maspoch, M. Costas and X. Ribas, *Supramolecular Fullerene Sponges as Catalytic Masks for Regioselective Functionalization of C_{60}* , *Chem* **2020**, *6*, 169-186.
- [95] W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg and J. R. Nitschke, *A Self-Assembled M_8I_6 Cubic Cage That Selectively Encapsulates Large Aromatic Guests*, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3479-3483.
- [96] H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, Y. Murata, K. Komatsu and T. Aida, *Positive Heterotropic Cooperativity for Selective Guest Binding Via Electronic Communications through a Fused Zinc Porphyrin Array*, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13086-13087.

- [97] F. J. Rizzuto, D. M. Wood, T. K. Ronson and J. R. Nitschke, *Tuning the Redox Properties of Fullerene Clusters within a Metal–Organic Capsule*, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 11008-11011.
- [98] S. H. A. M. Leenders, R. Becker, T. Kumpulainen, B. de Bruin, T. Sawada, T. Kato, M. Fujita and J. N. H. Reek, *Selective Co-Encapsulation inside an M6L4 Cage*, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 15468-15474.
- [99] M. Yoshizawa, J. Nakagawa, K. Kumazawa, M. Nagao, M. Kawano, T. Ozeki and M. Fujita, *Discrete Stacking of Large Aromatic Molecules within Organic-Pillared Coordination Cages*, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1810-1813.
- [100] V. Martínez-Agramunt and E. Peris, *A Palladium-Hinged Organometallic Square with a Perfect-Sized Cavity for the Encapsulation of Three Heteroguests*, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 14972-14975.
- [101] T. Y. Kim, R. A. S. Vasdev, D. Preston and J. D. Crowley, *Strategies for Reversible Guest Uptake and Release from Metallosupramolecular Architectures*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14878–14890.
- [102] F. Ibukuro, T. Kusukawa and M. Fujita, *A Thermally Switchable Molecular Lock. Guest-Templated Synthesis of a Kinetically Stable Nanosized Cage*, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 8561-8562.
- [103] T. K. a. M. F. W.-Y. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11570-11571.
- [104] W. Cullen, S. Turega, C. A. Hunter and M. D. Ward, *Ph-Dependent Binding of Guests in the Cavity of a Polyhedral Coordination Cage: Reversible Uptake and Release of Drug Molecules*, *Chemical Science* **2015**, *6*, 625-631.
- [105] G. H. Clever, S. Tashiro and M. Shionoya, *Light-Triggered Crystallization of a Molecular Host–Guest Complex*, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9973-9975.
- [106] A. K.-W. Chan, W. H. Lam, Y. Tanaka, K. M.-C. Wong and V. W.-W. Yam, *Multiaddressable Molecular Rectangles with Reversible Host–Guest Interactions: Modulation of Ph-Controlled Guest Release and Capture*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112*, 690.
- [107] M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John and G. H. Clever, *Light-Triggered Guest Uptake and Release by a Photochromic Coordination Cage*, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 1319-1323.
- [108] S. Goeb and M. Sallé, *Electron-Rich Coordination Receptors Based on Tetrathiafulvalene Derivatives: Controlling the Host–Guest Binding*, *Accounts of Chemical Research* **2021**, *54*, 1043-1055.
- [109] V. Croué, S. Goeb, G. Szalóki, M. Allain and M. Sallé, *Reversible Guest Uptake/Release by Redox-Controlled Assembly/Disassembly of a Coordination Cage*, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 1746–1750.
- [110] G. Szalóki, V. Croué, V. Carré, F. Aubriet, O. Aleveque, E. Levillain, M. Allain, J. Arago, E. Orti, S. Goeb and M. Sallé, *Controlling the Host-Guest Interaction Mode through a Redox Stimulus*, *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, *56*, 16272-16276.
- [111] K. Cai, L. Zhang, R. D. Astumian and J. F. Stoddart, *Radical-Pairing-Induced Molecular Assembly and Motion - Nature Reviews Chemistry*, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 447–465.
- [112] S. Krykun, M. Dekhtiarenko, D. Canevet, V. Carré, F. Aubriet, E. Levillain, M. Allain, Z. Voitenko, M. Sallé and S. Goeb, *Metalla-Assembled Electron-Rich Tweezers: Redox-Controlled Guest Release through Supramolecular Dimerization*, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 716-720.
- [113] M. Liu, L. Zhang and T. Wang, *Supramolecular Chirality in Self-Assembled Systems*, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 7304-7397.
- [114] L.-J. Chen, J.-L. Zhu and H.-B. Yang in *Chapter 4 Self-Assembled Chiral Metallomacrocycles*, *The Royal Society of Chemistry*, **2019**, pp. 77-105.
- [115] J. A. Cooper, S. Borsley, P. J. Lusby and S. L. Cockroft, *Discrimination of Supramolecular Chirality Using a Protein Nanopore*, *Chemical Science* **2017**, *8*, 5005-5009.
- [116] B. P. Burke, W. Grantham, M. J. Burke, G. S. Nichol, D. Roberts, I. Renard, R. Hargreaves, C. Cawthorne, S. J. Archibald and P. J. Lusby, *Visualizing Kinetically Robust Coiii4l6 Assemblies in Vivo: Spect Imaging of the Encapsulated [99mtc]Tco4– Anion*, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 16877-16881.
- [117] L.-X. He, C.-R. Tian, J.-H. Zhang, W. Xu, B. Peng, S.-M. Xie, M. Zi and L.-M. Yuan, *Chiral Metal-Organic Cages Used as Stationary Phase for Enantioseparations in Capillary Electrochromatography*, *ELECTROPHORESIS* **2020**, *41*, 104-111.
- [118] Y. Wang, Y. Sun, P. Shi, M. M. Sartin, X. Lin, P. Zhang, H. Fang, P. Peng, Z. Tian and X. Cao, *Chaperone-Like Chiral Cages for Catalyzing Enantio-Selective Supramolecular Polymerization*, *Chemical Science* **2019**, *10*, 8076-8082.

- [119] S. Bhattacharyya, S. R. Ali, M. Venkateswarulu, P. Howlader, E. Zangrando, M. De and P. S. Mukherjee, *Self-Assembled Pd₁₂ Coordination Cage as Photoregulated Oxidase-Like Nanozyme*, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 18981-18989.
- [120] L. Li, A. R. Craze, O. Mustonen, H. Zenno, J. J. Whittaker, S. Hayami, L. F. Lindoy, C. E. Marjo, J. K. Clegg, J. R. Aldrich-Wright and F. Li, *A Mixed-Spin Spin-Crossover Thiozolyimine [Fe₄I₆]⁸⁺ Cage*, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 9935-9938.
- [121] Y. Zhou, H. Li, T. Zhu, T. Gao and P. Yan, *A Highly Luminescent Chiral Tetrahedral Eu₄(L')₄ Cage: Chirality Induction, Chirality Memory, and Circularly Polarized Luminescence*, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 19634-19643.
- [122] T. Śolomek, N. E. Powers-Riggs, Y.-L. Wu, R. M. Young, M. D. Krzyaniak, N. E. Horwitz and M. R. Wasielewski, *Electron Hopping and Charge Separation within a Naphthalene-1,4:5,8-Bis(Dicarboximide) Chiral Covalent Organic Cage*, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 3348-3351.
- [123] R.-J. Li, J. Tessarolo, H. Lee and G. H. Clever, *Multi-Stimuli Control over Assembly and Guest Binding in Metallo-Supramolecular Hosts Based on Dithienylethene Photoswitches*, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 3865-3873.
- [124] G. E. Arnott, *Inherently Chiral Calixarenes: Synthesis and Applications*, *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*, 1744-1754.
- [125] J.-H. Zhang, S.-M. Xie, B.-J. Wang, P.-G. He and L.-M. Yuan, *A Homochiral Porous Organic Cage with Large Cavity and Pore Windows for the Efficient Gas Chromatography Separation of Enantiomers and Positional Isomers*, *Journal of Separation Science* **2018**, *41*, 1385-1394.
- [126] E. Ramakrishna, J.-D. Tang, J.-J. Tao, Q. Fang, Z. Zhang, J. Huang and S. Li, *Self-Assembly of Chiral Binol Cages Via Imine Condensation*, *Chemical Communications* **2021**, *57*, 9088-9091.
- [127] M. Pan, K. Wu, J.-H. Zhang and C.-Y. Su, *Chiral Metal-Organic Cages/Containers (Mocs): From Structural and Stereochemical Design to Applications*, *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *378*, 333-349.
- [128] J. Dong, Y. Liu and Y. Cui, *Supramolecular Chirality in Metal-Organic Complexes*, *Accounts of Chemical Research* **2021**, *54*, 194-206.
- [129] L.-J. Chen, H.-B. Yang and M. Shionoya, *Chiral Metallosupramolecular Architectures*, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 2555-2576.
- [130] J.-H. J. Y. Yang, X.-L. Pei, H. Zheng, Z.-A. Nan and Q.-M. Wang, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 3804-3807, *Diastereoselective Synthesis of O Symmetric Heterometallic Cubic Cages*, *Chem Communications* **2015**, *51*, 3804-3807.
- [131] J. L. Bolliger, A. M. Belenguer and J. R. Nitschke, *Enantiopure Water-Soluble [Fe₄I₆] Cages: Host-Guest Chemistry and Catalytic Activity*, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 7958-7962.
- [132] K. Wu, K. Li, Y.-J. Hou, M. Pan, L.-Y. Zhang, L. Chen and C.-Y. Su, *Homochiral D₄-Symmetric Metal-Organic Cages from Stereogenic Ru(Ii) Metalloligands for Effective Enantioseparation of Atropisomeric Molecules*, *Nature Communications* **2016**, *7*, 10487.
- [133] K. Ariga, T. Mori, T. Kitao and T. Uemura, *Supramolecular Chiral Nanoarchitectonics*, *Advanced Materials* **2020**, *32*, 1905657.
- [134] C. Li, Y. Zuo, Y.-Q. Zhao and S. Zhang, *Chiral Self-Sorting in Cage-Like Compounds*, *Chemistry Letters* **2020**, *49*, 1356-1366.
- [135] H. Jędrzejewska and A. Szumna, *Making a Right or Left Choice: Chiral Self-Sorting as a Tool for the Formation of Discrete Complex Structures*, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 4863-4899.
- [136] A. Wu and L. Isaacs, *Self-Sorting: The Exception or the Rule?*, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4831-4835.
- [137] S. Kai, T. Kojima, Flora L. Thorp-Greenwood, M. J. Hardie and S. Hiraoka, *How Does Chiral Self-Sorting Take Place in the Formation of Homochiral Pd₆I₈ Capsules Consisting of Cyclotriferatrylene-Based Chiral Tritopic Ligands?*, *Chemical Science* **2018**, *9*, 4104-4108.
- [138] D. Zhang, T. K. Ronson, J. L. Greenfield, T. Brotin, P. Berthault, E. Léonce, J.-L. Zhu, L. Xu and J. R. Nitschke, *Enantiopure [Cs⁺/Xe^cCryptophane]_cFe_{ii}4₁₄ Hierarchical Superstructures*, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 8339-8345.
- [139] D. Zhang, T. K. Ronson, S. Güryel, J. D. Thoburn, D. J. Wales and J. R. Nitschke, *Temperature Controls Guest Uptake and Release from Zn₄I₄ Tetrahedra*, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 14534-14538.
- [140] H. Qu, Y. Wang, Z. Li, X. Wang, H. Fang, Z. Tian and X. Cao, *Molecular Face-Rotating Cube with Emergent Chiral and Fluorescence Properties*, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 18142-18145.

- [141] X. Wang, P. Peng, W. Xuan, Y. Wang, Y. Zhuang, Z. Tian and X. Cao, *Narcissistic Chiral Self-Sorting of Molecular Face-Rotating Polyhedra*, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2018**, *16*, 34-37.
- [142] X. Wang, Y. Wang, H. Yang, H. Fang, R. Chen, Y. Sun, N. Zheng, K. Tan, X. Lu, Z. Tian and X. Cao, *Assembled Molecular Face-Rotating Polyhedra to Transfer Chirality from Two to Three Dimensions*, *Nature Communications* **2016**, *7*, 12469.
- [143] X. Yang, S. Huang, M. Ortiz, X. Wang, Y. Cao, O. Kareem, Y. Jin, F. Huang, X. Wang and W. Zhang, *Truxene-Based Covalent Organic Polyhedrons Constructed through Alkyne Metathesis*, *Organic Chemistry Frontiers* **2021**.
- [144] P. Zhang, X. Wang, W. Xuan, P. Peng, Z. Li, R. Lu, S. Wu, Z. Tian and X. Cao, *Chiral Separation and Characterization of Triazatruxene-Based Face-Rotating Polyhedra: The Role of Non-Covalent Facial Interactions*, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 4685-4688.
- [145] U. Kiehne, T. Weilandt and A. Lützen, *Diastereoselective Self-Assembly of Double-Stranded Helicates from Tröger's Base Derivatives*, *Organic Letters* **2007**, *9*, 1283-1286.
- [146] Y. Xu, Y. X. Zhang, H. Sugiyama, T. Umamo, H. Osuga and K. Tanaka, *(P)-Helicene Displays Chiral Selection in Binding to Z-DNA*, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6566-6567.
- [147] T. R. Schulte, J. J. Holstein and G. H. Clever, *Chiral Self-Discrimination and Guest Recognition in Helicene-Based Coordination Cages*, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 5562-5566.
- [148] M. Fujita, *Self-Assembly of [2]Catenanes Containing Metals in Their Backbones*, *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 53-61.
- [149] M. Fujita and K. Ogura, *Transition-Metal-Directed Assembly of Well-Defined Organic Architectures Possessing Large Voids: From Macrocycles to [2] Catenanes*, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *148*, 249-264.
- [150] J. K. Klosterman, Y. Yamauchi and M. Fujita, *Engineering Discrete Stacks of Aromatic Molecules*, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1714-1725.
- [151] N. H. E. a. P. D. Beer, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 4658-4683.
- [152] G. Gil-Ramírez, D. A. Leigh and A. J. Stephens, *Catenanes: Fifty Years of Molecular Links*, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6110-6150.
- [153] S. Durot, F. Reviriego and J.-P. Sauvage, *Copper-Complexed Catenanes and Rotaxanes in Motion: 15 Years of Molecular Machines*, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 10557-10570.
- [154] G. Agam, D. Graiver and A. Zilkha, *Studies on the Formation of Topological Isomers by Statistical Methods*, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 5206-5214.
- [155] T. J. Hubin and D. H. Busch, *Template Routes to Interlocked Molecular Structures and Orderly Molecular Entanglements*, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200-202*, 5-52.
- [156] M. S. Vickers and P. D. Beer, *Anion Templated Assembly of Mechanically Interlocked Structures*, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 211-225.
- [157] K. E. Griffiths and J. F. Stoddart, *Template-Directed Synthesis of Donor/Acceptor [2]Catenanes and [2]Rotaxanes*, *Pure and Applied Chemistry* **2008**, *80*, 485-506.
- [158] D. C. Sherrington and K. A. Taskinen, *Self-Assembly in Synthetic Macromolecular Systems Multiple Hydrogen Bonding Interactions*, *Chemical Society Reviews* **2001**, *30*, 83-93.
- [159] H. Fu, Y. Liu and H. Zeng, *Shape-Persistent H-Bonded Macrocyclic Aromatic Pentamers*, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 4127-4144.
- [160] Y.-Y. Zhang, F.-Y. Qiu, H.-T. Shi and W. Yu, *Self-Assembly and Guest-Induced Disassembly of Triply Interlocked [2]Catenanes*, *Chemical Communications* **2021**, *57*, 3010-3013.
- [161] M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi and K. Ogura, *A Molecular Lock*, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 4175-4176.
- [162] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari and K. Ogura, *Catenane Formation from Two Molecular Rings through Very Rapid Slippage. A Möbius Strip Mechanism*, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 899-900.
- [163] M. Siddiqui, R. Saha and P. S. Mukherjee, *Ruthenium(Ii) Metalla[2]Catenanes and Macrocycles Via Donor-Dependent Self-Assembly*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4491-4499.
- [164] J. Singh, D. H. Kim, E.-H. Kim, N. Singh, H. Kim, R. Hadiputra, J. Jung and K.-W. Chi, *Selective and Quantitative Synthesis of a Linear [3]Catenane by Two Component Coordination-Driven Self-Assembly*, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 6866-6869.
- [165] J.-H. Jo, N. Singh, D. Kim, S. M. Cho, A. Mishra, H. Kim, S. C. Kang and K.-W. Chi, *Coordination-Driven Self-Assembly Using Ditopic Pyridyl-Pyrazolyl Donor and P-Cymene Ru(Ii) Acceptors: [2]Catenane Synthesis and Anticancer Activities*, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 8430-8438.

- [166] H. Lee, P. Elumalai, N. Singh, H. Kim, S. U. Lee and K.-W. Chi, *Selective Synthesis of Ruthenium(II) Metalla[2]Catenane Via Solvent and Guest-Dependent Self-Assembly*, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 4674-4677.
- [167] A. Mishra, A. Dubey, J. W. Min, H. Kim, P. J. Stang and K.-W. Chi, *Molecular Self-Assembly of Arene-Ru Based Interlocked Catenane Metalla-Cages*, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7542-7544.
- [168] J. Lu, D. R. Turner, L. P. Harding, L. T. Byrne, M. V. Baker and S. R. Batten, *Octapi Interactions: Self-Assembly of a Pd-Based [2]Catenane Driven by Eightfold π Interactions*, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10372-10373.
- [169] R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hyttballe, M. Engeser, F. Topić, K. Rissanen and A. Lützen, *Unexpected Self-Assembly of a Homochiral Metallosupramolecular M4L4 Catenane*, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 13253-13258.
- [170] Y. Lu, D. Liu, Y.-J. Lin, Z.-H. Li, F. E. Hahn and G.-X. Jin, *An "All-in-One" Synthetic Strategy for Linear Metalla[4]Catenanes*, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 12404-12411.
- [171] W. X. Gao, H. J. Feng, B. B. Guo, Y. Lu and G. X. Jin, *Coordination-Directed Construction of Molecular Links*, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6288-6325.
- [172] L. Zhang, L. Lin, D. Liu, Y.-J. Lin, Z.-H. Li and G.-X. Jin, *Stacking Interactions Induced Selective Conformation of Discrete Aromatic Arrays and Borromean Rings*, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 1653-1660.
- [173] Z. Cui, Y. Lu, X. Gao, H.-J. Feng and G.-X. Jin, *Stereoselective Synthesis of a Topologically Chiral Solomon Link*, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 13667-13671.
- [174] M. Y. a. M. F. Y. Yamauchi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5832-5833.
- [175] Y. H. Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, T. Ichikawa, M. Yoshio, T. Kato and M. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* 2010, *132*, 9555-9557., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*.
- [176] Y.-W. Zhang, S. Bai, Y.-Y. Wang and Y.-F. Han, *A Strategy for the Construction of Triply Interlocked Organometallic Cages by Rational Design of Poly-Nhc Precursors*, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 13614-13621.
- [177] J. L. S. Löffler, L. Krause, D. Stalke, B. Dittrich and G. H. Clever, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 1060-1063.
- [178] J. L. R.M. Zhu, P. Doz, B. Dittrich, G.H. Clever, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54*, 2796-2800.
- [179] A. Westcott, J. Fisher, L. P. Harding, P. Rizkallah and M. J. Hardie, *Self-Assembly of a 3-D Triply Interlocked Chiral [2]Catenane*, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2950-2951.
- [180] H. Xue, F. Jiang, Q. Chen, D. Yuan, J. Pang, G. Lv, X. Wan, L. Liang and M. Hong, *Conformation Driven in Situ Interlock: From Discrete Metalloclusters to Infinite Polycatenanes*, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 13706-13709.
- [181] L. Loots and L. J. Barbour, *An Infinite Catenane Self-Assembled by π - π Interactions*, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 671-673.
- [182] Q. Chen, F. Jiang, D. Yuan, L. Chen, G. Lyu and M. Hong, *Anion-Driven Self-Assembly: From Discrete Cages to Infinite Polycatenanes Step by Step*, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 719-721.
- [183] J. Heine, J. Schmedt auf der Günne and S. Dehnen, *Formation of a Strandlike Polycatenane of Icosahedral Cages for Reversible One-Dimensional Encapsulation of Guests*, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10018-10021.
- [184] Z.-X. Li, T.-L. Hu, H. Ma, Y.-F. Zeng, C.-J. Li, M.-L. Tong and X.-H. Bu, *Adjusting the Porosity and Interpenetration of Cadmium(II) Coordination Polymers by Ligand Modification: Syntheses, Structures, and Adsorption Properties*, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 1138-1144.
- [185] T. Jin, J. Zhou, Y. Pan, Y. Huang and C. Jin, *Self-Assembled 1d Infinite Inorganic [2]Catenane and 2d Sheet Framework with Calix[8]Phenylazoimidazole and [4+4]Metallomacrocyclic Motifs Based on Silver and Ditopic Bis(Imidazolyl)Methane Ligands*, *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1160*, 222-226.
- [186] G.-X. Liu, K. Zhu, H. Chen, R.-Y. Huang, H. Xu and X.-M. Ren, *Two Novel Three-Dimensional Coordination Polymers Based on Metal Clusters: Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Luminescence*, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 1605-1610.
- [187] X. Kuang, X. Wu, R. Yu, J. P. Donahue, J. Huang and C.-Z. Lu, *Assembly of a Metal-Organic Framework by Sextuple Intercatenation of Discrete Adamantane-Like Cages*, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 461-465.
- [188] H. J. Feng, W. X. Gao, Y. J. Lin and G. X. Jin, *Selective Synthesis of Discrete Mono-, Interlocked-, and Borromean Ring Ensembles Based on a π -Electron-Deficient Ligand*, *Chem Asian J* **2019**, *14*, 2712-2718.

- [189] S.-L. Huang, T. Hor and G.-X. Jin, *Metallacyclic Assembly of Interlocked Superstructures*, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 333.
- [190] T. Kim, N. Singh, J. Oh, E.-H. Kim, J. Jung, H. Kim and K.-W. Chi, *Selective Synthesis of Molecular Borromean Rings: Engineering of Supramolecular Topology Via Coordination-Driven Self-Assembly*, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, 8368-8371.
- [191] Y. Lu, Y.-X. Deng, Y.-J. Lin, Y.-F. Han, L.-H. Weng, Z.-H. Li and G.-X. Jin, *Molecular Borromean Rings Based on Dihalogenated Ligands*, *Chem* **2017**, 3, 110-121.
- [192] Y. Lu, H.-N. Zhang and G.-X. Jin, *Molecular Borromean Rings Based on Half-Sandwich Organometallic Rectangles*, *Accounts of Chemical Research* **2018**, 51, 2148-2158.
- [193] L. Y. Lu Y., Li Z., Jin G., *Highly Stable Molecular Borromean Rings*, *Chinese Journal of Chemistry* **2018**, 36, 106-111.
- [194] V. Vajpayee, Y. H. Song, T. R. Cook, H. Kim, Y. Lee, P. J. Stang and K.-W. Chi, *A Unique Non-Catenane Interlocked Self-Assembled Supramolecular Architecture and Its Photophysical Properties*, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 19646-19649.
- [195] H.-N. Zhang, W.-X. Gao, Y.-X. Deng, Y.-J. Lin and G.-X. Jin, *Stacking-Interaction-Induced Host-Guest Chemistry and Borromean Rings Based on a Polypyridyl Ligand*, *Chemical Communications* **2018**, 54, 1559-1562.
- [196] M. H. Yuan, F. Weisser, B. Sarkar, A. Garci, P. Braunstein, L. Routaboul and B. Therrien, *Synthesis and Electrochemical Behavior of a Zwitterion-Bridged Metalla-Cage*, *Organometallics* **2014**, 33, 5043-5045.
- [197] A. D. .A. Mishra, J. W. Min, H. Kim, P. J. Stang and K.-W. Chi, *Chemical Communications* **2014**, 50, 7542-7544.
- [198] Y.-Y. Zhang, F.-Y. Qiu, H.-T. Shi and W. Yu, *Self-Assembly and Guest-Induced Disassembly of Triply Interlocked [2]Catenanes*, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 3010-3013.
- [199] W. Yu, F.-Y. Qiu, S.-T. Luo, H.-T. Shi, G. Yuan and X. Wei, *Coordination Assembly and Host-Guest Chemistry of a Triply Interlocked [2]Catenane*, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 2356-2364.
- [200] J. E. Anthony, *Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics*, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 5028-5048.
- [201] M. Gallego, J. Calbo, R. M. Krick Calderon, P. Pla, Y.-C. Hsieh, E. M. Pérez, Y.-T. Wu, E. Ortí, D. M. Guldi and N. Martín, *Complexation and Electronic Communication between Corannulene-Based Buckybowls and a Curved Truxene-Ttf Donor*, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 3666-3673.
- [202] F. Goubard and F. Dumur, *Truxene: A Promising Scaffold for Future Materials*, *RSC Advances* **2015**, 5, 3521-3551.
- [203] S. A. Wagay, I. A. Rather and R. Ali, *Functionalized Truxene Scaffold: A Promising Advanced Organic Material for Digital Era*, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 12272-12288.
- [204] K. Shi, J.-Y. Wang and J. Pei, *Π -Conjugated Aromatics Based on Truxene: Synthesis, Self-Assembly, and Applications*, *The Chemical Record* **2015**, 15, 52-72.
- [205] Y. M. Sun, K. Xiao, Y. Q. Liu, J. L. Wang, J. Pei, G. Yu and D. B. Zhu, *Oligothiophene-Functionalized Truxene: Star-Shaped Compounds for Organic Field-Effect Transistors*, *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 818-822.
- [206] C. R. Belton, A. L. Kanibolotsky, J. Kirkpatrick, C. Orofino, S. E. T. Elmasly, P. N. Stavrinou, P. J. Skabara and D. D. C. Bradley, *Location, Location, Location - Strategic Positioning of 2,1,3-Benzothiadiazole Units within Trigonal Quaterfluorene-Truxene Star-Shaped Structures*, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 2792-2804.
- [207] W. Wu, G. Zhang, X. Xu, S. Wang, Y. Li and Q. Peng, *Wide Bandgap Molecular Acceptors with a Truxene Core for Efficient Nonfullerene Polymer Solar Cells: Linkage Position on Molecular Configuration and Photovoltaic Properties*, *Advanced Functional Materials* **2018**, 28, 1707493.
- [208] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary and J.-P. Fouassier, *Polyaromatic Structures as Organo-Photoinitiator Catalysts for Efficient Visible Light Induced Dual Radical/Cationic Photopolymerization and Interpenetrated Polymer Networks Synthesis*, *Macromolecules* **2012**, 45, 4454-4460.
- [209] Y. Nailwal, A. D. D. Wonanke, M. A. Addicoat and S. K. Pal, *A Dual-Function Highly Crystalline Covalent Organic Framework for Hcl Sensing and Visible-Light Heterogeneous Photocatalysis*, *Macromolecules* **2021**, 54, 6595-6604.
- [210] J. Bergman and N. Eklund, *Synthesis of 2,2'-Biindolyis by Coupling Reactions*, *Tetrahedron* **1980**, 36, 1439-1443.

- [211] J. Bergman and N. Eklund, *Synthesis and Studies of Tris-Indolobenzenes and Related Compounds*, *Tetrahedron* **1980**, 36, 1445-1450.
- [212] C. Destwde, N. H. Tinh, L. Mamlok and J. Malthete, *Trioxatruxenes: A New Family of Disc-Like Mesogens with a Complex Polymorphism*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1984**, 114, 139-150.
- [213] J. Bergman and B. Egestad, *Cyclocondensation of 3(2h)-Benzo[B]Thiophenone and Oxidation Products Obtained During These Reactions*, *Tetrahedron* **1986**, 42, 763-773.
- [214] F. Wang, X.-C. Li, W.-Y. Lai, Y. Chen, W. Huang and F. Wudl, *Synthesis and Characterization of Symmetric Cyclooctatetraindoles: Exploring the Potential as Electron-Rich Skeletons with Extended Π -Systems*, *Organic Letters* **2014**, 16, 2942-2945.
- [215] R. Ali and S. Alvi, *The Story of Π -Conjugated Isotruxene and Its Congeners: From Syntheses to Applications*, *Tetrahedron* **2020**, 76, 131345.
- [216] J.-S. Yang, Y.-R. Lee, J.-L. Yan and M.-C. Lu, *Synthesis and Properties of a Fluorene-Capped Isotruxene: A New Unsymmetrical Star-Shaped Π -System*, *Organic Letters* **2006**, 8, 5813-5816.
- [217] J.-S. Yang, H.-H. Huang and J.-H. Ho, *Electronic Properties of Star-Shaped Oligofluorenes Containing an Isotruxene Core: Interplay of Para and Ortho Conjugation Effects in Phenylene-Based Π Systems*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 8871-8878.
- [218] J. Pei, J.-L. Wang, X.-Y. Cao, X.-H. Zhou and W.-B. Zhang, *Star-Shaped Polycyclic Aromatics Based on Oligothiophene-Functionalized Truxene: Synthesis, Properties, and Facile Emissive Wavelength Tuning*, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 9944-9945.
- [219] T.-A. Liu, C. Prabhakar, J.-Y. Yu, C.-h. Chen, H.-H. Huang and J.-S. Yang, *Star-Shaped Oligothiophenes Containing an Isotruxene Core: Synthesis, Electronic Properties, Electropolymerization, and Film Morphology*, *Macromolecules* **2012**, 45, 4529-4539.
- [220] K. F. Lang, M. Zander and E. A. Theiling, *Isotruxen*, *Chemische Berichte* **1960**, 93, 321-325.
- [221] J. Hausmann, *Einwirkung Von O-Cyanbenzylchlorid Auf Natriummalonester. Untersuchung Des A-Hydrindons*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1889**, 22, 2019-2026.
- [222] S. S. Elmorsy, A. Pelter, K. Smith, M. B. Hursthouse and D. Ando, *Investigations of the Tetrachlorosilane-Ethanol Induced Self Condensations of Ketones*, *Tetrahedron Letters* **1992**, 33, 821-824.
- [223] Y. N. Oded and I. Agranat, *A Simple Synthesis of Truxene, a Building Block for Optoelectronics and Fullerene Fragments*, *Tetrahedron Letters* **2014**, 55, 636-638.
- [224] Ó. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M. A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla and A. M. Echavarren, *Syn-Trialkylated Truxenes: Building Blocks That Self-Associate by Arene Stacking*, **1999**, 38, 204-207.
- [225] R. Dorel and A. M. Echavarren, *From Palladium to Gold Catalysis for the Synthesis of Crushed Fullerenes and Acenes*, *Accounts of Chemical Research* **2019**, 52, 1812-1823.
- [226] B. Gómez-Lor, Óscar d. Frutos, Plácido A. Ceballos, T. Granier and Antonio M. Echavarren, *Synthesis of New C_{3h} and C_{3v} Truxene Derivatives*, **2001**, 2001, 2107-2114.
- [227] M.-T. Kao, J.-H. Chen, Y.-Y. Chu, K.-P. Tseng, C.-H. Hsu, K.-T. Wong, C.-W. Chang, C.-P. Hsu and Y.-H. Liu, *Facile Synthesis of 5,10,15-Hexaaryl Truxenes: Structure and Properties*, *Organic Letters* **2011**, 13, 1714-1717.
- [228] S. Pascual, P. de Mendoza and A. M. Echavarren, *Palladium Catalyzed Arylation for the Synthesis of Polyarenes*, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, 5, 2727-2734.
- [229] E. V. Dehmlow and T. Kelle, *Synthesis of New Truxene Derivatives: Possible Precursors of Fullerene Partial Structures?*, *Synthetic Communications* **1997**, 27, 2021-2031.
- [230] W. M. Bloch, J. J. Holstein, W. Hiller and G. H. Clever, *Morphological Control of Heteroleptic Cis- and Trans-Pd(2) L(2) L'(2) Cages*, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, 56, 8285-8289.
- [231] D. Beaudoin, F. Rominger and M. Mastalerz, *Chiral Self-Sorting of [2+3] Salicylimine Cage Compounds*, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 1244-1248.
- [232] D. Rota Martir, D. Escudero, D. Jacquemin, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, H. A. Fruchtl, S. L. Warriner and E. Zysman-Colman, *Homochiral Emissive Λ - and Δ -[Ir₈pd₄]¹⁶⁺ Supramolecular Cages*, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, 23, 14358-14366.
- [233] S. A. Boer and D. R. Turner, *Self-Selecting Homochiral Quadruple-Stranded Helicates and Control of Supramolecular Chirality*, *Chemical Communications* **2015**, 51, 17375-17378.
- [234] C. Maeda, T. Kamada, N. Aratani and A. Osuka, *Chiral Self-Discriminative Self-Assembling of Meso-Meso Linked Diporphyrins*, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 2743-2752.
- [235] A. Lützen, M. Hapke, J. Griep-Raming, D. Haase and W. Saak, *Synthesis and Stereoselective Self-Assembly of Double- and Triple-Stranded Helicates*, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 2086-2089.

- [236] M. A. Masood, E. J. Enemark and T. D. P. Stack, *Ligand Self-Recognition in the Self-Assembly of a $[Cu(L)_2]^{2+}$ Complex: The Role of Chirality*, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 928-932.
- [237] C. S. Arribas, O. F. Wendt, A. P. Sundin, C.-J. Carling, R. Wang, R. P. Lemieux and K. Wärnmark, *Formation of an Heterochiral Supramolecular Cage by Diastereomer Self-Discrimination: Fluorescence Enhancement and C60 Sensing*, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4381-4383.
- [238] T. Weilandt, U. Kiehne, G. Schnakenburg and A. Lützen, *Diastereoselective Self-Assembly of Dinuclear Heterochiral Metallosupramolecular Rhombs in a Self-Discriminating Process*, *Chemical Communications* **2009**, 2320-2322.
- [239] H. Qu, X. Tang, X. Wang, Z. Li, Z. Huang, H. Zhang, Z. Tian and X. Cao, *Chiral Molecular Face-Rotating Sandwich Structures Constructed through Restricting the Phenyl Flipping of Tetraphenylethylene*, *Chemical Science* **2018**, *9*, 8814-8818.
- [240] Y. Wang, H. Fang, I. Tranca, H. Qu, X. Wang, A. J. Markvoort, Z. Tian and X. Cao, *Elucidation of the Origin of Chiral Amplification in Discrete Molecular Polyhedra*, *Nature Communications* **2018**, *9*, 488.
- [241] Y. Wang, H. Fang, W. Zhang, Y. Zhuang, Z. Tian and X. Cao, *Interconversion of Molecular Face-Rotating Polyhedra through Turning inside Out*, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 8956-8959.
- [242] J. Guan, F. Xu, C. Tian, L. Pu, M.-S. Yuan and J. Wang, *Tricolor Luminescence Switching by Thermal and Mechanical Stimuli in the Crystal Polymorphs of Pyridyl-Substituted Fluorene*, *Chemistry – An Asian Journal* **2019**, *14*, 216-222.
- [243] D. Rota Martir, D. Escudero, D. Jacquemin, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, H. A. Fruchtl, S. L. Warriner and E. Zysman-Colman, *Homochiral Emissive Λ - and Δ - $[Ir8pd4]^{16+}$ Supramolecular Cages*, **2017**, *23*, 14358-14366.
- [244] A. Ajibola Adeyemo, A. Shettar, I. A. Bhat, P. Kondaiah and P. S. Mukherjee, *Self-Assembly of Discrete Riii8 Molecular Cages and Their in Vitro Anticancer Activity*, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 608-617.
- [245] S. Mirtschin, A. Slabon-Turski, R. Scopelliti, A. H. Velders and K. Severin, *A Coordination Cage with an Adaptable Cavity Size*, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14004-14005.
- [246] P. Govindaswamy, D. Linder, J. Lacour, G. Süss-Fink and B. Therrien, *Self-Assembled Hexanuclear Arene Ruthenium Metallo-Prisms with Unexpected Double Helical Chirality*, *Chemical Communications* **2006**, 4691-4693.
- [247] J. C. Bailar, *Some Problems in the Stereochemistry of Coordination Compounds: Introductory Lecture*, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *8*, 165-175.
- [248] S. Alvarez, *Distortion Pathways of Transition Metal Coordination Polyhedra Induced by Chelating Topology*, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 13447-13483.
- [249] E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí and N. Martín, *Concave Tetrathiafulvalene-Type Donors as Supramolecular Partners for Fullerenes*, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1847-1851.
- [250] X.-Y. Cao, W. Zhang, H. Zi and J. Pei, *Π -Conjugated Twin Molecules Based on Truxene: Synthesis and Optical Properties*, *Organic Letters* **2004**, *6*, 4845-4848.
- [251] S. Diring, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna and R. Ziessel, *Star-Shaped Multichromophoric Arrays from Bodipy Dyes Grafted on Truxene Core*, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6108-6110.
- [252] V. S. Vajpayee, Y. H.; Lee, M. H.; Kim, H.; Wang, M.; Stang, P. J.; Chi, K. W., *Self-Assembled Arene-Ruthenium-Based Rectangles for the Selective Sensing of Multi-Carboxylate Anions*, *Chemistry* **2011**, *17*, 7837-7844.
- [253] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara and K. Ogura, *Quantitative Self-Assembly of a [2]Catenane from Two Preformed Molecular Rings*, *Nature* **1994**, *367*, 720-723.
- [254] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsunashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi and K. Ogura, *On the Structure of Transition-Metal-Linked Molecular Squares*, *Chemical Communications* **1996**, 1535-1536.
- [255] A. Garci, S. Marti, S. Schürch and B. Therrien, *Insight into the Dynamic Ligand Exchange Process Involved in Bipyridyl Linked Arene Ruthenium Metallo-Rectangles*, *RSC Advances* **2014**, *4*, 8597-8604.
- [256] K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe and M. Fujita, *Porphine Dimeric Assemblies in Organic-Pillared Coordination Cages*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1803-1806.
- [257] Y. Ye, T. R. Cook, S.-P. Wang, J. Wu, S. Li and P. J. Stang, *Self-Assembly of Chiral Metallacycles and Metallacages from a Directionally Adaptable Binol-Derived Donor*, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11896-11899.

- [258] Ó. de Frutos, T. Granier, B. Gómez-Lor, J. Jiménez-Barbero, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla and A. M. Echavarren, *Synthesis and Self-Association of Syn-5,10,15-Trialkylated Truxenes*, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 2879-2890.
- [259] H. Zhou, X. Zhao, T. Huang, R. Lu, H. Zhang, X. Qi, P. Xue, X. Liu and X. Zhang, *Synthesis of Star-Shaped Monodisperse Oligo(9,9-Di-N-Octylfluorene-2,7-Vinylene)_S Functionalized Truxenes with Two-Photon Absorption Properties*, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 1600-1607.
- [260] B. Gómez-Lor, Óscar d. Frutos, Plácido A. Ceballos, T. Granier and Antonio M. Echavarren, *Synthesis of New C_{3h} and C_{3v} Truxene Derivatives*, *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, *2001*, 2107-2114.
- [261] Ó. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M. Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla and A. M. Echavarren, *Syn-Trialkylated Truxenes: Building Blocks That Self-Associate by Arene Stacking*, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 204-207.
- [262] M. P. a. D. Avnir, *A Continuous Chirality Analysis of Homoleptic Hexacoordinated Complexes*, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 1499-1503.
- [263] N. P. E. Barry, M. Austeri, J. Lacour and B. Therrien, *Highly Efficient Nmr Enantiodiscrimination of Chiral Octanuclear Metalla-Boxes in Polar Solvent*, *Organometallics* **2009**, *28*, 4894-4897.
- [264] D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E. M. Pérez and N. Martín, *Macrocyclic Hosts for Fullerenes: Extreme Changes in Binding Abilities with Small Structural Variations*, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3184-3190.
- [265] H. Duan, Y. Li, Q. Li, P. Wang, X. Liu, L. Cheng, Y. Yu and L. Cao, *Host-Guest Recognition and Fluorescence of a Tetraphenylethene-Based Octacationic Cage*, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 10101-10110.
- [266] C. G. P. Taylor, J. R. Piper and M. D. Ward, *Binding of Chemical Warfare Agent Simulants as Guests in a Coordination Cage: Contributions to Binding and a Fluorescence-Based Response*, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 6225-6228.
- [267] M. Yamashina, M. M. Sartin, Y. Sei, M. Akita, S. Takeuchi, T. Tahara and M. Yoshizawa, *Preparation of Highly Fluorescent Host-Guest Complexes with Tunable Color Upon Encapsulation*, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9266-9269.
- [268] S. J. F. Bruns C. J., *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, Wiley: Hoboken **2016**.
- [269] T. K. Ronson, Y. Wang, K. Baldridge, J. S. Siegel and J. R. Nitschke, *An S₁₀-Symmetric 5-Fold Interlocked [2]Catenane*, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 10267-10272.
- [270] M. Dekhtiarenko, S. Pascal, M. Elhabiri, V. Mazan, D. Canevet, M. Allain, V. Carré, F. Aubriet, Z. Voitenko, M. Sallé, O. Siri and S. Goeb, *Reversible Ph-Controlled Catenation of a Benzobisimidazole-Based Tetranuclear Rectangle*, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 15922-15927.
- [271] S. Ostovar pour, L. Rocks, K. Faulds, D. Graham, V. Parchaňský, P. Bouř and E. W. Blanch, *Through-Space Transfer of Chiral Information Mediated by a Plasmonic Nanomaterial - Nature Chemistry*, *Nature Chemistry* **2015**, *7*, 591-596.
- [272] X. Tang, H. Jiang, Y. Si, N. Rampal, W. Gong, C. Cheng, X. Kang, D. Fairen-Jimenez, Y. Cui and Y. Liu, *Endohedral Functionalization of Chiral Metal-Organic Cages for Encapsulating Achiral Dyes to Induce Circularly Polarized Luminescence*, *Chem* **7**, 2771-2786.
- [273] M. Yamamura, T. Saito, T. Hasegawa, E. Nishibori and T. Nabeshima, *Synthesis of a Chiral Metallo-Capsule Composed of Concave Molecules and Chirogenesis Upon Fullerene Binding*, *Chemical Communications* **2021**, *57*, 8754-8757.
- [274] L. Cheng, K. Liu, Y. Duan, H. Duan, Y. Li, M. Gao and L. Cao, *Adaptive Chirality of an Achiral Cage: Chirality Transfer, Induction, and Circularly Polarized Luminescence through Aqueous Host-Guest Complexation*, *CCS Chemistry* **2021**.
- [275] X.-Z. Wang, M.-Y. Sun, Z. Huang, M. Xie, R. Huang, H. Lu, Z. Zhao, X.-P. Zhou and D. Li, *Turn-on Circularly Polarized Luminescence in Metal-Organic Frameworks*, *Advanced Optical Materials* **2021**, 2002096.
- [276] N. Saleh, B. Moore, 2nd, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, K. K. Deol, G. Muller, J. Autschbach and J. Crassous, *Acid/Base-Triggered Switching of Circularly Polarized Luminescence and Electronic Circular Dichroism in Organic and Organometallic Helicenes*, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, *21*, 1673-1681.
- [277] H. J. X. Tang, Y. Si, N. Rampal, W. Gong, C. Cheng, X. Kang, D. Fairen-Jimenez, Y. Cui and Y. Liu, *Endohedral Functionalization of Chiral Metal-Organic Cages for Encapsulating Achiral Dyes to Induce Circularly Polarized Luminescence*, *Chem* **2021**, *7*, 1-16.

- [278] T. Hasell, X. Wu, J. T. A. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Triply Interlocked Covalent Organic Cages*, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 750-755.
- [279] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel and M. Mastalerz, *A Shape-Persistent Quadruply Interlocked Giant Cage Catenane with Two Distinct Pores in the Solid State*, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 5126-5130.
- [280] L. Chen, Q. Chen, M. Wu, F. Jiang and M. Hong, *Controllable Coordination-Driven Self-Assembly: From Discrete Metallocages to Infinite Cage-Based Frameworks*, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 201-210.
- [281] E.-S. M. El-Sayed and D. Yuan, *Metal-Organic Cages (Mocs): From Discrete to Cage-Based Extended Architectures*, *Chemistry Letters* **2020**, *49*, 28-53.
- [282] S.-L. Huang, T. S. A. Hor and G.-X. Jin, *Metallacyclic Assembly of Interlocked Superstructures*, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *333*, 1-26.
- [283] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow and J.-P. Launay, *Mononuclear and Binuclear Tetrapyrido[3,2-A:2',3'-C:3'',2''-H:2''',3''''-J]Phenazine (Tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes*, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 2937-2944.
- [284] W. Wang, Y.-X. Wang and H.-B. Yang, *Supramolecular Transformations within Discrete Coordination-Driven Supramolecular Architectures*, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2656-2693.
- [285] S. K. Singh and A. Das, *The $N \rightarrow \Pi^*$ Interaction: A Rapidly Emerging Non-Covalent Interaction*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 9596-9612.
- [286] T. Y. Kim, R. A. S. Vasdev, D. Preston and J. D. Crowley, *Strategies for Reversible Guest Uptake and Release from Metallosupramolecular Architectures*, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 14878-14890.
- [287] A. U. Malik, F. Gan, C. Shen, N. Yu, R. Wang, J. Crassous, M. Shu and H. Qiu, *Chiral Organic Cages with a Triple-Stranded Helical Structure Derived from Helicene*, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 2769-2772.
- [288] T. Matsushima, S. Kikkawa, I. Azumaya and S. Watanabe, *Triple Helicene Cage: Three-Dimensional Π -Conjugated Chiral Cage with Six [5]Helicene Units*, *ChemistryOpen* **2018**, *7*, 278-281.
- [289] Y. Shen and C.-F. Chen, *Helicenes: Synthesis and Applications*, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1463-1535.
- [290] P. Ravat, *Carbo[N]Helicenes Restricted to Enantiomerize: An Insight into the Design Process of Configurationally Stable Functional Chiral Paws*, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 3957-3967.
- [291] H. Yan, G. Süß-Fink, A. Neels and H. Stoeckli-Evans, *Mono-, Di- and Tetra-Nuclear P-Cymeneruthenium Complexes Containing Oxalato Ligands*, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4345-4350.
- [292] B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew and P. J. Dyson, *The "Complex-in-a-Complex" Cations [(Acac)₂m-cRu₆(P-Iprc₆h₄me)₆(Tpt)₂(Dhbq)₃]₆⁺: A Trojan Horse for Cancer Cells*, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3773-3776.
- [293] N. P. E. Barry, J. Furrer and B. Therrien, *In- and out-of-Cavity Interactions by Modulating the Size of Ruthenium Metallarectangles*, *Helvetica Chimica Acta* **2010**, *93*, 1313-1328.
- [294] E. Yagodkin, Y. Xia, V. Kalihari, C. D. Frisbie and C. J. Douglas, *Synthesis, Solid State Properties, and Semiconductor Measurements of 5,6,11,12-Tetrachlorotetracene*, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 16544-16548.
- [295] A. L. Kanibolotsky, R. Berridge, P. J. Skabara, I. F. Perepichka, D. D. C. Bradley and M. Koeberg, *Synthesis and Properties of Monodisperse Oligofluorene-Functionalized Truxenes: Highly Fluorescent Star-Shaped Architectures*, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13695-13702.
- [296] M.-S. Yuan, Q. Fang, Z.-Q. Liu, J.-P. Guo, H.-Y. Chen, W.-T. Yu, G. Xue and D.-S. Liu, *Acceptor or Donor (Diaryl B or N) Substituted Octupolar Truxene: Synthesis, Structure, and Charge-Transfer-Enhanced Fluorescence*, *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 7858-7861.
- [297] E. Amouyal, A. Homsí, J.-C. Chambron and J.-P. Sauvage, *Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-Bipyridine)(Dipyrido[3,2-A:2',3'-C]Phenazine-N₄N₅)Ruthenium(II)*, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, *0*, 1841-1845.
- [298] X. Tang, Z. Li, H. Liu, H. Qu, W. Gao, X. Dong, S. Zhang, X. Wang, A. C. H. Sue, L. Yang, K. Tan, Z. Tian and X. Cao, *Hollow and Highly Diastereoselective Face-Rotating Polyhedra Constructed through Rationally Engineered Facial Units*, *Chemical Science* **2021**, *12*, 11730-11734.

[299] G. S.-F. B. Therrien, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew and P. J. Dyson, *The "Complex-in-a-Complex" Cations $[(Acac)_2m\text{-}Ru_6(P\text{-}Iprc_6h_4me)_6(Tpt)_2(Dhbq)_3]^{6+}$: A Trojan Horse for Cancer Cells*, *Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, 47, 3773-3776.

Titre : Contrôle structural de cages de coordination à base Truxène

Mots clés : Chimie supramoléculaire, Synthèse organique, Auto-assemblage, Cage moléculaire chirale, Complexe hôte-invité, Cages entrelacées, Truxène.

Résumé : Ce travail a pour objectif la synthèse et la caractérisation de cages chirales auto-assemblées par coordination à des métaux, l'étude de leur aptitude à complexer des molécules organiques aromatiques, et enfin l'exploration de leur capacité à s'entrelacer pour former des caténanes. La construction des espèces repose sur l'utilisation de ligands à motif Truxène de symétrie C_3 et de complexes bimétalliques de Ruthénium et de Rhodium. La première partie porte sur la synthèse de cages moléculaires chirales formées par organisation spontanée de ligands achiraux. Est abordé dans un second temps le développement de cages métalla-assemblés construites à partir d'un ligand chiral. Celles-ci possèdent une cavité permettant d'une part l'encapsulation de substrats plans et d'autre part la construction de cages entrelacées originales.

La formation de ces dernières est contrôlée par les conditions de synthèse et leur dissociation est rendue possible par l'ajout d'un substrat venant s'intercaler dans la cavité. Enfin, la troisième partie démontre comment l'utilisation d'un complexe bimétallique à grande extension spatiale, permet la formation d'édifices intégrant une cavité plus volumineuse, capable de complexer simultanément deux substrats. L'inclusion de ces derniers dans la cavité entraîne des modifications conformationnelles de l'édifice auto-assemblé. En outre leur relargage s'avère possible, de façon réversible par, stimulus acidobasique. Finalement l'aptitude de ces édifices à former un dimère de cages entrelacés est également démontrée. Toutes ces structures ont été caractérisés par RMN 1H , RMN DOSY, spectrométrie de masse ESI FTICR ainsi que par diffraction des rayons X pour plusieurs d'entre elles.

Title: Structural control of Truxene-based coordination cages

Keywords: Supramolecular chemistry, Organic synthesis, Self-assembly, Chiral molecular cage, Host-guest complex, Interlocked cages, Truxene.

Abstract: This work is related to the synthesis and the characterization of chiral metalla self-assembled cages, the study of their ability to bind organic aromatic molecules, and finally the exploration of their capacity to generate interlocked structures such as catenanes. This project involves the use of C_3 symmetric Truxene-based ligands and bimetallic Ruthenium and Rhodium complexes to process the metal-driven self-assembly strategy. The first part deals with the synthesis of chiral molecular cages built from chiral self-sorting of achiral ligands. The second part concerns the development of metalla self-assembled cages built from chiral ligands. Their cavity exhibits a good ability for encapsulating various planar substrates. Moreover, controlling the experimental conditions offers the possibility to reach interlocked cages.

The latter can be disassembled to the starting monomer cage upon complexation of a guest in the cavity. Eventually, the third part demonstrates how the use of an extended metallic complex allows the formation of metalla-cages with a larger cavity, able to bind two substrates simultaneously. Their inclusion leads to structural modifications of the self-assembled cage. Moreover, the controlled reversible release of these guests by a pH stimulus is possible. Finally, their ability to dimerize into interlocked cages is demonstrated. All of these structures were characterized by NMR 1H , NMR DOSY, ESI FTICR mass spectrometry and, for some of them, by X-ray diffraction.