



HAL
open science

Auto-organisation et auto-assemblage de 4,4'-bipyridines et naphthalène diimides

Jean Joseph

► **To cite this version:**

Jean Joseph. Auto-organisation et auto-assemblage de 4,4'-bipyridines et naphthalène diimides. Autre. Université de Strasbourg, 2022. Français. NNT : 2022STRAF054 . tel-04149285

HAL Id: tel-04149285

<https://theses.hal.science/tel-04149285v1>

Submitted on 3 Jul 2023

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
[Institut de Chimie, UMR 7177]

THÈSE présentée par :
Jean JOSEPH

soutenue le : **12 décembre 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Auto-organisation et auto-assemblage
de 4,4'-bipyridines et naphthalène
diimides**

THÈSE dirigée par :

Mme WYTKO Jennifer

Chargée de recherches CNRS, Université de Strasbourg

M. WEISS Jean

Directeur de recherches CNRS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. GOEB Sébastien

Directeur de recherches CNRS, Université d'Angers

M. GROS Philippe

Directeur de recherches CNRS, Université de Lorraine-FST

Membre invité :

M. MAMANE Victor

Chargé de recherches CNRS, Université de Strasbourg

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs : Docteur Sébastien GOEB de l'Université d'Angers et Docteur Philippe GROS de l'Université de Lorraine.

Au cours des trois années de thèse marquées sous le signe du Covid, j'ai eu la chance de rencontrer et de collaborer avec de nombreuses personnes. J'aimerais remercier tout d'abord ma directrice Jennifer et mon co-directeur Jean pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ces travaux de recherche au sein de leur laboratoire.

Jennifer, ton exceptionnelle bienveillance était présente tout au long de mon encadrement et se faisait ressentir par la confiance et la liberté que tu m'as accordé. J'ai eu la chance de pouvoir apprécier ta formidable gentillesse pendant ce long parcours. J'ai beaucoup appris de ta rigueur scientifique. Merci pour ces belles années de partage et d'apprentissage, je t'en suis très reconnaissant !

Merci également à toi Jean, alias « le DU » ou « Jean le chauve » (il fallait bien trouver un moyen de différencier les deux homonymes buveurs de Carola rouge de l'étage !). Merci pour ton super encadrement, pour avoir toujours été à deux pas du labo lorsque j'avais des questions ou encore pour tes discussions plus ou moins scientifiques, toujours dans une bonne humeur. Merci pour les symposiums que tu as organisés, pour les restos qui s'en suivaient et bien évidemment pour le super séjour au Canada.

Je remercie par la même occasion les différents permanents du laboratoire avec qui j'ai pu travailler durant ma thèse : Romain pour votre rigueur en tant qu'expert-comptable, votre œil de lynx pour déceler les erreurs lors des présentations ou l'organisation des conférences du vendredi. Jean-Claude, organisateur officiel des séminaires CLAC et livreur de carboglace, votre méticulosité m'a toujours sidéré. Je remercie également Christophe pour ta patience impressionnante, ta maîtrise hors-pair du feu et pour tes rires contagieux que l'on entend jusqu'au bout du couloir même en écoutant de la musique.

Mes pensées se tournent assurément envers tous mes camarades avec qui nous avons été dans le même bateau : Vincent, Jing, Raph', Jordan et Mathilde pour la bonne ambiance que vous avez su mettre au labo et au bureau tout au long de notre fastidieux périple. Mentions spéciales à Paka et Maxime, mes anciens compagnons porphyrinistes endurcis, pour les baignades en Allemagne, les randonnées en montagne ou les explosions dans le labo.

Je remercie également tous mes voisins de couloir du laboratoire LSAM avec notamment Henri-Pierre alias HP, Sonia, Etienne et sans oublier Johnny, mon camarade de longue date, pour les incroyables festins du vendredi midi après lesquels travailler devenait difficile.

Mes remerciements vont aussi à Victor pour ton encadrement lors de mon stage de M2, pour ma préparation au concours de l'école doctorale, pour les supers discussions de chimie organique ou encore pour toutes les fois où tu m'as sauvé dans mes recherches en me dépannant des produits.

Je remercie bien évidemment Pierre pour le magistral coup du « je mets juste du titane pour voir ce que ça fait » et qui s'est terminé en une publication dans Inorg. Chem. Merci pour m'avoir fait découvrir cette chimie nouvelle pour moi et qui m'a finalement largement accompagnée dans ma thèse. Comme quoi, deux amateurs de décibels et de bulles de la Vallée peuvent aussi faire de belles découvertes.

Un grand merci également à Frank et Frédéric pour votre accueil au laboratoire, pour votre grande gentillesse et la patience que vous avez eu à initier un chimiste de synthèse comme moi à l'AFM. Cette expérience a été très enrichissante !

Un immense merci à Daniel qui a su m'accueillir, m'encadrer et m'aider de la façon la plus incroyable qu'il soit lorsque j'étais parti tout seul au pays des ours et du sirop d'érable. Merci à toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées et à celles qui constituent ton groupe de recherche. Une pensée spéciale pour Yumeela, je ne saurais même pas comment assez te remercier en quelques mots tellement tu es une personne extraordinaire. I wish you the best for the future et promis, on remangera des huitres en buvant du vin blanc très bientôt.

Un grand merci à Gaëlle, Philippe, Mimiche, Jean-Marc et Alain pour les bons moments passés durant le monitorat de TP de chimie organique. Nous avons eu l'occasion de voir beaucoup de couleurs et pas que celles des molécules.

J'en profite également pour remercier les personnes du service commun de RMN avec Maurice, Bruno et Lionel pour leurs précieuses compétences et leur amabilité. Merci aussi à Lydia, Corinne et Nathalie du service d'analyse par diffraction des rayons X de Strasbourg et Brice du service de Bordeaux. Je remercie par ailleurs Hélène, Mélanie et Stéphanie pour les analyses par spectrométrie de masse. Mes projets de recherche se sont faits en collaboration

avec le laboratoire de Nanochimie et je tiens à remercier Can, Artur et Paolo pour les analyses STM de mes composés.

A défaut de pouvoir tous les nommer sans risquer d'en oublier, je remercie tous mes camarades devenu potes et avec qui j'espère continuer à passer d'incroyables moments dans les prochaines années. Vous vous reconnaitrez, je vous souhaite le meilleur pour l'avenir.

Je ne pourrai pas terminer cet avant-propos sans remercier ma famille, Maman, Papa et Nono pour votre inconditionnel soutien durant ces longues années d'études. Un grand merci à Mamama pour m'avoir introduit à l'entomologie, la botanique et les sciences d'une façon générale. Je pense pouvoir dire que je suis devenu un scientifique en grande partie grâce à toi.

Enfin, je termine ces remerciements par la magnifique personne que j'ai rencontrée lors de ma thèse et qui m'a offert un inconditionnel soutien, surtout quand ça n'allait pas. Muchísimas gracias, Helena. Te amo hasta las estrellas.

A toi, cher lecteur, qui osera ouvrir ce manuscrit par simple curiosité ou par réelle volonté de développer ton savoir, je te souhaite une agréable lecture.

SOMMAIRE

Liste des abbréviations.....	1
Introduction générale.....	2
Chapitre I : Introduction	4
I-1. Les pimères et π -dimères.....	4
I-1-1. Radicaux neutres.....	7
I-1-2. Radicaux-cations.....	9
I-1-3. Radicaux-anions.....	12
I-2. Caractérisation des π -dimères.....	14
I-2-1. Résonance paramagnétique électronique.....	14
I-2-2. Spectroscopie d'absorption.....	15
I-2-3. Electrochimie.....	16
I-2-4. Spectroélectrochimie.....	18
I-3. Conception d'architectures commutables par π -dimérisation.....	19
I-3-1. Macrocycles.....	20
I-3-2. Pincés à base de calix[4]arènes.....	22
I-3-3. Foldamères.....	24
I-3-4. Dendrimères.....	25
I-3-5. Carrousel moléculaires.....	29
I-3-6. Molécules mécaniquement entrelacées (MMEs).....	30
I-4. Conclusion et objectifs de la thèse.....	33
Chapitre II : Vers la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable	35
II-1. Introduction.....	35
II-1-1. Etat de l'art et objectif.....	35
II-2. Synthèse de 4,4'-bipys substituées en 3,3'.....	43
II-2-1. Synthèse de la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (51).....	43
II-2-2. Tentatives de synthèse d'une 4,4'-bipy dialdéhyde.....	44
II-2-3. Couplages pallado-catalysés.....	45
II-2-4. Synthèse d'une 4,4'-bipy munie de chaînes alcoxys OC18.....	47
II-3. Etudes STM et AFM de 4,4'-bipys et viologène sur HOPG.....	49
II-3-1. Résultats et discussion des analyses de 55 , 58 et 69	49
II-3-2. Résultats des analyses du viologène 70	52
II-3-3. Discussion des résultats d'adsorption de 70	54
II-4. Vers la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable.....	56
II-5. Conclusion et perspectives.....	60
Chapitre III : Synthèse d'hélicates de B(III)	62
III-1. Introduction.....	62
III-1-1. Généralités sur les hélicates.....	62
III-1-2. Hélicates de bore.....	64
III-1-3. Objectif du projet.....	67
III-2. Synthèse des ligands.....	68

III-2-1. Synthèse du motif 2,2'-biphénol	68
III-2-2. Synthèse du ligand 106H₄	70
III-2-3. Synthèse du ligand 107H₄	71
III-2-4. Synthèse du ligand 108H₄	72
III-3. Synthèses des complexes de bore	72
III-3-1. Synthèses en présence du ligand 106H₄	72
III-3-2. Synthèses en présence du ligand 107H₄	74
III-3-3. Synthèses en présence du ligand 108H₄	76
III-3-4. Structure cristallographique du trimère 130	80
III-3-4. Structure cristallographique du dimère 129	83
III-3-5. Tentatives de synthèse du spiroborate 105	85
III-4. Conclusion et perspectives	85
Chapitre IV: Assemblages de Ti(IV) avec ligands munis d'espaces 4,4'-bipys ou NDIs	87
IV-1. Introduction	87
IV-1-1. Etat de l'art	87
IV-1-2. Utilisation de ligands auxiliaires azotés	89
IV-1-3. Assemblages d'hélicates avec deux nœuds TiO ₄ N ₂	90
IV-1-4. Objectifs du projet	92
IV-2. Synthèse des ligands à espaceur NDI	93
IV-2-1. Synthèse du ligand 133H₄	93
IV-2-2. Synthèse du ligand 134H₄	94
IV-3. Assemblages de Ti(IV) avec ligands munis d'espaces 4,4'-bipys	94
IV-3-1. Utilisation de Ti(O <i>i</i> Pr) ₄	94
IV-3-2. Complexe de titane(IV) avec 108H₄	95
IV-3-3. Complexes de titane(IV) avec 107H₄	98
IV-3-4. Structure cristallographique du tétramère Ti ₄ (107) ₂ (107H) ₂ (OEt) ₂	101
IV-3-5. Modélisation moléculaire de l'assemblage dimérique Ti ₂ (107) ₂ (HO <i>i</i> Pr) _n	103
IV-4. Assemblages de Ti(IV) avec ligands munis d'espaces NDIs	106
IV-4-1. Auto-assemblage de complexes de titane(IV) avec 133H₄	106
IV-4-2. Auto-assemblage de complexes de titane(IV) avec 134H₄	107
IV-4-3. Electrochimie et spectroélectrochimie du ligand 134H₄ et du dimère Ti ₂ (134) ₂ (bpy) ₂	110
IV-4-4. Structure cristallographique du dimère Ti ₂ (134) ₂ (bpy) ₂	113
IV-5. Conclusion	116
Conclusion générale	118
V. Experimental part	120
V-1. General methods and materials	120
V-II. Experimental procedures	123
Bibliographie	153

Liste des abréviations

1,2-DCE	1,2-dichloroéthane
4,4'-bipy	4,4'-bipyridine
AFM	Atomic Force Microscope
Binol	1,1'-bi-2-naphtol
CB[7]	Cucurbit[7]uril
CCM	Chromatographie sur couche mince
CV	Cyclic Voltammetry
Dibal-H	Diisobutylaluminium Hydride
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
EtOH	Ethanol
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LDA	Lithium Diisopropylamide
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Méthanol
MV	Méthyl viologène
NDI	Naphtalène diimide
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
PAMAM	Poly(amidoamine)
PLY	Phénalènyle
SOMO	Semi Occupied Molecular Orbital
STM	Scanning Tunneling Microscope
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammonium Fluoride
TCNE	Tétracyanoéthylène
TCNQ	7,7,8,8-Tétracyano- <i>p</i> -quinodiméthane
TFA	Trifluoroacetic acid
TTF	Tétrathiafulvalène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
UV	Ultra-Violet

Introduction générale

Les interrupteurs moléculaires sont des molécules qui peuvent osciller entre deux états ou plus en réponse à un stimulus externe (changement de pH, lumière, courant électrique, (dé)complexation d'ion...). De telles molécules se retrouvent dans les systèmes naturels et présentent des fonctions bien définies comme la contraction/extension de l'actine et de la myosine dans les muscles ou encore la photo-isomérisation Z/E du rétinol qui constitue la base moléculaire de la vision. Les efforts visant à comprendre et à imiter ces mouvements oscillants de façon réversibles entre des états stables ont généré des matériaux animés à la suite de contraction ou d'extension de composants moléculaires individuels. Ces composés sont intéressants en tant qu'actionneurs et trouvent des applications potentielles en tant que muscles artificiels, capteurs, en robotique ou en stockage de charges.

Parmi les différents stimuli disponibles, l'irradiation lumineuse et les réactions d'oxydoréductions sont ceux qui offrent les vitesses de réponses les plus élevées. Cependant, le manque de réversibilité de certaines photo-isomérisations Z/E de composants photo-sensibles pour induire un mouvement dans un édifice rendent ces derniers moins attrayants pour certaines applications. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au développement d'interrupteurs moléculaires discrets, contractiles et extensibles dans lesquels l'animation serait déclenchée par des composants sensibles à l'oxydoréduction.

Pour contrôler le mouvement d'un composé en solution, le processus de π -dimérisation a été particulièrement étudié ces dernières décennies et est souvent décrit dans la littérature comme la formation d'un complexe-sandwich ou de liaison multicentrée entre deux partenaires électro-actifs. Parmi les différentes molécules ayant la capacité à former des π -dimères, les viologènes, dérivés quaternisés de la 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy), ainsi que les naphthalènes diimides (NDIs) ou les tétrathiafulvalènes (TTFs), ont été largement décrits dans la littérature. Leur capacité à stocker des charges de façon réversible leur procurent des propriétés intéressantes en vue de diverses applications dont la conception d'interrupteurs moléculaires.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes restreints à la conception d'interrupteurs moléculaires de types cyclophanes et hélicates contenant des dérivés de 4,4'-bipys et de NDIs capables d'alterner entre un état contracté et un état étendu de façon intramoléculaire et sous l'influence d'un stimulus rédox.

Le premier chapitre sera consacré à la description et l'analyse des phénomènes de π -mérisation (π -mériation) et de π -dimérisation, suivi d'un aperçu des techniques de

caractérisation des π -dimères puis de l'utilisation de ces derniers dans la conception d'architectures électro-commutables. Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse de dérivés de 4,4'-bipys fonctionnalisés de façon à interagir avec une surface de graphite pyrolytique hautement orientée (HOPG) et s'inscrit dans le cadre de l'élaboration d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'un hélicate contractile de bore activé par π -dimérisation intramoléculaire de viologènes. Le dernier chapitre présente des auto-assemblages de titane(IV) à partir de ligands comportant des espaceurs 4,4'-bipys ou NDIs. En raison de la diversité des molécules étudiées, les trois derniers chapitres de cette thèse feront l'objet d'une petite introduction spécifique aux types de molécules employées.

Chapitre I : Introduction

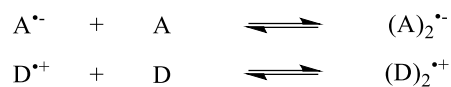
I-1. Les π -radicaux et π -dimères

La notion de liaison chimique est l'essence même du concept de la chimie moderne. L'hypothèse de la liaison ionique est apparue en 1830 au cours d'une expérience d'électrolyse où M. Faraday a montré que certaines substances conduisaient l'électricité lorsque dissoutes dans l'eau.¹ Cette théorie s'est par la suite renforcée au fil des années jusqu'en 1916 où W. Kossel et G. N. Lewis^{2,3} ont tous deux décrit indépendamment la théorie de la liaison ionique dans laquelle se manifeste une interaction coulombienne entre deux ions de charges opposées. La description de la liaison covalente, la plus forte des liaisons chimiques avec une énergie de plus de 200 kJ/mol, remonte à la même année par G. N. Lewis. Elle est justifiée comme le partage de deux électrons d'une couche électronique externe entre deux atomes où l'énergie de liaison émerge de l'appariement du spin des électrons liants.⁴ Depuis, divers modèles de liaisons plus ou moins avancés ont été proposés pour tenter d'expliquer certains phénomènes ou observations inhabituels.⁵

En 1945, Frank et Evans⁶ décrivent le modèle « iceberg » dans lequel des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques introduits dans l'eau ont tendance à former « des cages » plus ou moins liées par liaisons hydrogènes aux molécules d'eau. Ainsi, des molécules hydrophobes s'associent dans l'eau afin de réduire leur surface de contact avec le solvant et minimiser la défavorable baisse d'entropie. Ce phénomène est plus communément décrit par le terme d'interactions hydrophobes. Gill et Privalov⁷ montrent en 1989 la signature thermodynamique distinctive que présentent le benzène et ses dérivés lors du transfert du liquide pur à une solution aqueuse à température ambiante (ΔH est petit et positif, ΔS est grand et négatif). D'autres part, l'empilement de molécules aromatiques à travers des interactions attractives et non-covalentes fait référence à des interactions π ou empilement π (de l'anglais π - π stacking) présentant une énergie d'association d'environ 13 kJ mol⁻¹,⁸ bien inférieure à celle de la liaison covalente. Lorsque cet empilement est favorisé par l'eau, il est alors question d'empilement π -hydrophobe.

D'autres interactions dites faibles ont été décrites dans des composés portant un ou plusieurs radicaux ayant la particularité de communiquer électroniquement entre eux, à savoir les π -radicaux et les π -dimères. Le π -radical résulte de l'association d'un radical chargé avec son homologue neutre (Figure I-1). Il en découle la formation d'un nouveau complexe donneur-accepteur généré par l'attraction électrostatique entre les deux molécules. Deux situations sont possibles : soit la réduction d'un accepteur **A** génère un radical-anion qui interagit en tant que

donneur avec la molécule parente, soit l'oxydation d'un donneur **D** génère un radical-cation qui interagit en tant qu'accepteur avec son homologue neutre.⁹



En plus des interactions électrostatiques, les π -mères sont liés par un couplage électronique provenant de l'interaction entre la HOMO ou la LUMO du parent avec un électron de l'orbitale moléculaire semi-occupée (abréviation anglaise SOMO) du radical.

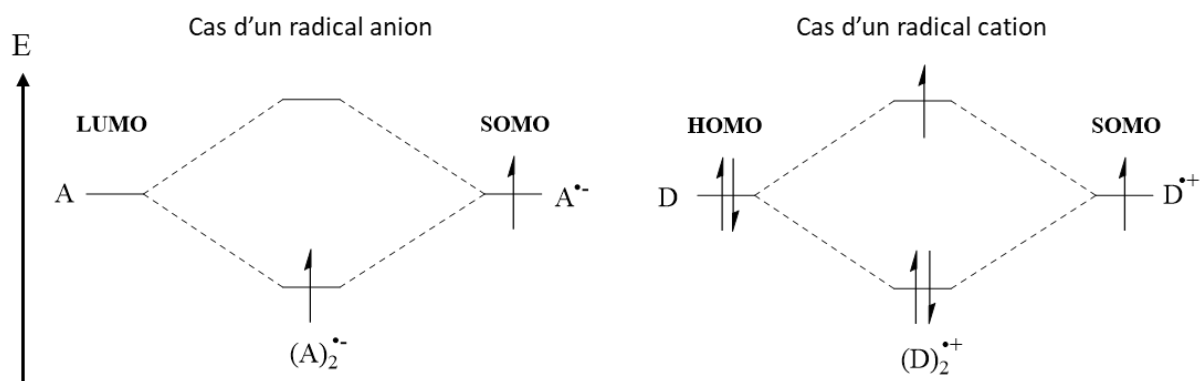
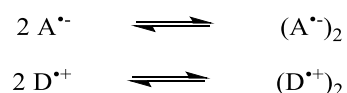


Figure I-1. Diagramme énergétique de la formation d'un π -mère. Association d'un radical-anion avec son parent (gauche) et association d'un radical-cation avec son parent (droite).

Les π -mères sont communément appelés complexes à résonance de charge. Ils diffèrent des complexes à transfert de charge du fait que la totalité d'un électron est transféré entre le donneur et l'accepteur et non pas une fraction d'électron. La formation du π -mère est réversible et en équilibre avec la formation de monomère.¹⁰

Le premier exemple de π -dimère décrit dans la littérature date du milieu des années 1950.¹¹ Après avoir observé la disparition du paramagnétisme et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans le spectre d'un radical-cation d'un tétraméthyl-*p*-phénylènediamine à basse température, Hausser attribua ces effets à l'association de deux espèces radicales-cationiques superposées l'une à l'autre et au couplage de leurs électrons célibataires π . Cette observation a été confirmée en 1972 par l'obtention de la structure cristallographique du π -dimère correspondant.¹² La π -dimérisation résulte de l'association entre deux radicaux, soit accepteur $A^{\bullet-}$, soit donneur $D^{\bullet+}$, portant une charge identique pour former une liaison covalente telles que le décrivent les équations suivantes :



D'un point de vue enthalpique, la génération d'un π -dimère est favorisée mais elle est défavorisée d'un point de vue entropique ce qui justifie que sa formation est principalement observée à basse température, à forte concentration ou en milieux confinés. La principale force motrice de la formation d'un π -dimère est l'appariement des SOMOs induisant ainsi une levée de dégénérescence en une nouvelle HOMO et une nouvelle LUMO (Figure I-2). Deux monomères A^{\bullet} ou $D^{\bullet+}$, initialement paramagnétiques, deviennent des dimères diamagnétiques $(A^{\bullet})_2$ ou $(D^{\bullet+})_2$ lors de cette association. Ce phénomène est illustré sur la Figure I-2 avec le radical-anion tétracyanoéthylène (TCNE).

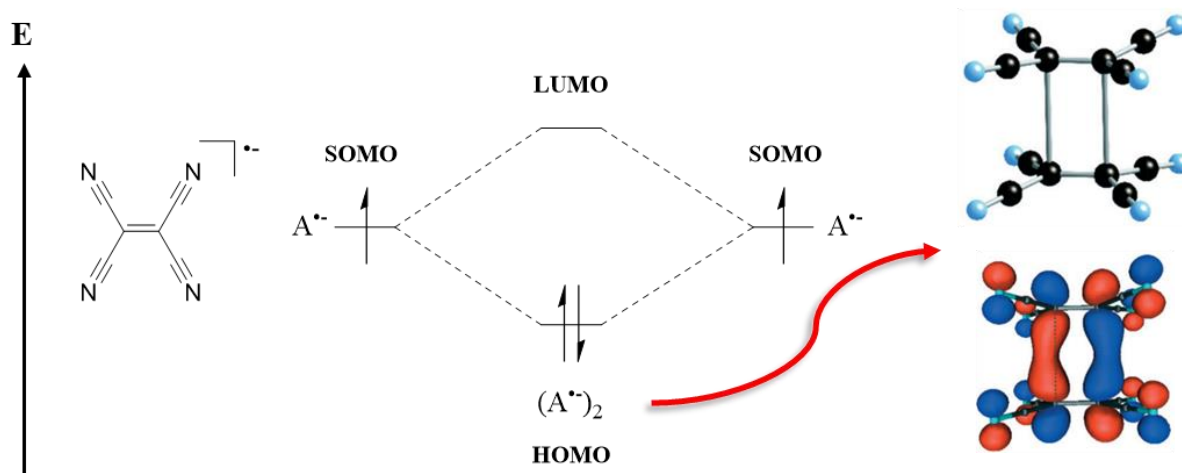


Figure I-2. Diagramme énergétique des orbitales frontières d'un π -dimère de TCNE.

Un paramètre essentiel à la formation de cette liaison est que le radical en question dispose d'un haut degré de π -délocalisation au sein du monomère. Du fait de cette délocalisation des radicaux sur le substrat, la liaison se fait sur plusieurs atomes. Cette interaction est donc souvent décrite comme liaison multicentrique ou « liaison pancake » dans la littérature, terme introduit par Mulliken et Person,¹³ ou comme radicaux π -conjugués.

L'interaction SOMO-SOMO confère un caractère covalent à la nouvelle liaison ainsi créée. Cependant, certaines particularités permettent de la différencier des liaisons covalentes conventionnelles ou encore des interactions de type π -stacking. La distance séparant les deux radicaux est généralement plus petite que celle d'une interaction de van der Waals (3,2 – 3,3 Å dans un π -dimère contre 3,4 Å pour une interaction de van der Waals).¹⁴ Cette distance est néanmoins bien plus importante que celle d'une liaison covalente ce qui peut s'expliquer par des répulsions électrostatiques survenant lors du rapprochement spatial des radicaux-cations ou des radicaux-anions. À l'inverse d'une interaction de van der Waals, l'interaction intervenant dans un π -dimère est très directionnelle. L'énergie correspondante est fortement dépendante de

la position relative des molécules ce qui mène à des orientations favorisant un recouvrement maximal des SOMOs et minimise simultanément les interactions intermoléculaires.

Dans la littérature, certains radicaux sont susceptibles de former des interactions de type π -dimère et peuvent être classés en trois catégories : les radicaux neutres, les radicaux anions et les radicaux cations. Afin de rendre compte de la diversité de structures pouvant développer des interactions de type π -dimère, une sélection d'exemples de radicaux π planaires issus de la littérature¹⁵ est présentée dans les paragraphes qui suivent.

I-1-1. Radicaux neutres

Le premier exemple est ici un squelette cyclique entièrement carboné, le radical phénalényle (PLY) qui a inspiré le nom de « liaison pancake » (Figure I-3). Découvert par Reid en 1958, ce radical **1** présente une longue vie en solution (durée exacte non définie¹⁶) et se trouve en équilibre avec son dimère par liaison σ .¹⁷

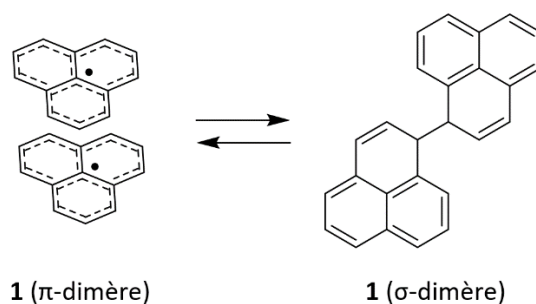


Figure I-3. Equilibre entre liaison π et liaison σ du radical PLY **1**.

La liaison C-C sigma n'est cependant pas formée sur l'atome de carbone central mais sur un des six atomes de carbone situé en périphérie et présentant une large densité de spin alpha afin de préserver l'aromaticité de la molécule. Bien que la structure par diffraction des rayons X du PLY n'ait jamais été obtenue, celle de son analogue encombré 2,5,8-(*t*-Bu)₃-phénalényle (**2**) l'a été (Figure I-4).¹⁸ L'incorporation des substituants volumineux permet d'éviter la formation d'un dimère par liaison σ . La structure à l'état solide du π -dimère met en évidence l'empilement vertical des deux cycles adoptant une conformation décalée (Figure I-4, à droite) qui permet de minimiser l'encombrement stérique des substituants *tert*-butyles. De ce fait, malgré la présence des groupements encombrants, une distance de 3,25 Å entre les deux cycles, typique d'un π -dimère, est observée.

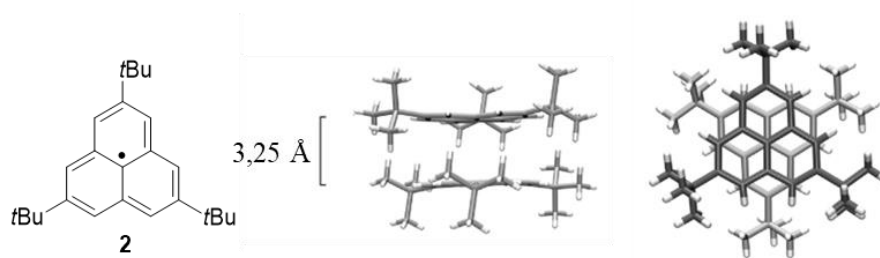


Figure I-4. Structure par diffraction des rayons X du π -dimère de 2,5,8-(*t*-Bu)₃-PLY **2**.

La majorité des π -radicaux neutres présentent une diversité importante dans la nature des atomes qui composent leur structure, souvent des hétéroatomes. Dans une optique plus applicative, des radicaux de PLY ont été utilisés dans la synthèse d'un spiro-biphénalène spiro(bisPLY) **3** portant des groupements encombrants *n*-butyles sur des atomes d'azote (Figure I-5).¹⁹ Il s'agit du premier exemple de conducteur à base de radicaux neutres de PLY.²⁰ La résonance de la molécule permet de distribuer uniformément la densité de spin de l'électron célibataire sur les deux PLY. La présence d'un borate central, muni d'une charge négative du fait de sa tétra-coordination, permet de contrebalancer la charge positive présente sur les PLY pour former un édifice final mono-radicalaire neutre. La formation du π -dimère au sein du cristal à température ambiante améliore la conductivité (σ) de cette molécule qui est la plus élevée jamais observée dans une molécule organique neutre ($\sigma = 0,05$ S/cm à 25 °C). L'utilisation de tels composés lors de la confection de matériaux supraconducteurs apparaissait très prometteuse en son temps.

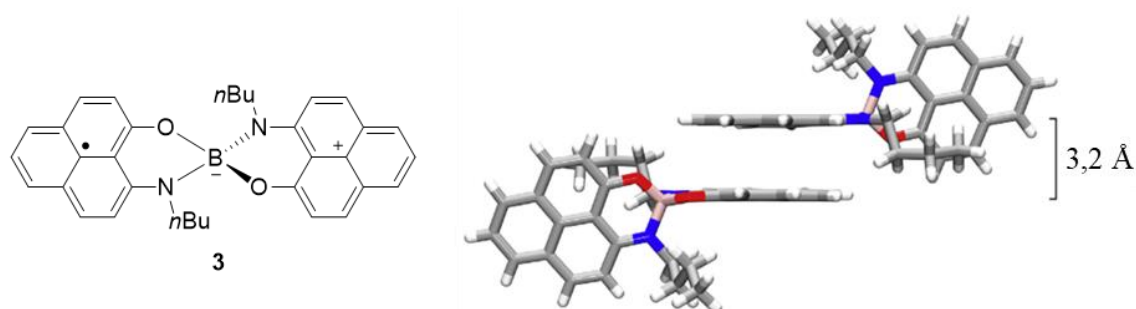


Figure I-5. Structure par diffraction des rayons X du π -dimère de spiro(bisPLY) **3**.

En plus de la mise en évidence des structures obtenues par diffraction des rayons X, la formation de π -dimère de radicaux neutres est également réalisable en solution. Inspiré par les travaux plus anciens de Mochel et ses collaborateurs concernant la synthèse et l'étude de radicaux-anioniques conducteurs 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ),²¹ le groupe de Seki a mis en évidence la formation d'un complexe sandwich d'un dérivé de julolidine **4** (Figure

I-6) en solution dans le toluène.²² Ce squelette azoté riche en densité électronique est substitué par un groupe dicyanométhyle sur lequel est formé un radical délocalisable sur l'ensemble de la structure. Le complexe sandwich a été caractérisé par spectrométrie d'absorption proche infrarouge (NIR) à -20 °C par l'apparition d'une bande d'absorption à 900 nm, typique des π -dimères. Par la suite, la structure cristalline du dimère de radicaux π -conjugués a été obtenue, confirmant les observations spectroscopiques.

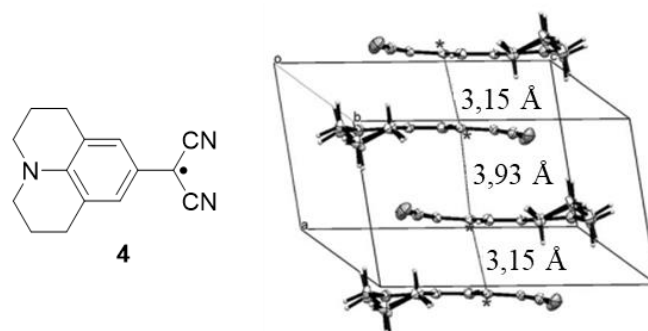


Figure I-6. Structure par diffraction des rayons X du π -dimère de julolidine **4**.

I-1-2. Radicaux-cations

Un nombre important de π -radicaux cations ont été décrits dans la littérature, notamment à la suite d'efforts dédiés au développement de nouveaux complexes de transfert de charge à haute conductivité. Dans cette famille de radicaux se retrouvent les TTFs ainsi que les viologènes, composés les plus représentés dans le domaine des complexes de transfert de charge.²³

La première synthèse d'un dérivé TTF remonte en 1970.²⁴ Ce composé peut subir deux oxydations réversibles successives menant à la formation respective d'un radical-cation puis d'un dication. La formation de π -dimère de TTF a été étudiée à l'état solide aussi bien qu'en solution²⁵ et, comme tout π -dimère, elle peut être contrôlée par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption en spectroscopie d'absorption dans le visible et le proche infrarouge ainsi que d'une déviation, un affaiblissement puis la disparition du signal en résonance paramagnétique électronique (RPE) attribué à la présence du monomère radical-cation. Dans le cas d'un TTF non fonctionnalisé, la bande d'absorption correspondant au passage des électrons de la HOMO à la LUMO du π -dimère a seulement été observée à basse température à -48 °C dans l'éthanol et la constante d'association K_a associée à la dimérisation de $\text{TTF}^{+\cdot}$ est de $0,6 \text{ M}^{-1}$ à 2 °C dans l'acétone.²⁶ Ces résultats démontrent la faible stabilité des π -dimères à 2 °C en solution.²⁷ La structure cristallographique d'un π -dimère $(\text{TTF}^{+\cdot})_2$ a été obtenue à basse

température à partir d'une solution de perchlorate de tétrathiafulvalenium [TTF⁺][ClO₄⁻] dans l'acétonitrile (Figure I-7).²⁸ La π -dimérisation des TTF est favorisée lorsque les deux radicaux cations TTF^{•+} sont reliés par un espaceur approprié,²⁹ confinés dans une cavité³⁰ ou présents dans des structures mécaniquement entrelacées.³¹

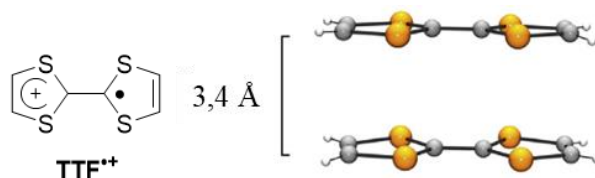


Figure I-7. Structure par diffraction des rayons X du π -dimère de TTF^{•+}.

Notons que les dérivés de TTF à l'aromaticité étendue sont également couramment employés dans la construction d'édifices supramoléculaires avec notamment la préparation de cages rédox-actives³² ou de pinces.³³

Beaucoup plus électro-déficient que le TTF, un deuxième exemple de composés sujets à la π -dimérisation est la famille des viologènes, et plus particulièrement le dérivé quaternisé de la 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy). Le *N,N'*-diméthyl-4,4'-bipyridinium ou méthyl viologène (MV) a été synthétisé pour la première fois par Weidel en 1882.³⁴ Ce n'est qu'en 1964 que le premier π -dimère de viologène a été observé par Kosower et ses collaborateurs.³⁵ Ce composé et plus généralement ses dérivés possèdent trois états rédox distincts accessibles de façon réversible : la forme dicationique (MV²⁺), la forme radical-cation (MV^{•+}) et la forme quinonique neutre (MV) (Figure I-8). L'activité électrochimique des viologènes est caractérisée par deux vagues réversibles à un électron.³⁶ L'écart en potentiel de l'ordre de 0,4 V entre les deux vagues de réduction confère au π -radical cation un vaste domaine de stabilité au regard de la dismutation. La délocalisation de l'électron célibataire du radical-cation MV^{•+} entre les deux hétérocycles est assurée par la coplanarité des orbitales p vides du système aromatique et confère à l'intégralité de la structure une géométrie quasi plane (angle dièdre d'environ 45° pour MV²⁺ et 0° pour MV^{•+}).³⁷ Le nom viologène provient du changement de couleur du radical-cation en fonction de son état d'agrégation, bleue pour le monomère MV^{•+} et violette pour le π -dimère (MV^{•+})₂.³⁵

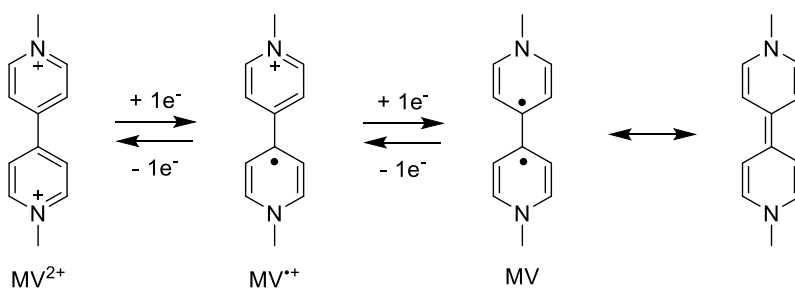


Figure I-8. Réactions d'oxydo-réductions du méthyl viologène.

En 1955 les propriétés du méthyl viologène en tant qu'agent herbicide ont été reconnues puis exploitées.³⁸ Plus couramment évoqué sous le nom de « paraquat », cette substance a été l'un des herbicides les plus largement utilisés ces dernières décennies et ses dérivés sont aujourd'hui appliqués à la conception de dispositifs électrochromiques³⁹ ou de batteries.⁴⁰

A la différence des viologènes, les oligothiophènes peuvent subir réversiblement deux oxydations successives à un électron conduisant respectivement à la formation d'un radical-cation puis d'un dication. Ces composés organiques π -conjugués constituent des briques intéressantes dans le développement de l'électronique et de la photonique organique.⁴¹ Le nombre et la fonctionnalisation des cycles thiophènes au sein d'un oligomère détermine la stabilité de la forme oxydée. Le premier exemple de π -dimère d'oligothiophène en solution a été observé par Hill et al.⁴² en 1992 et la première structure cristalline de π -dimère d'oligothiophène a été observée en 1996 avec le composé **5** (Figure I-9).⁴³

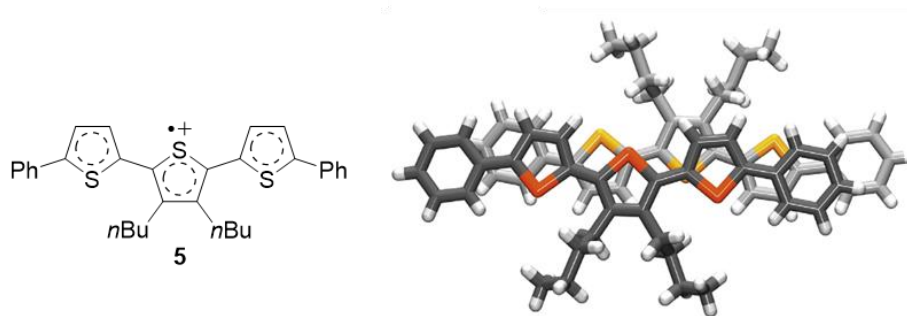


Figure I-9. Structure par diffraction des rayons X d'un π -dimère d'oligothiophènes (distance interplanaire 3,5 Å).

Dans l'acétonitrile et à température ambiante, la valeur K_a de dimérisation de **5**^{•+} est de $1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Baeuerle et al.⁴⁴ ont étudié l'empilement dans le dichlorométhane d'oligothiophènes **6a-d** et **7** (Figure I-10) bloqués aux deux extrémités par des substituants alkyles cycliques. Il résulte de cette étude qu'à température ambiante, la valeur de ΔH de la dimérisation des composés **6a-d** augmente lorsque le système π -conjugué s'étend. En effet,

l'augmentation du nombre de thiophènes dans l'oligomère permet de favoriser la π -dimérisation en stabilisant le trou électronique du radical-cation sur un système plus étendu.⁴⁵ L'introduction d'une chaîne bromopentyle dans **7** fait chuter cette valeur, montrant ainsi que la nature des substituants peut défavoriser l'empilement des radicaux-cations. Cependant, la substitution des atomes d'hydrogène du thiophène par des chaînes alkyles est une stratégie permettant de stabiliser le radical cation en évitant sa polymérisation.

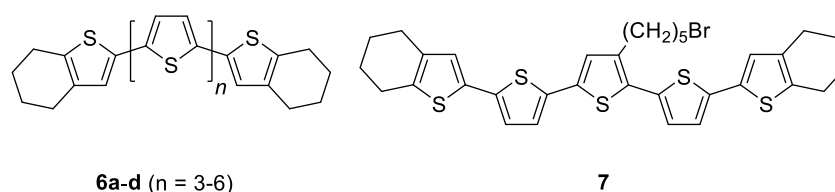


Figure I-10. Structures des oligothiophènes **6a-d** et **7**.

I-1-3. Radicaux-anions

Parmi les molécules les plus connues et utilisées intervenant dans des processus de transfert de charges, le TCNE et son analogue à l'aromaticité étendue, le 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ), sont deux accepteurs d'électrons qui peuvent former des radicaux π -anions quasi-planaires (Figure I-11). Le π -dimère TCNE²⁻ est le plus petit complexe sandwich avec une distance intermoléculaire dans le dimère de 2,9 Å, bien en deçà de la distance d'une interaction de van der Waals. Les travaux de Cui et al.⁴⁶ montrent que trois types de dimérisation peuvent avoir lieu à l'état solide en présence du radical TCNE^{•-} : l'une impliquant la formation d'une liaison σ entre deux atomes de carbone centraux et les deux autres étant la formation de π -dimères décalés et empilés. Le radical TCNQ^{•-} forme quant à lui un π -dimère dans lequel les deux partenaires sont empilés.⁴⁷

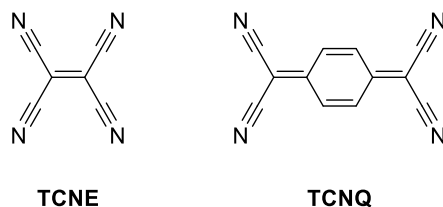


Figure I-11. Structures des composés TCNE et TCNQ.

Ces deux composés jouent un rôle important dans l'élaboration d'aimants organiques⁴⁸ ou de superconducteurs organiques⁴⁹ (conductivité de TTF-TCNQ $\sigma = 5,5$ S/cm à température ambiante).⁵⁰ En effet, le TCNQ, associé à un *N*-méthyl phénazinium (NMP) ou un TTF, était considéré en 1972 comme le premier véritable métal synthétique organique.⁵¹

Les naphthalènes diimides (NDIs) sont des espèces électro-déficientes présentant un large plan π -aromatique et sont fréquemment employés en chimie supramoléculaire⁵² ou dans la conception de matériaux moléculaires semi-conducteurs de type n.⁵³ La majorité des dérivés NDIs possèdent une bonne mobilité de porteurs de charges, une excellente stabilité thermique et une haute stabilité envers l'oxydation. La possibilité de fonctionnaliser soit les atomes d'azote du diimide, soit directement le squelette carboné, permet de faire varier les propriétés d'absorption et d'émission des dérivés et d'étendre davantage leur champ applicatif.⁵⁴ La première réduction réversible à un électron du NDI a lieu à -1,10 V vs. Fc⁺/Fc dans le dichlorométhane et conduit à la formation d'un radical anion NDI^{•-} (Figure I-12) présentant des bandes d'absorption intenses dans le visible et le proche infrarouge en spectroscopie d'absorption.⁵⁴

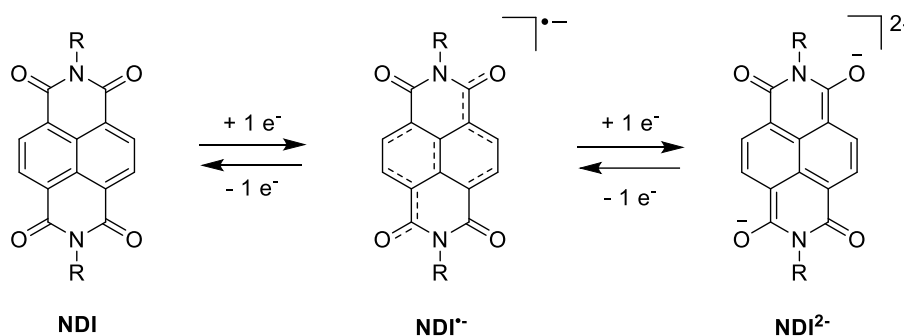


Figure I-12. Réactions d'oxydo-réductions réversibles du NDI.

Bien que quelques exemples d'architectures munies de dérivés NDIs capables de π -dimériser existent, la littérature est limitée concernant leur formation. Pour étudier le sujet, Miller et ses collaborateurs⁵⁵ ont préparé un dérivé de NDI **8** soluble dans l'eau dans lequel les atomes d'azote sont substitués par des unités 4-phénylsulfonate (Figure I-13).

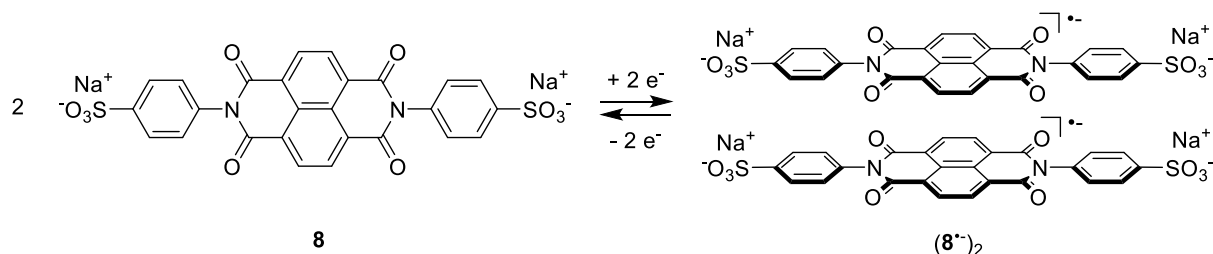


Figure I-13. Equilibre monomères/ π -dimère de **8** soluble dans l'eau.

En présence d'un léger excès de réducteur Na₂S₂O₄ en solution aqueuse, la spectroscopie d'absorption proche infra-rouge révèle une bande centrée à 1140 nm, signature

de la formation d'un π -dimère. Les analyses par RPE à température ambiante sur cette solution dévoilent cependant la présence d'un signal, or un π -dimère ne devrait pas en montrer. Des analyses RPE dans un mélange H₂O/DMF (4:1) à température variable (6 °C à 106 °C) ont montré que le π -dimère diamagnétique est en équilibre avec le monomère paramagnétique. Les données thermodynamiques résultantes ($\Delta H = -90 \text{ kJ/mol}^{-1}$ et $\Delta S = -214 \text{ J/K}^{-1}/\text{mol}^{-1}$) sont en accord avec la formation du complexe sandwich. La distance séparant les deux unités NDIs ainsi que leur orientation au sein du π -dimère ne sont cependant pas connues.

Un exemple d'architecture mécaniquement entrelacée contenant un hétéro π -dimère à base de NDI sera détaillé dans la partie I-3. Il est à noter que la littérature décrit d'autres radicaux aromatiques non-illustrés dans cette introduction pouvant s'assembler dans un processus d'homo π -dimérisation.⁵⁶ Les prochains paragraphes détaillent différentes techniques d'analyses permettant de mettre en évidence la formation de π -dimères.

I-2. Caractérisation des π -dimères

I-2-1. Résonance paramagnétique électronique

Les radicaux sont des espèces observables en RPE. Comme il l'a été décrit dans l'exemple de Hausser,¹¹ la disparition du paramagnétisme lors de l'analyse spectroscopique du radical-cation tétraméthyl-*p*-phénylènediamine à basse température a permis de mettre en évidence la formation du complexe sandwich. En l'absence de confinement, il est souvent nécessaire de travailler à basse température pour révéler la formation de π -dimères par RPE. Cette dernière ne permettant pas d'observer directement les π -dimères, elle reste néanmoins un outil puissant pour apporter une preuve indirecte de leur formation. Une illustration de ce phénomène est présentée dans les travaux de Juetten et al.,⁵⁷ inspirés de travaux plus anciens⁵⁸ et notamment ceux de Park et coll.⁵⁹ dans lesquels la dimérisation de radicaux de viologènes est favorisée par leur inclusion dans une γ -cyclodextrine (γ -CD). Ici, un polymère **9** contenant des unités monomériques radicales-cationiques de viologènes agit comme interrupteur entre un état paramagnétique et diamagnétique par l'intermédiaire d'interactions hôtes-invités en présence de cucurbit[7]uril (CB[7]) (Figure I-14). En l'absence de CB[7], les radicaux-cations s'apparient en formant des π -dimères (**9**⁺)₂ en solution dans l'eau tamponnée à pH = 9,6 par Na₂S₂O₄ à 25 °C. Les π -dimères étant diamagnétiques, leur signal en RPE est très peu intense (Figure I-14, courbe bleue). Après addition d'un excès de CB[7], les π -dimères se dissocient pour laisser place à un complexe d'inclusion (**9**⁺)₂⊂CB[7] entre les radicaux-cations et le macrocycle, d'où l'observation d'un signal intense en RPE (Figure I-14, courbe rouge).

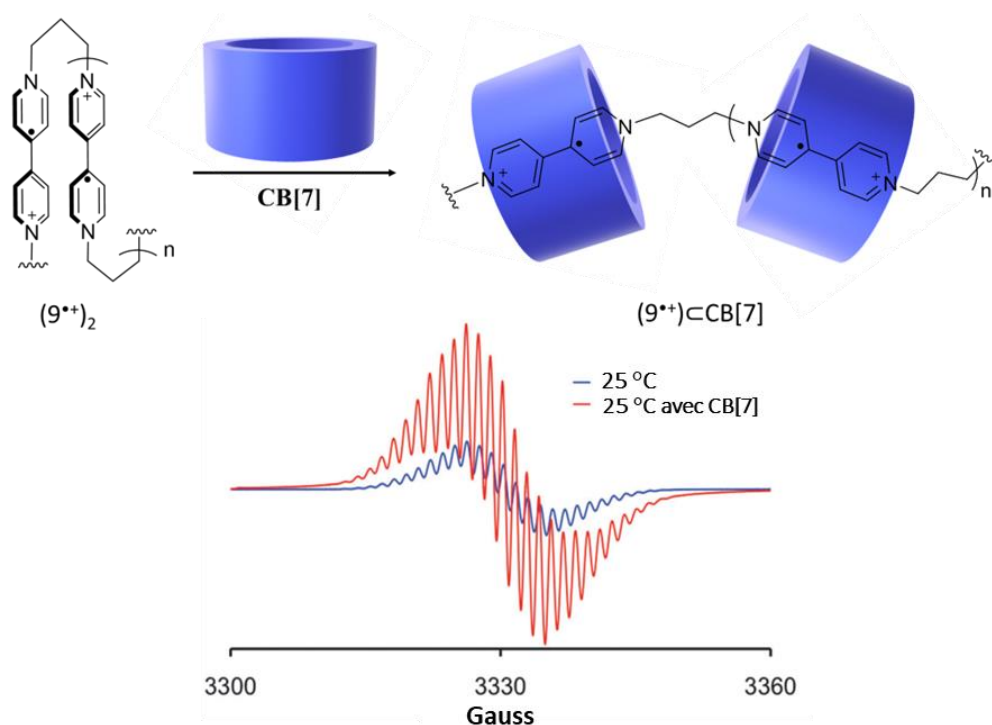


Figure I-14. Conversion de l'espèce $(9^{\bullet+})_2$ diamagnétique en l'espèce $(9^{\bullet+})\subset\text{CB}[7]$ paramagnétique par inclusion de $9^{\bullet+}$ dans CB[7] et spectres RPE associés (50 mM en unités viologènes, H_2O , 25 °C) avant addition de CB[7] (bleu) puis après (rouge).

I-2-2. Spectroscopie d'absorption

Les π -dimères sont diamagnétiques mais peuvent difficilement être analysés par spectroscopie RMN en solution car la présence résiduelle d'espèces paramagnétiques dans l'échantillon rend l'utilisation de cette analyse difficile. La formation d'un π -dimère est observable par spectroscopie d'absorption car elle s'accompagne par l'apparition d'une large bande d'absorption de transfert de charge dans le visible ou le proche infrarouge. Cette transition correspond au passage d'un électron de la combinaison de SOMO liante vers la combinaison de SOMO antiliante. Les travaux de Abdul-Hassan et *al.*⁶⁰ comparent le spectre d'absorption UV-visible-proche infrarouge dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) du radical-cation $\text{MV}^{\bullet+}$ de référence (Figure I-15, courbe bleue) avec celui de l'espèce **10** (Figure I-15, courbe violette) où deux radicaux-cations viologènes sont reliés par un espaceur propyle. Dans le cas de MV^{2+} (conc. 0,7 mM en monomère viologène), aucune bande d'absorption n'est observable au-delà 800 nm après réduction à un électron. En revanche, la formation d'un π -dimère intramoléculaire de **10** (conc. 50 mM en monomère viologène) après double réduction à un électron des unités viologènes est facilement détectable par l'apparition d'une large bande d'absorption à 850 nm. Il est à noter ici que l'espaceur souple propyle favorise grandement la formation du π -dimère intramoléculaire, comme l'illustre la règle de $n = 3$ déterminée par

Hirayama (n = nombre de groupements méthylènes entre deux unités).⁶¹ D'une manière générale, la π -dimérisation est possible dans des composés non cycliques où les viologènes sont liés par liaisons covalentes lorsque des espaceurs souples alkyles appropriés sont utilisés.⁶²

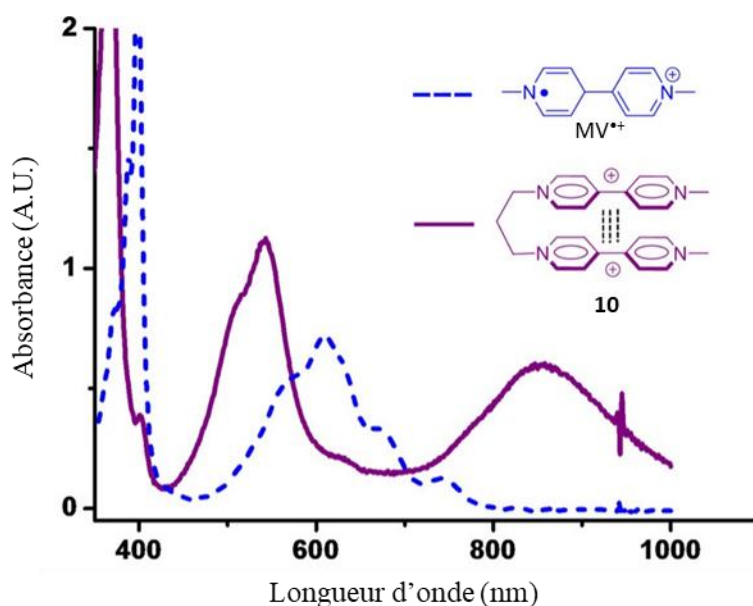


Figure I-15. Spectres d'absorption du radical-cation MV^{2+} (bleu) et de la pince **10** (violet) dans le DMF.

I-2-3. Electrochimie

L'état rédox des radicaux est stabilisé lors du processus de π -dimérisation. La séparation entre le pic anodique et le pic cathodique est souvent plus petit dans un π -dimère que dans l'espèce radicalaire seule avec un ΔE_p inférieur aux 58 mV attendus pour un processus Nernstien réversible à un électron.⁶³ Les travaux de Iyoda et coll.⁶⁴ comparent la voltampérométrie cyclique (CV) d'une pince neutre 1,8-bis(tétrathiafulvalényl)naphthalène (**11**) à celle d'un monomère de référence **12** (Figure I-16) et met en évidence que la gamme de potentiel de stabilité du π -dimère est plus étendue d'environ 0,1 V à 0,2 V que celle du radical seul. Dans cet exemple, deux TTFs bloqués à leurs extrémités sont fixés sur un motif naphthalène. L'édifice résultant, qui existe sous la forme d'un mélange *syn* et *trans* en solution, présente de fortes répulsions stériques entre les deux unités TTFs. La CV permet cependant de mettre en évidence de fortes interactions attractives dans l'état radical-cationique et diradical-cationique.

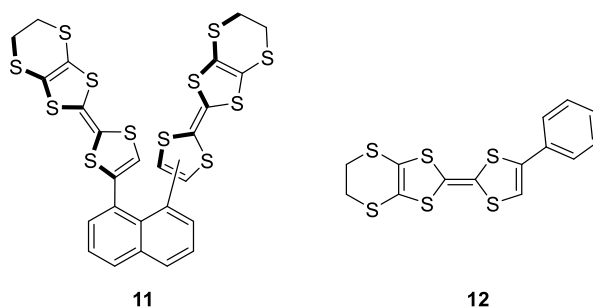


Figure I-16. Structures de la pince **11** et du composé de référence **12**.

Dans une solution de benzonitrile contenant 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ à 25 °C, deux couples rédox réversibles sont observées pour le composé de référence **12** alors que l'on en observe trois pour le composé d'intérêt **11** (Figure I-17). Pour ce dernier, la première et la deuxième vague sont des processus de transfert à un électron et la troisième vague est un processus de transfert à deux électrons. Pour le composé **12**, le premier potentiel d'oxydation à -0,01 V vs. Fc^+/Fc correspond à la formation de l'espèce radical-cation $\mathbf{12}^{\bullet+}$. La formation de l'espèce dicationique $\mathbf{12}^{2+}$ est caractérisée par le second potentiel d'oxydation à +0,35 V. Ces potentiels sont tous deux plus positifs que les deux premiers potentiels d'oxydation de **11** qui se situent à -0,18 V et -0,05 V vs. Fc^+/Fc respectivement dans les mêmes conditions. La première vague oxydative de **11**, bien plus négative que celle de **12**, traduit la formation d'un état à valence mixte $\mathbf{11}^{\bullet+}$ dans lequel la charge est délocalisée entre les deux unités TTFs. La deuxième oxydation correspond à la formation du π -dimère $\mathbf{11}^{2+}$ et la troisième à +0,44 V, plus positive que la seconde de **12**, correspond à la formation de l'espèce tétracationique $\mathbf{11}^{4+}$ dans laquelle les interactions coulombiennes répulsives sont prépondérantes entre les quatre charges positives des TTFs.

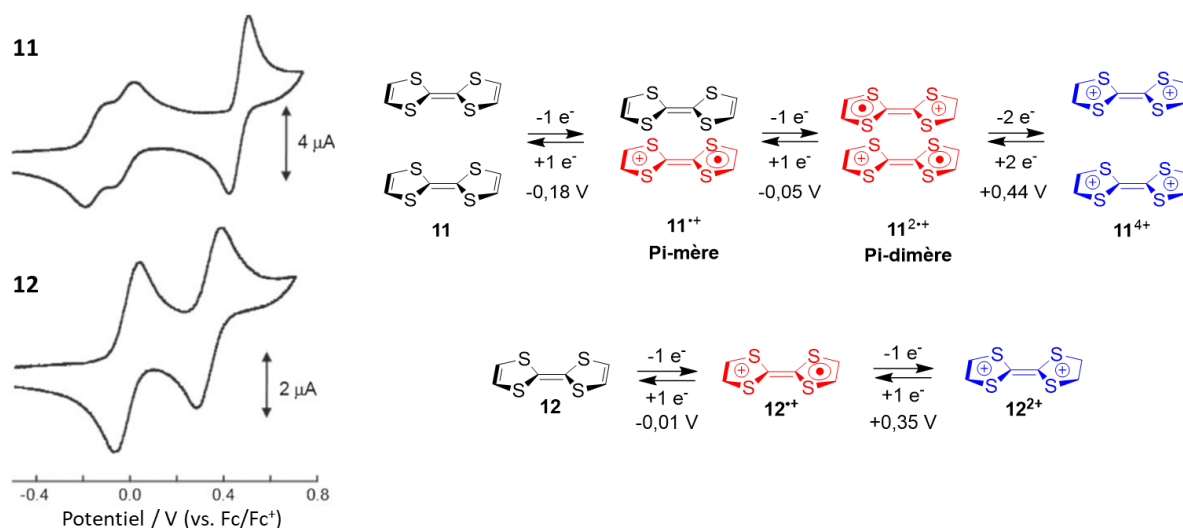


Figure I-17. Voltammogrammes cycliques de **11** et **12** en solution dans le benzonitrile, $[n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Ag/Ag^+ comme électrode de référence, Pt en contre-électrode et électrode de travail, 100 mV s^{-1} .

I-2-4. Spectroélectrochimie

La spectroélectrochimie est une technique d'analyse résultante de l'association entre l'électrochimie dite classique et la spectroscopie par absorption UV-visible, infrarouge ou proche-infrarouge. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les espèces formées en tant qu'intermédiaires ou produits dans des réactions impliquant des processus de transfert d'électron(s), informations qui ne sont pas obtenues avec les deux analyses considérées séparément.⁶⁵

Un exemple d'utilisation de cette méthode d'analyse peut être illustré par les travaux de de Kahlfuss et al.⁶⁶ Une pince **13**⁴⁺ contenant deux dérivés viologènes espacés par un groupement propyle montre en spectroélectrochimie l'apparition progressive d'une bande d'absorption à 910 nm au cours de la réduction (un électron par viologène, $E_{\text{app}} = -0,8 \text{ V}$), signature de la formation d'un π -dimère **13**²⁺ (Figure I-18). Cette bande n'est pas présente dans l'espèce tétra-cationique de configuration ouverte **13**⁴⁺.

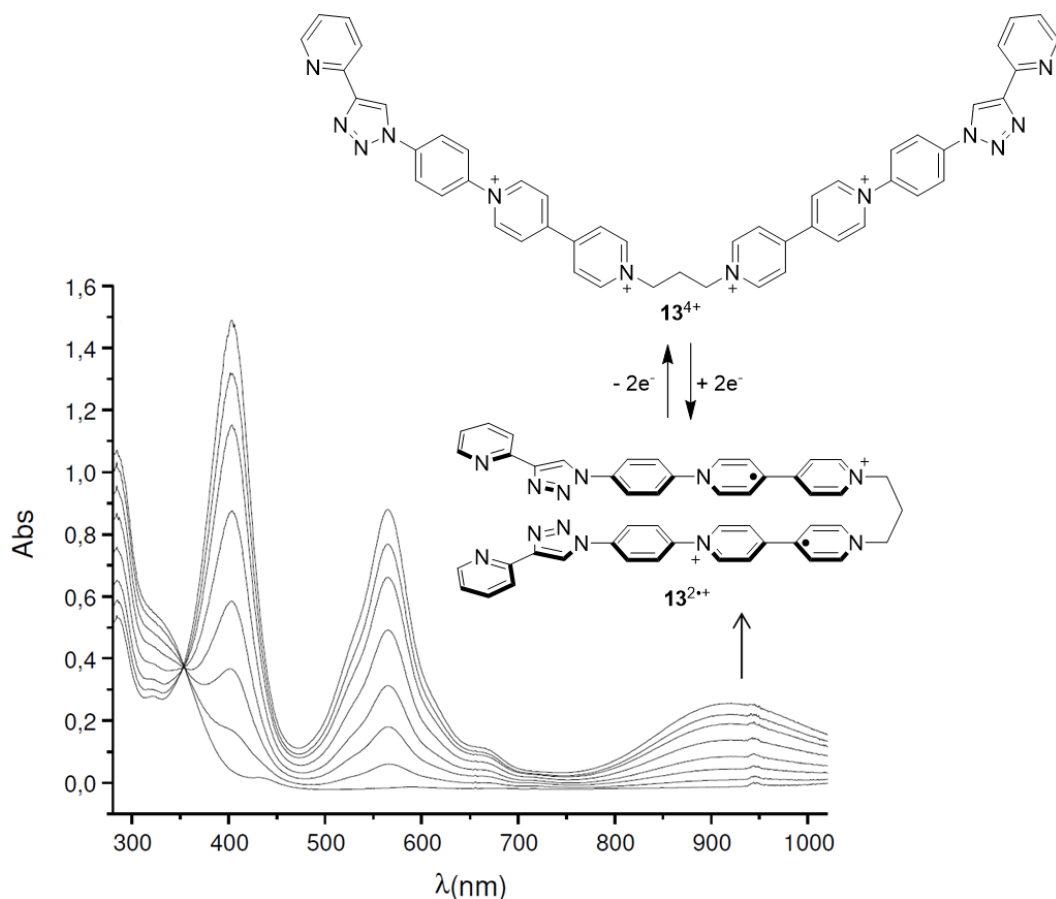


Figure I-18. Superposition des spectres UV-visible enregistrés au cours de la réduction de 13^{4+} (électrode de travail : Pt, 4×10^{-4} M en sous-unités viologènes, DMF + TBAP 0,1 M, $E_{app} = -0,8$ V, $l = 1$ mm).

Notons ici que les atomes d'azote des viologènes sont substitués par des groupements triazole pyridine servant de ligands pour la synthèse de polymères de coordination commutables à base de Pd(II).

I-3. Conception d'architectures commutables par π -dimérisation

Du fait de leur grand potentiel applicatif, la conception de machines moléculaires suscite un intérêt croissant ces dernières décennies. Plusieurs stimuli externes peuvent être utilisés comme déclencheurs de mouvement au sein de ces architectures tels que des modifications de pH,⁶⁷ la (dé)complexation d'ions,⁶⁸ l'utilisation d'un signal lumineux⁶⁹ ou l'utilisation de réactions d'oxydo-réductions.⁷⁰ Ce dernier constitue, après l'irradiation lumineuse,⁷¹ le stimulus présentant le temps de réponse le plus rapide parmi ceux précédemment cités (10^{-12} s pour l'isomérisation *cis/trans* du rétinol).⁷² Le stimulus rédox est commun à celui permettant la contraction des muscles squelettiques où un signal électrochimique résulte d'un relâchement d'ions Ca^{2+} et active les filaments d'actine et de myosine.⁷³

Dans des systèmes artificiels, la formation intra ou intermoléculaire de π -dimère induit par stimulus rédox est aussi une des stratégies couramment employée pour promouvoir un mouvement moléculaire. Les prochains exemples débiteront par des mouvements moléculaires de faibles amplitudes allant d'une contraction d'un dixième d'angström dans des cyclophanes jusqu'à des mouvements de grandes amplitudes tels que les déplacements de navettes dans des édifices mécaniquement entrelacés, en passant par des mouvements de repliements ou de pivots. Certaines de ces architectures seront illustrées de manière plus approfondie mais de façon non-exhaustive dans les prochaines pages à travers différents exemples pertinents, permettant ainsi d'avoir un aperçu de l'étendue et de la diversité structurelle rencontrées dans ces édifices.

I-3-1. Macrocycles

Parmi les architectures pouvant se soumettre à la π -dimérisation dans un mouvement de faible amplitude, différents macrocycles ont été développés. Afin de contraindre les unités participantes à la π -dimérisation à se retrouver proches l'une de l'autre dans l'espace, leur intégration dans un macrocycle est une stratégie efficace pour forcer les interactions de radicaux π -conjugués en solution. Cette méthode permet de mieux comprendre la communication électronique d'espèces discrètes de systèmes π -aromatiques à travers l'espace.

Dans cet esprit, le groupe de Stoddart a conçu un cyclophane **14** dans lequel deux unités NDI sont co-faciales et liées de façon covalente par des espaceurs rigides (R,R) et (S,S)-*trans*-1,2-cyclohexanediamine (Figure I-19).⁷⁴ La spectroélectrochimie de ce composé dans le dichlorométhane montre l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption centrée à 1750 nm après réduction à un électron et correspond à la formation de l'espèce π -mère **14**⁻ (Figure I-19, courbe bleue). La formation de cette espèce paramagnétique est également confirmée par la présence d'un signal intense en RPE, signal qui disparaît après une seconde réduction à un électron pour former le composé π -dimère diamagnétique **14**²⁻. La spectroscopie d'absorption montre alors une nouvelle bande peu après 1000 nm et indique la formation du π -dimère (Figure I-19, courbe verte), composé qui est par ailleurs également caractérisé à l'état solide où la distance intramoléculaire entre les unités NDIs est de 3,3 Å pour le π -dimère **14**²⁻ contre 3,5 Å pour l'espèce initiale neutre **14**. Une petite contraction du macrocycle est donc induite par réduction des unités NDIs. Des observations similaires ont été réalisées dans un macrocycle bis-TTF⁷⁵ et dans un calixpyrrole bis-TTF.⁷⁶

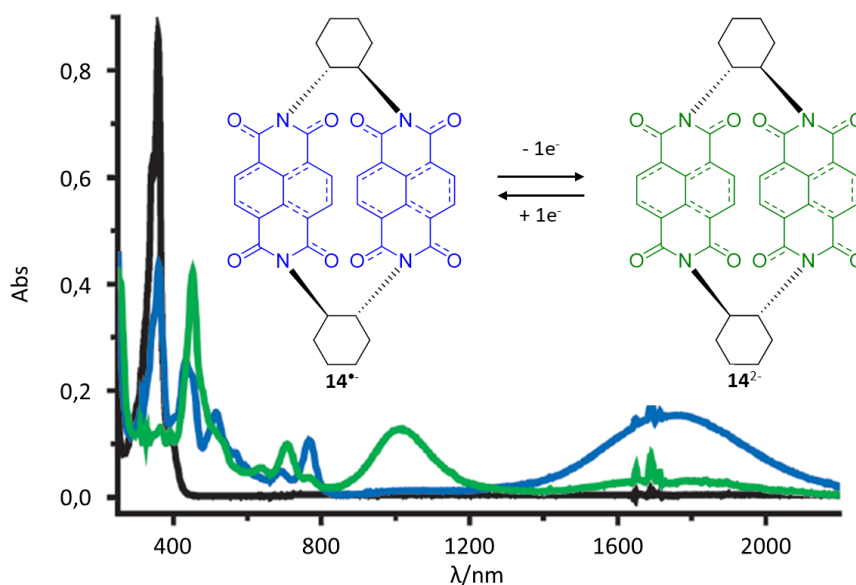


Figure I-19. Spectres d'absorption UV-vis/proche IR du π -mère de cyclophane 14^+ (bleu, potentiel fixé à $-0,5$ V vs. AgCl/Ag) et du π -dimère 14^{2-} (vert, potentiel fixé à $-1,0$ V vs. AgCl/Ag).

Le laboratoire s'est récemment intéressé à l'étude de cyclophanes bis-viologènes en tant qu'interrupteurs moléculaires électro-activés.⁷⁷ Trois composés **15**, **16** et **17** ont été synthétisés et présentent des espaceurs alkyles de longueurs variables avec respectivement cinq, six ou sept atomes de carbone (Figure I-20). Après réduction des viologènes en radicaux cations, le suivi par spectroélectrochimie des composés **15** et **16** montre l'apparition d'une bande d'absorption à 878 et 900 nm respectivement correspondant à la formation d'une orbitale liante multicentree. La CV du composé **16** montre que la formation du π -dimère se fait rapidement contrairement au composé **15** où les chaînes présentent plus de difficultés à se replier pour positionner les deux viologènes « face-à-face ». La formation d'un π -dimère n'a pas eu lieu dans le composé **17** muni de sept atomes de carbones dans les espaceurs du fait de la distance plus importante entre les deux radicaux-cations. Ces observations suggèrent que la π -dimérisation n'est pas exclusivement contrôlée par la longueur des espaceurs mais aussi par leur flexibilité. Dans un cyclophane, un nombre pair d'atomes de carbone semble être plus approprié pour positionner les deux viologènes en face-à-face qu'un nombre impair.

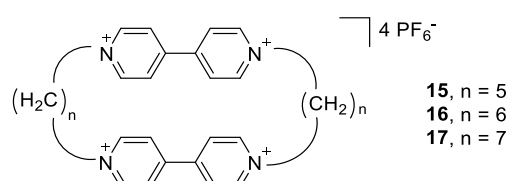


Figure I-20. Cyclophanes bis-viologènes avec espaceurs alkyles.

Ces travaux soulignent donc l'importance du choix des espaceurs entre des espèces rédox actives lors de la synthèse d'interrupteurs moléculaires ou de molécules électro-adressables.

I-3-2. Pincés à base de calix[4]arènes

Plusieurs exemples de pincés moléculaires à base de calix[4]arènes et activés par formation d'un π -dimère sont rapportés dans la littérature. Ce macrocyclo a la double fonction d'espaceur semi-rigide entre les protagonistes à la π -dimérisation et de charnière lors du mouvement moléculaire. En 2006, le groupe de Sallé⁷⁸ a synthétisé le composé **18** constitué d'un support calix[4]arène fonctionnalisé par deux TTFs portés par des fonctions esters et formant une poche définie par un réseau tétracarbone (Figure I-21, à gauche). La pré-organisation des unités TTFs au sein de la molécule offre l'opportunité d'observer par spectroélectrochimie les deux formes oxydées π -mère $(\text{TTF})_2^{2+}$ et π -dimère $(\text{TTF}^+)_2$. Contrairement aux formes neutres $(\text{TTF})_2$ et tétra-cationiques $(\text{TTF})^{4+}$, un rapprochement spatial des unités TTFs est généré lors de la formation des deux espèces $(\text{TTF})_2^{2+}$ et $(\text{TTF}^+)_2$. Une seconde source de mouvement au sein du même édifice est également possible par (dé)complexation d'ion sodium au centre des atomes d'oxygène portés par les groupements phénoxy du calixarène. La rigidification conformationnelle de l'édifice induite par la complexation du sodium éloigne les deux radicaux-cations TTF^+ impliqués dans la formation du π -dimère. L'inverse se produit dans le cas de la décomplexation.

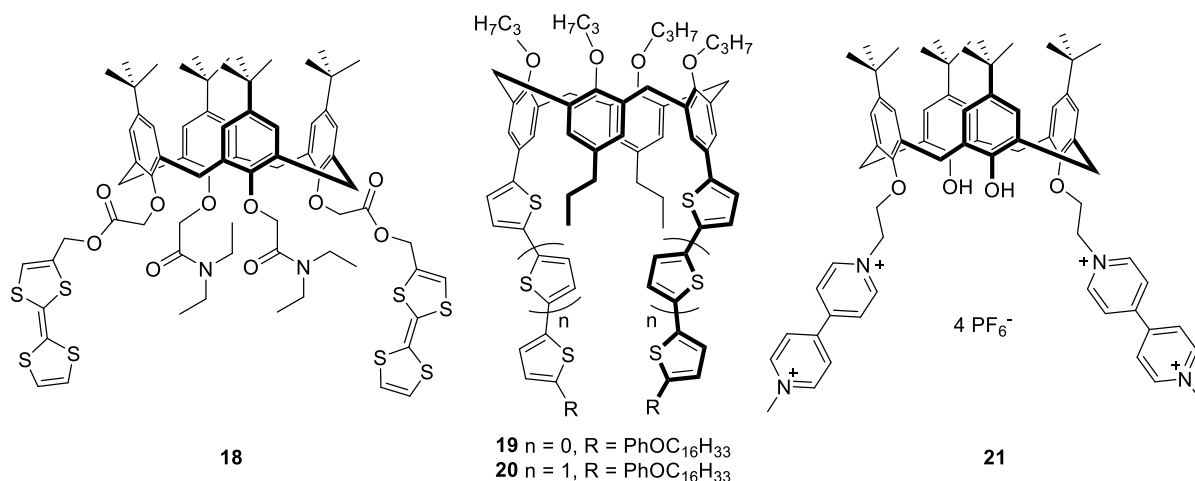


Figure I-21. Structures des composés **18**, **19**, **20** et **21**.

Le groupe de Swager⁷⁹ a conçu les interrupteurs **19** et **20** à base de calix[4]arène portant deux dérivés électro-actifs oligothiophènes et dans lequel le changement structurel est promu par la formation intramoléculaire d'un π -dimère (Figure I-21, au centre). Les oligothiophènes

portés par le calix[4]arène du composé bis-thiophène **19**, qu'il soit en conformation cône ou 1,3-alternée, et ceux portés par le calix[4]arène du composé ter-thiophène **20** en conformation cône ont tous formé un complexe sandwich dans le dichlorométhane à température ambiante et ont été caractérisés par des analyses spectroscopiques UV-visible-NIR, RPE et électrochimiques.

Un autre exemple similaire est celui de la pince de viologènes **21** préparée par le groupe de Bucher⁸⁰ dans laquelle l'ouverture du calixarène favorise l'interaction des radicaux π -conjugués (Figure I-21, à droite). Ces unités viologènes sont substituées par des espaceurs éthoxys rattachés aux atomes d'oxygène des phénols en positions 1,3 du calixarène. La proximité spatiale des viologènes favorise la formation du π -dimère qui a été mise en évidence par les mêmes techniques de caractérisations précédemment citées. Une seconde structure très proche **22⁴⁺** a été développée dans laquelle le π -dimère est formé par une variation de l'ouverture du calixarène à la suite d'une coordination par liaisons hydrogènes entre les groupements phénols du macrocycle et des molécules d'eau (Figure I-22).⁸¹

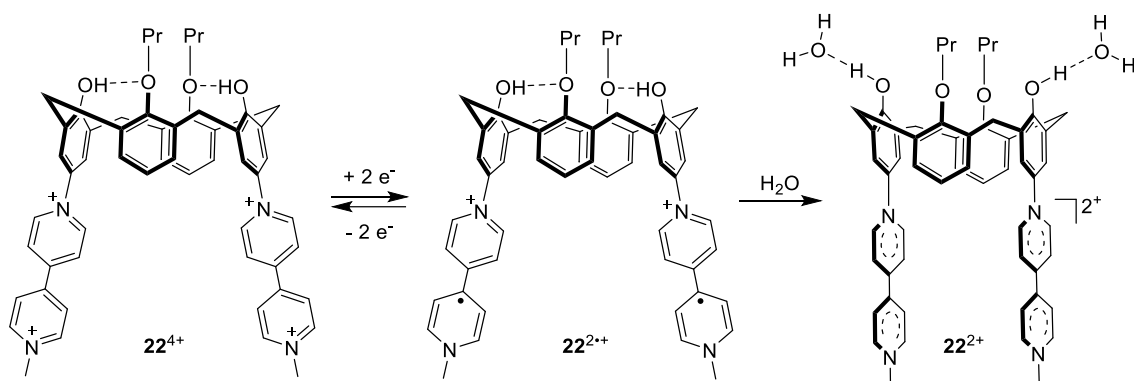


Figure I-22. π -dimérisation d'une pince de viologènes induite par formation de liaisons hydrogènes entre des molécules d'eau et les phénols du calix[4]arène.

Le calix[4]arène sert à la fois de plateforme de préorganisation et permet également d'imposer l'orientation des viologènes pour faciliter le processus de π -dimérisation. Après double réduction à un électron de **22⁴⁺** en solution dans la DMF, le composé **22²⁺** ne forme pas de π -dimère d'après les analyses par spectroscopie d'absorption UV-vis, électrochimie et RPE. Les atomes d'oxygène non-substitués des phénols situés sur la partie inférieure de la pince freinent le couplage entre les deux radicaux localisés à l'opposé sur la partie supérieure. De plus, les liaisons hydrogènes impliquées entre les groupements hydroxyles et propoxyles (O-H---O-Pr) imposent une certaine rigidité à la structure macrocyclique, l'empêchant ainsi d'adopter une conformation permettant la π -dimérisation intramoléculaire. Ce réseau de

liaisons hydrogènes n'est pas rompu même après addition de différentes bases. En solution aqueuse, le π -dimère 22^{2+} est formé après réduction des viologènes en présence de tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE). En effet, la spectroscopie d'absorption proche IR révèle une bande centrée à 910 nm, l'électrochimie présente une extension du domaine de stabilité de la nouvelle espèce et la RPE montre une perte du signal. L'utilisation de l'eau comme solvant a deux rôles dans la formation de l'espèce π -dimérique : un affaiblissement des liaisons hydrogènes impliquées entre les unités phénols et une meilleure stabilisation du complexe sandwich due à des effets hydrophobiques. Ce travail donne accès à un objet moléculaire dont la mise en mouvement est gouvernée par la rigidité ou la flexibilité du calix[4]arène imposée par la formation de liaisons hydrogènes avec des molécules d'eau.

I-3-3. Foldamères

Les foldamères sont une famille d'oligomères de synthèse adoptant une structure secondaire définie.⁸² Leur intérêt s'est accru au fil des années,⁸³ notamment pour tenter de reproduire des fonctions biologiques. Faour et al.⁸⁴ ont récemment préparé un foldamère d'oligopyridine-dicarboxamide $23(\text{TTF})_2$ muni d'unités TTF aux deux extrémités (Figure I-23) et dont l'équilibre d'hybridation, c'est-à-dire l'équilibre entre le monomère et la formation d'un hélicate à double brin, est contrôlé par stimulus rédox.

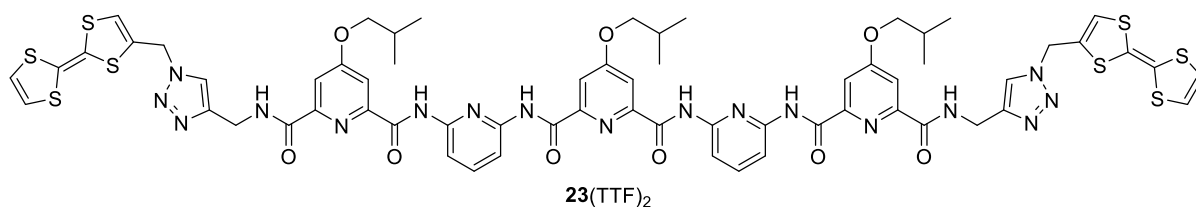


Figure I-23. Foldamère $23(\text{TTF})_2$ électroactif contenant deux unités TTF.

La plateforme contient cinq groupements pyridyls espacés par des liaisons amides et a été sélectionnée car elle possède une transparence dans la région du visible en spectroscopie d'absorption UV-visible et une inactivité en électrochimie dans une large gamme de potentiels.⁸⁵ En solution dans un mélange de dichlorométhane et d'acétonitrile (1/1 v/v), le composé $23(\text{TTF})_2$ est progressivement oxydé par ajout de tétrafluoroborate de thianthrenium (ThBF_4) et l'expérience est suivie par spectroscopie d'absorption UV-vis à température ambiante. Les bandes d'absorptions typiques du radical-cation $\text{TTF}^{+\cdot}$ apparaissent à 437 nm et 585 nm, en plus d'une bande large centrée à 770 nm et soulignant la formation d'un π -dimère $23(\text{TTF}^{+\cdot})_2$. Il est intéressant de noter ici que la formation du π -dimère est réalisée à température

ambiante alors que pour rappel, celle-ci était jusqu'alors habituellement observée à basse température.²⁶ Cette dernière bande d'absorption disparaît lorsqu'une quantité plus importante d'oxydant est ajouté lors de la formation de l'espèce dicationique $\mathbf{23}(\text{TTF}^{2+})_2$. Des études spectroélectrochimiques à concentrations variables de $\mathbf{23}(\text{TTF})_2$ ont permis de mettre en évidence le caractère intermoléculaire du processus de π -dimérisation. Parmi les différents arrangements supramoléculaires possibles (polymères, dimère macrocyclique ou foldamère hybridé), des analyses spectroélectrochimiques plus approfondies ont montré que le foldamère hybridé (Figure I-24) est l'assemblage réalisé lors de l'oxydation des unités TTFs et qu'il est stabilisé par la formation des π -dimères ($K_{\text{dim}}(\mathbf{23}(\text{TTF}^{++})_2) = 100 \cdot K_{\text{dim}}(\mathbf{23}(\text{TTF})_2)$).

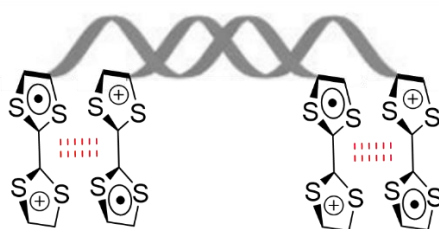


Figure I-24. Arrangement supramoléculaire de $\mathbf{23}(\text{TTF}^{++})_2$ sous forme de foldamère hybridé et stabilisé par formation de π -dimères entre les unités TTFs.

Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles perspectives telles que des encapsulations contrôlées par stimulus rédox ou le développement de matériaux « intelligents » à base de foldamères.

I-3-4. Dendrimères

Des structures présentant des masses moléculaires beaucoup plus importantes que celles présentées jusqu'ici ont également été synthétisées et utilisées pour étudier le phénomène de π -dimérisation. Les π -dimères étant classiquement étudiés en solution dans des empilements linéaires, certains chimistes se sont penchés sur la compréhension des empilements π -dimériques plus complexes se manifestant par des mouvements de repliements de dendrons au sein de vastes structures tridimensionnelles et de leurs potentielles nouvelles propriétés. Ainsi, les dendrimères représentent un échafaudage en 3D judicieux pour étudier de tels phénomènes. Le groupe de Tomalia a greffé des NDIs en périphérie de dendrimères poly(amidoamine) (PAMAM) $\mathbf{24}$ construits à partir d'éthylènediamine (Figure I-25).⁸⁶ Des dendrimères de plusieurs générations (notées n et allant de $n=1$ jusqu'à $n=6$) ont été préparés et dans lesquels les atomes d'azote des NDIs sont substitués par des dérivés pyridiniums. Le dendrimère $\mathbf{24}_{n=3}$ de génération $n = 3$ comportant des unités NDI- $\text{CH}_2\text{pyridiniumCH}_3^+$, I^- est représenté sur la

Figure I-25. Ces dendrimères présentent l'avantage d'être solubles dans l'eau et de concentrer les unités participantes à la π -dimérisation dans un petit volume, paramètres tous deux favorables à la formation des liaisons multicentrées. La préparation d'un tel édifice a un intérêt particulier en chimie des matériaux car le dendrimère réduit peut être incorporé dans des films conducteurs de type n stables à l'air.⁸⁷

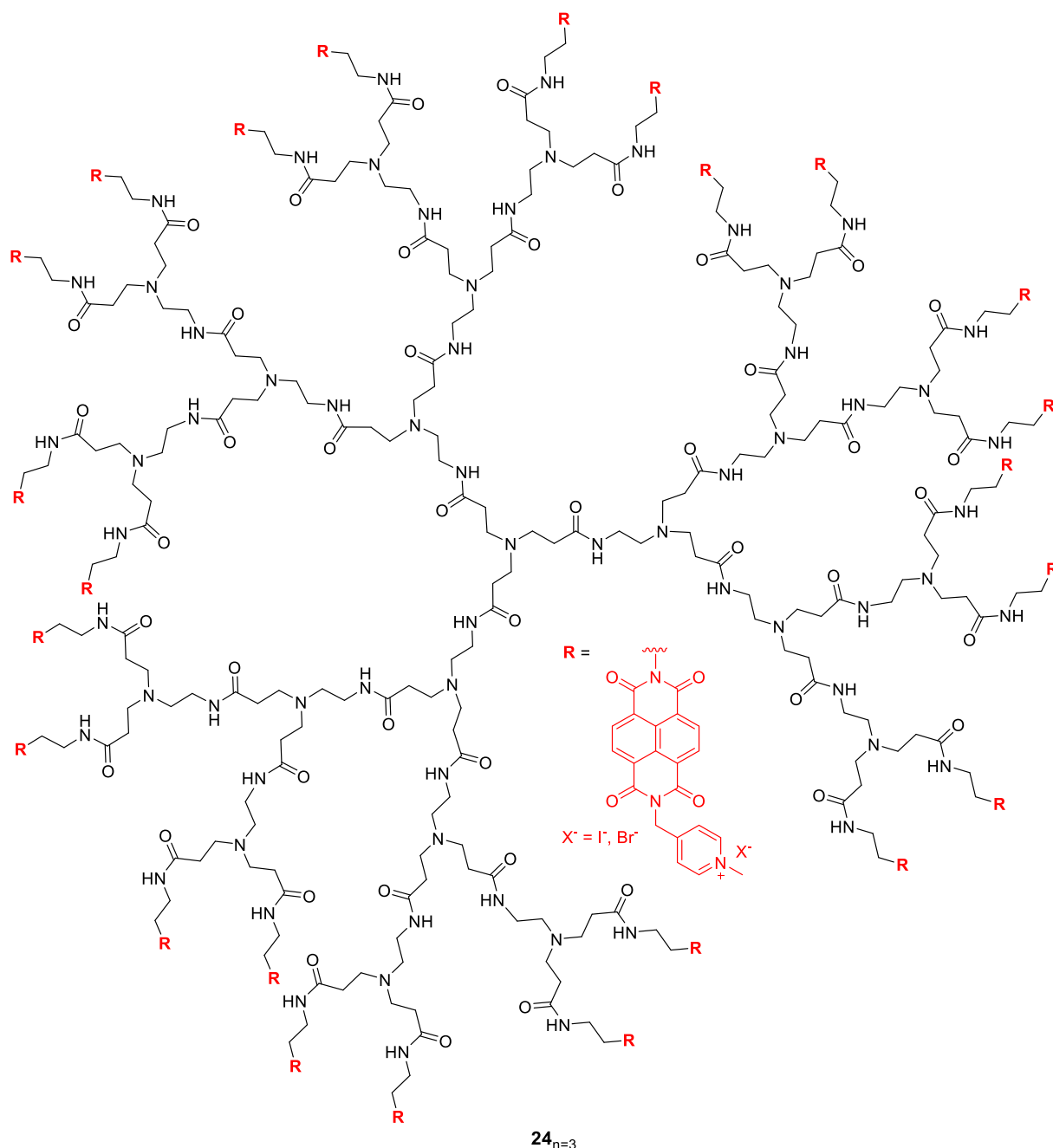


Figure I-25. Structure du dendrimère PAMAM de troisième génération $24_{n=3}$ muni de NDI de Tomalia.⁸⁶

La formation des radicaux-anions a été suivie par spectroscopie d'absorption dans le proche IR et électrochimie. En solution aqueuse, les π -dimères au sein du dendrimère de

première génération $24_{n=1}$ se forment et présentent une bande large située avant 1400 nm. Il a ensuite été mis en évidence que des dendrimères de plus hautes générations ($n = 2$ jusqu'à $n = 6$) ne présentent des états de π -agrégation que légèrement plus importants que ceux de la première génération, avec une bande d'absorption située vers 1400 nm. En revanche, deux solutions aqueuses d'un dendrimère à des concentrations différentes présentent des spectres d'absorption inégaux. Un déplacement bathochrome est observable sur le spectre d'absorption pour la solution la plus concentrée indiquant que des agrégations intermoléculaires ont lieu. Les analyses électrochimiques dans l'eau ou le DMF avec une électrode de travail en carbone vitreux ont été réalisées pour les différents dendrimères. Les CVs obtenus pour chaque composé sont très similaires et présentent tous un premier signal large entre -0,2 V et -0,75 V suivi par une seconde vague étroite à des potentiels plus négatifs (Figure I-26).

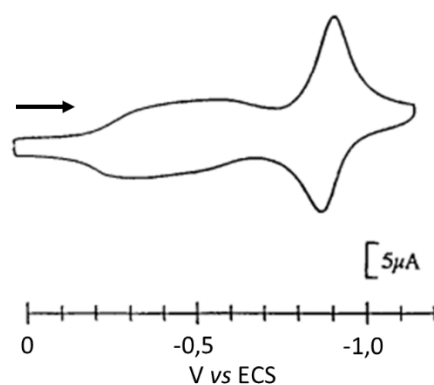


Figure I-26. CV de $24_{n=3}$ (0,4 mM en unités NDI) dans la DMF, Bu_4NClO_4 0,1 M; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; électrode en carbone vitreux.

Il est suggéré que le premier signal large corresponde à la formation de radicaux-anions se trouvant dans des états d'agrégations différents et non équilibrés au sein du dendrimère. Les premiers radicaux-anions formés génèrent progressivement des complexes à valence mixte et, au fur et à mesure que le potentiel devient plus négatif, ces π -mères sont tous convertis en π -dimères en équilibre. La seconde vague de réduction à un potentiel plus négatif correspond à la formation de di-anions tous désagrégés.

Un pentamère dendritique de TTF **25** préparé par Misaki et al., structurellement plus simple que le dendrimère PAMAM, permet de comprendre les interactions mutuelles ayant lieu dans les TTFs à l'état oxydé (Figure I-27).⁸⁸ Ce composé **25** comporte un TTF central relié à quatre dérivés TTFs périphériques par des fonctions thioéthers.

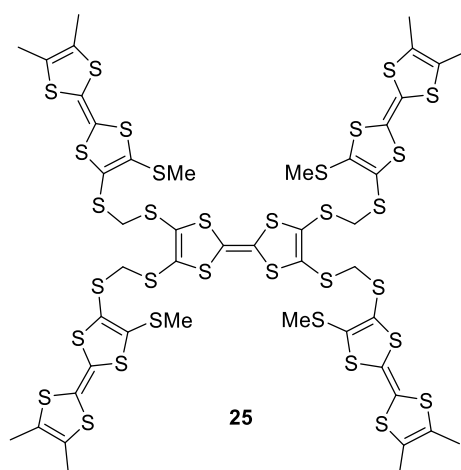


Figure I-27. Structure du pentamère dendritique de TTF préparé par Misaki.

En prenant en compte les influences contraires de la stabilisation de l'édifice par délocalisation des charges positives sur les unités TTFs et la déstabilisation par répulsions coulombiennes intramoléculaires, il a été possible d'expliquer le comportement rédox de **25** en solution dans le benzonitrile par voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie. La structure de **25** ne permet pas aux unités TTFs d'être empilées les unes sur les autres. Initialement neutre, le composé **25** a une conformation ouverte (Figure I-28).

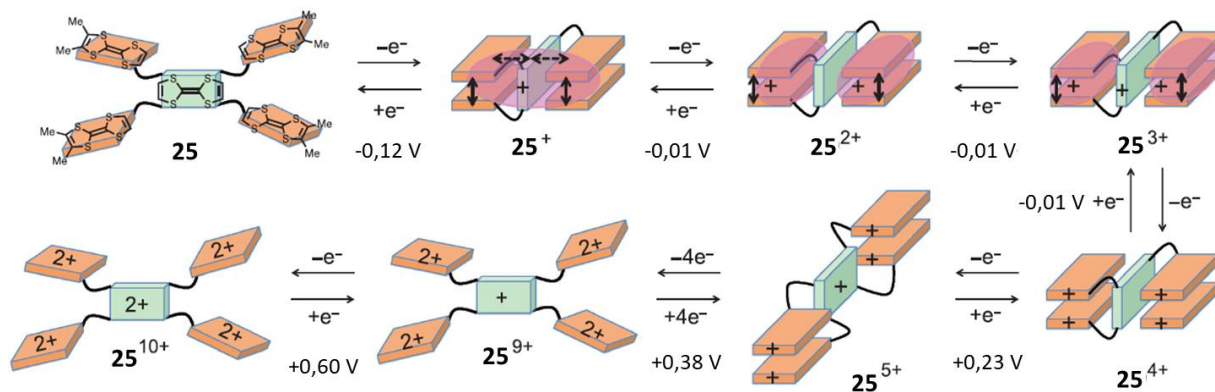


Figure I-28. Conformations plausibles de **25** observables en électrochimie.

Les formes oxydées **25⁺** jusqu'à **25⁴⁺** ont une conformation fermée dans laquelle le TTF central est pris en sandwich entre deux dimères de TTF orthogonaux, stabilisés par la formation des radicaux π -conjugués comme le montre l'apparition d'une bande de transfert de charge centrée à 1850 nm. Dans la forme penta-cationique **25⁵⁺**, un changement conformationnel a lieu pour minimiser les répulsions coulombiennes entre les charges positives et dans laquelle la bande de transfert de charge a disparu. A des degrés d'oxydation supérieurs, allant de **25⁶⁺**

jusqu'à 25^{10+} , les répulsions électrostatiques l'emportent sur la stabilisation des radicaux π -conjugués et restituent ainsi une conformation ouverte à l'édifice.

I-3-5. Carrousels moléculaires

Il est ici nommé « carrousel moléculaire » une catégorie d'interrupteur moléculaire capable d'osciller entre deux états par une rotation de la structure autour d'un axe central. Dans les structures présentées ci-dessous, l'unité autorisant ce pivot est le ferrocène. Ces structures sont décrites aussi bien sous la forme de radicaux-cations que de radicaux-anions ou neutres. Le groupe de Bucher a, par exemple, introduit deux viologènes étendus sur les deux cyclopentadiényles du ferrocène **26** par liaisons covalentes (Figure I-29).⁸⁹ A l'état tétracationique, les viologènes se trouvent diamétralement opposés dans un conformère ouvert du fait des répulsions électrostatiques. Après mono-réduction de chaque unité viologène, le système pivote autour du ferrocène pour permettre une interaction de type π -dimère entre les radicaux π -conjugués et aboutir à la disposition dite fermée. La spectroscopie d'absorption UV-vis montre une bande d'absorption à 980 nm correspondant au couplage électronique entre les radicaux bipyridiniums. L'électrochimie ainsi que la RPE ont également été utilisées pour mettre en évidence la formation du π -dimère. Des espaceurs de différentes natures, aromatiques ou non, entre les unités viologènes et le métallocène ont été utilisés. Il résulte de ces travaux que la formation intramoléculaire de π -dimère nécessite la présence d'espaceurs rigides et conjugués. Il s'agit du premier exemple de carrousel moléculaire électro-commutable à base de ferrocène.

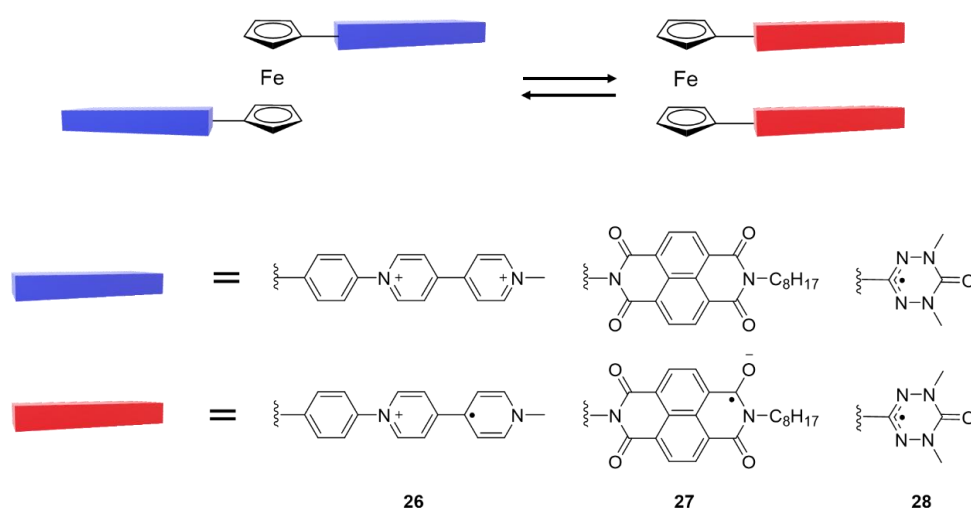


Figure I-29. Alternance entre la forme ouverte (bleue) et fermée (rouge) des carrousels moléculaires **26**, **27** et **28** de ferrocène.

Inspiré par le modèle portant les viologènes, un carrousel moléculaire à base de radicaux-anions de NDI **27** a été développé par l'équipe de Takeuchi (Figure I-30).⁹⁰ Après réduction à un électron de l'espèce initialement sous forme ouverte, une bande large de transfert de charge à 2500 nm a été attribuée à la formation du complexe à valence mixte fermé (NDI)₂^{•-}. La réduction ultérieure à un électron conduit à une solution dans laquelle la forme π -dimérique fermée diamagnétique 2(NDI)²⁻ présente une large bande d'absorption à 1250 nm et est en équilibre avec la forme bis radical-anion ouverte paramagnétique 2(NDI^{•-}). Dû à la faible stabilisation de 5,7 kcal/mol de la forme π -dimère, l'équilibre est déplacé à 79% en faveur de la forme ouverte 2(NDI^{•-}) à température ambiante.

Un autre exemple intéressant est celui du carrousel **28** de Hicks à base de verdazyls.⁹¹ Les radicaux verdazyls constituent une famille de radicaux neutres stables à l'état solide et en solution, à l'air comme dans l'eau et bénéficient de ce fait d'un intérêt important en magnétochimie,⁹² en tant que sonde radicalaire⁹³ et dans des applications pour batteries.^{94,95} La première synthèse d'un radical verdazyl a été réalisée par Kuhn et Trischmann en 1963.⁹⁶ Utilisés depuis plusieurs décennies pour leur stabilité et pour leur relative tendance à ne pas dimériser, le premier exemple de π -dimère de verdazyls a pourtant été observé à l'état solide dans les travaux de Hicks. Dans ces derniers, un carrousel moléculaire **28** à base de radicaux neutres verdazyls a été développé et sa mise en mouvement n'est pas initiée par une réaction chimique rédox mais par un changement d'état physique (Figure I-29). Il a été constaté que lorsque les deux radicaux verdazyls sont connectés aux cycloptendadiényles du métallocène, aucune communication électronique entre eux n'est établie en solution comme le prouvent les analyses par spectroscopie d'absorption UV-vis, spectroscopie à réflexion diffuse et RPE. En revanche, à l'état cristallin, la structure par diffraction des rayons X montre les deux verdazyls en conformation éclipsée et séparés par une distance de 3,3 Å, significative de la formation d'un π -dimère. La dissolution du cristal permet de reformer le conformère ouvert.

I-3-6. Molécules mécaniquement entrelacées (MMEs)

Une autre approche à l'élaboration d'édifices électro-commutables par π -dimérisation consiste à introduire une liaison mécanique entre les espèces électroactives. Cette stratégie permet d'obtenir des architectures avec une très grande amplitude de mouvement telles que la circulation d'une navette autour du fil d'un rotaxane ou le coulissement de deux anneaux entrelacés dans un caténane, deux types de MMEs largement employés dans la synthèse de muscles moléculaires artificiels.⁹⁷

La « Blue-Box » **29** est un macrocycle qui a été développé par l'équipe de Stoddart (Figure I-30).⁹⁸ Ce composé est muni de deux unités viologènes reliées par des espaceurs *para*-xylyles. La rigidité de ces derniers empêche les interactions intramoléculaires entre les viologènes mais confère au macrocycle des propriétés d'inclusion remarquables.⁹⁹ Très électro-déficiente, la Blue-Box sous sa forme tétracationique a des affinités avec des molécules planes riches en électrons, à l'inverse de la forme réduite à deux électrons sous forme de di-radical dication qui n'a pas d'affinité envers ces mêmes composés. Cette dernière forme du macrocycle est capable de former un π -dimère par inclusion d'un radical-cation de méthyle viologène.¹⁰⁰

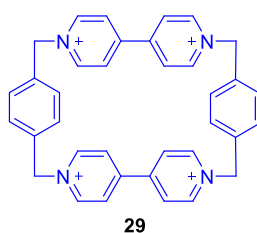


Figure I-30. Représentation schématique du macrocycle "Blue-Box".

Pour ces différentes raisons, la Blue-Box constitue une navette très courante dans les rotaxanes pourvus de mouvement contrôlé par stimulus rédox. En 2012, le groupe de Stoddart a développé un [2]rotaxane **30** constitué de la Blue-Box enfilée sur un axe moléculaire composé d'un TTF, d'un viologène et d'un dihydroxynaphtalène (DHN) (Figure I-31, haut).¹⁰¹ La position de la Blue-Box est déterminée par l'état rédox des entités π -dimérisables. A l'état hexacationique (trois viologènes oxydés et le TTF neutre), le macrocycle entoure le TTF car le complexe de transfert de charge ainsi formé entre un viologène et le TTF stabilise plus cette position que celle où la Blue-box entoure le viologène ou le DHN. Ce complexe de transfert de charge est révélé par spectroscopie UV-visible dans l'acétonitrile à -10 °C par l'apparition d'une bande caractéristique centrée à 840 nm. En oxydant le TTF d'abord en radical-cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ puis en la forme TTF^{2+} , la Blue-Box tétracationique se décale le long de l'axe pour entourer le DNH en formant un nouveau complexe de transfert de charge. A l'état où les trois unités viologènes sont réduites à l'état radical-cation et le TTF est neutre, la Blue-Box entoure le viologène centrale en formant un π -dimère présentant une bande d'absorption centrée à 860 nm.

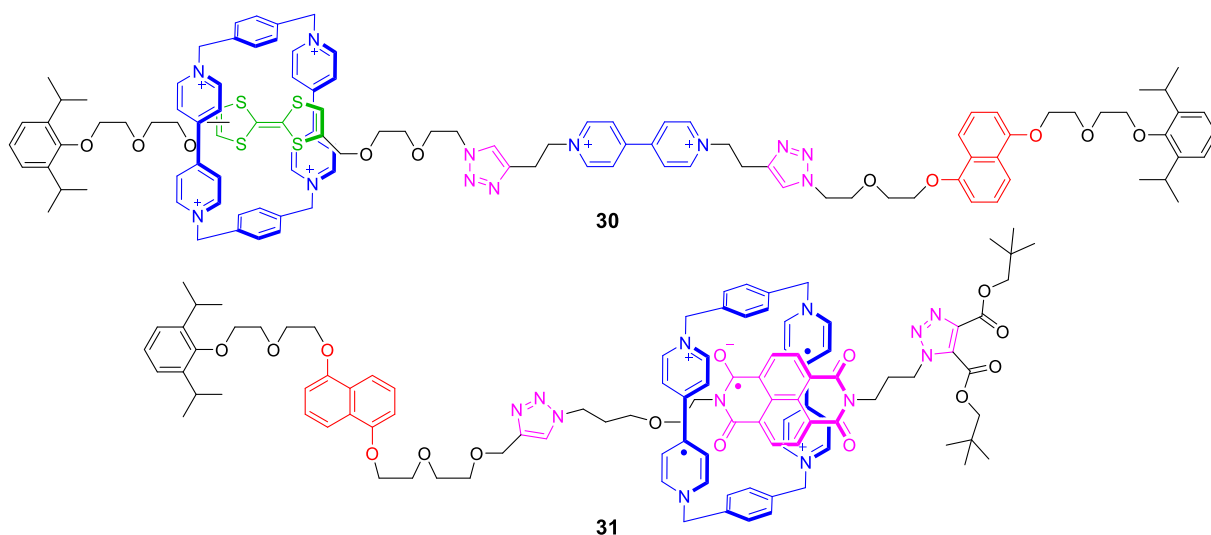


Figure I-31. [2]Rotaxanes à stations multiples de Stoddart (haut)¹⁰¹ et de Li (bas).¹⁰²

Dans le même esprit, le groupe de Li a lui aussi développé un [2]rotaxane à stations multiples **31** à partir de la Blue-Box et d'un axe moléculaire comprenant cette fois-ci un NDI et un DHN (Figure I-31, bas).¹⁰² En solution dans l'acétonitrile, la Blue-Box forme un complexe donneur/accepteur entre un des viologènes du macrocycle et le DHN, beaucoup plus riche en électrons que le NDI. Après addition de poudre de zinc dans la même solution, les deux viologènes et le NDI sont réduits pour former respectivement les radicaux-cations et le radical-anion correspondants. La Blue-Box vient alors longer l'axe moléculaire pour s'enfiler autour du NDI et former un π -dimère, caractérisé par spectroscopie d'absorption proche infrarouge avec l'apparition d'une bande large à 937 nm.

En 2015, le groupe de Stoddart a développé un nouvel interrupteur moléculaire tristable de type [2]caténane à partir de la Blue-Box enfilée sur un anneau contenant trois stations identiques à celles du rotaxane **30**.¹⁰³ Le macrocycle peut circuler sur l'anneau en fonction de l'état rédox des différents composants électro-actifs. Cette MME présente la particularité de varier fortement de couleur en fonction du complexe d'inclusion formé entre l'anneau et la Blue-Box. Ces travaux mettant en œuvre un système tristable élaboré sont inspirés d'un édifice similaire publié en 2000 par Stoddart dans lequel la Blue-Box circule sur un anneau composé d'un TTF et d'un DHN en fonction de leurs états rédox.¹⁰⁴

I-4. Conclusion et objectifs de la thèse

Le phénomène de π -dimérisation est aujourd'hui bien compris et son utilisation dans l'élaboration de structures « intelligentes » s'est faite dans des domaines aussi variés que les nanosciences, les matériaux moléculaires conducteurs ou encore le développement de l'électronique organique. Les liaisons multicentrées peuvent être formées aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide et les monomères radical-cations ou anions peuvent être générés par voie homogène (chimique) ou hétérogène (électrochimique). Ces particularités élargissent leurs domaines d'utilisations et d'applications.

Le projet de cette thèse s'inscrit dans la démarche d'élaboration de nouveaux interrupteurs moléculaires munis d'entités susceptibles à la π -dimérisation (plateformes) et dans lesquels un mouvement de contraction et d'extension serait généré par un stimulus rédox externe (Figure I-32). Le prochain chapitre concerne l'élaboration de nouveaux cyclophanes bis-viologènes non symétriques pouvant être adsorbés sur une surface de graphite pyrolytique hautement orienté (de l'anglais HOPG) par de longues chaînes alkyles ou alcynes portées par un viologène du cyclophane. La structure pourrait se contracter par π -dimérisation intramoléculaire grâce à la présence d'espaces souples alkyles (Figure I-32, à gauche, les plateformes rouges représentent les viologènes et les ressorts les espaces alkyles). Les changements d'états rédox sont réversibles et possèdent des propriétés conductrices, magnétiques et optiques différentes et les composés pourront éventuellement être utilisés dans des dispositifs de stockage d'information avec lecture par microscopie à effet tunnel (de l'anglais STM) ou par microscopie à force atomique (de l'anglais AFM).

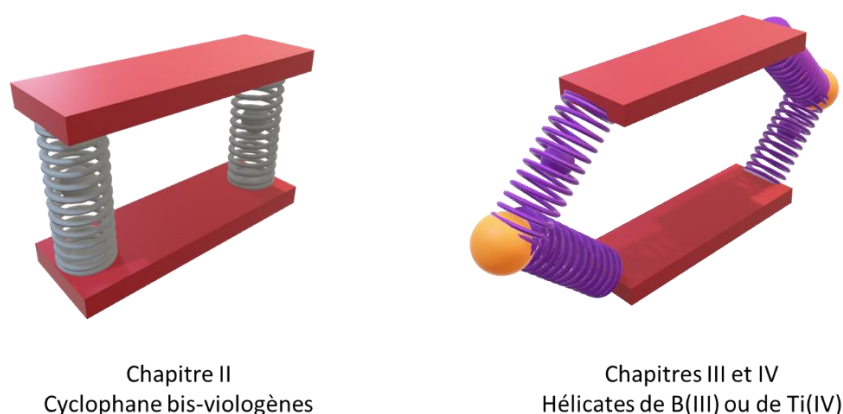


Figure I-32. Représentation schématique du cyclophane bis-viologène du chapitre II (gauche) et des hélicates de bore ou de titane des chapitres III et IV (droite).

Le deuxième axe de recherche de cette thèse s'oriente vers la synthèse d'hélicates de bore contractiles par π -dimérisation intramoléculaire de viologènes. Les ligands comporteront des unités 2,2'-biphénols pour maintenir les hélicates par des liens spiroborates (Figure I-32, à droite, les plateformes rouges représentent les viologènes, les ressorts et les sphères orange représentent les spiroborates). La longueur ainsi que la rigidité des ligands seront variées et exploitées dans la conception des architectures hélicoïdales.

Enfin, le dernier chapitre porte sur la conception d'hélicates de Ti(IV). Les motifs 2,2'-biphénols serviront à la complexation du métal de transition et seront employés dans des ligands fonctionnalisés par des espaceurs 4,4'-bipys ou des unités NDI (Figure I-32, à droite, les plateformes rouges représentent des 4,4'-bipys ou des NDIs, les sphères orange représentent du Ti(IV)). La longueur des ligands, leur rigidité ou encore la présence ou non de ligands auxiliaires azotés seront étudiées sur la nature des complexes de Ti(IV) formés.

Chapitre II : Vers la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable

II-1. Introduction

II-1-1. Etat de l'art et objectif

Le laboratoire s'intéresse depuis plusieurs années à la synthèse et l'étude des propriétés d'oxydoréduction de cyclophanes bis-viologènes. D'après la nomenclature de Vögtle et Neumann,¹⁰⁵ un cyclophane est défini comme toute molécule comportant au moins un cycle aromatique ponté par au moins un pont aliphatique. Le nom cyclophane provient de la contraction **cyclophénylène alcane**. Le premier cyclophane a été synthétisé par Pellegrin en 1899¹⁰⁶ et, aujourd'hui, bon nombre de composés entrant dans cette famille ont été développés avec notamment les calix[n]arènes, les cyclodextrines, les cucurbit[n]urils ou les pillar[n]arènes pour ne citer qu'eux.¹⁰⁷ Le laboratoire s'est restreint aux calixarènes et aux cyclophanes bis-viologènes pour les différents travaux de recherches.

Dans le cadre de la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes commutable par π -dimérisation, les travaux pionniers du Dr. M. Berville ont porté sur la synthèse des cyclophanes **15**, **16** et **17** tous trois symétriques (Figure I-20).⁷⁷ Par la suite, les travaux du Dr. J. Richard¹⁰⁸ consistaient à synthétiser des cyclophanes bis-viologènes dissymétriques avec deux unités viologènes différentes puis les déposer sur surface conductrice HOPG. Plusieurs exemples de cyclophanes à double face sur surface de HOPG¹⁰⁹ ou surfaces métalliques¹¹⁰ sont représentés dans la littérature mais aucun ne contient de 4,4'-bipyridiniums. Dans notre cas, la différence de substitution des viologènes permettrait de distinguer leurs potentiels rédox et il serait possible d'en réduire un seul ou les deux en fonction du potentiel appliqué.

Le cyclophane bis-viologène souhaité est principalement composé de trois parties. Premièrement, une base permettant de fixer le macrocycle sur la surface HOPG (Figure II-1). Dans notre cas, un 4,4'-bipyridinium muni de substituants portants de longues chaînes alkyles, alcynes ou alkoxy-phényles. Ces substituants ont été choisis à la fois pour leur forte interaction avec la surface (l'énergie d'interaction entre chaque méthylène -CH₂- des chaînes et la surface de graphite est de 64 meV d'après le modèle de Groszek),¹¹¹ leur facilité d'introduction sur le substrat et l'espacement qu'ils procurent entre chaque cyclophane, évitant ainsi aux électrons injectés sur un viologène de migrer sur un viologène d'un cyclophane voisin. Les chaînes doivent être suffisamment longues afin de compenser les répulsions électrostatiques des deux

charges positives du viologène envers la surface HOPG. Ensuite, il sera nécessaire d'avoir des espaceurs souples entre les deux unités participante à la π -dimérisation. Ces espaceurs doivent à la fois avoir une flexibilité importante pour permettre un rapprochement spatial des unités aromatiques et ne pas être trop long au risque de perdre la communication électronique entre ces mêmes unités. D'après d'anciens travaux du laboratoire, la longueur idéale dans les espaceurs serait de six atomes de carbone et le cyclophane serait préparé par effet template.⁷⁷ Enfin, la dernière partie sera un 4,4'-bipyridinium permettant la formation d'un π -dimère par interaction entre les deux radicaux-cations formés après double réduction à un électron de chaque viologène par la pointe STM ou AFM à détection de courant (notée c-AFM, elle permet de mesurer la topographie et le courant électrique au point de contact entre la surface et l'échantillon). Le cyclophane pourrait exister dans trois états rédox : un état tétracationique, un état radical-tricationique et un état radical-dicationique.

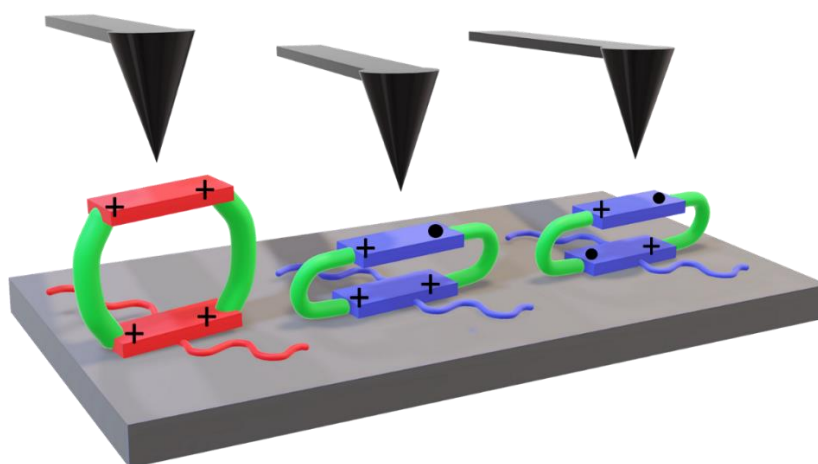


Figure II-1. Représentation schématique d'un cyclophane bis-viologènes à l'état tétracationique (à gauche), du π -mère induit par pointe AFM (au centre) ainsi que le π -dimère (à droite) adsorbés sur du HOPG.

Les travaux de thèse du Dr. J. Richard relatent de la substitution d'un viologène du macrocycle en positions 2,2' et/ou 6,6' par de longues chaînes alkyles ou alkoxy (Figure II-2). L'adsorption de ce viologène a nécessité de synthétiser au préalable des 4,4'-bipys munies de substituants permettant leur adhérence sur la surface carbonée. Pour obtenir ces composés, il était nécessaire de développer des méthodes de fonctionnalisations adéquates car la littérature ne présente que peu de stratégies de synthèse permettant d'obtenir des 4,4'-bipys fonctionnalisées par des chaînes alkyles ou alkoxy. Il a été mis en évidence des problèmes stériques lors de la quaternisation des atomes d'azote des 4,4'-bipys, les substituants présentant un encombrement stérique trop important autour des azotes et compromettant ainsi l'avancée des synthèses.

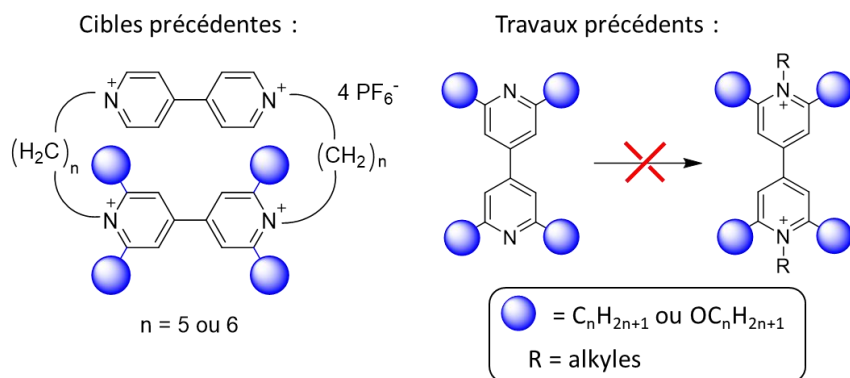


Figure II-2. Premiers cyclophanes bis-viologènes dissymétriques ciblés et tentatives de quaternisation des atomes d'azote des 4,4'-bipys.

Mes travaux de thèse reposent dans un premier temps sur l'introduction de substituants alkyles ou alcynes en positions 3,3' du motif 4,4'-bipy pour étudier la différence d'adsorption entre un composé encombré ou non par des carbones sp (Figure II-3). Dans un second temps, des substituants alkoxy-phényles munis de deux chaînes C_{18} servant à augmenter les contacts molécules/surface seront introduits en mêmes positions de la 4,4'-bipy, l'objectif étant de trouver un candidat idéal à la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable à adsorber sur HOPG. La fonctionnalisation des 4,4'-bipys en positions 3,3' évite les problèmes stériques précédemment évoqués mais a pour conséquence d'augmenter l'angle dièdre entre les deux-sous unités pyridyles, conséquence défavorable à l'adsorption des composés sur le HOPG.

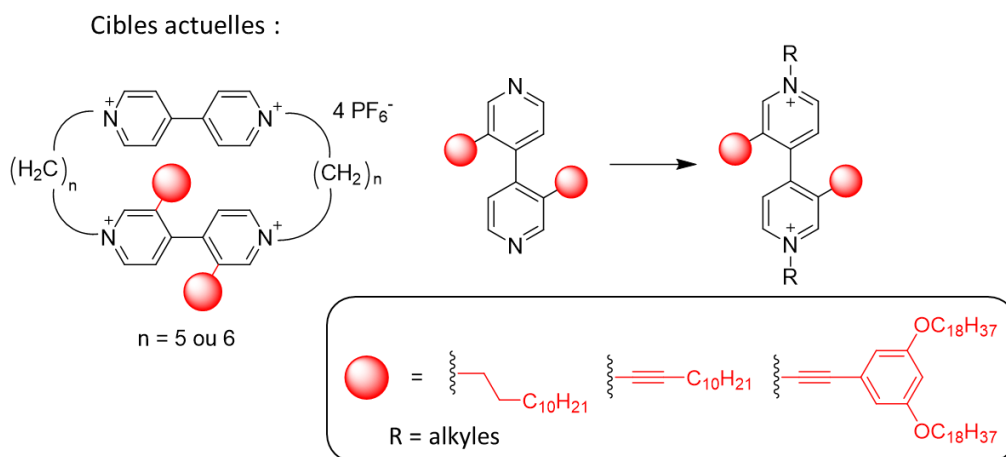
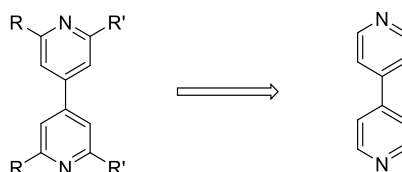


Figure II-3. Cyclophanes bis-viologènes dissymétriques envisagés avec les différents substituants portés par une 4,4'-bipy.

Deux stratégies principales existent pour fonctionnaliser le motif 4,4'-bipy (Schéma II-1). Dans la première, le squelette 4,4'-bipy est directement fonctionnalisé mais la substitution est possible seulement en positions *ortho* des atomes d'azotes. La réaction de Chichibabin¹¹²

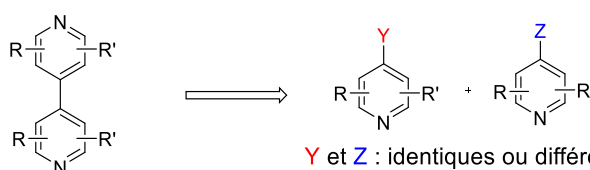
est certainement la plus connue et utile car les fonctions amines introduites peuvent être converties en de nombreux groupes fonctionnels. La seconde méthode, couramment employée pour la synthèse de 4,4'-bipys symétriques, consiste à synthétiser par couplage croisé ou par homocouplage le motif 4,4'-bipy à partir des précurseurs pyridines pré-fonctionnalisés.

Stratégie 1



- Méthodes directes ou indirectes
- Fonctionnalisations en positions 2,2' et/ou 6,6'

Stratégie 2



- Couplages croisés ou homocouplages
- Fonctionnalisations en différentes positions

Schéma II-1. Stratégies possibles pour la synthèse de 4,4'-bipys fonctionnalisées.

Les réactions de couplages croisés menant au squelette 4,4'-bipy sont limitées et nécessitent en amont la préparation de précurseurs préalablement fonctionnalisés. Les réactions d'homocouplages présentent une large variété de conditions réactionnelles mais ont bien souvent recours à l'utilisation de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Du fait de la réactivité particulière du noyau pyridinique, la formation de nombreux sous-produits n'est pas à exclure. Néanmoins, il est possible d'obtenir des rendements élevés avec ces types de réactions selon les substrats utilisés et, dans de nombreux cas, de réaliser ces synthèses sur plusieurs grammes.

Lorsque des substituants inertes vis-à-vis des conditions de couplage mais activables sont présents, la modification "post-couplage" est possible. Un aperçu de cette approche est brièvement présenté dans les prochains paragraphes en ce qui concerne la synthèse et la fonctionnalisation de 4,4'-bipys en positions 3 et/ou 3'.

Un exemple de synthèse par couplage croisé d'une 4,4'-bipy fonctionnalisée a été décrit par le groupe de Benniston (Schéma II-2).¹¹³ Dans cet exemple, la position 3 de la pyridine **32** de départ a été substituée par un carbamate. Après préparation de l'iodopyridine **33** et de l'acide boronique **34** correspondants, la 4,4'-bipy **35** monoprotégée a été synthétisée par couplage de Suzuki. L'obtention du produit monoprotégé est inattendue et s'explique par l'hydrolyse d'un

carbamate lors du traitement basique. Par hydrolyse du carbamate restant, le diol **36** attendu a été formé avec un rendement de 75%. Bien que nécessitant un nombre important d'étapes avec notamment la synthèse des partenaires de couplage, cette stratégie a permis l'obtention du composé cible 3,3'-dihydroxy-4,4'-bipyridine (**36**) par une succession de réactions simples et reproductibles sur plusieurs grammes. Par la suite, le composé **36** a été utilisé pour la formation de viologènes **37** pontés par des chaînes éthers en positions 3,3' afin de contraindre leur angle dièdre et ainsi étudier l'évolution de leurs propriétés d'oxydoréduction.

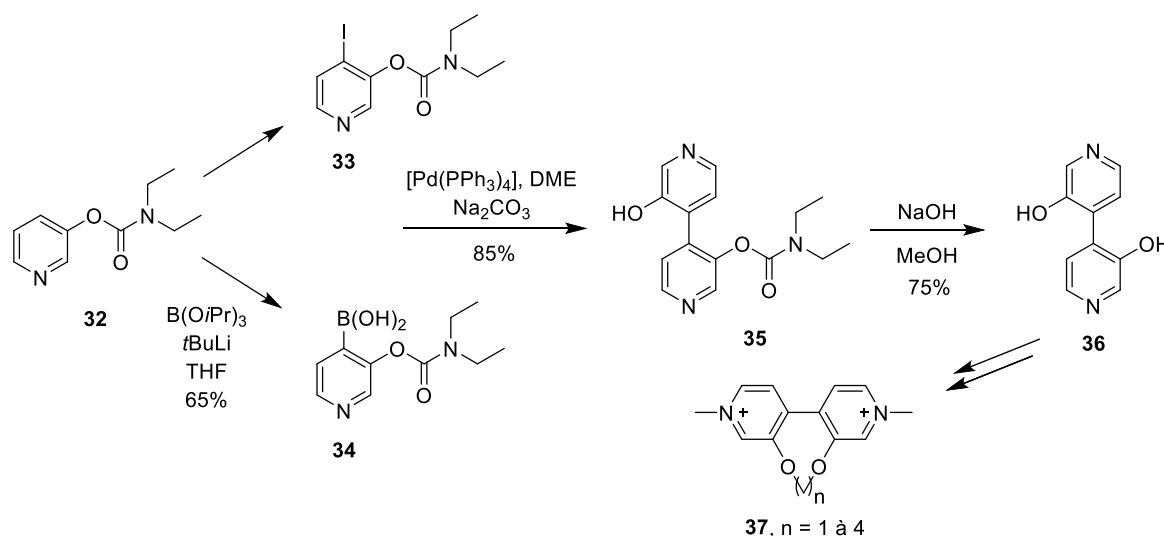


Schéma II-2. Synthèse de viologènes contraints par Benniston et al.¹¹³

Ce couplage croisé de Suzuki a également été employé pour synthétiser des 4,4'-bipys monosubstituées en position 3 à partir de dérivés 4-iodopyridine pour Matranga et ses collaborateurs¹¹⁴ et de dérivés 4-chloropyridine pour le groupe de Suginome (Schéma II-3).¹¹⁵ Les produits résultants ont été utilisés respectivement pour l'élaboration de matériaux en 3D servant à la capture du CO_2 et en tant qu'organocatalyseurs pour des réactions de diboration de dérivés pyrazines.

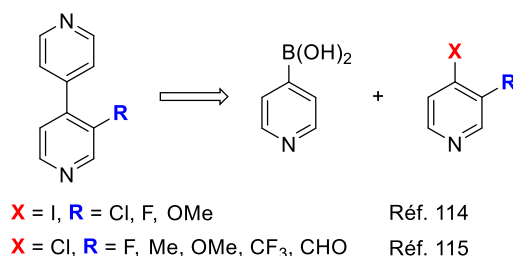


Schéma II-3. 4,4'-Bipys monosubstituées en position 3 obtenues par couplage de Suzuki.

Les potentiels problèmes de compatibilité des réactions de couplages avec les groupements polaires peuvent être contournés par la formation d'adduits croisés en présence d'un dérivé pyridinique **38** phosphoré en position 4 (Schéma II-4). Cette réaction en deux étapes, développée par Hilton et al. en 2018,¹¹⁶ consiste en un premier temps à convertir un substrat pyridique **39** en la phosphine hétéroaromatique **38** par une réaction sélective à la position *para* de l'atome d'azote avec la phosphine **40** en présence de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) et d'anhydride triflique (Tf₂O) (conditions A). Ce dérivé phosphoré **38** est ensuite réagi avec un second dérivé pyridique **41** (conditions B) pour former après traitement acide (conditions C) une 4,4'-bipy **42** avec un contrôle complet de la régiosélectivité. Cette stratégie de synthèse peut s'appliquer à l'élaboration des composés encombrés **43** et **44** portant plusieurs fonctionnalités chimiques différentes et pouvant être utilisés comme candidats médicamenteux. Les rendements sont acceptables aussi bien avec des substituants R₁ ou R₂ en position 2 des pyridines qu'en position 3.

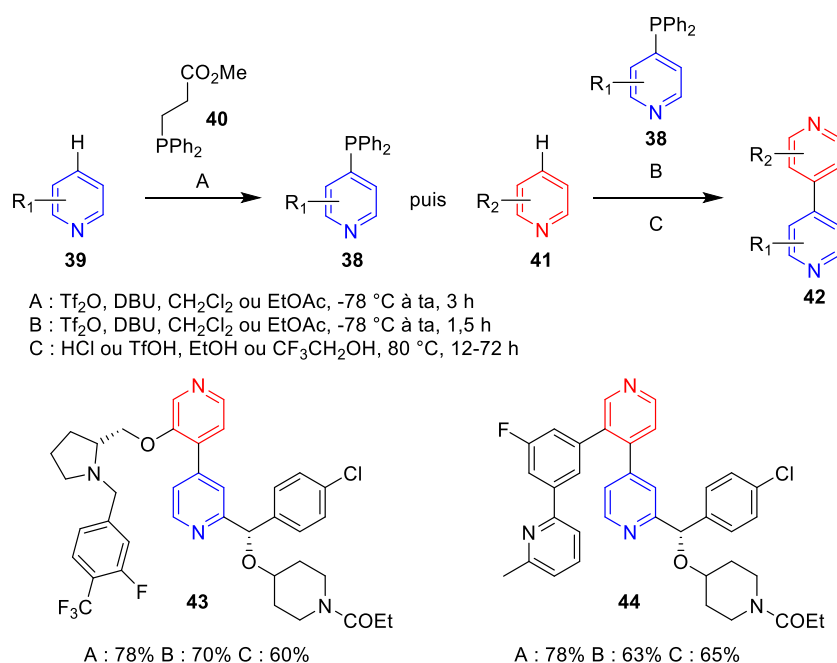


Schéma II-4. Synthèse d'adduits croisés en présence d'une pyridine phosphorée **38** (en haut) et exemples des produits **43** et **44** accessibles par cette stratégie synthétique (en bas).

Très facile à mettre en place et nécessitant peu de réactifs, la préparation de 4,4'-bipys polyméthylées **45** par homocouplage réducteur au Na(0) puis oxydation à partir de 2-méthylpyridine **46**,¹¹⁷ 2,6-diméthylpyridine¹¹⁸ **47** et 3-méthylpyridine^{117b} **48** est davantage décrit dans la littérature (Schéma II-5). Ces travaux sont inspirés de ceux de Stoehr et Wagner de 1893 dans lesquels la 3,3'-diméthyl-4,4'-bipyridine a été obtenue de cette façon.¹¹⁹ Du fait des conditions réactionnelles très réductrices, seules les pyridines portant des substituants

méthyles ou éthyles¹²⁰ tolèrent l'homocouplage en présence de sodium. Bien que les rendements soient généralement faibles, cette stratégie permet un accès rapide et facile à la molécule cible sur plusieurs grammes en utilisant des réactifs bons marchés. Un point intéressant de cette stratégie est la présence des groupements méthyles qui constituent des sites aisément fonctionnalisables. L'utilisation de KMnO_4 comme oxydant permet également l'oxydation de méthyles portés par une 4,4'-bipy en acides carboxyliques.^{118c} Des réactions d'homocouplages d'hétérocycles azotés et méthylés ont également été réalisés par Becker et Neumann dans lesquelles le réactif toxique $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ a été employé.¹²¹

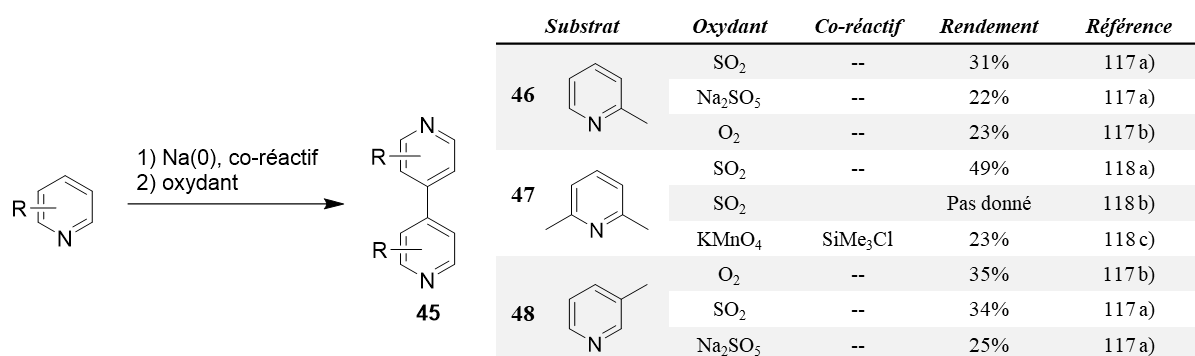


Schéma II-5. Synthèse de 4,4'-bipys polyméthylées par homocouplage en présence de $\text{Na}(0)$.

Une base mixte de type magnésate de lithium Bu_3MgLi a été utilisée par Mongin et coll. afin de conduire à une 4,4'-bipy tétrahalogénée **49** après déprotonation régiosélective de 3,5-dichloropyridine (Schéma II-6).¹²² Le mécanisme de cette réaction passe ensuite par la formation d'un intermédiaire dipyridyl magnésate qui se réarrange par une migration 1,2 d'un groupement 4-pyridyl. Après ajout de diiode, la 4,4'-bipy **49** attendue a été obtenue avec un rendement élevé de 88%. L'utilisation d'une base de type magnésate explique ici l'efficacité de la formation du dimère. Cependant, seule l'utilisation de diiode comme oxydant permet la formation du produit désiré.

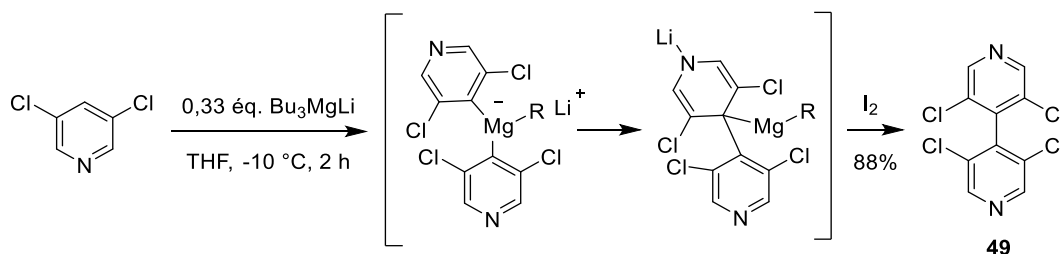


Schéma II-6. Synthèse d'une 4,4'-bipy tétrachlorée **49**.

Par la suite, cette méthodologie a été modifiée pour la synthèse d'un choix plus large de 4,4'-bipys polyhalogénées.¹²³ Ces derniers composés sont intéressants car ils constituent des fragments facilement fonctionnalisables et donc particulièrement commodes en chimie organique. Plusieurs stratégies de synthèse permettant l'accès à des 4,4'-bipys polyhalogénées chirales ont été décrites par Mamane et al.¹²⁴ notamment les méthodes d'homocouplage par action de bases lithiées.¹²⁵ La synthèse de la 3,3'-dibromo-5,5'-diiodo-4,4'-bipyridine (**50**) (Schéma II-7) a été réalisée par dimérisation de 3-bromo-5-iodopyridine en présence de diisopropylamide de lithium (LDA) puis par oxydation au diiode.¹²³ La présence des quatre halogènes de part et d'autre de l'axe central de **50** bloque la rotation de chaque unité pyridine rendant chiral le produit ainsi formé. Les deux énantiomères correspondants peuvent être séparés par HPLC chirale. Une fonctionnalisation régiosélective de cette nouvelle 4,4'-bipy **50** est possible car les deux carbones portant les iodes permettent la réalisation de couplages catalysés au palladium. Des couplages de Suzuki (six exemples) ou de Sonogashira (deux exemples) sur ce substrat ont davantage élargi l'échantillon de 4,4'-bipys chirales de la littérature. D'une façon similaire à cette réaction d'homocouplage, une dimérisation de 3-bromopyridine en présence de LDA puis de CuCl₂ a fourni la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine **51** et est expliquée plus en détail dans la partie suivante (Schéma II-8).¹²⁶

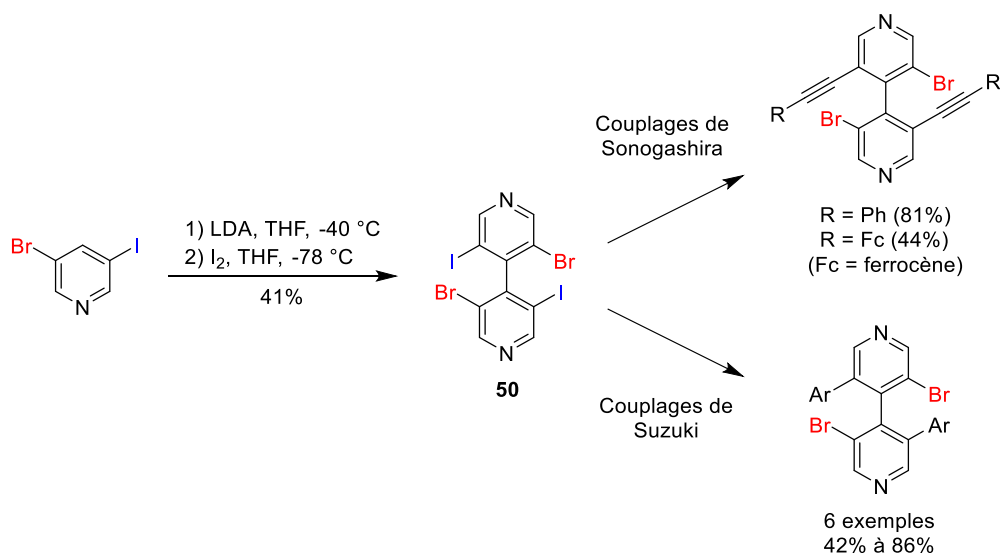


Schéma II-7. Synthèses de 4,4'-bipys halogénées chirales.

A partir des connaissances répertoriées dans la littérature concernant la synthèse de 4,4'-bipys substituées en positions 3 et/ou 3', différentes 4,4'-bipys fonctionnalisées par des chaînes alkyles, alcynes ou des dérivés résorcinols munis de longues chaînes alkoxy en positions 3,3'

ont été synthétisées afin de trouver un composé pouvant s'adsorber sur surface HOPG et qui pourrait constituer un candidat idéal à la synthèse du cyclophane bis-viologènes.

II-2. Synthèse de 4,4'-bipys substituées en 3,3'

II-2-1. Synthèse de la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (51)

En collaboration avec le Dr. V. Mamane, j'ai introduit des substituants alkyles, alcynes ou alkoxy en positions 3,3' des 4,4'-bipys pour diminuer l'encombrement stérique généré par la fonctionnalisation en positions 2,2' autour des atomes d'azote. Les positions 3,3' n'étant pas activées sur ce substrat, la stratégie d'homocouplage puis de post-transformation des substituants de la 4,4'-bipy résultante a été adoptée. Les substituants halogènes de la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) font de ce composé un point de départ idéal (Schéma II-8).¹²⁶ La synthèse de cette 4,4'-bipy consiste en une addition de 3-bromopyridine dans une solution de LDA à -94 °C, dimérisation en présence de CuCl₂ puis oxydation à l'air. Il est important de noter que la préparation de ce composé de départ est très minutieuse et qu'il est impératif de respecter scrupuleusement la procédure expérimentale pour y parvenir.¹²⁷ En plus des conditions anhydres et anaérobiques, la difficulté principale réside à réussir à maintenir constamment et pendant toute la durée de la réaction une température réactionnelle de -94 °C à l'aide d'un bain d'azote liquide et d'acétone. Une augmentation de la température de +4 °C résulte en un échec de la synthèse. Une addition de 3-bromopyridine pure plutôt que diluée dans du THF anhydre dans la solution de LDA résulte également en un échec réactionnel. L'ajout de CuCl₂ anhydre et préalablement refroidit à -18 °C doit se faire rapidement sous un flux d'argon en veillant à ce que le milieu réactionnel soit vigoureusement agité. Les synthèses sur une quantité de 3-bromopyridine supérieure à 10 g n'ont pas fonctionné car il n'était pas possible de refroidir suffisamment la solution de LDA. Idéalement, la synthèse se fait sur une quantité de 3-bromopyridine inférieure à 5 g.

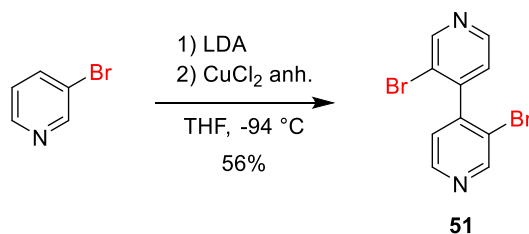


Schéma II-8. Synthèse de la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine.

II-2-2. Tentatives de synthèse d'une 4,4'-bipy dialdéhyde

Les rendements élevés précédemment obtenus au laboratoire¹²⁸ par réaction de Wittig sur des 4,4'-bipys possédant des aldéhydes en positions 2,2' ont fait du composé **52** (Schéma II-9), possédant les mêmes fonctions en positions 3,3', un intermédiaire synthétique désirable pour introduire des substituants munis de chaînes grasses. Malheureusement, toutes les tentatives de conversion du composé dibromé **51** en dialdéhyde **52** ont échouées en utilisant un échange halogène-lithium dans le THF ou Et₂O anhydre, suivi par un piégeage électrophile de DMF anhydre puis traitement acide. De nombreux produits se sont formés dans le milieu réactionnel d'après les chromatographies sur couche mince (CCM) mais le produit attendu n'a jamais été observé en RMN ¹H. Lorsque la réaction a été répétée dans du toluène anhydre, un pic pouvant correspondre au déplacement chimique d'un aldéhyde était observé en RMN ¹H mais le produit désiré n'a jamais pu être isolé du mélange complexe de produits.

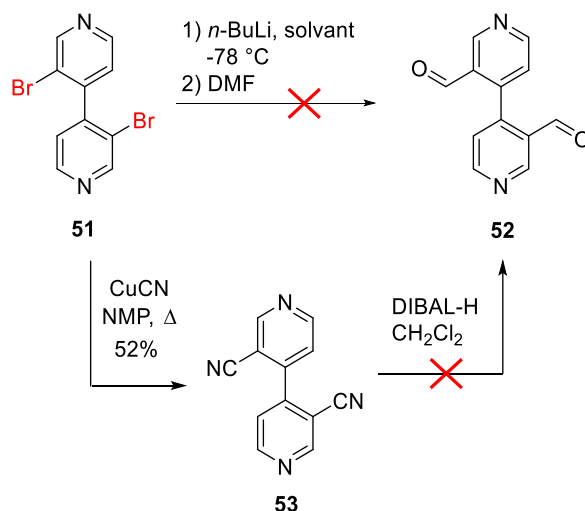


Schéma II-9. Tentatives de synthèse du dialdéhyde **52** (solvant = THF, Et₂O ou toluène).

Une autre voie synthétique en deux étapes a été envisagée pour **52** et consistait en la réduction du dérivé dicyano **53** (Schéma II-9). Le traitement de **51** en présence de CuCN à reflux dans le *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) a produit le dérivé dicyano **53** avec un rendement de 52%. En revanche, sa réduction en présence de DIBAL-H suivi d'un traitement acide puis basique n'a pas généré le composé **52** attendu. La synthèse du composé dialdéhyde semble problématique et une autre stratégie a donc été adoptée.

II-2-3. Couplages pallado-catalysés

Le couplage de Sonogashira a été une deuxième méthode de fonctionnalisation envisagée à partir du composé dibromé **51**. Lorsque le composé commercial dodéc-1-yne a été couplé avec **51**, le composé tricyclique **54** a été isolé avec un rendement de 64% à la place du composé souhaité **55** (Schéma II-10). Ce type de structure tricyclique a déjà été observé lors de couplages de Sonogashira avec des dérivés biphenyls.¹²⁹ D'après le mécanisme proposé, l'introduction du premier alcyne se fait comme attendu sur l'une des deux liaisons C-Br pour donner l'intermédiaire **A** (Schéma II-10). Cependant, après la seconde addition-oxydante de la deuxième liaison C-Br sur Pd(0), une cyclisation intramoléculaire se produit plus rapidement que la transmétallation/élimination réductrice du second alcyne. L'espèce alcényl-palladium **B** résultante réagit finalement avec le second alcyne pour produire le produit de cyclisation observé **54**.

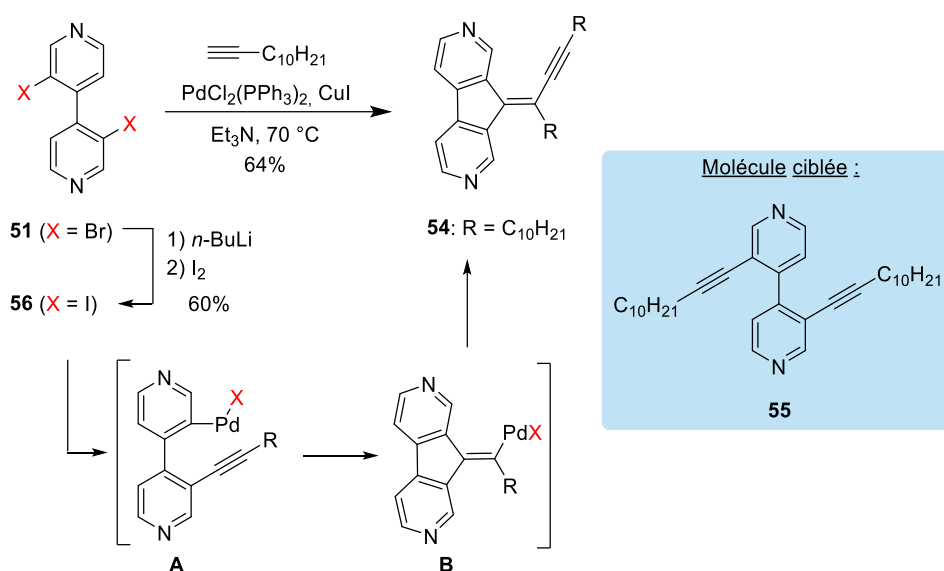


Schéma II-10. Tentatives de couplage de Sonogashira en présence de 4,4'-bipys dihalogénées.

Pour prévenir la formation de ce composé, la première stratégie envisagée était d'accélérer l'addition oxydante du Pd(0) en utilisant la 3,3'-diiodo-4,4'-bipyridine (**56**). Cette dernière a été synthétisée par échange halogène/lithium à partir du composé dibromé **51** (Schéma II-10). A nouveau, lors du couplage de Sonogashira, le produit de cyclisation **54** a été observé à 70 °C tandis qu'aucune conversion n'a eu lieu à température ambiante. La seconde stratégie a été d'augmenter la concentration de l'intermédiaire métallo-alcyne. Un couplage de Negishi a été préféré car une quantité stœchiométrique de zincique est employée contrairement au couplage de Sonogashira dans lequel l'intermédiaire organo-cuivreux est seulement formé en quantité catalytique. De ce fait, l'utilisation du couplage de Negishi a permis d'obtenir la

4,4'-bipy **55** avec un rendement modeste de 49% (Schéma II-11). Deux alcynes protégés par un groupement triméthylsilyle (TMS) ont été introduits de la même manière pour donner le composé **57** avec un rendement identique de 49%. Les rendements de ces couplages croisés sont acceptables compte tenu que deux réactions ont lieu simultanément sur des bromo-aryles encombrés. Des monocristaux du composé **57** ont été obtenus par une évaporation lente d'un mélange de solvants (CH₂Cl₂/cyclohexane 2:1).

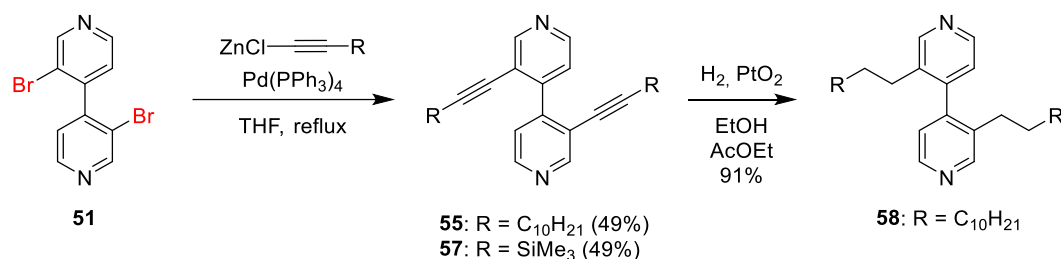


Schéma II-11. Fonctionnalisations de 4,4'-bipy à partir de la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**).

La structure par diffraction des rayons X du composé **57** montre un angle dièdre de 55,26° entre les deux plans pyridines (Figure II-4). Cette valeur angulaire est plus importante que celle de la structure d'une 4,4'-bipy non-substituée (34,85°) résolue à basse température¹²⁹ et pourtant considérablement plus petite que celle observée dans la structure de la 3,3'-diméthyl-4,4'-bipyridine (84,8°).¹³⁰ Ainsi, la présence des liaisons triples sur le composé **57** diminue l'angle dièdre entre les deux unités pyridines et devrait favoriser l'interaction surface-molécule avec des dérivés portants de longues chaînes alkyles ou alkoxy. Le dérivé réduit **58** muni des chaînes alkyles a été préparé par hydrogénation de **55** en présence du catalyseur d'Adams PtO_2 ¹³¹ dans un mélange EtOH/EtOAc avec un rendement élevé (Schéma II-11). Ce composé est également d'intérêt pour la déposition sur surface HOPG.

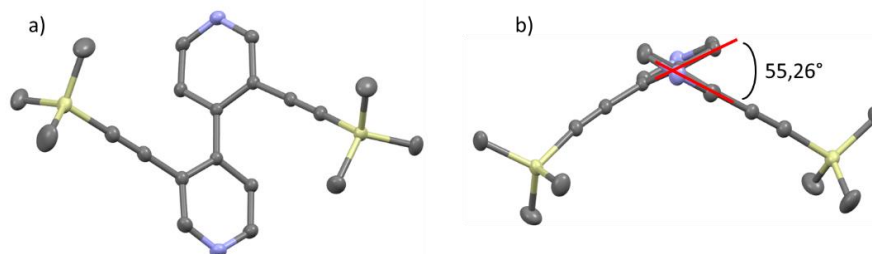


Figure II-4. Structure cristallographique du composé **57** vue de face (a) et de côté (b). Les atomes de carbone sont en gris, les azotes en bleu et les siliciums en jaune. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

II-2-4. Synthèse d'une 4,4'-bipy munie de chaînes alkoxy OC18

Afin d'étendre la gamme d'alcynes pouvant adhérer à la surface HOPG, le composé **59** portant six longues chaînes alkoxy à 18 carbones chacune a été conçu (Schéma II-12). Le substituant aryle **59** dérivé de l'acide gallique et disposant d'une fonction alcyne terminale a été préparé en vue d'être couplé avec la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (Schéma II-13). Ce dérivé **59** a dans un premier temps été préparé par réduction de l'ester **60** en présence de tétrahydroaluminate de lithium dans du THF anhydre à reflux. L'alcool benzylique correspondant **61** a ensuite été oxydé en aldéhyde **62** par action du dioxyde de manganèse dans le chloroforme anhydre. Cet aldéhyde a ensuite été engagé dans une homologation de Seyfert-Gilbert¹³² en présence du réactif d'Ohira-Bestmann¹³³ **63**. Le produit alcyne désiré **59** a été obtenu mais avec un rendement faible et surtout une cinétique de réaction très lente. Une seconde stratégie moins directe et en deux étapes a alors été employée. La réaction de Corey-Fuchs¹³⁴ a permis dans la première étape de convertir l'aldéhyde **62** en la 1,1-dibromo-oléfine **64** correspondante en présence de tétrabromométhane et de triphénylphosphine. Cette oléfine a été mise à réagir avec du *n*-BuLi à basse température pour former l'alcyne attendu par un mécanisme d'échange halogène/lithium et formation de carbène suivi d'un réarrangement interne 1,2.¹³⁵

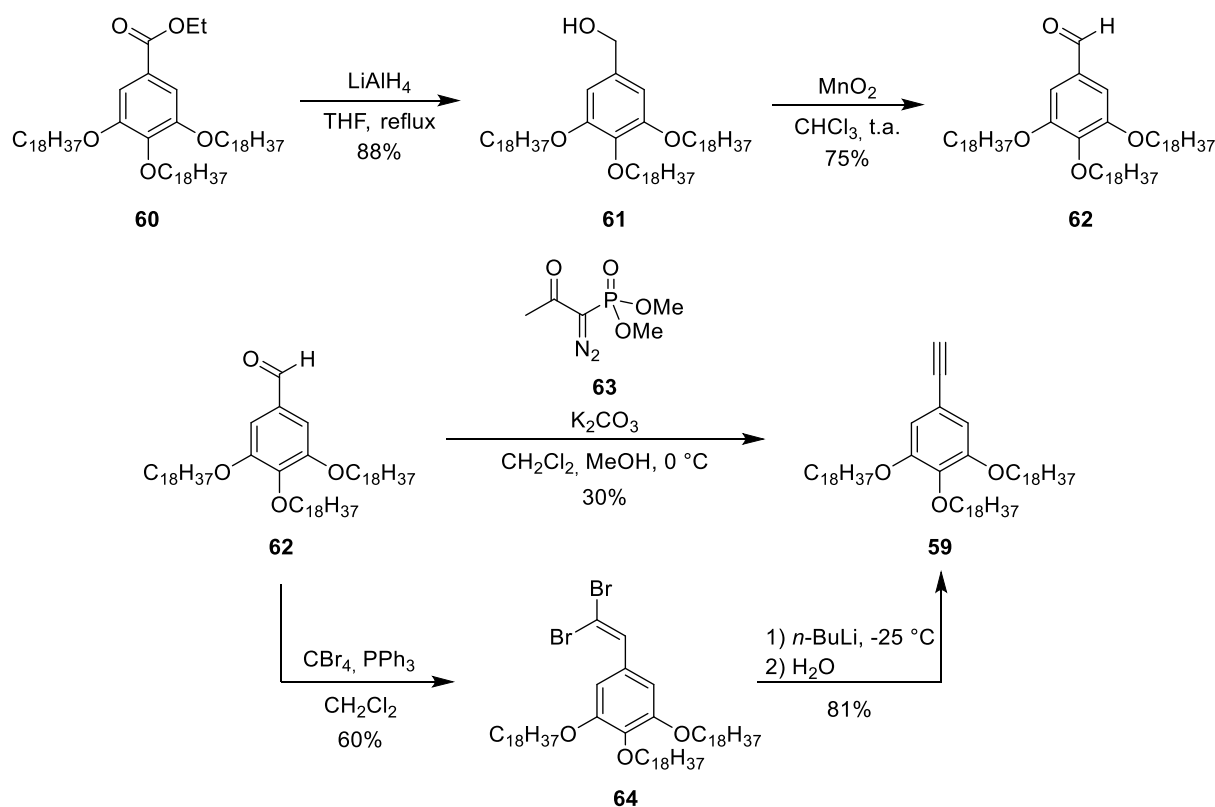


Schéma II-12. Voies synthétiques permettant l'accès à l'alcyne **59**.

Une fois ce substituant **59** préparé, il a été engagé dans un double couplage de Sonogashira en présence de la 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (Schéma II-13). Malheureusement, les différentes conditions réactionnelles employées n'ont pas fourni le produit désiré **65** et les produits de départ ont été récupérés.

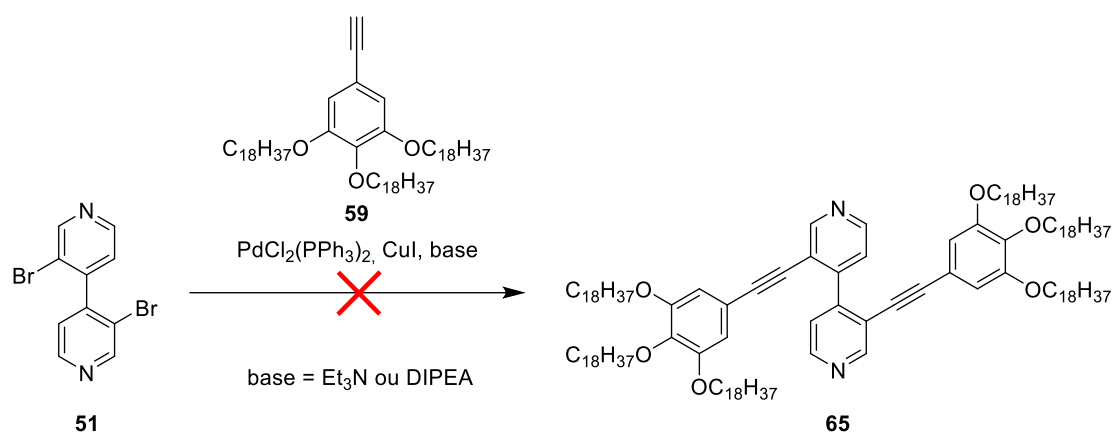


Schéma II-13. Tentatives de couplage de Sonogashira sur **51**.

La présence de groupements riches en densité électronique sur le substituant aryle acétylène étant moins favorable aux couplages de Sonogashira que la présence de groupements électro-déficients, un composé similaire **69** ne portant aucune fonction alkoxy en position *para* a été souhaité (Schéma II-14). Après déprotection des alcynes de **57** en présence de fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF), la 4,4'-bipy **66** a été obtenue avec un rendement de 74%. Le traitement des alcynes terminaux par *n*-BuLi puis ZnCl₂ a donné l'organozincique **67** correspondant, qui a ensuite été engagé dans un double couplage de Negishi en présence du dérivé résorcinol bromé **68**.¹³⁶ Cette stratégie a finalement résolu les difficultés synthétiques rencontrées et permis d'accéder au composé souhaité **69**. Il est important de noter que la réaction de Sonogashira préalablement testée entre la 4,4'-bipy **66** et le dérivé bromé **68** a été infructueuse.

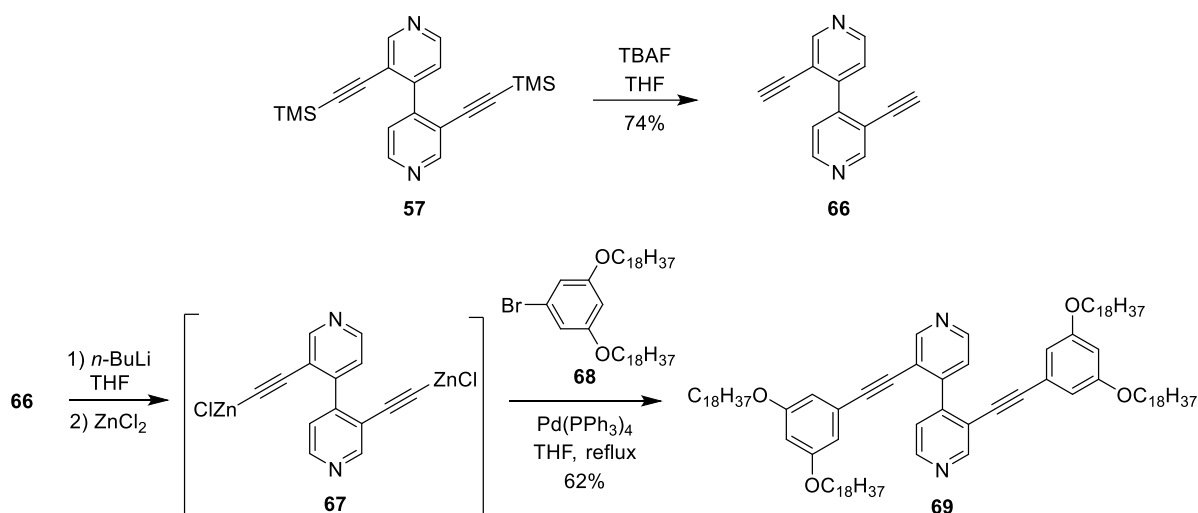


Schéma II-14. Synthèse de la 4,4'-bipy **69** pourvue de chaînes longues alkoxy.¹²⁸

En conclusion de ce travail de synthèse de différentes 4,4'-bipys fonctionnalisées en positions 3,3', trois composés sont dorénavant prêts pour des analyses supplémentaires sur surface : le composé **55** portant des chaînes dodécynyles, le composé **58** qui est un analogue réduit de **55** et permet d'étudier l'influence des fonctions alcynes en regard de l'adsorption sur HOPG et enfin le composé **69** qui possède à la fois deux fonctions alcynes, deux groupements phényles et quatre chaînes longues alkoxy maximisant les interactions envers la surface.

II-3. Etudes STM et AFM de 4,4'-bipys et viologène sur HOPG

Rappelons que le principal objectif de ces recherches est la préparation d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable à adsorber sur surface HOPG. Pour adsorber le macrocycle à la surface de l'électrode et espacer les unités cyclophanes sur le graphite, le macrocycle comporterait une des 4,4'-bipys préalablement présentées. Le choix de la 4,4'-bipy à utiliser dans ce projet sera dicté par les résultats d'adsorption des trois composés **55**, **58** et **69** sur surface HOPG. Le composé présentant le plus de succès lors de ces analyses sera sélectionné comme candidat idéal en vue de la synthèse du cyclophane. Les études de proximité seront réalisées par STM ou AFM en gardant à l'esprit que les images obtenues par STM ont une résolution plus élevée que celles acquises par AFM.

II-3-1. Résultats et discussion des analyses de **55**, **58** et **69**

Pour étudier la capacité des trois molécules à adsorber sur la surface, la microscopie à effet tunnel à l'interface solide/liquide a été employée. Dans ce but, les échantillons ont été préparés par "drop-cast". Ainsi une goutte d'un volume de 4 μ L d'une solution 1 mM du

composé désiré dans le phényloctane a été déposée en conditions ambiantes sur une surface de HOPG fraîchement clivée. Ces analyses ont été réalisées par le Dr. Can Wang dans le cadre d'une collaboration du laboratoire de Nanochimie (P. Samori, ISIS, Strasbourg). Le composé **58** portant deux chaînes alkyles C12 saturées ne s'auto-assemble pas en structures supramoléculaires à l'interface HOPG/liquide probablement en raison de l'encombrement stérique issu des carbones d'hybridation sp^3 . Le composé **55**, bien que moins encombré par la présence de carbones sp , n'adhère pas non plus à la surface. En revanche, le produit **69** présente une structure 2D hautement auto-organisée à l'interface solide/liquide. La Figure II-5 présente l'image STM en haute résolution du composé adsorbé **69** à côté du modèle moléculaire d'agrégation suggéré. Les zones les plus claires sur les images STM sont attribuées aux cœurs aromatiques bipyridines et phénylènes¹³⁷ car les orbitales frontières des analytes adsorbés sont attribuées aux cœurs aromatiques. Toutes les molécules sont organisées à plat avec les parties aromatiques parallèles au plan basal du HOPG.

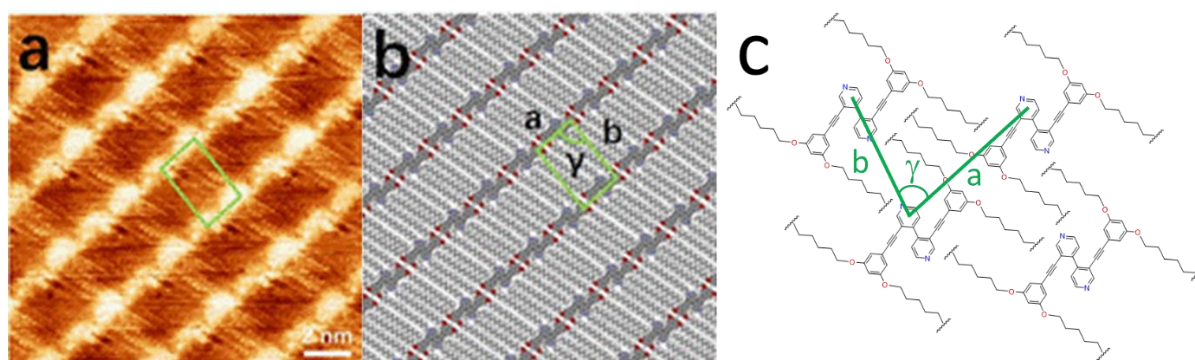


Figure II-5. (a) Image STM en haute résolution de la structure auto-organisée de **69** enregistrée à l'interface graphite/solution et (b) et (c) les modèles d'agrégations proposés. Paramètres d'acquisition : $V_t = 500$ mV et $I_t = 50$ nA. Paramètres de la maille contenant une molécule **69** : $a = 1,9 \pm 0,1$ nm, $b = 3,1 \pm 0,1$ nm, $\gamma = 83 \pm 2^\circ$. Interface solide/liquide.

Les interactions entre les longues chaînes alkoxy avec le graphite dominent l'assemblage. Les quatre chaînes de chaque 4,4'-bipy sont arrangées d'une manière anti-parallèle. L'arrangement régulier observé est cohérent avec le modèle proposé.

Ces résultats d'analyses STM à l'interface solide/liquide sont encourageants et nous avons décidé de vérifier si cette même organisation pouvait aussi être observée en AFM à l'interface solide/air. Pour cela, j'ai réalisé des analyses AFM approfondies lors d'un séjour d'une semaine au laboratoire FEMTO-ST de l'Université de Franche-Comté (Montbéliard) sous la supervision du Pr. Frank Palmino. L'échantillon de **69** a été préparé dans $CHCl_3$ à une concentration de 10^{-6} M et a été déposé par drop-cast. L'image AFM (Figure II-6) à l'interface solide/air montre la formation d'îlots homogènes, en cohérence avec les résultats précédemment

obtenu par STM. La hauteur des îlots par rapport à la surface est de 3,5 Å d'après le profil Z (Figure II-6, ligne blanche et Figure II-7).

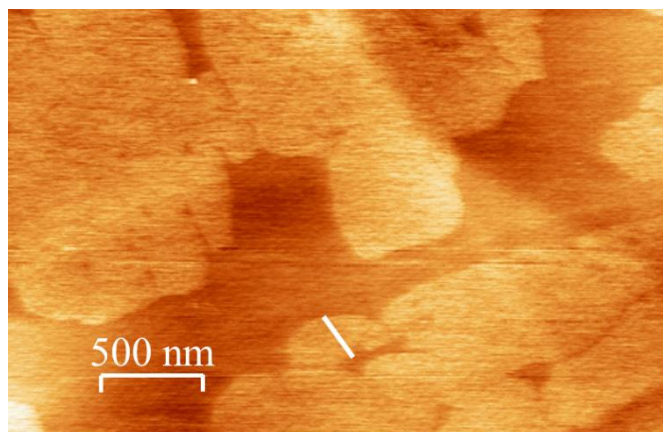


Figure II-6. Image AFM de la structure auto-organisée de la 4,4'-bipy **69** sur du HOPG. Interface solide/air.

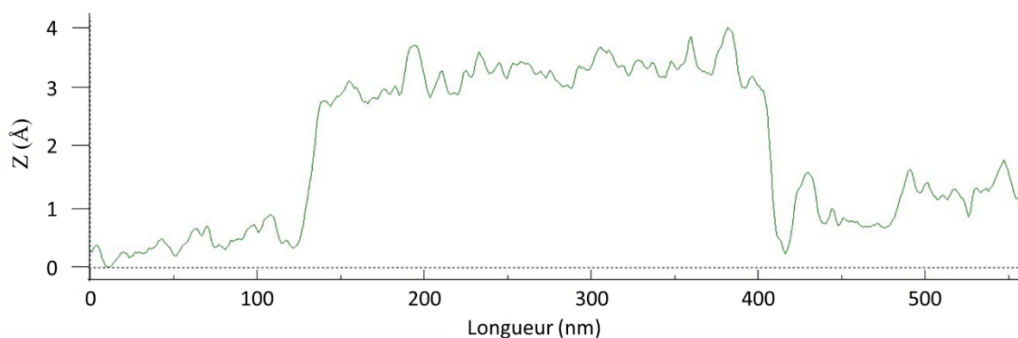


Figure II-7. Profil Z de **69** correspondant au long de la ligne blanche de l'image AFM.

Le composé **69**, dont la synthèse a été optimisée et l'adsorption sur surface HOPG rendue possible, constitue dorénavant un bon candidat pour la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable à adsorber sur graphite. En amont de la synthèse de ce cyclophane, il est nécessaire de s'assurer que la présence des deux charges positives sur le viologène situé à la base du macrocycle n'empêche pas l'adsorption du composé. Il n'existe en effet que peu d'exemples de viologènes sur surface de HOPG dans la littérature.¹³⁸ Ainsi, le composé modèle méthyl viologène correspondant **70** a été préparé (Schéma II-15). Après reflux de **69** dans de l'iodométhane puis métathèse des anions iodures par des anions hexafluorophosphates dans l'eau, le méthyl viologène **70** a été obtenu de façon quantitative.

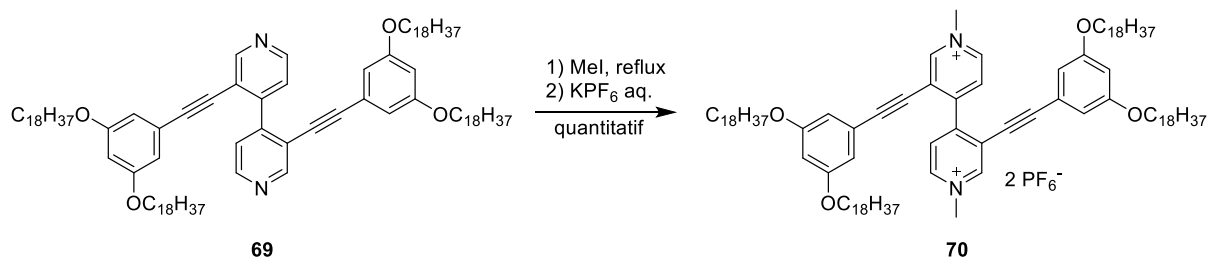


Schéma II-15. Synthèse du modèle méthyl viologène **70**.

II-3-2. Résultats des analyses du viologène **70**

Des analyses par STM à l'interface solide/liquide avec ce nouveau composé **70** ont été réalisées par le Dr. Can Wang sur HOPG après drop-cast d'une solution de viologène à 1 mM dans différents mélanges de solvants. Cette fois-ci, il n'a pas été possible d'obtenir des images exploitables. Afin d'acquérir des images utilisables, des études par AFM à l'interface solide/air ont été effectuées après dépôt par drop-cast d'une goutte de viologène **70** dans CHCl₃. Les résultats sont très différents de ceux obtenus par la même technique d'analyse avec le composé **69** et mettent en évidence des structures en forme de rubans (Figure II-8).

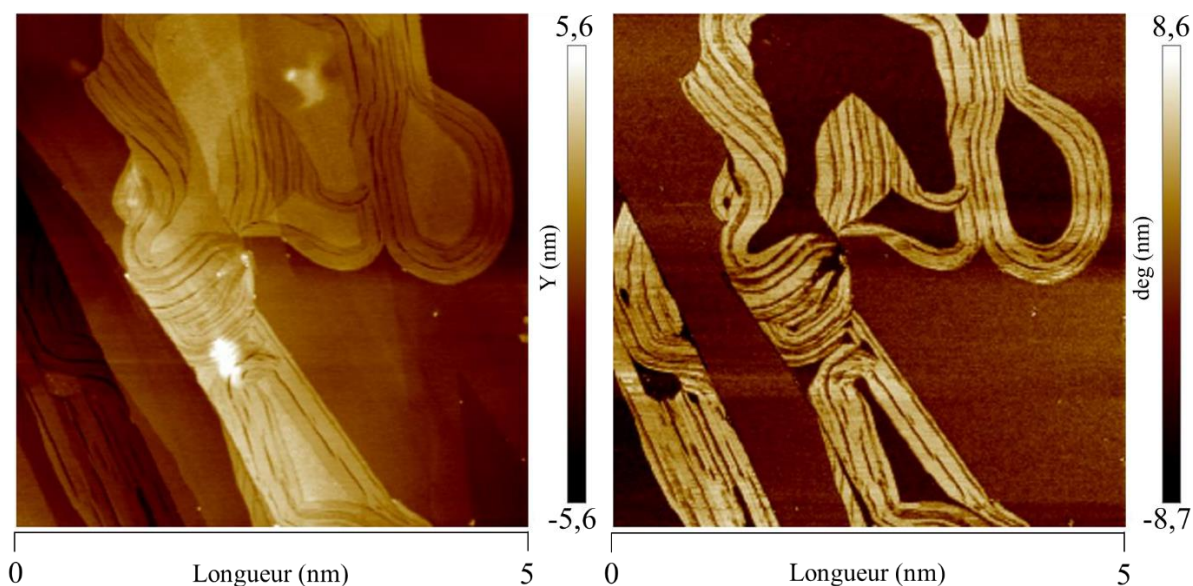


Figure II-8. Images AFM d'amplitude (à gauche) et de topographie (à droite) en haute résolution du viologène **70** sur HOPG. Conditions : 1 mM dans CHCl₃. Interface solide/air.

Pour mieux comprendre la nature de cette organisation, j'ai réalisé des analyses par AFM approfondies à l'interface solide/air sous la supervision du Pr. Frank Palmino. Les échantillons, préparés dans des solutions de CHCl₃ de concentrations allant de 10⁻³ M à 10⁻⁶ M, ont été déposés de deux manières différentes sur une surface HOPG fraîchement clivée : soit par drop-cast, soit par spin-coating (dépôt de trois gouttes de solution au centre de la surface

HOPG en rotation sur elle-même à 1500 t/min pendant 20 s). Les températures et vitesses d'évaporation du solvant ont également été variées. Pour toutes les analyses, une pointe de silicium a été utilisée. Ainsi, le dépôt par drop-cast d'une solution de **70** dans CHCl_3 à 10^{-6} M, suivi de l'évaporation du solvant à température ambiante pendant une heure, d'un recuit en étuve 30 min à 80°C puis d'un refroidissement lent à température ambiante pendant la nuit ont été les conditions idéales pour observer des périodicités dues à l'auto-organisation de **70** en structures supramoléculaires à la surface de la maille carbonée sous-jacente (Figure II-9). Ces structures correspondent à un serpentин continu dans lequel une périodicité est observée entre les différentes boucles. Certains domaines sont reliés et leurs orientations suivent les trois axes du HOPG (Figure II-9, trois flèches noires à gauche) à l'exception des boucles.

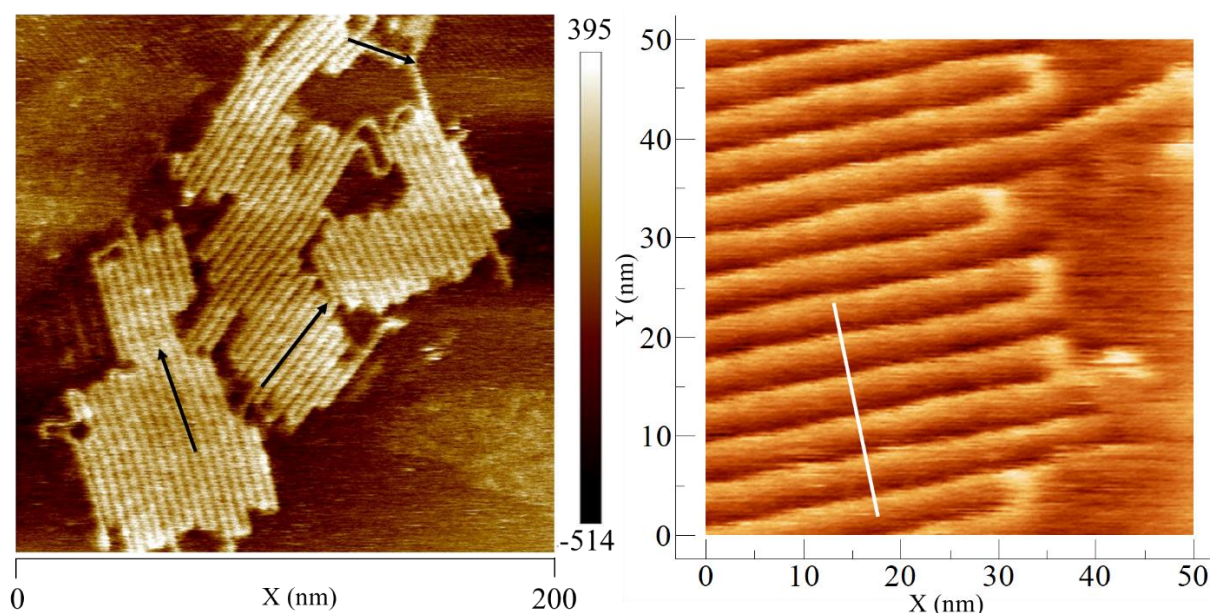


Figure II-9. Images AFM de la structure auto-organisée du viologène **70** sur HOPG. Interface solide/air.

Les interactions intermoléculaires et molécules-surface sont assez stabilisantes pour que l'échantillon ne subisse aucune modification structurelle après plusieurs heures passées en conditions ambiantes. La périodicité mesurée dans le serpentин est de 4 nm et la hauteur par rapport à la surface de 0,7 nm d'après le profil Z de l'image AFM (Figure II-9, ligne blanche à droite et Figure II-10).

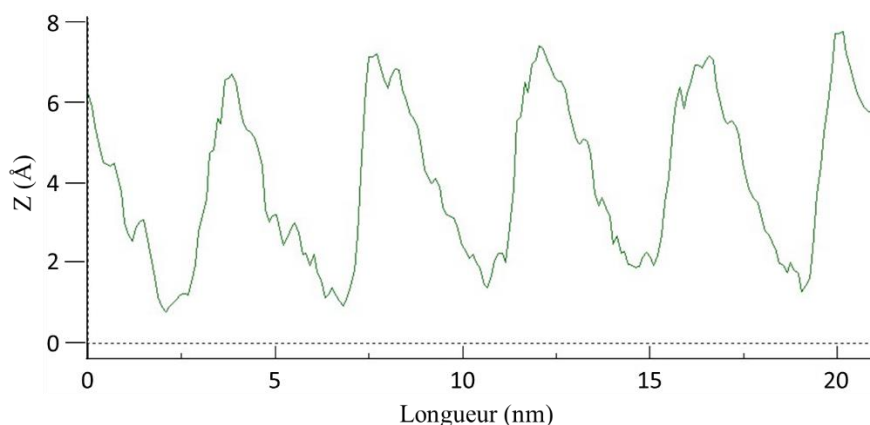


Figure II-10. Profil Z de **70** correspondant au long de la ligne blanche de l'image AFM.

II-3-3. Discussion des résultats d'adsorption de **70**

D'après les analyses par AFM à l'interface solide/air du viologène **70** sur HOPG, il semble que la vitesse d'évaporation du solvant a un impact sur la taille des organisations formées. Les résultats ont montré qu'une évaporation plus lente du solvant permet d'obtenir des domaines d'organisation plus larges que lors d'une évaporation rapide. En effet, les chaînes portées par le viologène diminuent la mobilité des molécules d'où l'obtention d'organisations de tailles importantes lors d'une évaporation lente. Pendant l'étape de recuit, une quantité d'énergie suffisante est apportée aux molécules pour leur permettre de diffuser sur la surface et optimiser leur arrangement en fonction de la balance des interactions intermoléculaires ou avec la surface.¹³⁹

La présence des boucles sur les images AFM démontre que le réseau supramoléculaire n'est pas commensurable avec la surface et donc que les interactions molécule-molécule sont légèrement plus fortes que les interactions molécule-surface.¹³⁹ Si cette grandeur était beaucoup plus petite, le réseau aurait été intégralement commensurable avec la surface et les boucles ne seraient pas observées. A l'inverse, si cette grandeur avait été beaucoup plus grande, le réseau supramoléculaire n'aurait aucune interaction avec le graphite et les domaines observés ne seraient pas orientés selon les axes de la surface.

Dans la littérature, des structures similaires en formes de rubans ont été observées par STM pour des radicaux-cations de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridiniums (DBP) sur une surface de Cu(100) recouverte d'anions chlorures.¹⁴⁰ Ces assemblages résultent d'interactions d'empilements π entre les unités aromatiques (Figure II-11, à droite). A partir de ce modèle et des résultats issus des études STM et AFM, une reproduction du viologène **70** adsorbé sur la surface HOPG a été réalisée (Figure II-11). D'après la différence de hauteur indiquée par les

profils Z des composés **69** et **70** (Figures II-7 et II-10), il est supposé que les viologènes **70** ne sont pas à plat sur la surface (face to surface) mais plutôt disposés sur leur tranche en « bord-surface » (edge to surface) (Figure II-11, à droite).

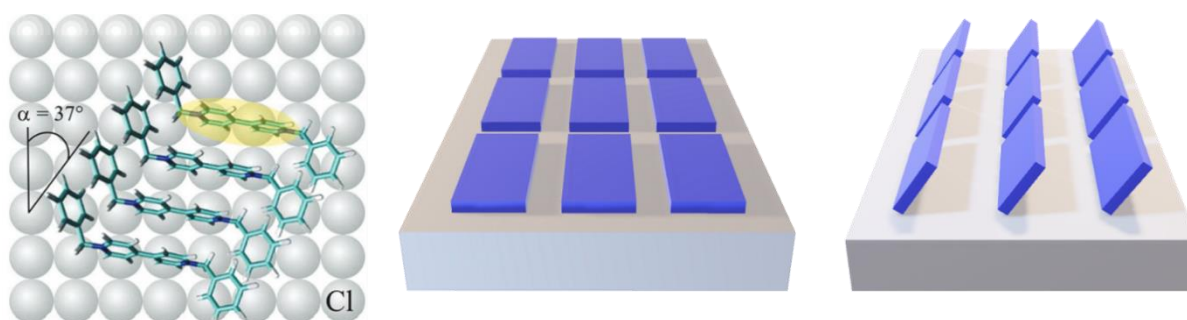


Figure II-11. Modèle d'agrégation des DBPs sur une surface Cu(100)-c(2 x 2)-Cl (gauche). Représentation de l'orientation souhaitée face-to-surface (centre) et de l'orientation obtenue edge-to-surface (droite) des viologènes **70** sur du HOPG.

Le Dr. Frédéric Chérioux a proposé un modèle plus précis de cette organisation (Figure II-12).¹⁴⁰ Dans cette représentation les chaînes OC18 ont été remplacées par des groupements OMe pour des raisons de clarté. Les cations sont disposés en vis-à-vis et l'anion se place au centre d'un quadrilatère. La largeur des viologènes est de 1,2 nm et la distance cation-anion-cation est de l'ordre de 1,5 nm donc la largeur du quadrilatère est $1,2 \text{ nm} + 1,5 \text{ nm} + 1,2 \text{ nm} = 3,9 \text{ nm}$ (Figure II-12, vue de haut à gauche). Les substituants en positions 3 et 3' sont situés du même côté (*cis*) du viologène et sont stabilisés par interactions π entre les aromatiques des résorcinols. La hauteur est de 0,7 nm et induit un angle de 55° entre les sous-unités pyridines de la partie supérieur de l'organisation et la surface (Figure II-12, vue de profil à droite).

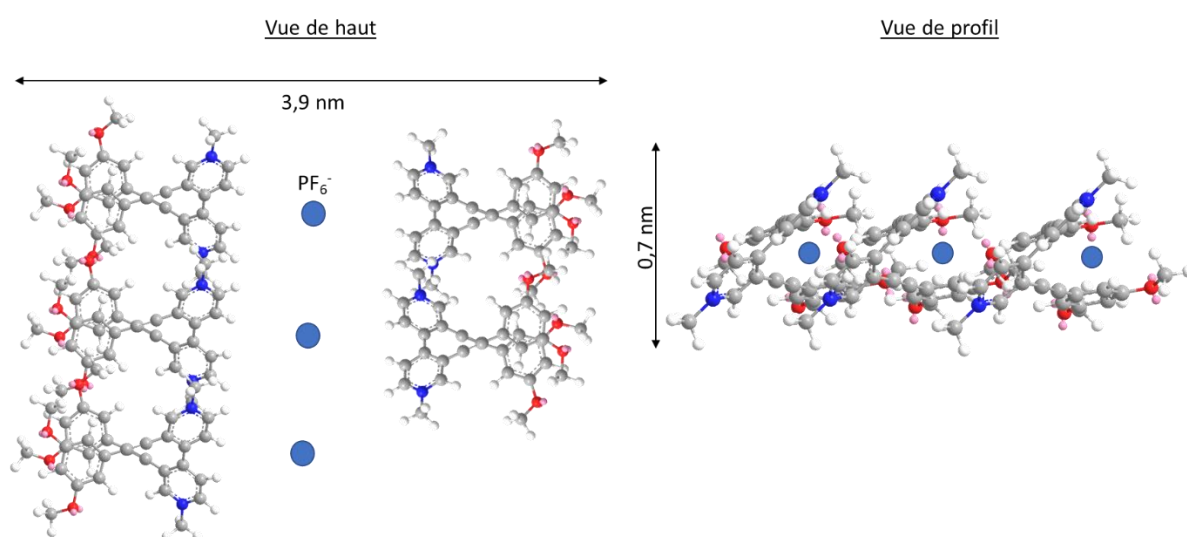


Figure II-12. Modélisation de l'organisation du viologène **70** sur le HOPG.

A la différence du composé neutre **69**, le viologène **70** présente deux charges positives avec deux contre-anions négatifs. L'interaction molécule-molécule est alors renforcée par les interactions électrostatiques. Cette interaction molécule-molécule devient alors plus grande que l'interaction molécule-surface qui est principalement liée à la présence des longues chaînes alkoxy. Le modèle d'adsorption de **70** est donc différent de celui préalablement déterminé pour le composé **69** sur le HOPG dans lequel les deux substituants sont disposés à plat sur la surface. Les analyses AFM n'étant pas aussi bien résolues que les analyses STM, cette représentation de l'organisation supramoléculaire adoptée par le viologène **70** sur le HOPG reste une hypothèse.

Des études approfondies sur le sujet permettront de savoir quelles sont les causes de la formation de cette étonnante organisation et du manque de commensurabilité avec la surface. Les premières analyses en RMN ^{13}C en phase solide semblent montrer que la disposition des contre-anions PF_6^- joue un rôle primordial dans la structuration du viologène **70** à l'état solide et que par extrapolation, ce phénomène puisse possiblement s'appliquer à l'organisation ayant lieu à l'interface solide/air. L'adsorption du viologène **70** sur du HOPG étant possible, des tentatives de synthèse du cyclophane ont été réalisées.

II-4. Vers la synthèse d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable

La première stratégie de synthèse pour former le cyclophane **71** s'appuie sur une voie synthétique développée au laboratoire et utilisée dans la production de cyclophanes de viologènes symétriques.¹⁴¹ Cette stratégie est une macrocyclisation se faisant par double substitution nucléophile d'atomes d'halogènes portés aux extrémités de chaînes alkyles à cinq carbones d'un viologène **72** ou **73** par les doublets des atomes d'azotes de la 4,4'-bipy **69** (Schéma II-16). Réalisée en présence du viologène **72** dans le DMF à 80 °C pendant deux semaines, la quasi-intégralité du composé **69** de départ a été récupérée et le composé viologène s'est dégradé.

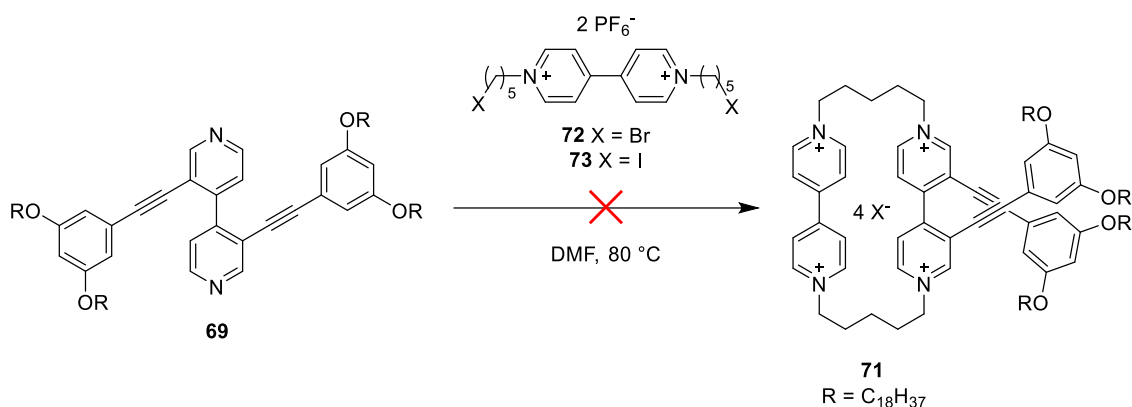


Schéma II-16. Première rétrosynthèse envisagée d'un cyclophane bis-viologènes.

Du fait du manque de réactivité du précurseur **72**, son analogue diiodé **73** a été préparé de manière quantitative par un échange d'halogènes de type Finkelstein¹⁴² par réaction avec de l'iodure de sodium à reflux dans l'acétonitrile (Schéma II-17).

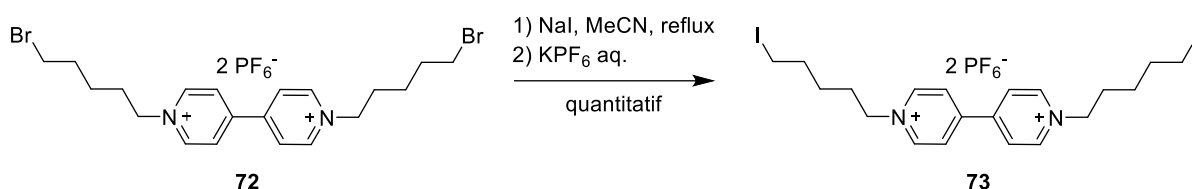


Schéma II-17. Echange d'halogènes de type Finkelstein.

La réaction de cyclisation a été répétée dans les mêmes conditions que précédemment décrites mais à nouveau, les résultats ont été identiques et le cyclophane escompté **73** n'a pas été formé et ce quelles que soient les concentrations utilisées pour la réaction (10^{-3} M ou 10^{-5} M). La deuxième stratégie s'appuie elle aussi sur d'anciens travaux de synthèse développés par le laboratoire dans lesquels la dernière étape de fermeture d'un cyclophane symétrique muni d'espaceurs à six carbones est réalisée par effet template entre une pince précurseur constituée de deux sels de Zincke et un TTF.⁷⁷ La réaction de Zincke permet d'obtenir un sel de pyridinium **74** par addition d'une amine **75** sur un sel de 1-(2,4-dinitrophényl)pyridinium **76** selon un mécanisme de type addition de nucléophile, ouverture de cycle puis fermeture de cycle après attaque nucléophile (Schéma II-18).¹⁴³

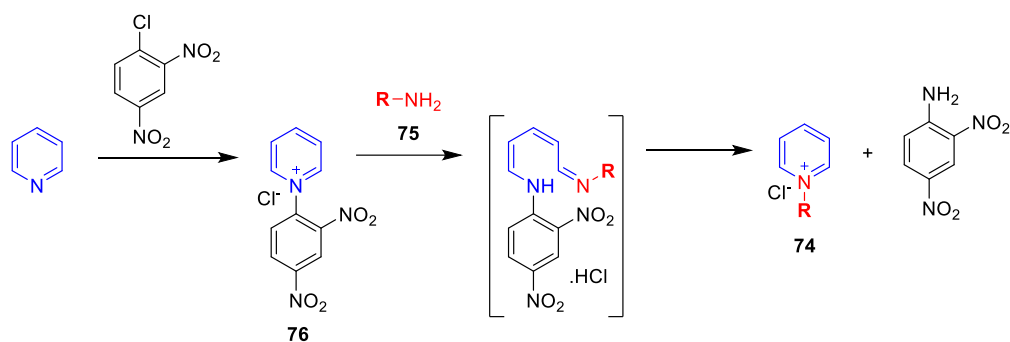


Schéma II-18. Réaction de Zincke sur de la pyridine.

Dans notre situation, une double réaction de Zincke sur le viologène **77** portant des amines primaires a été envisagée en présence du sel 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate **78**¹⁴⁴ et de TTF en tant que template riche en densité électronique (Schéma II-19).

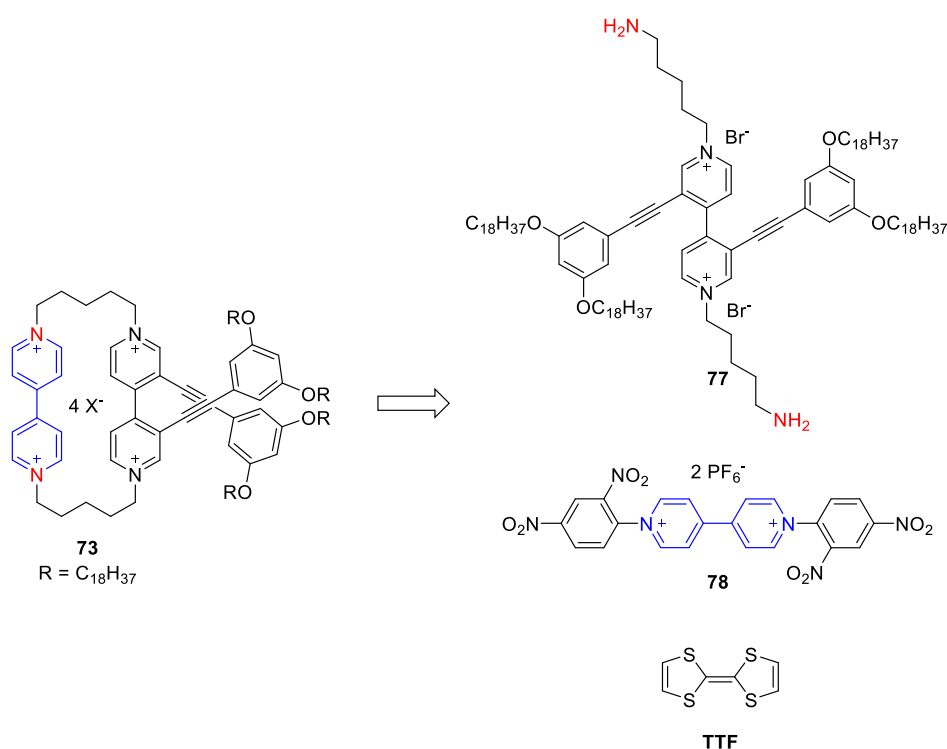


Schéma II-19. Rétrosynthèse du cyclophane à partir d'un sel de Zincke.

La préparation de ce viologène **77** nécessite de faire réagir la 4,4'-bipy **69** sur une chaîne à cinq atomes de carbone **79** bromée d'un côté et munie d'une fonction amine protégée par un groupement phtalimide de l'autre (Schéma II-20). Le composé **69** a montré un manque de réactivité envers la chaîne aliphatique halogénée 2-(5-bromopentyl)isoindoline-1,3-dione (**79**) et le viologène correspondant **80** n'a pas pu être synthétisé.

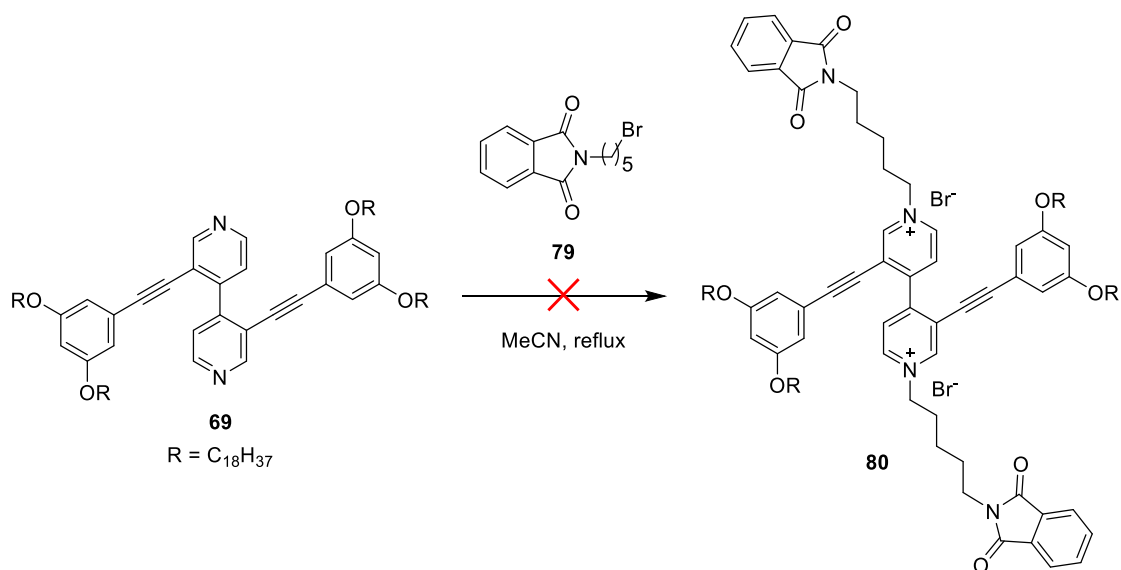


Schéma II-20. Rétrosynthèse du précurseur viologène **80**.

La troisième stratégie s'appuie sur une réaction de photoextrusion de soufre développée par Corey et Block.¹⁴⁵ L'irradiation dans du triméthylphosphite d'un cyclophane **81** portant des fonctions thioéthers résulte en une extrusion des atomes de soufre sous forme de thiophosphate de méthyle selon un mécanisme radicalaire (Schéma II-21).¹⁴⁶

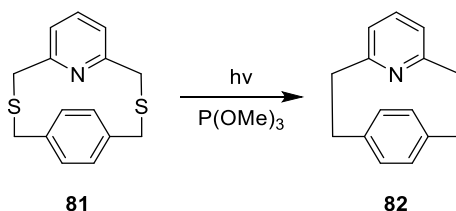


Schéma II-21. Exemple d'une synthèse du cyclophane **82** par photoextrusion des atomes de soufre de **81**.

Dans notre cas, la formation du cyclophane soufré **83** se ferait par une cyclisation entre un premier viologène **84** muni de deux bromures et un second **85** portant deux thiols (Schéma II-22). L'irradiation lumineuse de ce composé **83** dans du triméthyl phosphite permettrait ensuite l'extraction des atomes de soufre pour laisser place au cyclophane attendu **86**. Cependant, la préparation du composé **84** par reflux de la 4,4'-bipy **69** dans du 1,3-dibromopropane a échoué à la suite d'une dégradation du réactif de départ. De plus, la synthèse du précurseur viologène thiolé **85** par réaction entre un viologène 1,1'-bis(3-bromopropyl)-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium et de la tétraméthylthiourée s'est révélée être un échec, le produit ne supportant pas les conditions basiques du traitement réactionnel.

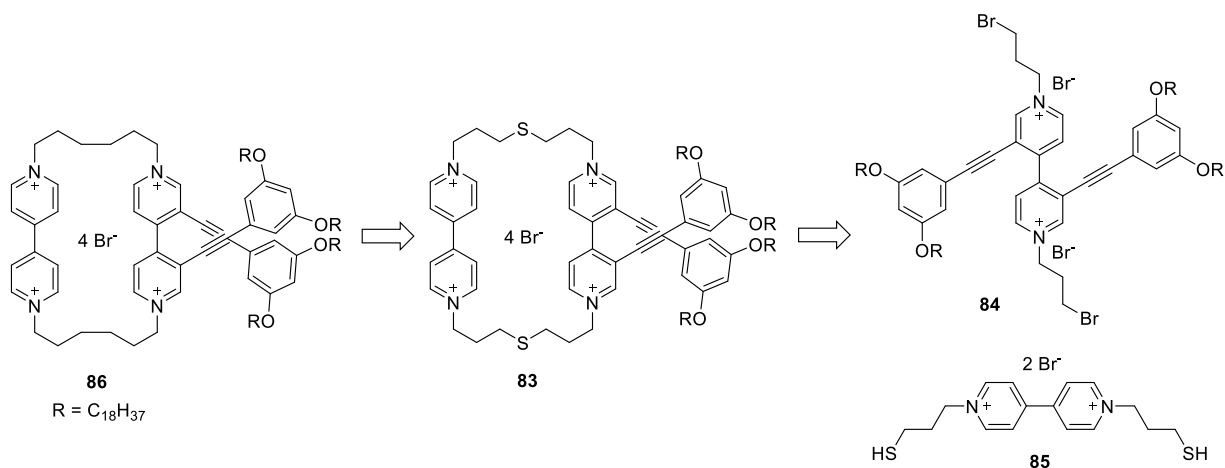


Schéma II-22. Rétrosynthèse du cyclophane **86** par photoextrusion de soufre.

À la suite du manque apparent de nucléophilie du composé **69** envers les chaînes aliphatiques halogénées, une stratégie de synthèse différente pourrait être envisagée (Schéma II-23). Celle-ci consisterait à synthétiser le cyclophane bis-viologène **73** à partir du composé dibromé **87** démuné de toutes chaînes alkoxy et du dérivé résorcinol portant les chaînes alkoxy **88**. Ce dernier serait ajouté en dernière étape par couplage croisé pallado-catalysé.

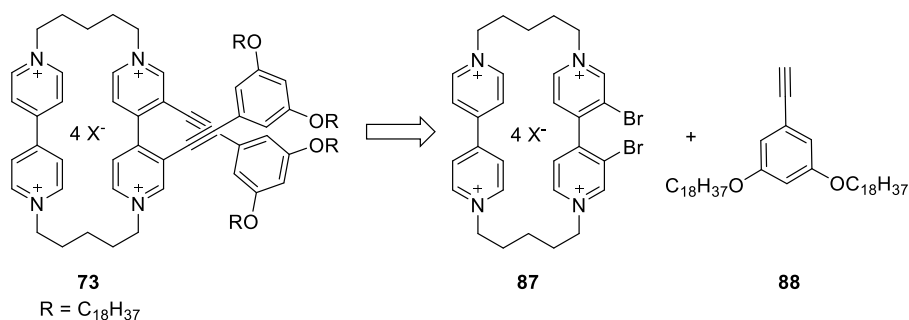


Schéma II-23. Rétrosynthèse du cyclophane **73** par couplage croisé.

II-5. Conclusion et perspectives

Dans l'objectif de synthétiser un cyclophane bis-viologènes électro-commutable sur surface de HOPG, trois 4,4'-bipys **55**, **58** et **69** ont été synthétisées. Sur la base des travaux des Drs. M. Berville et J. Richard, ces composés ont été substitués en positions 3,3' par des chaînes alkyles, alcynes ou par des dérivés résorcinol munis de deux chaînes alkoxy à 18 atomes de carbone afin de trouver quels substituants permettront d'adsorber les 4,4'-bipys sur HOPG. D'après les études par STM, les molécules **55** et **58** ne montrent pas d'adhérence sur la surface HOPG à l'interface solide/liquide contrairement à **69**. Le composé **58** est encombré par la présence de carbones sp^3 et les chaînes alcynes de **55** ne sont probablement pas assez longues

pour suffisamment interagir avec la surface. L'étape cruciale de quaternisation des atomes d'azote de la 4,4'-bipy **69** a finalement été un succès et le viologène **70** correspondant a pu être obtenu sur plusieurs grammes. Le dépôt de ce viologène sur HOPG a été confirmé par des études par AFM dans lesquelles des structures en forme de serpentins ont été observées. La nature exacte de ces structures est pour le moment inconnue mais il est supposé que les viologènes ne sont pas adsorbés à plat sur la surface mais en position bord-surface. Ces résultats ont encouragé les premières tentatives de synthèse du cyclophane attendu, sans succès jusqu'à présent. Plusieurs stratégies synthétiques pouvant permettre d'y arriver sont encore à exploiter.

Chapitre III : Synthèse d'hélicates de B(III)

III-1. Introduction

III-1-1. Généralités sur les hélicates

Dans notre environnement, les structures hélicoïdales sont omniprésentes. D'origine naturelle ou artificielle, elles peuvent s'observer à des échelles cosmiques dans les bras d'une galaxie jusqu'à des structures microscopiques. La coquille d'un escargot ou encore l'enroulement d'un ressort sont deux exemples de la vie courante de structures en forme d'hélices. A l'échelle moléculaire, l'acide désoxyribonucléique (ADN) est probablement le premier exemple venant à l'esprit. Une molécule d'ADN est constituée de deux brins liés par liaisons hydrogènes et dont l'enroulement se fait autour d'un même axe.¹⁴⁷ Cette structure a depuis de nombreuses années inspiré une multitude de travaux visant à recréer artificiellement des analogues structuraux.

En 1987, Jean-Marie Lehn a été le premier à utiliser le terme « hélicate » pour les complexes métalliques contenant un ou plusieurs ligands reliés à un ou plusieurs centres métalliques.¹⁴⁸ Ainsi, les ligands **89** et **90** contenant des 2,2'-bipyridines liées par des ponts éthers en positions 6,6' ont spontanément évolué vers un assemblage hélicoïdal à double brin en présence d'une source de Cu(I) (Figure III-1). Du fait de leurs propriétés chirales inhérentes, les hélicates existent généralement sous deux configurations énantiomériques distinctes, l'une dans laquelle l'enroulement de l'hélice se fait dans le sens horaire des aiguilles d'une montre (notée *P* de Plus) et la seconde dans le sens anti-horaire (notée *M* de Minus). La sélection entre une structure mono, double ou triple hélice est principalement déterminée par la taille et les préférences géométriques du ou des métaux utilisés.¹⁴⁹

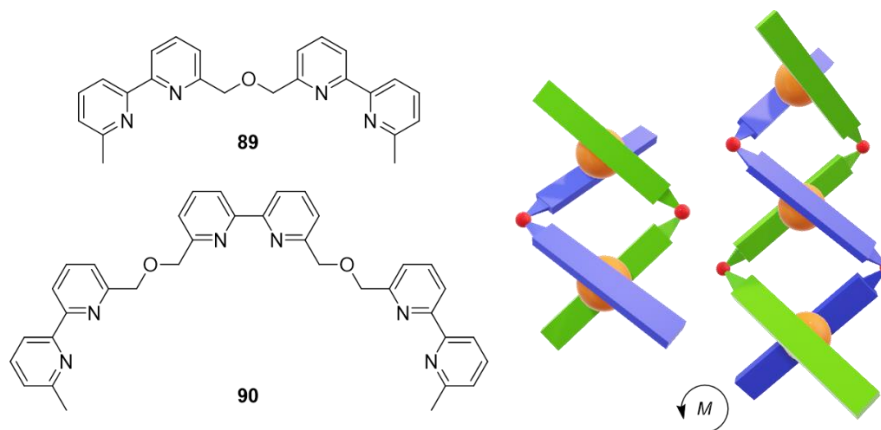


Figure III-1. Ligands à base d'oligo-bipyridines utilisés dans la synthèse d'hélicates de Cu(I). L'illustration à droite représente les complexes formés di- et trimétalliques avec en orange les atomes de Cu(I), en rouge les atomes d'oxygène et en vert ou bleu chaque ligand.

A la manière de l'exemple des hélicates de J.-M. Lehn, un nombre important de complexes hélicoïdaux ont été réalisés à partir de ligands azotés au début des recherches dans ce domaine. Par la suite, la nature des ligands s'est diversifiée¹⁵⁰ avec notamment l'emploi de substrats oxygénés dérivés des catéchols¹⁵¹ ou des biphénols,¹⁵² motifs bien connus pour leur coordination sur des cations de métaux de transition. Les exemples **91** et **92** ci-dessous (Figure III-2) représentent respectivement un double hélicate de Fe(III) à base de catéchols synthétisé par le groupe de Stack¹⁵³ et un double hélicate de Ti(IV) complexé par des motifs 2,2'-biphénols de Mobian et Henry.¹⁵⁴

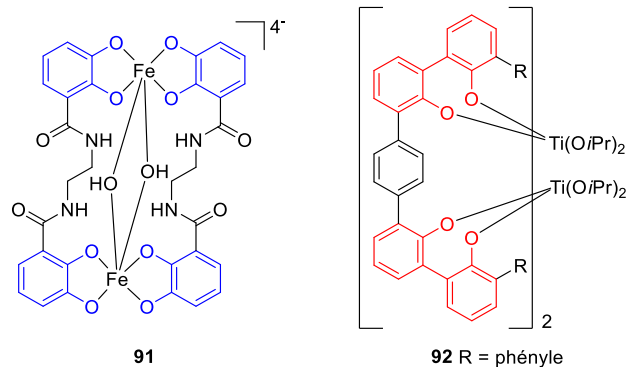


Figure III-2. Exemples de doubles hélicates de métaux de transition à base de catéchols ou de 2,2'-biphénols.

Bien qu'un nombre important d'hélicates répertoriés dans la littérature se fasse par coordination de ligands sur des métaux de transition,¹⁵⁵ un élément particulier du tableau périodique a retenu notre attention dans le cadre de ce chapitre. Le bore, cinquième élément du tableau périodique, est presque aussi peu représenté dans la littérature scientifique en ce qui concerne l'élaboration de nouveaux complexes ou de structures hélicoïdales¹⁵⁶ que dans la

nature. A l'heure actuelle, peu d'exemples de molécules organiques naturelles contenant un atome de bore ont été découvertes.¹⁵⁷ Les deux exemples les plus connus sont probablement la boromycine¹⁵⁸ **93** et l'aplasomycine **94**,¹⁵⁹ deux macrocycles possédant un lien interne de type spiroborate (Figure III-3). Ces composés poly-éthérés présentent chacun un atome de bore tétra-coordiné à deux diols vicinaux. Le bore a le rôle structural de replier les polyols en des structures compactes. Initialement isolée de *Streptomyces antibioticus*, la boromycine présente des propriétés antibiotiques efficaces contre les bactéries à Gram positif.¹⁶⁰ Il en est de même pour l'aplasomycine, isolée de *Streptomyces* en provenance de boues marines, et qui pourrait, par ailleurs, présenter des propriétés antimalariales.¹⁶¹

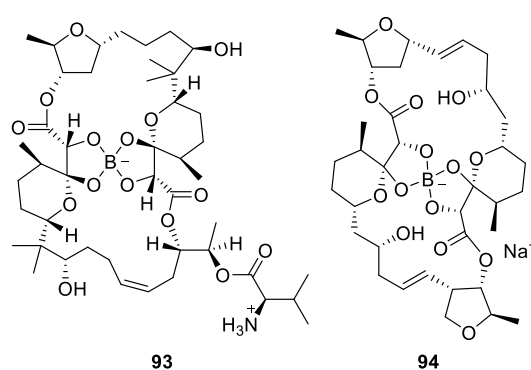


Figure III-3. Structures de la boromycine (gauche) et de l'aplasomycine (droite).

III-1-2. Hélicates de bore

En laboratoire, l'utilisation de l'atome de bore pour la complexation présente de nombreux avantages : disponibilité, faible toxicité, stabilité et manipulation aisée. Par opposition à la boromycine et l'aplasomycine, des molécules synthétiques à base de bore peuvent être préparées en remplaçant les unités glycols des produits naturels par des catéchols ou des biphénols. Certains de ces composés s'inscrivent dans le développement de nouvelles architectures hélicoïdales.¹⁶² En 2009, Danjo et coll.^{156k} ont préparé un hélicate circulaire trimérique de bore pour la construction de chaînes supramoléculaires (Schéma III-1). Par réaction entre un racémique du 2,2',3,3'-tétrahydroxy-1,1'-binaphthyl et de l'acide borique, l'hélicate a été obtenu sous forme de racémique avec un rendement de 85%. Lorsque l'énantiomère (*R*)-**95** du binaphtyl est utilisé dans la synthèse, seul l'énantiomère (*M*)-**96** de l'hélicate circulaire est formé. Les trois unités binaphtyls sont connectées entre elles à travers des spiroborates tétraédriques. La double cavité formée par les trois unités naphtyles supérieures et les trois unités naphtyles inférieures au plan formé par les trois atomes de bore de cette structure hôte ditopique (Schéma III-1, face 1 et face 2) permet la complexation

d'invités aux deux extrémités du cyclophane. En présence de $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$, cet invité cationique sphérique se retrouve encapsulé par la structure tubulaire de l'hélicate pour former une chaîne polymérique unidimensionnelle alternant hôte et invité. Un an plus tard, Danjo et ses collaborateurs ont développé un polymère similaire à partir du même hélicate circulaire et de $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ pour assembler l'édifice.¹⁶³

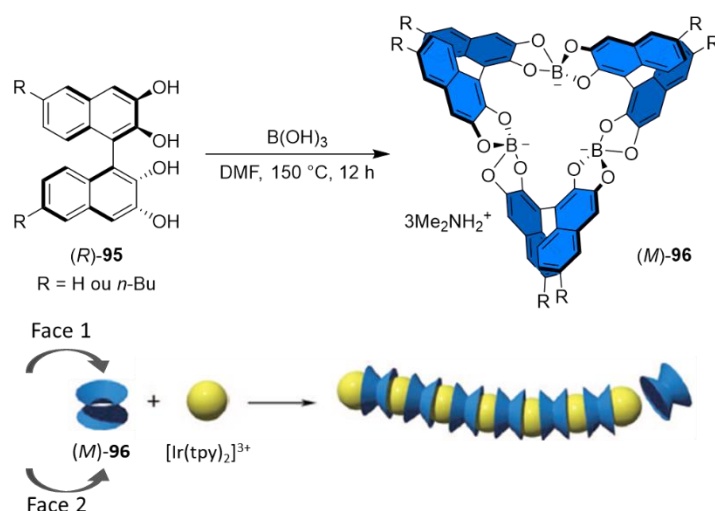


Schéma III-1. Synthèse d'un hélicate circulaire de bore et formation d'un polymère supramoléculaire par coordination d'un sel d'Ir(III) avec le trimère **96**.

Bien que structurellement très originaux, les hélicates présentés jusqu'ici sont dépourvus de toute possibilité de mouvement sous l'influence d'un stimulus externe. Des structures hélicoïdales animées sont communes dans les systèmes biologiques¹⁶⁴ mais les exemples de mouvement de contraction et d'extension de molécules hélicoïdales discrètes sont rares dans les systèmes synthétiques. Il existe davantage de travaux portant sur la conception d'hélices animées à base d'espèces polymériques.¹⁶⁵ En 2010, le groupe de Yashima a publié la synthèse d'un hélicate de bore à double brin **97** à partir d'un tétraphénol **98** où les deux groupements hydroxyles centraux du squelette hexa(*meta*-phénylène) sont manquants (Schéma III-2).^{156b} Les deux aromatiques aux extrémités du ligand sont des motifs 2,2'-biphénols et servent à la coordination d'un atome de bore, permettant la formation du double hélicate par liens spiroborates. L'édifice est préparé par réaction entre le ligand de départ **98** et une solution de borohydrure de sodium dans l'éthanol et du 1,2-dichloroéthane (1,2-DCE) à 80 °C (conditions dites de Yashima). Après résolution optique du racémique, la structure par diffraction des rayons X d'un énantiomère montre que l'hélicate $[\mathbf{97}_{\text{Na}}]^-$ est contracté (6,0 Å) autour d'un cation sodium coordonné par les atomes d'oxygène des phénols. En présence du cryptand [2.2.1] en solution, le cation métallique est extrait de la structure qui finit par s'étendre

de plus du double de la longueur initiale (13,0 Å) pour former **97**²⁻. Il a été démontré que le mouvement de contraction et d'extension est réversible, couplé à une torsion unidirectionnelle et que la chiralité de l'architecture est conservée durant le mouvement.¹⁶⁶

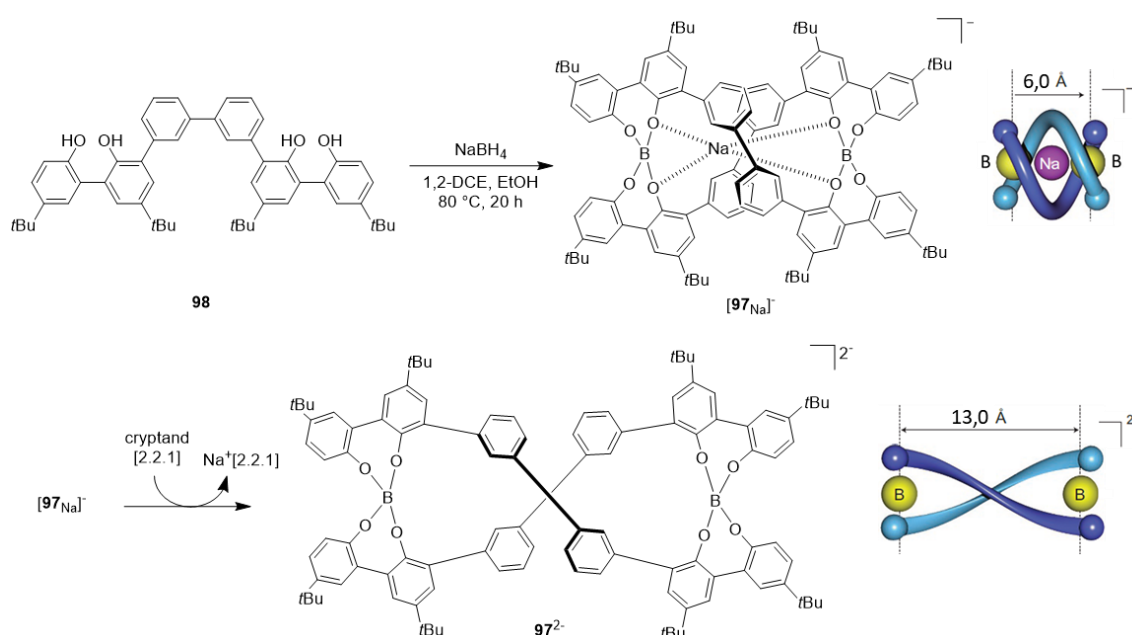


Schéma III-2. Mouvement de contraction/extension d'un double hélicate de bore par (dé)complexation d'un cation sodium.

Sur le même principe, le phénomène de contraction/élongation a été mis en évidence par un changement de couleur d'émission d'un excimère de pyrènes portés par les groupements phényles terminaux d'un hélicate **99** sous la complexation de différents métaux alcalins (Figure III-4).¹⁶⁷ Plus tard, des structures hélicoïdales construites sur le même principe et également contractiles **100** dans lesquelles les ligands sont séparés par des unités à base de porphyrines ont été préparées par le groupe de Yashima.^{156e} Le mouvement de contraction/extension est généré par (dé)complexation d'une molécule hôte planaire aromatique de type TCNQ ou dianhydride de naphthalène tétracarboxylique. Par la suite, différents autres invités aromatiques ou non ont été utilisés par le même groupe.¹⁶⁸ Bien que le changement d'amplitude dans ces structures soit considérable, la nécessité d'ajouter ou enlever une molécule invitée (cation ou autre selon l'hélicate) pour induire le mouvement contractile est expérimentalement limitant et rend le sujet moins attrayant pour de potentielles applications ultérieures. D'autres hélicates à base de 2,2'-bipyridines^{156g} **101** ou de stilbènes^{156f} **102** ont été préparés et dont l'activation du mouvement se fait respectivement par réactions acido-basiques ou irradiation lumineuse. Ces stimuli constituent des sources de déclenchement moins contraignantes que la formation de complexes hôtes-invités mais les mouvements engendrés ne sont pas totalement réversibles.

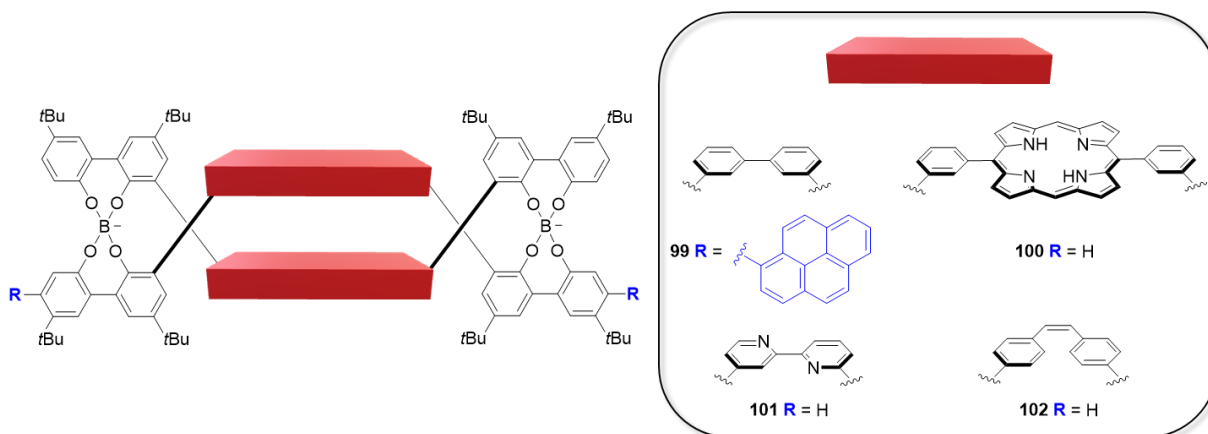


Figure III-4. Structures des hélicates contractiles de Yashima.

III-1-3. Objectif du projet

Cette partie du travail de thèse est inspirée par les structures du groupe de Yashima et cible l'utilisation de viologènes comme espaceur dans un hélicate bis(biphénol) (Schéma III-3 hélicate aux plateformes rouges) pour une mise en mouvement par un stimulus rédox conduisant à la formation d'un π -dimère intramoléculaire neutre (hélicate aux plateformes violettes). Trois différents ligands seront exploités et décrits en détails dans des prochains paragraphes.

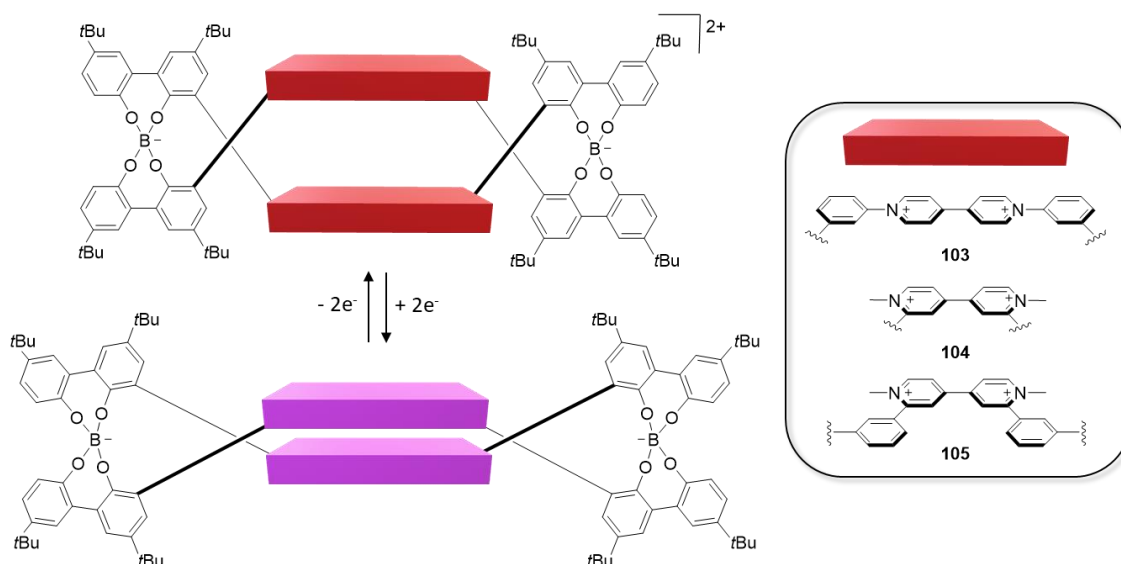


Schéma III-3. Illustration du phénomène de contraction/extension réversible par formation intramoléculaire d'un π -dimère dans un spiroborate cible.

Des liens de type spiroborates maintiendraient l'intégralité de la structure et seraient inactifs au regard des réactions d'oxydo-réductions effectuées sur les unités viologènes. Initialement dicationique, la structure serait contractée par les répulsions électrostatiques des

charges positives portées par les viologènes. Après réduction à un électron de chaque 4,4'-bipyridinium, les radicaux-cations ainsi générés pourraient former un π -dimère intramoléculaire en allongeant l'intégralité de la structure désormais neutre.

Dans ce projet de synthèse de spiroborates, trois ligands différents **106H₄**, **107H₄** et **108H₄** ont été ciblés (Figure III-5). Le premier d'entre eux **106H₄** est composé d'une unité centrale viologène portant deux charges positives. Chaque atome d'azote est relié par un espaceur *meta*-phényle au motif 2,2'-biphénol commun aux trois ligands. La présence des *tert*-butyles sert avant tout à augmenter la solubilité de ces composés poly-aromatiques. La préparation du spiroborate correspondant à ce ligand **106H₄** constituerait la dernière étape synthétique du sujet mais la présence de charges complexifie généralement les synthèses. Afin de contourner cet éventuel obstacle, deux autres composés, neutres cette fois-ci, ont été préparés. Le premier **107H₄** comporte une 4,4'-bipy reliée directement en positions 2,2' aux unités 2,2'-biphénols. Le second **108H₄** possède quant à lui un espaceur *meta*-phényle entre les positions 2,2' de la 4,4'-bipy et des 2,2'-biphénols afin d'étudier l'influence de la flexibilité du ligand sur la complexation du bore. Les atomes d'azote de ces 4,4'-bipy seraient quaternisés en toute dernière étape synthétique, après avoir formé le complexe spiroborate.

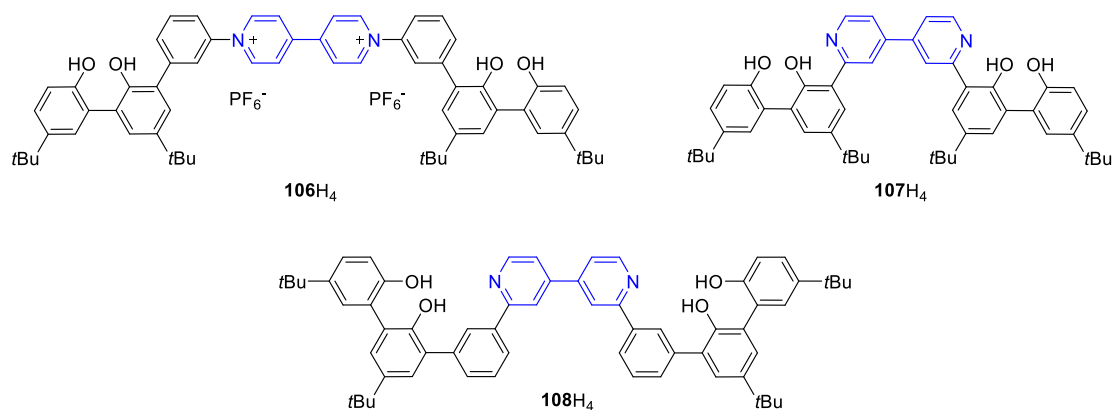


Figure III-5. Structures des trois ligands synthétisés.

III-2. Synthèse des ligands

III-2-1. Synthèse du motif 2,2'-biphénol

La synthèse des différents ligands débute par la préparation du motif 2,2'-biphénol bromé (**109** ou **110**), communs aux trois ligands et qui servira à la coordination de l'atome de bore (Schéma III-4 et III-5). Ce composé a préalablement été décrit dans la littérature^{156a} mais certaines tentatives de synthèse réalisées en se référant aux protocoles ont échoué ou procuré

les cibles avec de très faibles rendements. Par exemple, un couplage oxydant de 4-(*tert*-butyl)phénol¹⁶⁹ (**111**) en présence de trichlorure d'aluminium et de chlorure de fer(III) n'a produit le diol **112** qu'avec un rendement de 3%, même après sublimation du dérivé d'aluminium. Une alternative de synthèse en deux étapes a consisté en un couplage oxydant de 2,4-di-*tert*-butylphénol¹⁷⁰ (**113**) en présence de Cu(I) pour donner le biphénol **114** avec un rendement de 63% puis à éliminer quantitativement les groupements *tert*-butyles en positions 2,2' par addition de trichlorure d'aluminium¹⁷¹ pour fournir **112**. L'étape suivante nécessite la protection des deux groupements hydroxyles des phénols. L'analogue du composé **110** (voir Schéma III-5) protégé par des méthoxyméthanés est décrit dans la littérature^{156g} mais la manipulation du précurseur toxique chlorométhoxyméthane (MOMCl) a été écartée pour lui préférer le chloroéthoxyméthane (MEMCl), moins toxique.¹ La double protection des phénols a pu être réalisée pour générer le produit correspondant **115** mais les groupements MEMs ont rapidement été abandonnés du fait de leur labilité en conditions acides.

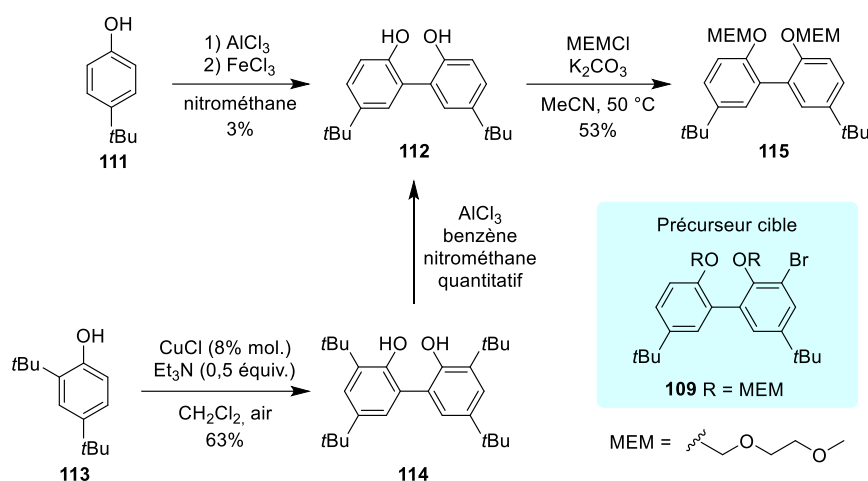


Schéma III-4. Synthèses des précurseurs 2,2'-biphénols.

Une stratégie de synthèse alternative a donc dû être développée rapidement pour permettre l'accès au composé désiré en quantités importantes. Cette opération a été possible par l'utilisation de réactifs commerciaux bons marchés et par une succession d'étapes simples procurant des rendements élevés. En partant du 4-(*tert*-butyl)phénol (**111**), une première étape de protection du phénol par un méthyle a été accomplie lors d'une alkylation en milieu biphasique en présence d'iodométhane (Schéma-III-5).¹⁷² Le composé protégé **116** a ensuite été monobromé¹⁷³ à 0 °C ou dibromé¹⁷⁴ à température ambiante par du dibrome pour former

¹ MEMCl : toxicité orale 491,23 mg/kg, toxicité cutanée 2000 mg/kg.

MOMCl : toxicité orale 500,01 mg/kg, toxicité cutanée 1100 mg/kg.

respectivement les composés **117** et **118**. Le composé monobromé **117** a ensuite été converti en l'acide boronique¹⁷⁵ **119** correspondant par addition de *n*-BuLi à basse température, transfert dans un excès de borate de triméthyle puis traitement acide. Les deux molécules **118** et **119** ont ensuite été engagées dans un couplage croisé de Suzuki pour former le 2,2'-biphénol monobromé et protégé **110** avec un rendement de 78%.

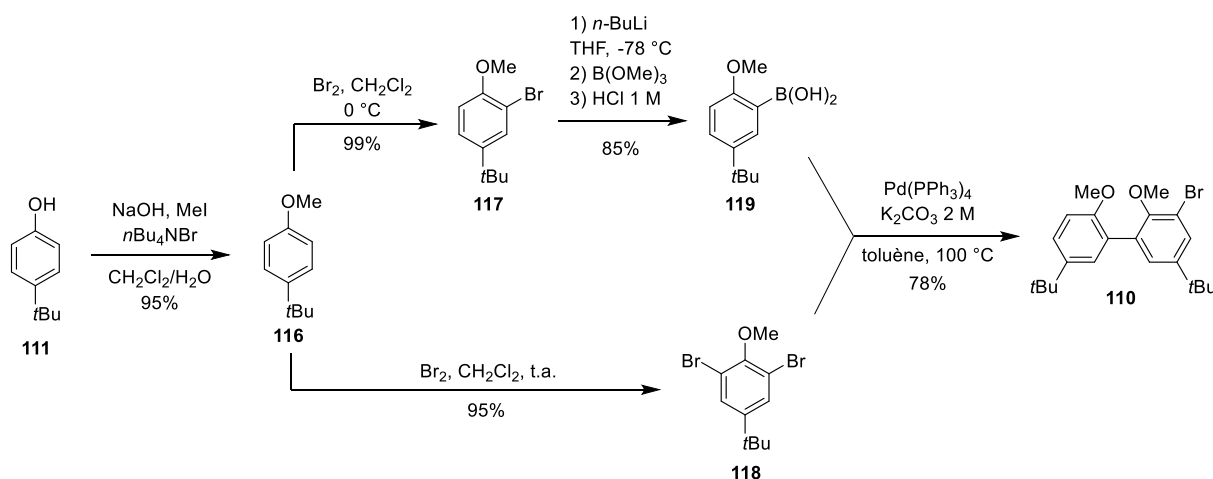


Schéma III-5. Synthèse du motif 2,2'-biphénol bromé et protégé **110**.

III-2-2. Synthèse du ligand **106H₄**

Pour obtenir le ligand **106H₄** muni du viologène, la première étape consiste à rajouter l'espaceur *meta*-phényle sur le motif 2,2'-biphénol. Pour cela, le composé bromé **110** a été converti en l'acide boronique **120** correspondant (Schéma III-6). L'utilisation de *n*-BuLi pour l'échange halogène/lithium décrit dans la littérature^{156a} s'est révélé inefficace dans notre cas et le produit de départ **110** a été majoritairement récupéré. L'utilisation de *t*-BuLi a fourni l'acide boronique **120** attendu avec un rendement acceptable de 76%. Ce dernier a ensuite été engagé dans un couplage de Suzuki avec de la 3-bromoaniline, donnant l'amine **121** souhaitée avec un rendement de 88%. Cette amine aromatique a enfin été utilisée dans une double réaction de Zincke en présence du sel 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate¹⁴⁴ (**78**) dans un mélange ternaire de solvants et le viologène correspondant a été obtenu avec un rendement modeste de 32%. Les groupements phénols de **122** ont finalement été déprotégés par addition de BBr₃ pour former le premier ligand **106H₄** désiré.

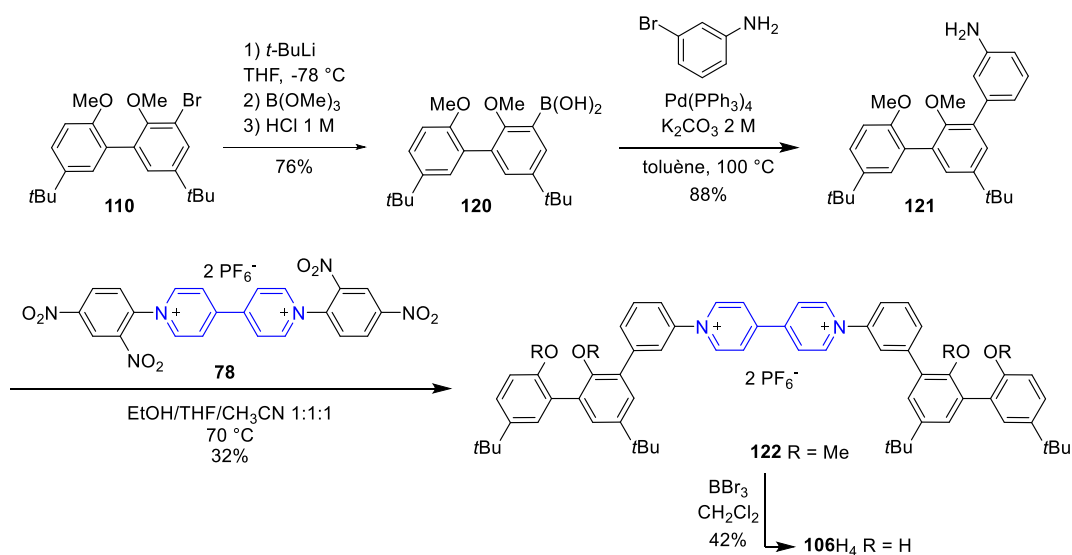


Schéma III-6. Synthèse du ligand viologène **106H₄**.

III-2-3. Synthèse du ligand **107H₄**

Afin de préparer le ligand **107H₄**, l'espaceur central 4,4'-bipyridine a été introduit par double couplage de Suzuki par réaction entre l'acide boronique **120** et la 2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine¹⁷⁶ (**123**) en milieu biphasique et en présence de Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur (Schéma III-7). Les tentatives initiales de déprotection des méthyles portés par les phénols de **124** à reflux dans de l'acide bromhydrique à 48% dans l'eau se sont soldées par une bromation des atomes de carbone en positions *ortho* des phénols situés aux extrémités du ligand. Le remplacement de cet acide par du tribromure de bore dans du dichlorométhane anhydre a permis l'obtention du ligand 2,2'-biphénol déprotégé **107H₄** avec un rendement de 96%. Ce dernier est très faiblement soluble dans les solvants organiques et l'addition d'acide trifluoroacétique (TFA) a drastiquement augmenté sa solubilité dans les solvants chlorés, permettant ainsi la caractérisation par RMN ¹H du ligand en son sel de TFA.

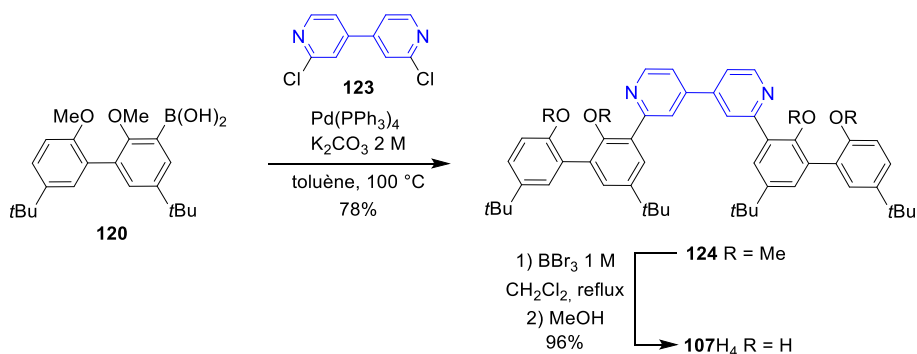


Schéma III-7. Synthèse du ligand **107H₄**.

III-2-4. Synthèse du ligand 108H₄

L'espaceur 1,3-phénylène a été introduit par un couplage croisé de Suzuki entre le composé **120** et du 1-bromo-3-iodobenzène dans un milieu biphasique et le produit bromé **125** correspondant a été obtenu avec un rendement de 83% (Schéma III-8). Ce composé a ensuite été converti en son acide boronique **126** par addition de *t*-BuLi, piégeage au borate de triméthyle puis traitement acide. Les différentes tentatives de purification de cette molécule ont été infructueuses, de même que sa conversion en complexe diéthanolamine.¹⁷⁷ De ce fait, le brut réactionnel a été utilisé dans l'étape suivante. Celle-ci consiste en un double couplage de Suzuki entre la 4,4'-bipy **123** et **126** pour fournir le ligand protégé **127** avec un rendement de 90% en deux étapes. Enfin, la déprotection des phénols protégés par quatre méthyles a été faite à reflux dans de l'acide bromhydrique à 48% dans l'eau pendant cinq jours, suivi d'une neutralisation par Na₂CO₃ pour produire le dernier ligand **108H₄**.

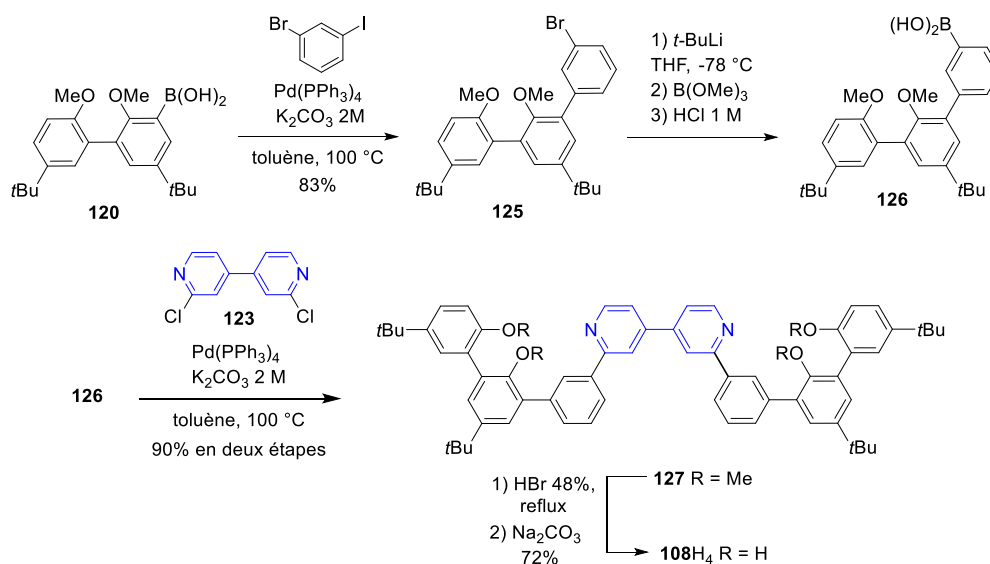


Schéma III-8. Synthèse du ligand 108H₄.

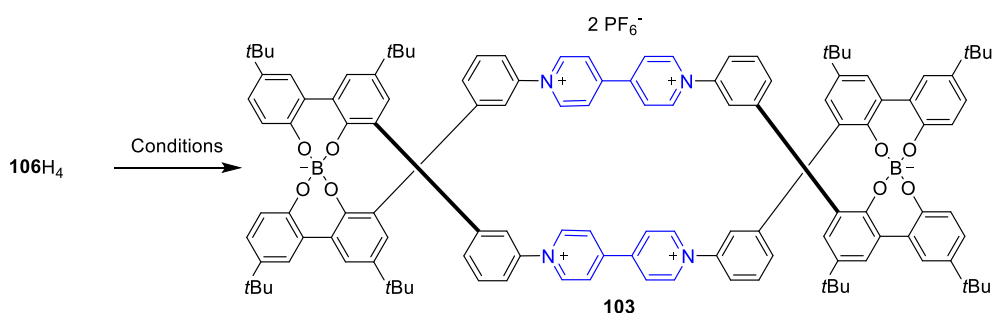
Ces nouveaux ligands étant préparés, les premières tentatives de synthèse des hélicates de bore ont débutées en utilisant le ligand viologène **106H₄**.

III-3. Synthèses des complexes de bore

III-3-1. Synthèses en présence du ligand 106H₄

Les premières conditions réactionnelles utilisées pour le ligand viologène **106H₄** sont celles décrites pour la synthèse des spiroborates de Yashima.^{156b} Ces derniers sont habituellement préparés par réaction entre les ligands avec une solution de borohydrure de

sodium dans de l'éthanol et chauffage dans du 1,2-DCE. Les temps des réactions ont été décidés selon l'avancement de la réaction en surveillant la consommation du ligand de départ soit par RMN ^1H , soit par CCM.



<i>Entrées</i>	<i>Conditions</i>	<i>ESI MS</i>
1	NaBH_4 , 1,2-DCE, 80 °C, 6 jours	Dimère non détecté
2	NaBH_4 , MeCN, 80 °C, 3 jours	Dimère détecté
3	1) $\text{Zn}(0)$ 2) NaBH_4 , MeCN, 80 °C, 14 h	Dimère non détecté
4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, MeCN, 70 °C, 5 jours	Dimère détecté
5	$\text{B}(\text{OH})_3$, DMF, 125 °C, 14 h	Dimère détecté
6	$\text{B}(\text{OMe})_3$, CH_2Cl_2 , tamis moléculaire 4 Å, reflux, 2 jours	Polymères observés. Dimère et trimère présents

Schéma III-9. Différentes conditions de synthèse du spiroborate de viologènes.

Après six jours de chauffage à 80 °C dans une solution de NaBH_4 dans de l'éthanol et du 1,2-DCE, la spectrométrie de masse du brut réactionnel ne montre pas la formation de l'espèce dimérique attendue **103** (Schéma III-9, entrée 1). Le ligand n'étant pas très soluble dans ce solvant chloré, la synthèse a été réitérée dans du MeCN, solvant dans lequel sa solubilité est bonne (entrée 2). D'après la spectrométrie de masse, le dimère attendu a été formé à la suite de ce changement de conditions réactionnelles. En revanche, le produit n'a pas pu être isolé par précipitation ou colonne chromatographique des nombreuses autres sous-espèces présentes dans le brut réactionnel. Une autre stratégie consistait à favoriser la formation de l'hélicate par formation du π -dimère de viologènes en solution après génération de l'espèce radical-cation centrée sur le ligand en présence d'un réducteur (entrée 3). Cette approche permet également de minimiser les répulsions électrostatiques entre les charges positives des ligands qui sont défavorables à la formation du complexe désiré. Pour générer l'espèce radical-cation, de la poudre de $\text{Zn}(0)$ anhydre a été ajoutée à une solution du ligand dégazée par Ar. La solution initialement jaune est devenue immédiatement verte foncée, traduisant la formation du radical.

Après filtration, cette solution a été canulée sous atmosphère inerte dans une solution de NaBH_4 dans MeCN. Bien que le chauffage défavorise la π -dimérisation, le milieu réactionnel a été chauffé à reflux une nuit pour respecter les conditions de Yashima.^{156b} Le lendemain, le spiroborate souhaité n'a malheureusement pas été formé d'après la spectrométrie de masse.

A la suite de ces échecs, la source de bore a été modifiée. Du tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été ajouté à une solution du ligand dans MeCN (entrée 4). A nouveau, le produit **103** a été détecté par spectrométrie de masse après cinq jours de réaction à 70 °C mais le produit n'a pas pu être purifié par colonne chromatographique. De l'acide borique¹⁷⁸ a ensuite été utilisé à 125 °C dans du DMF et la même issue que la précédente s'est produite (entrée 5). Enfin, du borate de triméthyle¹⁷⁹ a été la dernière source de bore utilisée pour générer le spiroborate (entrée 6). Après deux jours de reflux dans CH_2Cl_2 avec du tamis moléculaire 4 Å, un solide a précipité dans le milieu réactionnel. Après filtration, le filtrat a été envoyé en spectrométrie de masse et le spectre a révélé à la fois la présence de l'espèce attendue dimérique aux côtés de son analogue trimérique. Aucune de ces deux espèces n'a cependant pu être isolée et caractérisée. A la suite de ces nombreuses et chronophages tentatives de synthèses et de purifications, il a été envisagé d'utiliser les ligands neutres munis d'espaces 4,4'-bipys.

III-3-2. Synthèses en présence du ligand **107H₄**

Le composé **107H₄**, court et rigide, a réagi en présence de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dans l'acétonitrile à 70 °C (Schéma III-10, conditions a). Ces conditions réactionnelles n'ont cependant pas conduit à la formation du dimère **128**, seul le ligand de départ a été récupéré. Les conditions réactionnelles de Yashima (conditions b)^{156b} ont ensuite été testées. En fin de réaction, un précipité gris a pu être isolé par filtration. L'analyse RMN ^1H indique la présence d'une nouvelle espèce symétrique qui s'avère être celle du spiroborate **128**. Le ligand de départ **107H₄** est très peu soluble dans l'acétonitrile et les signaux des protons présentent un faible rapport signal/bruit (Figure III-6).

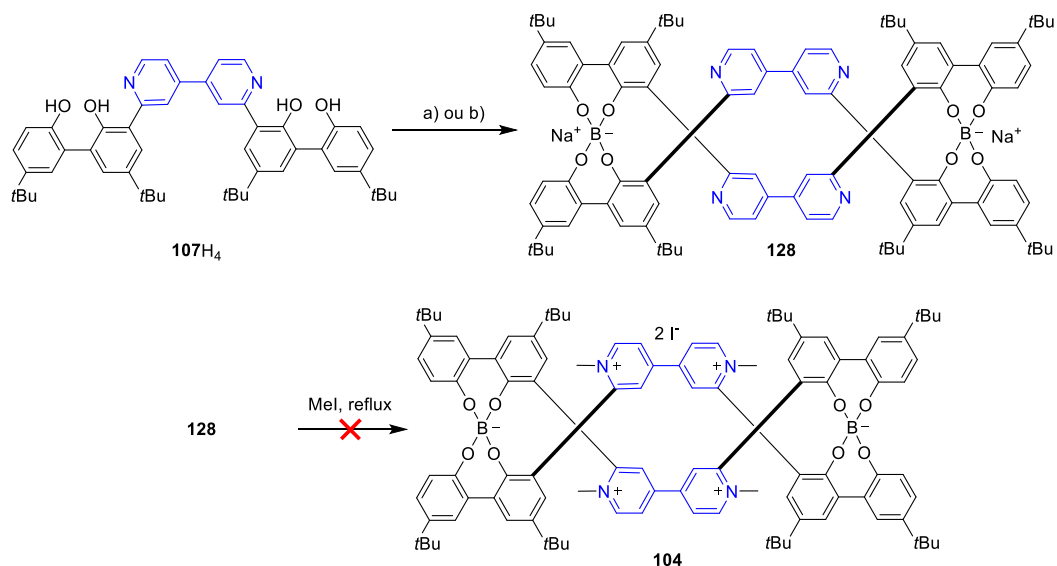


Schéma III-10. Synthèse du spiroborate **128**; a) Na₂B₄O₇, MeCN, 70 °C; b) NaBH₄, EtOH, 1,2-DCE, 80 °C et tentative de quaternisation des atomes d'azote.

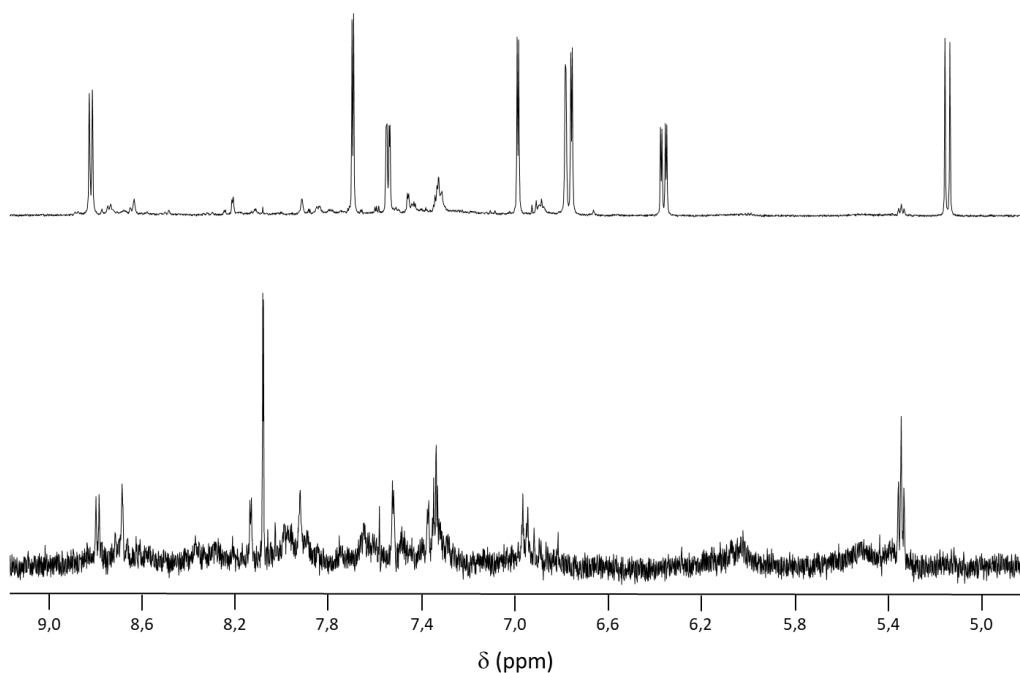


Figure III-6. Spectre RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN, 298 K) de la partie aromatique du ligand de départ **107H₄** (bas) et de la réaction avec le ligand **107H₄** et NaBH₄ dans EtOH, 1,2-DCE à 80 °C (haut).

La spectrométrie de masse à haute résolution du précipité obtenu montre sans ambiguïté deux pics m/z correspondant à l'espèce dimérique **128** mono (m/z = 1533,7968) et di-chargée (m/z = 755,4066) négativement (Figure III-7).

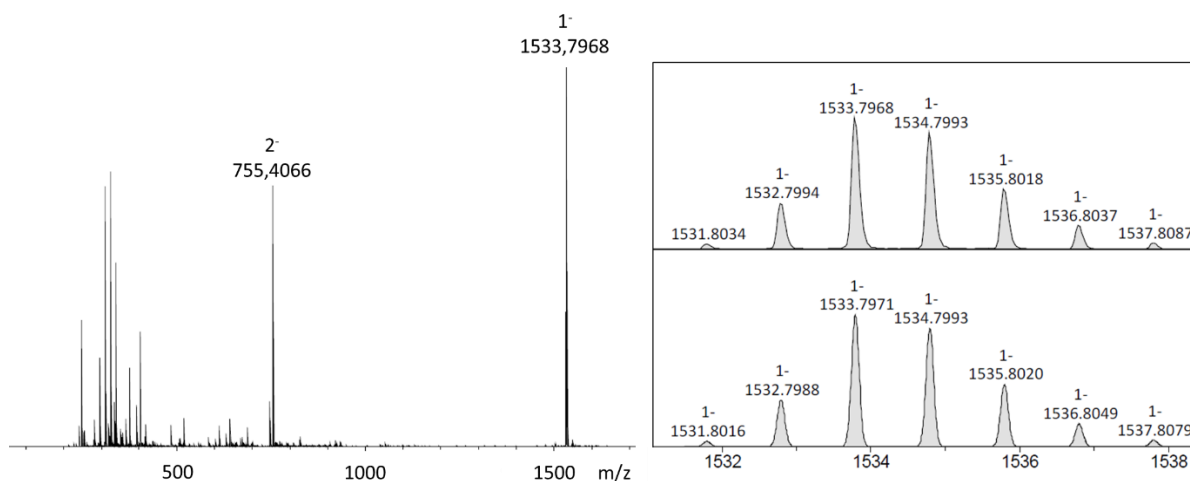


Figure III-7. Spectre de masse ESI négatif du spiroborate **128** et simulation correspondante.

Pour des raisons à l'heure actuelle encore indéterminées, la répétition de cette synthèse à plus grande échelle n'a jamais été possible, seuls des mélanges d'oligomères ont été récupérés. L'espèce dimérique **128** ayant un grand intérêt dans ce projet, une tentative de quaternisation des atomes d'azotes des 4,4'-bipys a été réalisée dans l'iodométhane à 60 °C en conditions solvothermales sur le petit échantillon de dimère préalablement obtenu. D'après les analyses par RMN ^1H et spectrométrie de masse, un mélange complexe de produits a été obtenu avec notamment la formation du produit de dialkylation et des traces du produit désiré **104**. La quaternisation complète des quatre atomes d'azote n'a malencontreusement pas pu être réalisée, même après plusieurs jours de réaction.

III-3-3. Synthèses en présence du ligand **108H₄**

Enfin, le ligand **108H₄** muni d'espacesurs *meta*-phénylène a été utilisé pour les prochaines tentatives de synthèse du spiroborate. Dans un premier temps, les conditions réactionnelles de Yashima^{156b} ont été appliquées dans le but d'obtenir l'espèce hélicoïdale dimérique désirée **129** (Schéma III-11, conditions a).

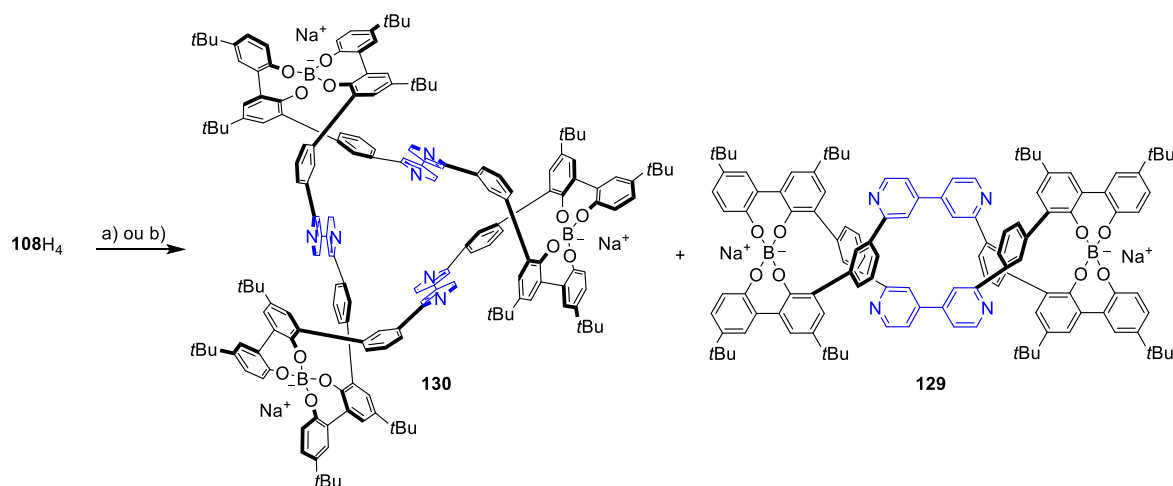


Schéma III-11. Réaction de complexation du ligand **108H₄** par une source de bore. a) NaBH₄ 0,1 M (EtOH), 1,2-DCE, 80 °C; b) Na₂B₄O₇, MeCN, reflux.

Après addition d'une solution de NaBH₄ dans l'éthanol à une suspension du ligand dans du 1,2-DCE anhydre sous atmosphère inerte, la suspension devient parfaitement limpide et un dégagement gazeux a été observé, preuve d'une formation de dihydrogène à la suite d'une complexation du bore sur les ligands. Après plusieurs heures de chauffage, un précipité blanc s'est formé. Après centrifugation, le précipité a été analysé par spectrométrie de masse à haute résolution et révèle principalement trois pics (Figure III-8). Le signal intense de rapport m/z = 907,4671 correspond au dimère **129** doublement chargé négatif et celui à 1816,9384 correspond au dimère chargé une fois négativement. Le signal de rapport m/z = 1362,2036 correspond au trimère **130** doublement chargé négatif.

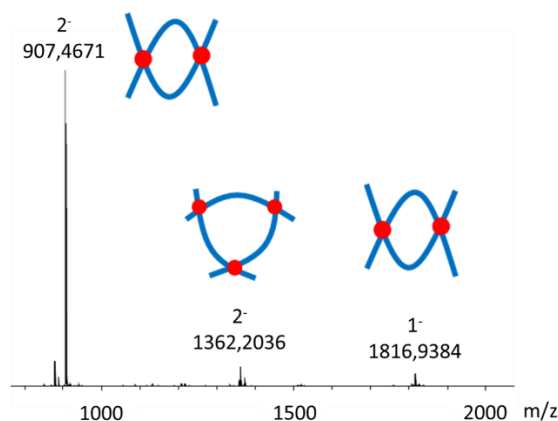


Figure III-8. Spectre de masse ESI à haute résolution du précipité obtenu après réaction du ligand **108H₄** dans les conditions de Yashima.

Une analyse par RMN ^1H DOSY montre des tâches de diffusion correspondant à ces deux espèces de rayons hydrodynamiques très différents (Figure III-9). Le trimère **130** a le coefficient de diffusion le plus lent de $2,90 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et un volume de 8175 \AA^3 d'après l'équation de Stokes-Einstein. Le dimère **129** diffuse plus rapidement avec un coefficient de diffusion de $3,37 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et un volume de 5209 \AA^3 . A titre de comparaison, le ligand de départ **108H₄** a un coefficient de diffusion de $4,20 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et un volume de 2691 \AA^3 .

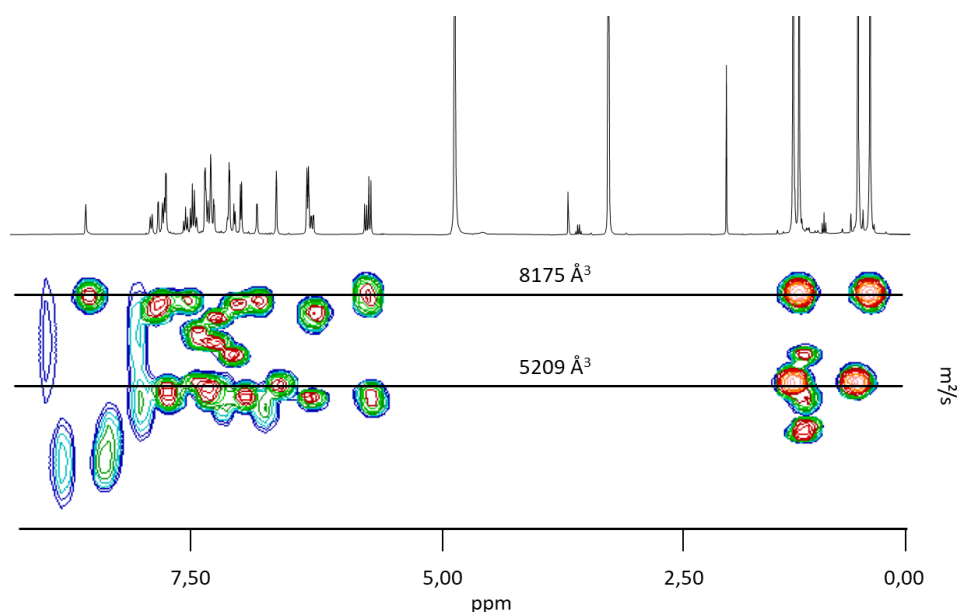


Figure III-9. Spectre RMN ^1H DOSY (400 MHz, CD_3OD) du précipité obtenu montrant la diffusion des deux espèces **129** et **130**.

Le spectre RMN ^1H dans CD_3OD du précipité montre qu'il s'agit d'un mélange du dimère attendu **129** avec le trimère **130** avec un ratio de 3,6:1 respectivement d'après les intégrales des singulets des groupements *tert*-butyles (Figure III-10). Ces signaux ont été utilisés pour déterminer ce ratio car, contrairement aux signaux des protons aromatiques, ces singulets ne se recouvrent pas et leur intégration est précise. Une tentative de séparation des deux complexes par chromatographie d'exclusion stérique dans le méthanol a été un échec et aucune des deux espèces n'a pu être récupérée de la résine. Les tentatives de séparation par colonne chromatographique sur silice et plaque préparative ont cependant toutes deux permis d'isoler le complexe trimérique ainsi que le ligand **108H₄** de départ, indiquant la dissociation du dimère sur la phase stationnaire. Après de nombreuses tentatives de séparation infructueuses, il a été remarqué que le trimère **130** cristallisait dans une solution du mélange des composés dans l'acétone, laissant place à un surnageant enrichi en dimère **129**. Par une succession de cristallisations dans ce solvant, une solution contenant uniquement le spiroborate **129** a été obtenue dans l'acétone.

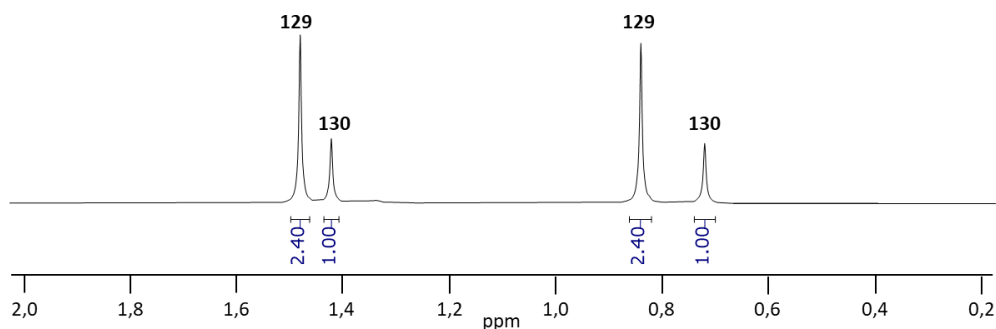


Figure III-10. Spectre RMN ^1H (400 MHz, CD_3OD) montrant les singlets des protons des *tert*-butyles du mélange dimère/trimère.

Le spectre RMN ^1H du dimère **129** dans CD_3OD confirme la formation d'une espèce symétrique d'après les intégrales des 12 signaux observés pour les protons aromatiques entre 7,75 et 5,65 ppm (Figure III-11, spectre du bas). Il est intéressant de noter que les protons j, k et L des motifs 4,4'-bipys du trimère **130** (Figure III-11, spectre du haut) et du dimère **129** (Figure III-11, spectre du bas) sont fortement blindés par rapport à ceux du ligand **108H₄** libre (Figure III-11, spectre du milieu). Il est possible que ces protons se trouvent au cœur de la cavité formée par les complexes et subissent le champ magnétique induit par le cône anisotrope des cycles aromatiques environnants.

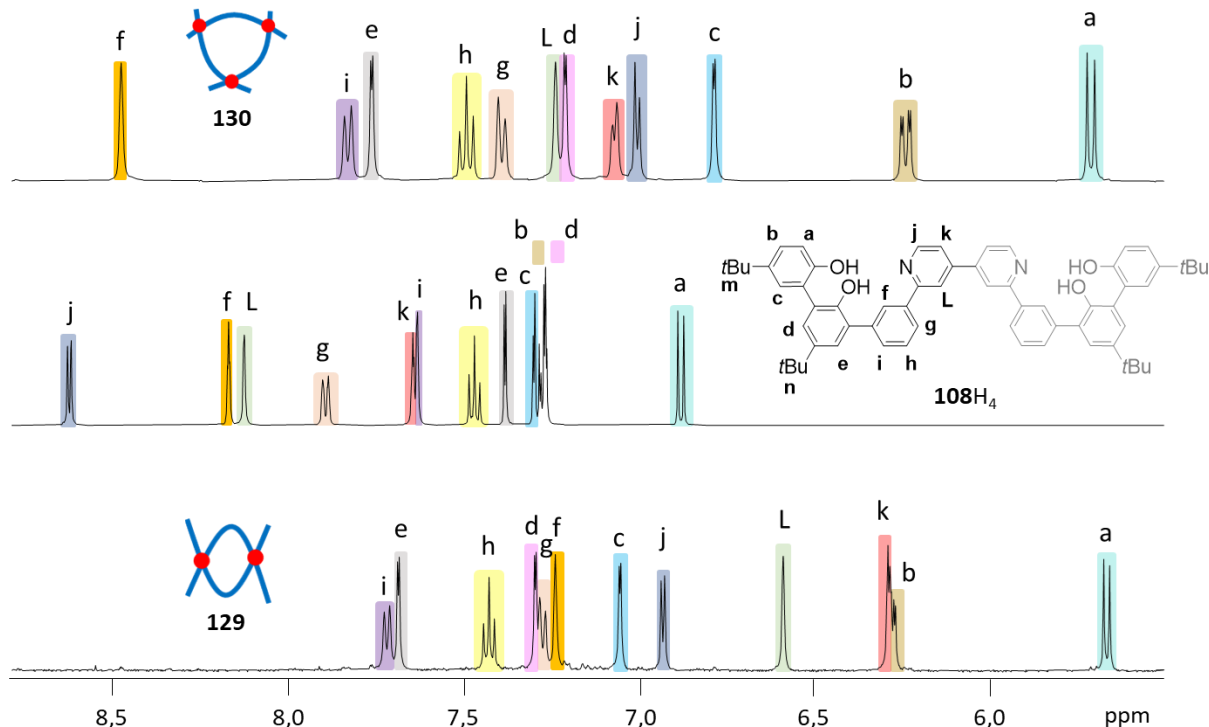


Figure III-11. Elargissement de la zone aromatique des spectres RMN ^1H (400 MHz, CD_3OD) du trimère **130** (en haut), du ligand **108H₄** (au centre) et du dimère **129** (en-bas).

III-3-4. Structure cristallographique du trimère **130**

Après une évaporation lente d'une solution d'acétone contenant le trimère **130**, des monocristaux incolores ont été obtenus. La structure par diffraction des rayons X des cristaux de l'espèce hélicoïdale trimérique de bore a été résolue à 120 K par Nathalie Gruber (Strasbourg, France) (Figure III-12).² Dans cet édifice tubulaire, les trois ligands entrelacés sont liés par liaisons spiroborates avec les atomes d'oxygène des phénols. Les angles dièdres entre les sous-unités pyridines des motifs 4,4'-bipys sont de 12,2(7)°, 16,3(7)° et 16,3(7)°. Les distances séparant les atomes de carbone de la liaison centrale des 4,4'-bipys et du centroïde formé par la cavité des trois atomes de bore sont de 3,92 Å, 3,92 Å et 4,08 Å (Figure III-12, distances 1, 2 et 3). Les atomes de bore se trouvent à 6,70 Å, 6,72 Å et 6,72 Å du même centroïde. Les distances des liaisons entre les atomes d'oxygène et de bore vont de 1,460(5) Å pour la plus courte à 1,485(5) Å pour la plus longue. Les angles mesurés entre les atomes O-B-O au sein des tétraèdres sont compris entre 100,6(3)° et 114,8(3)°. Les borates sont séparés des contre-ions sodium d'une distance allant de 2,961(4) Å à 2,985(7) Å. Le groupe d'espace est $C 1 2/c 1$ et la maille cristalline comprend trois énantiomères de configuration *P* et trois énantiomères de configuration *M* pour un total de six molécules (Figures III-13 et III-14). Le facteur R de 14,16 peut être expliqué par du désordre provenant des *tert*-butyles.

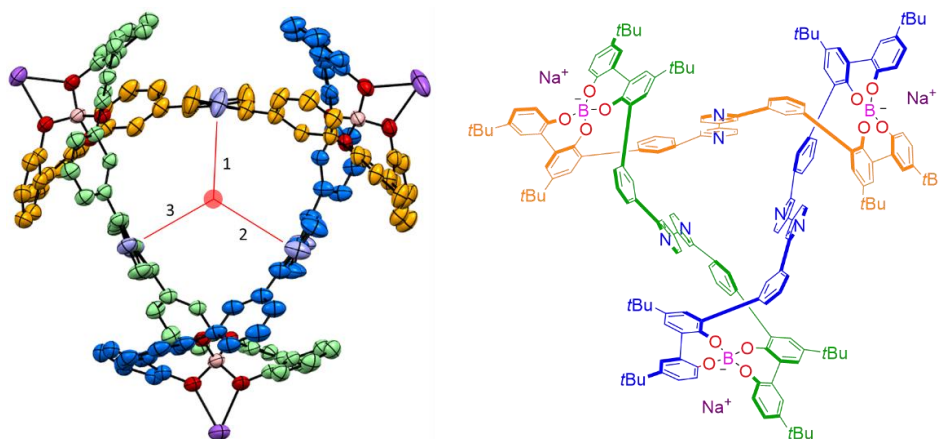


Figure III-12. Structure cristallographique du trimère **130** de configuration *M* (gauche) et schéma associé (droite). Les atomes d'oxygène sont en rouge, les azotes en bleu clair, le bore en rose, le sodium en violet, les atomes de carbone des motifs 2,2'-biphénols en vert, orange et bleu foncé. Les hydrogènes et les groupements *t*-Bu ne sont pas représentés dans la structure à l'état solide pour des raisons de clarté. Facteur R = 14,16.

² Données cristallographiques pour **130** : $C_{447}H_{510}B_6N_{12}Na_6O_{49}$, prisme incolore, taille du cristal 0,150 x 0,200 x 0,200 mm, monoclinique, groupe d'espace $C 1 2/c 1$, $a = 27,6100(10)$ Å, $b = 23,7555(10)$ Å, $c = 38,3140(17)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110,689(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 23509,2(17)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 0,994$ g/cm⁻³, $T = 120(2)$ K, $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0,1416$, $wR_2 = 0,4155$.

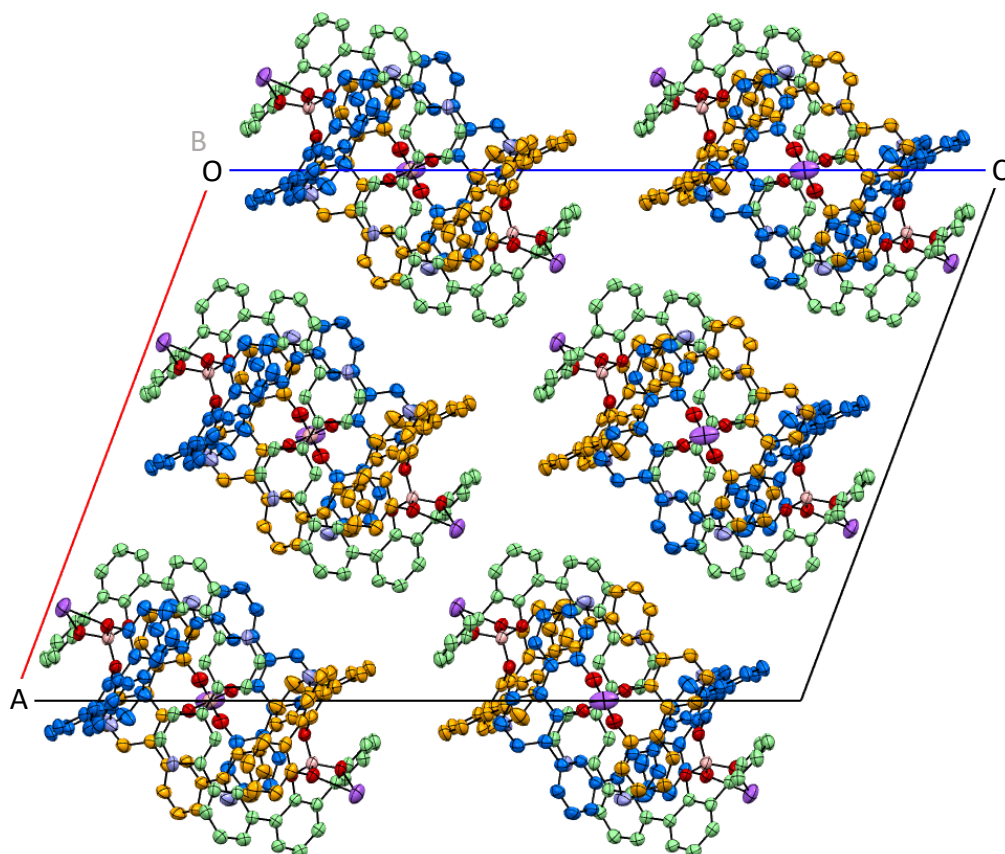


Figure III-13. Représentation de la maille de la structure cristallographique de **130** selon l'axe $O \rightarrow B$ (O est devant B). Le code couleur est identique à celui de la Figure III-12.

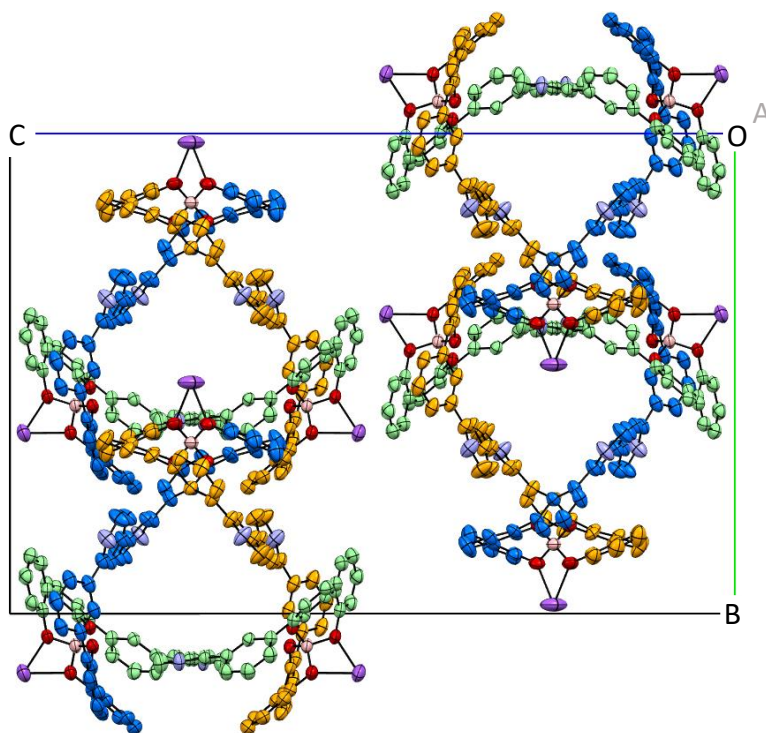


Figure III-14. Représentation de la maille de la structure cristallographique de **130** selon l'axe $O \rightarrow A$ (O est devant A). Le code couleur est identique à celui de la Figure III-12.

En plus des conditions réactionnelles de Yashima, d'autres conditions réactionnelles ont été testées sur le ligand **108H₄** (Schéma III-11, conditions b). Après reflux sous argon du ligand dans MeCN en présence d'une quantité stœchiométrique de Na₂B₄O₇, la RMN ¹H montre principalement la présence du ligand de départ en plus de signaux de faibles intensités et correspondant à d'autres espèces formées dans le brut réactionnel. Après avoir laissée la solution reposée dans un pilulier plusieurs jours, des cristaux jaunes de l'espèce trimérique se sont formés à température ambiante et déposés au fond du récipient. Dans la structure cristallographique correspondante, tous les atomes de sodium ne sont pas visibles mais le facteur R de 12,16 est meilleur que celui obtenu dans la structure précédemment décrite.

En étudiant la structure à l'état solide du trimère, il a été remarqué que les espaceurs phényles de chaque ligand (Figure III-15, à gauche en orange) sont situés sur le bord supérieur et le bord inférieur du complexe, donnant ainsi l'apparence à la structure d'un tube. Inspirés par les travaux de Danjo du Schéma III-1 ainsi que ceux dans lesquels un cyclophane tris(spiro-*ortho*-carbonate) agit comme hôte ditopique pour un invité fullerène C₆₀,¹⁸⁰ il était désirable de savoir si l'hélicate circulaire **130** pouvait réaliser la même fonction. Afin de savoir si le fullerène est de taille adaptée pour s'insérer aux entrées des cavités du trimère sans présenter de gênes stériques avec les groupements *t*-Bu environnants, une modélisation du complexe d'inclusion formé entre le trimère et une structure cristallographique d'un C₆₀ a été réalisée par Helena Pérez-Peña (Milan, Italie) (Figure III-15, à droite). Lorsque le fullerène est situé à une distance de 3,5 Å des atomes de carbone des groupements phénylènes orange, distance idéale pour former des empilements π, la modélisation ne met en évidence aucune forme de gêne stérique entre l'hôte et l'invité et la taille de la cavité du trimère semble adaptée à la formation du complexe d'inclusion.

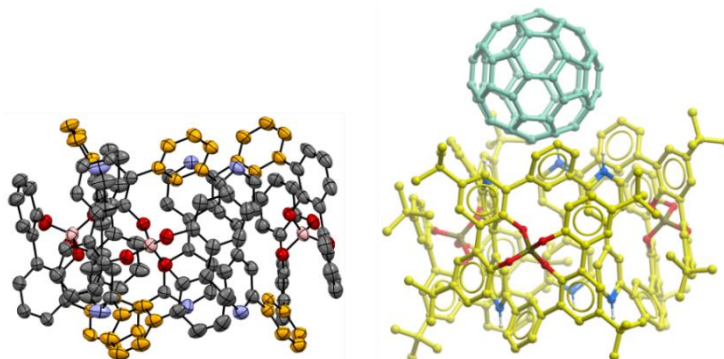


Figure III-15. Représentation de la double cavité formée par les espaceurs phénylènes (orange) dans le trimère (à gauche) et modélisation du complexe d'inclusion C₆₀⊂**130** (à droite).

Ainsi, une solution équimolaire de **130** et de C₆₀ dans le toluène a été préparée à température ambiante. Après plusieurs jours d'évaporation lente du solvant, la solution résultante contient des cristaux d'aspects hétérogènes. Les structures cristallographiques correspondantes montrent que chaque espèce a cristallisé séparément et que le complexe d'inclusion attendu ne s'est pas formé. D'autres invités aromatiques sont actuellement envisagés pour réaliser un complexe hôte-invité avec le trimère.

III-3-4. Structure cristallographique du dimère **129**

De la même façon que pour le trimère, des cristaux du dimère **129** ont été obtenus après plusieurs jours d'évaporation lente à température ambiante d'une solution d'acétone. La structure cristallographique de ces cristaux,³ réalisée par Nathalie Gruber, révèle la formation de l'espèce hélicoïdale dimérique désirée sous forme d'un polymère de coordination chiral entre les borates et les contre-ions sodium. Le composé cristallise dans une maille du groupe d'espace P -1 dans laquelle les deux énantiomères de configurations *M* et *P* sont présents (Figures III-16 et 17).

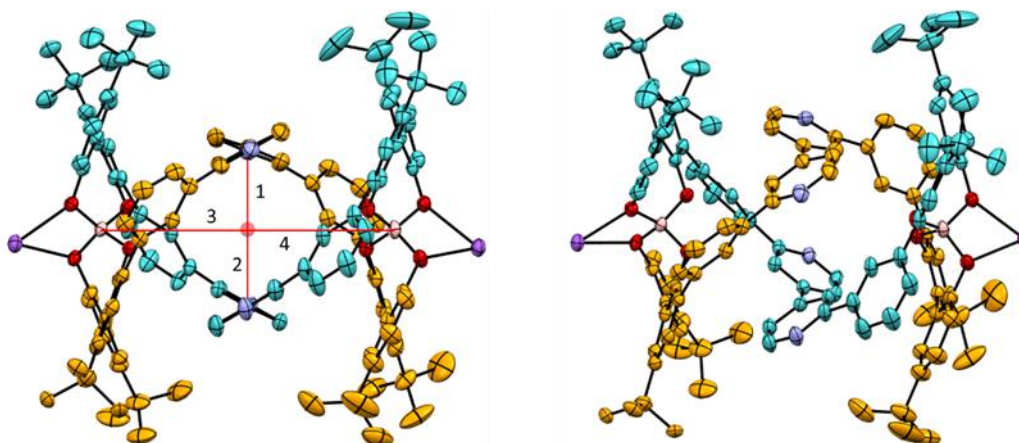


Figure III-16. Structure cristallographique du dimère de bore **129** de configuration *M* vu sous deux angles différents. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les azotes en bleu, le bore en rose, le sodium en violet, les atomes de carbone des motifs 2,2'-biphénols en vert et orange. Les hydrogènes ne sont pas représentés pour des raisons de clarté. Facteur R = 7,14.

³ Données cristallographiques pour **129** : C₁₃₉H₁₅₄B₂N₄Na₂O₁₅, solvant, prisme incolore, taille du cristal 0,200 x 0,200 x 0,180 mm, triclinique, groupe d'espace P -1, a = 18,4530(10) Å, b = 18,7832(9) Å, c = 20,3969(10) Å, α = 79,111(2)°, β = 85,994(2)°, γ = 72,946(2)°, V = 6636,4(6) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1,095 g/cm⁻³, T = 120(2) K, R1[|I > 2σ(I)|] = 0,0714, wR₂ = 0,1987.

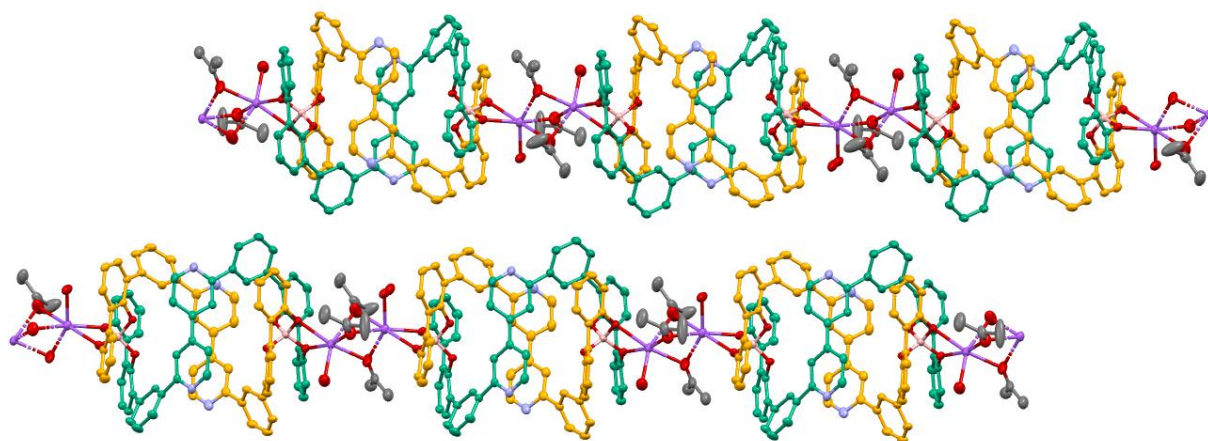


Figure III-17. Enantiomères des polymères de coordination de configuration *P* (en-haut) et *M* (en-bas) de la maille cristalline de **129**. Le code couleur est identique à celui de la Figure III-16.

Les deux unités 4,4'-bipys se trouvent à une distance de 5,57 Å (Figure III-16, à gauche, distance 1 + 2) et les valeurs des angles dièdres entre les sous-unités pyridines des motifs 4,4'-bipys sont de 46,7(5)° et 56,3(2)°. Les atomes de carbone de leur liaison centrale se trouvent à des distances de 2,70 Å et 2,87 Å du centroïde des deux atomes de bore (Figure III-16, à gauche, distances 1 et 2 respectivement) tandis que ces derniers s'y situent à 4,95 Å (Figure III-15, à gauche, distances 3 et 4).

En étudiant de plus près l'organisation formée autour du tétraèdre spiroborate, les deux atomes d'oxygène les plus internes du motif 2,2'-biphénol de chaque ligand sont coordonnés au bore tandis que les deux atomes d'oxygènes les plus externes coordinent à la fois par liaisons pontantes le bore et le contre-ion sodium situé en position *exo* du complexe (Figure III-18). Le polymère de coordination est formé par trois ponts entre les atomes d'oxygène des molécules d'acétone et deux contre-ions sodium de deux complexes voisins. Une molécule d'eau vient compléter la sphère de coordination octaédrique de chaque cation métallique. Les distances Na⁺—O vont de 2,357(2) Å à 2,509(3) Å.

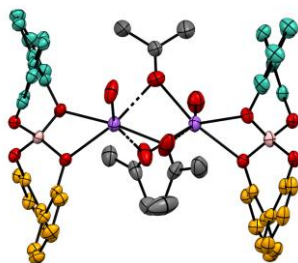


Figure III-18. Gros plan sur la liaison de coordination entre deux hélicates et les contre-ions sodium. Le code couleur est identique à celui de la Figure III-16.

III-3-5. Tentatives de synthèse du spiroborate **105**

Le complexe de bore dimérique souhaité **129** étant maintenant obtenu et caractérisé, la dernière étape synthétique consiste en la quaternisation des atomes d'azote des unités 4,4'-bipys. Après un reflux dans de l'iodométhane ou du triflate de méthyle pendant plusieurs jours, le produit quaternisé attendu **105** n'a jamais été formé (Schéma III-12, conditions a et b). Un suivi régulier par RMN ^1H a montré une forte complexification du milieu réactionnel laissant penser à une disymétrisation du dimère due à la formation de complexes alkylés à différents degrés.

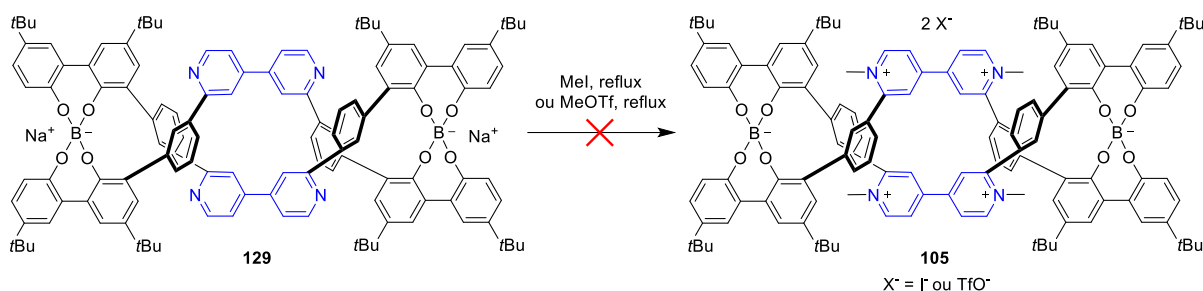


Schéma III-12. Tentatives de synthèse du spiroborate final **105** dans un reflux d'iodométhane ou de triflate de méthyle.

III-4. Conclusion et perspectives

Dans le cadre du développement d'un hélicate de bore mis en mouvement par π -dimérisation intramoléculaire de viologènes, trois nouveaux ligands **106H₄**, **107H₄** et **108H₄** inspirés par les travaux de Yashima ont été préparés avec succès après avoir rencontré des difficultés synthétiques. Selon les conditions réactionnelles employées, le premier ligand viologène **106H₄** a formé le dimère attendu d'après la spectrométrie de masse mais le produit n'a jamais pu être isolé et purifié. Le deuxième ligand **107H₄**, plus court et rigide des ligands préparés, a formé l'hélicate **128** avec succès mais la dernière étape de quaternisation des atomes d'azote n'a pas été complète et a donné un mélange complexe de produits alkylés à différents degrés. Le dernier ligand **108H₄** a quant à lui formé un précipité dans les conditions réactionnelles de Yashima contenant un mélange du dimère **129** et du trimère **130** dans une proportion de 3,6:1. Après séparation, chacune de ces espèces a été intégralement caractérisée par spectroscopie RMN 1D et 2D, HRMS et leurs structures cristallographiques ont été obtenues. La séparation de ces deux complexes reste néanmoins à améliorer. Le trimère **130** présente une structure tubulaire potentiellement adaptée à la formation d'un complexe hôte-invité et le dimère **129** est un polymère de coordination dans lequel les espèces hélicoïdales

sont reliées par les contre-ions sodium. Deux tentatives de quaternisation des atomes d'azote des 4,4'-bipys du dimère **129** ont été réalisées mais à nouveau sans succès.

Afin de surmonter ces échecs, deux stratégies principales sont envisageables. La littérature concernant la complexation de ligands comportant des dérivés de catéchols ou de biphénoles avec du Ti(IV) est conséquente et l'utilisation de ce métal de transition dans nos recherches serait un choix judicieux. Aussi, la synthèse des différents précurseurs des ligands étant convenablement maîtrisée, il serait possible de préparer un ligand comportant une espèce π -dimérisable autre qu'un viologène afin de contourner les problématiques alkylations des 4,4'-bipys ou les répulsions électrostatiques des ligands munis des espaceurs viologènes. Le NDI est un candidat pouvant se prêter parfaitement à cette demande et la préparation d'un double hélicate de NDI est envisagée.

Chapitre IV: Assemblages de Ti(IV) avec ligands munis d'espaceurs 4,4'-bipys ou NDIs

IV-1. Introduction

IV-1-1. Etat de l'art

Pour rester dans un objectif de développement d'un hélicate contractile par π -dimérisation intramoléculaire d'entités électroactives, l'utilisation de nos ligands munis d'entités biphénoles serait adaptée à la coordination du métal de transition Ti(IV). En effet, ce métal a déjà été employé pour élaborer des édifices auto-assemblés et les ions Ti(IV) associés aux ligands dicatécholes¹⁸¹ ou 2,2'-biphénols¹⁸² sont largement utilisés pour construire des hélices à triple ou double brin.¹⁸³ Seul un exemple d'hélicate à triple brin sera discuté dans cette introduction.

Dans cet exemple d'hélicate à triple brin d'Albrecht et de ses collaborateurs (Schéma IV-1),¹⁸⁴ un hélicate contractile à base de ligands dicatécholates aux ponts esters énantiomériquement purs a été construit autour de deux octaèdres TiO₆. L'échange ou l'élimination de contre-ions lithium ou potassium dans le complexe permet de réversiblement commuter la structure entre trois états distincts (hélice gauche compressée $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃Ti₂(**131**)₃], hélice droite étendue $\Delta\Delta$ -K₄[Ti₂(**131**)₃] et hélice gauche étendue $\Lambda\Lambda$ -[Li(2.1.1)]₄[Ti₂(**131**)₃]). L'hélicité des structures a été déterminée par dichroïsme circulaire dans le DMSO-d₆. L'édifice gauche compressé $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃Ti₂(**131**)₃] est synthétisé en faisant réagir le ligand **131** avec du TiO(acac)₂ et la base Li₂CO₃. La structure est contractée par la complexation d'un cation lithium Li⁺ entre un atome d'oxygène du carbonyle de l'ester et l'oxygène du catéchol en position *ortho* (Schéma IV-1, oxygènes en rouge). La longueur de l'hélicate compressé est de 10 Å d'après la structure à l'état solide et de 25 Å pour les structures étendues d'après des modèles calculés.

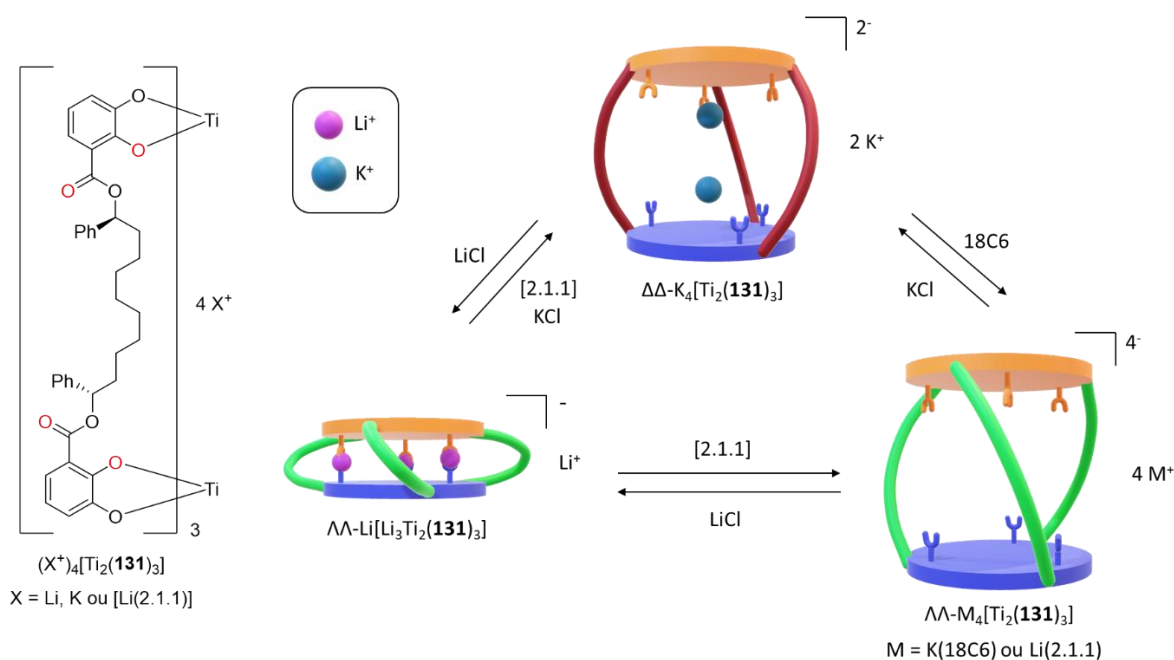


Schéma IV-1. Interconversion entre trois états moléculaires de l'hélicate de Ti(IV) d'Albrecht par (dé)complexation de cations métalliques Li^+ ou K^+ .

Cette hélice gauche compressée peut être étendue de deux manières : soit en enlevant les cations Li^+ et en les remplaçant par des K^+ par addition du cryptand [2.1.1] et de KCl pour donner l'hélice droite étendue $\Delta\Delta-K_4[Ti_2(\mathbf{131})_3]$, soit en enlevant complètement tout cation de l'intérieur de la structure par ajout de [2.1.1], et former la structure gauche étendue $\Lambda\Lambda-[Li(2.1.1)]_4[Ti_2(\mathbf{131})_3]$. Dans cette dernière, aucun cation alcalin n'est coordonné aux atomes d'oxygène du ligand. Une répulsion électronique apparaît entre les carbonyles et les oxygènes des catécholates et a pour effet de pivoter les unités carbonyles à l'extérieur de la structure, induisant une hélicité gauche dans le complexe. A noter qu'il est également possible d'obtenir cette structure à partir de $\Delta\Delta-K_4[Ti_2(\mathbf{131})_3]$ par décomplexation des ions K^+ après ajout de l'éther couronne 18C6. Ces trois édifices sont stables et peuvent être interconvertis entre eux alors que cette stabilité n'est pas toujours récurrente dans les complexes formés autour de deux nœuds TiO_6 .

La labilité de la liaison Ti-O a récemment été démontré dans des hélicates de Ti(IV) à double brin de Yashima.¹⁸⁵ Dans ces édifices, le ligand **98** contenant deux unités 2,2'-biphénols a été à nouveau employé (Schéma IV-2, en haut). Après chauffage d'un mélange de ligand **98**, de $TiO(acac)_2$ et de Na_2CO_3 dans l'acétonitrile, un mélange de deux hélicates à double brin *méso*- $[Ti_2(\mathbf{98})_2(\mu-OH)_2]^{2-}(Na^+)_2$ et *rac*- $[Ti_2(\mathbf{98})_2(\mu-O)]^{2-}(Na^+)_2$ a été obtenu. L'espèce *méso*- $[Ti_2(\mathbf{98})_2(\mu-OH)_2]^{2-}(Na^+)_2$ peut être convertie en deux autres états moléculaires en

contrôlant la teneur en eau de l'édifice couplée à une modification de la température. Les molécules d'eau jouent un rôle clé dans le clivage et la reformation dynamique des liaisons Ti-OPh. En chauffant à 75 °C, la déshydratation ainsi que le clivage réversible de la liaison Ti-OPh conduisent à la transformation du méso-hélicate bis(μ -hydroxo)-ponté $m\acute{e}so$ -[Ti₂(**98**)₂(μ -OH)₂]²⁻(Na⁺)₂ en racémique de l'hélicate mono(μ -oxo)-ponté rac -[Ti₂(**98**)₂(μ -O)]²⁻(Na⁺)₂. Enfin, la déshydratation du bis(μ -hydroxo)-ponté $m\acute{e}so$ -[Ti₂(**98**)₂(μ -OH)₂]²⁻(Na⁺)₂ en présence du cryptand [2.2.1] fourni le dernier état moléculaire mono(μ -oxo)-ponté $m\acute{e}so$ -[Ti₂(**98**)₂(μ -O)]²⁻(Na⁺⊂[2.2.1])₂ (Figure IV-2, en bas).

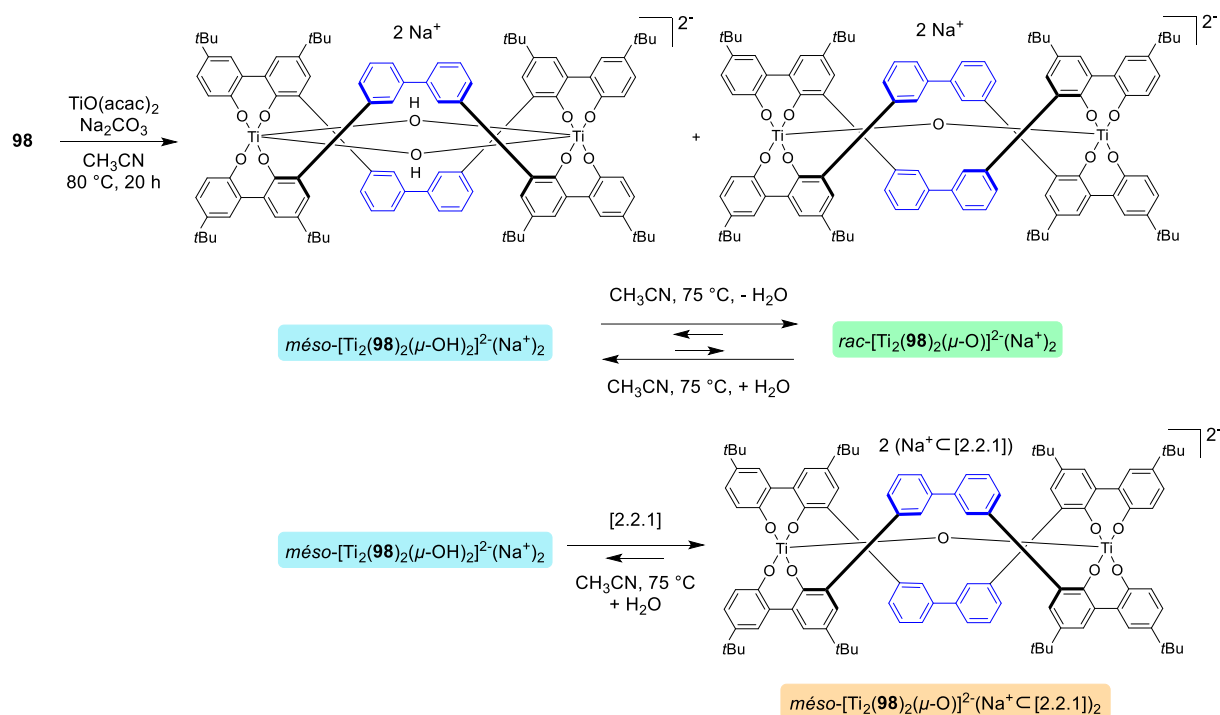
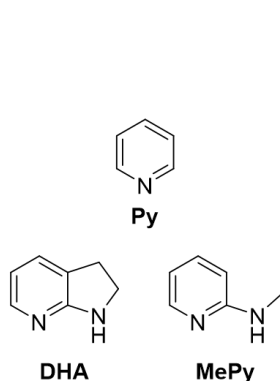


Schéma IV-2. Hélicates de Ti(IV) de Yashima aux états réversibles contrôlés par teneur en eau.

IV-1-2. Utilisation de ligands auxiliaires azotés

Les cations métalliques des hélicates à double brin peuvent adopter une sphère de coordination TiO₄ ou TiO₄L₂ où les ligands auxiliaires L sont généralement des ligands halogène ou azote qui améliorent la stabilité des complexes finaux par rapport aux composés analogues formés autour des motifs TiO₆.¹⁸⁶ Les ligands azotés peuvent être monodentates, bidentates, avoir des angles de chélation plus ou moins grands, être encombrés ou encore chiraux. Une sélection de ces ligands auxiliaires employés dans la chimie du Ti(IV) est présentée Figure IV-1.

Ligands azotés monodentates



Ligands azotés bidentates

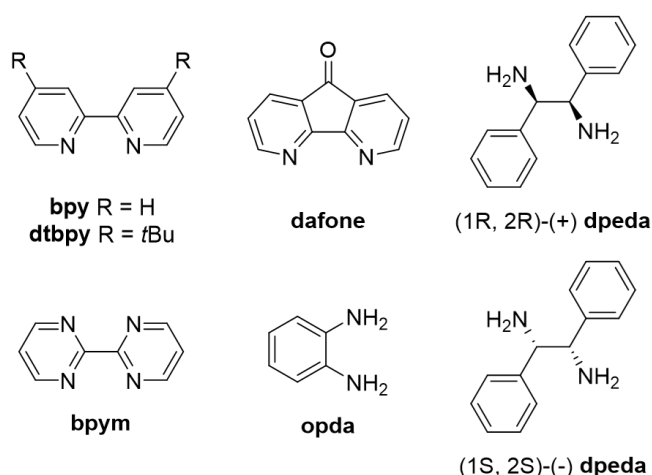


Figure IV-1. Ligands auxiliaires azotés mono et bidentates utilisés en chimie du Ti(IV).

Contrairement au ligand pyridine **Py**, les ligands 2,3-dihydro-7-azaindole (**DHA**) et 2-(méthylamino)pyridine (**MePy**) ont la possibilité de former une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène coordonné au centre métallique (Figure IV-2, à gauche), stabilisant davantage le complexe final.¹⁸⁷ Les extrémités métalliques des architectures contenant un ligand auxiliaire azoté sont des unités TiO_4N_2 octaédriques *trans* ou *cis* si le ligand azoté est monodentate¹⁸⁷ ou bidentate¹⁸⁸ respectivement (Figure IV-2). Dans le cas où deux ligands bidentés et deux ligands monodentates *cis* sont utilisés, deux énantiomères sont obtenus avec une hélice droite (Δ) et une hélice gauche (Λ). Cette chiralité est retrouvée dans les complexes contenant trois ligands bidentés (Figure IV-2, à droite).

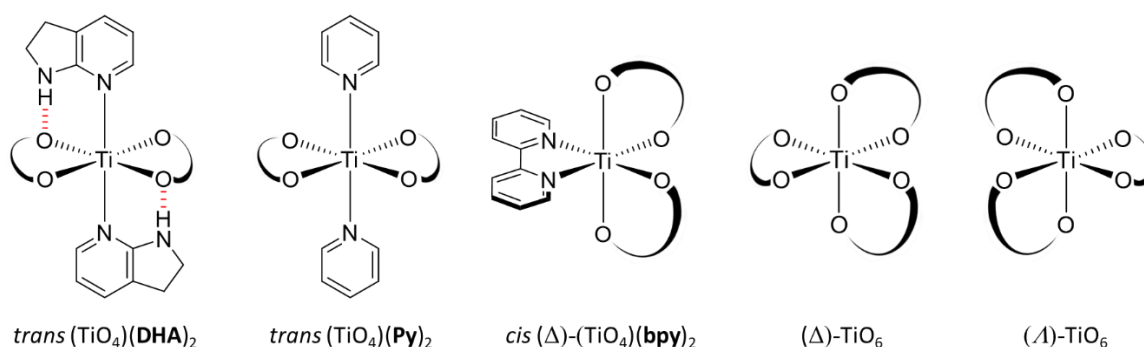


Figure IV-2. Organisations octaédriques des complexes de Ti(IV).

IV-1-3. Assemblages d'hélicates avec deux nœuds TiO_4N_2

Parmi les diverses espèces auto-assemblées à base de Ti(IV), plusieurs hélices à double brin construites à partir d'un mélange de ligands contenant deux unités 2,2'-biphénols, de

ligands azotés auxiliaires et de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ont été décrites. Un exemple peut être illustré à partir des travaux de Mobian dans lesquels le ligand **132H₄** réagit à température ambiante en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ et du ligand azoté bidentate **opda** dans CD_2Cl_2 (Schéma IV-3).¹⁸⁹ L'édifice qui en résulte sous forme de racémique est un double hélicate stable dans les conditions standards.

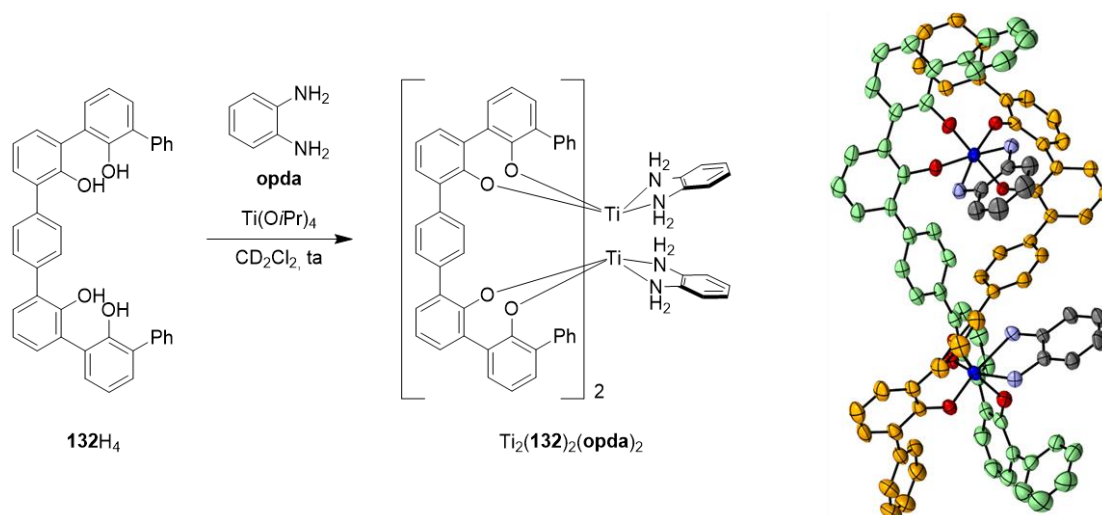


Schéma IV-3. Synthèse d'un hélicate double brin en présence du ligand auxiliaire **opda** (gauche) et structure cristallographique de $P\text{-}\Delta\Delta\text{-Ti}_2(\mathbf{132})_2(\mathbf{opda})_2$ (droite). Les titanes sont en bleu, les oxygènes en rouge, les carbones de **opda** en gris et ceux des deux brins **132** en vert et orange. Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

En plus de stabiliser les édifices, les ligands azotés peuvent moduler la nucléarité¹⁹⁰ ou la stéréochimie des hélicates.¹⁹¹ Des complexes élaborés ont été obtenus lorsque le ligand azoté chiral bidentate 1,2-diphényl-1,2-éthylènediamine (1R, 2R)-(+)**dpeda** ou (1S, 2S)-(-)**dpeda** a été combiné avec le ligand **132H₄** en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ à 100 °C dans le toluène pour former majoritairement les diastéréoisomères $P\text{-}\Delta\Delta\text{-}(1R,2R)\text{-}(+)\text{(dpeda)}_2\text{Ti}_2(\mathbf{132})_2$ et $M\text{-}\Lambda\Lambda\text{-}(1S,2S)\text{-}(-)\text{(dpeda)}_2\text{Ti}_2(\mathbf{132})_2$ respectivement (Schéma IV-4).¹⁹¹ Quatre sources de chiralité sont présentes dans ces architectures : la chiralité P et M des hélices, la chiralité Δ et Λ des métaux, la chiralité axiale aR et aS générée par la non-planéité des unités 2,2'-biphénols puis la chiralité (R,R) et (S,S) du ligand bidentate azoté.

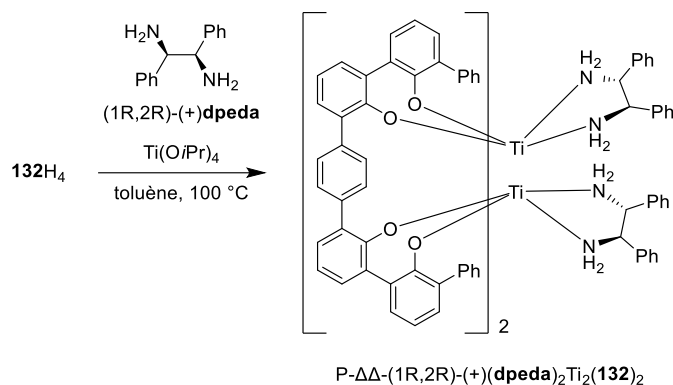


Schéma IV-4. Synthèse d'un hélicate double brin de Ti(IV) en présence du ligand auxiliaire (1R, 2R)-(+)-dpeda.

IV-1-4. Objectifs du projet

La capacité du motif TiO_4N_2 à générer des architectures Ti(IV) robustes n'étant plus à démontrer, l'auto-assemblage de Ti(IV) a été étendu à différents ligands pourvus de deux motifs 2,2'-biphénols. Généralement, l'espaceur séparant les deux ligands bidentés de chaque brin ne participe pas à la formation de la structure hélicoïdale mais il peut influencer le processus d'assemblage soit en limitant ou favorisant la flexibilité,¹⁹² soit en apportant une fonctionnalité.¹⁹³ Dans nos recherches, deux types de ligands ont été employés (Figure IV-3). D'une part les ligands **107H₄** et **108H₄** qui ont été précédemment utilisés pour la synthèse de spiroborates et qui possèdent des atomes donneurs d'azote directement dans les espaceurs 4,4'-bipys. D'autre part deux ligands **133H₄** et **134H₄** munis d'espaceurs NDIs avec lesquels des ligands azotés auxiliaires seront utilisés. Afin d'étudier l'influence de l'orientation des motifs substituants les espaceurs NDIs sur la nature des complexes formés, le ligand **133H₄** sera muni de deux groupements *para*-phényles lui conférant une linéarité plus importante que celle du ligand **134H₄** possédant deux motifs *meta*-phényles.

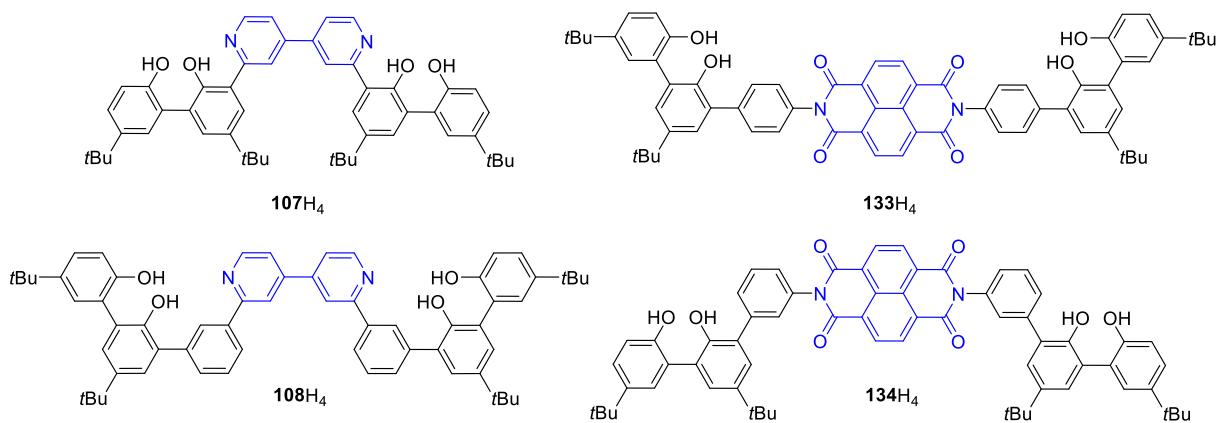


Figure IV-3. Ligands cibles pour la synthèse d'hélicates de Ti(IV).

Les NDIs agiront comme plateformes à la π -dimérisation de l'hélicate après leur double réduction à un électron (Figure IV-4). Ces ligands possèdent des caractéristiques structurales qui devraient être bien adaptées pour former, avec une source de Ti(IV), des structures auto-assemblées impliquant la coordination des atomes d'azote et d'oxygène.

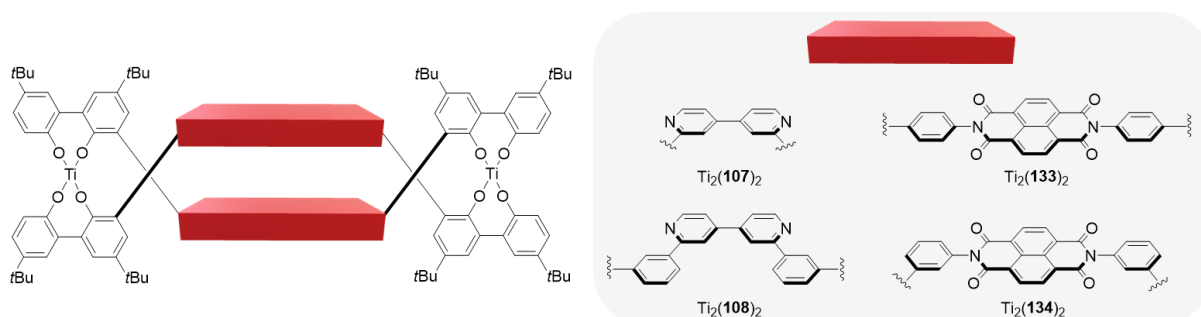


Figure IV-4. Hélicates de Ti(IV) à double brin ciblés et représentés sans ligands auxiliaires.

IV-2. Synthèse des ligands à espaceur NDI

IV-2-1. Synthèse du ligand 133H₄

La synthèse des deux ligands **107H₄** et **108H₄** munis des espaceurs 4,4'-bipys a été décrite dans la partie I-2 du Chapitre III. Les deux nouveaux ligands **133H₄** et **134H₄** contenant les NDIs sont facilement accessibles à partir des précurseurs portant des motifs 2,2'-biphénols qui ont été préalablement préparés. Le composé **133H₄** portant les substituants *para*-phénylènes a été obtenu après un double couplage de Suzuki en présence de l'acide boronique **120** et du dérivé NDI **135**¹⁹⁴ (Schéma IV-5). Après un chauffage à reflux dans du dichlorométhane en présence de tribromure de bore, les quatre groupements phénols de **136** ont été quantitativement déprotégés et le premier ligand portant un espaceur NDI **133H₄** isolé.

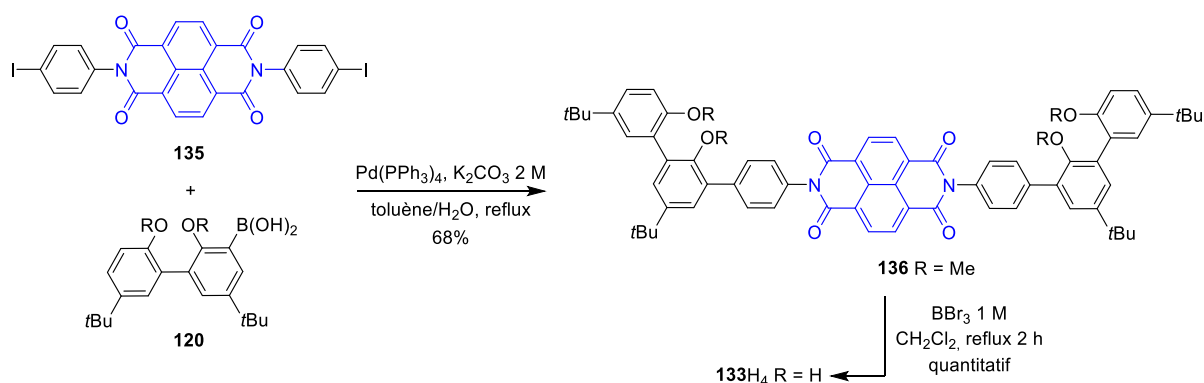


Schéma IV-5. Synthèse du ligand **133H₄**.

IV-2-2. Synthèse du ligand **134H₄**

Le second composé **134H₄** possédant un espaceur NDI et muni des groupements *meta*-phénylènes a quant à lui été préparé par une double condensation de l'amine **121** en présence de dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique à reflux dans le DMF (Schéma IV-6). La déprotection des groupements phénols de **137** a été réalisé dans les mêmes conditions que pour le composé **136** et a fourni **134H₄** avec un rendement quantitatif.

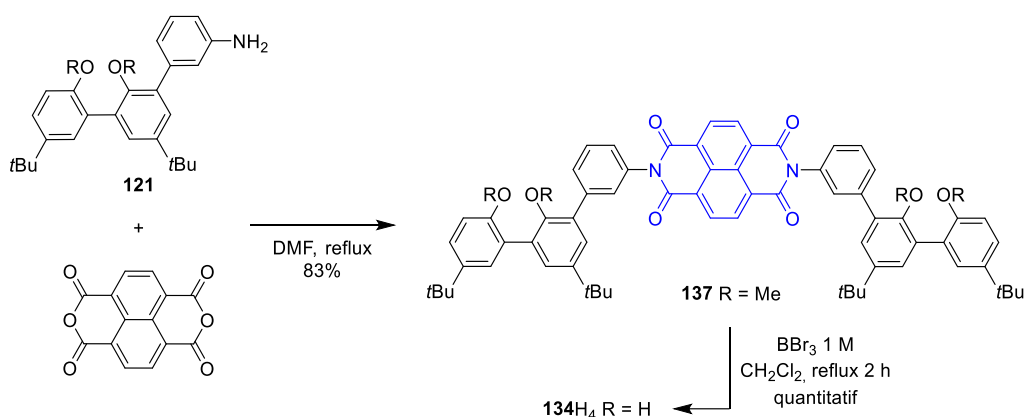


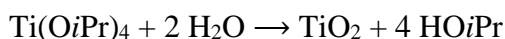
Schéma IV-6. Synthèse du ligand **134H₄**.

Désormais, quatre ligands **107H₄**, **108H₄**, **133H₄** et **134H₄** sont disponibles pour l'étude de leur auto-assemblage en présence d'une source de Ti(IV). Dans un premier temps, les ligands **107H₄** et **108H₄** portant les espaceurs 4,4'-bipys seront employés et nous espérons obtenir des complexes dimériques hélicoïdaux. Ensuite, les ligands contenant les espaceurs NDI **133H₄** et **134H₄** seront employés dans un but identique, en gardant à l'esprit que la nature des éventuels ligands auxiliaires azotés influera probablement la taille des complexes formés. J'ai réalisé ces différentes réactions sous les conseils avisés du Dr. Pierre Mobian dans le cadre d'une collaboration.

IV-3. Assemblages de Ti(IV) avec ligands munis d'espaceurs 4,4'-bipys

IV-3-1. Utilisation de Ti(O*i*Pr)₄

Plusieurs réactifs à base de titane sont disponibles commercialement mais dans le cadre de nos recherches, le complexe isopropylate de titane Ti(O*i*Pr)₄ a été utilisé pour l'intégralité des réactions. Ce complexe se présente sous la forme d'un liquide qui est thermodynamiquement stable, à condition d'être manipulé sous atmosphère inerte. Son hydrolyse génère le dioxyde de titane TiO₂ d'après l'équation ci-dessous :



Cet alcoxyde de titane est soluble dans une large gamme de solvants organiques tels que les alcools, les solvants halogénés ou encore les hydrocarbures. Il est composé d'un acide de Lewis Ti^{4+} et de quatre bases de Lewis $i\text{PrO}^-$. La liaison Ti-OiPr étant labile, il est possible de modifier la sphère de coordination du titane par réactions acido-basiques.¹⁹⁵ Contrairement au complexe de titane oxyacétylacétonate $\text{TiO}(\text{acac})_2$, l'isopropylate de titane ne nécessite pas l'ajout d'une base lorsqu'il est employé avec des ligands contenant des unités 2,2'-biphénols.

IV-3-2. Complexe de titane(IV) avec **108H₄**.

Tout d'abord, la réactivité du ligand le plus flexible **108H₄** a été étudiée en présence de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. Après addition de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (1,1 équiv.) à une suspension de **108H₄** (1 équiv.) dans du toluène anhydre et chauffage à 100 °C pendant 48 h (Schéma IV-7), le spectre RMN ¹H du filtrat dans CDCl_3 était complexe et aucune information n'a pu être extraite de cette analyse. Un spectre RMN ¹H DOSY du mélange brut dans CD_2Cl_2 a révélé un seul composé avec un coefficient de diffusion $D = 1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et un volume $V = 82300 \pm 8200 \text{ \AA}^3$. Cette diffusion très lente a suggéré qu'une oligomérisation s'est produite. Cependant, seul le ligand **108H₄** ($m/z = 901,49$) et d'autres pics correspondant à des espèces non identifiées ont été observés par spectrométrie de masse.

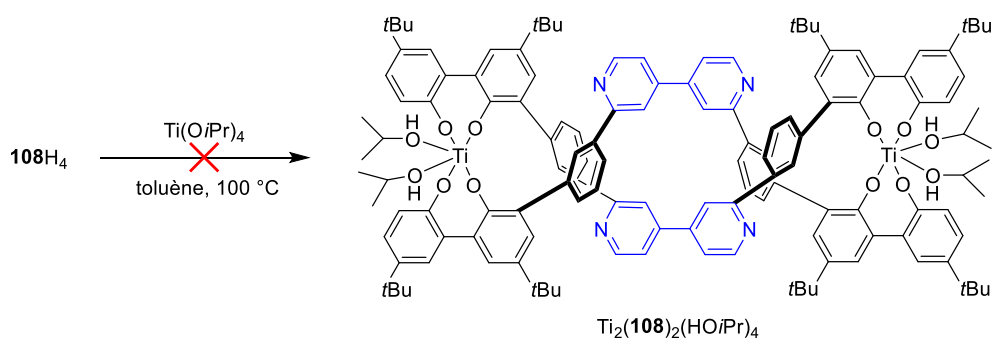


Schéma IV-7. Tentative de synthèse de l'hélicate $\text{Ti}_2(\mathbf{108})_2(\text{HOiPr})_4$.

Malgré ces résultats préliminaires décourageants, des cristaux orange adaptés à la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente en phase vapeur d' Et_2O dans une solution de DMF du solide obtenu après évaporation du filtrat. La structure à l'état solide révèle un complexe mononucléaire $\text{Ti}\mathbf{108}(\text{DMF})_2^4$ dans lequel les quatre atomes d'oxygène

⁴ Données cristallographiques pour $\text{Ti}\mathbf{108}(\text{DMF})_2$: $\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ti}$, plaquette orange, taille du cristal : $0,14 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}^3$, triclinique, groupe d'espace P-1, $a = 14,4152(6) \text{ \AA}$, $b = 14,8837(7) \text{ \AA}$, $c = 16,8582(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 69,949(2)^\circ$,

phénoliques lient le centre métallique (Figure IV-5). Deux molécules de DMF complètent la sphère de coordination octaédrique distordue de ce noyau TiO_6 . Les liaisons Ti-O(phénoxyde) sont plus courtes (1,837(2)-1,905(1) Å) que les liaisons Ti-O(DMF) (2,083(2) et 2,160(2) Å). Le ligand s'enroule autour du centre de titane de façon hélicoïdale et le complexe cristallise dans le groupe spatial triclinique P-1 avec deux énantiomères de configurations *P* et *M*.

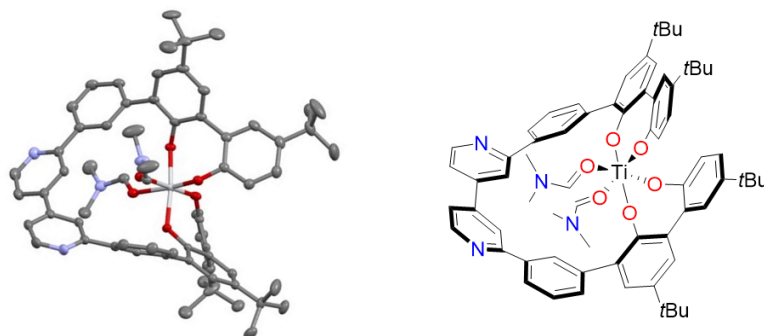


Figure IV-5. Structure cristallographique de *P,Δ*-Ti₂108(DMF)₂. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

L'utilisation de DMF dans la cristallisation a facilité la conversion des espèces oligomères initialement observées en complexe monométallique Ti108(DMF)₂. Ce processus implique un échange de ligands et une réorganisation de la sphère de coordination autour du centre de titane induite par le DMF. Pour mettre en évidence le rôle du DMF, une deuxième expérience a été réalisée dans des conditions très similaires dans lesquelles un léger excès de DMF a été ajouté à la fin de la réaction. Contrairement à l'expérience initiale sans DMF, le spectre RMN ¹H résultant (Figure IV-6, en haut) est relativement bien défini et présente un composé principal qui semble avoir une symétrie C₂ d'après le nombre de signaux DMF.

$\beta = 67,632(2)^\circ$, $\gamma = 76,444(2)^\circ$, $V = 3119,5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1,162 \text{ Mg m}^{-3}$, $T = 120(2) \text{ K}$, $R1[|I| > 2\sigma(I)] = 0.0563$, $wR2 = 0,1360$. CCDC 2174911.

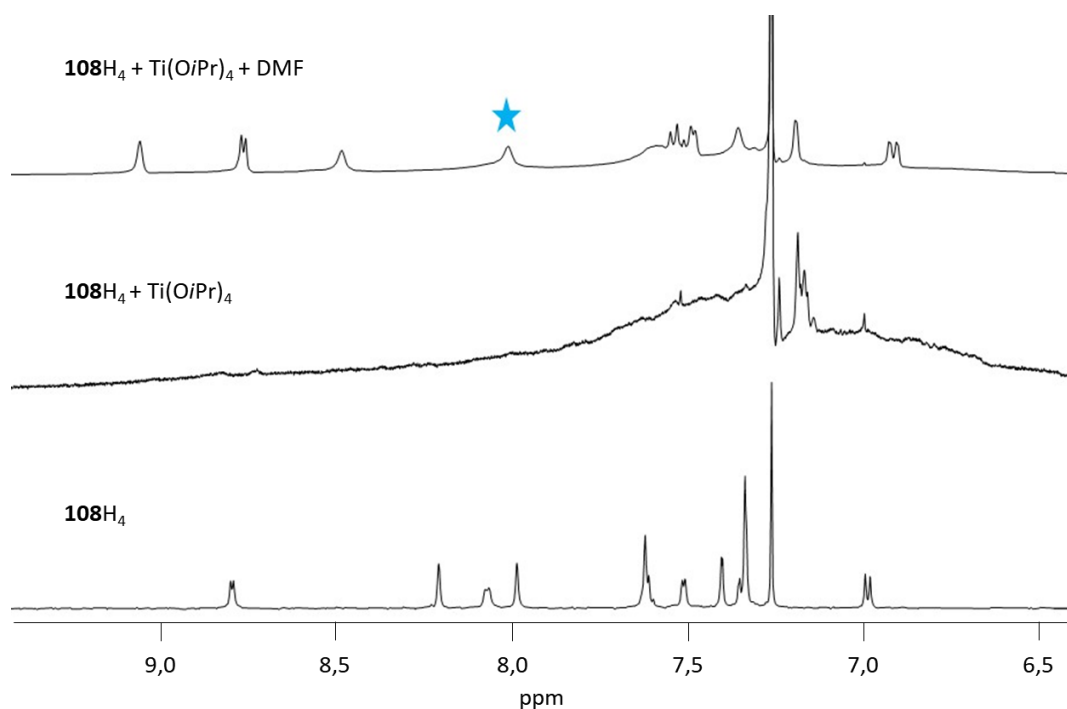


Figure IV-6. Comparaison des spectres RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) de la région aromatique de **108H₄** (en bas), du mélange réactionnel brut de **108H₄** (1 équiv.) et $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (1,1 équiv.) sans addition de DMF (au milieu) et du mélange réactionnel brut de **108H₄** (1 équiv.) et $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (1,1 équiv.) après addition de DMF (3 μL) (en haut). L'étoile bleue indique un pic d'excès de DMF.

Dans le spectre de masse de cette solution, le ligand ainsi que des complexes mononucléaires de titane(IV) avec zéro, une ou deux molécules de DMF ont été observés (Figure IV-7). Ces résultats suggèrent fortement que la présence d'un solvant de coordination est une condition préalable à la formation d'un complexe mononucléaire avec le ligand **108H₄**.

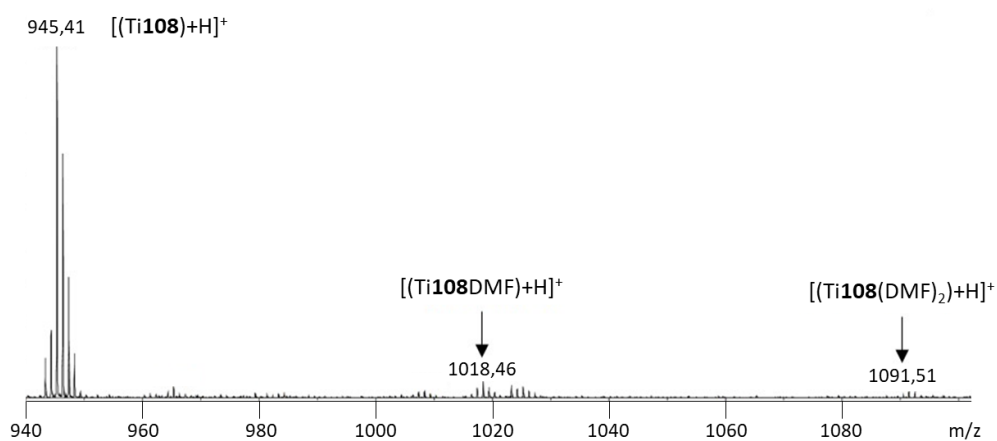


Figure IV-7. Spectre de masse ESI HR positif agrandi de $\text{Ti108}(\text{DMF})_2$

IV-3-3. Complexes de titane(IV) avec **107H₄**.

L'assemblage du ligand **107H₄**, qui est plus court et rigide que **108H₄**, avec le titane a ensuite été examiné. L'addition de Ti(O*i*Pr)₄ (1,1 équiv.) à une suspension de **107H₄** (1 équiv.) dans du CD₂Cl₂ anhydre à t.a. sous argon a entraîné la formation progressive d'une solution homogène orange (Schéma IV-8).

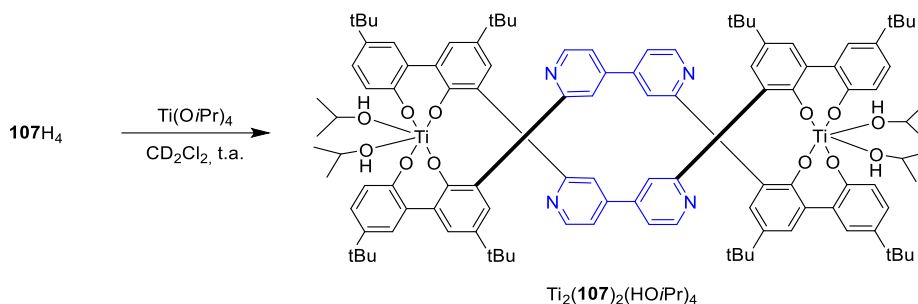


Schéma IV-8. Synthèse de l'hélicate $\text{Ti}_2(\mathbf{107})_2(\text{HO}/i\text{Pr})_4$.

Le spectre RMN ¹H de la solution brute a montré la formation d'une nouvelle espèce ainsi que du produit de départ n'ayant pas réagi (Figure IV-8, spectre b). Cette réaction a par la suite été optimisée en faisant varier la stœchiométrie du complexe de titane.

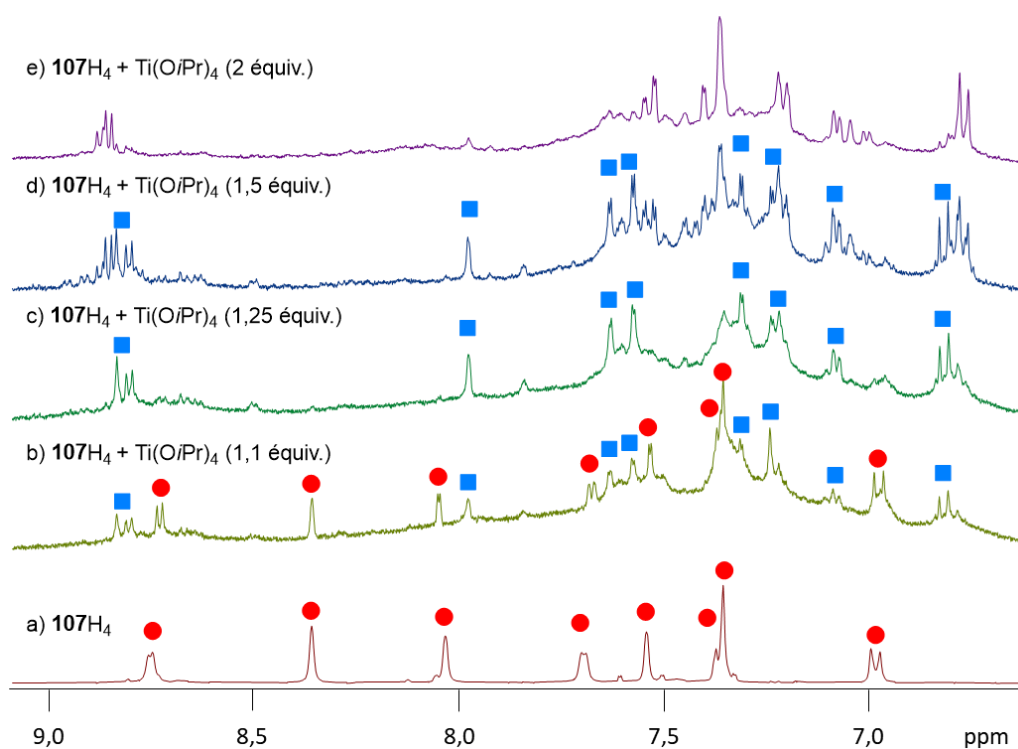


Figure IV-8. Région aromatique des spectres RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de la réaction entre **107H₄** (1 équiv.) et divers équivalents de Ti(O*i*Pr)₄ dans CD₂Cl₂ à t.a.

En utilisant 1,25 équivalents de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, la nouvelle espèce était prédominante dans le spectre RMN ^1H du mélange brut alors que **107H**₄ était entièrement consommé (Figure IV-8, spectre c). L'espèce principale semblait contenir un axe de symétrie C₂ d'après l'observation de deux singlets ($\delta = 1,30$ et $1,40$ ppm) pour les protons *tert*-butyle. Il faut noter qu'un septuplet a été observé à $\delta = 3,91$ ppm qui ne correspondait pas aux résonances de $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$ libre ou $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (Figure IV-9). Ce signal a été attribué à la résonance des protons méthines des ligands $\text{HO}i\text{Pr}$ de la nouvelle espèce.¹⁹⁶ Cependant, une intégration précise de ce signal n'a pas été possible car il chevauchait un multiplet très intense.

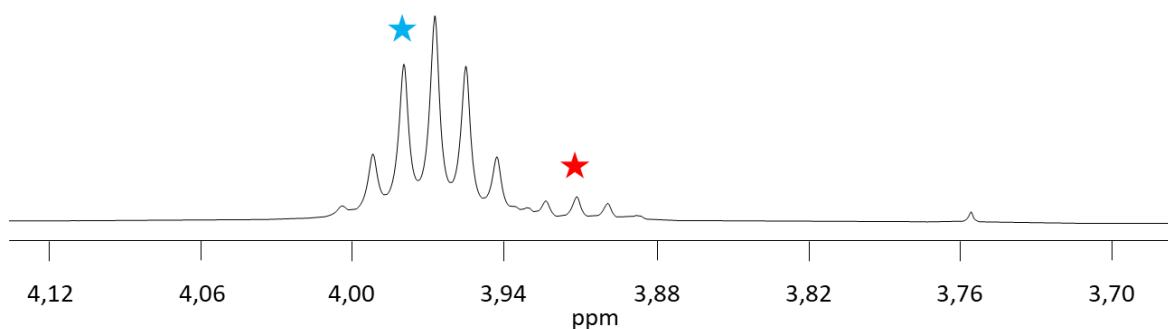


Figure IV-9. Spectre RMN ^1H partiel (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) du mélange brut après addition de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (1,25 équiv.) à une suspension de **107H**₄ (1 équiv.) dans CD_2Cl_2 anhydre à t.a. L'étoile bleue marque l'heptuplet correspondant aux résonances de $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$ libre. L'étoile rouge marque le signal correspondant à la résonance des protons méthines des ligands $\text{HO}i\text{Pr}$ de $\text{Ti}_2(\text{107})_2(\text{HO}i\text{Pr})_4$.

Avec 1,5 équivalents de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, la nouvelle espèce était toujours le produit principal mais d'autres produits non identifiés sont apparus dans le spectre (Figure IV-8, spectre d). Enfin, l'utilisation de deux équivalents de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ a conduit à la formation d'autres composés, comme le montre l'apparition de nouveaux pics et la disparition des pics des principales espèces observées avec moins d'équivalents de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (Figure IV-8, spectre e). Dans le spectre de masse ESI de cette réaction avec deux équivalents de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, la seule espèce autre que le ligand **107H**₄ qui a pu être identifiée était un complexe avec deux cations titane et trois ligands $\text{Ti}_2\text{107}(\text{107H}_2)_2$.

La nature du produit semble dépendre de la stœchiométrie ligand/métal, comme cela a été observé précédemment pour les réactions du Ti(IV) avec des ligands dipyrrolyldicétone.¹⁹⁷ Ainsi, sur la base de notre étude d'optimisation, une stœchiométrie de 1,25 équiv. de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ pour un équivalent de **107H**₄ a été choisie pour les études ultérieures. Quelques heures après la réaction de **107H**₄ et de 1,25 équiv. de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ dans CD_2Cl_2 à t.a., un spectre RMN DOSY à 298 K a montré le schéma de diffusion de deux espèces avec un coefficient de diffusion de $D = 4,05 \times 10^{-10}$ m²/s pour le composé principal. Le volume respectif de 7900 ± 800 Å³ a été

calculé avec l'équation de Stokes-Einstein en utilisant un modèle sphérique pour cette espèce. À titre de comparaison, une expérience DOSY a été réalisée dans les mêmes conditions avec le composé **124**, le précurseur protégé par des méthyles de **107H₄** qui est soluble dans CD₂Cl₂ contrairement à **107H₄**. Le coefficient de diffusion observé de $D = 7,10 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour **124** correspond à un volume de $1200 \pm 100 \text{ \AA}^3$ est significativement plus petit que celui de Ti₂(**107**)₂(HO*i*Pr)₄.

Pour vérifier si les atomes d'azote du ligand sont coordonnés au métal, une analyse RMN HSQC ¹H - ¹⁵N a été réalisée pour le ligand **107H₄** et le mélange brut dans CD₂Cl₂ à 298 K. Aucun décalage significatif n'a été observé pour le pic d'azote du mélange brut (277 ppm) par rapport à celui de **107H₄** (274 ppm). À titre de comparaison, la 5,6-diméthyl-1,10-phénanthroline (phen), qui est un bon ligand bidenté pour le Ti(IV), et son complexe monomère de Ti(IV) Ti(L)₂(phen) contenant deux ligands diphénylbiphénolato¹⁹⁸ (L) ont également été analysés par RMN HSQC ¹H - ¹⁵N dans CD₂Cl₂ à 298 K. Par rapport au ligand libre, le signal de l'atome d'azote de la phen a été déplacé de 308 ppm à 273 ppm dans le complexe Ti(L)₂(phen). Ce décalage démontre que la coordination au centre du titane(IV) affecte fortement la résonance de l'atome d'azote et confirme que les atomes d'azote dans l'assemblage obtenu avec **107H₄** et Ti(O*i*Pr)₄ ne sont pas coordonnés au métal.

Ensuite, une solution de cette espèce auto-assemblée a été analysée par ESI MS et un pic à $m/z = 1586,69$ a été détecté (Figure IV-10) et attribué à l'assemblage dimérique Ti₂(**107**)₂.

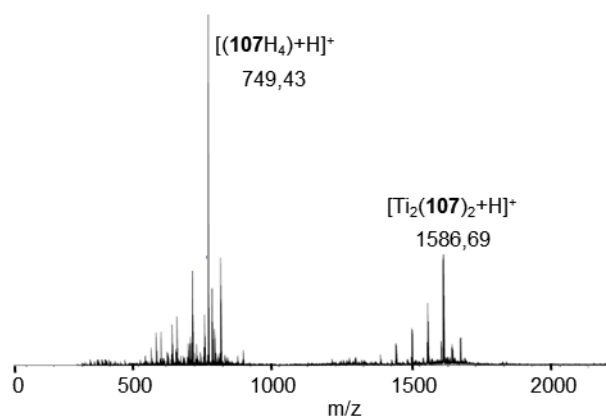


Figure IV-10. Spectre de masse ESI positif du mélange réactionnel brut entre **107H₄** et Ti(O*i*Pr)₄ (1,1 équiv.) dans CD₂Cl₂ après 48 h à 50 °C montrant un pic intense à $m/z = 1586,69$ qui correspond à l'assemblage Ti₂(**107**)₂.

Néanmoins, ce composé dinucléaire était instable puisque l'analyse d'une solution après plusieurs heures de sa préparation n'a montré qu'un pic ayant le profil isotopique du ligand

107H₄ ($m/z = 749,43$). Le spectre RMN ¹H réalisé après deux jours a également montré la disparition des pics correspondant à l'assemblage dimérique. A la place, des pics pour le ligand non lié **107H₄** ont été observés. La structure de ce complexe dinucléaire instable a été étudiée par modélisation moléculaire (*vide infra*) et sera détaillé davantage plus loin dans ce chapitre.

Pour étudier le rôle de la température sur cette réaction, le même mélange réactionnel contenant le ligand **107H₄** (1 équiv.) et Ti(O*i*Pr)₄ (1,25 équiv.) dans CD₂Cl₂ a été chauffé sous argon dans un flacon fermé à 100 °C (conditions solvothermales) pendant 3 h. Le spectre RMN ¹H du mélange brut résultant était très complexe et n'a fourni aucune information utile. L'espèce dimérique Ti₂(**107**)₂ a été détectée à 1586,6937 dans ce mélange réactionnel brut par spectrométrie de masse ESI à haute résolution mais un pic moléculaire plus intense a été observé à $m/z = 1646,7540$ et dont le modèle isotopique correspond au complexe tétramérique [Ti₄(**107**)₂(**107H**)₂(O*i*Pr)₂+2H]²⁺ (Figure IV-11). Un deuxième pic majeur a été observé pour le ligand de départ **107H₄** ($m/z = 749,4321$).

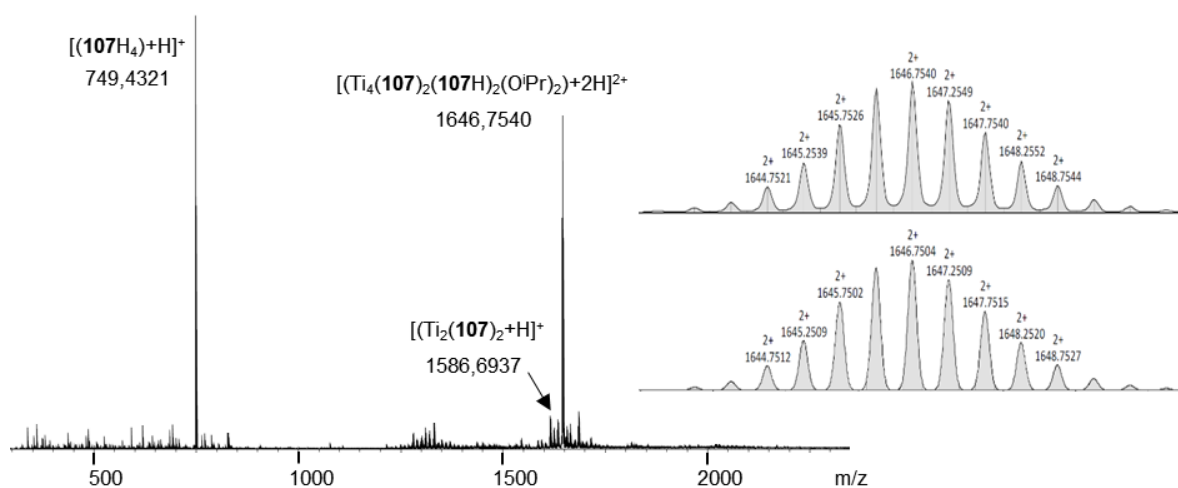


Figure IV-11. Spectre de masse à haute résolution ESI du mélange réactionnel brut après addition de Ti(O*i*Pr)₄ (1,25 équiv.) à une suspension de **107H₄** (1 équiv.) dans CD₂Cl₂ anhydre et chauffage à 100 °C pendant 3 h. L'agrandissement montre les schémas isotopiques expérimentaux (en haut) et calculés (en bas) pour [Ti₄(**107**)₂(**107H**)₂(O*i*Pr)₂+2H]²⁺.

IV-3-4. Structure cristallographique du tétramère Ti₄(**107**)₂(**107H**)₂(OEt)₂

Des cristaux orange ont été obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution du produit brut dans le toluène. La structure cristalline,⁵ résolue par Nathalie Gruber, est présentée

⁵ Données cristallographiques pour Ti₄(**107**)₂(**107H**)₂(OEt)₂ : C₂₁₁H₂₂₈N₈O₁₈Ti₄, plaquette orange, taille du cristal : 0,20 × 0,14 × 0,14 mm³, monolinique, groupe d'espace P21/n, a = 17,2634(6) Å, b = 26,8632(10) Å, c = 23,6370(8) Å, α = 90°, β = 97,173(2)°, γ = 90°, V = 10875,9(7) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1,025 Mg m⁻³, T = 120(2) K, R1[I > 2σ(I)] = 0,1125, wR2 = 0,2836. CCDC 2174910.

dans la Figure IV-12 et confirme la formation d'un complexe tétramérique de titane(IV) $\text{Ti}_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(\text{OEt})_2$ avec quatre brins de ligand $\mathbf{107H}_4$.

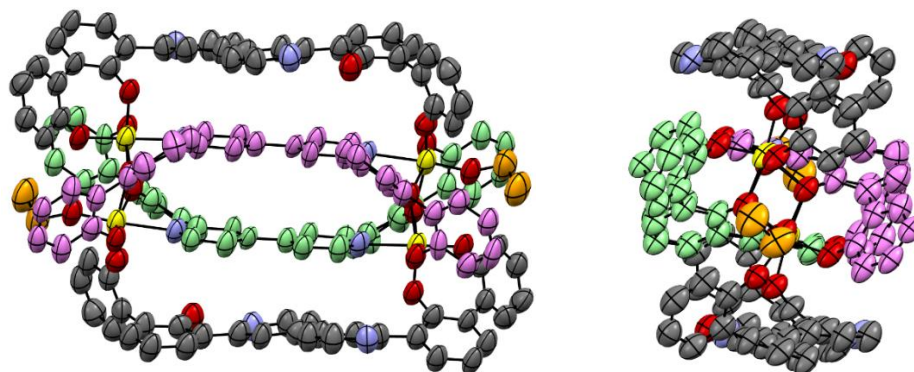


Figure IV-12. Structure cristallographique de $\text{Ti}_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(\text{OEt})_2$. Vue montrant l'arrangement parallèle des deux brins internes (gauche) et vue le long de l'axe C2 (droite). Les centres Ti(IV) sont jaunes et les atomes de carbone des éthanolates sont orange. Les atomes d'hydrogène, les *tert*-butyles et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

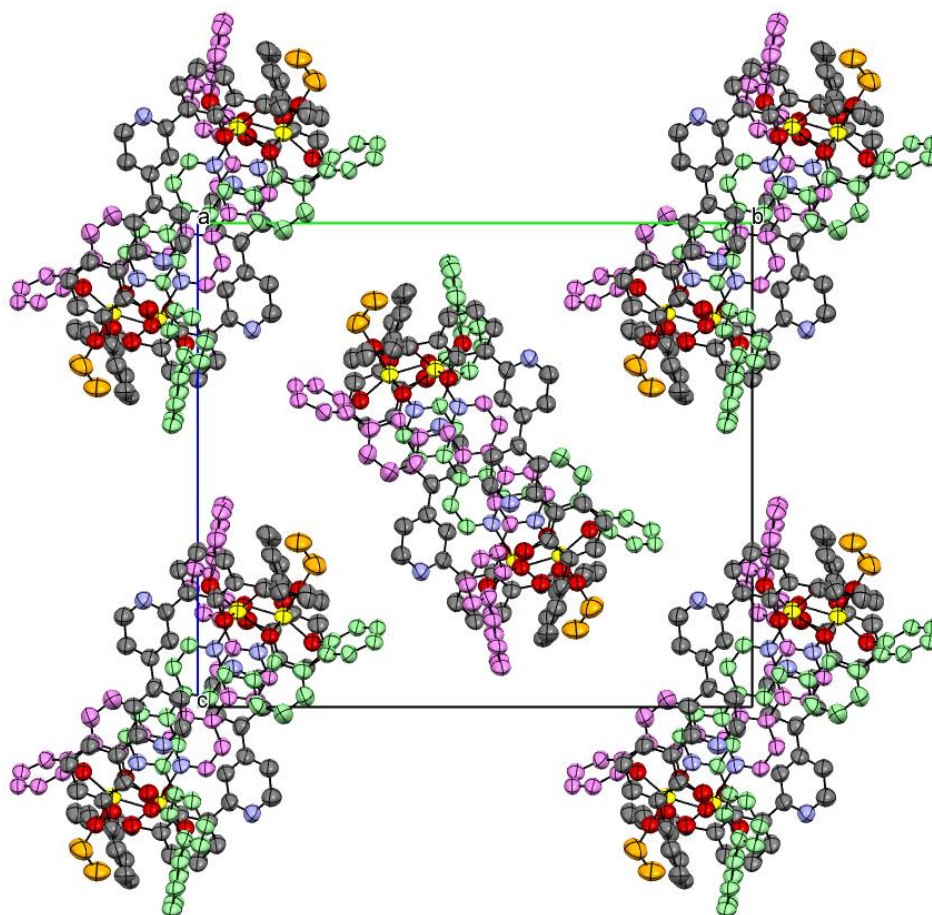
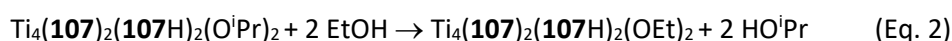
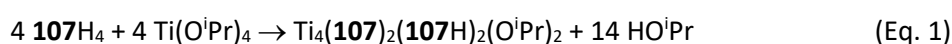


Figure IV-13. Représentation de la maille cristalline de $\text{Ti}_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(\text{OEt})_2$. Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-12.

Le complexe cristallise dans le groupe spatial P21/n centrosymétrique avec neuf molécules par cellule unitaire (Figure IV-13). Les centres de titane diagonalement opposés sont équivalents en raison d'un centre d'inversion dans la structure. Chaque atome de titane(IV) est organisé autour d'un noyau TiO₅N et est coordonné à quatre ou cinq entités phénoliques de trois ligands **107H**₄ différents et à un atome d'azote d'une unité centrale 4,4'-bipy. La sphère de coordination octaédrique de deux centres de titane est complétée par une molécule d'éthanolate qui provient d'une tentative de cristallisation initiale du même échantillon dans du CH₂Cl₂ stabilisé avec de l'éthanol. La réaction d'échange de ligands correspondante est représentée dans les équations 1 et 2.



Les quatre atomes d'oxygène phénolique des deux brins internes sont liés aux centres de titane alors que seuls trois atomes d'oxygène phénolique des brins externes participent à la coordination. Un atome d'oxygène phénolique de chacun des brins internes (représentés en rose et en vert sur la Figure IV-12) forme un pont μ -O(phénolato) entre deux centres métalliques. Des distances intermétalliques de 3,32 et 11,67 Å séparent les cations titane. Les longueurs des liaisons titane-hétéroatome sont comparables à celles rapportées dans la littérature,¹⁹⁹ les liaisons Ti-N étant plus longues que les liaisons Ti- μ -O(phénolato) et les liaisons Ti-O(phénoxyde). Des distances de 3,62-3,66 Å séparent les unités 4,4'-bipys presque parallèles des deux brins internes mettant en évidence l'empilement π intramoléculaire de ces motifs.

Bien que la 4,4'-bipy de chaque brin externe soit décalée par rapport à celle du brin interne adjacent, de courtes distances intermoléculaires allant de 3,46 à 3,83 Å sont observées là où ces motifs s'empilent. Dans l'ensemble, quatre unités de 4,4'-bipy sont empilées dans Ti₄(**107**)₂(**107H**)₂(OEt)₂ et les deux unités 4,4'-bipys internes sont liées aux centres métalliques tandis que les deux 4,4'-bipys externes sont libres.

IV-3-5. Modélisation moléculaire de l'assemblage dimérique Ti₂(**107**)₂(HOⁱPr)_n

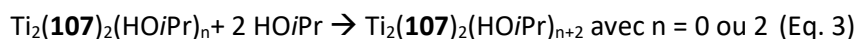
N'ayant qu'une évaluation partielle des caractéristiques structurales de l'espèce dinucléaire instable qui s'est formée en solution avant l'agrégat tétramérique final, des calculs DFT ont été effectués par le Dr. Alain Chaumont pour modéliser une structure plausible du complexe Ti₂(**107**)₂. Les études RMN de cet assemblage dimérique ont fourni des informations précieuses indiquant que le composé Ti₂(**107**)₂ est une espèce symétrique présentant une

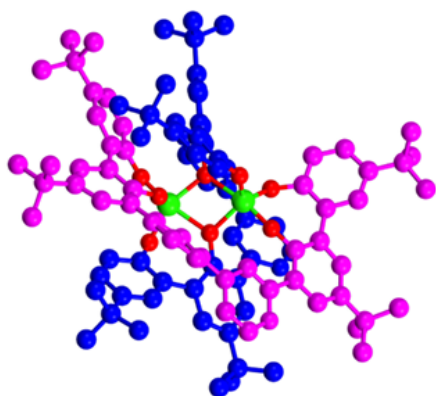
symétrie C2 et que les atomes d'azote des deux brins organiques ne sont pas liés au titane(IV). Sur la base de ces informations, des modèles ont été construits avec et sans molécules d'isopropanol coordonnées aux centres métalliques. Le nombre de molécules HO*i*Pr liées à chaque atome de Ti n'étant pas exactement connu, les structures des complexes Ti₂(**107**)₂ avec 0, 2 et 4 molécules HO*i*Pr coordonnées à chaque atome de Ti ont été optimisées. Pour chaque stœchiométrie, les deux ligands **107** ont été considérés soit dans une configuration torsadée, soit dans une configuration parallèle (non-torsadée) (Figure IV-14). Les énergies des complexes optimisés (Table IV-1) indiquent que, pour chaque composition stœchiométrique, la configuration torsadée est énergétiquement préférée à la configuration parallèle ($\Delta E = E_{\text{non-torsadé}} - E_{\text{torsadé}} = 30,1 \text{ kcal/mol}$, $20,0 \text{ kcal/mol}$ et $69,1 \text{ kcal/mol}$ pour Ti₂(**107**)₂, Ti₂(**107**)₂(HO*i*Pr)₂ et Ti₂(**107**)₂(HO*i*Pr)₄, respectivement). La plus grande stabilité de Ti₂(**107**)₂(HO*i*Pr)₄ résulte de la formation d'une structure compacte avec de nombreuses interactions π . De façon remarquable, pour les modèles torsadés et non-torsadés des différentes formules de Ti₂(**107**)₂(HO*i*Pr)_n avec n = 0 ou 2, les métaux maximisent leur nombre de coordination en formant des liaisons supplémentaires, en plus des quatre liaisons Ti-O(phénolato) par centre métallique qui ont été initialement fixées lors de la construction des modèles. Les calculs convergent vers la formation de deux ponts μ -O(phénolato) pour le modèle torsadé alors que, pour le complexe non torsadé, les sphères de coordination du TiO₄ sont complétées par une liaison Ti-N trouvée pour chaque atome de titane. Ce résultat suit les tendances observées pour la caractérisation structurale des composés de coordination Ti(IV) où les centres Ti(IV) tétracoordinés sont rares et n'ont été obtenus qu'en présence de ligands volumineux.²⁰⁰

Table IV-1. Energies totales des différents complexes (Hartree) après optimisation. Différence d'énergie ($\Delta E = E_{\text{non-torsadé}} - E_{\text{torsadé}}$) en kcal/mol entre les deux configurations d'un complexe donné.

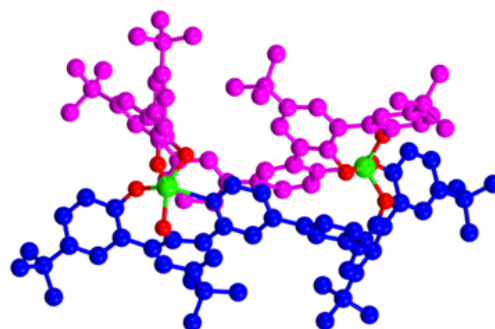
<i>Complexes</i>	<i>E_{torsadé}</i> <i>(Hartree)</i>	<i>E_{non-torsadé}</i> <i>(Hartree)</i>	<i>ΔE</i> <i>(kcal/mol)</i>
Ti₂(107)₂	-4808,82787095	-4808,77994835	30,1
Ti₂(107)₂(HO<i>i</i>Pr)₂	-5197,45682339	-5197,42487902	20,0
Ti₂(107)₂(HO<i>i</i>Pr)₄	-5586,11579326	-5586,00566706	69,1

La question de savoir combien de molécules de HO*i*Pr sont coordonnées à chaque atome de Ti a été abordée à l'aide de l'équation 3 :

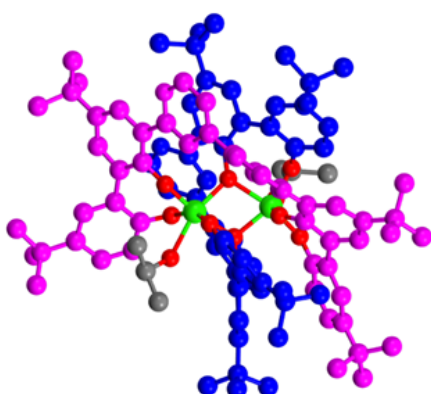




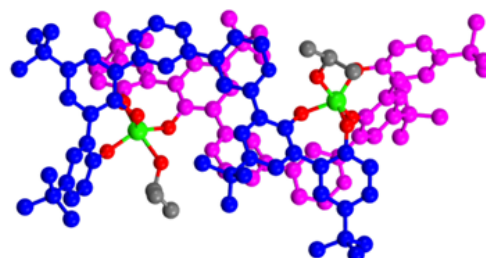
Ti₂(**107**)₂ modèle torsadé



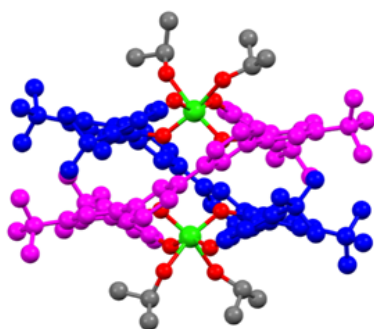
Ti₂(**107**)₂ modèle non-torsadé



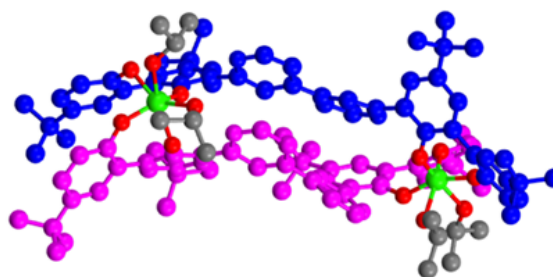
Ti₂(**107**)₂(HOiPr)₂ modèle torsadé



Ti₂(**107**)₂(HOiPr)₂ modèle non-torsadé



Ti₂(**107**)₂(HOiPr)₄ modèle torsadé



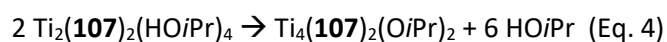
Ti₂(**107**)₂(HOiPr)₄ modèle non-torsadé

Figure IV-14. Modèles moléculaires d'un dimère torsadé ou non-torsadé Ti₂(**107**)₂(HOiPr)_n avec n = 0, 2 ou 4 molécules de HOiPr coordonnées au titane. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les titanes sont verts, les oxygènes sont rouges, les atomes de carbone des molécules de HOiPr sont gris et ceux des deux brins sont bleus et fuchsias.

Le $\Delta E = E_{\text{produits}} - E_{\text{réactifs}} = E(\text{Ti}_2(\mathbf{107})_2(\text{HOiPr})_{n+2}) - 2 E(\text{HOiPr}) - E(\text{Ti}_2(\mathbf{107})_2(\text{HOiPr})_n)$ est -48,4 kcal/mol pour n = 0 et -67,2 kcal/mol pour n = 2 dans le cas torsadé, et -58,4 kcal/mol pour n = 0 et -18,1 kcal/mol pour n = 2 dans le cas non-torsadé. Par conséquent, dans les deux configurations, le complexe le plus stable est celui dans lequel les deux centres de titane(IV) sont hexacoordinés. Il a été postulé que le processus d'auto-assemblage menant à la formation

de l'agrégat tétranucléaire $Ti_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(OiPr)_2$ implique probablement la formation d'un intermédiaire hélicoïdal $Ti_2(\mathbf{107})_2$ dans lequel deux ligands $HOiPr$ complètent la sphère de coordination de chaque métal (Figure IV-14).

Dans ce complexe dimérique, les atomes d'azote n'interagissent pas avec les centres métalliques. Cet intermédiaire est similaire au complexe dimère hélicoïdal de titane(IV) *rac*- $Ti_2(\mathbf{98})_2(O^{2-})(Na^+)_2$ rapporté par le groupe de Yashima (Schéma IV-1). Dans une deuxième étape, cette structure dinucléaire $Ti_2(\mathbf{107})_2(HOiPr)_4$ serait convertie au fil du temps en un produit final tétranucléaire thermodynamiquement stable, $Ti_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(OiPr)_2$, où un atome d'azote est coordonné à chaque Ti(IV). Si cette hypothèse de conversion de l'espèce dimérique en l'espèce tétramérique s'avère correcte, elle serait telle que donnée dans l'équation 4 :



Les facteurs expliquant la formation de cette espèce tétranucléaire sont la présence de quatre unités 4,4'-bipys empilées dans $Ti_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(OiPr)_2$ ainsi que la création de nœuds TiO_5N plutôt que des unités TiO_6 dans le précurseur dimérique. Une liaison Ti-N offre un caractère covalent plus élevé qu'une liaison Ti-O car le recouvrement orbitalaire entre les orbitales d du titane et les orbitales de l'azote (sp) est meilleur que le recouvrement orbitalaire pour une liaison Ti-O polaire. Par conséquent, ce caractère covalent expliquerait pourquoi le processus d'auto-assemblage impliquant un brin rigide portant à la fois des atomes donneurs d'azote et d'oxygène a conduit à un complexe dans lequel les nœuds Ti(IV) contenant à la fois des atomes d'azote et d'oxygène sont privilégiés.

IV-4. Assemblages de Ti(IV) avec ligands munis d'espaceurs NDIs

IV-4-1. Auto-assemblage de complexes de titane(IV) avec $133H_4$

Les premières synthèses des complexes de Ti(IV) réalisées avec des ligands portants des unités NDIs ont débuté par l'utilisation du ligand $133H_4$ ayant deux espaceurs *para*-phénylènes (Schéma IV-9). Après réaction avec $Ti(OiPr)_4$ (1,2 equiv.) à 50 °C dans CH_2Cl_2 en conditions solvothermales, la spectroscopie RMN 1H et la spectrométrie de masse n'ont pas montré la formation du dimère escompté (Table IV-2, entrée 1). Au vu des travaux de la littérature^{189,190,191} présentés en début de chapitre, il se pourrait que l'utilisation d'un ligand azoté auxiliaire dans cette réaction puisse stabiliser l'édifice par formation de deux nœuds TiO_4N_2 . Ainsi, le ligand auxiliaire azoté **bpy** a été utilisé afin de compléter la sphère de

coordination du titane (entrée 2). Cependant, la réitération de la manipulation à une température de 100 °C n'a pas changé l'issue des résultats et le dimère n'a pas été fourni.

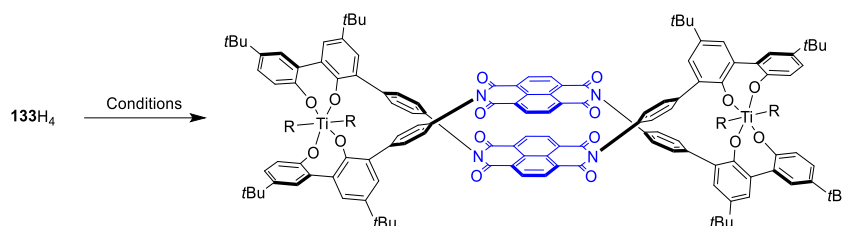


Schéma IV-9. Tentatives de synthèse d'hélicates de Ti(IV) à partir du ligand **133H₄**.

Table IV-2. Conditions de synthèse d'hélicates de Ti(IV) à partir du ligand **133H₄**.

<i>Entrées</i>	<i>Proportion 133H₄:Ti(OiPr)₄</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Durée</i>	<i>Ligand auxiliaire (L)</i>	<i>Proportion Ti:L</i>	<i>Produit détecté (ESI MS)</i>
1	1:1,2	CD ₂ Cl ₂	50	14 h	<i>i</i> PrOH	1:2	Non
2	1:1,2	CD ₂ Cl ₂	100	14 h	bpy	1:1	Non

IV-4-2. Auto-assemblage de complexes de titane(IV) avec **134H₄**

D'une façon générale, le ligand **133H₄** présente une solubilité médiocre dans la plupart des solvants organiques et ce même à des températures élevées, hormis dans le diméthylsulfoxyde. Concomitamment à ces premières réactions, le ligand **134H₄**, possédant deux espaceurs *meta*-phénylènes et ayant une bien meilleure solubilité que **133H₄** dans les solvants halogénés ou les hydrocarbures, a fourni des résultats préliminaires intéressants. Le ligand **134H₄**, plus prometteur, a alors été rapidement préféré à son analogue peu soluble (Schéma IV-10).

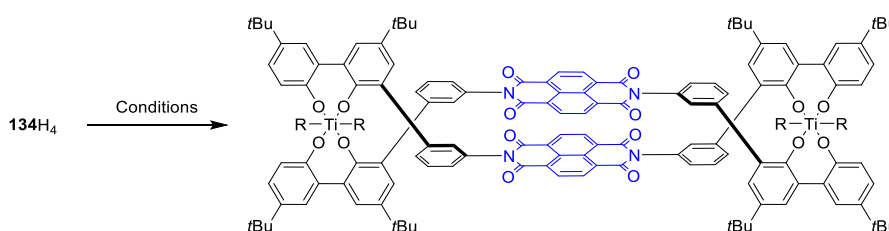


Schéma IV-10. Synthèses d'hélicates de Ti(IV) à partir du ligand **134H₄**.

Table IV-3. Conditions de synthèse d'hélicates de Ti(IV) à partir du ligand **134H₄**.

Entrées	Proportion 134H₄ :Ti(OiPr) ₄	Solvant	T (°C)	Durée	Ligand auxiliaire (L)	Proportion Ti:L	Produit détecté (ESI MS)
1	1:1,2	CD ₂ Cl ₂	t.a.	30 min	<i>i</i> PrOH	1:2	Oui
2	1:1,2	CD ₂ Cl ₂	t.a.	30 min	opda	1:1	Oui
3	1:1,2	Toluène	100	20 h	opda	1:1	Non
4	1:1,2	Toluène	100	20 h	bpym	1:1	Oui
5	1:1,2	Toluène	100	20 h	DHA	1:2	Oui
6	1:1,2	CD ₂ Cl ₂	100	20 h	bpv	1:1	Oui
7	1:1	CHCl ₃	100	45 min	tbpy	1:1	Oui

Après addition de Ti(OiPr)₄ (1,2 équiv.) à une solution de **134H₄** dans CD₂Cl₂ à t.a (Table IV-3, entrée 1), le spectre RMN ¹H du brut réactionnel montre la consommation quasi complète du ligand de départ en plus de la formation d'une nouvelle espèce symétrique d'après le nombre de signaux (Figure IV-15, spectre du milieu). La spectrométrie de masse montre distinctement la présence d'un pic m/z = 2132,73 correspondant au dimère Ti₂(**134**)₂ désiré. Aucune molécule de HOiPr coordonnée au centre métallique n'a été observée lors de cette analyse. Après plusieurs jours passés dans le tube RMN, la même solution du brut réactionnel présente majoritairement les signaux du ligand **134H₄** et aucun signal du dimère Ti₂(**134**)₂.

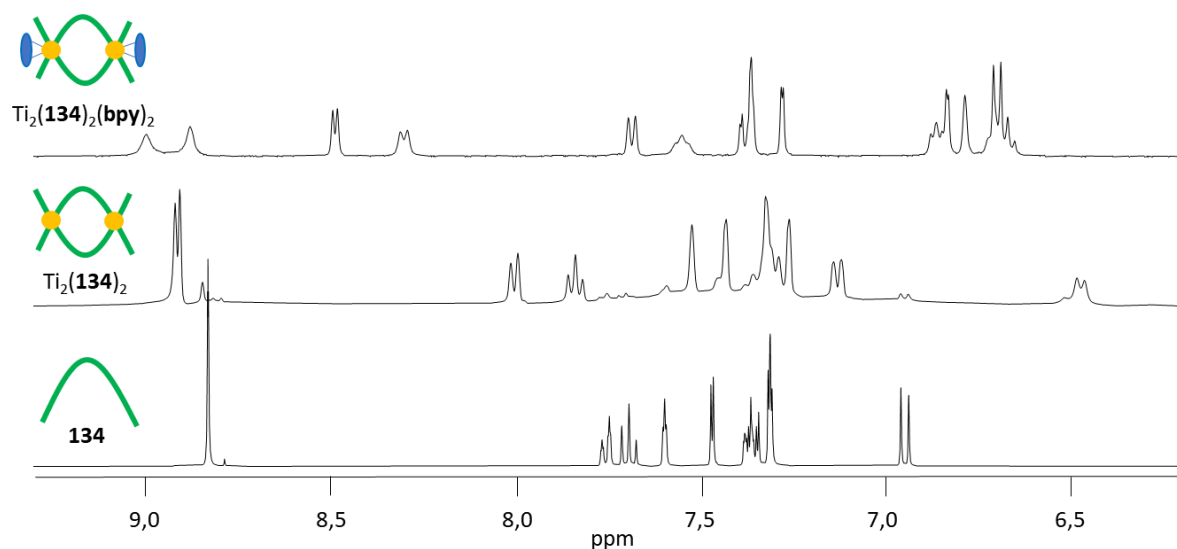


Figure IV-15. Région aromatique des spectres RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **134H₄** (en bas), de la réaction entre **134H₄** (1 équiv.) et Ti(OiPr)₄ (1,2 équiv.) dans CD₂Cl₂ à t.a. (milieu) puis de la réaction entre **134H₄** (1 équiv.), Ti(OiPr)₄ (1,2 équiv.) et **bpv** dans CD₂Cl₂ à 100 °C en conditions solvothermales (milieu).

A nouveau, l'ajout de ligands azotés auxiliaires dans le milieu réactionnel pourrait permettre d'obtenir un complexe stable. Ainsi, une série de ligands azotés mono ou bidentates a été employée dans la suite des réactions. Le composé **opda** a été le premier ligand auxiliaire utilisé dans cet objectif (entrée 2) et sa réaction (1 équiv.) avec **134H₄** et Ti(OiPr)₄ dans CD₂Cl₂ à t.a. a bien formé le complexe désiré Ti₂(**134**)₂(**opda**)₂ d'après la spectrométrie de masse. Cependant, une analyse RMN DOSY à 298 K dans CD₂Cl₂ a montré le schéma de diffusion de deux espèces avec des coefficients de diffusion de $D = 2,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2,30 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ calculés avec l'équation de Stokes-Einstein en utilisant un modèle sphérique. Les volumes respectifs de $21200 \pm 2120 \text{ \AA}^3$ et $43300 \pm 4330 \text{ \AA}^3$ suggèrent la présence d'oligomères dans le milieu réactionnel. L'analyse RMN DOSY du ligand de départ **134H₄**, réalisée dans des conditions identiques, montre une diffusion rapide $D = 6,00 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ du composé qui a un volume de $2440 \text{ \AA}^3 \pm 240 \text{ \AA}^3$. La même réaction réalisée à 100 °C dans le toluène (entrée 3) n'a pas fourni le dimère attendu d'après la spectrométrie de masse.

Ensuite, le ligand **bpym** (1 équiv.) a été utilisé dans des conditions identiques à la réaction précédente (entrée 4). Ce ligand auxiliaire possède un angle de chélation similaire à **opda** mais est plus volumineux et bénéficie de deux cycles aromatiques au lieu d'un seul. Il peut agir comme un verrou moléculaire, augmentant ainsi la stabilité du complexe final formé. A l'issue de la réaction entre **134H₄**, **bpym** et Ti(OiPr)₄, un précipité orange a été formé. Après filtration et séchage, son spectre RMN ¹H s'est révélée être complexe mais présente néanmoins des signaux bien définis semblant correspondre à un mélange d'au moins deux produits dont le dimère Ti₂(**134**)₂(**bpym**)₂ d'après la spectrométrie de masse. Des monocristaux rouges ont été obtenus après une diffusion lente de vapeur d'acétone dans une solution du précipité dans le chlorobenzène. La structure à l'état solide correspondante aurait permis d'avoir un meilleur aperçu de la nature des complexes présents dans ce précipité mais malheureusement, ces cristaux ne diffractaient que trop peu et aucune structure cristallographique n'a pu être résolue.

Le ligand monodentate **DHA** pourrait stabiliser le complexe par formation d'une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène coordonné sur le titane. Ce ligand auxiliaire **DHA** (2 équiv.) a alors été sélectionné dans la tentative de synthèse suivante et dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment (entrée 5). La spectroscopie ¹H RMN montre principalement du ligand de départ mais des traces du dimère attendu Ti₂(**134**)₂(**DHA**) avec une seule molécule de **DHA** coordonnée au titane ont été observées par spectrométrie de masse. Il est possible que l'encombrement stérique autour du titane soit trop important pour que chaque cation métallique puisse accueillir deux molécules de **DHA**.

Nous avons décidé de revenir sur l'utilisation d'un ligand bidentate. Pour cela, le ligand auxiliaire **bpy** a été réagi avec le ligand dans CD_2Cl_2 à $100\text{ }^\circ\text{C}$ en conditions solvothermales (entrée 6). Cette fois-ci, le spectre RMN ^1H obtenu pour le brut réactionnel est bien défini et montre la consommation totale du ligand de départ ainsi que la formation d'une espèce majoritaire symétrique (Figure IV-15, spectre du haut). Une purification du brut réactionnel par colonne chromatographique sur alumine a permis l'obtention d'un échantillon pur du nouveau complexe formé. Son analyse par spectrométrie de masse révèle la présence d'une série de pics correspondant au dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_n$ substitué par $n = 0, 1$ ou 2 molécules **bpy** (Figure IV-16).

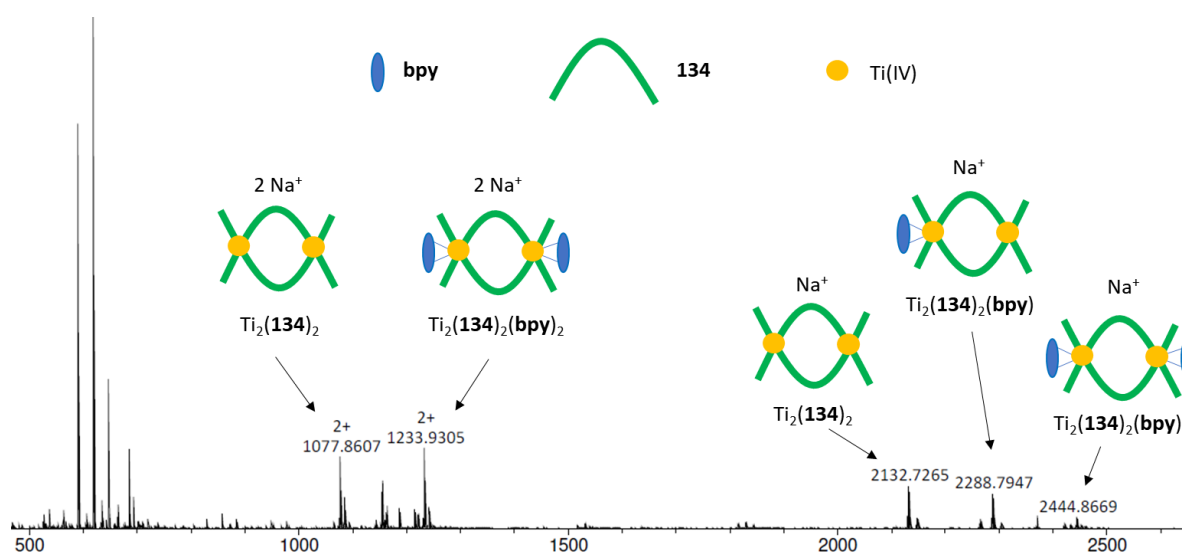


Figure IV-16. Spectre de masse à haute résolution ESI du dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_n$ ($n = 0, 1$ ou 2).

IV-4-3. Electrochimie et spectroélectrochimie du ligand $\mathbf{134H}_4$ et du dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$

Afin de savoir si un π -dimère intramoléculaire pouvait se former dans le complexe $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$ en solution, des études d'électrochimie et de spectroélectrochimie ont été réalisées par les professeurs Corinne Boudon et Laurent Ruhlmann sur ce complexe dimérique ainsi que sur le ligand de départ $\mathbf{134H}_4$, qui sert de référence, dans du 1,2-DCE et en présence de hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF_6) comme sel de fond. Dans ces conditions, le voltampérogramme cyclique du ligand $\mathbf{134H}_4$ montre deux processus rédox à $-1,01$ et $-1,48\text{ V}$ vs. Fc^+/Fc correspondant au transfert d'un électron et pouvant être attribués à la formation du radical-anion et du dianion respectivement (Figure IV-17a, courbe rouge). Ces transferts d'électrons sont réversibles malgré les ΔE_p de 120 et 90 mV pour les premiers et deuxièmes transferts, respectivement.

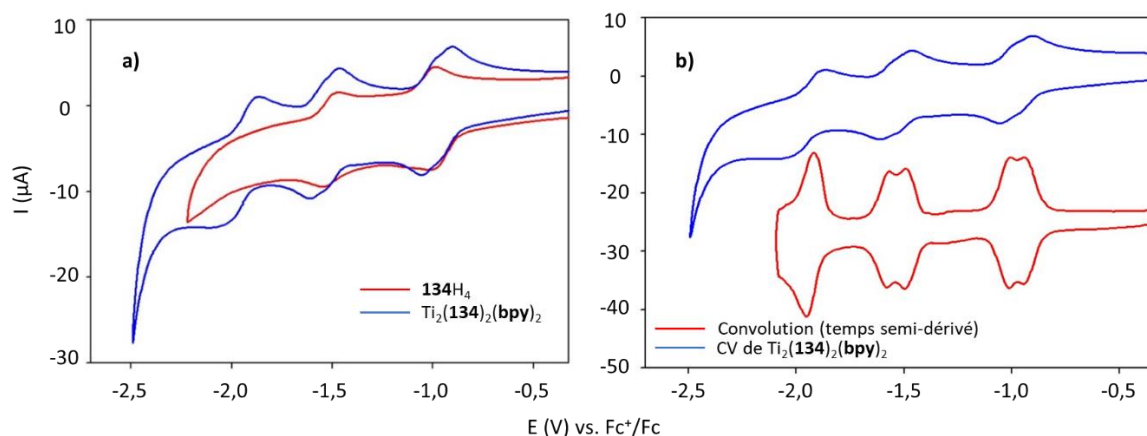


Figure IV-17. a) Voltampérogrammes cycliques de $134H_4$ à 1×10^{-3} M dans du 1,2-DCE (courbe rouge) et de $Ti_2(134)_2(bpy)_2$ à 5×10^{-4} M (courbe bleue) en présence de TBAPF₆ 0,1 M (électrode de travail : carbone vitreux, vitesse de balayage $v = 0,1$ V/s⁻¹); b) Courbe de convolution de la CV de $Ti_2(134)_2(bpy)_2$.

Table IV-4. Potentiels mesurés par voltampérométrie cyclique des composés $134H_4$ et $Ti_2(134)_2(bpy)_2$ dans du 1,2-DCE en présence de TBAPF₆ 0,1 M, électrode de travail en carbone vitreux, $v = 0,1$ V/s⁻¹.

Composé	Potentiels (V vs. Fc^+/Fc)			ΔE_p (mV)		
	E^0_{Red1}	E^0_{Red2}	E^0_{Red3}	ΔE_p^1	ΔE_p^2	ΔE_p^3
$134H_4$	-1,01	-1,48	--	120	90	--
$Ti_2(134)_2(bpy)_2$	-0,96	-1,41	-1,98	60	60	60
	-1,01	-1,60		60	60	60

Pour sa part, le voltampérogramme cyclique du dimère $Ti_2(134)_2(bpy)_2$ montre trois processus redox (Figure IV-17, courbe bleue). En comparant les potentiels rédox des deux composés (Table IV-4), les deux premiers processus rédox de $Ti_2(134)_2(bpy)_2$ sont attribués à des transferts d'électrons centrés sur les espaces NDI mais le troisième, à -1,98 V vs. Fc^+/Fc , est attribué au couple rédox titane(IV/III). Les deux premiers processus rédox de $Ti_2(134)_2(bpy)_2$ sont tous les deux dédoublés en deux vagues monoélectroniques à -0,96 et -1,01 V puis à -1,41 et -1,60 V vs. Fc^+/Fc . Ce dédoublement, qui est facilement observé sur la courbe de convolution (Figure IV-17b, courbe rouge), indique que le changement de degré d'oxydation d'une unité NDI est perceptible pour la deuxième unité NDI. Le transfert d'électron sur le deuxième NDI est donc rendu légèrement plus difficile par des répulsions de nature coulombienne. Ces processus sont réversibles avec des ΔE_p de 60 mV.

Les études de spectroélectrochimie ont été effectuées sur une grille d'or dans du 1,2-DCE + TBAPF₆ 0,1 M et une électrode d'AgCl/Ag comme référence, sur une fenêtre spectrale allant de 300 à 2000 nm. Les mesures avec $Ti_2(134)_2(bpy)_2$ ont été réalisées à une concentration

en macrocycle de 5×10^{-4} M et, dans le cas de **134H₄**, à une concentration de 1×10^{-3} M c'est-à-dire à une concentration équivalente en unités NDIs. Le spectre d'absorption UV-visible proche infrarouge du ligand **134H₄** après la première réduction (Figure IV-18, point rouge sur le CV et spectre rouge) montre une diminution de l'intensité des bandes situées dans l'UV et la croissance simultanée de nouvelles bandes dans le visible (Figure IV-18, spectre en rouge). Ces nouvelles bandes sont typiques d'un radical-anion NDI^{•-}. Aucune autre bande n'est observés qui correspondrait à la formation d'un π -dimère (vers 1000 nm) ou un π -mère (vers 1700 nm).^{54,74} Le spectre obtenu après la deuxième réduction de chaque NDI (Figure IV-18, point vert sur le CV et spectre vert) ne montre aucun changement dans le proche infrarouge jusqu'à 2000 nm (pas représenté sur la Figure IV-18).

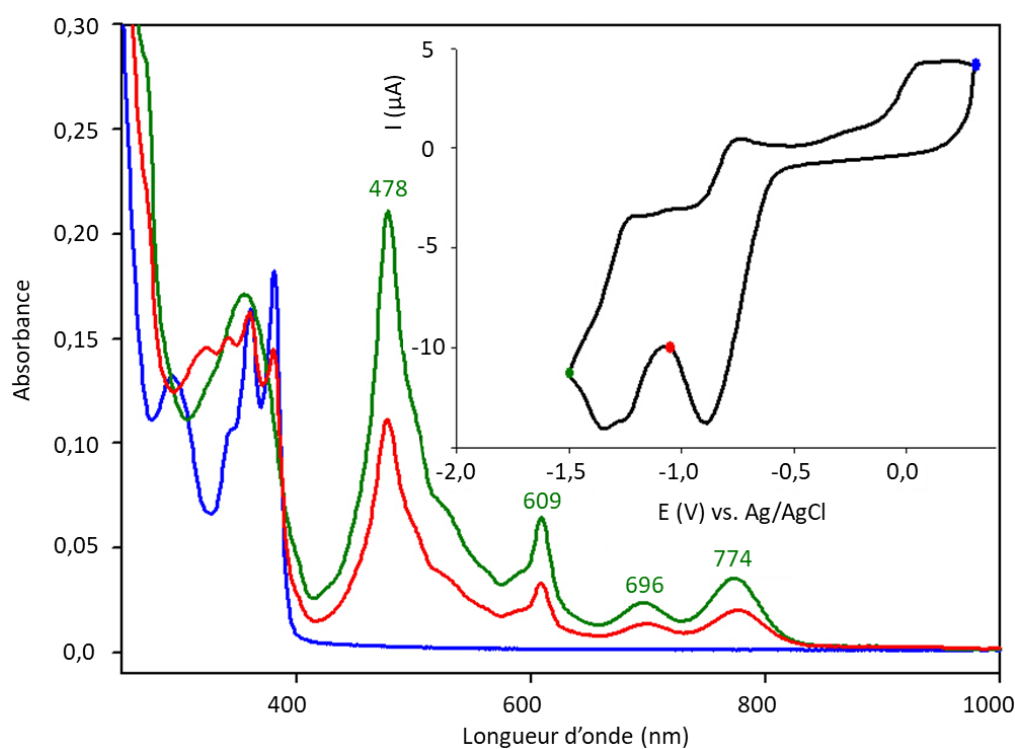


Figure IV-18. Voltampérogramme cyclique du composé **134H₄** et spectre UV-visible-proche infrarouge au cours de la réduction du composé **134H₄** dans une solution à 1×10^{-3} M dans du 1,2-DCE en présence de TBAPF₆ 0,1 M (électrode de travail : grille d'or, électrode de référence : AgCl/Ag, trajet optique : 0,2 mm).

Les spectres d'absorption UV-visible proche infrarouge du dimère Ti₂(**134**)₂(bpy)₂ après la réduction à un ou deux électrons de chaque NDI (Figure IV-19, points rouges et verts) sont semblables à ceux de **134H₄** après la première et deuxième réduction et ne montrent pas

de bande d'absorption vers 1000 nm caractéristique de la formation d'un π -dimère intramoléculaire ni vers 1700 nm pour un π -mère.

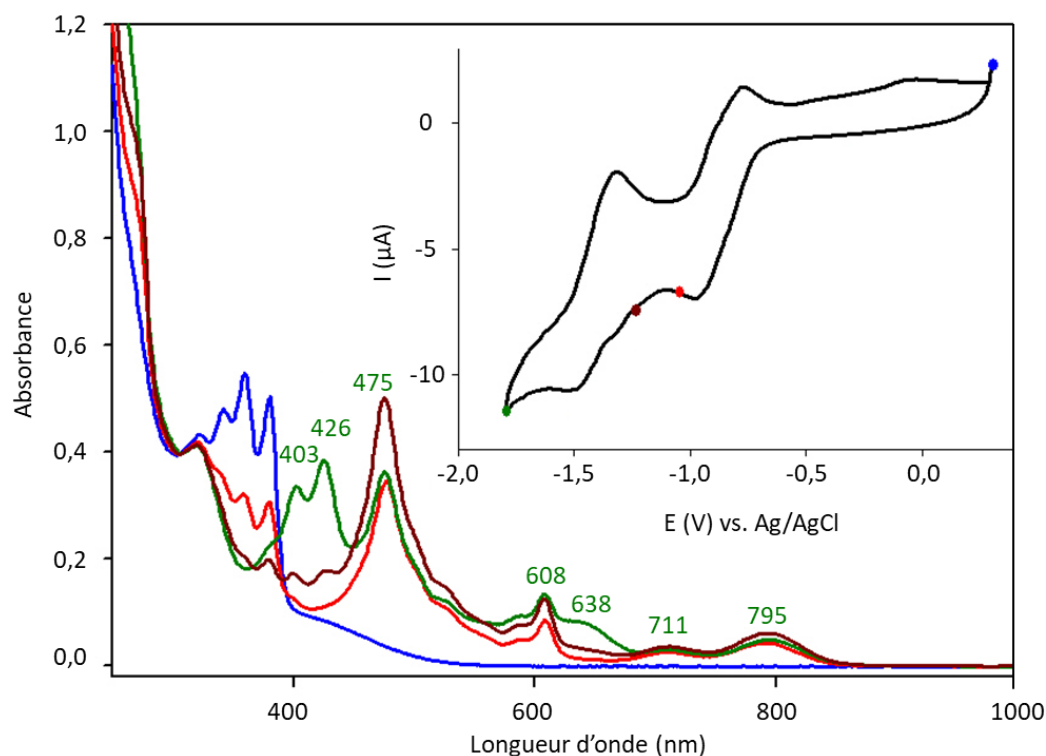


Figure IV-19. Voltampérogramme cyclique et spectres UV-visible-proche infrarouge au cours de la réduction du composé $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$ dans une solution à 1×10^{-3} M dans du 1,2-DCE en présence de TBAPF_6 0,1 M, (électrode de travail : grille d'or, électrode de référence : AgCl/Ag , trajet optique : 0,2 mm).

Les études de spectroélectrochimie du ligand $\mathbf{134H}_4$ et de $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$ ont souligné l'absence de bande d'absorption dans le proche infrarouge caractéristique du π -dimère de NDI et donc le manque de mouvement de contraction et d'extension dans l'édifice dinucléaire. Ce résultat décevant peut être expliqué par la structure cristallographique du macrocycle, obtenue après les analyses spectroélectrochimiques.

IV-4-4. Structure cristallographique du dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$

Une diffusion lente de vapeur d'acétonitrile dans une solution du dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$ dans du chlorobenzène a formé des monocristaux orange adaptés à la diffraction par rayons X. La structure à l'état solide, résolue par Brice Kauffmann (Institut Européen de Chimie et Biologie, Bordeaux) révèle un complexe de Ti(IV) à double brin construit autour de deux nœuds TiO_4N_2 dans lequel chaque atome de titane est coordonné à la fois par les deux groupements phénolato de chaque ligand $\mathbf{134H}_4$ et par les atomes d'azote du

ligand auxiliaire **bpy** (Figure IV-20).⁶ Le complexe cristallise dans le groupe spatial $P4_32_12$ tétragonal avec cinq molécules par cellule unitaire (Figure IV-20, en bas). Le complexe est un mésocate dans lequel les deux ligands NDIs ne sont pas entrelacés mais disposés côte-à-côte. La structure est stabilisée par interactions π en provenance des deux espaceurs *meta*-phénylènes des ligands et les **bpy**s prises en sandwich entre ces groupements aromatiques. La distance entre ces unités est de 3,5 Å.

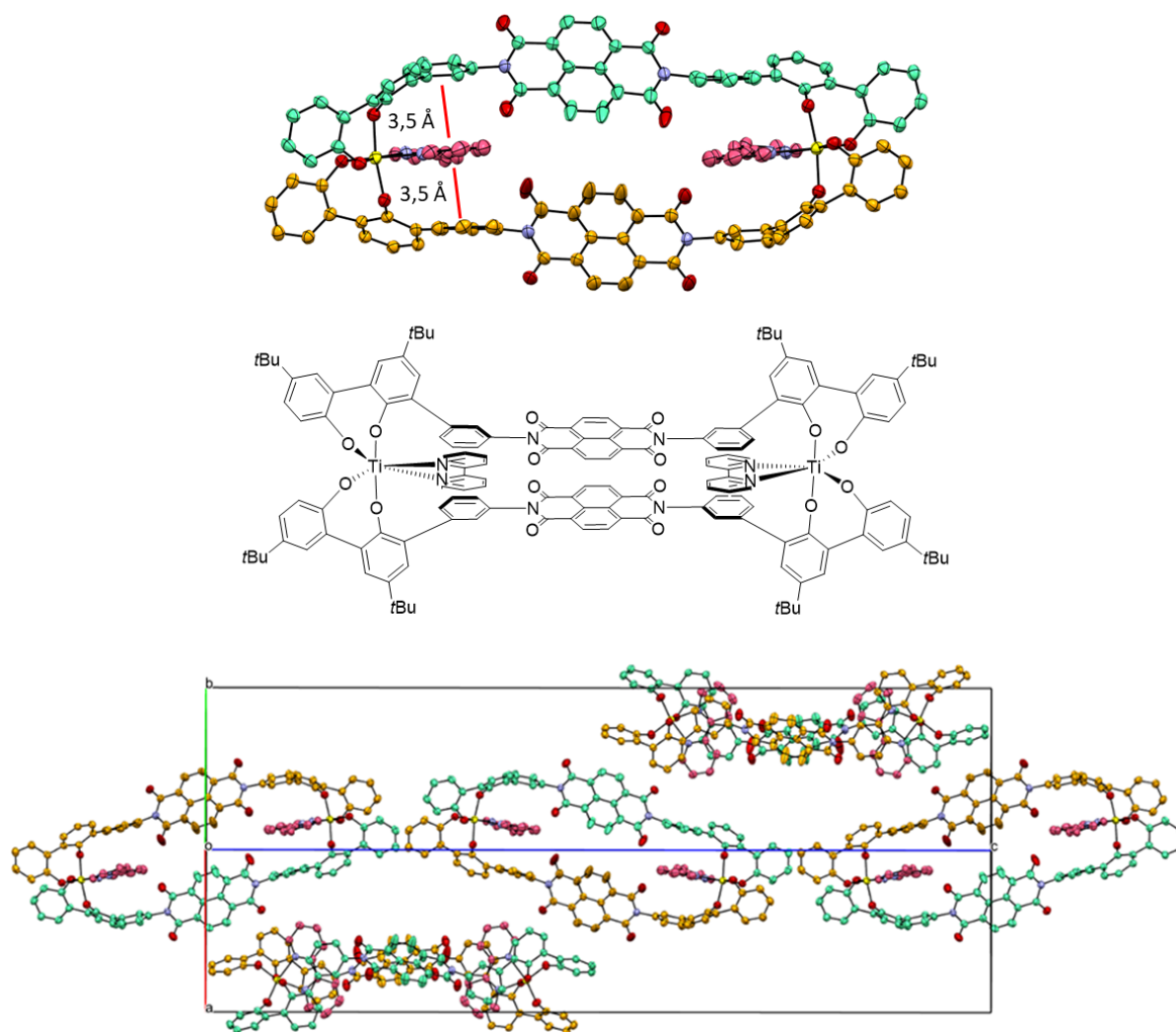


Figure IV-20. Structure cristallographique de $\Delta,\Delta\text{-Ti}_2(\mathbf{134})_2(\mathbf{bpy})_2$ (haut), schéma associé (centre) et représentation de la maille cristalline (bas). Les atomes d'oxygène sont en rouge, les azotes en bleu clair, le titane en jaune, les **bpy**s en mauve, les atomes de carbone des brins en vert et orange. Les hydrogènes et les groupements *t*-Bu ne sont pas représentés dans la structure à l'état solide pour des raisons de clarté. Facteur R = 5,79.

⁶ Données cristallographiques pour $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\mathbf{bpy})_2$: $\text{C}_{152}\text{H}_{132}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Ti}_2$, $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$, $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$, prisme orange, taille du cristal $0,1 \times 0,1 \times 0,01 \text{ mm}^3$, tétragonal, groupe d'espace $P4_32_12$, $a = 17,31966(12) \text{ \AA}$, $b = 17,31966(12) \text{ \AA}$, $c = 59,2091(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 90,0^\circ$, $V = 17761,0(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1,020 \text{ g/cm}^3$, $T = 150 \text{ K}$, $R_1[|I > 2\sigma(I)|] = 0,0579$, $wR_2 = 0,1672$.

Le positionnement des ligands **bpys** à l'intérieur de la cavité du complexe a pour conséquence de limiter le degré de mobilité des unités NDIs qui ne sont pas positionnées parallèlement comme initialement souhaité mais pivotés l'un à l'autre avec un angle de $112,97^\circ$ entre les deux plans qui les traversent (Figure IV-20, à gauche). Les deux nœuds TiO_4N_2 du complexe ont une hélicité Δ (Figure IV-20, à droite) et les longueurs des liaisons Ti-O vont de $1,856(3)$ Å pour la plus courte à $1,913(2)$ Å pour la plus longue. Les deux liaisons Ti-N sont plus longues et mesurent $2,227(3)$ Å et $2,233(3)$ Å. La distance séparant les deux atomes de titane est de $19,304$ Å. Le facteur R de $5,79$ prouve qu'il y a peu de désordre dans cette structure.

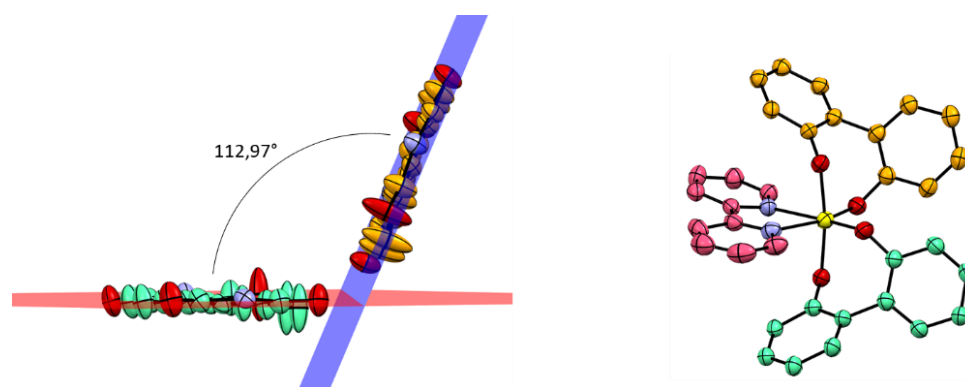


Figure IV-20. Représentation de l'angle formé entre les deux plans traversant les unités NDIs du complexe $\Delta,\Delta\text{-Ti}_2(\mathbf{134})_2(\mathbf{bpy})_2$ (gauche) et conformation Δ des nœuds TiO_4N_2 (droite).

Afin de contourner le problème du manque de coplanarité des unités NDIs de ce complexe empêchant la π -dimérisation intramoléculaire, nous avons envisagé d'utiliser un ligand azoté auxiliaire bidentate encombré afin de le forcer à se placer à l'extérieur de la cavité formée par les ligands et laisser la possibilité aux NDIs d'être coplanaires. La **dtbpy**, présentant le même angle de chélation que **bpy** et encombrée par la présence de deux substituants *tert*-butyles, a été désignée comme nouveau candidat. Pour se faire, ce ligand auxiliaire en quantité stœchiométrique a réagi avec $\mathbf{134H}_4$ et $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ dans CHCl_3 à 100°C en conditions solvothérmiques (Schéma IV-10, entrée 7). A nouveau, la spectroscopie RMN ^1H montre la consommation totale du ligand de départ et la formation d'un nouveau complexe symétrique. Ce complexe a pu être purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (Figure IV-21) et la spectrométrie de masse confirme qu'il s'agit du dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\mathbf{dtbpy})_2$ souhaité.

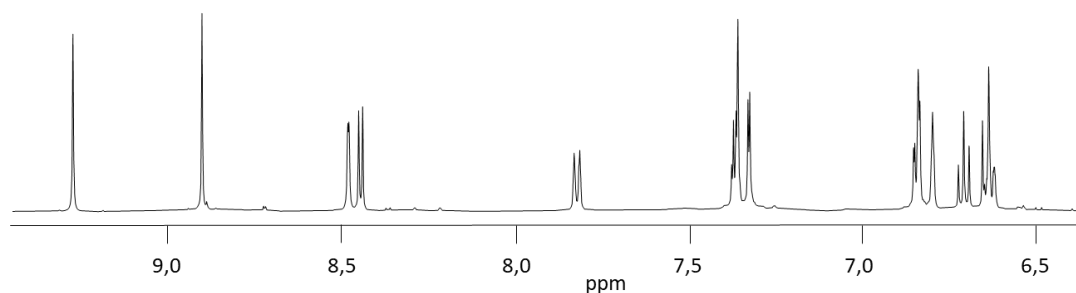


Figure IV-21. Région aromatique du spectre RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{dtbp})_2$ obtenu après purification.

Les conditions réactionnelles seront néanmoins à améliorer car le rendement de la réaction est pour le moment de 22%. Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de vapeurs d' Et_2O dans une solution du dimère dans du toluène. La résolution de la structure cristallographique correspondante est actuellement en attente et des analyses spectroélectrochimiques de $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{dtbp})_2$ sont programmées. Nous espérons évidemment observer une π -dimérisation intramoléculaire lors de cette dernière analyse.

IV-5. Conclusion

La différence de flexibilité entre les deux ligands biphenoliques $\mathbf{107H}_4$ et $\mathbf{108H}_4$ incorporant un noyau 4,4'-bipy dicte le type de complexe formé avec $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, à savoir un complexe monométallique chiral $\text{Ti}\mathbf{108}(\text{DMF})_2$ avec $\mathbf{108H}_4$ contenant un espaceur phényle, ou un complexe tétramérique de titane(IV) avec le ligand $\mathbf{107H}_4$ plus court et plus rigide. Pour le ligand $\mathbf{108H}_4$, les atomes d'azote sont des spectateurs et n'interagissent pas avec le centre métallique. Dans ce cas, les exigences stéréo-électroniques du métal peuvent être entièrement satisfaites grâce à la flexibilité du ligand et à l'utilisation d'un solvant coordinant. La situation est différente pour le processus d'auto-assemblage impliquant $\mathbf{107H}_4$. Ce ligand rigide forme d'abord un intermédiaire hélicoïdal $\text{Ti}_2(\mathbf{107})_2$ avec des nœuds TiO_6 . Cet intermédiaire instable semble ensuite évoluer vers un agrégat tétranucléaire thermodynamiquement stable, $\text{Ti}_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(\text{OiPr})_2$, avec quatre nœuds TiO_5N . Cette architecture tétramérique peut être favorisée par le caractère plus covalent des liaisons Ti-N par rapport aux liaisons Ti-O ainsi que par les interactions d'empilement π des sous-unités bipyridines.

Le manque de solubilité dans les solvants organiques du composé $\mathbf{133H}_4$, comportant un espaceur *para*-phénylène relié à un NDI, a compliqué les synthèses en présence de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. Son analogue plus soluble $\mathbf{134H}_4$ a fourni un dimère de titane $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$ de type mésocate en présence de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ et de **bpy** comme ligand azoté auxiliaire. La spectroélectrochimie de

ce composé n'a pas montré la formation d'un π -dimère intramoléculaire entre les deux unités NDIs. Deux facteurs peuvent expliquer ce résultat : le manque de coplanarité des NDIs et une rigidité importante de la structure induite par des interactions π entre les **bpys** et les espaceurs *meta*-phénylènes des ligands **134**. Pour éviter l'inclusion des ligands azotés auxiliaires dans la cavité formée par les unités NDIs, les ligands auxiliaires encombrés **dtbpy**s ont été employés. La spectroscopie RMN ^1H a révélé la présence d'un composé symétrique qui correspond au dimère $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\mathbf{dtbpy})_2$ d'après la spectrométrie de masse et les analyses spectroélectrochimiques de ce composé sont en cours.

Conclusion générale

Afin d'étendre la gamme d'édifices réversiblement contractiles par π -dimérisation intramoléculaire, plusieurs 4,4'-bipys différemment substituées en positions 3,3' ont été synthétisées dans le but de trouver un candidat idéal à la synthèse d'un cyclophane bis-viologène à adsorber sur du HOPG. Les études préliminaires par STM de ces composés ont mis en lumière une 4,4'-bipy portant des substituants résorcinols munis de longues chaînes alkoxy capable de s'auto-organiser sur le HOPG. Le viologène correspondant a pu être préparé à l'échelle du gramme et les résultats des études AFM de son adsorption sur HOPG ont montré la formation de structures sous forme de rubans. À la suite de ces résultats, la synthèse du cyclophane bis-viologènes a été entreprise suivant différentes voies synthétiques, dont certaines appuyées sur des travaux du laboratoire. Ce cyclophane n'a pour l'heure actuelle pas encore été obtenu mais des stratégies de synthèse alternatives laissent entrevoir la possibilité de surmonter les difficultés synthétiques rencontrées.

Nous avons tenté de préparer un second type d'interrupteur moléculaire par la synthèse d'hélicates de bore à partir de ligands munis d'entités 2,2'-biphénols et d'espaceurs 4,4'-bipys. Après avoir essuyé des échecs de synthèse au début du projet, deux ligands ont pu être obtenus sur plusieurs centaines de milligrammes et ont été utilisés pour la préparation de spiroborates. Un mélange de dimère et de trimère a été obtenu et chacun de ces complexes a pu être isolé et entièrement caractérisé. Leur séparation reste néanmoins à améliorer en prenant en compte la fragilité de l'espèce dimérique qui se dissocie sur phase solide. Des tentatives de quaternisation des atomes d'azotes du dimère ont été effectuées pour former l'édifice final, malheureusement sans succès.

Simultanément à la synthèse des spiroborates, l'auto-assemblage en solution des ligands préalablement préparés en présence d'une source de titane(IV) a été étudiée. Selon la longueur ou la rigidité du ligand, les édifices formés sont très différents. Ainsi, un complexe monomérique a pu être obtenu en présence d'un ligand ayant un espaceur central 4,4'-bipy et une longueur adéquate permettant le repliement sur un centre métallique Ti(IV). Son analogue plus court a, quant à lui, formé une espèce dimérique instable qui est convertie en un produit tétramérique thermodynamiquement stable après chauffage. L'utilisation de ligands munis d'espaceurs NDIs pourrait permettre de contourner les problèmes de quaternisation des atomes d'azote des 4,4'-bipys précédemment rencontrés en plus de former des édifices neutres. Pour cela, deux nouveaux ligands portant ces unités rédox-actives ont été préparés et engagés dans

des réactions d'auto-assemblages en présence de titane(IV). Selon la nature du ligand auxiliaire azoté employé, il a été possible d'obtenir deux espèces dimériques assez stables pour être isolées et entièrement caractérisée. Le premier dimère obtenu n'a pas montré la formation de π -dimère intramoléculaire en solution lors des analyses électrochimiques et spectroélectrochimiques ce qui s'explique notamment par le manque de coplanarité des deux unités NDIs observé dans la structure cristallographique. La résolution de la structure à l'état solide du second dimère obtenu est attendue et des analyses spectroélectrochimiques sont actuellement programmées. Ces dernières nous permettront de confirmer si la formation d'un π -dimère intramoléculaire est possible dans ce complexe.

V. Experimental part

V-1. General methods and materials

MnO₂ (activated ≤90%) was purchased from Honeywell (63548). All other reagents and products were purchased from Sigma Aldrich, Alfa Aesar or TCI and used as received. THF and toluene were distilled over Na/benzophenone. NEt₃ was dried and distilled over NaOH. ZnCl₂ was dried by melting under high vacuum with a heat gun. The heating was stopped when the compound started to bubble, and a white coating appeared in the flask. After cooling to rt, the flask was filled with argon and the crystalline reagent was dissolved in the desired amount of solvent before addition to the organolithium. EtOH used for the spiroborates synthesis was distilled over CaCl₂ and dried over 4 Å molecular sieves for at least 48 h before use. A 0.10 M stock solution of NaBH₄ (37,8 mg, 1.00 mmol) in dry EtOH (10 mL) was freshly prepared and used to synthesize the spiroborates. The reactions with Ti(OiPr)₄ were run in an argon bag with dry glassware. For reactions with titanium(IV) isopropoxide, the toluene was distilled over Na/benzophenone and dried over 4 Å molecular sieves for at least 48 h before use. All reactions were conducted under an argon atmosphere, unless mentioned otherwise. Solvothermal conditions correspond to synthesis carried out in closed environment by heating an organic solvent above its boiling point in normal conditions. DrySyn heating blocks were used to heat reactions, unless indicated otherwise. Column chromatography was performed with silica gel from Merck (Kieselgel 60; 63-200 μm or 40-63 μm). Compounds **60**²⁰¹, **63**,²⁰² **68**,¹³⁶ **72**,¹⁴¹ **78**,¹⁴⁴ **79**,²⁰³ **112**,¹⁶⁹ **114**,¹⁷⁰ **116**,¹⁷² **117**,¹⁷³ **118**,¹⁷⁴ **119**,¹⁷⁵ **123**,¹⁷⁶ and **135**¹⁹⁴ were prepared according to literature procedures.

¹H NMR spectra were recorded on Bruker Advance 300 (300 MHz), 400 (400 MHz) or 500 (500 MHz) spectrometers. Data are presented as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quin, sext = sextet, sept = septet, m = multiplet. Chemical shifts were determined by taking the solvent as a reference: CHCl₃ (7.26 ppm), CH₂Cl₂ (5.32 ppm), CH₃OH (3.31 ppm) for ¹H NMR and CHCl₃ (77.2 ppm), CH₂Cl₂ (53.8 ppm), CH₃OH (49.0 ppm) for ¹³C NMR.

Mass spectrometry (ESI-MS and HRMS) was performed on a Bruker Daltonics microTOF spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) by the Service de Spectrométrie de Masse de la Fédération de Chimie "Le Bel" (FR 2010).

NMR spectra were recorded at the Service de RMN, Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Mass spectra were performed by the Service de Spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Elemental analyses were performed at the Service de Microanalyse, Fédération de Chimie "Le Bel" (FR 2010).

Melting points were measured on an Electrothermal IA9300 Melting Point Apparatus and are uncorrected.

Spectroelectrochemical measurements

Electrochemical and spectroelectrochemical studies were performed by Corinne Boudon and Laurent Ruhlmann (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177, Université de Strasbourg). UV-Vis-NIR spectroelectrochemical experiments were performed with an optically transparent thin-layer electrochemical (OTTLE) cell (University of Reading UK, Hartl, F.) equipped with a Ptminigrad working electrode (AgCl/Ag as reference) and CaF₂ optical windows. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical analyses have been carried out with a Zeiss MCS 601 UV-Vis-NIR diode array spectrometer. Water used for all electrochemical measurements was obtained by passing it through a Milli-RO4 unit and subsequently through a Millipore water purification set.

X-ray crystallography

X-ray crystallography measurements were performed by Nathalie Gruber, Institut de Chimie, Université de Strasbourg or Brice Kauffmann, Institut Européen de Chimie et Biologie, Université de Bordeaux.

The crystals were placed in oil, and a single crystal was selected, mounted on a glass fiber and placed in a low-temperature N₂ stream. X-Ray diffraction data collection was carried out on a Bruker PHOTON-III DUO Kappa CPAD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device, using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal-detector distance was 37 mm. The cell parameters were determined (APEX3 software)²⁰⁴ from reflections taken from two sets of 6 frames, each at 10 s exposure. The structure was solved by Direct methods using the program SHELXT-2014.²⁰⁵ The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-2014.²⁰⁶ The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The non-H atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F². A semi-empirical absorption correction was applied using SADABS in APEX3;²⁰⁴ transmission factors: $T_{\min}/T_{\max} = 0.7085/0.7460$.

Single crystals of $C_{84}H_{74}ClN_5O_8Ti$ ($Ti_2(\mathbf{134})_2(\mathbf{bpy})_2$ +solvent) were collected. A suitable crystal was selected and placed on a XtaLAB AFC11 (RCD3): quarter-chi single diffractometer. The crystal was kept at 150 K during data collection. Using Olex2,²⁰⁷ the structure was solved with the SHELXT²⁰⁵ structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL²⁰⁶ refinement package using Least Squares minimisation.

STM measurements

STM studies were performed by Can Wang and Arthur Ciesielski (Laboratoire de Nanochimie, Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaire) by using a commercial multimode Nanoscope III scanning tunneling microscope with mechanically cut Pt/Ir (80:20) tips at ambient temperature. The images shown were recorded in constant-current mode if not indicated otherwise. For measurements at the liquid/substrate interface, a 4 μ L drop of a 1 mM solution is applied onto a freshly cleaved surface of highly orientated pyrolytic graphite (HOPG). Different tips and samples were used to check for reproducibility and to ensure that there were no image artifacts caused by the tips or samples. Measurements obtained from STM images are corrected against the substrate lattice parameters obtained from HOPG images. Flattening of the images was carried out to compensate for the tilting of the substrate and scan line artifacts, and a low-pass-filtered transform was employed to remove scanning noise in the STM images.

AFM measurements

AFM measurements were realised under the supervision of Pr. Frank Palmino. The spin coating of molecules on HOPG was carried out using a Laurell spin coater. The AFM measurements were performed with a Dimension Icon SPM System. The AFM equipment for scanning at ambient conditions is contained in an acoustic hood for isolation and on a VT-1000 air table for mechanical isolation. The AFM was employed in PeakForce tapping. If necessary, samples on HOPG were heated at the desired temperature in a VO Memmert Heater. The Bruker high-resolution AFM tip (SA-HPI-SS) is made of silicon-nitride material. HOPG substrate are purchased from Bruker Company. Images were obtained with the software WSxM 5.0 Develop 10.2.

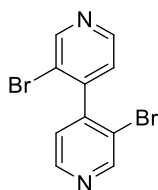
DFT calculations

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed using the GAUSSIAN09 Rev. D01 software.²⁰⁸ Starting configurations for each complex were derived from the previously obtained X-ray structure. For each complex, different starting

configurations were considered to ensure that the calculations were not trapped in a metastable state. For each complex, only the structure of lowest energy is reported in the main text. Geometry optimization were performed in the gas phase at the DFT level using the wB97XD functional²⁰⁹ and the LANL2DZ²¹⁰ basis set.

All compounds present in the following experimental procedures are listed in ascending order of their respective numbers.

V-II. Experimental procedures



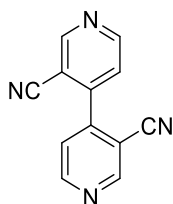
3,3'-Dibromo-4,4'-bipyridine (51)

In a 500 mL three neck round bottom flask was placed the anhydrous THF (250 mL) under argon then cooled down to $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a liquid N_2 /acetonitrile bath. Distilled diisopropylamine (3.2 mL, 23 mmol) was added followed by slow addition of 1.6 M *n*-BuLi (14.4 mL of a 1.6 M solution in hexane, 23 mmol). The resulting LDA solution was stirred 15 min at this temperature then cooled down to $-94\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a liquid N_2 /acetone bath. A solution of 3-bromopyridine (1.9 mL, 19.9 mmol) in dry THF (15 mL) was added over 1 h to the LDA solution (watch for color formation: light orange is a good sign, but dark orange to brown indicates that the addition was too fast) while maintaining the temperature at $-94\text{ }^{\circ}\text{C}$. At the end of the addition, the solution was stirred for 1 h at $-94\text{ }^{\circ}\text{C}$ (the bath warms up quickly and should be checked every 5 min; liquid N_2 should be added if needed). At this point if the reaction is too dark orange or brown, the temperature is too warm. The ideal reaction colour after 1 h should be a creamy light orange. Anhydrous CuCl_2 (10 g, 74 mmol) previously chilled at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ was then added all at once under a strong argon flux. The mixture was vigorously stirred overnight under argon and allowed to warm slowly to rt without removing the cooling bath. The flask was then opened to air for 2 h under vigorous stirring. The THF was removed under vacuum to give a brown sludge. An aqueous solution of 28% ammonia (100 mL), a saturated aqueous solution of ammonium chloride 100 mL) and chloroform (350 mL) were sequentially added and mixture was stirred until everything was in solution. The organic layer was recovered and the deep blue aqueous phase was extracted twice with fresh chloroform (100 mL). The organic phases were combined, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated to a

golden/brown oil. This oil was taken in diethyl ether (50 mL) and the resulting black precipitate was removed by filtration over a celite plug. The filtrate was concentrated under vacuum and the resulting dark orange crystals were recrystallized from EtOH/*n*-hexane (1:2) to afford **51** as off-white crystals (1.75 g, 5.57 mmol, 56%). Note: The yield dropped dramatically when this reaction was run on a larger scale. The product was characterized by comparison with literature data.¹²⁶

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.88 (d, *J* = 0.7 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 7.18 (dd, *J* = 4.9, 0.7 Hz, 2H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 154.4, 148.3, 146.6, 124.5, 120.6.



[4,4'-Bipyridine]-3,3'-dicarbonitrile (**53**)

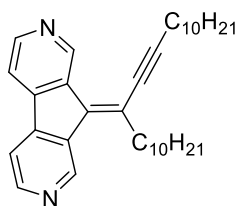
A mixture of 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (436 mg, 1.39 mmol) and CuCN (310 mg, 3.47 mmol) in NMP (5 mL) was heated at 200 °C overnight. After cooling to rt, a saturated aqueous solution of EDTA (80 mL) containing a 20% aqueous ammonia (20 mL) was added. The resulting green solution was filtered and the residue was washed abundantly with water (800 mL). The filtrate was concentrated to 200 mL and extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The organic phases were combined, dried over Na₂SO₄ and evaporated. The remaining NMP was removed under vacuum at 75 °C for 2 h. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 3:1) to afford compound **53** (149 mg, 0.72 mmol, 52%) as a white solid.

mp 180 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.10 (s, 2H), 9.00 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.1, 153.7, 146.0, 123.7, 115.0, 109.0.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₂H₆N₄+H]⁺ = 207.0665, found [M+H]⁺ = 207.0662.



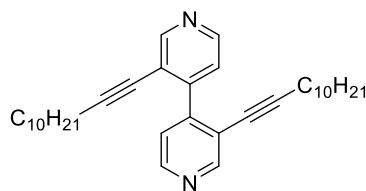
Compound 54

To a mixture of 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (462 mg, 1.47 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (103 mg, 0.15 mmol), copper(I) iodide (28 mg, 0.15 mmol) and 1-dodecyne (733 mg, 4.41 mmol) was added freshly distilled triethylamine (15 mL) under argon. The solution was stirred at 70 °C overnight. After evaporation of the solvents, the solid was taken in ethyl acetate and washed with water. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated to dryness. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt, 2:1) to afford compound **54** (457 mg, 0.94 mmol, 64%) as a brown powder that contained traces of starting material **51** that were difficult to fully eliminate.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 10.02 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.66 (m, 2H), 7.74 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.71 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 2.98 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.65 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.84 (quint, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.74 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.55-1.47 (m, 4H), 1.43-1.37 (m, 4H), 1.36-1.27 (m, 20H), 0.89-0.85 (m, 6H).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ 148.4, 148.1, 146.9, 146.6, 144.3, 143.4, 134.3, 133.9, 133.6, 131.8, 115.7, 115.0, 107.0, 83.6, 37.4, 32.0, 29.81, 29.77, 29.73, 29.70, 29.50, 29.47, 29.3, 28.9, 28.6, 22.8, 20.5, 14.3.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₃₄H₄₈N₂+H]⁺ = 485.3890, found [M+H]⁺ = 485.3889.



3,3'-Di(dodec-1-yn-1-yl)-4,4'-bipyridine (**55**)

To a solution of 1-dodecyne (1.50 g, 9.0 mmol) in dry THF (30 mL) was added *n*-BuLi (6.0 mL of a 1.6 M solution in hexane, 9.6 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon. The resulting solution was stirred for 30 min at this temperature and a solution of anhydrous ZnCl_2 (1.31 g, 9.6 mmol) in dry THF (7 mL) was added. After 30 min of stirring at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ the solution was warmed to rt. This zinc derivative was then added via a double tipped needle to a solution of 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (0.942 g, 3.0 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.173 g, 0.15 mmol) in dry THF (15 mL) under argon. The mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, the solution was quenched with 1 M HCl (5 mL) and then the THF was removed under vacuum. Water (15 mL) and CH_2Cl_2 (30 mL) were added and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). The combined organic phases were washed with H_2O (15 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered, and concentrated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/EtOAc, 4:1) to afford compound **55** (0.712 g, 1.47 mmol, 49%) as a beige solid. A sample of this compound was obtained as a white solid after a second column chromatography (SiO_2 , cyclohexane, then cyclohexane/EtOAc, 4:1).

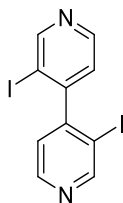
mp $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (s, 2H), 8.53 (d, $J = 5.1\text{ Hz}$, 2H), 7.32 (d, $J = 5.1\text{ Hz}$, 2H), 2.26 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 4H), 1.41 (quint, $J = 6.8\text{ Hz}$, 4H), 1.26 (m, 28H), 0.88 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 153.4, 147.44, 147.36, 123.5, 120.0, 98.0, 76.2, 32.1, 29.8, 29.7, 29.5, 29.2, 28.9, 28.4, 22.8, 19.6, 14.3.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2+\text{H}]^+ = 485.3890$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 485.3892$.

Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2$: C, 84.24; H, 9.98; N, 5.78. Found: C, 84.04; H, 9.84; N, 5.68.



3,3'-Diiodo-4,4'-bipyridine (**56**)

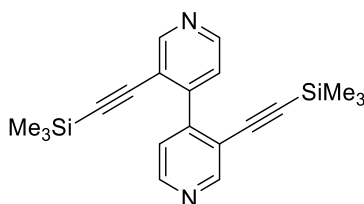
To a solution of 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (100 mg, 0.32 mmol) in dry THF (3 mL) was added *n*-BuLi (0.5 mL of a 1.6 M solution in hexane, 0.80 mmol) at -78 °C under argon. The resulting orange solution was stirred 1 h then a solution of I₂ (203 mg, 0.80 mmol) in dry THF (3 mL) was added. The solution was stirred 30 min then quenched with a saturated solution of NH₄Cl (10 mL). The mixture was warmed to rt and the aqueous phase extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The organic layers were combined, washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated. The crude was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt 2:1) to afford compound **56** as a white solid (78 mg, 0.19 mmol, 60%).

mp 148 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.08 (s, 2H), 8.65 (d, *J* = 4.8 Hz, 2 H), 7.13 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 157.9, 153.4, 149.3, 124.2, 97.0.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₀H₆I₂N₂+H]⁺ = 408.8693, found [M+H]⁺ = 408.8693.



3,3'-Bis(trimethylsilyl)ethynyl-4,4'-bipyridine (**57**)

To a solution of trimethylsilylacetylene (1.33 g, 13.53 mmol) in dry THF (40 mL) was added *n*-BuLi (8.90 mL of a 1.6 M solution in hexane, 14.07 mmol) at -78 °C under argon. The resulting solution was stirred 30 min at this temperature and a solution of anhydrous ZnCl₂ (1.92 g, 14.07 mmol) in dry THF (8 mL) was added. After 30 min of stirring at -78 °C the solution was warmed to rt. This zinc derivative was then slowly added via a double tipped needle to a solution of 3,3'-dibromo-4,4'-bipyridine (**51**) (1.70 g, 5.41 mmol) and Pd(PPh₃)₄

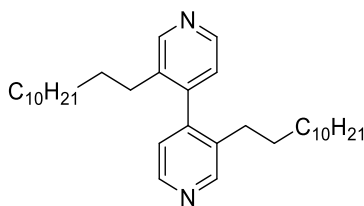
(0.312 g, 0.27 mmol) in dry THF (25 mL) under argon. The mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, the solution was quenched with 1 M HCl (5 mL) and the THF was evaporated. Water (15 mL) and CH₂Cl₂ (30 mL) were added and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 mL). The organic phases were combined, washed with H₂O (15 mL), dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, petroleum ether/ethyl acetate, 4:0.75) to afford compound **57** (0.92 g, 2.64 mmol, 49%) as a yellow solid.

mp 99 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.79 (s, 2H), 8.57 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 0.10 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 153.4, 148.3, 147.4, 123.5, 119.0, 102.6, 100.1, 0.4.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₂₀H₂₄N₂Si₂+H]⁺ = 349.1551, found [M+H]⁺ = 349.1572.



3,3'-Didodecyl-4,4'-bipyridine (**58**)

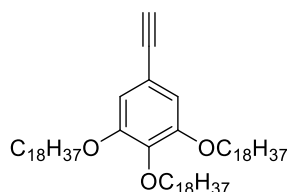
To a suspension of PtO₂ (8 mg, 0.037 mmol) in a degassed mixture of 1:1 EtOH/EtOAc (1 mL) was added a solution of compound **55** (50 mg, 0.103 mmol) in the same solvent mixture (1 mL) under argon. The solution was vigorously stirred under H₂ for 5 h. The mixture was filtered over a pad of Celite and rinsed with CH₂Cl₂. The solvents were evaporated to afford compound **58** (46 mg, 0.093 mmol, 91%) as a white solid, which was used without further purification.

mp 51 °C.

¹H (500 MHz) δ 8.57 (s, 2H), 8.49 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 7.00 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 2.42 (td, *J* = 14.0, 7.8 Hz, 2H), 2.29 (td, *J* = 14.0, 7.8 Hz, 2H), 2.25 (q, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.33–1.11 (m, 36H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ 151.0, 147.1, 146.0, 135.3, 123.6, 32.1, 30.8, 30.6, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.49, 29.46, 29.4, 22.8, 14.3.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2+\text{H}]^+ = 493.4516$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 493.4516$.

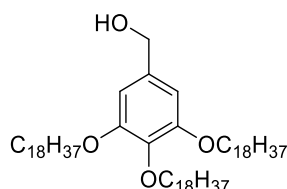


Compound 59

To a solution of **64** (215 mg, 0.20 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (3 mL) was added *n*-BuLi (0.30 mL of a 1.6 M solution in hexane, 0.46 mmol) at $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (1,3-dichlorobenzene/dry ice bath) under argon. The solution was stirred overnight while slowly warmed up to rt. Water (5 mL) was added and the THF evaporated under vacuum. CH_2Cl_2 (10 mL) was added and the aqueous phase separated and extracted twice with fresh CH_2Cl_2 (10 mL). The organic phases were combined, dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated. The yellow solid was purified by column chromatography (SiO_2 , petroleum ether/ CH_2Cl_2 8:1) to afford compound **59** (148 mg, 0.16 mmol, 81%) as a white solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.69 (s, 2H), 3.97 – 3.92 (m, 6H), 2.99 (s, 1H), 1.82– 1.69 (m, 6H), 1.49 – 1.40 (m, 6H), 1.38 – 1.16 (s, 84H), 0.90 – 0.85 (m, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 153.1, 139.6, 116.5, 110.7, 84.2, 75.9, 73.7, 69.2, 32.1, 30.4, 29.92, 29.91, 29.90, 29.87, 29.83, 29.79, 29.74, 29.54, 29.53, 29.4, 26.23, 26.21, 22.8, 14.3.



Compound 61

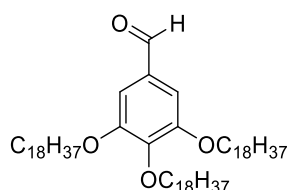
To a solution of **60**²⁰¹ (3.0 g, 3.14 mmol) in distilled THF (30 mL) at $0\text{ }^\circ\text{C}$ was added LiAlH_4 (5.0 mL of a 1 M solution in THF) under argon. The mixture was stirred for 30 min at

this temperature, slowly warmed to rt overnight then refluxed 1 h. After cooling to rt, water (5 mL) was slowly added. The mixture was filtered over celite and abundantly rinsed with warm CH₂Cl₂ (500 mL at 30 °C). The filtrate was dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated to give a white solid which was recrystallized from AcOEt to afford **61** as a white powder (2.54 g, 2.78 mmol, 88%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.56 (s, 2H), 4.59 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 3.91-3.99 (m, 6H), 1.91 – 1.67 (m, 6H), 1.63 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 1.39 - 1.53 (m, 6H), 1.20 – 1.36 (m, 84H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 153.4, 137.8, 136.1, 105.5, 73.6, 69.3, 65.9, 32.1, 30.5, 29.92, 29.87, 29.82, 29.78, 29.76, 29.73, 29.71, 29.65, 29.62, 29.58, 29.52, 29.47, 26.30, 26.26, 22.9, 22.8, 14.3, 14.2.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₆₁H₁₁₆O₄+K]⁺ = 951.8505, found [M+K]⁺ = 951.8534.



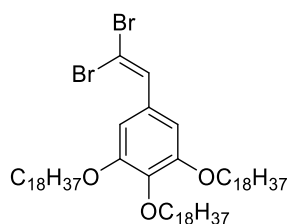
Compound 62

A mixture of **61** (2.0 g, 2.19 mmol) and MnO₂ (1.0 g, 11.5 mmol) in distilled CHCl₃ (250 mL) was stirred at rt under argon for 3 days. The suspension was filtered over celite and the celite was rinsed with CHCl₃. Activated charcoal (2.0 g) was added to the filtrate that contained traces of MnO₂. The mixture was stirred for 20 min at rt and filtered over celite, washing with CHCl₃. The filtrate was concentrated and the crude product was recrystallized from AcOEt to afford **62** as a white solid (1.49 g, 1.64 mmol, 75%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.83 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 4.04 (m, 6H), 1.82 (quint, *J* = 6.8 Hz, 4H), 1.75 (quint, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.52 – 1.42 (m, 6H), 1.39 – 1.18 (m, 84H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 191.5, 153.7, 143.9, 131.6, 107.9, 73.8, 69.3, 32.1, 30.5, 29.91, 29.87, 29.83, 29.79, 29.71, 29.54, 29.53, 29.4, 26.22, 26.18, 22.8, 14.3.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₆₁H₁₁₄O₄+H]⁺ = 911.8790, found [M+H]⁺ = 911.8786.



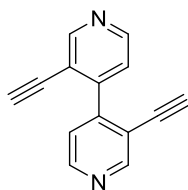
Compound 64

To a solution of CBr_4 (1.1 mmol, 363 mg) in anhydrous CH_2Cl_2 (2 mL) under argon at 0°C was added a solution of PPh_3 (575 mg, 2.2 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (2 mL). The yellow solution was stirred for 1 h at this temperature then allowed to warm to rt. A solution of **62** (500 mg, 0.55 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (35 mL) was then added dropwise over 20 min. The solution was stirred for 5 h at rt then water (20 mL) was added. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted twice with CH_2Cl_2 (20 mL). The organic phases were combined, dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated. The yellow oil was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 then CH_2Cl_2 with 1% MeOH) to afford compound **64** (352 mg, 0.33 mmol, 60%) as a white solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.37 (s, 1H), 6.76 (s, 2H), 4.01 – 3.91 (m, 6H), 1.88 – 1.65 (m, 6H), 1.53 – 1.39 (m, 6H), 1.26 (s, 84H), 0.93 – 0.82 (m, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 153.0, 138.8, 136.9, 130.1, 107.3, 88.2, 73.6, 69.3, 32.1, 30.5, 29.92, 29.91, 29.90, 29.88, 29.84, 29.83, 29.80, 29.7, 29.6, 29.53, 29.48, 26.2, 22.8, 14.3.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{62}\text{H}_{114}\text{O}_3+\text{Na}]^+ = 1087.7027$, found $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 1087.7017$.



3,3'-Diethynyl-4,4'-bipyridine (66)

To a solution of compound **57** (846 mg, 2.43 mmol) in dry THF (10 mL) was added a solution of 1 M TBAF in THF (5.3 mL, 5.35 mmol) at rt under argon. The resulting black solution was stirred overnight, quenched with 1 M HCl (3 mL) and the solvent was evaporated. Water (15 mL) and CH_2Cl_2 (20 mL) were added to the solid and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). The organic phases were combined, washed with H_2O (15

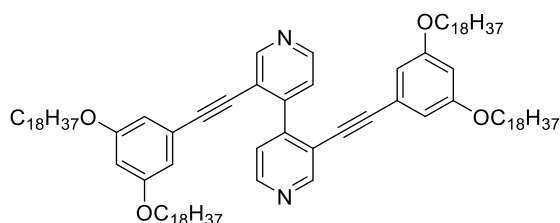
mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/ethyl acetate/CH₂Cl₂, 2.5:2.5:1) to afford compound **66** (367 mg, 1.80 mmol, 74%) as a beige solid. The product was used for the next step without further purification.

mp 191 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.86 (s, 2H), 8.65 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 3.16 (s, 2H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.1, 149.0, 147.5, 123.5, 118.0, 84.4, 78.8.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₄H₈N₂+H]⁺ = 205.0760, found [M+H]⁺ = 205.0757.



Compound 69

To a solution of 3,3'-diethynyl-4,4'-bipyridine (**66**) (100 mg, 0.49 mmol) in dry THF (2 mL) at -78 °C was added *n*-BuLi (1.6 M, 0.67 mL, 1.08 mmol) under argon. The mixture was stirred for 30 min at this temperature and a solution of anhydrous ZnCl₂ (167 mg, 1.22 mmol) in dry THF (2 mL) was added. After stirring for 30 min at -78 °C, the solution was warmed to rt. This zinc derivative was then slowly transferred via a double tipped needle to the solution of aryl bromide **68** (849 mg, 1.22 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (28 mg, 0.02 mmol) in dry THF (6 mL) at rt under argon. The mixture was refluxed overnight, quenched with 1 M HCl (5 mL) and the THF was evaporated. Water (15 mL) and CH₂Cl₂ (30 mL) were added and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 mL). The organic phases were combined, washed with H₂O (15 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/CH₂Cl₂ 1:1; then pentane/AcOEt 4:1) to afford compound **69** (432 mg, 0.302 mmol, 62%) as a yellow solid.

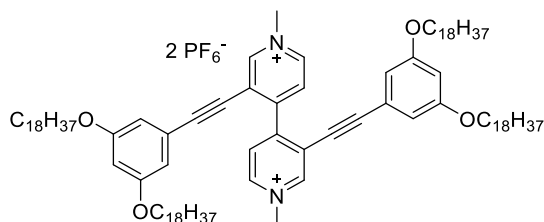
mp 75 °C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.91 (s, 2H), 8.65 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 6.43 (s, 2H), 6.42 (s, 4H), 3.86 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H), 1.74 (quint, $J = 6.5$ Hz, 8H), 1.46–1.39 (m, 8H), 1.36–1.19 (m, 112H), 0.92–0.84 (m, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 160.2, 153.3, 148.3, 147.1, 123.8, 123.4, 119.3, 109.8, 103.3, 96.7, 84.3, 68.3, 32.1, 29.9, 29.85, 29.84, 29.82, 29.80, 29.7, 29.55, 29.52, 29.3, 26.2, 22.8, 14.3.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{98}\text{H}_{160}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+ = 1430.2451$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1430.2443$.

Anal. Calcd for $\text{C}_{98}\text{H}_{160}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 82.29; H, 11.28; N, 1.96. Found: C, 81.85; H, 11.19; N, 1.91.



Compound 70

A solution of **69** (200 mg, 0.14 mmol) in iodomethane (5 mL) was refluxed under argon overnight. After cooling to rt, the iodomethane was then removed by trap to trap vacuum and the resulting red residue dissolved in a minimal amount of MeCN. A saturated aqueous solution of KPF_6 was added and a brown solid precipitated. The solid was filtered, washed with water and dried to afford **70** as an orange powder (245 mg, 0.14 mmol, quantitative).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.83 (s, 2H), 8.72 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.51 (s, 4H), 6.43 (s, 2H), 4.31 (s, 6H), 3.79 (t, $J = 6.8$ Hz, 8H), 1.67 (quint, $J = 6.8$ Hz, 8H), 1.48 - 1.10 (m, 120H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 12H).

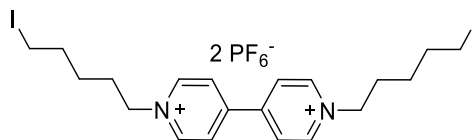
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 160.3, 150.8, 147.9, 144.5, 129.0, 123.9, 121.1, 110.1, 105.6, 103.4, 79.9, 68.5, 49.0, 32.1, 29.94, 29.93, 29.92, 29.90, 29.84, 29.83, 29.7, 29.5, 29.3, 26.2, 22.8, 14.3 (aliphatic carbons are superimposed).

^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3) δ -144.73 (sept, $J = 712$ Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ -71.76 (d, $J = 712$ Hz).

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{100}\text{H}_{166}\text{N}_2\text{O}_4]^{2+} = 729.6418$, found $[\text{M}]^{2+} = 729.6446$.

Anal. Calcd for $C_{100}H_{166}F_{12}N_2O_4P_2$: C, 68.62; H, 9.56; N, 1.60. Found: C, 68.73; H, 9.62; N, 1.54.



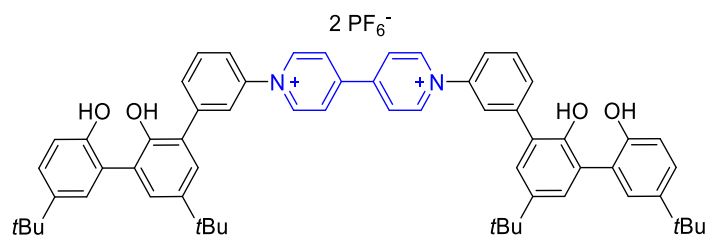
Compound 73

A solution of **72**¹⁴¹ (100 mg, 0.13 mmol) and sodium iodide (80 mg, 0.53 mmol) in dry MeCN (20 mL) was refluxed overnight. After cooling to rt, the solvent was removed under vacuum. The solid was rinsed with water (100 mL) then solubilized in a minimal amount of acetone. A saturated aqueous solution of KPF_6 was added and the resulting brown precipitate was filtered, rinsed with water and dried to afford **73** as a beige solid (109 mg, 0.13 mmol, quantitative).

1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 8.92 (d, $J = 6.3$ Hz, 4H), 8.41 (d, $J = 6.3$ Hz, 4H), 4.63 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 3.27 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 2.05 (quint, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.88 (quint, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.50 (quint, $J = 7.6$ Hz, 4H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, CD_3CN) δ 150.9, 146.6, 128.3, 62.8, 33.4, 30.8, 27.4, 7.5.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[C_{20}H_{28}I_2N_2]^{2+} = 275.0165$, found $[M]^{2+} = 275.0150$.



Compound 106

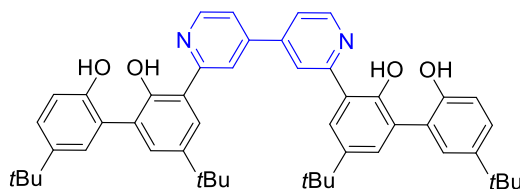
To a solution of viologen **122** (0.12 g, 0.10 mmol) in dry CH_2Cl_2 (15 mL) at 0 °C was added BBr_3 (1.0 mL of a 1 M in CH_2Cl_2 , 1.0 mmol) under argon. The solution was stirred for 15 min at this temperature then warmed to rt overnight. MeOH (15 mL) was added and the solvents were removed under vacuum. The crude solid was dissolved in a minimal amount of

CH₂Cl₂ and an excess of acetone was added. The resulting precipitate was filtered, washed with acetone and dried to afford **106** (50 mg, 0.04 mmol, 42%) as an orange powder.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 9.34 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 8.74 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 8.10 (s, 2H), 8.03 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.82 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 7.36 (dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 1.40 (s, 18H), 1.33 (s, 18H).

The compound was too insoluble to obtain a decent ¹³C NMR spectrum.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₆₂H₆₆N₂O₄]²⁺ = 451.2506, found [M]²⁺ = 451.2493.



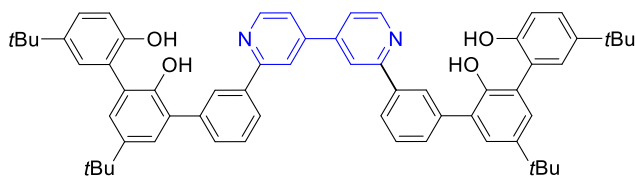
Compound **107H₄**

To a solution of **124** (40 mg, 0.050 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (10 mL) was added boron tribromide (0.25 mL of a 1 M in CH₂Cl₂, 0.25 mmol) under argon at rt. The solution was refluxed for 2 h. After cooling to rt, the solution was quenched with MeOH (10 mL) and the solvents were removed under vacuum. A saturated aqueous solution of K₂CO₃ (10 mL) was added and this solution was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). (Note that the compound is sparingly soluble in this solvent.) The organic phases were combined, washed with water (10 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated to dryness. **107H₄** was obtained as an orange powder (36 mg, 0.048 mmol, 96%), which, due to its low solubility in organic solvents, was used in the next step without further purification. A reasonably well-defined ¹H NMR spectrum was obtained by suspending the compound in CD₂Cl₂ and adding a drop of TFA.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂ + TFA) δ 9.00 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.55 (s, 2H), 8.13 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.45 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 1.42 (s, 18H), 1.35 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.0, 152.7, 151.0, 149.4, 146.9, 146.0, 142.1, 136.3, 130.0, 129.3, 128.2, 125.9, 124.9, 123.0, 122.8, 116.3, 116.1, 35.0, 34.6, 31.5, 31.3.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₅₀H₅₆N₂O₄+H]⁺ = 749.4313, found [M+H]⁺ = 749.4308.



Compound 108H₄

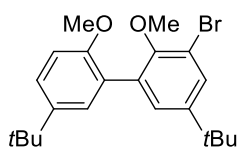
A solution of **127** (0.47 g, 0.49 mmol) in 48% w/w aq. HBr (10 mL) was refluxed for 5 days under argon. After cooling to 0 °C, the mixture was slowly added to an excess of a vigorously stirred saturated solution of NaHCO₃ (aq). The resulting beige precipitate was filtered, abundantly washed with water and dried. The precipitate was redissolved in hot 1,2-dichloroethane and precipitated upon cooling to provide **108H₄** (0.32 g, 0.35 mmol, 72%) as an off-white powder.

mp 195 °C.

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 8.73 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.22 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 5.2, 1.5 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.54 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 7.33 – 7.24 (m, 6H), 6.96 – 6.83 (m, 2H), 1.38 (s, 18H), 1.33 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃OD) δ 160.3, 152.3, 151.2, 149.8, 148.5, 144.6, 144.4, 141.8, 139.8, 132.0, 131.2, 130.0, 129.7, 129.6, 129.2, 129.0, 128.2, 127.0, 126.9, 126.8, 121.6, 120.7, 116.4, 35.1, 35.0, 32.1, 32.0.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₆₂H₆₄N₂O₄+H]⁺ = 901.4939, found [M+H]⁺ = 901.4921.



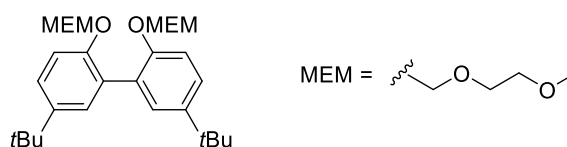
Compound 110

To a solution of **118**¹⁷⁴ (7.29 g, 22.8 mmol) and boronic acid **119**¹⁷⁵ (5.23 g, 25.1 mmol) in distilled toluene (200 mL) was added an aqueous solution of 2 M K₂CO₃ (200 mL). The biphasic mixture was degassed by bubbling argon for 30 min. Pd(PPh₃)₄ (1.32 g, 1.14 mmol) was added under argon and the mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, AcOEt (150 mL) was added and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted twice

with AcOEt (150 mL). The organic phases were combined, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane with 3-10% CH₂Cl₂) to afford **110** (7.16 g, 17.7 mmol, 78%) as a colorless oil that crystallized overnight.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.56 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.30 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.34 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.6, 152.5, 147.6, 143.1, 133.2, 129.5, 128.9, 128.8, 126.6, 125.6, 117.0, 110.6, 60.6, 55.8, 34.6, 34.3, 31.7, 31.5.



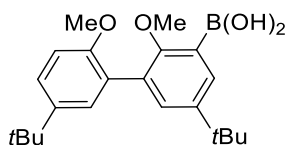
Compound 115

A mixture of diol **112**¹⁶⁹ (90 mg, 0.30 mmol), K₂CO₃ (300 mg, 2.20 mmol) and MEMCl (0.14 mL, 1.20 mmol) in anhydrous MeCN (2 mL) was stirred at 50 °C overnight. After cooling to rt, the mixture was filtered to remove the excess K₂CO₃ and the filtrate was concentrated under vacuum. The yellow oil was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/CH₂Cl₂ 1:1 and progressively until 2:7) to afford compound **115** (75 mg, 0.16 mmol, 53%) as a white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.35 – 7.27 (m, 4H), 7.19 (dd, *J* = 8.4, 0.6 Hz, 2H), 5.14 (s, 4H), 3.70 – 3.64 (m, 4H), 3.51 - 3.45 (m, 4H) 3.35 (s, 6H), 1.33 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 152.8, 144.4, 128.9, 128.8, 125.4, 115.3, 94.5, 71.7, 67.5, 59.1, 34.3, 31.6.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₂₈H₄₂O₆+Na]⁺ = 497.2874, found [M+Na]⁺ = 497.2848.



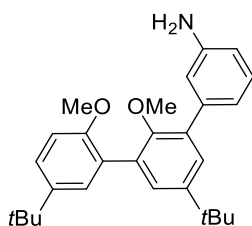
Compound 120

To a solution of **110** (2.0 g, 4.9 mmol) in anhydrous THF (40 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added *t*-BuLi (5.7 mL of a 1.9 M solution in pentane, 11 mmol) under argon. The resulting solution was stirred at this temperature for 45 min then added by cannula transfer to a solution of trimethyl borate (3.4 mL, 30 mmol) in anhydrous THF. This solution was stirred for 15 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, then warmed to rt. After quenching the solution with 1 M HCl (30 mL), the organic solvent was removed under vacuum. The remaining aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 40 mL). The combined organic phases were washed with 1 M NaOH (aq) (20 mL), then with water (30 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated to give **120** as a white foam (1.4 g, 3.8 mmol, 78%) that was used in the next step without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 6.97 – 6.92 (m, 1H), 6.09 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 161.5, 154.5, 146.1, 143.4, 133.6, 132.2, 130.1, 129.0, 127.0, 125.5, 110.9, 61.2, 55.9, 34.5, 34.3, 31.7, 31.6. Note: One aromatic carbon was not observed.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₂₂H₃₁BO₄+Na]⁺ = 393.2208, found [M+Na]⁺ = 393.2202.



Compound 121

To a solution of 3-bromoaniline (0.3 mL, 3.0 mmol) and boronic acid **120** (1.0 g, 2.7 mmol) in toluene (15 mL) was added an aqueous solution of 2 M K₂CO₃ (15 mL). The biphasic mixture was degassed by bubbling argon for 30 min. Pd(PPh₃)₄ (156 mg, 0.13 mmol) was added under argon and the mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, AcOEt (20 mL) was

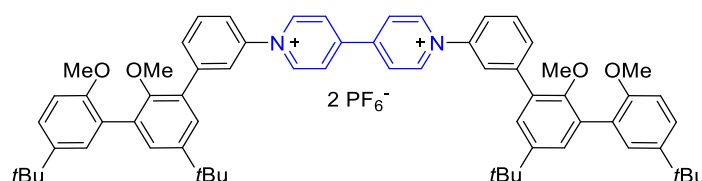
added and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted twice with AcOEt (20 mL) and the organic phases were combined, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, petroleum ether/CH₂Cl₂ 5:4) to afford **121** as an off-white foam (1.04 g, 2.50 mmol, 92%).

mp 99 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.40 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.4, 2.6 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.70 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.72 (s, 2H), 3.27 (s, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.36 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154.7, 153.2, 146.2, 145.7, 142.9, 140.9, 134.2, 132.0, 129.1, 129.0, 128.5, 127.7, 127.5, 125.1, 119.9, 116.3, 113.9, 110.5, 60.6, 55.8, 34.6, 34.3, 31.70, 31.66.

ESI HRMS : Calc. *m/z* for [C₂₈H₃₅NO₂+H]⁺ = 418.2741, found [M+H]⁺ = 418.2741.



Compound 122

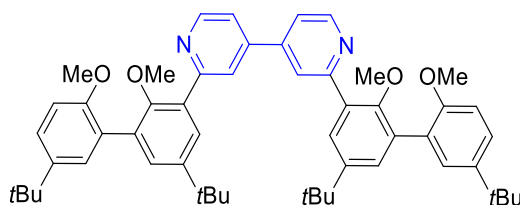
A mixture of **78**¹⁴⁴ (0.37 g, 0.48 mmol) and amine **121** (0.50 g, 1.20 mmol) in EtOH/THF/MeCN (1:1:1, 40 mL) was heated at 70 °C for three days under argon. After cooling to rt, the solvents were removed and the crude product was dissolved in a minimal amount of MeCN. This solution was poured in a saturated solution of tetraethylammonium chloride in MeCN. The resulting beige precipitate was filtered, washed with MeCN, then with acetone and dried. A second anionic exchange was performed by dissolving the solid in a minimal amount of methanol and then adding it to a saturated solution of KPF₆ in a mixture of H₂O/MeOH (1:1). The precipitate was filtered and abundantly rinsed with water then dried to afford **122** as a pale-yellow solid (0.47 g, 0.38 mmol, 32%).

¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆) δ 9.82 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 9.14 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 8.25 (s, 2H), 8.07 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.91 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 2.6

Hz, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.6, 2.6$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 3.79 (s, 6H), 3.20 (s, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.33 (s, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, acetone- d_6) δ 155.7, 154.2, 151.6, 147.0, 147.0, 143.8, 143.4, 142.9, 133.6, 133.5, 132.6, 131.2, 130.5, 129.0, 128.3, 128.0, 127.7, 126.3, 126.0, 124.0, 111.6, 60.8, 55.9, 35.0, 34.6, 31.8, 31.7.

ESI HRMS : Calc. m/z for $[\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4]^{2+} = 479.2819$, found $[\text{M}]^{2+} = 479.2848$.



Compound 124

To a solution of boronic acid **120** (0.50 g, 1.4 mmol) and 2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine¹⁷⁶ (**123**) (0.14 g, 0.61 mmol) in toluene (10 mL) was added 2 M K_2CO_3 (aq) (3 mL). The vigorously stirred biphasic mixture was degassed by bubbling argon for 30 min. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (35 mg, 0.030 mmol) was added under argon and the mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, AcOEt (5 mL) was added and the aqueous phase was extracted with AcOEt (2 x 20 mL). The organic phases were combined, washed with water (20 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated to dryness. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , pentane/ CH_2Cl_2 , 11:14, then CH_2Cl_2 , then CH_2Cl_2 with 1% AcOEt) to afford **124** as a white foam (0.39 g, 0.49 mmol, 80%).

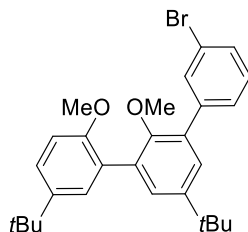
mp 115 °C.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.83 (dd, $J = 5.2, 0.7$ Hz, 2H), 8.21 (dd, $J = 1.7, 0.7$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 7.56 (dd, $J = 5.2, 1.7$ Hz, 2H), 7.37 (dd, $J = 8.5, 2.6$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.75 (s, 6H), 3.27 (s, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.31 (s, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 158.2, 155.1, 154.3, 150.5, 146.5, 146.3, 143.3, 132.9, 132.7, 130.4, 128.9, 127.7, 125.6, 122.9, 120.0, 110.7, 61.2, 55.9, 34.8, 34.4, 31.7, 31.6.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+ = 805.4939$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 805.4945$.

Anal. Calcd. for $C_{54}H_{64}N_2O_4 + 0.5 CH_2Cl_2$: C 77.23, H 7.73, N 3.31; found: C 77.17, H 7.71, N 3.33.



Compound 125

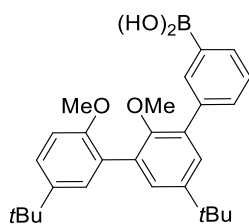
To a solution of 3-bromoiodobenzene (398 mg, 1.41 mmol) and boronic acid **120** (474 mg, 1.28 mmol) in toluene (7 mL) was added 2 M K_2CO_3 (aq) (7 mL). The biphasic mixture was degassed by bubbling argon for 30 min. $Pd(PPh_3)_4$ (35 mg, 0.030 mmol) was added under argon and the mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, AcOEt (20 mL) was added. The aqueous phase was extracted with AcOEt (2 x 20 mL). The organic phases were combined, washed with water (20 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated to dryness. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , pentane/ CH_2Cl_2 (0-4%), then CH_2Cl_2) to afford **125** as a white foam (513 mg, 1.06 mmol, 83%).

mp 120 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.55 (dt, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.37—7.35 (m, 2H), 7.34 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 6.96 – 6.92 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 1.36 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 154.7, 153.2, 146.0, 143.0, 141.8, 132.8, 132.3, 132.1, 129.9, 129.8, 129.3, 128.9, 128.2, 127.4, 127.2, 125.3, 122.3, 110.6, 60.7, 55.8, 34.6, 34.3, 31.7, 31.6.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[C_{28}H_{33}BrO_2 + Na]^+ = 503.1556$, found $[M + Na]^+ = 503.1564$.

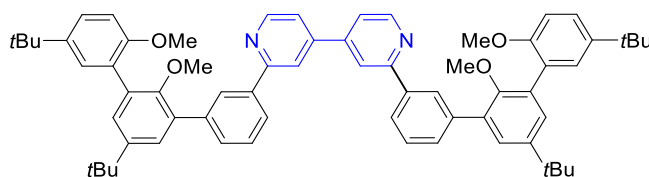


Compound 126

To a solution of **125** (0.21 g, 0.43 mmol) in dry THF (4 mL) was added *t*-BuLi (0.50 mL of a 1.9 M solution in pentane, 0.95 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon. The solution was stirred for 45 min at this temperature and was then transferred via cannula to a $\text{B}(\text{OMe})_3$ solution (0.24 mL, 2.2 mmol) in dry THF (4 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The resulting solution was stirred for 15 min at this temperature, then warmed to rt. An aqueous solution of 1 M HCl (15 mL) was added and the THF was removed under vacuum. The remaining aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 15 mL). The organic layers were combined, washed with 1 M NaOH (15 mL) and then with water (15 mL). The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated to dryness to give compound **126** as a white foam (0.17 g, 0.39 mmol, 90%) that was used without further purification for the next step.

^1H NMR of the crude mixture (400 MHz, CD_3OD) δ 7.80 – 7.51 (m, 3H), 7.44 – 7.25 (m, 4H), 7.19 (m, 1H), 6.97 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BO}_4+\text{Na}]^+ = 469.2521$, found $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 469.2527$.



Compound 127

To a solution of 2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine¹⁷⁶ (**123**) (25 mg, 0.11 mmol) and boronic acid **126** (0.12 g, 0.27 mmol) in toluene (5 mL) was added a 2 M K_2CO_3 (aq) (1 mL). The biphasic mixture was degassed by bubbling argon for 30 min. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6 mg, 0.006 mmol) was added under argon and the mixture was refluxed overnight. After cooling to rt, AcOEt (5 mL) was added and the organic phase was separated. The remaining aqueous phase was extracted with AcOEt (2 x 5 mL) and the organic phases were combined, washed with water (10 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated. The crude product was purified by

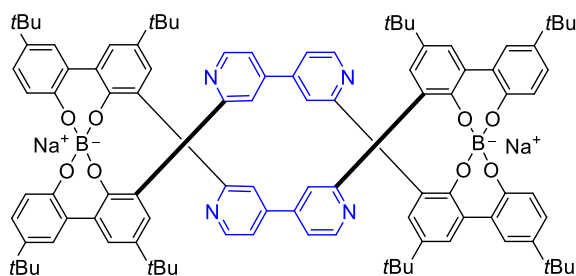
column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford **127** as a white foam (95 mg, 0.099 mmol, 90%).

mp 160 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.84 (dd, *J* = 5.1, 0.8 Hz, 2H), 8.28 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.08 (dt, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 8.05 (dd, *J* = 1.7, 0.8 Hz, 2H), 7.72 (dt, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.58 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.54 (dd, *J* = 5.1, 1.7 Hz, 2H), 7.44 – 7.30 (m, 8H), 6.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 3.25 (s, 6H), 1.38 (s, 18H), 1.34 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 158.8, 154.7, 153.3, 150.7, 147.0, 145.9, 143.0, 140.4, 139.1, 133.9, 132.1, 130.5, 129.0, 128.92, 128.87, 128.2, 127.6, 127.5, 125.8, 125.3, 120.2, 118.9, 110.5, 60.8, 55.8, 34.6, 34.3, 31.71, 31.68.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₆₆H₇₂N₂O₄+H]⁺ = 957.5565, found [M+H]⁺ = 957.5515.



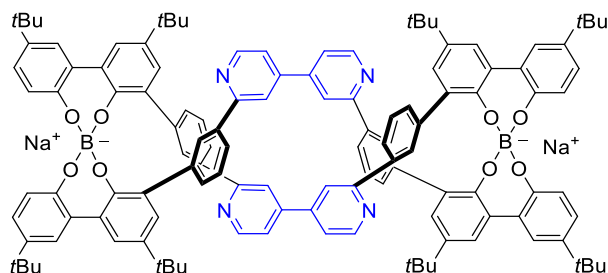
Compound 128

In a sealable vial, a solution of NaBH₄ (0.15 mL of a 0.1 M in EtOH, 0.015 mmol) was added to a suspension of **107H**₄ (10 mg, 0.013 mmol) in dry 1,2-DCE (3 mL) under argon. The vial was tightly closed and heated at 80 °C for three days. After cooling to rt a homogeneous yellow solution was obtained. Solvents were removed under vacuum to give the crude compound **128** that was not purified further. (The yield was not calculated).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.83 (d, *J* = 5.3 Hz, 4H), 7.70 (d, *J* = 2.7 Hz, 4H), 7.55 (dd, *J* = 5.3, 1.7 Hz, 4H), 6.99 (d, *J* = 2.7 Hz, 4H), 6.78 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H), 6.77 (d, *J* = 2.7 Hz, 4H), 6.37 (dd, *J* = 8.3, 2.7 Hz, 4H), 5.16 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 1.31 (s, 36H), 0.88 (s, 36H).

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₀₀H₁₀₄B₂N₄NaO₈+Na]⁻ = 1533.7943, found [M+Na]⁻ = 1533.7968.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₀₀H₁₀₄B₂N₄NaO₈]²⁻ = 755.4026, found [M]²⁻ = 755.4066.



Compound 129

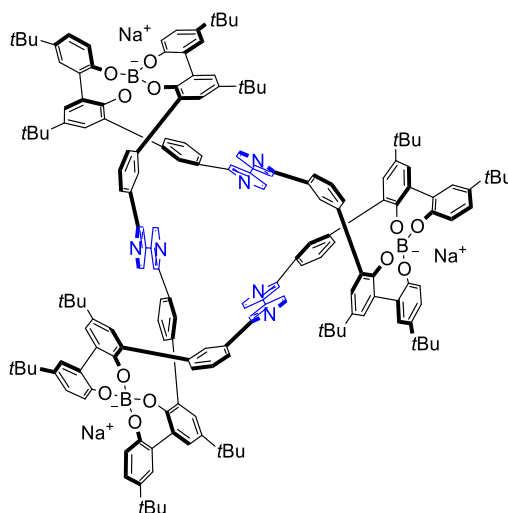
To a suspension of ligand **108**H₄ (70 mg, 0.08 mmol) in dry 1,2-DCE (10 mL) was added a solution of NaBH₄ (0.85 mL of a 0.1 M in EtOH, 0.085 mmol) under argon. The solution was stirred at 80 °C for 24 h. After cooling to rt the white precipitate was recovered by centrifugation, rinsed with 1,2-DCE and dried. The resulting white powder was a mixture of trimer/dimer (ratio 1:2.4 respectively) according to ¹H NMR. This precipitate was washed with a minimal volume of acetone. The filtrate was placed in a vial and crystals of the dimer were obtained by slow evaporation of acetone. The yield was not calculated. ¹H and ¹³C spectra were obtained for a solution of these crystals in CD₃OD.

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 7.72 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.69 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H), 7.43 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.29 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H), 7.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.24 (s, 4H), 7.05 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H), 6.93 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H), 6.59 (br s, 4H), 6.28 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H), 6.27 (dd, *J* = 8.4, 2.5 Hz, 4H), 5.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 1.48 (s, 36H), 0.84 (s, 36H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃OD) δ 160.9, 153.8, 153.6, 149.8, 148.2, 143.9, 142.8, 141.6, 139.1, 134.8, 134.4, 132.65, 132.64, 128.6, 128.5, 126.7, 126.0, 125.7, 125.0, 124.9, 123.7, 121.4, 120.8, 35.2, 34.4, 32.3, 31.6.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₂₄H₁₂₀B₂N₄O₈]²⁻ = 907.4652, found [M]²⁻ = 907.4671.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₂₄H₁₂₀B₂N₄O₈+H]⁻ = 1815.9376, found [M+H]⁻ = 1815.9350.



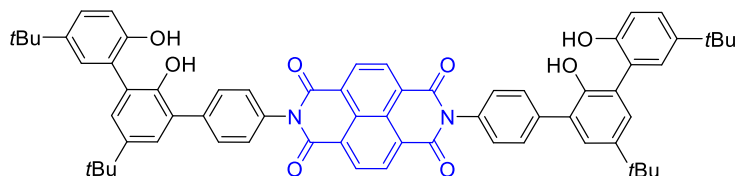
Compound 130

To a suspension of ligand **108**H₄ (70 mg, 0.08 mmol) in dry 1,2-DCE (10 mL) was added a solution of NaBH₄ (0.85 mL of a 0.1 M in EtOH, 0.085 mmol) under argon. The solution was stirred at 80 °C for 24 h. After cooling to rt, the white precipitate was recovered by centrifugation, rinsed with 1,2-DCE and dried. The resulting white powder was a mixture of trimer/dimer (ratio 1:2.4 respectively) based on the ¹H NMR spectrum. The product was purified by column chromatography (SiO₂, toluene/acetone/MeOH 9:2:1) to afford **130** as a white solid (15 mg, 0.005 mmol, 19%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 8.48 (s, 6H), 7.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H), 7.76 (d, *J* = 2.4 Hz, 6H), 7.49 (t, *J* = 7.8 Hz, 6H), 7.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H), 7.24 (s, 6H), 7.21 (d, *J* = 2.4 Hz, 6H), 7.07 (d, *J* = 5.4 Hz, 6H), 7.00 (d, *J* = 5.4 Hz, 6H), 6.78 (d, *J* = 2.4 Hz, 6H), 6.24 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 6H), 5.71 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H), 1.42 (s, 54H), 0.72 (s, 54H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₃OD) δ 159.9, 154.0, 153.3, 150.3, 145.2, 144.5, 142.6, 141.8, 139.2, 135.2, 132.4, 132.1, 131.5, 129.4, 129.0, 127.0, 126.7, 126.5, 126.4, 125.1, 120.9, 120.0, 119.5, 35.2, 34.5, 32.3, 32.0.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₁₈₆H₁₈₀B₃N₆O₁₂+H]²⁻ = 1361.7014, found [M+H]²⁻ = 1361.7042.



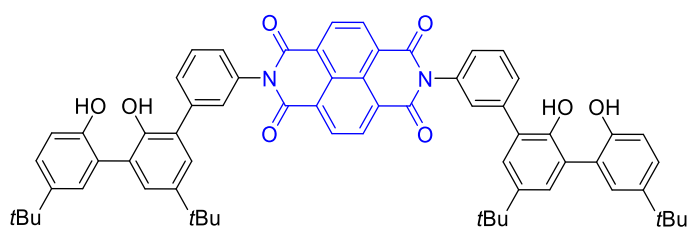
Compound 133H₄

To a solution of **136** (0.12 g, 0.11 mmol) in anhydrous methylene chloride (40 mL) was added a solution of boron tribromide (0.70 mL of a 1 M solution in CH₂Cl₂, 0.70 mmol) at rt under argon. The solution was refluxed for 2 h. After cooling to rt, MeOH (20 mL) was added and the solvents were removed under vacuum to give **133H₄** as an orange solid (0.11 g, 0.11 mmol, quantitative) which was used without further purification.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 10.07 (s, 2H), 8.77 (s, 4H), 7.95 (s, 2H), 7.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.36 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 4H), 7.24 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 6.97 – 6.92 (m, 2H), 1.36 (s, 18H), 1.31 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 163.2, 151.4, 148.8, 142.4, 141.9, 139.7, 134.1, 130.6, 130.1, 129.0, 128.6, 128.5, 128.0, 127.9, 127.1, 126.8, 126.6, 125.6, 125.1, 115.4, 33.9, 33.8, 31.5, 31.4.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₆₆H₆₂N₂O₈+K]⁺ = 1049.4138, found [M+K]⁺ = 1049.4128.



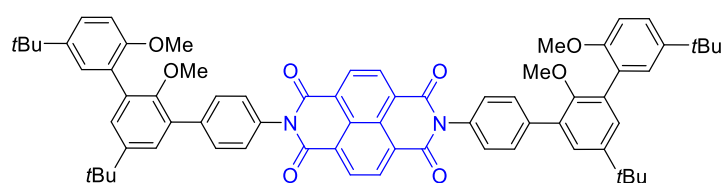
Compound 134H₄

To a solution of **137** (45 mg, 0.042 mmol) in anhydrous methylene chloride (20 mL) was added a solution of boron tribromide (0.20 mL of a 1 M solution in CH₂Cl₂, 0.20 mmol) at rt under argon. The solution was refluxed for 2 h. After cooling to rt, MeOH (20 mL) was added and the solvents were removed under vacuum to give **134H₄** as an orange solid (42 mg, 0.042 mmol, quantitative) which was used without further purification.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.84 (s, 4H), 7.74 – 7.67 (m, 4H), 7.60 (s, 2H), 7.44 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.37 – 7.32 (m, 4H), 7.31 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 1.36 (s, 18H), 1.33 (s, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 163.1, 151.1, 147.5, 144.5, 144.2, 139.8, 134.6, 131.8, 130.5, 130.1, 129.9, 128.5, 128.2, 127.8, 127.64, 127.6, 127.3, 127.1, 126.9, 124.9, 124.1, 116.7, 34.5, 34.3, 31.7 (the two *t*Bu pics are superimposed at 31.7 ppm).

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_8+\text{Na}]^+ = 1033.4398$, found $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 1033.4413$.



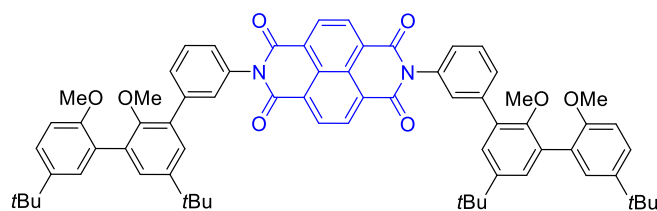
Compound 136

To a suspension of **135**¹⁹⁴ (107 mg, 0.16 mmol) and boronic acid **120** (0.15 g, 0.40 mmol) in toluene (20 mL) was added a 2 M aqueous solution of K_2CO_3 (5 mL). The biphasic mixture was degassed by bubbling argon 30 min. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 0.01 mmol) was added under argon and the mixture was refluxed for 24 h. After cooling to rt, AcOEt (10 mL) was added and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted twice with AcOEt (10 mL) and the organic phases were combined, washed with water (10 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /petroleum ether 3:2, then CH_2Cl_2) to afford **136** as an off white solid (0.12 g, 0.15 mmol, 91%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.87 (s, 4H), 7.82 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 7.43 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 4H), 7.41 – 7.37 (m, 4H), 7.35 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 6.99 – 6.95 (m, 2H), 3.83 (s, 6H), 3.29 (s, 6H), 1.40 (s, 18H), 1.35 (s, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.5, 155.0, 153.8, 146.5, 143.4, 140.8, 134.1, 133.4, 132.6, 131.6, 130.7, 129.4, 129.0, 128.7, 127.82, 127.80, 127.6, 127.5, 125.6, 110.7, 60.9, 55.9, 34.8, 34.4, 31.69, 31.65.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_8+\text{Na}]^+ = 1089.5024$, found $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 1089.5054$.



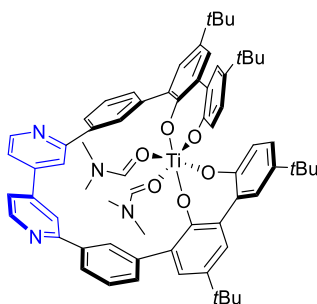
Compound 137

A mixture of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (64 mg, 0.48 mmol) and amine **121** (0.20 g, 0.48 mmol) in anhydrous DMF (10 mL) was refluxed under argon for 14 h. After cooling to rt, the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford **137** (0.21 g, 0.20 mmol, 83%) as an orange solid.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.86 (s, 4H), 7.79 (dt, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2H), 7.70 (t, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 8H), 6.96 – 6.91 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 3.33 (s, 6H), 1.39 (s, 18H), 1.34 (s, 18H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 163.1, 154.7, 153.3, 146.1, 143.0, 141.1, 134.5, 132.7, 132.4, 131.5, 129.9, 129.8, 129.5, 129.0, 128.9, 127.6, 127.4, 127.3, 127.2, 126.9, 125.3, 110.6, 60.9, 55.8, 34.6, 34.2, 31.69, 31.65.

ESI HRMS: Calc. *m/z* for [C₇₀H₇₀N₂O₈+Na]⁺ = 1089.5024, found [M+Na]⁺ = 1089.5042.



Compound Ti108(DMF)₂

In a sealable vial the titanium(IV) isopropoxide (2.5 μL, 8.5 μmol) was added to a degassed solution of **108H₄** (7.0 mg, 7.8 μmol) in anhydrous toluene (2.5 mL). The vial was tightly closed and heated at 100 °C for 48 h under argon. After cooling to rt, the solvent was removed under vacuum. The resulting orange solid was then suspended in CHCl₃. The insoluble solid was filtered and rinsed with CHCl₃. The filtrate was recovered, concentrated and analyzed

by ^1H NMR in CDCl_3 (Figure IV-6, middle spectrum). The solvent from the filtrate was removed under vacuum. The resulting solid was dissolved in dry DMF and crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of diethyl ether vapors into the DMF solution. Solvents were not degassed for the crystallization.

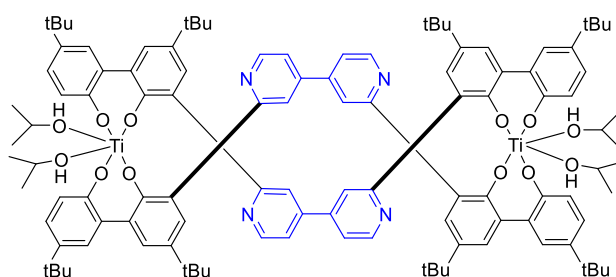
ESI HRMS of the organic crystals: Calc. m/z for $[\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}+\text{H}]^+ = 945.4105$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 945.4138$.

To study the influence of DMF on the monomer $\text{Ti108}(\text{DMF})_2$ formation, the following experiment was run: In a sealable vial the titanium(IV) isopropoxide (2.5 μL , 8.5 μmol) was added to a solution of **108H₄** (7.0 mg, 7.8 μmol) in anhydrous toluene (2.5 mL). The vial was tightly closed and heated at 100 $^\circ\text{C}$ for 48 h. After cooling to rt, DMF (3 μL) was introduced in the solution under stirring in an argon bag. The solution was allowed to sit overnight, then the solvents were removed under vacuum. The resulting orange solid was then dissolved in CDCl_3 and analysed by ^1H NMR (Figure IV-6, top spectrum).

^1H NMR of the crude reaction mixture (500 MHz, CDCl_3) δ 9.06 (s, 2H), 8.76 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.62 – 7.44 (m, 12H), 7.36 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 6.91 (m, 2H), 1.37 (s, 18H), 1.23 (s, 18H).

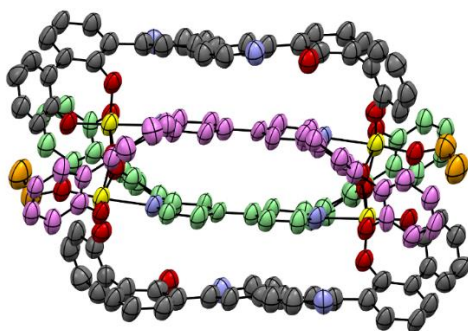
ESI MS: Calc. m/z For $[\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})+\text{H}]^+ = 1018.46$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1018.46$.

Calc. m/z for $[\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2+\text{H}]^+ = 1091.52$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1091.51$.



Compound $\text{Ti}_2(\mathbf{107})_2(\text{HOiPr})_2$

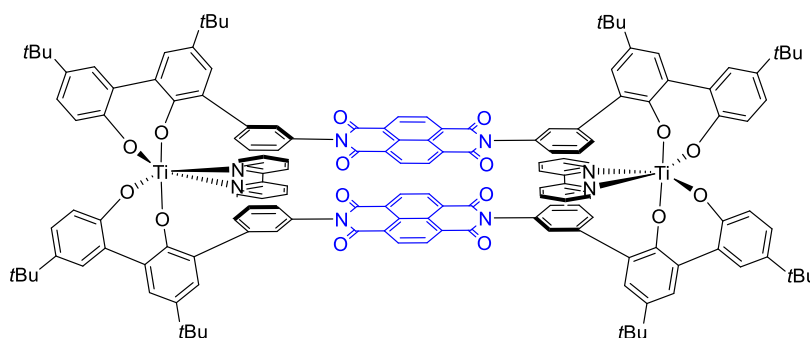
In a vial, titanium(IV) isopropoxide (9.9 μL , 33 μmol) was added to a suspension of **107H₄** (20 mg, 27 μmol) in anhydrous CD_2Cl_2 (0.7 mL) at rt. The initial suspension became an orange solution, which was shaken vigorously for 1 min, then transferred under argon to a 5 mm NMR tube. The ^1H NMR spectrum was acquired 30 min after the start of the experiment (Figure IV-8, spectrum c).



Compound $\text{Ti}_4(\mathbf{107})_2(\mathbf{107H})_2(\text{OEt})_2$

In a sealable vial, titanium(IV) isopropoxide (3.5 μL , 12 μmol) was added to a degassed suspension of the ligand $\mathbf{107H}_4$ (7.0 mg, 9.4 μmol) in anhydrous CD_2Cl_2 (1.2 mL). The vial was tightly closed and heated at 100 $^\circ\text{C}$ for 3 h under argon. The initial suspension became an orange solution while heating. After cooling to rt, the solvent were removed under vacuum and suitable crystals for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of *n*-hexane into a solution of the crude solid in toluene. The titanium(IV) complex crystallized along with a heterogeneous precipitate, which made it difficult to collect just the crystals by filtration and thus to calculate the yield.

ESI HRMS of the crude mixture: Calc. m/z for $[\text{C}_{206}\text{H}_{224}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Ti}_4+2\text{H}]^{2+} = 1645.7461$, found $[\text{M}+2\text{H}]^{2+} = 1645.7505$.



Compound $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$

In a sealable vial, titanium(IV) isopropoxide (11 μL , 36 μmol) was added to a suspension of the ligand $\mathbf{134H}_4$ (30 mg, 30 μmol) and 2,2'-bipyridine (5.6 mg, 36 μmol) in anhydrous CD_2Cl_2 (5 mL). The initial suspension slowly became an orange solution and was then heated at 100 $^\circ\text{C}$ under solvothermal conditions for 19 h. After cooling to rt, the crude

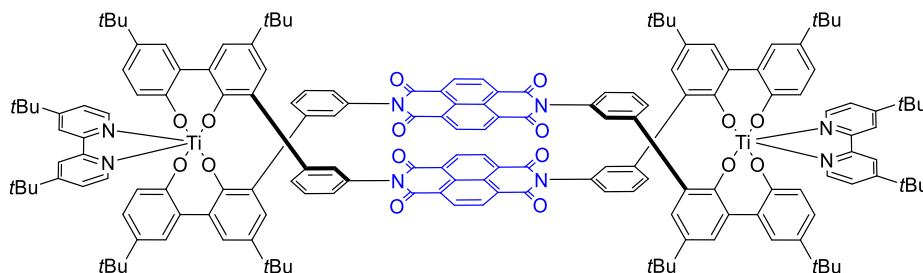
mixture was purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) to afford $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{bpy})_2$ as an orange solid (11 mg, 4.3 μmol , 29%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.01 (s, 4H), 8.89 (s, 4H), 8.49 (d, $J = 5.1$ Hz, 4H), 8.31 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.69 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.55 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 7.40 – 7.33 (m, 8H), 7.28 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H), 6.87 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 6.83 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H), 6.79 (s, 4H), 6.73 – 6.64 (m, 12H), 1.45 (s, 36H), 1.26 (s, 36H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.5, 163.2, 160.8, 159.4, 151.3, 148.5, 144.7, 142.5, 141.3, 139.2, 134.3, 132.2, 131.2, 131.0, 130.6, 129.1, 128.3, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 127.4, 126.9, 126.2, 125.8, 125.4, 125.0, 124.8, 124.4, 117.5, 34.6, 34.3, 31.9, 31.7.

ESI HRMS: Calc. m/z For $[\text{C}_{152}\text{H}_{132}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Ti}_2+\text{Na}]^+ = 2443.8612$, found $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 2444.8669$.

Calc. m/z For $[\text{C}_{152}\text{H}_{132}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Ti}_2+2\text{Na}]^{2+} = 1233.4252$, found $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+} = 1233.4297$.



Compound $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{tbpy})_2$

In a sealable vial, titanium(IV) isopropoxide (2.5 μL , 8.3 μmol) was added to a suspension of the ligand $\mathbf{134H}_4$ (7.0 mg, 6.9 μmol) and **tbpy** (2.2 mg, 8.3 μmol) in anhydrous CHCl_3 (2 mL). The initial suspension slowly became an orange solution and was then heated at 100 $^\circ\text{C}$ under solvothermal conditions for 45 min then cooled to rt. The exact same reaction was carried out in another sealable vial. After cooling to rt, the solvents were removed under vacuum. Both crude products were then combined and purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 4:1 then CH_2Cl_2) to afford $\text{Ti}_2(\mathbf{134})_2(\text{tbpy})_2$ as an orange solid (5.0 mg, 1.89 μmol , 22% for each reaction).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.28 (s, 4H), 8.91 (s, 4H), 8.48 (d, $J = 1.9$ Hz, 4H), 8.45 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 7.82 (dt, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 4H), 7.37 (m, 8H), 7.32 (d, $J = 2.6$ Hz, 4H), 6.86 – 6.82 (m, 8H), 6.79 (t, $J = 1.9$ Hz, 4H), 6.70 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 6.65 – 6.61 (m, 8H), 1.45 (s, 36H), 1.28 (s, 36H), 1.17 (s, 36H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.5, 163.1, 162.8, 160.8, 159.4, 151.9, 148.1, 144.5, 142.3, 141.4, 134.1, 132.5, 131.2, 131.1, 130.6, 129.2, 128.5, 128.3, 128.0, 127.74, 127.71, 127.3, 127.0, 125.8, 125.6, 125.1, 124.9, 121.8, 121.6, 117.8, 35.7, 34.6, 34.3, 31.9, 31.8, 30.4.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{168}\text{H}_{164}\text{N}_8\text{OTi}_2+2\text{H}]^{2+} = 1323.5685$, found $[\text{M}+2\text{H}]^{2+} = 1323.5699$.

ESI HRMS: Calc. m/z for $[\text{C}_{168}\text{H}_{165}\text{N}_8\text{OTi}_2+\text{H}]^+ = 2646.1297$, found $[\text{M}+\text{H}]^+ = 2646.1278$.

Bibliographie

- ¹ Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc.* **1834**, *124*, 77–122.
- ² Kossel, W. *Ann. Phys.* **1916**, *354*, 229–362.
- ³ Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- ⁴ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*. 2nd Ed. New York: Oxford University Press, **2001**, p. 95–97.
- ⁵ a) Shaik, S.; Maitre, P.; Sini, G.; Hiberty, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7861–7866; b) Shaik, S.; Danovich, D.; Wu, W.; Hiberty, P. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 443–449.
- ⁶ Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507–532.
- ⁷ Privalov, P. L.; Gill, S. J. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1097–1104.
- ⁸ a) Jorgensen, W. L.; Severance, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774; b) Smith, T.; Slipchenko, L. V.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5286–5294.
- ⁹ Kochi, J. K.; Rathore, R.; Le Maguères, P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6826–6836.
- ¹⁰ Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3683–3697.
- ¹¹ Hausser, K. H. *Z. Naturforsch.* **1956**, *11a*, 20.
- ¹² Hove, M. J.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3490–3502.
- ¹³ Mulliken, R. S.; Person, W. B. *Molecular Complexes*, Wiley, Chichester, **1969**, Chap. 16, p. 259.
- ¹⁴ Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619–1620.
- ¹⁵ a) Zhang, D.-W.; Tian, J.; Chen, L.; Zhang, L.; Li, Z.-T. *Chem. Asian J.* **2014**, *10*, 56–68; b) Kertesz, M. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 400–416.
- ¹⁶ Reid, D. H. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, *19*, 274–302.
- ¹⁷ Reid, D. H. *Tetrahedron*, **1958**, *3*, 339–352.
- ¹⁸ Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619–1620.
- ¹⁹ Chi, X.; Itkis, M. E.; Kirschbaum, K.; Pinkerton, A. A.; Oakley, R. T.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4041–4048.
- ²⁰ Chi, X.; Itkis, M. E.; Patrick, B. O.; Barclay, T. M.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10395–10402.
- ²¹ a) Acker, D. S.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Melby, L. R.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6408–6409; b) Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3374–3387.
- ²² Okino, K.; Hira, S.; Inoue, Y.; Sakamaki, D.; Seki S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16597–16601.
- ²³ A) Martin, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7025–7027; b) Jana, A.; Bähring, S.; Ishida, M.; Goeb, S.; Canevet, D.; Sallé, M.; Jeppesen, J. O.; Sessler, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5614–5645; c) Ding, J.; Zheng, C.; Wang, L.; Lu, C.; Zhang, B.; Chen, Y.; Li, M.; Zhai, G.; Zhuang, X. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 23337–23360.
- ²⁴ Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel E. J. *J. Chem. Soc. D.* **1970**, 1453–1454.
- ²⁵ A) Garcia-Yoldi, I.; Miller, J. S.; Novoa, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 484–492; b) Halling, M. D.; Bell, J. D.; Pugmire, R. J.; Grant, D. M.; Miller, J. S. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 6622–6629; c) Bozio, R.; Zanon, I.; Girlando, A.; Pecile, C. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2282–2293; d) Giffard, M.; Mabon, G.; Leclair, E.; Mercier, N.; Allain, M.; Gorgues, A.; Molinie, P.; Neilands, O.; Krief, P.; Khodorkowsky, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3852–3853.
- ²⁶ Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 828–838.
- ²⁷ Khodorkovsky, V.; Shapiro, L.; Krief, P.; Shames, A.; Mabon, G.; Gorgues, A.; Giffard, M. *Chem. Commun.* **2001**, 2736–2737.
- ²⁸ Yakushi, K.; Nishimura, S.; Sugano, T.; Kuroda, H. *Acta Crystallog.*, Sect. B36, **1980**, 358–363.
- ²⁹ a) Nielsen, M. B.; Lomholt, C.; Becher, J. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153–164; b) Lyskawa, J.; Sallé, M.; Balandier, J. Y.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Allain, M.; Viel, P.; Palacin, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2233–2235; c) Christensen,

- C. A.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Becher, J. *Chem. Commun.* **1998**, 509–510; d) Bejger, C.; Davis, C. M.; Park, J. S.; Lynch, V. M.; Love, J. B.; Sessler, J. L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4902–4905.
- ³⁰ Ziganshina, A. Y.; Ko, Y. H.; Jeon, W. S.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2004**, 806–807.
- ³¹ Spruell, J. M.; Coskun, A.; Friedman, D. C.; Forgan, R. S.; Sarjeant, A. A.; Trabolsi, A.; Fahrenbach, A. C.; Barin, G.; Paxton, W. F.; Dey, S. K.; Olson, M. A.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Colvin, M. T.; Carmielli, R.; Caldwell, S. T.; Rosair, G. M.; Hewage, S. G.; Duclairioir, F.; Seymour, J. L.; Slawin, A. M. Z.; Goddard III, W. A.; Wasielewski, M. R.; Cooke, G. Stoddart, J. F. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 870–879.
- ³² a) Bivaud, S.; Goeb, S.; Croué, V.; Dron, P. I.; Allain, M.; Sallé, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10018–10021; b) Bivaud, S.; Balandier, J.-Y.; Chas, M.; Allain, M.; Goeb, S.; Sallé, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11968–11970; c) Goeb, S.; Bivaud, S.; Dron, P. I.; Balandier, J.-Y.; Chas, M.; Sallé, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3106–3108; d) Szalóki, G.; Croué, V.; Carré, V.; Aubriet, F.; Alévêque, O.; Levillain, E.; Allain, M.; Arago, J.; Orti, E.; Goeb, S.; Sallé, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16272–16276; e) Croué, V.; Goeb, S.; Szalóki, G.; Allain, M.; Sallé, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1746–1750.
- ³³ Krykun, S.; Dekhtiarenko, M.; Canevet, D.; Carré, V.; Aubriet, F.; Levillain, E.; Allain, M.; Voitenko, Z.; Sallé, M.; Goeb, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 716–720.
- ³⁴ Weidel, H.; Russo, M. *Monatshefte für Chemie*, **1882**, *3*, 850–885.
- ³⁵ a) Kosower, E. M.; Cotter, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5524–5527; b) Itoh, M.; Kosower, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3655–3656; c) Itoh, M.; Kosower, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1843–1849.
- ³⁶ Bird, C. L.; Kuhn, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49–82.
- ³⁷ Bockman, T. M.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4127–4135.
- ³⁸ a) Jeater, R. S. L.; McIlvenny, H. C. *Proc. Fifth Brit. Weed Control Conf.* **1960**, *1*, 311–320; b) Cronshey, J. F. H. *Weed Res.* **1961**, *1*, 68–77.
- ³⁹ a) Kim, S. H.; Bae, J. S.; Hwang, S. H.; Gwon, T. S.; Doh, M. K. *Dyes and Pigments*, **1998**, *39*, 125–128; b) Jordão, N.; Cruz, H.; Branco, A.; Pinheiro, C.; Pina, F.; Branco, L. C. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 27867–27873.
- ⁴⁰ a) DeBruler, C.; Hu, B.; Moss, J.; Liu, X.; Luo, J.; Sun, Y.; Leo Liu T. *Chem*, **2017**, *3*, 961–978; b) Liu, Y.; Li, Y.; Zuo, P.; Chen, Q.; Tang, G.; Sun, P.; Yang, Z.; Xu, T. *ChemSusChem*. **2020**, *13*, 2245–2249; c) Striepe, L.; Baumgartner, T. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16924–16940.
- ⁴¹ Iyoda, M.; Nishinaga, T.; Takase, M. *Top. Heterocycl. Chem.* **2009**, *18*, 119–154.
- ⁴² Hill, M. G.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Penneau, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728–2730.
- ⁴³ Graf, D. D.; Campbell, J. P.; Miller, L. L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5480–5481.
- ⁴⁴ Baeuerle, P.; Segelbacher, U.; Maier, A.; Mehring, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223.
- ⁴⁵ Meerholz, K.; Heinze, J. *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 1839–1854.
- ⁴⁶ Cui, Z.-H.; Lischka, H.; Mueller, T.; Plasser, F.; Kertesz, M. *ChemPhysChem*. **2014**, *15*, 165–176.
- ⁴⁷ Huang, J.; Kingsbury, S.; Kertesz, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2625–2635.
- ⁴⁸ a) Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Science*, **1988**, *240*, 40–47; b) Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science*, **1991**, *252*, 1415–1417; c) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415.
- ⁴⁹ a) Jérôme, D.; Schulz, H. J. *Advances in Physics*, **1982**, *31*, 299–490; b) Saito, G.; Yoshida, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1–137; c) Saito, G.; Yoshida, Y. *The Chemical Record*, **2011**, *11*, 124–145.
- ⁵⁰ Fujiki, M.; Tabei, H. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 815–820.
- ⁵¹ Epstein, A. J.; Etemad, S.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B*, **1972**, *5*, 952–977.
- ⁵² Bhosale, S. V.; Kobaisi, M. A.; Jadhav, R. W.; Morajkar, P. P.; Jones, L. A.; George, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 9845–9998.
- ⁵³ Bhosale, S. V.; Janiab, C. H.; Langford, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331–342.
- ⁵⁴ Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, C.; Debaerdemaeker, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742–4750.
- ⁵⁵ Penneau, J.-F.; Stallman, B. J.; Kasai, P. H.; Miller, L. L. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 791–796.
- ⁵⁶ Voir par exemple: a) Fuhrhop, J. H.; Wasser, P.; Riesner, D.; Mauzerall, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7996–8001; b) Van Haare, J. A. E. H.; Groenendaal, L.; Havinga, E. E.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 638–640; c) van het Goor, L.; van Duijn, P. T.; Koper, C.; Jenneskens, L. W.; Havenith, R. W. A.; Hartl, F. J. *Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2107–2117.

- ⁵⁷ Juetten, M. J.; Buck, A. T.; Winter, A. H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5516-5519.
- ⁵⁸ a) Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303-1304; b) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature*, **1992**, *356*, 325-327; c) Lee, J. W.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621-630; d) Lee, J. W.; Hwang, I.; Jeon, W. S.; Ko, Y. H.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1277-1283; e) Zhang, T.; Sun, S.; Liu, F.; Fan, J.; Pang, Y.; Sun, L.; Peng, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11134-11139.
- ⁵⁹ Lee, C.; Moon, M. S.; Park, J. W. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1996**, *26*, 219-232.
- ⁶⁰ Abdul-Hassan, W. S.; Roux, D.; Bucher, C.; Cobo, S.; Molton, F.; Saint-Aman, E.; Royal, G. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12961-12969.
- ⁶¹ Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3163-3171.
- ⁶² a) Atherton, S. J.; Tsukahara, K. T.; Wilkins, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3380-3385; b) Furue, M.; Nozokura, S. I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 513-516; c) Deronzier, A.; Galland, B.; Vieira, M. *Nouv. J. Chim.* **1982**, 97-100; d) Furue, M.; Nozokura, S. I. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 821-824.
- ⁶³ Ammar, F.; Savéant, J.-M. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 215-221.
- ⁶⁴ Hasegawa, M.; Daigoku, K.; Hashimoto, K.; Nishikawa, H.; Iyoda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 51-60.
- ⁶⁵ Kaim, W.; Fiedler, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3373-3382.
- ⁶⁶ Kahlfuss, C.; Grüber, R.; Dumont, E.; Royal, G.; Chevallier, F.; Saint-Aman, E.; Bucher, B. *Chem. Eur. J.* **2018**, *25*, 1573-1580.
- ⁶⁷ a) Wu, J.; Cham-Fai Leung, K.; Benitez, D.; Han, J.-Y.; Cantrill, S. J.; Fang, L.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7470-7474; b) Viricel, W.; Mbarek, A.; Leblond, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12743-12747.
- ⁶⁸ a) Jiménez, C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284-3287; b) Ikeda, T.; Shinkai, S.; Sada, K.; Takeuchi, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2006-2009.
- ⁶⁹ a) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T.; *Nature*, **2003**, *425*, 145; b) Lamsaard, S.; Aβhoff, S. J.; Matt, B.; Kudernac, T.; Cornelissen, J. J. L. M.; Fletcher, S. P.; Katsonis, N. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 229-235.
- ⁷⁰ Schlosser, F.; Moos, M.; Lambert, C.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 410-414.
- ⁷¹ Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular fluorescence: Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, p. 57.
- ⁷² Ophardt, C. *Chemistry LibreTexts*, **2022**, Cis-Trans Isomerization of Retinal, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Biological_Chemistry\)/Photoreceptors/Chemistry_of_Vision/Cis-Trans_Isomerization_of_Retinal](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_(Biological_Chemistry)/Photoreceptors/Chemistry_of_Vision/Cis-Trans_Isomerization_of_Retinal)
- ⁷³ Heilbrunn, L. V.; Wiercinski, F. J. *J. Cell. Comp. Physiol.* **1947**, *29*, 15-32.
- ⁷⁴ Wu, Y.; Frasconi, M.; Gardner, D. M.; McGonigal, P. R.; Schneebeli, S. T.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9476-9481.
- ⁷⁵ Spanggaard, H.; Prehn, J.; Nielsen, M. B.; Levillain, E.; Allain, M.; Becher, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9486-9494.
- ⁷⁶ Bejger, C.; Davis, C. M.; Park, J. S.; Lynch, V. M.; Love, J. B.; Sessler, J. L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4902-4905.
- ⁷⁷ Berville, M.; Choua, S.; Gourlaouen, C.; Boudon, C.; Ruhlmann, L.; Bailly, C.; Cobo, S.; Saint-Aman, E.; Wytko, J.; Weiss, J. *Chem. Phys. Chem.* **2017**, *18*, 796-803.
- ⁷⁸ Lyskawa, J.; Sallé, M.; Balandier, J.-Y.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Allain, M.; Vielb, P.; Palacin, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2233-2235.
- ⁷⁹ Song, C.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3575-3578.
- ⁸⁰ Kahlfuss, C.; Métay, E.; Duclos, M.-C.; Lemaire, M.; Oltean, M.; Milet, A.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. *C. R. Chimie*, **2014**, *17*, 505-511.
- ⁸¹ Kahlfuss, C.; Milet, A.; Wytko, J.; Weiss, J.; Saint-Aman, E.; Bucher, C.; *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4058-4061.
- ⁸² a) Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893-4012; b) Hecht, S.; Huc, I.; Eds., Foldamers, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- ⁸³ a) Juwarker, H.; Suk, J.; Jeong, K.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3316-3325; b) Juwarker, H.; Jeong, K.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3664-3674; c) Guichard, G.; Huc, I. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5933-5941; d) Zhang, D.-W.; Zhao, X.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5271-5316; e) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.

- ⁸⁴ Faour, L.; Adam, C.; Gautier, C.; Goeb, S.; Allain, M.; Levillain, E.; Canevet, D.; Sallé, M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5743-5746.
- ⁸⁵ Aparicio, F.; Faour, L.; Allain, M.; Canevet, D.; Sallé, M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12028–12031.
- ⁸⁶ Tabakovic, I.; Miller, L. L.; Duan, R. G.; Tully, D. C.; Tomalia, D. A. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 736-745.
- ⁸⁷ Duan, R. G.; Miller, L. L.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10783-10784.
- ⁸⁸ Kimura, H.; Konishi, K.; Muraoka, S.-Y.; Shirahata, T.; Misaki, Y. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 843-845.
- ⁸⁹ Iordache, A.; Oltean, M.; Milet, A.; Thomas, F.; Baptiste, B.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2653–2671.
- ⁹⁰ Takai, A.; Yasuda, T.; Ishizuka, T.; Kojima, T.; Takeuchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9167-9171.
- ⁹¹ Koivisto, B. D.; Ichimura, A. S.; McDonald, R.; Lemaire, M. T.; Thompson, L. K.; Hicks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 690–691.
- ⁹² Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2612–2630.
- ⁹³ Matuschek, D.; Eusterwiemann, S.; Stegemann, L.; Doerenkamp, C.; Wibbeling, B.; Daniliuc, C. G.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Eckert, H.; Studer, A. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4712– 4716.
- ⁹⁴ Ning, G.-H.; Tian, B.; Tan, L.-M.; Ding, Z.; Heng, T. S.; Ding, J.; Loh, K. P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9892–9897.
- ⁹⁵ Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438–9484.
- ⁹⁶ Kuhn, R.; Trischmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 155.
- ⁹⁷ a) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391; b) Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081-10206; c) Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060-11078; d) Sauvage, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080-11093; e) Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094-11125.
- ⁹⁸ Stoddart, J. F.; Colquhoun, H. M. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8231-8263.
- ⁹⁹ Odell, B.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Williams, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547-1550.
- ¹⁰⁰ Fahrenbach, A. C.; Barnes, J. C.; Lanfranchi, D. A.; Li, H.; Coskun, A.; Gassensmith, J. J.; Liu, Z.; Benítez, D.; Trabolsi, A.; Goddard III, W. A.; Elhabiri, M.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3061-3072.
- ¹⁰¹ Fahrenbach, A. C.; Zhu, Z.; Cao, D.; Liu, W.-G.; Li, H.; Dey, S. K.; Basu, S.; Trabolsi, A.; Botros, Y. Y.; Goddard III, W. A.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16275-16288.
- ¹⁰² Zheng, X.; Zhang, Y.; Cao, N.; Li, X.; Zhang, S.; Du, R.; Wang, H.; Ye, Z.; Wang, Y.; Cao, F.; Li, H.; Hong, X.; Sue, A. C.-H.; Yang, C.; Liu, W.-G.; Li, H. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1-9.
- ¹⁰³ Sun, J.; Wu, Y.; Wang, Y.; Liu, Z.; Cheng, C.; Hartlieb, K. J.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13484-13487.
- ¹⁰⁴ Collier, C. P.; Mattersteig, G.; Wong, E. W.; Beverly, K.; Sampaio, J.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Science*, **2000**, *289*, 1172-1175.
- ¹⁰⁵ Vögtle, F.; Neumann, P. *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 5847-5873.
- ¹⁰⁶ Pellegrin, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1899**, *18*, 457-465.
- ¹⁰⁷ a) *Isr J. Chem.* **2012**, *52*, 1–192 (Special Issue on Cyclophanes); b) Ghasemabadi, P. G.; Yao, T.; Bodwell, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6494-6518.
- ¹⁰⁸ Richard, J. Cyclophanes de viologènes adressables pour stockage de charges. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, **2019**.
- ¹⁰⁹ a) Watson, M. D.; Jäckel, F.; Severin, N.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1402–1407; b) Bléger, D.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J.; Bocheux, A.; Latil, S.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6562-6566; c) Du, P.; Jaouen, M.; Bocheux, A.; Bourgogne, C.; Han, Z.; Bouchiat, V.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Attias, A.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10060-10066; d) Le Liepvre, S.; Du, P.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Fiorini-Debuisschert, C.; Douillard, L.; Charra, F. *ACS Photonics*, **2016**, *3*, 2291–2296.
- ¹¹⁰ a) Gabutti, S.; Knutzen, M.; Neuburger, M.; Schull, G.; Berndt, R.; Mayor, M. *Chem. Commun.* **2008**, 2370–2372; b) Matino, F.; Schull, G.; Köhler, F.; Gabutti, S.; Mayor, M.; Berndt, R. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 961-964.

- ¹¹¹ a) Kiselev, A. V. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1961**, *15*, 99-124; b) Bléger, D.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Schull, G.; Huard, A.; Douillard, L.; Fiorini-Debuischert, C.; Charra, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7404–7407.
- ¹¹² a) Chichibabin, A. E.; Zeide, O. A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1914**, *46*, 1216-1236; b) Pang, J. H.; Kaga, A.; Roediger, S.; Lin, M. H.; Chiba, S. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1058–1060.
- ¹¹³ a) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7291–7293; b) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7838–7851.
- ¹¹⁴ Culp, J. T.; Madden, C.; Kauffman, K.; Shi, F.; Matranga, C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4205–4216.
- ¹¹⁵ Ohmura, T.; Morimasa, Y.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2852–2855.
- ¹¹⁶ Hilton, M. C.; Zhang, X.; Boyle, B. T.; Alegre-Requena, J. V.; Paton, R. S.; McNally, A. *Science*, **2018**, *362*, 799–804.
- ¹¹⁷ a) Bossmann, S. H.; Dürr, H.; Pokhrel, M. R. *Synthesis*, **2005**, *6*, 907–914; b) Liu, H.; Zhao, Y.; Zhang, Z.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Peng, X.; Zeng, H.; Li, J. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 778–785.
- ¹¹⁸ a) Hünig, S.; Wehner, I. *Synth.* **1989**, *7*, 552–554; b) Pryor, K. E.; Shipps, G. W.; Skyler, D. A.; Rebek, J. *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4107–4124; c) Rang, A.; Engeser, M.; Maier, N. M.; Nieger, M.; Lindner, W.; Schalley, C. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3855–3859.
- ¹¹⁹ Stoehr, C.; Wagner, M. *J. Prakt. Chem.* **1893**, *48*, 1-17.
- ¹²⁰ Baytekin, H. T.; Sahre, M.; Rang, A.; Engeser, M.; Schulz, A.; Schalley, C. A. *Small*, **2008**, *4*, 1823–1834.
- ¹²¹ Becker, P.; Newman, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 57-67.
- ¹²² Awad, H.; Mongin, F.; Trécourt, F.; Quéguiner, G.; Marsais, F.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7873–7877.
- ¹²³ Abboud, M.; Mamane, V.; Aubert, E.; Lecomte, C.; Fort, Y. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3224–3231.
- ¹²⁴ a) Mamane, V.; Aubert, E.; Peluso, P.; Cossu, S. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2579–2583; b) Mamane, V.; Aubert, E.; Peluso, P.; Cossu, S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7683–7689; c) Mamane, V.; Peluso, P.; Aubert, E.; Cossu, S.; Pale, P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4576–4587; d) Weiss, R.; Aubert, E.; Peluso, P.; Cossu, S.; Pale, P.; Mamane, V. *Molecules*, **2019**, *24*, 4484–4499.
- ¹²⁵ a) Clarke, A. J.; McNamara, S.; Meth-Cohn, O. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 2373–2376; b) Newkome, G. R.; Hager, D. C. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 599–601.
- ¹²⁶ Durben, S.; Baumgartner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7948–7952.
- ¹²⁷ Le succès de cette réaction fait suite à une discussion lors d'un entretien par visioconférence auprès du Dr. T. Baumgartner et de sa doctorante V. A. Béland.
- ¹²⁸ Richard, J.; Joseph, J.; Wang, C.; Ciesielski, A.; Weiss, J.; Samori, P.; Mamane, V.; Wytko, J. A. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 3356–3366.
- ¹²⁹ Dougherty, T. K.; Lau, K. S. Y.; Hedberg, F. L. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5273–5280.
- ¹³⁰ Gourdon, A. *Acta Cryst. C*, **1993**, *49*, 1011–1013.
- ¹³¹ Voorhees, V.; Adams, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 1397–1405.
- ¹³² a) Seyferth, D.; Marmor, R. S.; Hilbert, P. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1379–1386; b) Gilbert, J. C.; Weerasooriya, U. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1837–1845.
- ¹³³ a) Ohira, S. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 561–564; b) Meller, S.; Liepold, B.; Roth, G. J.; Bestmann, H. *J. Synlett* **1996**, 521–522.
- ¹³⁴ Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769–3772.
- ¹³⁵ Sahu, B.; Murugantham, R.; Namboothiri, I. N. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2477–2489.
- ¹³⁶ Martinez-Palau, M.; Perea, E.; Lopez-Calahorra, F.; Velasco, D. *Let. Org. Chem.* **2004**, *1*, 231–237.
- ¹³⁷ Lei, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2964–2968.
- ¹³⁸ a) Arihara, K.; Kitamura, F.; Nukanobu, K.; Ohsaka, T.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 138-144; b) Sagara, T.; Tanaka, S.; Fukuoka, Y.; Nakashima, N. *Langmuir*, **2001**, *17*, 1620-1629; c) Sagara, T.; Tanaka, S.; Miuchi, K.; Nakashima, N. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524*, 68-76; d) Sagara, T.; Miuchi, K.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 193-202; e) Sagara, T.; Fujihara, Y.; Tada, T. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 239-246.
- ¹³⁹ Hooks, D. E.; Fritz, T.; Ward, M. D. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 227-241.
- ¹⁴⁰ Pham, D.-T.; Gentz, K.; Zörlein, C.; Hai, N. T. M.; Tsay, S.-L.; Kirchner, B.; Kossmann, S.; Wandelt, K.; Broekmann, P. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1439–1451.

- ¹⁴¹ Berville, M.; Karmazin, L.; Wytko, J. A.; Weiss, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15772-15775.
- ¹⁴² Finkelstein, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528-1532.
- ¹⁴³ Zincke, T.; Heuser, G.; Moller, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361-374.
- ¹⁴⁴ Colquhoun, H. M.; Greenland, B. W.; Zhu, Z.; Shaw, J. S.; Cardin, C. J.; Burattini, S.; Elliott, J. M.; Basu, S.; Gasa, T. B.; Stoddart, J. F. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5238-5241.
- ¹⁴⁵ a) Corey, E. H.; Block, E. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1233-1240; b) Boekelheide, V.; Reingold, I. D.; Tuttle, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406-407.
- ¹⁴⁶ Walling, C.; Rabinowitz, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *111*, 1243-1249.
- ¹⁴⁷ Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature*, **1953**, *171*, 737-738.
- ¹⁴⁸ Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevri er, B.; Moras, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2565-2569.
- ¹⁴⁹ a) Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062; b) Piguet, C. *Journal of Inclusion Phenomena*, **1999**, *34*, 361-391; c) Piguet, C.; Borkovec, M.; Hamacek, J.; Zeckert, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 705-726.
- ¹⁵⁰ Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.
- ¹⁵¹ a) Koch, S.; Ackermann, G.; *Z. Chemie*, **1989**, *29*, 219-220; b) Borgias, B.; Cooper, S. R.; Koh, Y. B.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009-1016; c) Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281-288; d) Pierpont, C. G.; Lange, C. W. in Karlin, K. D. Editor (Eds.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 41, Wiley and Sons, New York, **1994**, p. 331-442; e) Albrecht, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2227-2237.
- ¹⁵² a) Ramon, D. J.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2126-2208; b) Brunel, J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857-898; c) Chen, Y.; Yekta, S.; Yudin, A. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3155-3212; d) Mikami, K.; Matsukawa, S. *Nature*, **1997**, *385*, 613-615.
- ¹⁵³ Enemark, E. J.; Stack, T. D. P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2719-2720.
- ¹⁵⁴ Weekes, D. M.; Diebold, C.; Mobian, P.; Huguenard, C.; Allouche, L.; Henry, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1-11.
- ¹⁵⁵ a) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457-3498; b) Paneerselvam, A. P.; Mishra, S. S.; Chand, D. K. *J. Chem. Sci.* **2018**, 130:96
- ¹⁵⁶ a) Katagiri, H.; Miyagawa, T.; Furusho, Y.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1741-1744; b) Miwa, K.; Furusho, Y.; Yashima, E. *Nature Chemistry*, **2010**, *2*, 444-449; c) Furusho, Y.; Miwa, K.; Asai, R.; Yashima, E. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13954-13957; d) Miwa, K.; Shimizu, K.; Min, H.; Furusho, Y.; Yashima, E. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 4470-4478; e) Yamamoto, S.; Iida, H.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6849-6853; f) Taura, D.; Min, H.; Katan, C.; Yashima, E. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3259-3269; g) Suzuki, Y.; Nakamura, T.; Iida, H.; Ousaka, N.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4852-4859; h) Iida, H.; Ohmura, K.; Noda, R.; Iwahana, S.; Katagiri, H.; Ousaka, N.; Hayashi, T.; Hijikata, Y.; Irle, S.; Yashima, E.; *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 927-935; i) Taura, D.; Shimizu, K.; Yokota, C.; Ikeda, R.; Suzuki, Y.; Iida, H.; Ousaka, N.; Yashima, E. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12084-12087; j) Taura, D.; Wang, X.; Itoa, M.; Yashima, E. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2551-2555; k) Danjo, H.; Hirata, K.; Yoshigai, S.; Azumaya, I.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1638-1639; l) Danjo, H.; Mitani, N.; Muraki, Y.; Kawahata, M.; Azumaya, I.; Yamaguchi, K.; Miyazawa, T. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1529-1532; m) Danjo, H.; Nakagawa, T.; Morii, A.; Muraki, Y.; Sudoh, K. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 62-65; n) Danjo, H.; Hamaguchi, M.; Asai, K.; Nakatani, M.; Kawanishi, H.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K. *Macromolecules*, **2017**, *50*, 8028-8032; o) Abrahams, B. F.; Boughton, B. A.; Choy, H.; Clarke, O.; Grannas, M. J.; Price, D. J.; Robson, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9797-9803.
- ¹⁵⁷ a) Dembitsky, V. M.; Smoum, R.; Al-Quntar, A. A.; Ali, H. A.; Pergament, I.; Srebnik, M. *Plant Science*, **2002**, *163*, 931-942; b) Scorei, R. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2012**, *42*, 3-17; c) Dembitsky, V. M.; Gloriovova, T. A. *J. Nat. Prod. Resour.* **2017**, *3*, 147-154.
- ¹⁵⁸ H utter, R.; Keller-Schien, W.; Kn usel, F.; Prelog, V.; Rodgers Jr., G. C.; Suter, P.; Vogel, G.; Voser, W.; Z ahner, H. *Helv. Chim. Acta.* **1967**, *50*, 1533-1539.
- ¹⁵⁹ Okami, Y.; Okazaki, T.; Kitahara, T.; Umezawa, H. *J. Antibiot.* **1976**, *29*, 1019-1025.
- ¹⁶⁰ Moreira, W.; Aziz, D. B.; Dick, T. *Front. Microbiol.* **2016**, *7*, 199-205.
- ¹⁶¹ Balu, N.; Thomas, J. V.; Bhat, S. V. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2821-2823.
- ¹⁶² Bauer, G.; Benko, Z.; Nuss, J.; Nieger, N.; Gudat, D. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12091-12095.

- ¹⁶³ Danjo, H.; Hirata, K.; Noda, M.; Uchiyama, S.; Fukui, K.; Kawahata, M.; Azumaya, I.; Yamaguchi, K.; Miyazawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15556-15558.
- ¹⁶⁴ a) Chalmers, R.; Guhathakurta, A.; Benjamin, H.; Kleckner, N. *Cell* **93**, **1998**, 897–908. b) Schoenauer, R.; Bertoncini, P.; Machaidze, G.; Aebi, U.; Perriard, J.-C.; Hegner, M.; Agarkova, I. *J. Mol. Biol.* **2005**, *349*, 367–379. c) Nishinaka, T.; Doi, Y.; Hara, R.; Yashima, E. *J. Mol. Biol.* **2007**, *370*, 837–845.
- ¹⁶⁵ a) Mirvakili, S. M.; Hunter, I. W. *Adv. Mater.* **2017**, *30*, 1704407-1704435; b) Iamsaard, S.; Villemin, E.; Lancia, F.; Aßhoff, S.-J.; Fletcher, S. P.; Katsonis, N. *Nat. Protoc.* **2016**, *11*, 1788–1797.
- ¹⁶⁶ Ousaka, N.; Shimizu, K.; Suzuki, Y.; Iwata, T.; Itakura, M.; Taura, D.; Iida, H.; Furusho, Y.; Mori, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17027–17039.
- ¹⁶⁷ Taura, D.; Shimizu, K.; Yokota, C.; Ikeda, R.; Suzuki, Y.; Iida, H.; Ousakaab, N.; Yashima, E. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12084-12087.
- ¹⁶⁸ Ousaka, N.; Yamamoto, S.; Iida, H.; Iwata, T.; Ito, S.; Souza, R.; Hijikata, Y.; Irle, S.; Yashima, E. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10501–10516.
- ¹⁶⁹ Sartori, G.; Maggi, R.; Bigi, F.; Arienti, A.; Casnati, G. *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 9483-9494.
- ¹⁷⁰ Esguerra, K. V. N.; Fall, Y.; Petitjean, L.; Lumb, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7662–7668.
- ¹⁷¹ Yamatox, T.; Hasegawa, K.-I.; Saruwatari, Y.; Doamekpor, L. K. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1435- 1439.
- ¹⁷² McKillop, A.; Fiaud, J.-C.; Hug, R. P. *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 1379-1382.
- ¹⁷³ Dressler, J. J.; Miller, S. M.; Meeuwsen, B. T.; Riel, A. M. S.; Dahl, B. J. *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 283-292.
- ¹⁷⁴ Akine, S.; Nagumo, H.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5506–5508.
- ¹⁷⁵ Bryant, J. A.; Helgeson, R. C.; Knobler, C. B.; deGrandpre, M. P.; Cram, D. J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4622-4633.
- ¹⁷⁶ Zassowskia, P.; Golba, S.; Skorka, L.; Szafraniec-Gorold, G.; Matussek, M.; Zych, D.; Danikiewicz, W.; Krompiec, S.; Lapkowski, M.; Slodek, A.; Domagala, W. *Electrochim. Acta*, **2017**, *231*, 437-452.
- ¹⁷⁷ Reilly, M. K.; Rychnovsky, S. D. *Synlett.* **2011**, *16*, 2392–2396.
- ¹⁷⁸ Green, S.; Nelson, A.; Whittaker, B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2000**, 4403–4408.
- ¹⁷⁹ Ishihara, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1561-1562.
- ¹⁸⁰ Danjo, H.; Iwaso, K.; Kawahata, M.; Ohara, K.; Miyazawa, T.; Yamaguchi, K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2164–2167.
- ¹⁸¹ a) Albrecht, M. *Naturwissenschaften*, **2007**, *94*, 951–966; b) Kiehne, U.; Lützen, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5703-5711.
- ¹⁸² a) Kayal, A.; Ducruet, A. F.; Lee, S. C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3696-3704; b) Diebold, C.; Weekes, D. M.; Torres Navarrete, M.; Mobian, P.; Kyritsakas, N.; Henry, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6949–6956; c) Ousaka, N.; Itakura, M.; Nagasaka, A.; Ito, M.; Hattori, T.; Taura, D.; Ikai, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4346–4358.
- ¹⁸³ Scarpi-Luttenauer, M.; Mobian, P.; Barloy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *459*, 214439–214477.
- ¹⁸⁴ Chen, X.; Gerger, T.; Räuber, C.; Raabe, G.; Göb, C.; Opperl, I.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11817-11820.
- ¹⁸⁵ Ousaka, N.; Itakura, M.; Nagasaka, A.; Ito, M.; Hattori, T.; Taura, D.; Ikai, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4346–4358.
- ¹⁸⁶ a) Weekes, D. M.; Diebold, C.; Mobian, P.; Huguenard, C.; Allouche, L.; Henry, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5092–5101; b) Mobian, P.; Baradel, N.; Kyritsakas, N.; Khalil, G.; Henry, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2435–2441.
- ¹⁸⁷ Khalil, G.; Barloy, L.; Kyritsakas, N.; Mobian, P.; Henry, M. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11113–11122.
- ¹⁸⁸ a) Baradel, N.; Mobian, P.; Khalil, G.; Henry, M. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7594–7602; b) Barloy, L.; Heinrich, B.; Scarpi-Luttenauer, M.; Douce, L.; Henry, M.; Khalil, G.; Klein, D.; Kyritsakas, N.; Mobian, P. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17008-17022.
- ¹⁸⁹ Baradel, B.; Mobian, P.; Khalil, G.; Henry, M. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7594-7602.
- ¹⁹⁰ Khalil, G.; Barloy, L.; Kyritsakas, N.; Kauffmann, B.; Chaumont, A.; Henry, M.; Mobian, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3527–3531.
- ¹⁹¹ Macker, E.; Barloy, L.; Chaumont, A.; Kyritsakas, N.; Vincent, B.; Henry, M.; Mobian, P. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, *498*, 119119.

-
- ¹⁹² a) Albrecht, M.; Napp, M.; Schneider, M.; Weis, P.; Fröhlich, R. *Chem. Commun.* **2001**, 409-410; b) Albrecht, M.; Napp, M.; Schneider, M.; Weis, P.; Fröhlich, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3966-3975; c) Albrecht, M.; Janser, I.; Hapke, M.; Fröhlich, R.; Weis, P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *19*, 5742-5748.
- ¹⁹³ a) Albrecht, M.; Kotila, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208-1210; b) Chen, X.; Gerger, T. M.; Räuber, C.; Raabe, G.; Göb, C.; Oppel, I. M.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11817-11820; c) Chen, X.; Baumert, M.; Fröhlich, R.; Albrecht, M. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2019**, *94*, 133-140; d) Chen, X.; Mevissen, C.; Huda, S.; Göb, C.; Oppel, I. M.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 12879-12882; e) Mevissen, C.; Kwamen, C. N.; Himmel, L.; Chen, X.; Brückner, M.; Huda, S.; Göb, C.; Jenniches, J.; Oppel, I.; Ward, J. S.; Rissanen, K.; Albrecht, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 5161-5172; f) Kwamen, C. N.; de Macedo, G. S.; Wiederhold, C.; Oppel, I. M.; Albrecht, M. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3829-3833; g) Mevissen, C.; Sommer, D.; Vasanthakumar, S.; Truong, K.-N.; Rissanen, K.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9372-9375.
- ¹⁹⁴ Spitzler, E. L.; Colson, J. W.; Uribe-Romo, F. J.; Woll, A. R.; Giovino, M. R.; Saldivar, A.; Dichtel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2623-2627.
- ¹⁹⁵ Schubert, U. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701-3715.
- ¹⁹⁶ Diebold, C.; Mobian, P.; Huguenard, C.; Allouche, L.; Henry, M. *Dalton Trans.* **2009**, 10178-10180.
- ¹⁹⁷ Schmidt, A.; Heinrich, B.; Kirscher, G.; Chaumont, A.; Henry, M.; Kyritsakas, N.; Haketa, Y.; Maeda, H.; Mobian, P. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12802-12816.
- ¹⁹⁸ Weekes, D. M.; Baradel, N.; Kyritsakas, N.; Mobian, P.; Henry, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5701-5713.
- ¹⁹⁹ Pour des exemples typiques de longueurs de liaisons Ti-N et Ti-O, voir : a) Doherty, S.; Errington, R. J.; Jarvis, A. P.; Collins, S.; Clegg, W.; Elsegood, M. R. J. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3408-3410; b) Wang, Q.; Quyoum, R.; Gillis, D. J.; Tudoret, M. J.; Jeremic, D.; Hunter, B. K.; Baird, M. C. *Organometallics*, **1996**, *15*, 693-703.
- ²⁰⁰ Bunge, S. D.; Boyle, T. J.; Pratt, H. D.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6035-6041.
- ²⁰¹ Maruyama, S.; Sato, K.; Iwahashi, H. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 714-716.
- ²⁰² Pietruszka, J.; Witt, A. *Synthesis*, **2006**, 4266-4268.
- ²⁰³ Hu, K.; Qi, Y.; Zhao, J.; Jiang, H.; Chen, X.; Ren, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *64*, 529-539.
- ²⁰⁴ "M86-EXX229V1 APEX3 User Manual", Bruker AXS Inc., Madison, USA, **2016**.
- ²⁰⁵ Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.
- ²⁰⁶ Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8.
- ²⁰⁷ Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
- ²⁰⁸ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ort, J. V.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2016**.
- ²⁰⁹ Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620.
- ²¹⁰ Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.

Auto-organisation et auto- assemblage de 4,4'- bipyridines et naphthalène diimides

Ces travaux de thèse s'intéressent au développement d'interrupteurs moléculaires contractiles ou extensibles dans lesquelles l'animation serait déclenchée par π -dimérisation intramoléculaire de viologènes, dérivés quaternisés de la 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy), ou de naphthalène diimides (NDIs). Dans un premier temps, des dérivés de 4,4'-bipys sont fonctionnalisés de façon à interagir avec une surface de graphite pyrolytique hautement orienté dans le cadre de l'élaboration d'un cyclophane bis-viologènes électro-commutable et adsorbable sur graphite. Par la suite, la préparation d'un interrupteur moléculaire hélicoïdal possédant des liens de types spiroborates a été entreprise à partir de ligands contenant des unités 4,4'-bipy ou viologènes. Cet édifice pourrait être réversiblement contracté ou étendu par π -dimérisation intramoléculaire des unités rédox-sensibles. Enfin, le dernier chapitre présente des assemblages de titane(IV) construits à partir de ligands bis(biphénol) comportant des espaceurs 4,4'-bipys ou NDIs. La longueur des ligands, leur flexibilité ou encore l'éventuel ajout de ligands auxiliaires azotés ont été étudiés et leur impact sur la nature des édifices formés est discuté.

Mots-clés : 4,4'-bipyridines, viologènes, π -dimère, cyclophane, hélicate, auto-assemblage, HOPG, titane(IV).

Résumé en anglais

This thesis work aimed at developing molecular switches in which a contraction/extension motion would be triggered by intramolecular π -dimerization of viologens, quaternized derivatives of 4,4'-bipyridines (4,4'-bipys), or naphthalene diimides (NDIs). First, 4,4'-bipy derivatives were functionalized to interact with a highly oriented pyrolytic graphite surface in order to develop a redox-triggered bis-viologen cyclophane that could be adsorbed on graphite. Subsequently, the synthesis of a helical molecular switch possessing spiroborate-like bonds was attempted starting from ligands containing 4,4'-bipy or viologen units. This edifice would be reversibly contracted or extended by intramolecular π -dimerization of redox units. Finally, the last chapter presents titanium(IV) assemblies constructed from ligands with 4,4'-bipys or NDIs spacers. The length of the ligands, their flexibility and the possible addition of nitrogenous auxiliary ligands were studied and their impact on the nature of the edifices formed are discussed.

Keywords: 4,4'-bipyridines, viologens, π -dimer, cyclophane, helicate, self-assembly, HOPG, titanium(IV).