



HAL
open science

Synthèse de rotaxanes pour des études de voltampérométrie cyclique ultra-rapide

Marine Rémy

► **To cite this version:**

Marine Rémy. Synthèse de rotaxanes pour des études de voltampérométrie cyclique ultra-rapide. Chimie organique. Université de Strasbourg, 2021. Français. NNT : 2021STRAF006 . tel-04581367

HAL Id: tel-04581367

<https://theses.hal.science/tel-04581367>

Submitted on 21 May 2024

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

Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires – UMR 7042

THÈSE présentée par :

Marine REMY

soutenue le : **20 Avril 2021**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Synthèse de rotaxanes pour des études de
voltampérométrie cyclique ultra-rapide**

THÈSE dirigée par :

M. NIERENGARTEN Jean-François Dr., Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. DESCHENAUX Robert

Pr., Université de Neuchâtel

M. CHAUVIN Rémi

Pr., Université Paul Sabatier de Toulouse

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. ARMSPACH Dominique

Pr., Université de Strasbourg

À mes parents.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Innovation et Applications Moléculaires (Université de Strasbourg, UMR 7042) sous la direction du Dr. Jean-François Nierengarten.

Dans un premier temps, je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements au Dr. Jean-François Nierengarten, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir offert l'opportunité de travailler à ses côtés. En effet, sa passion pour la chimie m'a permis de considérer des domaines auxquels je n'aurai pas songé explorer. Sa disponibilité ainsi que sa rigueur scientifique m'ont permis d'effectuer mon travail dans les meilleures conditions. Toutes ces qualités m'ont poussé à me dépasser et j'en ressors grandie.

Au même titre, je souhaite sincèrement remercier mes trois collègues, Iwona Nierengarten, Michel Holler et Uwe Hahn, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même ! Je les remercie pour leur disponibilité au quotidien, que ce soit sur le plan professionnel et personnel, leur implication au projet et surtout leur bonne humeur. Sans vous Suziie ne sera plus la même !

Dans un deuxième temps, je souhaiterais remercier les membres du Jury : le Pr Robert Deschenaux, le Pr Rémi Chauvin et le Pr Dominique Armspach, pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail de thèse.

Pour le service analytique du campus de Cronenbourg, je remercie Matthieu Chessé pour les explications, formations aux différents postes analytiques, le Dr. Emeric Wasieleswski pour les mesures RMN et Jean-Marc Strub pour les mesures de spectrométrie de masse. Merci également au service scientifique situé sur le campus de l'Esplanade en particulier Noémie Bourgeois pour les analyses élémentaires.

Le sujet m'a permis de collaborer avec le Pr Emmanuel Maisonhaute (Université Pierre et Marie Curie, Paris) et son doctorant Gabriel Boitel. Les rencontres ont toujours été

très enrichissantes et c'est un réel plaisir de partager le travail effectué en paillasse afin de donner une autre dimension à ces molécules. Je remercie aussi le Dr. Béatrice Delavaux-Nicot (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse) pour les mesures d'électrochimies.

N'oublions pas les doctorants Boram Park et Nihed Bercharguia ainsi que les stagiaires qui ont contribué également à la bonne humeur du laboratoire : Julien Ra, Lucile Weiss, Dialia Ritaine, Brigino Ralahy, Vivian, Mohammad Ahmad, Morgane Mando et Vivien Douche.

Enfin je remercie mes parents et mon grand-père, sans leurs conseils, influence et surtout leurs encouragements je ne pense pas avoir été capable d'arriver jusqu'ici. Au même titre, je remercie infiniment mon fiancé pour sa présence et son soutien infailible au quotidien, son implication dans les relectures de ce manuscrit, son humour, et surtout son grand courage pour me supporter. Les mots ne reflètent jamais assez la gratitude et l'Amour que je lui porte. Je n'oublie pas ma meilleure amie et mes amis toujours présents pour me vider l'esprit et partager nos passions communes.

Pour finir un grand merci à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse et qui n'ont pas été citées nommément.

Marine Remy

Déclaration sur l'honneur *Declaration of Honour*

J'affirme être informé que le plagiat est une faute grave susceptible de mener à des sanctions administratives et disciplinaires pouvant aller jusqu'au renvoi de l'Université de Strasbourg et passible de poursuites devant les tribunaux de la République Française.

Je suis conscient(e) que l'absence de citation claire et transparente d'une source empruntée à un tiers (texte, idée, raisonnement ou autre création) est constitutive de plagiat.

Au vu de ce qui précède, **j'atteste sur l'honneur que le travail décrit dans mon manuscrit de thèse est un travail original et que je n'ai pas eu recours au plagiat ou à toute autre forme de fraude.**

I affirm that I am aware that plagiarism is a serious misconduct that may lead to administrative and disciplinary sanctions up to dismissal from the University of Strasbourg and liable to prosecution in the courts of the French Republic.

I am aware that the absence of a clear and transparent citation of a source borrowed from a third party (text, idea, reasoning or other creation) is constitutive of plagiarism.

In view of the foregoing, I hereby certify that the work described in my thesis manuscript is original work and that I have not resorted to plagiarism or any other form of fraud.

Nom : Prénom : REMY Marine

École doctorale : École doctorale des sciences chimique ED 222

Laboratoire : Laboratoire de chimie des matériaux moléculaires

Date : 1 Mai 2021

X

1	INTRODUCTION.....	8
1.1	La chimie supramoléculaire.....	8
1.1.1	Différentes familles de macrocycles.....	10
1.1.2	Les cyclophanes.....	12
1.1.3	Les paracyclophanes.....	13
1.2	Pillararènes.....	14
1.2.1	Première synthèse efficace du pillararène.....	14
1.2.2	Les différentes voies de synthèses du pillar[n]arènes.....	15
1.2.3	Synthèse du pillar[5]arène sous contrôle thermodynamique.....	16
1.2.4	Synthèse du pillar[6]arène sous contrôle thermodynamique et cinétique	18
1.2.5	Synthèse des pillar[n]arènes (≥ 7) sous contrôle cinétique.....	19
1.3	Conformation et chiralité du pillararène.....	21
1.4	Pillar[5]arènes non-symétriques.....	22
1.5	Pillar[n]arène utilisé comme cœur polyfonctionnel.....	23
1.6	Pseudorotaxanes à partir du pillar[n]arène.....	26
1.7	Rotaxanes à partir du pillar[n]arène.....	27
1.7.1	Synthèse de [1]rotaxane.....	27
1.7.2	Synthèse de [2]rotaxane.....	28
1.7.3	Synthèse de [n]rotaxane.....	30
1.7.4	Application des rotaxanes.....	32
1.8	Objectifs de thèse.....	35
2	SYNTHESE DE ROTAXANES ELECTRO-ACTIFS.....	40
2.1	Introduction.....	40
2.2	Synthèse d'une première série de rotaxanes.....	48
2.2.1	Approche statistique.....	48
2.2.2	Approche dirigée.....	57
2.3	Synthèse d'une deuxième série de rotaxanes.....	61
2.3.1	[2]Rotaxane.....	62
2.3.2	[3]Rotaxane.....	66
2.4	Études électrochimiques des rotaxanes.....	70
2.4.1	Composés modèles.....	70
2.4.2	Propriétés électrochimiques.....	72
2.5	SAM et électrodes modifiées.....	78
2.6	Conclusion.....	82

3	Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeable pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs.....	114
3.1	Introduction.....	114
3.2	Pentafluorophenol esters as exchangeable stoppers for the construction of photoactive [2]rotaxanes.....	124
4	SYNTHESE DE JONCTIONS MOLECULAIRES À BASE DE ROTAXANES COMPRENANT UN PILLAR[5]ARENE FONCTIONNALISE AVEC DES FERROCENES.....	136
4.1	Introduction.....	136
4.2	Synthèse d'un [2]rotaxane électro-actif comportant dix ferrocènes.....	144
4.3	Synthèse d'oligorotaxanes électro-actifs.....	155
4.3.1	La méthode « end-capping ».....	155
4.3.2	La méthode dirigée.....	159
4.4	Conclusion.....	170
5	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	206

1 Introduction

Une « science exacte » tel est le terme qui définit la chimie découverte en 1775 par Antoine Lavoisier. Ce terme n'a eu de cesse d'évoluer. En 1828, lorsque Friedrich Wöhler a effectué la première synthèse d'une molécule organique, l'urée, cela a permis de distinguer, deux familles de chimie : la chimie minérale qui s'intéresse aux éléments de la classification périodique hormis le carbone, et la chimie organique ou moléculaire qui se définit comme la chimie du carbone et ses transformations. Suite à de nombreuses recherches, les définitions se sont affinées. Depuis les années soixante, la découverte de nouvelles molécules et de systèmes de plus en plus complexes a mis en lumière une nouvelle chimie : la chimie supramoléculaire.

1.1 La chimie supramoléculaire

L'objet de la chimie moléculaire, qui est définie comme étant la chimie de la liaison covalente (liaisons fortes) entre les atomes par mise en commun d'électrons, est la découverte et la maîtrise des règles qui gouvernent les structures, les propriétés et les différentes transformations des espèces moléculaires. Par extension à cette chimie, la chimie supramoléculaire implique quant à elle des liaisons faibles (forces électrostatiques, liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals) entre les molécules. Les complexes intermoléculaires formés permettent de distinguer la chimie supramoléculaire de la chimie moléculaire par son caractère dynamique lors de la constitution de ces espèces. Ce dynamisme joue un rôle fondamental dans des

domaines variés, comme, les interactions enzyme-substrat, hormone-récepteur ainsi que celles qui régissent la forme de la double hélice de l'ADN (acide désoxyribonucléique).

La reconnaissance de la chimie supramoléculaire fut établie en 1987, lorsque Jean-Marie Lehn obtient le prix Nobel de Chimie conjointement avec les chercheurs Charles J. Pedersen et Donald J. Cram pour « le développement et l'utilisation de molécules aux interactions spécifiques et hautement sélectives ». Ce prix a été décerné pour les études sur différents macrocycles tels que les sphérants, les cryptands et les éthers couronnes.

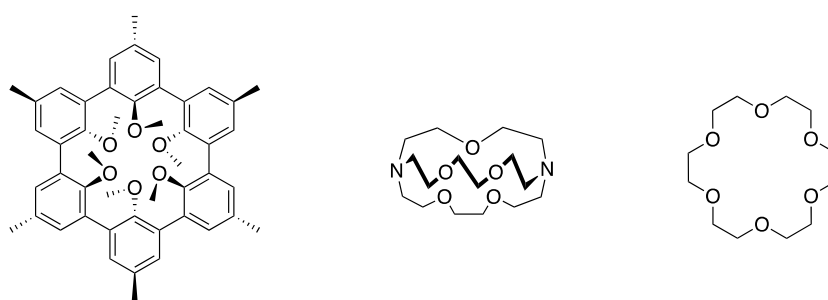


Schéma 1. De gauche à droite : sphérant, 2,2,2-cryptand et éther couronne (éther 18-couronne-6).

De manière générale, les macrocycles ont joué un rôle majeur dans le domaine de la chimie supramoléculaire, notamment grâce à leurs particularités structurales, telles que : une haute symétrie, une taille de l'ordre du nanomètre permettant leur utilisation comme charpente pour la formation d'assemblages supramoléculaires, la possibilité de les fonctionnaliser afin de générer de nouvelles propriétés ainsi que la capacité à former des complexes « hôte-invité ». Afin de visualiser concrètement ces particularités, la description de quelques familles représentatives du domaine sont présentées.

1.1.1 Différentes familles de macrocycles

1.1.1.1 Les cyclodextrines

En 1891, Villiers¹ isolait pour la première fois un groupe d'oligosaccharides, provenant de la dégradation de l'amidon. En 1936, Freudenberg² montra que la structure cyclique de ces oligosaccharides est composée de sous unités glycopyranoses reliées entre elles par des liaisons O-glycosidique α -(1,4). Ce n'est que dans les années 60 que cette molécule obtiendra le nom générique de cyclodextrine. Les formes les plus abondantes sont les α -, β -, et γ -cyclodextrines, les préfixes indiquent le nombre d'unités glucoses ($\alpha=6$, $\beta=7$ et $\gamma=8$) et possèdent un diamètre de leurs cavités respectives de 4.7 à 5.3 Å, 6 à 6.5 Å et 7.5 à 8.3 Å. La cavité est de forme conique et possède un caractère hydrophobe permettant l'inclusion d'une variété de molécules organiques³. Les hydroxyles hydrophiles de chaque côté du cône rendent les cyclodextrines solubles dans l'eau.

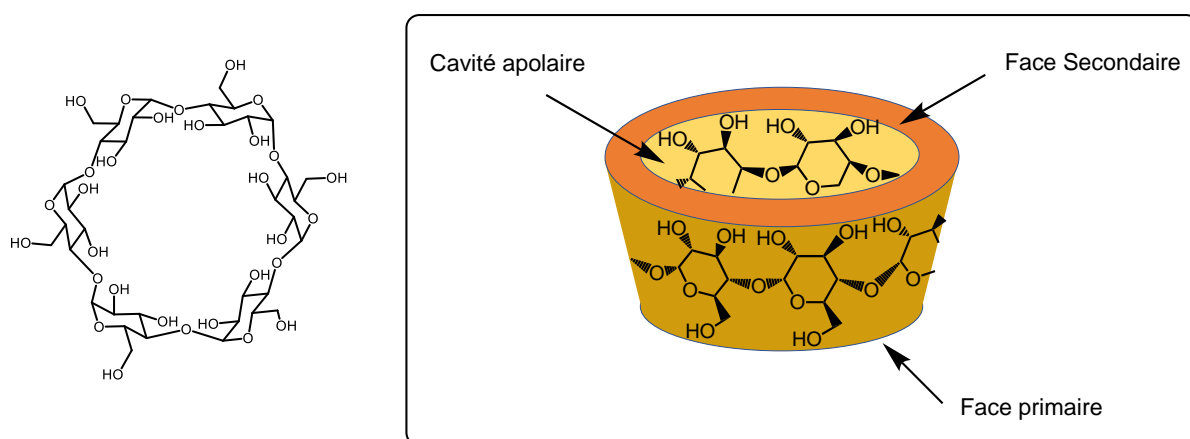


Schéma 2. Représentation de α -cyclodextrine.

1.1.1.2 Les éthers couronnes

En 1967, Charles J. Pedersen⁴ synthétisa le premier composé macrocyclique, appelé éther couronne. Ces composés possèdent des propriétés complexantes et une aptitude à fixer sélectivement les cations alcalins ou autres au sein de leurs cavités. Ces molécules sont représentées par la répétition d'un motif d'oxyde d'éthylène et sont caractérisés par le nombre m de chaînons du cycle et le nombre n d'atomes d'oxygène.

Il est alors symbolisé par $[m]O_n$. La taille du macrocycle déterminera le cation capable de se fixer spécifiquement : le lithium pour l'éther 12-couronne-3, le sodium pour l'éther 15-couronne-5, le potassium pour l'éther 18-couronne-6 *etc.* Les atomes d'oxygènes peuvent être remplacés par des atomes de soufre ou d'azote. On obtient ainsi de nouvelles familles d'éthers couronnes appelées les polythioethers ou encore les aza-éthers couronnes. Une autre famille d'éthers couronnes sont les cryptands, synthétisés par Jean-Marie Lehn, qui sont des composés bicycliques ou polycycliques. Ces équivalents tridimensionnels des éthers couronnes possèdent une meilleure sélectivité pour la reconnaissance de cations. Les éthers couronnes sont définis comme étant la 1^{ère} génération des hôtes supramoléculaires.

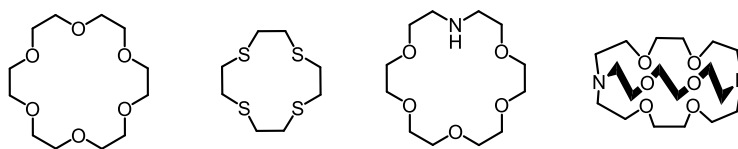


Schéma 3. De droite à gauche : éther 18-couronnes-6, thioéther 12-couronne-4, éther 1-aza-couronne-6 et cryptands.

1.1.1.3 Les cucurbituriles

Les cucurbituriles sont des oligomères cycliques synthétiques constitués de n unités glycoluriles. Ces composés furent synthétisés pour la 1^{ère} fois en 1905 par Robert Behrend, Eberhard Meyer et Franz Rusche⁵ par condensation du glycolurile avec du formaldéhyde. Mais ce n'est qu'en 1981 que Mock⁶ décrit la synthèse et la caractérisation de ce type de composé, avec le cucurbit[6]urile. Cependant la faible solubilité du cucurbit[6]urile ralentira le développement de ces composés. Il faudra attendre 20 ans pour qu'en 2000 Kim *et al* ont décrit la synthèse des homologues curcucit[n]uriles⁷ ($n = 5-11$). Les cucurbituriles possèdent une forme de citrouille, leurs structures sont symétriques et leurs cavités hydrophobes leur permettent de former des complexes supramoléculaires par exemple un système hôte-invité avec des cations organiques et inorganiques et même des molécules organiques neutres en milieu aqueux.

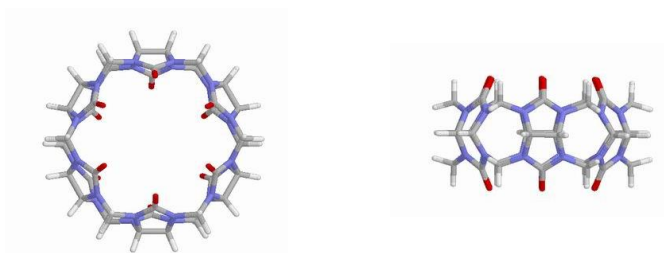


Schéma 4. Vue de haut et vue de côté du cucurbit[6]uril.

1.1.2 Les cyclophanes

En 1915, Robinson décrit pour la 1^{ère} fois l'obtention du cyclotrivératrilène (CTV)⁸ à partir de l'alcool de vératryle en présence d'acide. C'est en 1965, à la suite des travaux de Lindsey⁹, Erdtman¹⁰ et Goldup que la structure des CTV a pu être clairement identifiée. Ces macrocycles sont constitués de noyaux benzéniques reliés entre eux par des ponts méthyléniques en position *ortho*, ils possèdent une forme de cône et ont des bords différents.

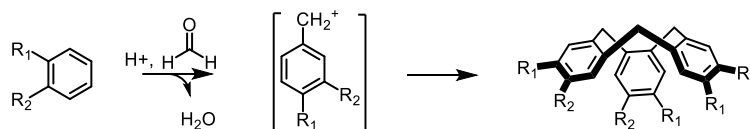


Schéma 5. Synthèse du cyclotrivératrilène à partir de dérivés vératrole et du formaldéhyde.

Adolph von Baeyer prix Nobel de Chimie en 1905, étudia les réactions organiques de phénol en présence de formaldéhyde. En 1872, il obtient un produit de formule générale $\text{CHR}:(\text{C}_x, \text{H}_{y-2}.\text{OH})_2$, pour lequel il considérait que le groupe CH était positionné en position para des groupements hydroxyles (Ber., 1872, 5, 25, 280, 1094). Il faudra attendre presque cent ans pour qu'en 1978, Gutsche décrit une méthode de synthèse simple et nomma ce macrocycle phénolique calixarène¹¹. Ces macrocycles sont composés de n noyaux benzéniques reliés entre eux par des ponts méthyléniques en position méta, ils possèdent une forme de cône avec des bords différents.

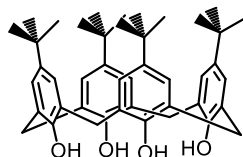


Schéma 6. Représentation d'un calix[4]arène.

Du fait, de la formation d'une variété de structures isomériques les calixarènes n'ont pas la possibilité de former des complexes d'inclusion stable comme pourrait le faire les cyclodextrines ou les cucurbituriles. Pour cela il faut introduire des groupes fonctionnels de part et d'autre des bords du calixarène, c'est-à-dire le fonctionnaliser afin d'obtenir un composé stable pouvant accueillir une molécule dans sa cavité. De nombreuses applications ont vu le jour comme dans le domaine des nanotubes¹², de la catalyse¹³ ou encore dans la chimie du fullerène¹⁴.

1.1.3 Les paracyclophanes

En 1949 par C.J Brown et A.C Farthing¹⁵ ont synthétisé une nouvelle structure qu'ils appelleront di-*p*-xylylène. Ce composé possédant une forme particulière sera synthétisé, caractérisé et nommé en 1951 par D.J Cram comme paracyclophane¹⁶. Dernier composé de la famille des cyclophanes, le paracyclophane est un macrocycle composé de n noyaux benzéniques reliés entre eux par des ponts méthyléniques en position para. Rapidement de nombreux composés paracyclophanes ont vu le jour, en modifiant la taille des macrocycles ou en les fonctionnalisant, ainsi l'étude et l'utilisation de tels composés n'ont cessé de croître au fil des années. Dans notre cas, nous nous intéresserons plus particulièrement au [1.1.1.1] paracyclophane qui est le composé central dans l'élaboration de cette thèse.

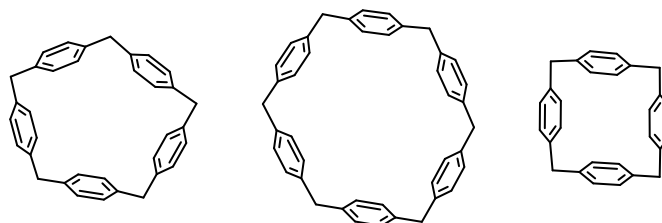


Schéma 7. Représentation des paracyclophanes.

La première synthèse décrite dans la littérature de [1.1.1.1] paracyclophane a été réalisée par Gribble et Nutatis en 1985¹⁷. Cela a consisté en la réduction du 4-(hydroxyméthyle)diphénylméthanol afin d'obtenir un cation intermédiaire en présence de NaBH₄ et d'acide trifluoroacétique (TFA). Deux produits de macrocyclisation se sont formés le [1.1.1.1] paracyclophane et le [1.1.1.1.1] paracyclophane. L'obtention de ces molécules a été rendue possible par une réaction de cyclo-oligomérisation par réaction de Friedel-Crafts. À cette époque, l'obtention des macrocycles a nécessité une synthèse multi-étapes et les rendements obtenus étaient faibles.

1.2 Pillararènes

1.2.1 Première synthèse efficace du pillararène

Bien que ces composés soient attractifs dans le domaine de la chimie supramoléculaire, personne ne s'est intéressé à l'utilisation de ces paracyclophanes. Il faudra attendre 2008, lorsque Tomoki Ogoshi publia une méthode de synthèse efficace pour la préparation du [1.1.1.1.1] paracyclophane aussi appelé pillar[5]arène. Ces macrocycles sont composés de n noyaux benzéniques reliés entre eux par des ponts méthyléniques en position *para*¹⁸. Ils possèdent une forme de tube et des bords identiques, ce qui confère une symétrie à leurs structures. Préparé à partir du 1,4-diméthoxybenzène et de paraformaldéhyde en présence d'un acide de Lewis dans du dichlorométhane ou du 1,2-dichloroéthane, T. Ogoshi obtint en une seule étape et à partir de produits commerciaux le cyclopentamère ($n = 5$) avec 22 % de rendement.

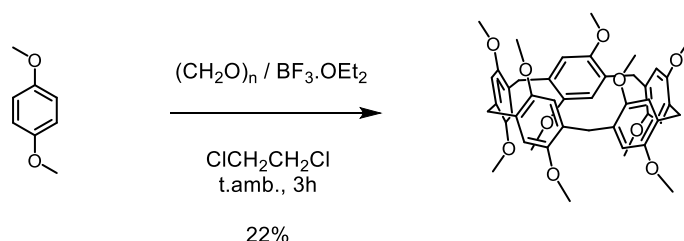


Schéma 8. Première synthèse efficace du pillar[5]arène de Tomoki Ogoshi.

1.2.2 Les différentes voies de synthèses du pillar[n]arènes

Suite à cette découverte, d'autres stratégies de synthèses ont été mises en place afin d'augmenter les rendements du macrocycle. Actuellement, il existe 3 méthodes de préparation des pillar[n]arènes (voir schéma 2)

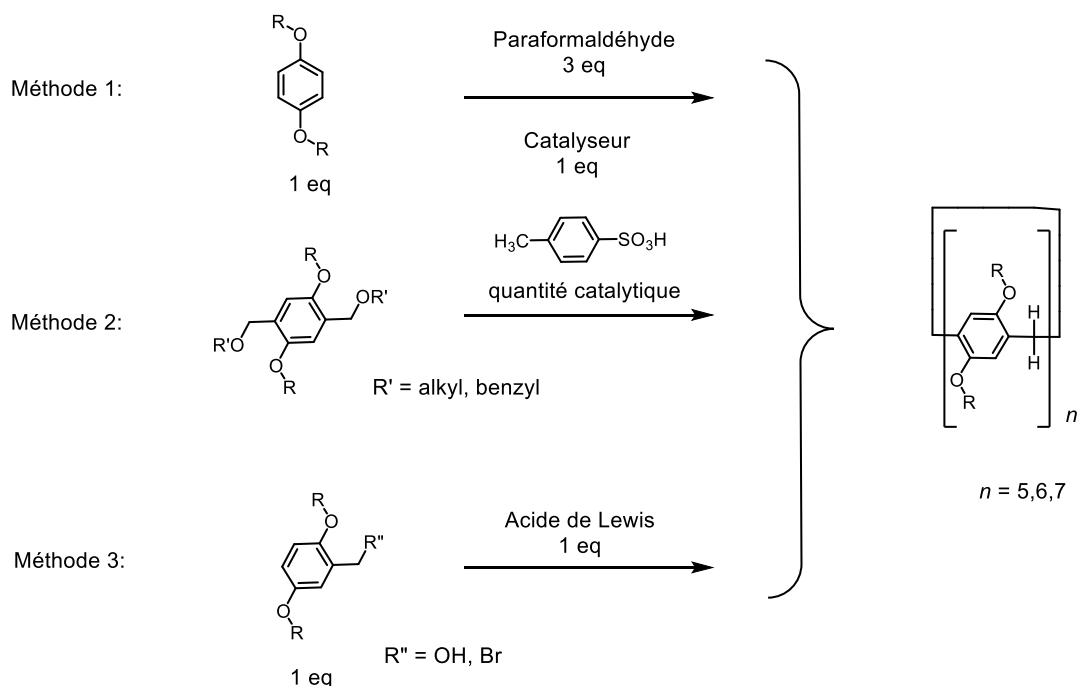


Schéma 9. Trois méthodes de synthèses des pillar[n]arènes.

La 1^{ère} méthode consiste à faire réagir le paraformaldéhyde et un catalyseur étant souvent un acide de Lewis. Ces espèces vont générer une entité électrophile. Celle-ci va réagir avec le monomère hydroquinone riche en électrons formant une nouvelle espèce électrophile, qui va elle-même réagir de nouveau avec une autre molécule d'hydroquinone. Cette cyclo-oligomérisation permet l'obtention de pillar[n]arènes avec n dépendant des conditions de réaction. En 2011, le groupe de Tomoki Ogoshi publia la synthèse du 1,4-diméthylpillar[5]arène sur une courte durée (3 minutes) avec un rendement de 71 %, pour cela 3 équivalents de paraformaldéhyde pour 1 équivalent de monomère ont été utilisés¹⁹. En 2012, le groupe de Kai Wang²⁰ utilise l'acide trifluométhanesulfique comme catalyseur permettant d'atteindre un

rendement de 81 %. D'autres conditions ont également une influence sur la cyclisation et donc sur le rendement de la synthèse du macrocycle, comme la longueur²¹ ou l'encombrement de la chaîne alkyle portée par l'oxygène mais aussi le solvant réactionnel²².

La 2^{ème} méthode, a été décrite en 2009 par les groupes Derong Cao et Herbert Meier²³. Elle consiste en une cyclooligomérisation du 2,5-bis(benzyloxyméthyl)-1,4-diéthoxybenzène et l'acide *para*-toluènesulfonique comme catalyseur dans le dichlorométhane. Les rendements de macrocyclisation sont très bons pour la formation du cyclopentamère (75 - 95 %). De plus la formation du cyclohexamère apparaît comme produit secondaire (8 - 11 %). L'inconvénient principal de cette méthode est la difficulté d'obtenir facilement les réactifs de départ.

La 3^{ème} méthode a été décrite en 2011, par le groupe de Feihe Huang²⁴ et consiste dans la condensation de l'alcool 2,5-diméthoxybenzylique et d'un bromure 2,5-dialkoxybenzylique avec un acide de Lewis approprié dans le dichlorométhane à température ambiante. Ces conditions permettent l'obtention du cyclopentamère avec des rendements de 40 à 70 %. À noter que la formation du cyclohexamère est possible lorsque les substituants alkyles sont longs (R = octyl).

1.2.3 Synthèse du pillar[5]arène sous contrôle thermodynamique

En 2012, le groupe de Jean-François Nierengarten a montré que la formation du pillar[5]arène est rendue possible par un contrôle thermodynamique et non cinétique de la réaction, expliquant ainsi les bons rendements de cyclisation du pillar[5]arène qui est le produit le plus stable²⁵. Pour cela, il a fait réagir le 2,5-bis(bromométhyl)-1,4-dialkoxybenzène et le 1,4-dialkoxybenzène dans le dichlorométhane en présence d'un acide de Lewis et a obtenu uniquement le pillar[5]arène comme produit de cyclisation et non le pillar[6]arène attendu.

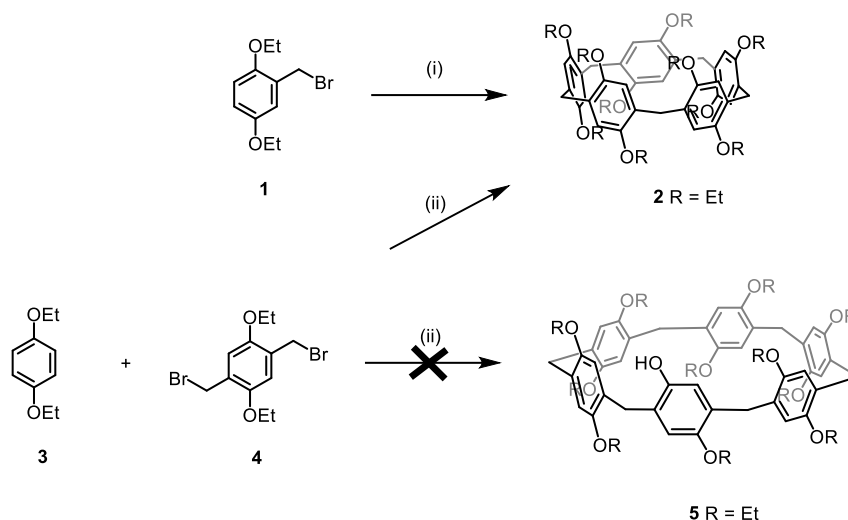


Schéma 10. Synthèse du 1,4-diéthylpillar[5]arène par voie thermodynamique. Réactifs et conditions : (i) acide de Lewis, CH_2Cl_2 (concentration du monomère 1 : 11 mM), 25°C (AlCl_3 : 71 %, FeCl_3 : 39 %, ZnCl_2 : 42 %) ; (ii) acide de Lewis, CH_2Cl_2 (concentration des monomères 3 et 4 : 11 mM, 25°C (AlCl_3 : 61 %, FeCl_3 : 63 %, ZnCl_2 : 55 %).

Le contrôle thermodynamique est rendu possible du fait de la réversibilité de la réaction de Friedel-Crafts. En d'autres termes, la réaction de Friedel-Crafts est adaptée pour la préparation de composés macrocycliques par formation dynamique de liaisons covalentes. L'analyse cristallographique du 1,4-diméthoxypillar[5]arène montre que l'angle formé par les ponts méthyléniques entre les unités aromatiques est de $111,3^\circ$, ce qui est proche de l'angle formé par un carbone hybridé sp^3 qui est idéalement de $109,5^\circ$, mais également proche de la valeur théorique d'un angle interne d'un pentagone régulier qui est de 108° contre 120° pour l'hexagone régulier. De plus il a été montré que le solvant est un élément important lors de la formation de macrocycles. La formation d'un complexe d'inclusion²⁶ entre le solvant et la cavité du pillar[5]arène va stabiliser la structure conduisant à de bons rendements de macrocyclisation. La structure par diffraction aux rayons X montre la formation de liaisons π -H et π -halogène donc le choix du solvant a un rôle déterminant dans la formation du macrocycle voulu.

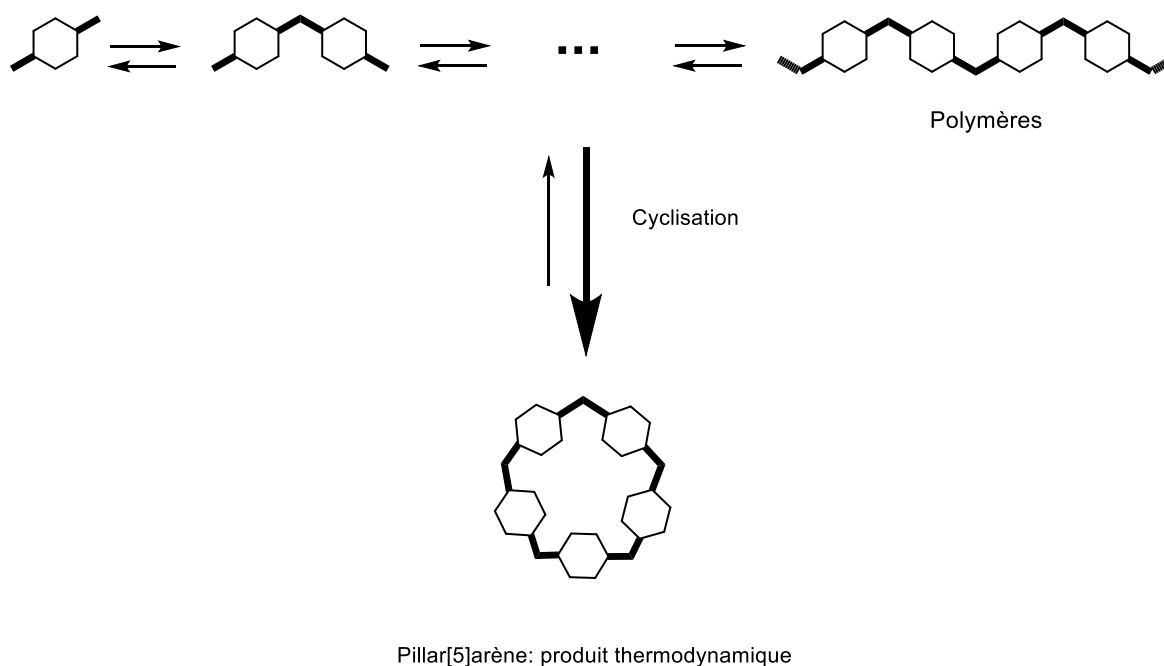


Schéma 11. Représentation schématique de la formation du macrocycle par contrôle thermodynamique.

1.2.4 Synthèse du pillar[6]arène sous contrôle thermodynamique et cinétique

En 2009, le groupe de Derong Cao et Herbert Meier décrit la première synthèse du pillar[6]arène²³ suivant la méthode de cyclo-oligomérisation du monomère 1,4-dialkoxy-2,5-bis(alkoxyméthyl)benzène catalysé par l'acide *p*-toluènesulfonique. Le pillar[6]arène est obtenu comme produit secondaire à hauteur de 11 % de rendement, le cyclopentamère étant le produit majoritaire. Trois ans plus tard, le même groupe a amélioré les conditions réactionnelles. Pour cela, ils ont fait réagir le monomère 1,4-dialkoxybenzène avec du paraformaldéhyde en présence de FeCl₃ comme catalyseur dans le chloroforme, ainsi le pillar[6]arène a été obtenu avec un rendement atteignant 45 %, selon la taille de la chaîne alkyle OR. Il a été mis en évidence que plus la longueur des chaînes alkyles portées par l'oxygène du monomère sont longues, meilleur sera le rendement du cyclohexamère formé.

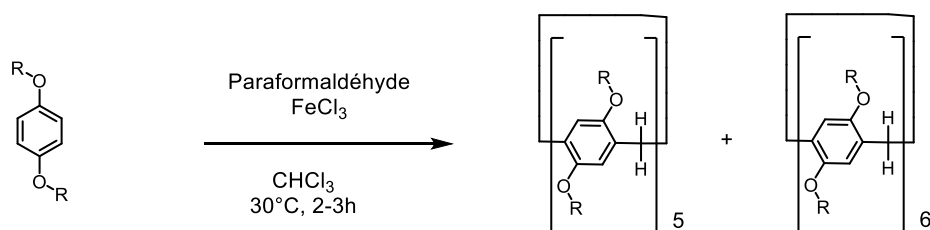


Schéma 12. Formation du pillar[5]arène et du pillar[6]arène.

La taille de la cavité du pillar[6]arène, 7,5 Å est plus large que celle du pillar[5]arène 5 Å lui permettant l'interaction avec des composés plus volumineux⁸. À partir de ce constat, Tomoki Ogoshi montra en 2014, que d'autres solvants que le chloroforme, le dichlorométhane ou le 1,2-dichloroéthane peuvent être utilisés. L'utilisation du chlorocyclohexane²³, permet de former le pillar[6]arène avec 87 % de rendement²². En effet le chlorocyclohexane étant un solvant plus encombrant, il va s'introduire dans la cavité du pillar[6]arène et avoir un effet *template* lors de la réaction. De plus un suivi réactionnel montre que la formation des pillar[*n*]arènes est rendue possible via un mécanisme réversible entre la formation d'oligomères et de composés macrocycliques grâce à un contrôle thermodynamique de la réaction. Riche de ces nouvelles observations, T.Ogoshi mit en évidence le caractère dynamique du système par interconversion du pillar[5]arène en pillar[6]arène via un effet *template* du solvant. En 2018, S.Mirzaei et D.Wang²⁷, montraient que la condensation du 1,4-dialkyloxybenzène et du paraformaldéhyde en présence de l'acide méthane sulfonique comme catalyseur dans le chloroforme permet la formation préférentiellement du pillar[6]arène avec 83 % de rendement contre 6 % pour le pillar[5]arène.

1.2.5 Synthèse des pillar[*n*]arènes ($n \geq 7$) sous contrôle cinétique

Comparé à leurs homologues macrocycliques, les pillar[*n*]arènes, où $n \geq 7$, sont obtenus avec des rendements modérés. Plus rare dans la littérature que le pillar[5]arène ou le pillar[6]arène, ces composés ont tout de même été étudiés et caractérisés. Deux méthodes de synthèses du pillar[7]arène ont vu le jour en 2012 par le groupe de Derong Cao²⁸. La première méthode consiste en la condensation du 1,4-

diméthoxybenzène avec le paraformaldéhyde en présence de FeCl_3 dans le chloroforme. Le pillar[7]arène est obtenu avec un rendement de 7%. La seconde méthode consiste en la condensation du 2,5-bis(benzyloxyméthyl)-1,4-diméthoxybenzène avec le paraformaldéhyde en présence d'acide para-toluène sulfonique dans le dichlorométhane permettant l'obtention du macrocycle avec un rendement de 3%. En 2012, le groupe Jun-Li Hou synthétisa les pillar[n]arènes où $n = 8 - 10$ ²⁹, par réaction du 1,4-diéthoxybenzène et du paraformaldéhyde en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dans le chloroforme. La réaction fût arrêtée rapidement et les rendements obtenus sont très faibles : 1% ($n = 8$) et 2% ($n = 9$ et 10). L'arrêt de la réaction avant d'atteindre l'équilibre montre que les produits obtenus sont des produits cinétiques.

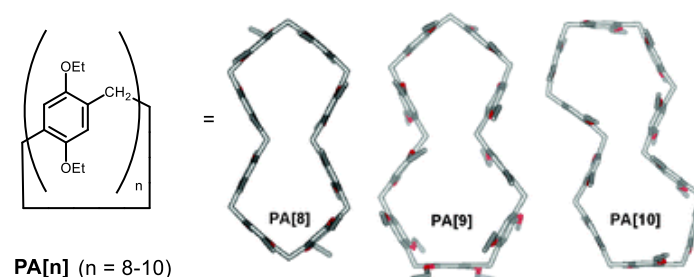


Schéma 13. Représentation RX du pillar[8]arène, pillar[9]arène et du pillar[10]arène.

Comme nous le montre les représentations des structures obtenues par diffraction aux rayons X la formation de tels pillararènes produit une structure composée de deux cavités. En 2014, le groupe de Tomoki Ogoshi a montré que l'on peut obtenir les composés analogues [6-15] par une extension³⁰ de cycle du pillar[5]arène. Pour cela il a fait réagir le 1,4-diéthylpillar[5]arène avec $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dans le chloroforme à 50°C pendant 1 heure. Dans ces conditions la température est un facteur important qui permet l'ouverture du macrocycle, une température trop élevée générerait la formation de polymères insolubles.

1.3 Conformation et chiralité du pillararène

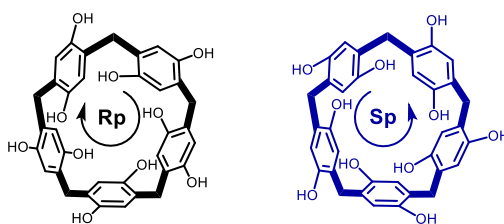


Schéma 14. Chiralité du pillar[5]arène.

Une des caractéristiques du pillararène qui diffère des autres macrocycles classiques est liée à leur chiralité planaire résultant des groupes alkyles portés par les oxygènes. Lorsque les groupes alkyles sont petits, la rotation des hydroquinones est possible²¹. Dans le cas du pillar[5]arène, l'orientation des sous unités OR va générer huit conformères (quatre paires d'énantiomères). Pour des raisons stériques, les conformères possédant une symétrie D_5 sont favorisés (A et A-en). Lorsque les groupements alkyles sont larges, la rotation des hydroquinones est empêchée. La réaction de Friedel-Crafts fournit exclusivement des pillar[n]arènes avec une symétrie D_n . Dans le cas particulier du pericyclohexylméthyl-pillar[5]arène, les énantiomères ont été séparés par HPLC chirale³¹.

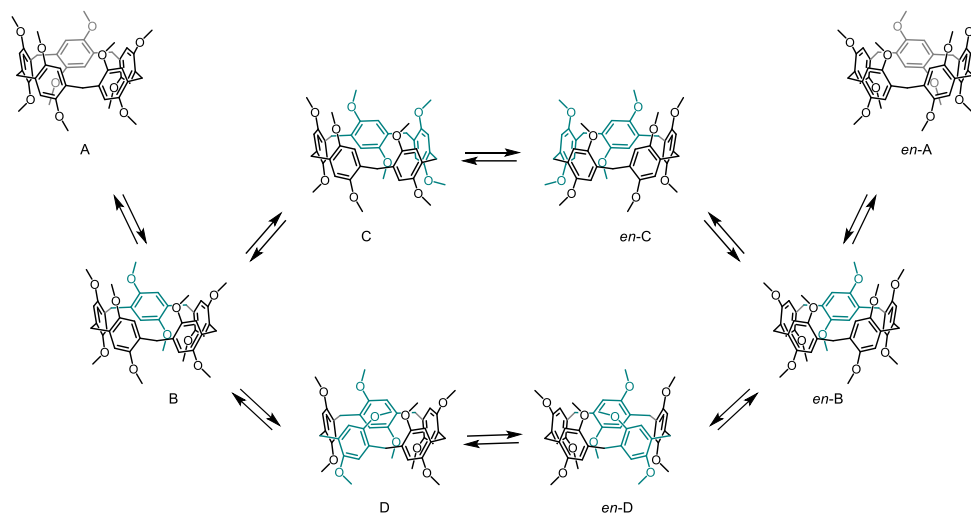


Schéma 15. Toutes les conformations possibles d'un dérivé du pillar[5]arène (quatre paires d'énantiomères, A: symétrie D_5 ; B, C et D : symétrie C_2). Pour des raisons stériques, les conformères de symétrie D_5 (A et en -A) sont largement favorisés mais la racémisation est observée lorsque les substituants alkoxy sont assez petits pour permettre les mouvements de l'oxygène autour de l'anneau.

1.4 Pillar[5]arènes non-symétriques

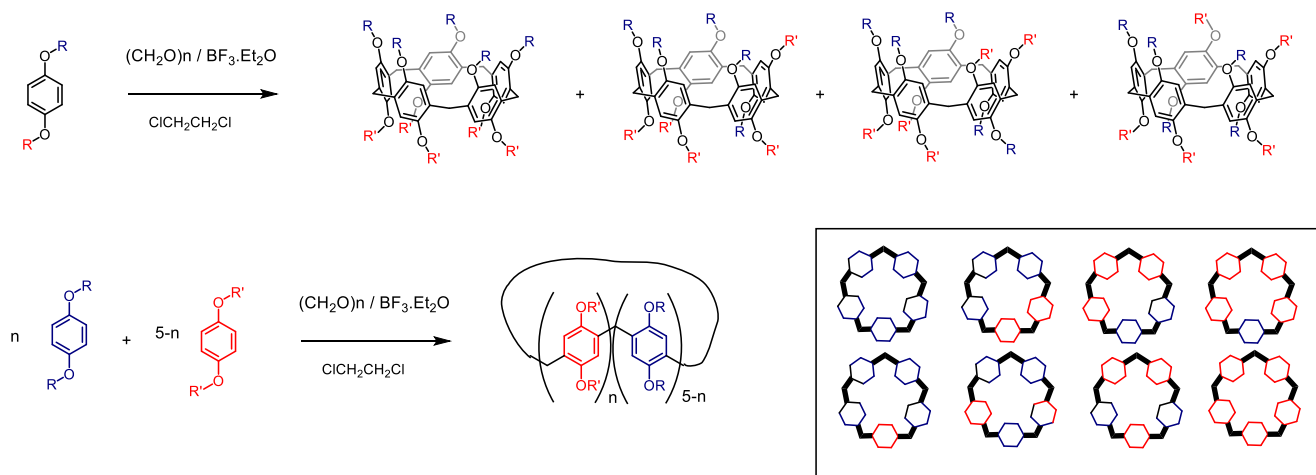


Schéma 16. Préparation de pillar[5]arène à partir d'un monomère non symétrique conduisant à quatre isomères constitutionnels. Bas : co-cyclisation de deux monomères distincts générant un mélange de huit produits de cyclisation.

Des pillar[5]arènes non symétriques ont également été préparés. Deux voies de synthèse sont possibles. La première consiste à faire réagir un monomère non symétrique, le 1,4 dialkoxybenzène (où R = deux groupements alkoxy différents) dans les conditions classiques précédemment décrites. Le pillar[5]arène est obtenu comme mélange de quatre isomères constitutionnels qui peuvent être séparés par chromatographie²¹. La seconde voie de synthèse consiste à faire réagir deux monomères symétriques différents. La co-cyclisation génère huit produits de cyclisation dont les proportions relatives dépendent du ratio des deux monomères de départ engagés dans la réaction³². La préparation des dérivés du pillar[5]arène portant des groupements différents est limitée en raison de la formation de mélanges de produits.

1.5 Pillar[*n*]arène utilisé comme cœur polyfonctionnel

Suite à l'amélioration des stratégies de synthèse pour former les pillar[*n*]arènes, il est intéressant de voir quelques applications. Notre équipe s'est intéressée à l'utilisation du pillar[5]arène comme charpente pour la préparation de nanomatériaux possédant une distribution contrôlée de groupe polyfonctionnels sur le macrocycle³³. Comme nous l'avons déjà mentionné, les pillar[5]arènes sont préparés à partir de 1,4-dialkoxybenzène avec du paraformaldéhyde en présence d'un acide de Lewis. Ces conditions de réaction ne sont cependant pas compatibles avec une grande variété de groupes fonctionnels et la synthèse directe de pillar[5]arène portant des substituants sophistiqués est souvent difficile voire impossible. La réaction de cyclisation est sensible à l'encombrement stérique et la présence de grands substituants sur le monomère 1,4-dialkoxybenzène de départ diminue considérablement le rendement. Ces problèmes majeurs ont été résolus en synthétisant des dérivés portant 10 groupes terminaux pouvant être post-fonctionnalisés et la possibilité de créer des systèmes structurellement plus compliqués³³⁻³⁵

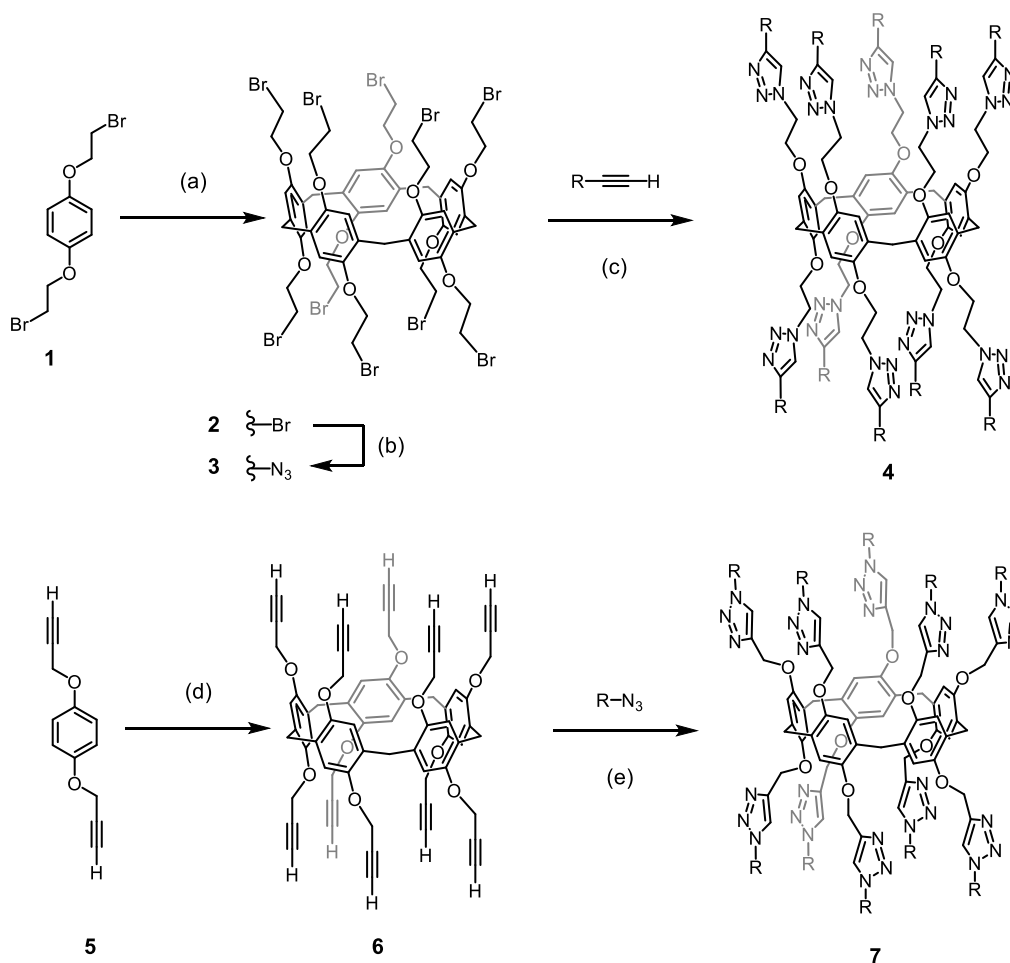


Schéma 17. Pillar[5]arène développé par notre groupe. Réactifs et conditions : (a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (60%) ; (b) NaN_3 , DMF (98%) ; (c) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ascorbate de sodium, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (40%) ; (e) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ascorbate de sodium, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Par exemple dans le domaine de la biologie où le composé **6** a été fonctionnalisé pour créer des dérivés polycationiques utilisés dans la transfection d'ADN plasmique. Des dendrons possédant des amines protégées par un groupe -Boc ont été introduits sur le pillar[5]arène par une réaction de cycloaddition de type Huisgen (chimie click). Ensuite une étape de déprotection des groupes -Boc a généré des espèces polycationiques solubles dans l'eau avec 20 et 40 groupes ammoniums en périphérie. Ces nouvelles espèces ont la capacité de se condenser avec l'ADN plasmidique, en formant des polyplexes stables chargés positivement pour traverser la paroi cellulaire afin de libérer le matériel génétique au sein de la cellule.

Le pillar[5]arène a également été utilisé comme unité de noyau multivalent pour préparer des composés glycoconjugués. Notre groupe a synthétisé par chimie click le premier pillar[5]arène portant 10 mannoses acétylés qui une fois déprotégé va générer un *glycocluster* permettant d'inhiber l'adhésion d'une souche uro-pathogène d'*Escherichia Coli* aux globules rouges. Suite à ce premier exemple, le groupe de Huang a préparé un pillar[5]arène amphiphile composé d'unités galactoses comme partie hydrophile et de chaînes alkyles comme partie hydrophobe³⁶. Ce composé s'auto-assemble pour former des structures nanotubulaires qui ont été utilisées comme colle cellulaire pour agglutiner *Eshericia coli*.

Comme autre exemple dans le domaine de la biologie et du biomédical nous pouvons citer l'utilisation du pillar[5]arène pour former des canaux transmembranaires artificiels permettant le transport d'ions³⁷, d'eau³⁸ etc, ou encore pour former des systèmes permettant le transport³⁹ de médicaments et leur relargage via des stimuli extérieurs^{40,41} sur des sites spécifiques⁴². Ces systèmes peuvent apparaître sous différentes formes telles que des micelles, vésicules ou encore nanotubes. Le groupe de Jean-François Nierengarten a synthétisé des systèmes possédant une forme analogue à des nanotubes. Pour cela, des dendrons de Percec⁴³ ont été greffés sur le composé **6**. Les groupements périphériques s'auto-assemblent afin de réaliser un empilement sous forme de disques compacts, permettant aux molécules de s'auto-organiser en phase colonnaire. Ces molécules ont été utilisées dans la construction de cristaux liquides, faisant référence à un autre domaine d'application, celui des nanomatériaux.

Enfin en 2017, le groupe de Jean-François Nierengarten a synthétisé une macromolécule constituée d'un cœur macrocyclique, le pillar[5]arène entouré par dix métallo-porphyrines de zinc périphériques reliés au cœur par des ponts triazole⁴⁴. À travers cette étude, il a montré que des phénomènes de coordination / décoordination entre les métallo-porphyrines et les groupements triazoles pouvaient être incités par différents facteurs : la température, le voltage ou encore l'ajout d'une espèce chimique. Quel que soit le facteur engagé, le principe est le même, il s'agit de favoriser l'interaction métal de zinc / ligand forçant la molécule à se replier sur elle-même. À l'inverse si ces interactions sont défavorisées la molécule va se déplier complètement. Ce système est alors comparé à l'éclosion d'une fleur.

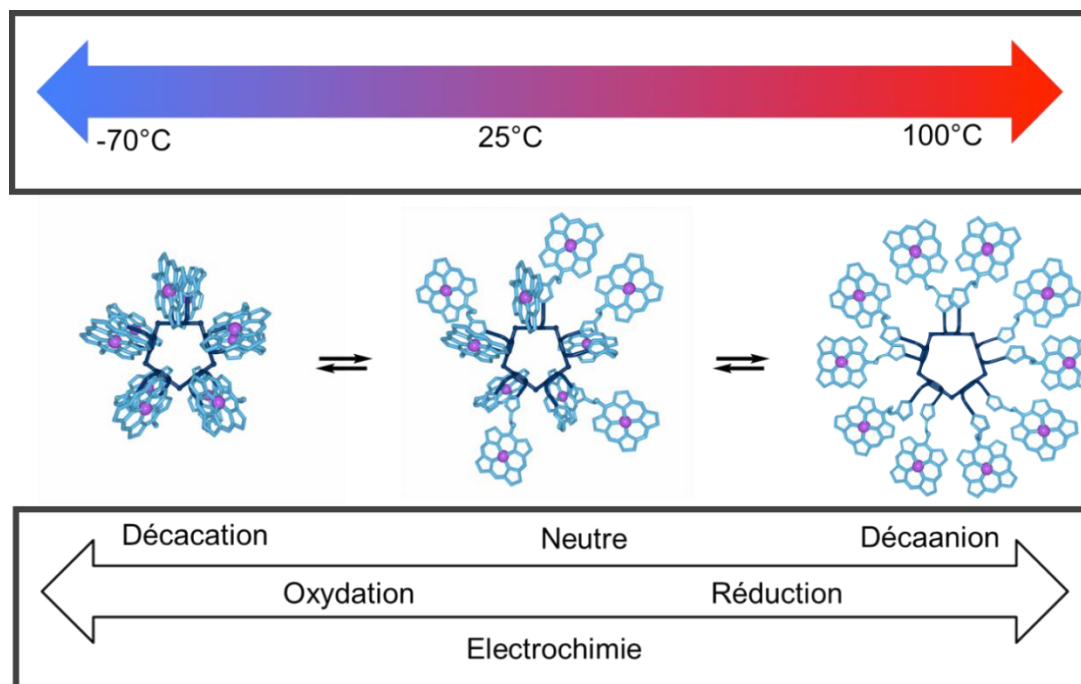


Figure 1. Représentation du système de l'éclosion d'une fleur selon la température, l'oxydation / réduction et l'ajout d'une espèce chimique.

Le pillararène en présence de métaux ouvre la voie à d'autres domaines d'application comme celui des surfaces inorganiques pour la réalisation de nanoparticules de métaux^{45,46} ou de MOF's (*Metal-Organic Framework*)^{47,48}.

1.6 Pseudorotaxanes à partir du pillar[*n*]arène

La cavité du pillar[5]arène riche en électron offre la possibilité de former des MIM's (*mechanically inter-locked molecules*)⁴⁹. La reconnaissance hôte-invité de ces systèmes supramoléculaires formé à partir de pillar[*n*]arène a l'avantage d'être réversible, polyvalent et de produire des systèmes plus sophistiqués⁵⁰. Afin de stabiliser ces systèmes différents types d'interactions sont présentes, comme les interactions de Van der Waals, C-H \cdots π , ou des effets hydrophiles / hydrophobes. De simples chaînes alkyles peuvent être encapsulées dans la cavité du pillararène pour former des pseudorotaxanes^{51,52}. Il en résulte par exemple la formation de gels supramoléculaires qui ont été décrit par le groupe de Xiaojuan Liao⁵³. Il montra que le gel peut passer de l'état solide à l'état liquide par variation de la température ou par

modification des quantités de réactifs. Une autre façon de créer des pseudorotaxanes est possible par auto-complexation⁵⁴. De cette manière, le groupe de Yang a montré qu'il est possible de former des vésicules supramoléculaires pour la thérapie contre le cancer⁵⁵. Il synthétisa un pseudo[1]rotaxane composé d'un pillar[5]arène amphiphile possédant une liaison disulfure comme lien entre la partie hydrophobe que constitue le pillar[5]arène et la partie hydrophile composée d'unités PEGylés. L'auto-assemblage et le désassemblage des vésicules formées via des conditions redox, permet l'encapsulation et le relargage d'anti-cancéreux comme la doxorubicin. En 2012, le groupe de Wang montra qu'en additionnant la force motrice hôte-invité avec des liaisons hydrogènes il est possible de produire des poly-pseudorotaxanes linéaires⁵⁶. La fabrication d'un film à partir de pseudo[3]rotaxanes a été décrite par le groupe de Ma. Il montra que la formation d'un complexe hôte-invité entre un pillar[5]arène et le dithiényléthylène, va générer l'émission de fluorescence⁵⁷, qui peut être contrôlée par un système on/off en passant de l'UV à la lumière visible de façon réversible.

1.7 Rotaxanes à partir du pillar[*n*]arène

1.7.1 Synthèse de [1]rotaxane

La formation de pseudorotaxanes peut être considérée comme une porte d'entrée pour la formation de rotaxanes. Plus particulièrement pour la formation du [1]rotaxane. En effet si un bouchon est ajouté à un pseudorotaxane formé par auto-complexation alors le [1]rotaxane correspondant est obtenu. Le groupe de Hou-Y Zhang montra que le [1]rotaxane formé avec un bouchon amine tertiaire, devient une base faible permettant d'utiliser la molécule comme catalyseur pour certaines réactions organiques, comme, pour la condensation de Knoevenagel⁵⁸.

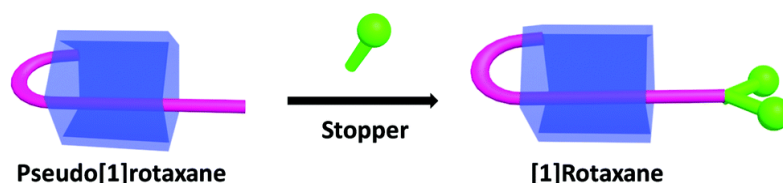


Figure 2. Formation d'un [1]rotaxane à partir du pseudo[1]rotaxane correspondant.

Une autre méthode permet la synthèse de [1]rotaxane via une mono-fonctionnalisation du pillar[5]arène. Le groupe de Min Xue mis en pratique cette méthode en 2014, afin d'obtenir un [1]rotaxane avec 73 % de rendement⁵⁹.

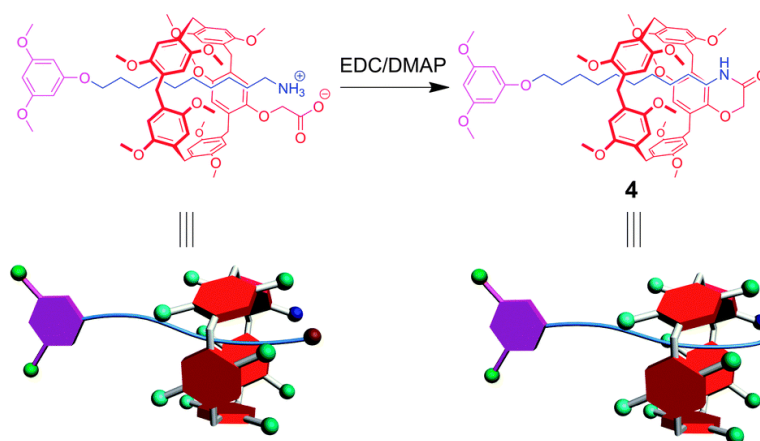


Schéma 18. Formation d'un [1]rotaxane à partir du pillar[5]arène mono-fonctionnalisé.

1.7.2 Synthèse de [2]rotaxane

En 2011, le groupe de Sir J. Fraser Stoddart a été le premier à décrire la synthèse d'un [2]rotaxane à partir du pillar[5]arène comme hôte et le 1,8-diaminooctane comme axe et le 3,5-di-terbutylbenzaldéhyde comme bouchon (schéma 19). Le rendement de cette réaction était faible, 7 %, en raison des faibles constantes d'association entre le pillar[5]arène et l'axe dans les conditions de solvant THF / H₂O à température ambiante.

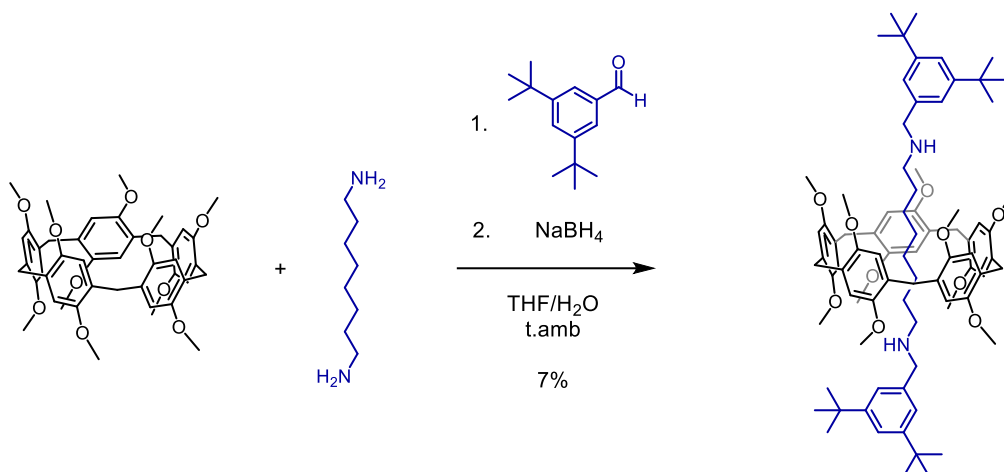


Schéma 19. Première synthèse d'un [2]rotaxane à partir du pillar[5]arène.

Suite à ce premier exemple, notre laboratoire s'est intéressé à la préparation de [2]rotaxanes afin d'en améliorer les rendements. Une étude parue en 2015, montre qu'il est possible d'obtenir un [2]rotaxane à partir de chlorure d'acyle et de bouchons amines (figure 3). Le rendement de la réaction est sensible aux conditions de réaction (solvant, stœchiométrie) et également à des facteurs structuraux et électroniques. La nature de l'amine utilisée a une forte influence sur le rendement du [2]rotaxane montrant que le résultat de la réaction n'est pas simplement lié à la constante d'association entre le chlorure d'acyle et le pillar[5]arène. La différence de rendement est liée à la différence d'affinité entre les intermédiaires mono-acylé formés. Le choix d'une amine électro-déficiente va permettre de stabiliser le complexe mono-acylé formé avec le macrocycle qui est, lui, riche en électrons. La longueur de chaîne du chlorure d'acyle ainsi que la taille des substituants présents sur le pillar[5]arène sont également des facteurs influençant le rendement final. Il est à noter que le solvant utilisé, doit éviter d'entrer en compétition avec l'axe lors de la formation du complexe d'inclusion. C'est pourquoi le chloroforme, étant trop volumineux pour entrer dans la cavité du pillar[5]arène, a été choisi comme solvant propice aux conditions réactionnelles.

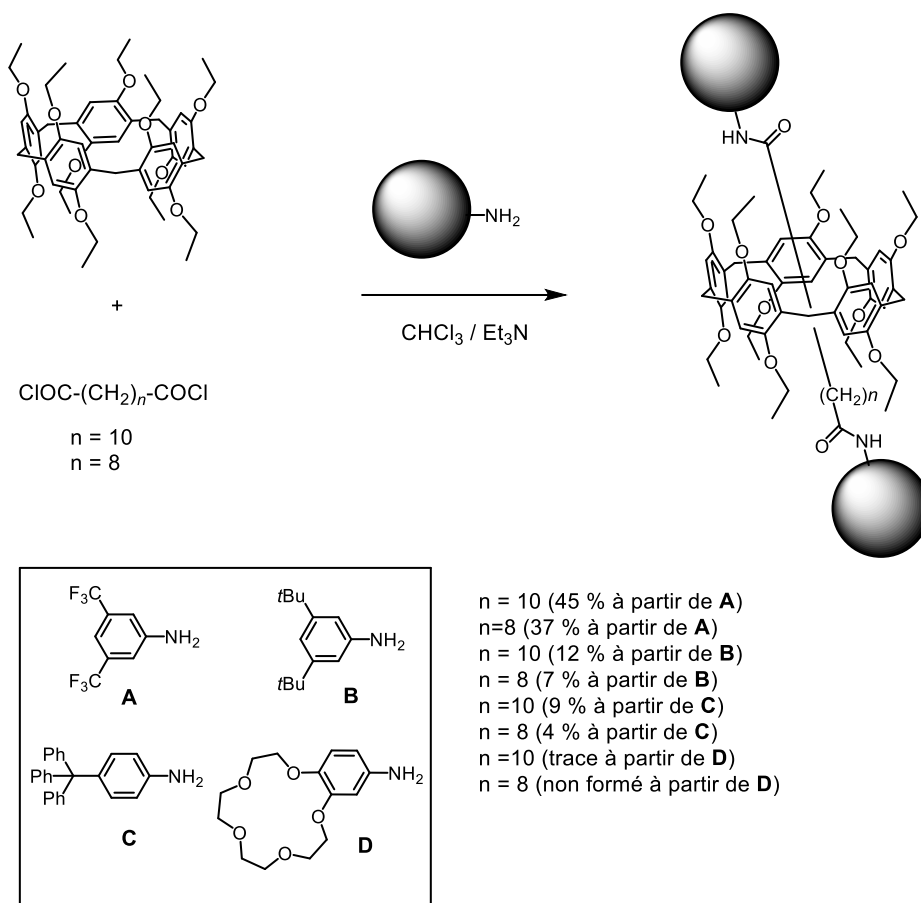


Figure 3. Exemple de [2]rotaxane obtenu à partir du pillar[5]arène, de chlorure d'acyle et de différents bouchons amines.

1.7.3 Synthèse de [n]rotaxane

La première synthèse de [n]rotaxane, avec $n > 2$ ⁵⁹, a été décrite dans la littérature par le groupe de Tomoki Ogoshi en 2012. Il a préparé un [3]rotaxane possédant deux 1,4-diéthylpillar[5]arène par « chimie click » (cycloaddition de Huisgen) avec 45 % de rendement.

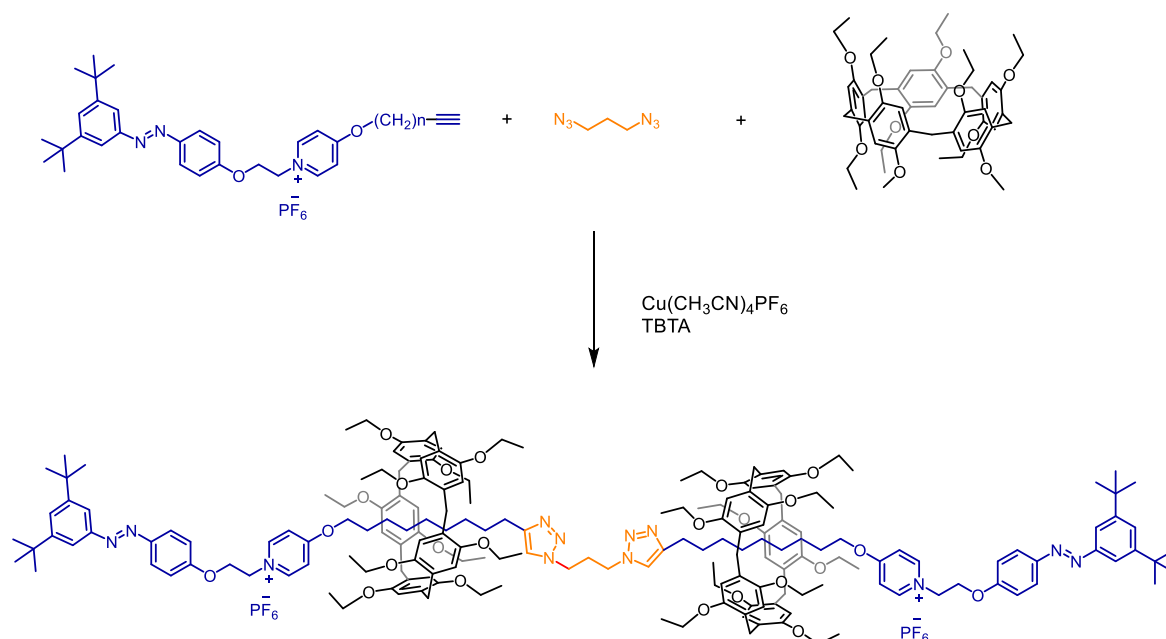


Schéma 20. Synthèse du [3]rotaxane.

Toujours grâce à la chimie click, le groupe de Stoddart prépara en 2013, deux hétéro[n]rotaxanes ($n = 4$ et 5) à partir du pillar[5]arène et du cucurbit[6]urile avec de très bons rendements jusqu'à 95%⁶⁰. Le pillar[5]arène a un rôle de cofacteur, il va permettre le rapprochement des groupes alcynes / azotures rendant possible la réaction de cycloaddition. À noter que l'hétéro[5]rotaxane possède deux pillar[5]arènes qui, en se liant l'un à l'autre via des liaisons hydrogènes, vont stabiliser le système. Le cucurbit[6]urile à un rôle de catalyseur lors de la réaction de chimie click.

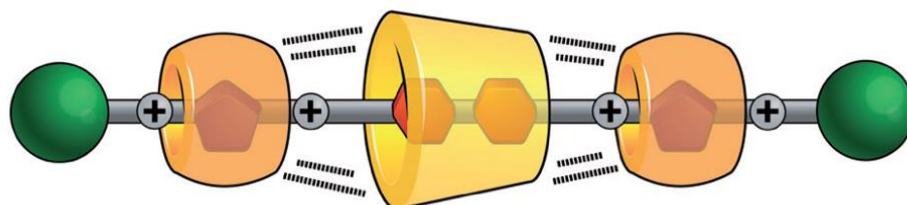


Figure 4. Exemple hétéro[4]rotaxane tiré de la publication.

Un an plus tard, le groupe utilisa la même stratégie pour la préparation d'un hétéro[4]rotaxane basé sur le pillar[6]arène avec un rendement atteignant 68 %⁶¹.

1.7.4 Applications des rotaxanes

Sur le même principe que l'exemple du *glycocluster* portant 10 unités galactoses présenté précédemment, le groupe de Jean-François Nierengarten a préparé un *hétéroglycocluster*. Le [2]rotaxane est composé du pillar[5]arène portant dix sous-unités galactoses et de deux fucoses utilisés comme bouchon. La présence de deux sucres va permettre de cibler simultanément deux lectines de la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*.

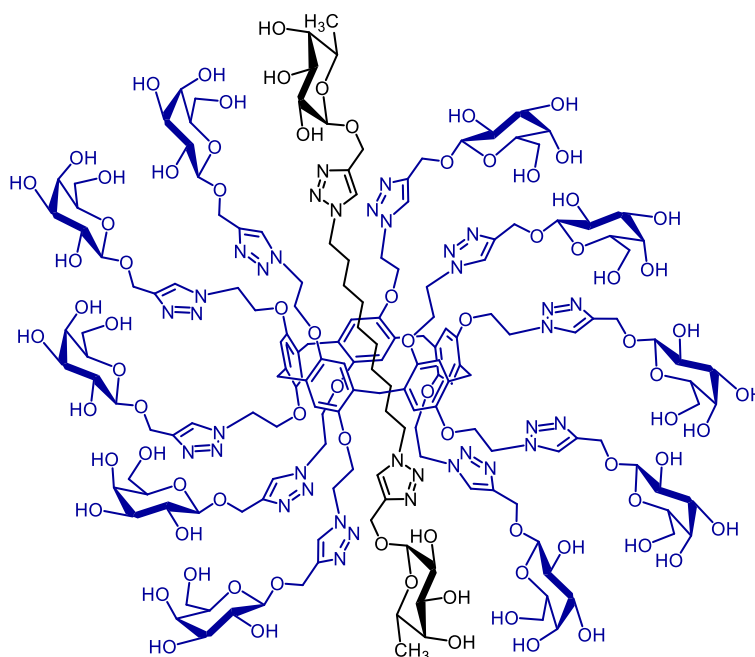
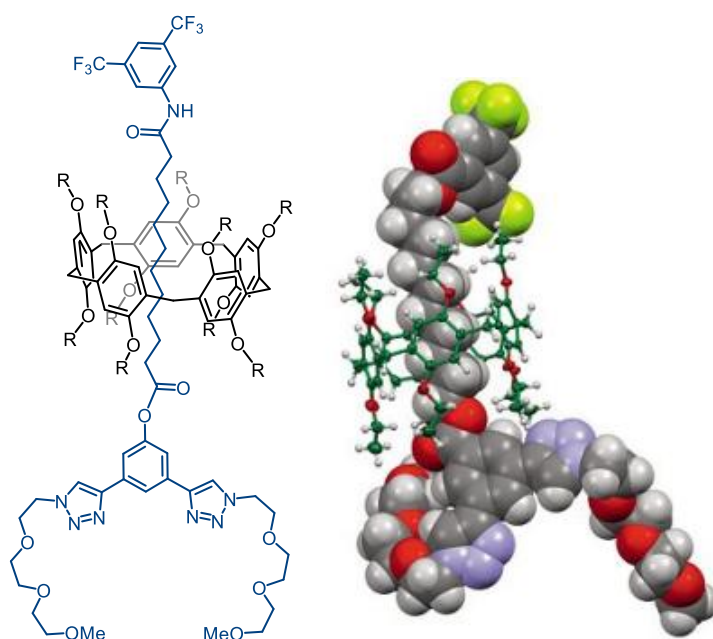


Schéma 21. Hétéroglycocluster constitué d'un pillar[5]arène portant dix galactoses périphériques et deux fucoses utilisés comme bouchon du [2]rotaxane.

En 2015, le groupe de Nierengarten a fabriqué des films de Langmuir stables à partir de [2]rotaxanes amphiphiles. Pour cela deux rotaxanes ont été préparés, l'un avec du 1,4-diéthoxypillar[5]arène et l'autre avec du 1,4-dibutylpillar[5]arène et ayant un bouchon portant des fonctions éthylènes glycol pour la partie hydrophile. Une bonne répartition entre les parties hydrophobes et hydrophiles sur la molécule a permis de réaliser des films de Langmuir et de Langmuir Blodgett. Il a été montré que la taille et la longueur des chaînes alkyles en périphérie du pillar[5]arène jouent un rôle important dans la réversibilité pendant les cycles de compression-décompression. En effet, les réarrangements internes des molécules lors de la compression, va inciter chaque pillar[5]arène à se décaler le long de l'axe pour permettre leur emboîtement. Plus les chaînes seront courtes plus l'emboîtement sera aisé. Plus les chaînes seront longues, plus les interactions π - π seront importantes et conduiront à la dégradation du film en formant un réseau fibreux.



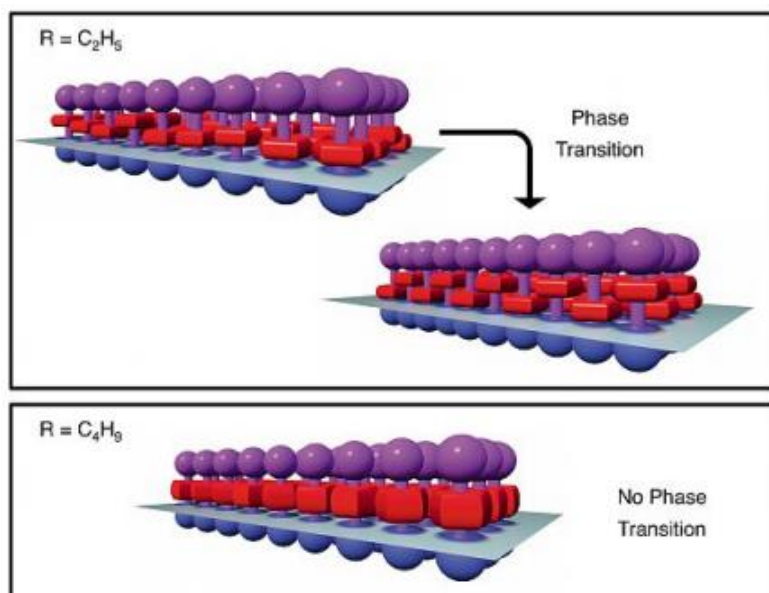


Figure 5. En haut : structure obtenue par diffraction des rayons X d'un [2]rotaxane amphiphile. En bas : représentation schématique des résultats obtenus pour des films de Langmuir, avec deux différents espaceurs sur le pillar[5]arène. Figures adaptées de la référence⁶².

Dans le domaine de l'électrochimie, le groupe a synthétisé un [2]rotaxane avec un pillar[5]arène possédant dix unités ferrocènes comme centres rédox et deux bouchons différents dont l'un possédant des dithiolanes permettant la formation, par auto-assemblage, de monocouches sur une surface d'or. Le greffage des rotaxanes sur la surface d'or a été vérifié par AFM (atomic force microscopy), STM (scanning tunneling microscopy) et par spectroscopie Raman. Des mesures de voltampérométrie cyclique ultra-rapide ont permis de montrer que les cinétiques de transferts d'électrons des électrodes d'or modifiées vers les centres rédox du rotaxane dépendent du taux de couverture. En effet si les rotaxanes sont « isolés », les mouvements moléculaires permettront aux unités redox d'être près de la surface et le transfert d'électrons se fera rapidement. Au contraire, plus il y aura de rotaxanes sur la surface, plus les mouvements moléculaires seront limités par des contacts intermoléculaires avec des molécules voisines et plus le transfert d'électrons sera lent.

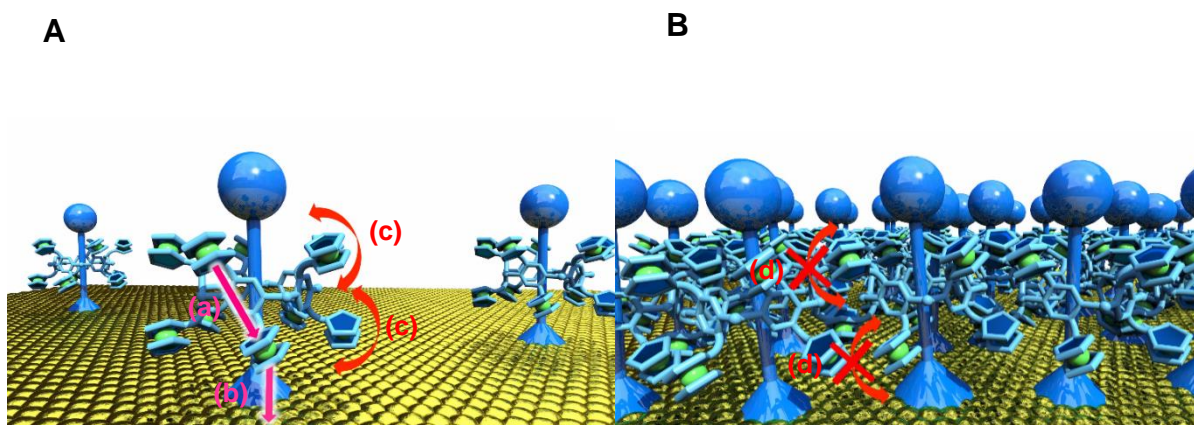


Figure 6. Représentation schématique des électrodes d'or modifiées avec les rotaxanes : (A) faible (B) haut recouvrement de la surface. L'oxydation des unités ferrocène se produit par (a) saut d'électrons (b) charge d'électron direct selon leur distance relative avec l'électrode d'or. L'amplitude des mouvements moléculaires (flèches rouges) des unités ferrocène est (c) large lorsqu'elles sont isolées (d) réduite par contacts intermoléculaires⁶³.

1.8 Objectifs de la thèse

Depuis 2013 l'utilisation du pillar[5]arène pour la formation de rotaxanes à vue le jour et n'a eu de cesse d'évoluer. L'objectif de ma thèse est de développer des séries d'acides aminés rotaxanes à base de pillar[5]arènes portant des sous unités photo et / ou électro-actifs. Pour cela l'utilisation d'une approche synthétique combinant des concepts récents pour la préparation de nanomolécules multifonctionnelles (chimie click sur des échafaudages multifonctionnels) avec chimie supramoléculaire (auto-assemblage pour préparer les rotaxanes) sera mise en œuvre. La préparation d'oligorotaxanes avec une séquence contrôlée de groupes fonctionnels sera alors réalisée par chimie des peptides. Les oligorotaxanes résultants seront utilisés pour développer des absorbeurs panchromatiques pour améliorer l'efficacité des dispositifs photovoltaïques⁶⁴ et ensembles électro-actifs sophistiqués greffés sur des électrodes en or pour répondre à des questions fondamentales dans le domaine de la nanoélectronique.

Références

- [1] G. Schmid. *TIBTECH* **1989**, 7, 244 - 248.
- [2] Freudenberg, K.. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1943**, 76, 71 - 96.
- [3] Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1875 - 1918.
- [4] Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495 - 2496.
- [5] Behrend, R.; Meyer, E.; Rusche, F. I. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 339, 1 - 37.
- [6] W. A. Freeman; W. L. Mock; N.-Y. Shih. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7367 - 7368.
- [7] Kim, J.; Jung, I.-S.; Kim, S.-Y.; Lee, E.; Kang, J.-K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 540 - 541.
- [8] G. M. Robinson *J. Chem. Soc.* **1915**, 267 - 276.
- [9] A.S. Lindsey. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1685 - 1692.
- [10] H. Erdtman; F. Haglid; R. Ryhage. *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1249 - 1254.
- [11] Gutsche, C. D.; Muthukrishnan, R. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4905 - 4906.
- [12] Organo, V. G.; Leontiev, A. V.; Sgarlata, V.; Dias, H. V. R.; Rudkevich, D. M. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3103 - 3107.
- [13] Homden, D. M.; Redshaw, C. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5086 - 5130.
- [14] Wang, J.; Gutsche, C. D. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6273 - 6275.
- [15] Broadley, J. S.; Robertson, J. M. *Nature* **1949**, 164, 915.
- [16] Cram, D. J.; Steinberg, H. Macro Rings. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5691 - 5704.
- [17] Gribble, G. W.; Nutaitis, C. F. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6023 - 6026.
- [18] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022 - 5023.
- [19] Ogoshi, T.; Aoki, T.; Kitajima, K.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 328 - 331.
- [20] Wang, K.; Tan, L.-L.; Chen, D.-X.; Song, N.; Xi, G.; Zhang, S. X.-A.; Li, C.; Yang, Y.-W. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 9405 - 9409.
- [21] Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Org. Lett.* **2010**, 12, 636 - 638.
- [22] Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Akutsu, T.; Yamafuji, D.; Furuta, T.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T. *Chem Commun* **2014**, 50, 5774 - 5777.

- [23] Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721 - 9723.
- [24] Ma, Y.; Zhang, Z.; Ji, X.; Han, C.; He, J.; Abliz, Z.; Chen, W.; Huang, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5331 - 5335.
- [25] Holler, M.; Allenbach, N.; Sonet, J.; Nierengarten, J.-F. *Chem Commun* **2012**, *48*, 2576 - 2578.
- [26] Boinski, T.; Szumna, A. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9419 - 9422.
- [27] Mirzaei, S.; Wang, D.; Lindeman, S. V.; Sem, C. M.; Rathore, R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6583 - 6586.
- [28] Chen, Y.; Tao, H. Q.; Kou, Y. H.; Meier, H.; Fu, J. L.; Cao, D. R. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 509 - 511.
- [29] Hu, X.-B.; Chen, Z.; Chen, L.; Zhang, L.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10999.
- [30] Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T.; Haino, T. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2896 - 2899.
- [31] Ogoshi, T.; Masaki, K.; Shiga, R.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1264 - 1266.
- [32] Zhang, Z.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3285 - 3287.
- [33] Nierengarten, I.; Guerra, S.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8072 - 8074.
- [34] Zhang, H.; Strutt, N. L.; Stoll, R. S.; Li, H.; Zhu, Z.; Stoddart, J. F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11420 - 11422.
- [35] Strutt, N. L.; Zhang, H.; Giesener, M. A.; Lei, J.; Stoddart, J. F. *Chem Commun* **2012**, *48*, 1647 - 1649.
- [36] Yu, G.; Ma, Y.; Han, C.; Yao, Y.; Tang, G.; Mao, Z.; Gao, C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10310 - 10313.
- [37] Si, W.; Li, Z.-T.; Hou, J.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4578 - 4581.
- [38] Barboiu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11674 - 11676.
- [39] Sun, Y.-L.; Yang, Y.-W.; Chen, D.-X.; Wang, G.; Zhou, Y.; Wang, C.-Y.; Stoddart, J. F. *Small* **2013**, *9*, 3224 - 3229.
- [40] Kothur, R. R.; Hall, J.; Patel, B. A.; Leong, C. L.; Boutelle, M. G.; Cragg, P. J. *Chem Commun* **2014**, *50*, 852 - 854.
- [41] Zhou, J.; Chen, M.; Diao, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18538 - 18542.

- [42] Wu, X.; Li, Y.; Lin, C.; Hu, X.-Y.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6832 - 6835.
- [43] Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6275 - 6540.
- [44] Trinh, T. M. N.; Nierengarten, I.; Ben Aziza, H.; Meichsner, E.; Holler, M.; Chessé, M.; Abidi, R.; Bijani, C.; Coppel, Y.; Maisonhaute, E.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 11011 - 11021.
- [45] Yao, Y.; Xue, M.; Chi, X.; Ma, Y.; He, J.; Abliz, Z.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6505 - 6507.
- [46] Li, H.; Chen, D.-X.; Sun, Y.-L.; Zheng, Y. B.; Tan, L.-L.; Weiss, P. S.; Yang, Y.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1570 - 1576.
- [47] Strutt, N. L.; Fairen-Jimenez, D.; lehl, J.; Lalonde, M. B.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17436 - 17439.
- [48] Strutt, N. L.; Zhang, H.; Stoddart, J. F. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7455 - 7458.
- [49] Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 7937 - 8002.
- [50] Wang, Y.; Ping, G.; Li, C. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9858 - 9872.
- [51] Yu, G.; Zhou, X.; Zhang, Z.; Han, C.; Mao, Z.; Gao, C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19489 - 19497.
- [52] Meng, L.-B.; Li, D.; Xiong, S.; Hu, X.-Y.; Wang, L.; Li, G. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4643 - 4646.
- [53] Chang, J.; Zhao, Q.; Kang, L.; Li, H.; Xie, M.; Liao, X. *Macromolecules* **2016**, 49, 2814 - 2820.
- [54] Wu, X.; Ni, M.; Xia, W.; Hu, X.-Y.; Wang, L. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 1013 - 1017.
- [55] Cui, Y.-H.; Deng, R.; Li, Z.; Du, X.-S.; Jia, Q.; Wang, X.-H.; Wang, C.-Y.; Meguellati, K.; Yang, Y.-W. *Mater. Chem. Front.* **2019**, 3, 1427 - 1432.
- [56] Hu, X.-Y.; Zhang, P.; Wu, X.; Xia, W.; Xiao, T.; Jiang, J.; Lin, C.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 3060 - 3063.
- [57] Ma, L.; Wang, S.; Li, C.; Cao, D.; Li, T.; Ma, X. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2405 - 2408.
- [58] Du, X.-S.; Wang, C.-Y.; Jia, Q.; Deng, R.; Tian, H.-S.; Zhang, H.-Y.; Meguellati, K.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5326 - 5329.
- [59] Xia, B.; Xue, M. *Chem Commun* **2014**, 50, 1021 - 1023.

[60] Ke, C.; Smaldone, R. A.; Kikuchi, T.; Li, H.; Davis, A. P.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 381 - 387.

[61] Hou, X.; Ke, C.; Cheng, C.; Song, N.; Blackburn, A. K.; Sarjeant, A. A.; Botros, Y. Y.; Yang, Y.-W.; Stoddart, J. F. *Chem Commun* **2014**, *50*, 6196 - 6199.

[62] Nierengarten, I.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F. *Chim. Int. J. Chem.* **2016**, *70*, 61 - 66.

[63] Steffenhagen, M.; Latus, A.; Trinh, T.M.N.; Nierengarten, I.; Lucas, I.T.; Joiret, S.; Landoulsi, J.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F.; and Maisonhaute, E. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1701 - 1708.

[64] Altan Bozdemir, O.; Erbas-Cakmak, S.; Ekiz, O. O.; Dana, A.; Akkaya, E. U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10907 - 10912.

2 Synthèse de rotaxanes électro-actifs

2.1 Introduction

L'électrochimie des composés organiques en tant que science indépendante remonte au début du siècle dernier. Son développement, a commencé par les études de Löb, Brookman et Fichter¹ qui avaient pour but de suivre l'évolution des concepts théoriques et du rôle pratique de phénomènes associés à la réaction des composés organiques sur des électrodes. En ont suivi, jusqu'à la fin du siècle, des études consacrées aux polymères électro-actifs, aux propriétés électrochimiques des fullerènes ainsi que l'utilisation d'électrodes de diamant. Cet intérêt a été suscité par le développement de la synthèse de composés complexes métalliques et leur utilisation dans les processus électrochimiques. L'association de l'électrochimie à des composés organiques complexes induit des sujets intéressants au niveau de la recherche fondamentale. En effet cela permet de mieux connaître leurs propriétés électrochimiques mais également d'établir les relations structures / propriétés. À cela s'ajoute un défi synthétique, pour obtenir des molécules toujours plus élaborées tout en suscitant un intérêt pratique. Il est également possible de s'intéresser non plus à un composé unique mais à un mélange réactionnel. Pour cela, l'utilisation de la voltampérométrie cyclique est nécessaire. Cette méthode permet d'étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites via un échange d'électrons entre la molécule et une électrode de travail. En découleront, par exemple, le potentiel d'oxydoréduction mais aussi dans certains cas la vitesse de réaction couplée au transfert d'électrons.

En 2015, Angel E. Kaifer a décrit le comportement voltamétrique du pillar[5]quinone². C'est un macrocycle entièrement oxydé contenant cinq unités équivalentes 1,4-benzoquinone reliées par des ponts méthylènes. En solution dans le dichlorométhane, les données de voltampérométrie ont révélé que l'absorption des cinq premiers électrons suit un modèle 2-1-2 (figure 1) dicté par la symétrie pentagonale de la molécule et la minimisation des répulsions électrostatiques entre les résidus anioniques des semi-quinones résultant de la réduction électrochimique.

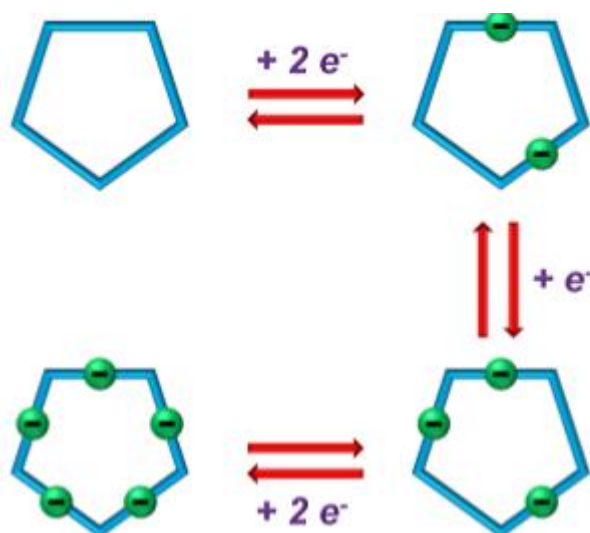


Figure 1. Étapes du processus de réduction des cinq électrons d'un macrocycle pillar[5]quinone.

Figure adaptée de la référence².

Une seconde étude a permis d'explorer une série de pillar[5]arènes dans laquelle des niveaux d'oxydation variables ont conduit à des macrocycles contenant de un à cinq benzoquinones³. Il a été montré que le remplacement progressif d'unités diméthoxybenzènes (riche en électrons) par des sous unités benzoquinones (pauvre en électrons) va augmenter l'affinité électronique des composés macrocycliques. En effet ce changement a un effet sur le premier potentiel de réduction qui tend à des valeurs de moins en moins négatives que le nombre de sous-unités benzoquinones augmente. Le comportement voltamétrique associé à des études informatiques suggère une communication dans l'espace des unités quinones présentes au sein du macrocycle.

Plus récemment en 2018, le groupe de Rajendra Rathore s'est intéressé aux propriétés électrochimiques⁴ du pillararène. Il a montré que le pillararène forme un radical cation stable en solution et que sa charge se délocalise de façon intramoléculaire, c'est-à-dire passant d'une hydroquinone à une autre. Alors qu'à l'état solide, la cristallisation du radical cationique génère l'auto-assemblage d'unités pillararènes possédant trois points de contact dimériques intermoléculaires (figure 2). De plus, le pillararène oxydé révèle une stœchiométrie de charge inhabituelle de +1,5 provenant de la répartition de charge efficace dans le réseau 2D par interaction de couplages intra et intermoléculaires. Cette découverte permet la conception d'assemblages moléculaires pour le transport de charges à longue distance via une combinaison de mécanismes de transferts / stabilisations inter/intra moléculaires de charges.

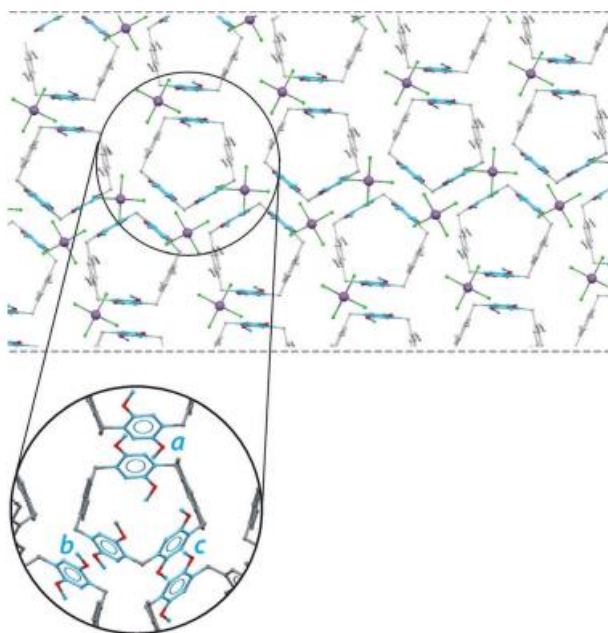


Figure 2. Structure par diffraction aux rayons X, indique une organisation du réseau cationique des pillararènes cationiques. Figure adaptée de la référence⁴.

Dans cette thèse nous nous sommes particulièrement intéressés à la formation de composés tels que les rotaxanes, comportant le pillararène comme macrocycle et le ferrocène comme centre rédox.

Le ferrocène fut découvert en 1951, générant un premier intérêt dans le domaine de la chimie organométallique⁵. En ont découlé de nombreuses propriétés comme une stabilité thermique élevée^{6,7}, bonne stabilité face aux acides-bases⁸, faible toxicité et une solubilité dans les hydrocarbures. L'une des caractéristiques essentielles de ce composé est la liaison symétrique de l'atome de métal central Fe aux cinq atomes de carbone de chaque cycle générant une structure particulière en forme de « sandwich »⁷ (figure 3). Cette liaison covalente reliant les cycles au métal est rendue possible via la disponibilité de l'orbitale *d* que possèdent les métaux de transition. De plus, l'oxydation du ferrocène est réversible dans de nombreux cas et le traitement du ferrocénium avec une variété d'agents réducteurs doux régénéreront le ferrocène.

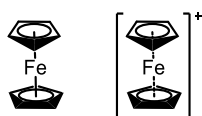


Figure 3. Représentation du ferrocène et de sa forme oxydée ferrocénium.

Le terme rotaxane apparut pour la première fois en 1969, dans une publication soumise par le groupe de Gottfried Schill et Hubertus Zollenkopf. Ils y détaillèrent la préparation d'un [2]rotaxane par une synthèse dirigée⁹. Cette synthèse nécessita beaucoup d'étapes pour un faible rendement final. Par la suite, d'autres synthèses dirigées ont vu le jour afin d'obtenir de meilleurs rendements. En 1991, le groupe de Angel.E Kaifer publia la synthèse d'un [2]rotaxane composé d'une cyclodextrine comme macrocycle, d'une chaîne alkyle comme axe et d'un ferrocène¹⁰ comme bouchon (figure 4). C'est ici la première fois que le ferrocène est utilisé pour la formation d'un rotaxane.

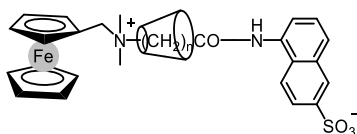


Figure 4. [2]Rotaxane avec le ferrocène comme bouchon et une α -CD comme macrocycle.

Il faudra attendre 1995, pour que les propriétés photo-physiques du ferrocène, utilisé comme bouchon sur un [2]rotaxane comportant un cyclophane comme macrocycle (figure 5), soit démontrées par le groupe d'Anthony Harriman¹¹. Il mit en évidence par la structure par diffraction aux rayons X, que les bouchons ferrocènes sont liés au macrocycle *via* des interactions de Van der Waals. Cette organisation et le π -stacking qui lui est associé conduit à la formation d'équivalents rédox spatialement éloignés en solution, facilitant la voie de transfert d'électrons. Ainsi un empilement efficace des sous unités terminales et du cyclophane central va augmenter le rendement du [2]rotaxane final.

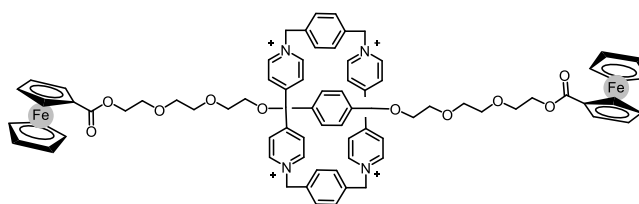


Figure 5. Structure du [2]rotaxane avec deux bouchons ferrocènes étudié par Anthony Harriman¹¹.

En 2004, les premières études de voltampérométrie cyclique pour des rotaxanes possédant un ferrocène comme bouchon ont été publiées par le groupe de N. Kiara et T. Takata¹². Ils montrèrent que le potentiel redox du ferrocène diminue d'environ 80 mV lorsque celui-ci est présent dans un [2]rotaxane en présence d'un éther couronne comme macrocycle. Plusieurs dérivés du ferrocène ont été étudiés, il a été montré que le caractère cationique des dérivés va influencer le potentiel redox. Concrètement lorsque le ferrocène sera sous sa forme oxydée, son interaction avec le macrocycle riche en électrons sera forte ce qui générera une attraction entre les deux sous-unités du composé, qui seront proches (figure 6). À l'inverse lorsque le ferrocène sera sous sa forme non oxydée l'interaction entre le macrocycle et le ferrocène sera faible ce qui déplacera le macrocycle vers la station opposée du rotaxane, le *p*-phénylène, avec qui il formera des interactions hydrogènes.

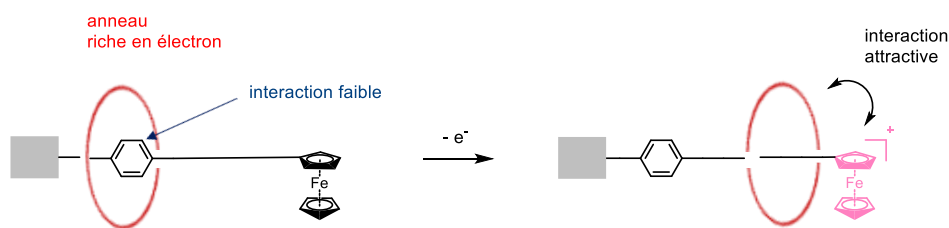


Figure 6. Interaction entre un macrocycle éther couronne et le ferrocène selon son état d'oxydation¹².

En 2007, le groupe de Mateo-Alonso, Guldi et Paolucci synthétisa un [2]rotaxane possédant deux ferrocènes sur le macrocycle afin d'étudier la cinétique de transfert d'électrons au sein d'une molécule « navette » entre le macrocycle et un fullerène utilisé comme bouchon¹³ (figure 7).

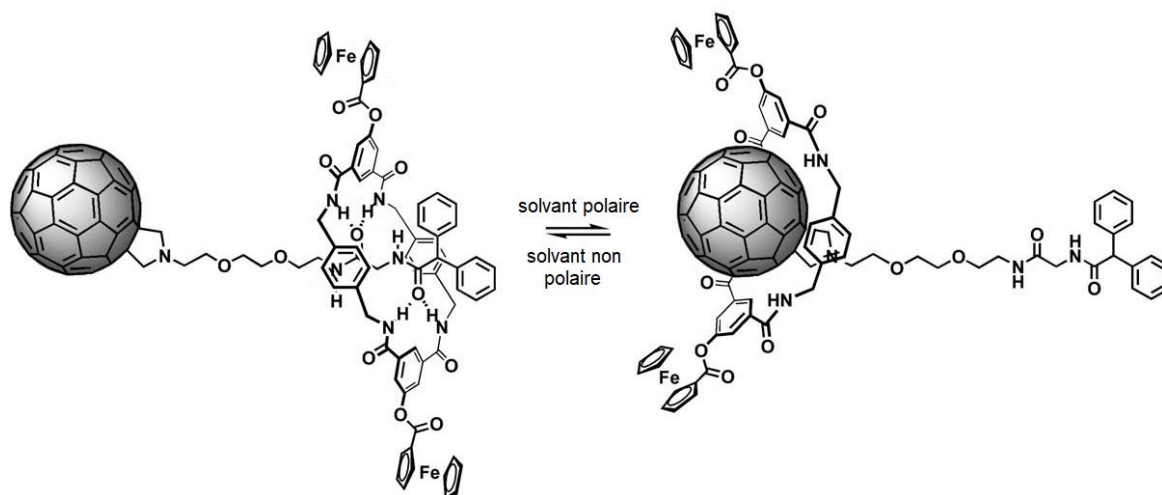


Figure 7. Structure et comportement du [2]rotaxane fullerène-ferrocène tirée de la publication¹³.

Pour l'instant il n'existe que très peu d'études reliant le ferrocène au pillararène. Il est mentionné dans la littérature, la formation de complexes d'inclusion¹⁴ du ferrocène dans la cavité du pillararène ainsi que leur utilisation pour la formation de gels¹⁵. Ce n'est que récemment, en 2018 que le groupe de J.F. Nierengarten publia l'étude d'un [2]rotaxane comportant dix unités ferrocènes sur le pillar[5]arène¹⁶ (détaillée dans le chapitre introduction). Suite à ces travaux, nous nous sommes demandés s'il serait possible de synthétiser des rotaxanes électro-actifs possédant des centres rédox ferrocènes à différents emplacements au sein du rotaxane. C'est ce qui a été le fil conducteur de cette thèse.

Les Laboratoires Interfaces et Systèmes Électrochimiques présent à la Sorbonne à Paris et plus particulièrement l'équipe du Dr. Emmanuel Maisonhaute, développe des méthodes qui relèvent des concepts de la cinétique électrochimique et la mise au point d'une instrumentation sophistiquée. Ces méthodes permettent de déterminer la cinétique de processus électrochimiques aux interfaces électrodes-électrolytes, comme l'injection de charges aux interfaces ou le transport de charges à travers des nanofils organiques. Pour effectuer ces études, il est important de penser au design des molécules. La collaboration entre nos équipes, va permettre la synthèse de systèmes moléculaires complexes et l'étude de leurs propriétés électrochimiques.

Dans ce premier chapitre, nous allons concevoir des séries de rotaxanes complémentaires. Pour cela, nous allons développer la synthèse de rotaxanes basée sur le pillar[5]arène comme macrocycle, possédant des fonctions dithiolanes permettant l'ancrage des molécules sur des surfaces d'or et un bouchon électro-actif, le ferrocène. Des composés modèles (schéma 1), comme : des « dumbbell », c'est-à-dire un axe sans pillar[5]arène ou encore des systèmes sans centre rédox ont été synthétisés.

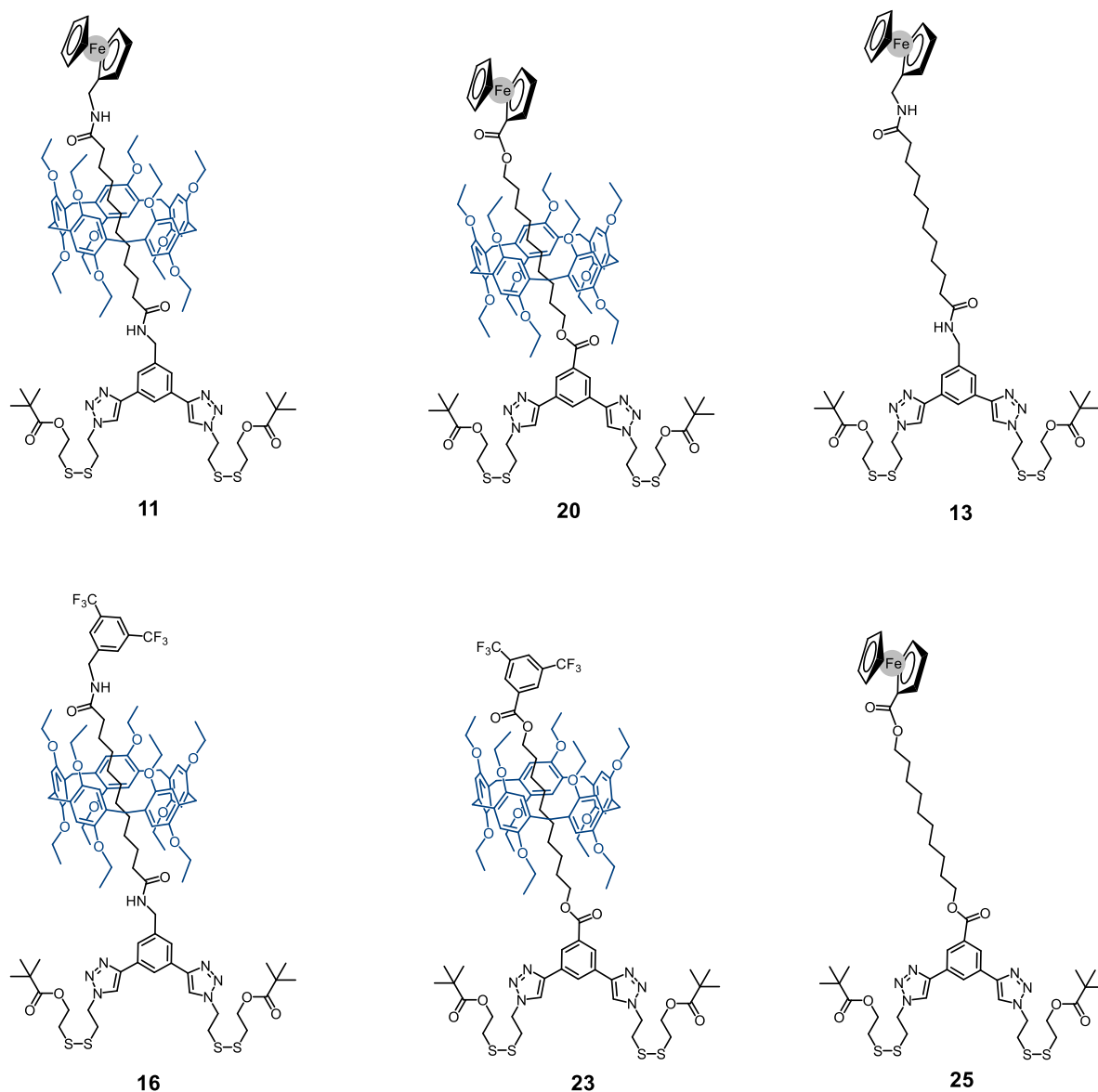


Schéma 1. [2]Rotaxanes et leurs composés modèles.

Les résultats des études électrochimiques des rotaxanes pourront clairement :

- déterminer l'influence du macrocycle sur l'orientation des molécules adsorbées à la surface, plus précisément sur l'angle qu'aura la molécule à la surface. Ce paramètre va influencer la distance entre la surface et le centre électro-actif, et de ce fait la cinétique du transfert d'électrons.
- une analyse des cinétiques de transfert d'électrons permettra aussi de voir si l'ensemble des molécules adsorbées adopteront la même orientation ou si plusieurs populations avec des distances surface - centre électro-

actif différentes coexisteront. En utilisant les techniques d'électrochimiques ultra-rapide, il est en effet possible d'aller plus vite que les mouvements moléculaires de grande amplitude.

- déterminer le rôle éventuel du pillar[5]arène comme système relais par effet tunnel au sein du rotaxane lors du transfert d'électrons.

Afin de développer d'avantage la synthèse moléculaire et d'accentuer le challenge des mesures électrochimiques, la formation d'un [3]rotaxane complétera ce travail.

2.2 Synthèse d'une première série de rotaxanes

Plusieurs voies de synthèse sont disponibles pour synthétiser des rotaxanes. Dans notre cas nous avons utilisé différents synthons rotaxanes à bouchons échangeables développés au laboratoire (dinitrophénol et sulfonate) afin de déterminer lesquels seraient les plus adaptés pour préparer cette nouvelle série de produits.

2.2.1 Approche statistique

La préparation de [2]rotaxanes dissymétriques électro-actifs, s'est faite via une première synthèse d'un synthon symétrique activé portant des bouchons échangeables dinitrophénol¹⁷ (schéma 2).

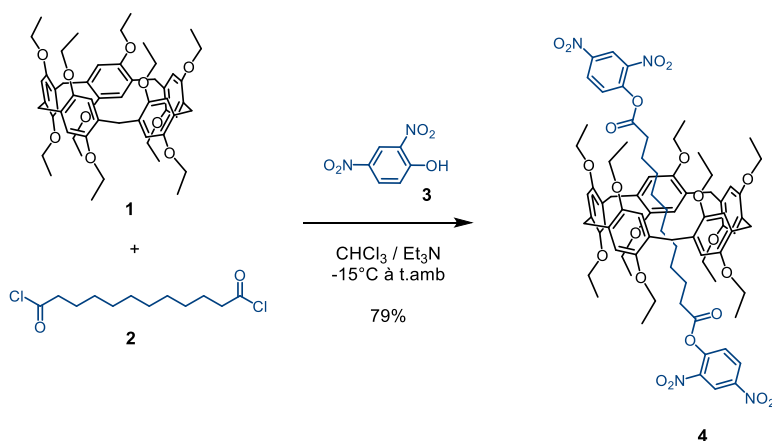


Schéma 2. Préparation du [2]rotaxane 4 possédant des bouchons échangeables dinitrophénol.

Le [2]rotaxane **4** a été préparé dans les conditions mises au point au laboratoire¹⁸ pour la synthèse de [2]rotaxanes par réaction de **2** avec le dinitrophénol **3** en présence du pillar[5]arène **1**. Dans cette situation, il est important de favoriser la formation du complexe d'inclusion, c'est pourquoi la réaction a nécessité un excès de pillar[5]arène et a été réalisée à -15°C et dans un minimum de solvant. Le chloroforme étant un solvant volumineux, il ne va pas s'insérer dans la cavité du pillar[5]arène, ce qui laissera l'accès libre à l'axe pour former un complexe d'inclusion (pseudorotaxane). Le rotaxane **4** a ainsi été obtenu avec un rendement de 79 %.

La deuxième étape consiste à effectuer un échange de bouchons avec deux amines différentes afin d'obtenir un [2]rotaxane dissymétrique. Pour cela le composé **4** a été mis en solution avec le bouchon amine Fc **5a** pendant 2 heures, puis la seconde amine **5b** a été ajoutée en excès. Cette réaction étant une étape statistique, trois produits sont obtenus (schéma 3).

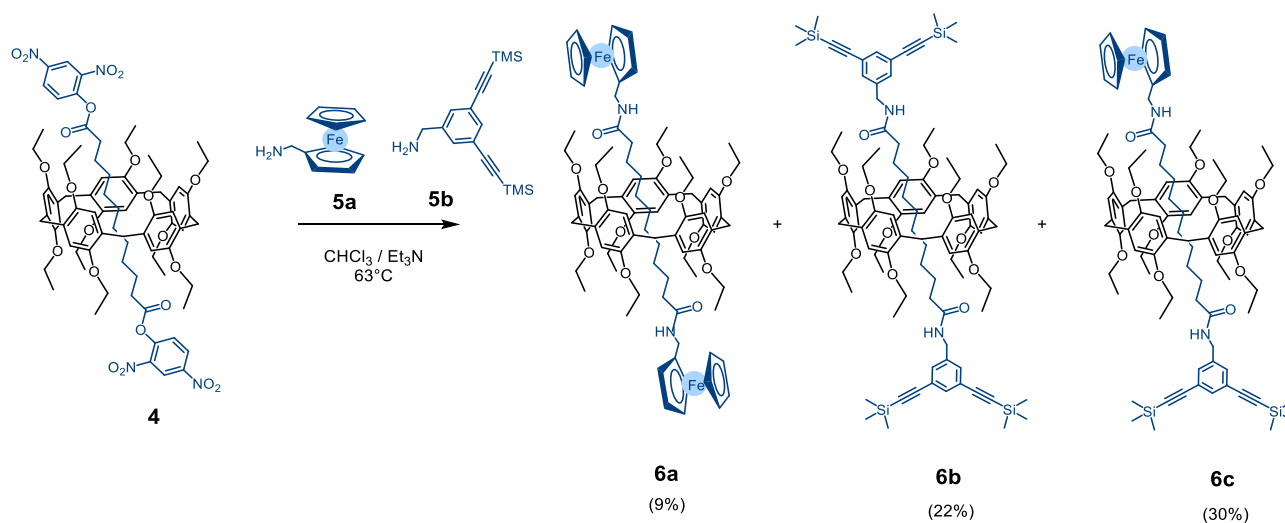


Schéma 3. Préparation d'un [2]rotaxane dissymétrique par une étape statistique.

Les deux rotaxanes symétriques **6a** et **6b** ont été isolés avec 9 % et 22 % de rendement respectivement et le rotaxane dissymétrique visé **6c** avec 30 % de rendement. Pour permettre l'analyse électrochimique de ce rotaxane, des points d'ancrage doivent être introduits à l'un des bouchons pour fixer la molécule sur des électrodes d'or.

Ces points d'ancrage sont composés de trois parties, à savoir la fonction d'ancrage, l'espaceur et le groupe terminal. En jouant sur la nature du groupe d'ancrage, il est possible de changer l'affinité de la molécule pour la surface d'or. La grande affinité du soufre pour l'or ainsi que la faible différence d'électronégativité entre l'or et le soufre confère à la liaison or-soufre un caractère covalent générant une grande stabilité. De plus la liaison disulfure peut être clivée électro-chimiquement par le potentiel de réduction du métal noble. Par conséquent la monocouche formée à partir de l'homo-disulfure contient exclusivement la molécule d'intérêt. Pour ces raisons, nos points d'ancrage présenteront l'utilisation de dérivés soufrés comme fonction d'ancrage. Quant à l'espaceur, sa longueur et sa flexibilité constituent un facteur important, déterminant la force d'assemblage en favorisant des interactions de types Van der Waals ou la formation de liaisons hydrogènes lors de l'incorporation de fonctions amides. Faire varier l'espaceur peut induire des effets notamment sur les interactions intermoléculaires. Ainsi, il a été décidé de ne pas inclure de fonctions amides au sein de l'espaceur et de limiter la longueur de cette partie afin de limiter la mobilité des molécules. Enfin le groupe terminal, va avoir un rôle déterminant selon l'utilisation des points d'ancrage. En effet, l'étude directe des points d'ancrage sur une surface d'or nécessitera de faire varier les fonctions terminales afin de déterminer les propriétés physico-chimiques des monocouches formées. Or dans notre cas, les points d'ancrage vont ensuite être ajoutés à un système moléculaire. Il faut penser à choisir une fonction terminale polyvalente, c'est-à-dire, facile à former sans impacter le groupement disulfure lors de sa préparation, facile à utiliser lors de l'ajout sur le rotaxane et enfin sans effet prépondérant sur les propriétés électrochimiques. Il nous a semblé judicieux d'utiliser une fonction azoture comme fonction terminale des points d'ancrage.

La préparation des points d'ancrage **10** a été effectuée en trois étapes (schéma 4). Un premier groupement hydroxy du 2-hydroxyéthyle disulfure est estérifié grâce au chlorure de pivaloyle en présence de triéthylamine afin d'obtenir le composé **8** comme premier intermédiaire. Ensuite le second groupe hydroxy est transformé en tosylate¹⁹. Enfin le groupement partant est substitué par un azoture qui permettra d'insérer les points d'ancrage au rotaxane via une réaction de chimie click.

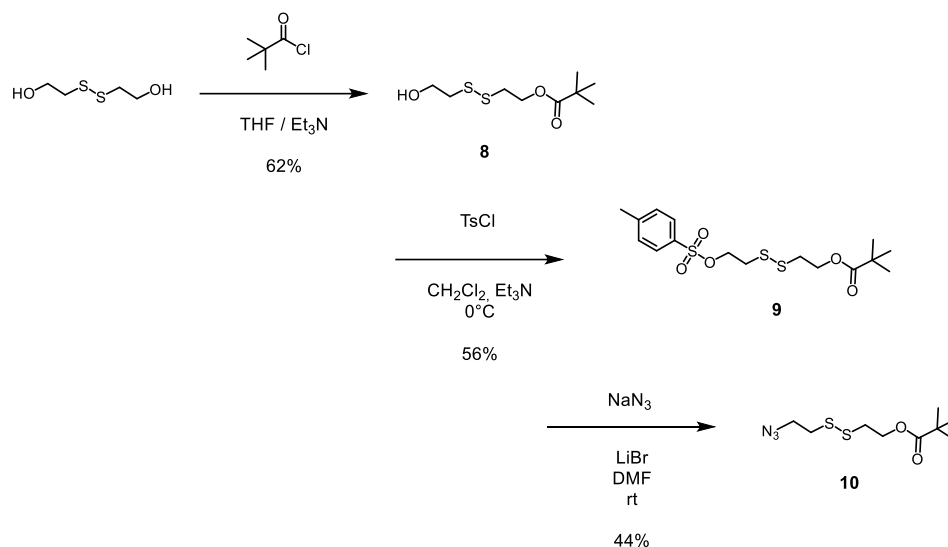


Schéma 4. Synthèse des points d'ancrage.

Les points d'ancrage présentent deux fonctions réactives, la liaison disulfure et la fonction azoture, pouvant mener à la dégradation rapide du composé **10**. C'est pour cela qu'il doit être utilisé dans les plus brefs délais.

Les groupements silylés de **6c** ont été déprotégés par l'utilisation de TBAF, afin d'obtenir le composé **7** avec 93 % de rendement. La déprotection a été confirmée par RMN ^1H (CDCl_3), grâce à la disparition du pic singulet attribué aux groupements TMS à 0,25 ppm intégrant pour dix-huit protons et à l'apparition d'un singulet intégrant pour deux protons à 3,12 ppm. Les fonctions disulfures des points d'ancrage ont été insérées via une réaction de cyclo-addition de type Huisgen entre **7** et **10** dans les conditions de Sharpless. Le [2]rotaxane désiré **11** est ainsi obtenu avec un rendement de 76 %.

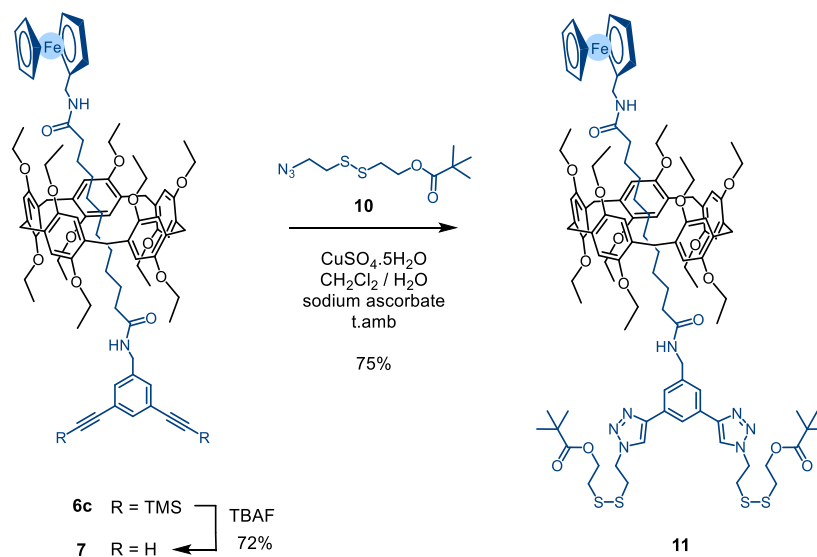


Schéma 5. Insertion des points d'ancrage au [2]rotaxane.

L'analyse par spectrométrie de masse (figure 8) montre l'obtention du composé **11** avec un pic moléculaire à 1981,92 m/z.

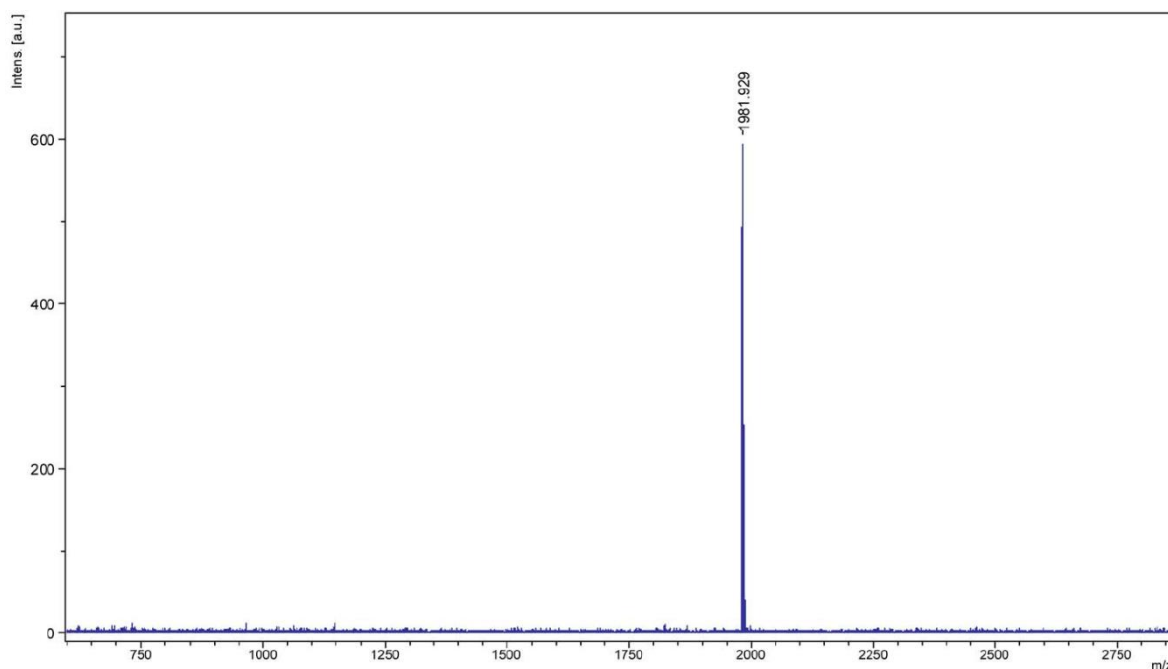


Figure 8. Spectre de masse du [2]rotaxane **11**.

Ensuite un premier composé modèle **25**, appelé « dumbell », c'est-à-dire l'axe fonctionnalisé sans le pillar[5]arène, a été synthétisé.

Le composé **25** a été préparé en faisant réagir du dichlorure de dodécanedioyle en présence des deux bouchons amines **5a** et **5b**, de triéthylamine dans le dichlorométhane à température ambiante. Le dumbell obtenu a été isolé et mis à réagir en condition de chimie « click » avec les points d'ancrage **10** afin d'obtenir le composé **25** avec 65 % de rendement.

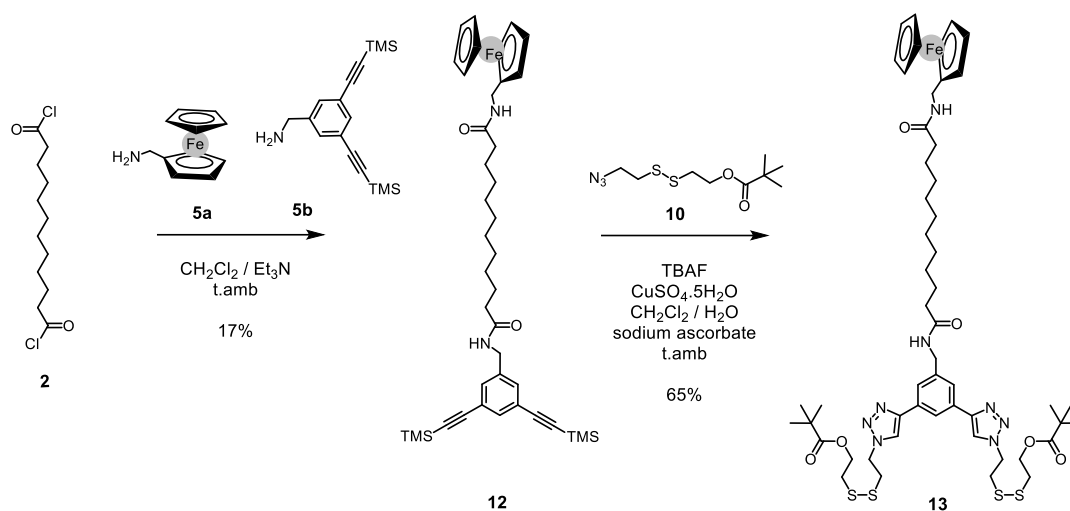


Schéma 6. Synthèse du dumbell modèle **13** portant des fonctions amides.

Afin de confirmer l'obtention du [2]rotaxane **11** et de son modèle dumbell **13** une caractérisation complète a été effectuée par RMN (figure 9). Trois ensembles distincts apparaissent : le pillar[5]arène, les extrémités (points d'ancrage et ferrocène) et l'axe.

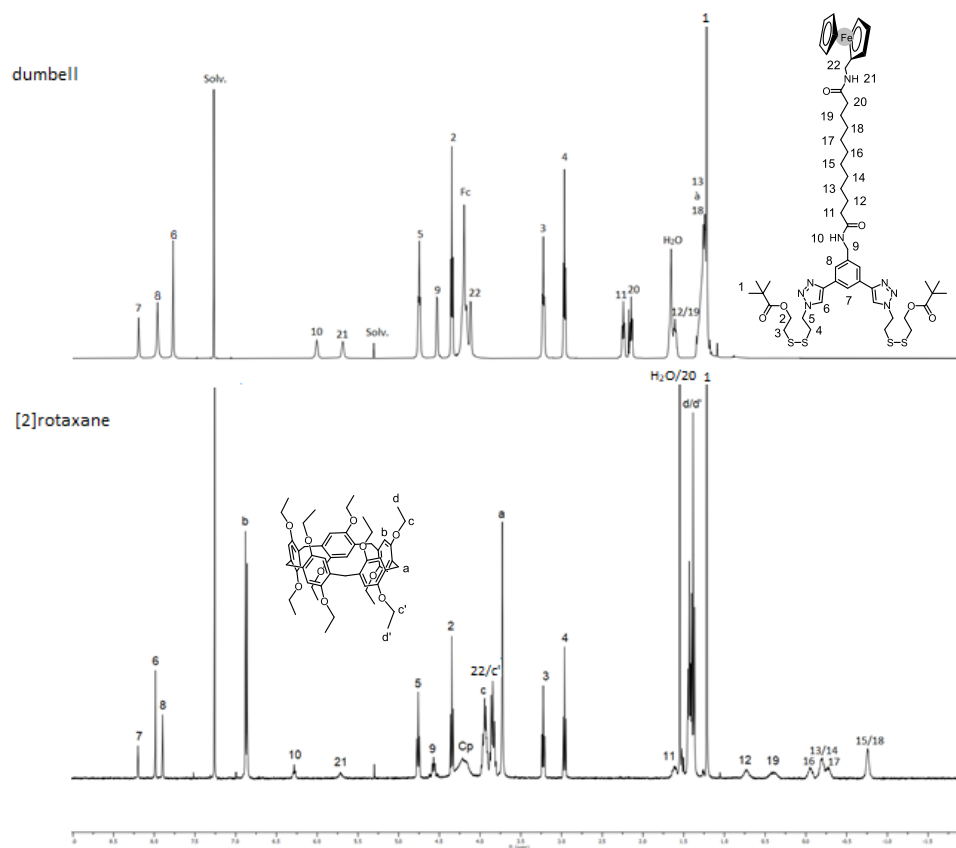


Figure 9. Spectre RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) du [2]rotaxane **11** et son dumbell modèle **13**.

Les pics correspondants au pillar[5]arène du [2]rotaxane **11** sont situés dans trois zones caractéristiques. À 6,86 et 6,88 ppm deux singulets correspondent aux dix protons des cycles aromatiques du pillar[5]arène. À 3,84 et 3,94 ppm deux multiplets représentent les protons du O-CH₂ de la fonction éthyle et le singulet à 3,73 ppm intégrant pour dix protons correspond au CH₂ des ponts méthyléniques. Enfin les deux triplets à 1,38 et 1,43 ppm intégrant chacun pour quinze protons correspondent aux CH₃ de la chaîne éthyle. Le dédoublement des pics est dû à la dissymétrie du [2]rotaxane.

Par ailleurs, les pics singulets à 7,96 ppm intégrant pour deux protons et à 1,21 ppm intégrant pour dix-huit protons correspondent respectivement aux triazoles et aux fonctions butyles, permettent de confirmer que les points d'ancrage ont bien été insérés *via* la réaction click. Ces pics se retrouvent davantage blindés sur le spectre correspondant au dumbell, avec des singulets à 7,29 ppm et 0,22 ppm. Cela apparaît également pour les deux triplets intégrant chacun pour un proton et correspondant

aux fonctions amides passant de 6,28 ppm et 5,78 ppm pour le [2]rotaxane à 5,89 ppm et 5,63 ppm pour le dumbell. Pour les deux composés les pics du ferrocène se trouvent autour de 4,18 ppm, cependant ce pic est mieux défini sur le dumbell que sur le [2]rotaxane, en raison de la présence du pillar[5]arène.

Une des caractéristiques des rotaxanes est la position des signaux correspondant aux protons de l'axe. Ceux-ci étant insérés dans le macrocycle, ils se distinguent des autres protons, car ils sont blindés et se retrouvent dans la zone entre 1 et -2 ppm. Alors que pour le composé modèle, ces douze protons se présentent sous la forme d'un signal large à 1,26 ppm.

Un second modèle, le [2]rotaxane **16**, sans ferrocène comme centre rédox a été préparé en trois étapes (schéma 7). La première étape consiste en un échange de bouchons entre le synthon activé portant des bouchons échangeables dinitrophénol **4** et les bouchons amines **5b** et 3,5-(trifluorométhyl)benzylamine. Cette étape est similaire aux conditions réactionnelles du [2]rotaxane **11**, excepté que l'ajout des amines a été fait de façon progressive. C'est-à-dire, qu'un équivalent de la première amine a été ajouté, une fois l'amine totalement consommée, la seconde amine a été ajoutée en excès. Après purification le rotaxane **14** est isolé avec 71% de rendement. La deuxième étape consiste en une déprotection des groupements TMS par du TBAF pour donner **15** avec 72 % de rendement. Finalement, une réaction de chimie click avec **10** pour insérer les points d'ancrage donne **16** avec 75% de rendement.

2 Synthèse de rotaxanes électro-actifs

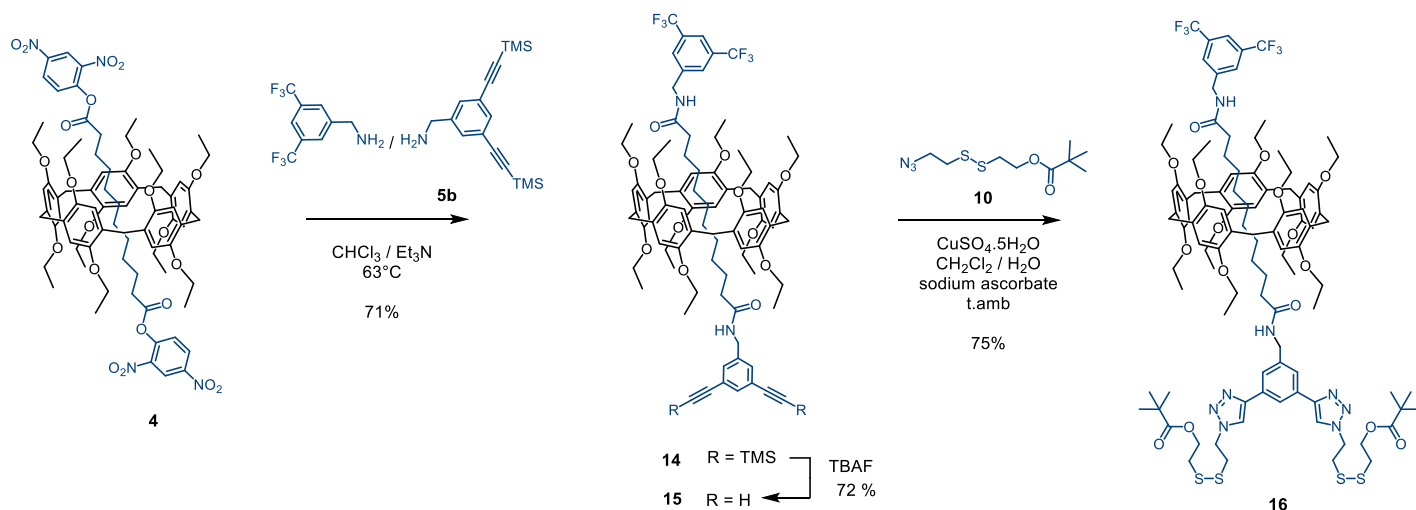


Schéma 7. Synthèse du [2]rotaxane modèle **16** portant un bouchon 3,5-(trifluorométhyle)benzylamine et des fonctions amides.

Ces premières approches ont permis d'obtenir les [2]rotaxanes dissymétriques **11** et **16** attendus ainsi que le dumbell **13**, mais nous nous sommes heurtés à quelques difficultés. La première étape statistique a généré trois rotaxanes possédant des R_i très proches sur CCM, ce qui a rendu la purification sur colonne de gel de silice difficile. De plus l'obtention de rotaxanes symétriques a un impact sur le rendement du rotaxane dissymétrique générant une perte de produit considérable. L'utilisation du synthon dinitrophénol **4** permet les échanges de bouchons uniquement avec les amines, or nous souhaitons former de nouveaux composés modèles sans fonction amide.

Afin de former les autres composés modèles avec de meilleurs rendements, nous avons envisagé de remplacer l'étape statistique, par une étape dirigée. La formation d'un axe pré-fonctionnalisé associé à l'utilisation d'un bouchon échangeable sulfonyle, permettra d'effectuer un échange de bouchons avec une large gamme de nucléophiles, comme : les alcools, les thiols ou encore les acides carboxyliques.

2.2.2 Approche dirigée

Un [2]rotaxane à bouchon échangeable **18** a été préparé. La réaction du chlorure de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzènesulfonyle avec l'axe pré-fonctionnalisé **17**²⁰ et un bouchon 3,5-bis((triméthylsilyl)éthynyl)phénol en présence de pillararène **1** dans le chloroforme à -15°C a conduit à **18** avec 56 % de rendement (schéma 8).

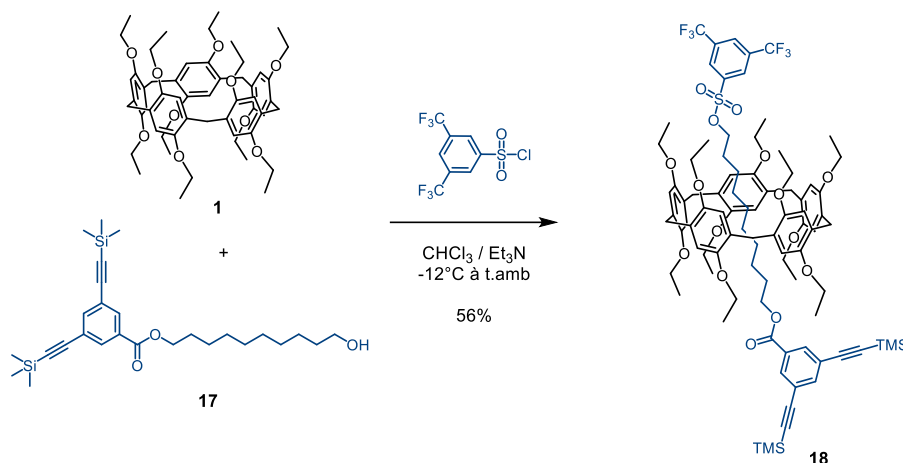


Schéma 8. Préparation d synthon **18** pour la formation du [2] et [3]rotaxane.

Le groupement 3,5-bis(trifluorométhyl)benzènesulfonyle (BTBS) a été choisi comme bouchon échangeable, car c'est un bouchon volumineux qui empêche l'axe de sortir du macrocycle. De plus, la nature électro-déficiente de ce groupement permet d'avoir un bon groupe partant à disposition afin de favoriser une réaction d'échange de bouchons. Il est important de préciser que pour éviter l'hydrolyse des bouchons BTBS, les purifications ont été effectuées sur chromatographie par perméation de gel et non sur colonne de silice, due à son acidité. Les molécules qui en résultent sont sensibles à l'humidité et requièrent un stockage sous atmosphère inerte.

Ensuite un échange de bouchons par substitution du groupement sulfonyle de **18** avec le carboxylate dérivé de l'acide ferrocène carboxylique, a permis d'obtenir le [2]rotaxane **19** correspondant avec 65 % de rendement (schéma 9).

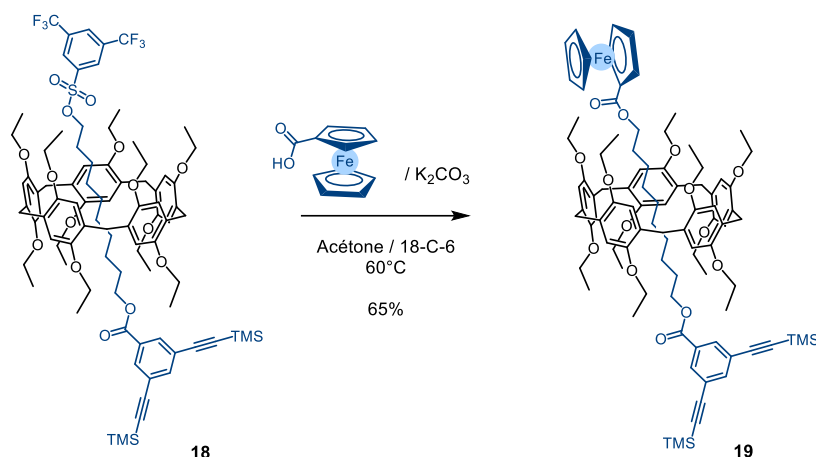


Schéma 9. Échange de bouchon de **18** avec l'acide ferrocène carboxylique.

Une amélioration de rendement a pu être constatée précédemment lorsque les groupements silylés sont déprotégés avant d'ajouter les points d'ancrage. Cependant pour éviter l'hydrolyse des fonctions esters, le composé **19** a été déprotégé *in situ* en présence de TBAF puis mis à réagir avec **10** dans des conditions de réaction click pour obtenir le [2]rotaxane **20** avec 41 % de rendement après purification (schéma 10).

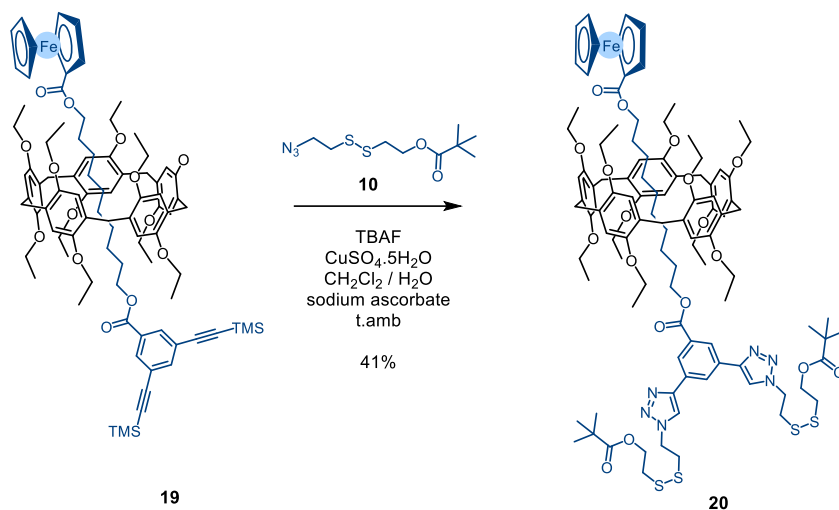


Schéma 10. Réaction click pour former le [2]rotaxane modèle **20**.

Pour synthétiser le [2]rotaxane **23** qui ne comporte pas de groupements électro-actifs ferrocènes et où les fonctions amides ont été remplacées par des esters, il n'est pas nécessaire d'utiliser un synthon intermédiaire pour une réaction d'échange de bouchons. Une fois le complexe d'inclusion formé entre le pillararène **1** et l'axe pré-fonctionnalisé **17**, la réaction avec du chlorure de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzoyle va former le [2]rotaxane dissymétrique **21** attendu avec 81 % de rendement auquel s'ajoute la formation du dumbbell **22** avec 8 % de rendement. Le rotaxane **21** a été déprotégé *in situ* avec TBAF puis mis à réagir avec **10** dans les conditions de chimie click pour insérer les points d'ancrage et obtenir le composé modèle **23** avec 48 % de rendement.

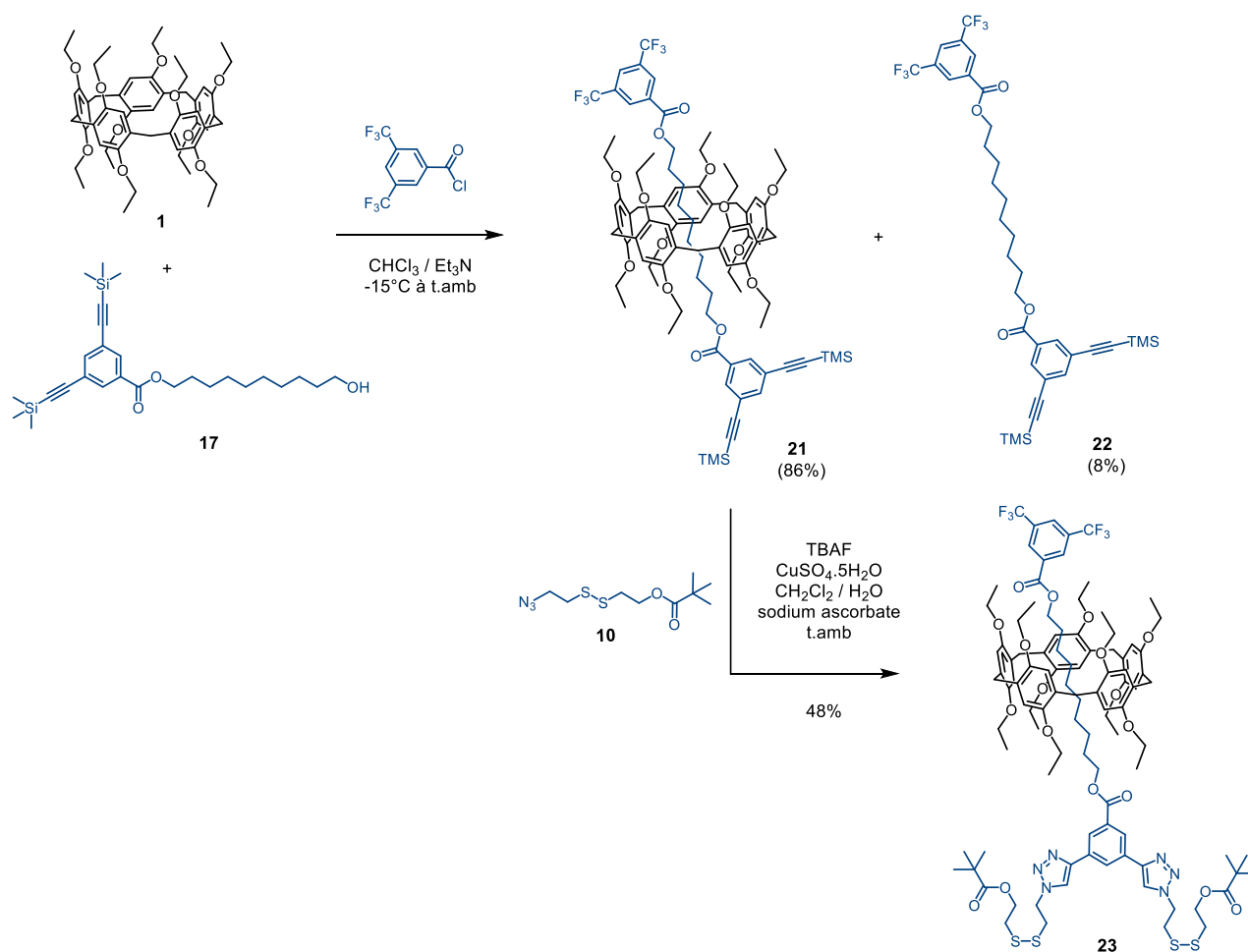


Schéma 11. Synthèse du [2]rotaxane modèle **23**.

De la même façon, le composé modèle dumbell **25** a été obtenu par la réaction de l'axe pré-fonctionnalisé **17** et de l'acide ferrocène carboxylique en présence de DCC et DMAP dans le dichlorométhane. Le composé intermédiaire **24** a été isolé avec 72 % de rendement, puis les points d'ancrage ont été ajoutés par réaction avec **10** par réaction « click » après déprotection *in situ* des groupements TMS permettant l'obtention du dumbell final **25** avec 71 % de rendement.

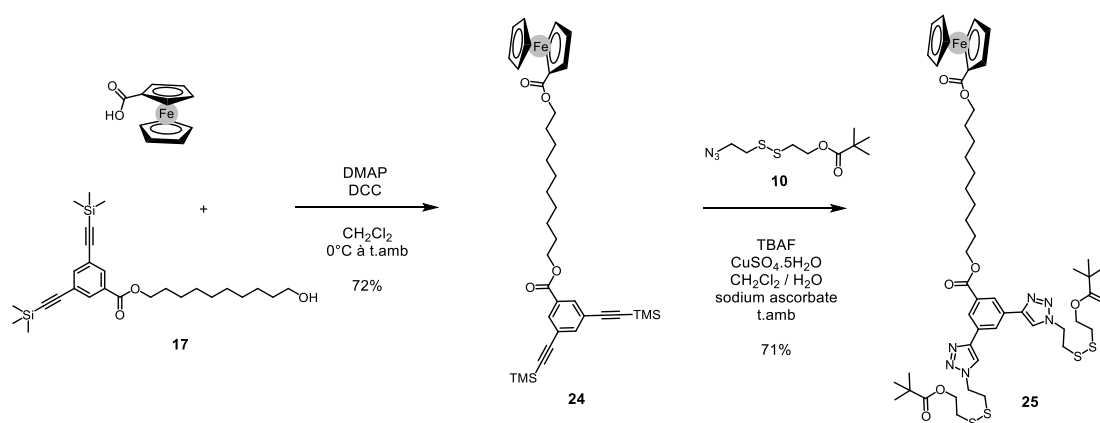


Schéma 12. Synthèse du dumbell **25** modèle portant des fonctions esters.

La mise en place de ces stratégies de synthèse : échanges de bouchons (dinitrophénol et sulfonyle), pré-fonctionnalisation de l'axe, et leurs améliorations : remplacement de l'étape statistique et insertion des points d'ancrage *via* une déprotection *in situ* (lorsque cela est possible), a permis d'obtenir des rotaxanes portant des fonctions amides ou esters ainsi que les dumbells correspondants. Cependant des problèmes de purification ont été rencontrés avec les composés comportant des fonctions esters proches des points d'ancrage et les rendements obtenus ne sont pas tous satisfaisants. C'est pourquoi, une approche dirigée *via* la formation d'une fonction éther a été mise en place pour synthétiser une seconde série de produits.

2.3 Synthèse d'une deuxième série de rotaxanes

Cette deuxième série de rotaxanes a pour but de mettre à profit les enseignements tirés des approches précédemment développées, tout en ajoutant un défi supplémentaire, la formation de structures plus complexes comme celle d'un [3]rotaxane. Celui-ci est composé de trois parties distinctes : la partie haute, sur laquelle se trouve le centre rédox ferrocène, la partie basse qui porte des fonctions disulfures qui serviront de points d'ancrage sur les électrodes d'or et enfin la partie centrale qui fait le lien entre la partie haute et basse. Ces parties ont été synthétisées avec l'intention de former des blocs moléculaires, qui une fois assemblés, formeront le rotaxane final désiré. L'avantage de produire une série de [2] et [3] rotaxanes complémentaires est que ces deux composés ont des parties identiques. Ainsi les synthons synthétisés pour la préparation du [2]rotaxane pourront être utilisés dans la synthèse du [3]rotaxane.

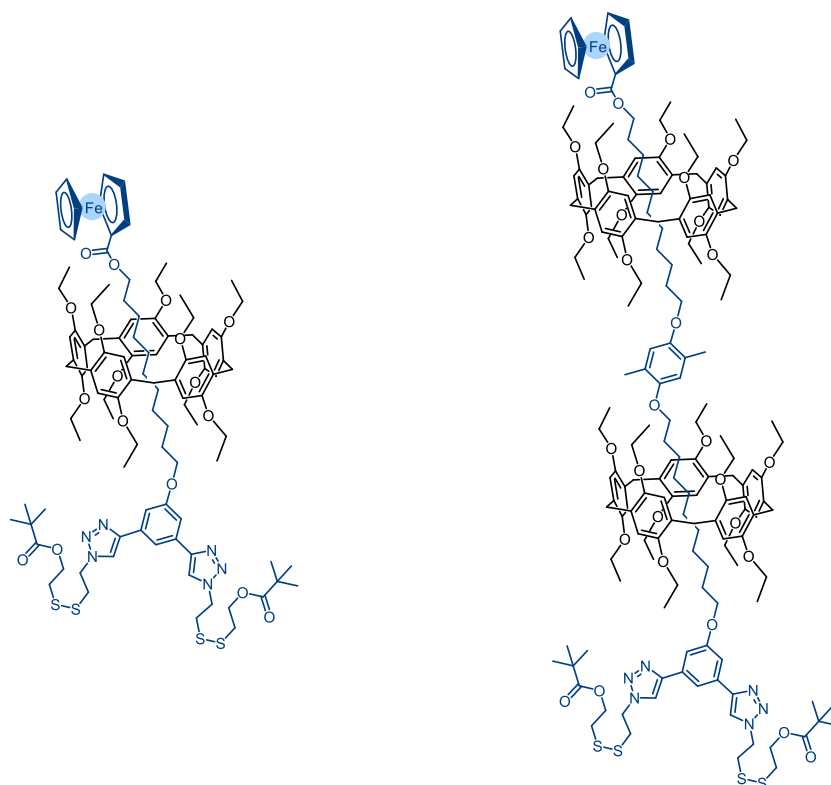


Schéma 13. [2]Rotaxane et [3]rotaxane finaux.

2.3.1 [2]Rotaxane

La préparation de l'axe pré-fonctionnalisé avec une fonction éther **27** est effectuée en deux étapes. La première étape consiste en une alkylation du bouchon 3,5-dibromophénol avec le 11-bromo-1-undécanol en présence d'une base, le carbonate de potassium, dans le DMF, à 70°C. Après purification sur colonne de silice le composé **26** est obtenu avec 95 % de rendement.

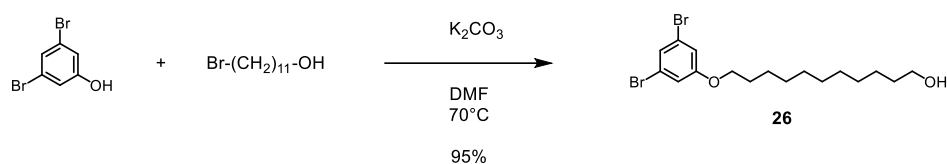


Schéma 14. Alkylation du bouchon 3,5-dibromophénol.

La seconde étape consiste à introduire des triples liaisons grâce à une réaction de Sonogashira (schéma 15), afin d'obtenir l'axe pré-fonctionnalisé **27**. La chaîne décane-1,10-diol monosubstituée par un groupement d'acide 3,5-diéthynylbenzoïque protégé avec des groupements TIPS qui feront office de bouchons est ainsi obtenue avec 96 % de rendement.

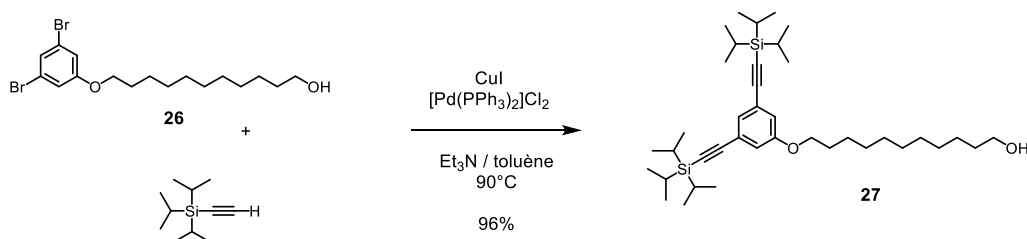


Schéma 15. Synthèse de l'axe pré-fonctionnalisé via une réaction de Sonogashira.

Cet axe pré-fonctionnalisé a été mis en solution avec le pillar[5]arène **1** et du chlorure de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzènesulfonyle dans le chloroforme à -12°C. Le [2]rotaxane **28** comportant un groupement échangeable a été isolé avec 46 % de rendement (schéma 16).

2 Synthèse de rotaxanes électro-actifs

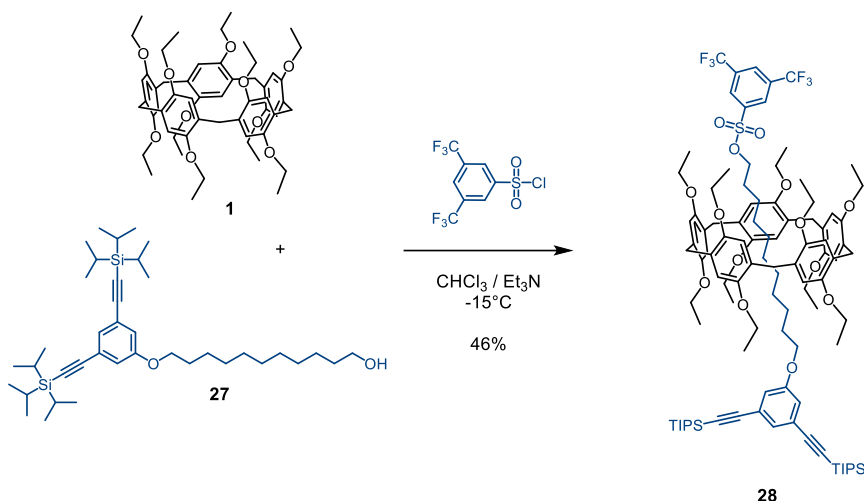


Schéma 16. Synthèse du [2]rotaxane dissymétrique **28** à bouchons échangeables.

Afin d'introduire le groupement électro-actif désiré, le groupement 3,5-bis(trifluorométhyl)benzènesulfonique est substitué en faisant réagir **28** avec l'acide ferrocène carboxylique dans l'acétone en présence de K_2CO_3 et d'éther couronne 18-C-6, pour obtenir le [2]rotaxane dissymétrique **29** avec 90 % de rendement (schéma 17).

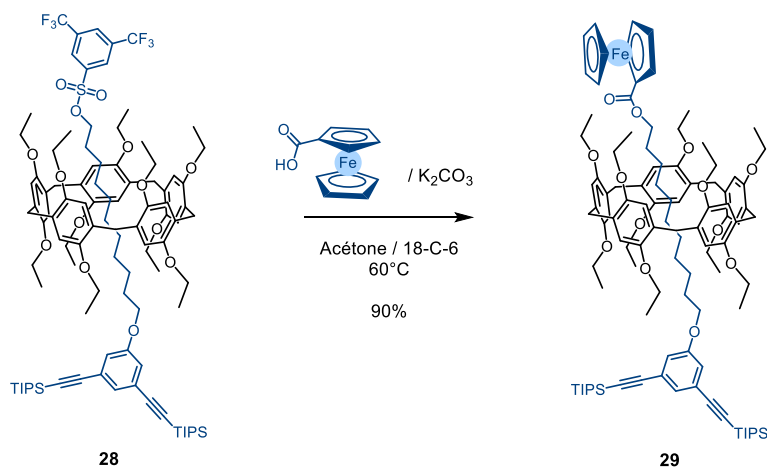
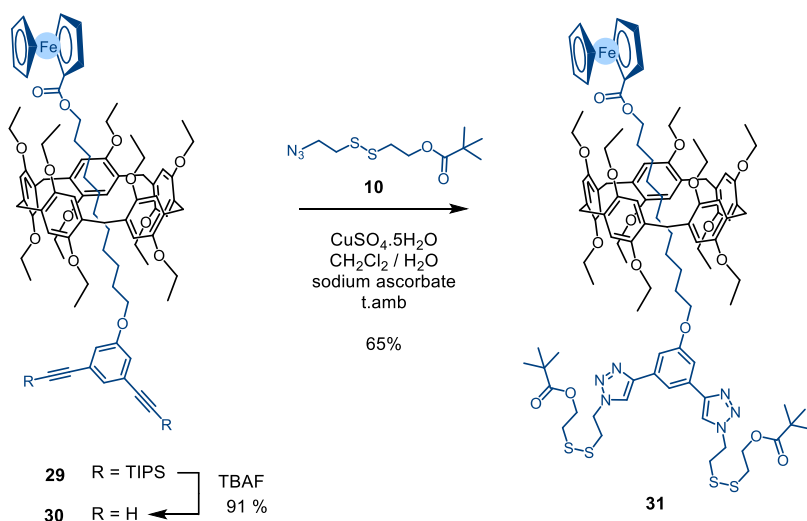


Schéma 17. Préparation d'un [2]rotaxane dissymétrique **29**.

Enfin l'introduction des points d'ancrage par réaction « click » avec **10** a permis d'obtenir le [2]rotaxane **31** avec 65 % de rendement.

Schéma 18. Synthèse du composé **31**.

L'analyse du spectre RMN ^1H du composé final **31** (figure 10) possède un profil similaire au rotaxane **11**. La dernière étape, générant le [2]rotaxane final, *via* une réaction click pour insérer les points d'ancrage est mise en avant sur ce spectre. Les pics correspondants aux groupements TIPS du réactif de départ ont disparu laissant place à l'apparition des pics caractéristiques attribués aux points d'ancrage : singulet à 7,97 ppm intégrant pour les deux protons correspondants à la fonction triazole trois triplets entre 5 et 3 ppm intégrant chacun pour quatre protons correspondants aux CH_2 des points d'ancrage et enfin un singulet à 1,21 ppm intégrant pour dix-huit protons des CH_3 des groupes *t*-butyle.

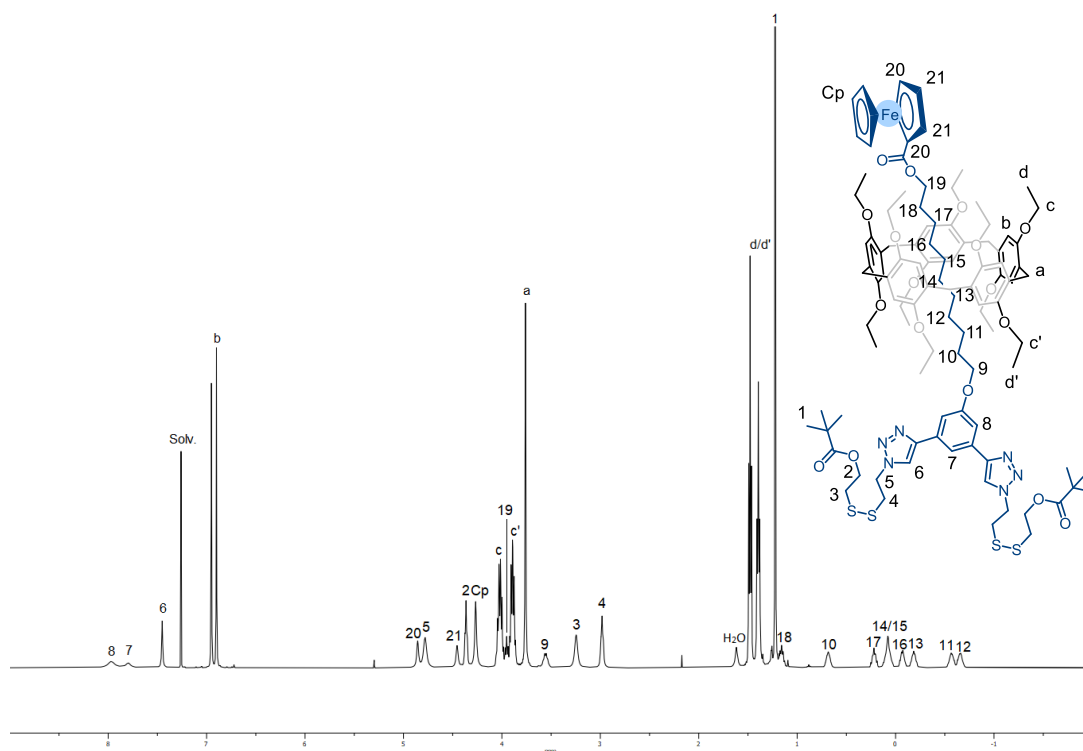


Figure 10. Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du [2]rotaxane **31**.

Par ailleurs, l'analyse par spectrométrie de masse Maldi-Tof montre le pic du [2]rotaxane **31** à 1940,77 m/z (figure 11). Le pic à 2003,73 m/z correspondant à un adduit de cuivre du [2]rotaxane.

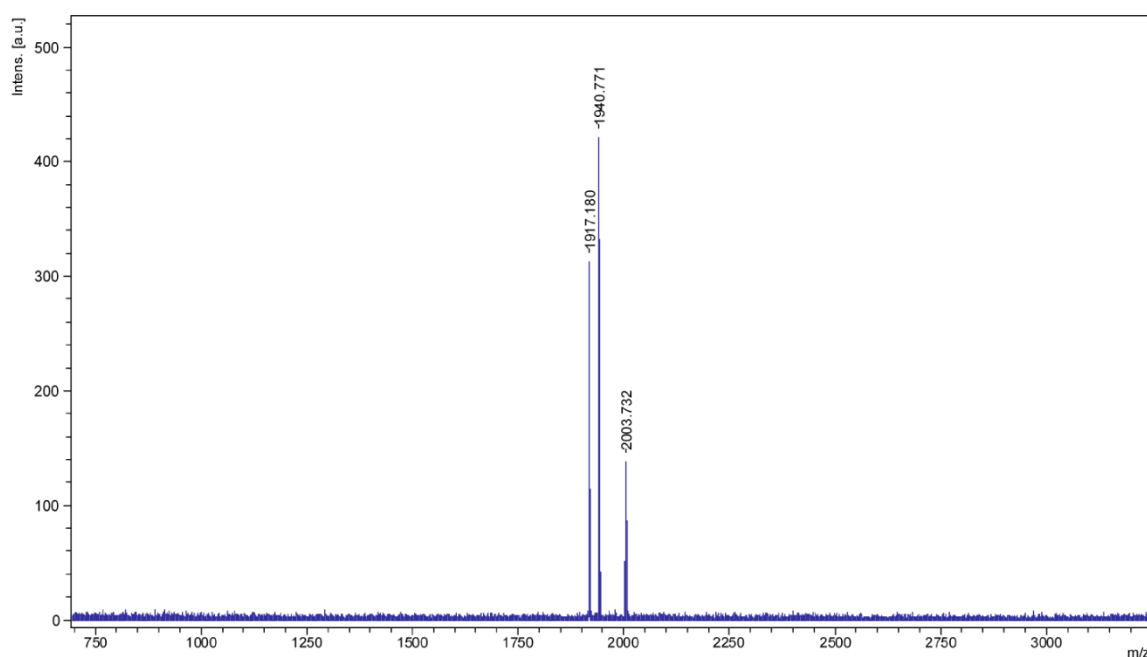
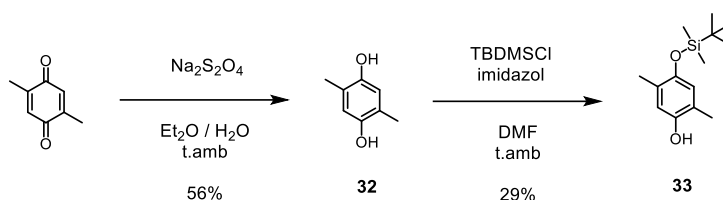


Figure 11. Spectre de masse du [2]rotaxane modèle **31**.

2.3.2 [3]rotaxane

Soucieux de l'utilisation et la « rentabilisation » des blocs moléculaires synthétisés précédemment, le composé **28**, a été utilisé de nouveau pour une réaction d'échange de bouchons afin d'introduire un bouchon qui servira de lien entre la partie haute et basse du [3]rotaxane. Le bouchon désiré a été synthétisé via une réduction du 2,5-diméthyl-1,4-benzoquinone en présence d'hydrosulfite de sodium pour former le 2,5-diméthylbenzène-1,4-diol²¹ intermédiaire. Une des fonctions alcool a été protégée à l'aide du chlorure de tert-butyldiméthylsilyle afin d'obtenir la molécule liante **33**.

Schéma 19. Synthèse du lien **33**.

Celle-ci a été insérée sur le [2]rotaxane **28** par une réaction d'échange de bouchons produisant le [2]rotaxane **34** avec 54 % de rendement (schéma 20). Ce rotaxane a été déprotégé en présence TBAF afin d'obtenir le [2]rotaxane **35** avec 96 % de rendement. Ce synthon sera la partie basse du [3]rotaxane final.

2 Synthèse de rotaxanes électro-actifs

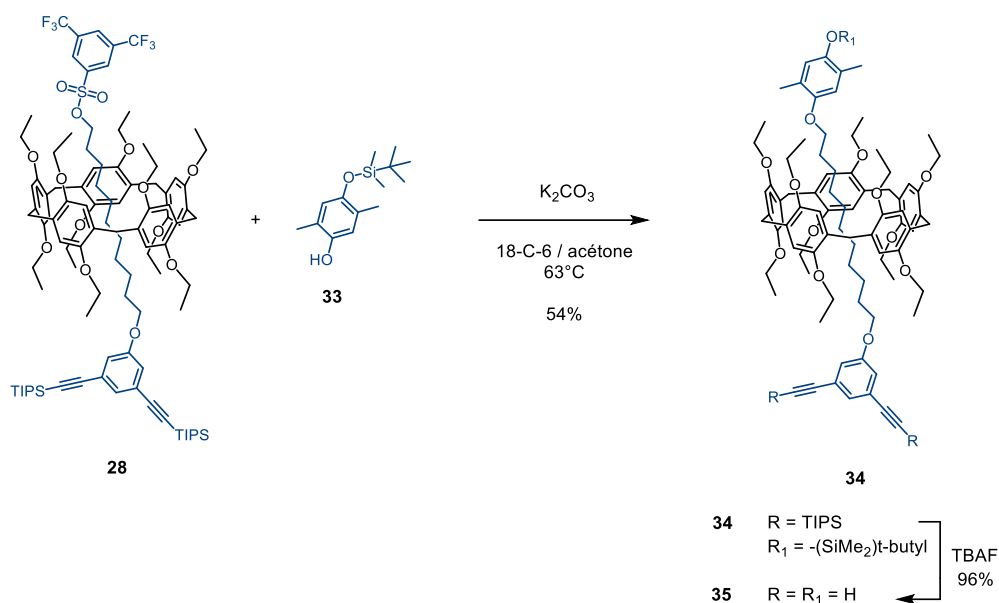


Schéma 20. Synthèse de la partie basse du [3]rotaxane.

La partie haute du [3]rotaxane comportant le centre rédox ferrocène a été synthétisée par la méthode de l'axe pré-fonctionnalisés. L'axe **36** a été obtenu quantitativement en mélangeant l'acide ferrocène carboxylique avec le 11-bromo-1-undecanol avec K_2CO_3 dans l'acétone sous reflux pendant trois jours. L'axe a été mis en présence du pillar[5]arène **1** et du bouchon échangeable afin d'obtenir le second synthon **37** avec 35 % de rendement (schéma 21).

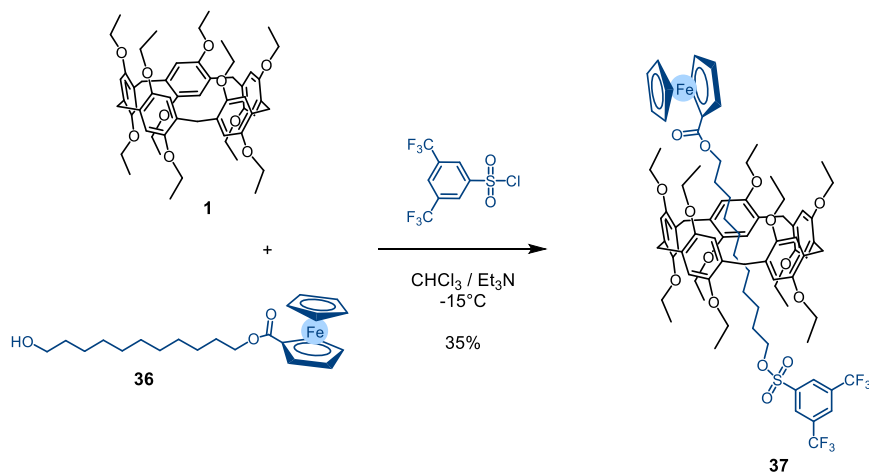


Schéma 21. Préparation de la partie haute du [3]rotaxane.

La fonction alcool libre du composé **35** a permis de le faire réagir avec le synthon **37** par une réaction d'échange de bouchons dans les conditions expérimentales précédemment mises au point (schéma 22).

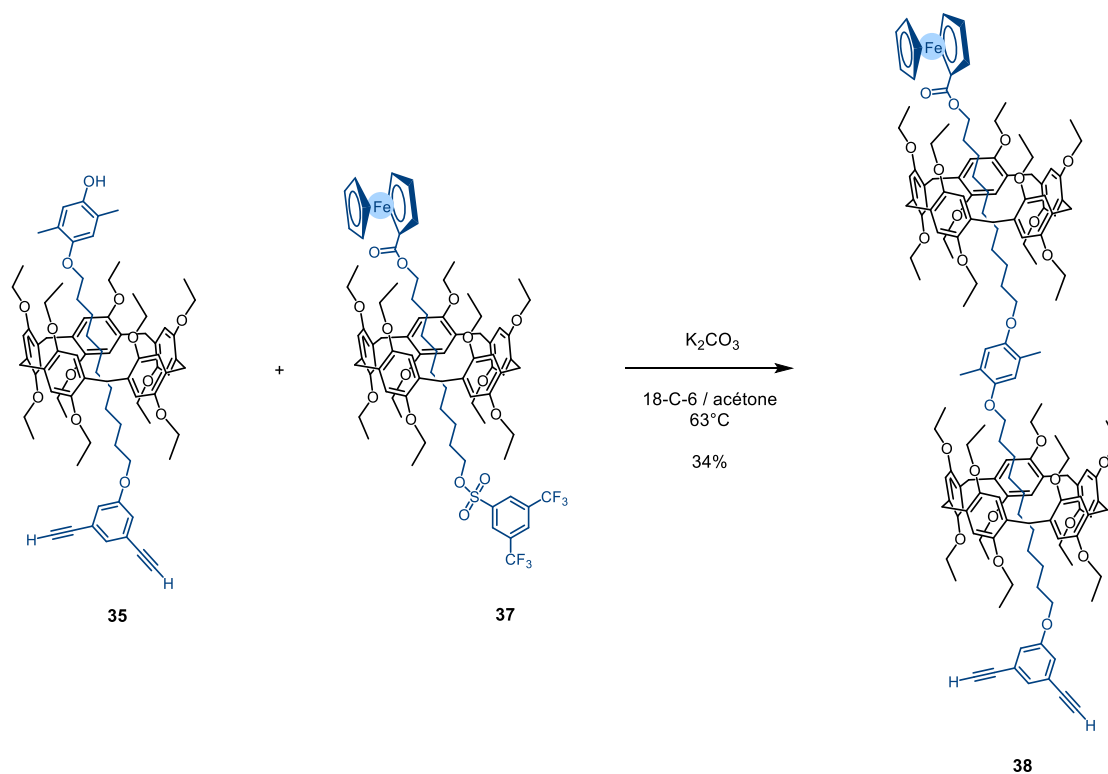


Schéma 22. Formation du [3]rotaxane **38**.

Cet échange de bouchons a conduit à l'obtention du [3]rotaxane **38** à hauteur de 34 % de rendement. Ce rendement est plus faible que pour l'échange de bouchons avec le composé **33** pour l'obtention du [2]rotaxane **34**. Ces deux réactions ayant été effectuées dans les mêmes conditions (réactifs, solvant, concentration et température), il est suggéré que la diminution de rendement provient probablement, dans ce cas, de la complexité des molécules mises en réaction ainsi que de l'encombrement de celles-ci. Finalement les points d'ancrage ont été ajoutés par réaction « click » entre **38** et **10** permettant l'obtention du [3]rotaxane **39** avec 76 % de rendement.

La spectrométrie de masse montre la présence d'un pic moléculaire à 3121,75 m/z correspondant à la formule brute $C_{179}H_{240}O_{29}N_6S_4Fe$ sans autre pic moléculaire avant 890,45 m/z correspondant au pillar[5]arène (figure 12).

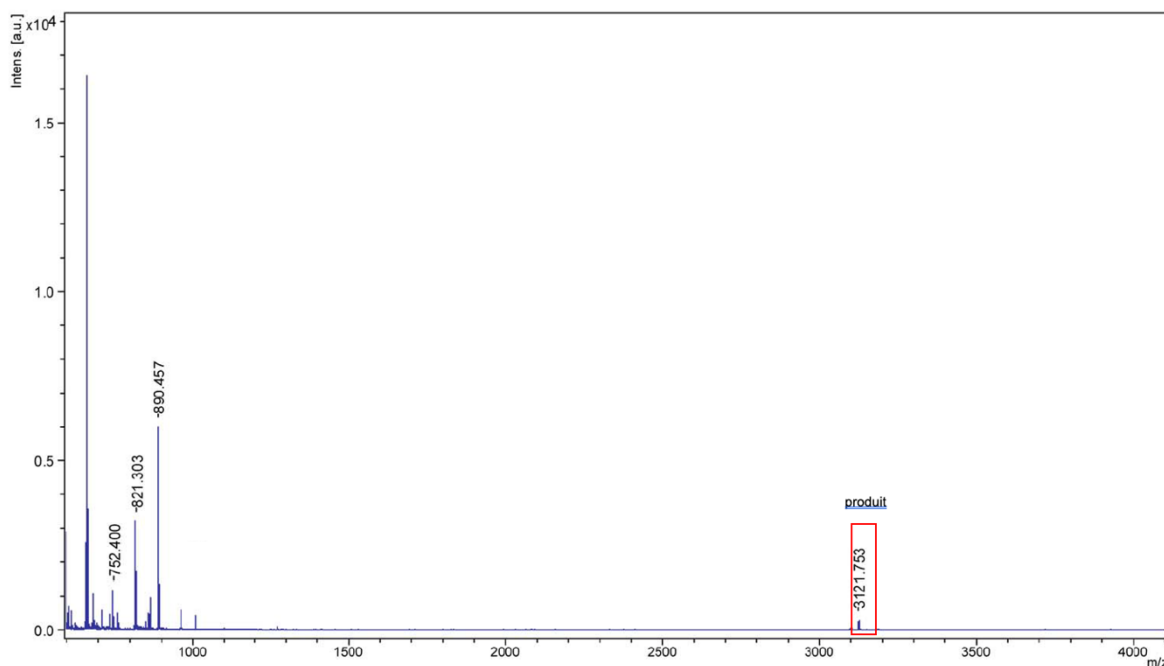


Figure 12. Spectre de masse de **39**.

Le [2]rotaxane et [3]rotaxane ont une structure similaire, se traduisant par des similarités sur les spectres RMN ¹H. À la différence que sur le spectre du [3]rotaxane un dédoublement des pics du pillar[5]arène à 6,92 ppm peut être observé, correspondant aux protons aromatiques non équivalents. En effet, cinq protons sont proches des points d'ancrage, cinq autres sont proches du centre rédox ferrocène et dix d'entre eux font face au « bouchon » qui relie la partie haute et basse. Ce pont liant s'identifie par la présence d'un singulet à 6,72 ppm intégrant pour deux protons aromatiques, auquel s'ajoute un doublé à 2,29 ppm correspondant aux six protons des deux groupements méthyles.

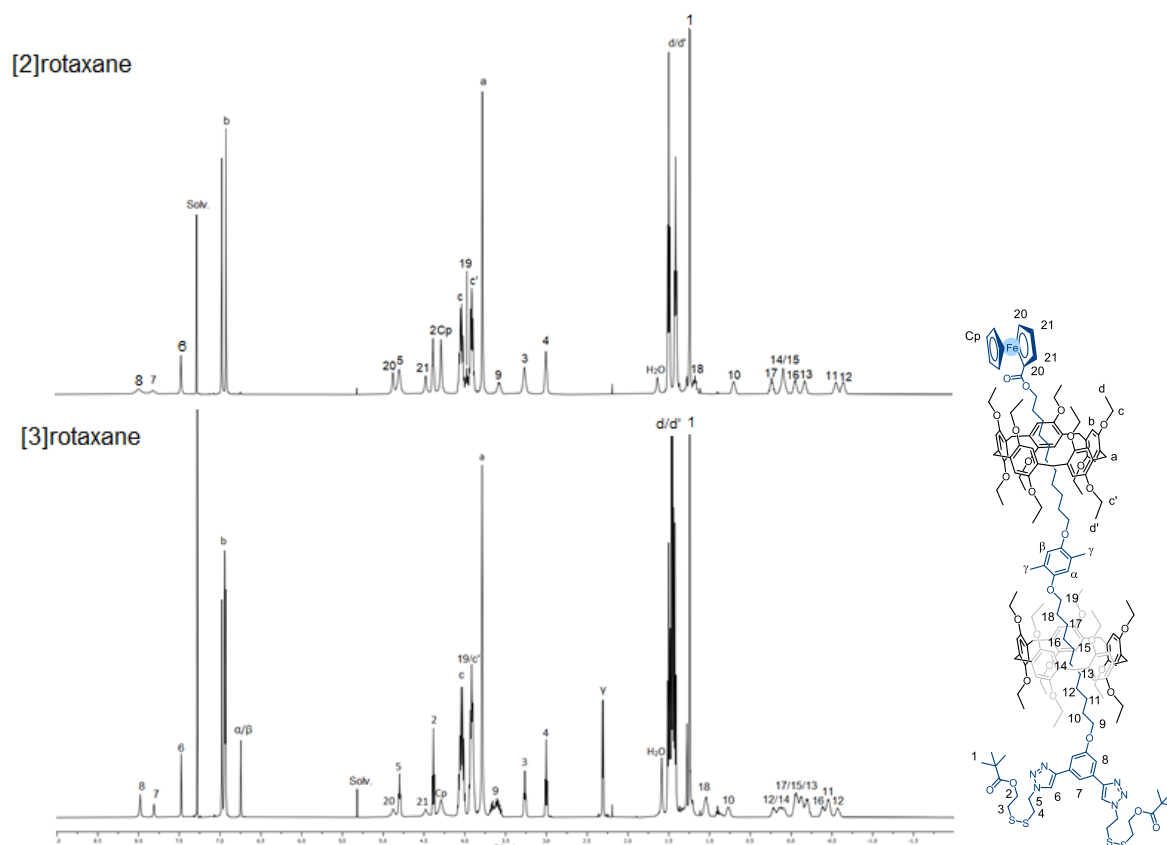


Figure 13. Comparaison des spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du [2]rotaxane modèle **31** (partie haute) et du [3]rotaxane **39** (partie basse).

2.4 Études électrochimiques des rotaxanes

2.4.1 Composés modèles

Afin de comprendre le rôle de chaque élément présent au sein des rotaxanes, cinq composés modèles ont été préparés : le pillar[5]arène (**1**), le 2-((2-hydroxyéthyl)disulfanel)éthyle pivalate (**8**), le ferrocénoate d'éthyle (**41**), le N-méthylferrocénamide (**42**) et les points d'ancrage seul (**45**).

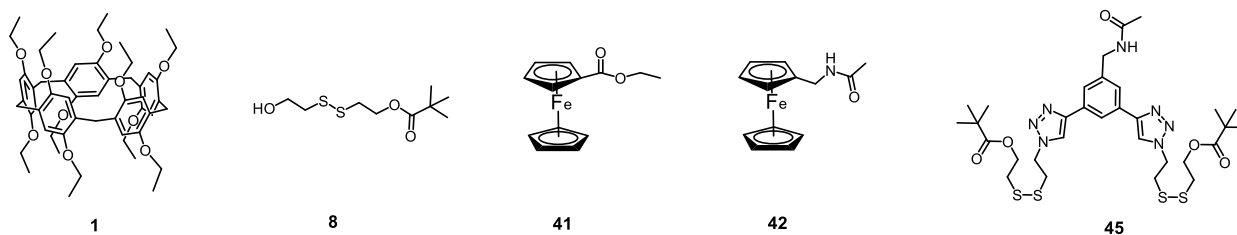


Schéma 23. Composés modèles pour les études électrochimiques.

La préparation du pillar[5]arène a été faite en grande quantité suivant les conditions mises au point par T.Ogoshi²².

Le ferrocène d'éthyle est obtenu à 70% de rendement suite à une estérification de l'acide ferrocène carboxylique (schéma 24).

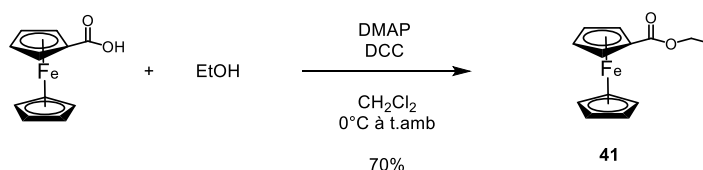


Schéma 24. Estérification de l'acide ferrocène carboxylique.

Le ferrocène méthylamine a été obtenu en deux étapes²³ à partir du ferrocène carboxaldéhyde par condensation de l'hydroxylamine sur la fonction aldéhyde suivie d'une réduction avec LiAlH_4 donne l'amine intermédiaire. Celle-ci a ensuite été mise en présence de chlorure d'acétyl pour former l'amide correspondant **42** avec 48 % de rendement.

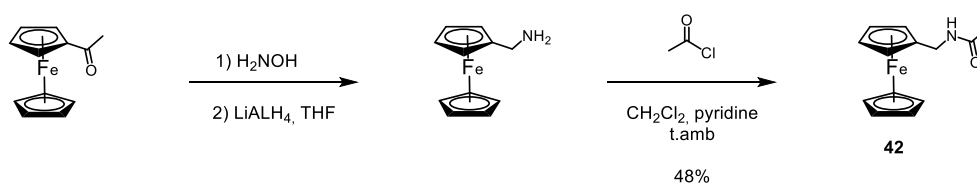


Schéma 25. Synthèse du N-méthylferrocèneamide.

Le (3,5-bis((triméthylsilyl)éthynyl)phényl)méthanimine **43** a été préparé au laboratoire en cinq étapes suivant des protocoles tirés de la littérature^{24,25}. Ce composé est engagé avec le chlorure d'acétyle et la triéthylamine pour former l'amide correspondant **44**. Enfin une déprotection *in situ* suivie d'une réaction click pour ajouter les points d'ancrage **10** a permis d'obtenir le composé **45**.

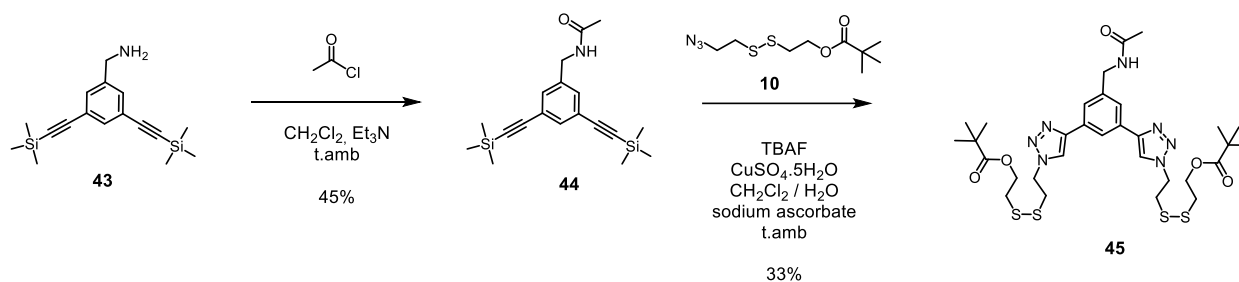


Schéma 25. Synthèse des points d'ancrage modèle **45**.

2.4.2 Propriétés électrochimiques

Les mesures d'électrochimie ont été réalisées par le Dr. Béatrice Delavaux-Nicot (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse).

Les propriétés électrochimiques des [2]rotaxanes **11**, **16**, **20**, **23** et **31** et du [3]rotaxane **39** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et par voltampérométrie à vague carrée (Osteryoung square wave voltammetry : OSWV) dans CH_2Cl_2 + 0.1M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ sur une électrode de travail en platine à température ambiante. Le ferrocène a été utilisé en tant qu'étalon interne, dans ces conditions expérimentales, l'oxydation du ferrocène est observée à $0,55 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V vs. SCE}$. A des fins de comparaison, les propriétés électrochimiques des composés modèles **1**, **8**, **13**, **25**, **41**, **42** et **45** ont également été étudiées. Les potentiels d'oxydoréduction par OSWV pour l'ensemble des composés sont résumés dans le Tableau 1.

	Oxydation ^[a]				
	E_1^{ox}	E_2^{ox}	E_3^{ox}	E_4^{ox}	E_5^{ox}
1	1,11 ^[b]	1,27	1,35	1,72	
8	1,50				
45	1,71				
42	0,55 ^[b]	1,70 ^[c]			
41	0,81 ^[b]				
13	0,55 ^[b]	1,70			
25	0,80 ^[b]	1,74 ^[d]			
11	0,55 ^[b]	1,07 ^[b]	1,24 ^[b]	1,45	1,62
16	1,08	1,24	1,45	1,66	
20	0,83 ^[b]	1,12	1,27	1,51	1,69
23	1,14	1,30	1,53	1,74	
31	0,83 ^[b]	1,13	1,28	1,52	1,70
39	0,82 ^[b]	1,13	1,27	1,51	1,64

Processus centré sur le ferrocène	Processus centré sur le pillar[5]arène	Processus centré sur les ponts disulfures
-----------------------------------	--	---

Tableau 1. Potentiels d'oxydoréduction obtenus par OSWV pour les composés **1**, **8**, **11**, **13**, **16**, **20**, **23**, **25**, **31**, **39**, **41**, **42** et **45**. Les valeurs ont été obtenues en utilisant une plage de balayage de 20 mV, une fréquence de 10 Hz et un pas de potentiel de 5 mV. ^[a] Valeurs des potentiels d'oxydation (E^{ox}) exprimées en Volt vs. SCE (Fc⁺/Fc observé à 0,55 ± 0,01 V vs. SCE). ^[b] Processus quasi-réversible en voltampérométrie. ^[c] un processus de très faible intensité est aussi observé à 0,90 V. ^[d] processus de faible intensité.

À noter que pour tous les composés, aucune réduction n'a été observée en dessous de - 1,74 V vs. SCE. Pour les rotaxanes **11** et **39** des oxydations supérieures à + 1,80 V vs. SCE et + 1,88 V vs. SCE sont présentes mais ne peuvent être attribuées à un processus caractéristique d'un élément du système.

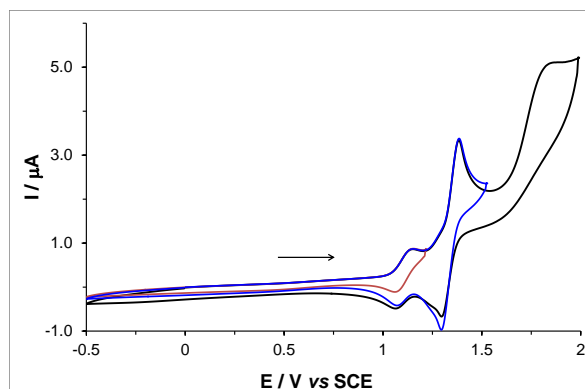


Figure 14. Voltammogrammes cycliques mesurés pour le pillar[5]arène libre **1** dans le $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ à potentiel croissant à $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

La première oxydation du pillar[5]arène libre **1** est localisée sur l'une des cinq sous-unités hydroquinones du macrocycle. Il peut être noté que plusieurs oxydations supplémentaires peuvent être observées en balayant à des potentiels plus positifs, celles-ci sont irréversibles et correspondent aux oxydations successives des autres sous-unités hydroquinones du pillar[5]arène²⁶.

Les voltammogrammes obtenus pour les composés modèles ferrocènes (**41** et **42**) montrent la signature classique du ferrocène. La figure 15 illustre la superposition des voltammogrammes du ferrocénoate d'éthyle (**41**) et du N-méthylferrocènamide (**42**). Les oxydations sont observées à $+0,81 \text{ V vs. SCE}$ pour **41** et $+0,55 \text{ V vs. SCE}$ pour **42** traduisent le caractère électro-donneur du ferrocène. À noter une différence de $+0,26 \text{ V vs. SCE}$ selon la fonction ester ou amide présente au sein du composé. En effet le groupement ester attire les électrons, ce qui va appauvrir en électrons le système d'étude et rendre l'oxydation plus difficile. Dans le cas de **42**, la présence d'une seconde vague à $+1,70 \text{ V vs. SCE}$ pourrait correspondre à un processus centré sur la fonction amide²⁷.

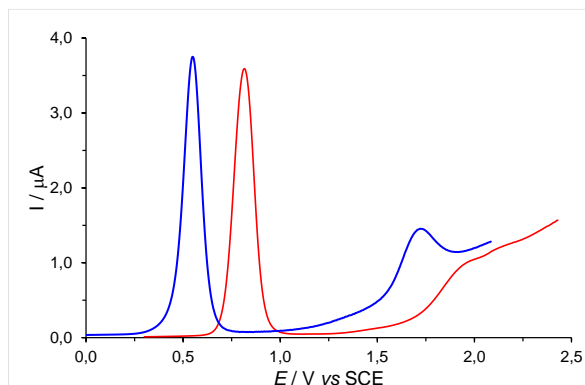


Figure 15. Superposition des voltammogrammes à vague carrée pour les composés ferrocènes **41** et **42** utilisant une plage de balayage de 20 mV, une fréquence de 10 Hz et un pas de potentiel de 5 mV à $0,9 \times 10^{-3}M$.

Les voltammogrammes obtenus pour les composés **8** et **45** présentent des oxydations à +1,50 V vs. SCE et +1,75 V vs. SCE respectivement. Ces oxydations des ponts disulfures sont irréversibles. L'oxydation du composé **8** se présente à un potentiel plus positif de +0,25 V vs. SCE, qui peut être lié à la présence de la fonction alcool présente au sein de la molécule modèle et pouvant donner lieu à une liaison H qui facilite l'oxydation du pont disulfure. Il est aussi à noter que la réduction des ponts disulfures de **8** et **45** n'a pas pu être observée dans nos conditions expérimentales.

Les voltammogrammes des [2]rotaxanes **11**, **20**, **31** et le [3]rotaxane **39** combinant pillar[5]arène, ferrocène et les points d'ancrage montrent les vagues caractéristiques de chacun de leurs constituants. La comparaison avec les produits modèles correspondants permet d'assigner l'ensemble des processus d'oxydation (Tableau 1). En guise d'exemple, des voltammogrammes cycliques enregistrés pour le [2]rotaxane **20** sont représentés sur la figure 16.

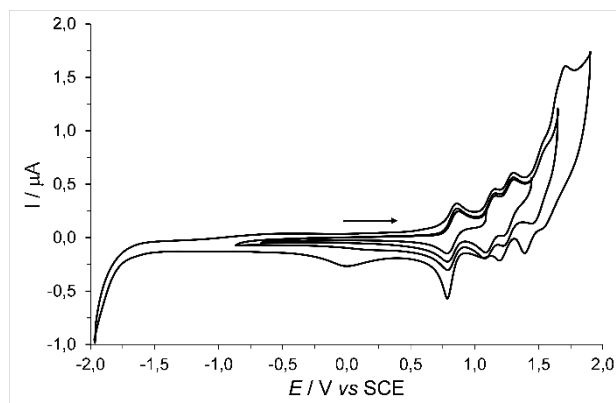


Figure 16. Voltammogrammes cycliques mesurés pour le [2]rotaxane **20** dans le $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ à potentiel croissant à $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Pour tous les rotaxanes contenant du ferrocène, la première oxydation est centrée sur ce dernier. Les oxydations suivantes vont être centrées uniquement sur les sous-unités hydroquinones du pillar[5]arène. La dernière oxydation sera centrée à la fois sur l'une des sous-unités hydroquinones du pillar[5]arène et sur les ponts disulfures du système.

La comparaison du rotaxane **20**, de son dumbell **25** et du pillar[5]arène libre **1** (figure 17), montre que la formation du rotaxane induit un décalage anodique de 30 mV du potentiel d'oxydation du ferrocène de l'axe, un léger décalage anodique du premier potentiel d'oxydation du pillar[5]arène et l'apparition de trois potentiels d'oxydation caractéristiques bien différenciés à plus haut potentiel. La présence de l'axe dans la cavité du macrocycle va déstabiliser les cations dû à un effet hydrophobe entre les deux espèces. Le système est déstabilisé rendant l'oxydation plus difficile et provoquant une modification du recouvrement des orbitales.

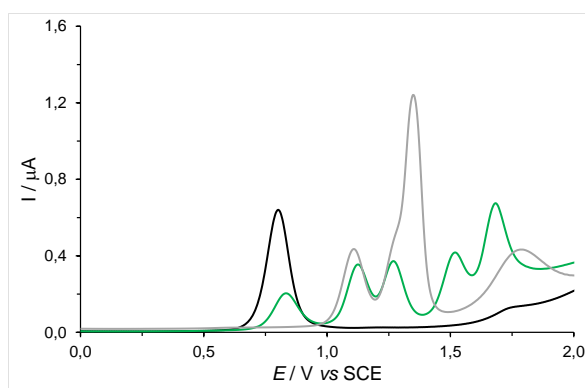


Figure 17. Voltammogrammes à vague carrée mesurés pour le [2]rotaxane **20** (vert), son dumbell **25** (noir) et le pillar[5]arène libre **1** (gris) pour une concentration de $0,5 \times 10^{-3}$ M dans le $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1\text{M } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ à potentiel croissant à $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Ces résultats peuvent être extrapolés pour le [2]rotaxane **11** et son dumbell correspondant **13**. Précisons néanmoins que la formation du rotaxane **11** ne génère aucun effet sur le potentiel d'oxydation du ferrocène.

La comparaison des [2]rotaxanes **16** vs **23** et **11** vs **20**, c'est-à-dire des rotaxanes ayant soit une fonction amide ou ester mais le même bouchon (ferrocène ou CF_3) montre un décalage anodique de tous les potentiels d'oxydation de 60 mV, 60 mV et 80 mV (bouchon CF_3) puis de 50 mV, 30 mV et 60 mV (bouchon ferrocène) respectivement. Ces résultats concordent avec l'étude des composés modèles **41** et **42**.

Enfin la comparaison des potentiels d'oxydation du [2]rotaxane **31** et du [3]rotaxane **39** ne montre aucune différence significative. Le profil des voltammogrammes se superpose parfaitement, seule l'augmentation de l'intensité des processus deux, trois et quatre est visible (figure 18). Ce qui s'expliquerait par une présence doublée du pillar[5]arène au sein du [3]rotaxane.

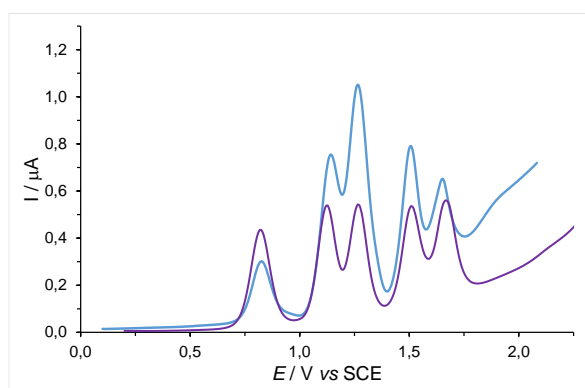


Figure 18. Superposition de voltamogrammes à vague carrée mesurés pour le [2]rotaxane **31** (violet) et le [3]rotaxane **39** (bleu).

2.5 SAM et électrodes modifiées

Les cinétiques de transferts d'électrons des composés **11**, **13**, **16**, **20** et **39** ont été sondées par voltampérométrie ultra-rapide. Pour cela, chaque composé est greffé sur une surface en or. Une micro-électrode d'or est immergée dans une solution du composé d'étude dans CH_2Cl_2 à différentes concentrations afin d'obtenir diverses couvertures de surface. Ensuite un lavage avec le solvant pur a été effectué afin d'éliminer les molécules physisorbées. Le recours à de très petites électrodes d'or est obligatoire pour accéder à des vitesses de balayage rapides en électrochimie. Des CVs à 1580 Vs^{-1} sont présentées figure 19 A, B, C

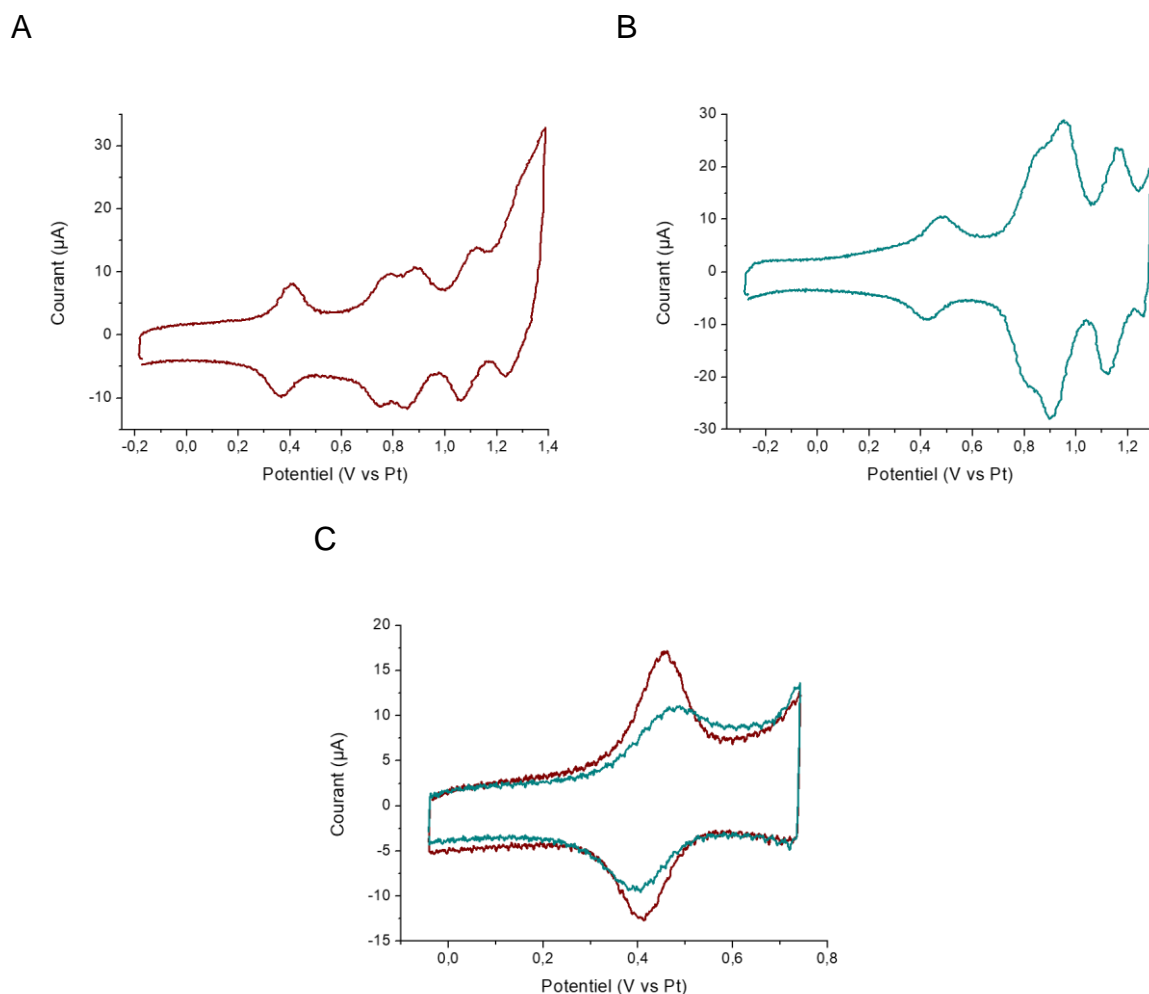


Figure 19. Voltammogramme cyclique ultra-rapide (cycle 2) : A : [2]rotaxane **20** ; B : [3]rotaxane **39** et C : comparaison du [2]rotaxane **20** et du [3]rotaxane **39** absorbé sur une ultramicro-électrode d'or à 1580 Vs^{-1} .

Comme pour la voltampérométrie cyclique effectuée en solution par le Dr. Béatrice Delavaux-Nicot, les pics caractéristiques du ferrocène et du pillar[5]arène sont présents sur les voltammogrammes A et B et le processus semble réversible. Au sein du [3]rotaxane **39** les pillar[5]arènes sont deux fois plus nombreux, par conséquent le courant correspondant au macrocycle est plus élevé (figure 19 B). Enfin la superposition des voltammogrammes du [2]rotaxane **20** et du [3]rotaxane **39** (figure 19 C) à un potentiel identique de $E^\circ = + 0,432 \text{ V vs Pt}$ montre une différence du taux de recouvrement de la surface.

Le taux de recouvrement a également été étudié entre les [2]rotaxanes **11** et **16** (Tableau 2).

Taux de recouvrement Γ (nmol/m ²)	Nombre de scans
~ 345	3
~ 315	15
~ 270	30
~ 210	60
~ 95	150

Tableau 2. Taux de recouvrement en fonction du nombre de scans pour le [2]rotaxane **16**.

Pour éliminer le composé **16** de la surface, 300 scans à 320 V/s ont été nécessaires. Alors que pour le composé **11**, il en aura fallu 30 au maximum, soit dix fois moins. Ces résultats montrent que le composé portant un ferrocène oxydé déstabilise la couche.

La vitesse de transfert d'électrons a été mesurée en analysant la différence de potentiel entre les pics aller et retour (ΔE_p) à différentes vitesses de balayage. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les pics aller et retour présents sur le voltammogramme sont de plus en plus décalés, car la fenêtre de vitesse voltammétrique devient comparable à la vitesse du transfert d'électrons²⁸. L'enregistrement de la différence de potentiel de crête à crête (ΔE_p) comme fonction de la vitesse de balayage permet de déterminer précisément la vitesse de transfert d'électrons par comparaison avec les courbes théoriques (figure 20).

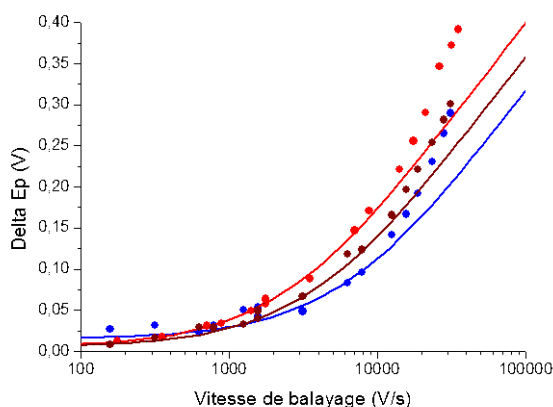


Figure 20. ΔE_p expérimentales (puces) et théoriques (lignes) pour trois expériences correspondant aux [2]rotaxane **11** (rouge), $k_{ET} = 40\,000\text{ s}^{-1}$; [2]rotaxane **20** (marron), $k_{ET} = 60\,000\text{ s}^{-1}$ et le dumbell **13** (bleu) $k_{ET} = 100\,000\text{ s}^{-1}$.

Il a été remarqué que les positions des pics expérimentaux s'éloignent de la valeur théorique pour $v > 20\,000\text{ V/s}$, en raison de la limite de la bande passante du potentiostat. Les résultats préliminaires montrent que :

- Les composés s'adsorbent à la surface de l'électrode.
- Les mesures des rotaxanes **11** et **20** sont fiables et reproductibles.
- Il apparaît clairement que le dumbell **13** est une cinétique de transfert d'électrons plus rapide que les [2]rotaxanes **11** et **20**. Cela pourrait s'expliquer par une flexibilité plus importante pour le dumbell, permettant à son centre redox de s'approcher davantage de la surface, contrairement aux [2]rotaxanes qui seraient plus rigide dû à la présence du macrocycle, forçant le centre rédox à s'éloigner de la surface.
- Le [2]rotaxane **20** semble légèrement plus rapide que le [2]rotaxane **11** au transfert électronique en voltampérométrie cyclique ; cela a été confirmé par des expériences d'impédances électrochimiques.
- Les mesures du [3]rotaxane **39** montrent plusieurs populations de cinétiques différentes pouvant correspondre à différentes orientations de la molécule sur l'électrode. Par conséquent, la cinétique du transfert d'électrons du [3]rotaxane ne semble pas plus rapide que pour les [2]rotaxane **11** et **20**.

Les études de voltampérométrie cyclique ont permis de déterminer les propriétés électrochimiques des séries de rotaxanes synthétisées. Les données préliminaires de la voltampérométrie cyclique ultra-rapide nous permettent de : confirmer l'ancrage des rotaxanes sur les surfaces d'or, discuter du taux de recouvrement selon la présence de centre rédox et la taille des systèmes et d'accéder à la cinétique du transfert d'électrons.

2.6 Conclusion

Ce premier chapitre a permis la mise en place et la comparaison de deux approches de synthèse pour la préparation de [2] et [3] rotaxanes. Lors de la mise en œuvre de l'approche statistique nous avons constaté que pour insérer les points d'ancrage au rotaxane, il est préférable d'effectuer une étape de déprotection avant de faire la réaction de chimie click ; quand cela est possible. L'approche dirigée a montré que la pré-fonctionnalisation de l'axe du rotaxane avec un des bouchons souhaité permet l'obtention de meilleurs rendements de synthèse, pour la formation d'un [2]rotaxane, sans passer par la formation d'un synthon activé à bouchons échangeables dinitrophénol. Ainsi nous avons obtenu une première série de six produits électro-actifs. Ensuite, nous avons mis à profit les conclusions tirées de cette première série pour synthétiser une seconde série comprenant un système plus complexe qu'est le [3]rotaxane. À partir de cette série nous avons pu comparer l'impact des fonctions, ester et éther, au sein du rotaxane. Ces deux séries ont été envoyées à Paris pour des études électrochimiques.

Les premiers résultats des études électrochimiques montrent que les systèmes synthétisés sont complexes et nécessitent de nombreuses mises au point de mesures pour déterminer leurs comportements. À ce stade nous avons pu déterminer les potentiels rédox de chaque système, différencier leur stabilité et déterminer quelques cinétiques de transferts d'électrons dans le cas où elles possèdent un centre rédox ferrocène, un macrocycle pillar[5]arène ou encore une fonction ester ou amide.

Références

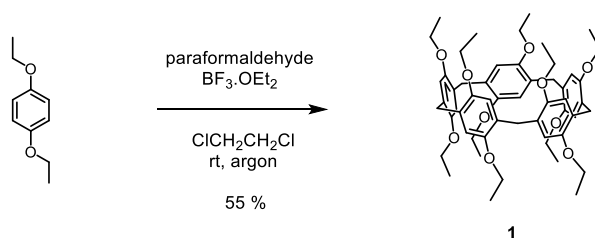
- [1] Tomilov, A. P.; Turygin, V. V.; Kaabak, L. V. *Russ J Electrochem.* **2007**, *43*, 1106 - 1122.
- [2] Cheng, B.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9788 - 9791.
- [3] Avei, M. R.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8590 - 8597.
- [4] Ivanov, M. V.; Wang, D.; Navale, T. S.; Lindeman, S. V.; Rathore, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2144 - 2149.
- [5] P.L. Pauson. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1955**, *9*, 391 - 414.
- [6] Weinmayr, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3009 - 3011.
- [7] Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6148 - 6149.
- [8] Rausch, M.; Vogel, M.; Rosenberg, H. *J. Chem. Educ.* **1957**, *34*, 268 - 272.
- [9] Schill, G.; Zollenkopf, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53 - 74.
- [10] Isnin, R.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8188 - 8190.
- [11] Benniston, A. C.; Harriman, A.; Lynch, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275 - 5291.
- [12] Kihara, N.; Hashimoto, M.; Takata, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1693 - 1696.
- [13] Mateo-Alonso, A.; Ehli, C.; Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Fioravanti, G.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Prato, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3521 - 3525.
- [14] Xia, W.; Hu, X.-Y.; Chen, Y.; Lin, C.; Wang, L. A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5085 - 5087.
- [15] Xia, W.; Ni, M.; Yao, C.; Wang, X.; Chen, D.; Lin, C.; Hu, X.-Y.; Wang, L. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4403 - 4409.
- [16] M. Steffenhagen, A. Latus, T. M. N. Trinh, I. Nierengarten, I. T. Lucas, S. Joiret, J. Landoulsi, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, E. Maisonhaute. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1701 - 1708.
- [17] Nierengarten, I.; Meichsner, E.; Holler, M.; Pieper, P.; Deschenaux, R.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 169 - 177.
- [18] Milev, R.; Lopez-Pacheco, A.; Nierengarten, I.; Trinh, T. M. N.; Holler, M.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 479 - 485.
- [19] Azéma, L.; Lherbet, C.; Baudoin, C.; Blonski, C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3440 - 3443.

- [20] Trinh, T. M. N.; Nierengarten, I.; Holler, M.; Gallani, J.-L.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8019 - 8022.
- [21] Menichetti, S.; Amorati, R.; Bartolozzi, M. G.; Pedulli, G. F.; Salvini, A.; Viglianisi, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 2218 - 2225.
- [22] Ogoshi, T.; Aoki, T.; Kitajima, K.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 328 - 331.
- [23] Baramée, A.; Coppin, A.; Mortuaire, M.; Pelinski, L.; Tomavo, S.; Brocard, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1294 - 1302.
- [24] Yao, D.; Zhang, X.; Mongin, O.; Paul, F.; Paul-Roth, C. O. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5583 - 5597.
- [25] Hourani, R.; Sharma, A.; Kakkar, A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3792 - 3795.
- [26] Pearce, N.; Davies, E. S.; Champness, N. R. *Macromolecules.* **2020**, *25*, 1627.
- [27] Tranchant, I.; Hervé, A.-C.; Carlisle, S.; Lowe, P.; Slevin, C.J.; Forssten, C.; Dilleen, J.; Williams, D.E.; Tabor, A.B.; Hales, H.C. *Bioconjug. Chem.* **2007**, *17*, 1256 - 1264.
- [28] Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19 - 28.

Partie expérimentale

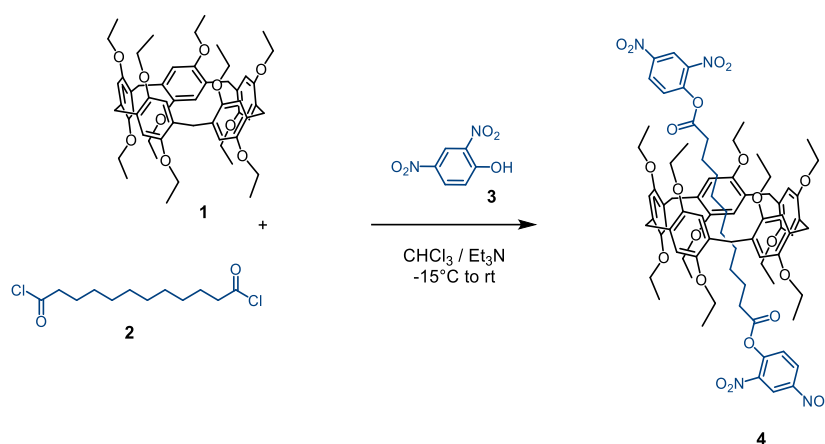
General: Reagents and solvents were purchased as reagent grade and used without further purification. All reactions were performed in standard glassware under an inert Ar atmosphere. Evaporation and concentration were done at water aspirator pressure and drying in vacuo at 10^{-2} Torr. Column chromatography: silica gel 60 (230-400 mesh, 0.063 mm) was purchased from E.Merck. Thin Layer Chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets coated with silica gel 60 F254 purchased from E.Merck. IR spectra (cm^{-1}) were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum One Spectrophotometer. UV/Visible spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer. NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III HD 400 OR AVANCEIII HD 500 with solvent peaks as reference at 25°C. MALDI-TOF-MS were obtained on Bruker AUTOFLEX MALDI/TOF mass spectrometer with a dithranol matrix.

Compound 1:



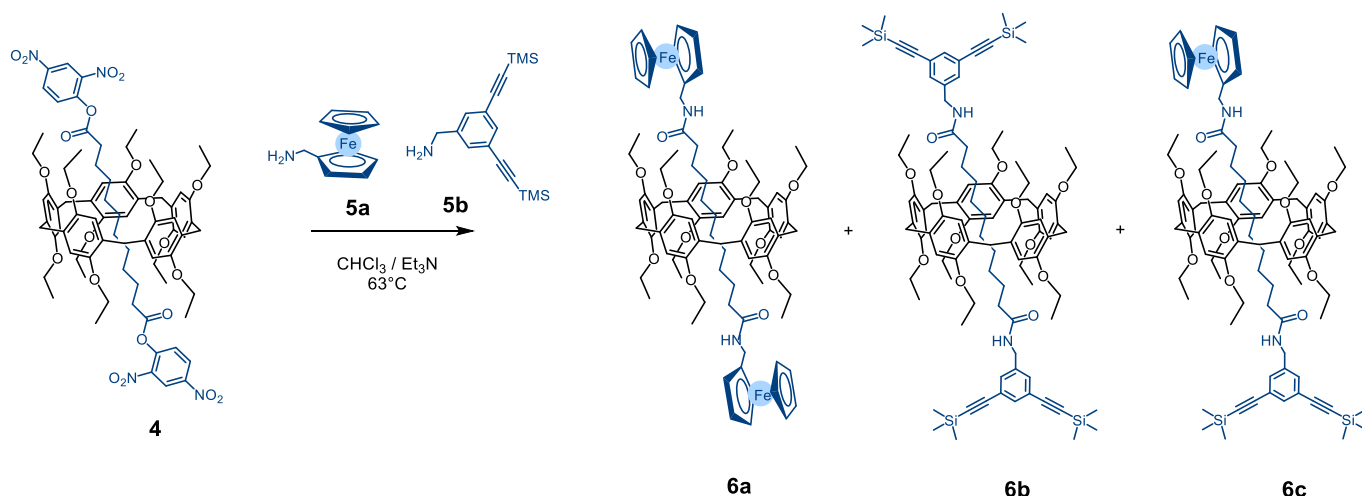
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (33.4 mL, 271 mmol) was added to a solution of 1,4-diethoxybenzene (45.0 g, 271 mmol) and paraformaldehyde (24.4 g, 812 mmol) in 1,2-dichloroethane (600 mL) at room temperature under argon. After 1 h, the mixture was filtered on silica gel. Column chromatography (SiO_2 , 1:1 CH_2Cl_2 /cyclohexane) gave **1** (26.7 g, 55%) as a white solid. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.72 (s, 10H), 3.82 (q, J = 7 Hz, 20H), 3.76 (s, 10H), 1.25 (t, J = 7 Hz, 30H) ppm. (T. Ogoshi, T. Aoki, K. Kitajima, S. Fujinami, T. Yamagashi and Y. Nakamoto, *J. Org. Chem*, **2011**, 66, 328 - 331).

Compound 4:



A mixture of **1** (10.8 g, 12.12 mmol) and **2** (1.08 g, 4.04 mmol) in anhydrous CHCl_3 (9.5 mL) was stirred at -15°C . After 1.5 h, a solution of 2,4-dinitrophenol **3** (1.64 g, 8.89 mmol) and Et_3N (1.23 g, 12.11 mmol) in anhydrous CHCl_3 (4 mL) was added dropwise within 5 minutes. After 1 h, the mixture was allowed to warm slowly to room temperature and stirred at this temperature overnight. The orange slurry was then diluted with a minimum amount of CH_2Cl_2 and the resulting solution poured into Et_2O (900 mL). The precipitate was filtered and dissolved in CH_2Cl_2 . The CH_2Cl_2 solution was washed with H_2O , dried (MgSO_4), filtered and concentrated. Recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ gave compound **4** (4.63 g, 79%) as an orange solid. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.00 (d, J = 2.8 Hz, 2H), 8.57 (dd, J = 9 and 2.8 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 9 Hz, 2H), 6.91 (s, 10H), 4.00 (m, 10H), 3.88 (m, 10H), 3.76 (s, 10H), 2.25 (m, 4H), 1.44 (t, J = 7 Hz, 30H), 0.77 (m, 4H), -0.18 (m, 4H), -0.35 (m, 4H), -0.52 (m, 4H) ppm. (I. Nierengarten, E. Meichsner, M. Holler, P. Pieper, R. Deschenaux, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 169 - 177).

Compound 6:



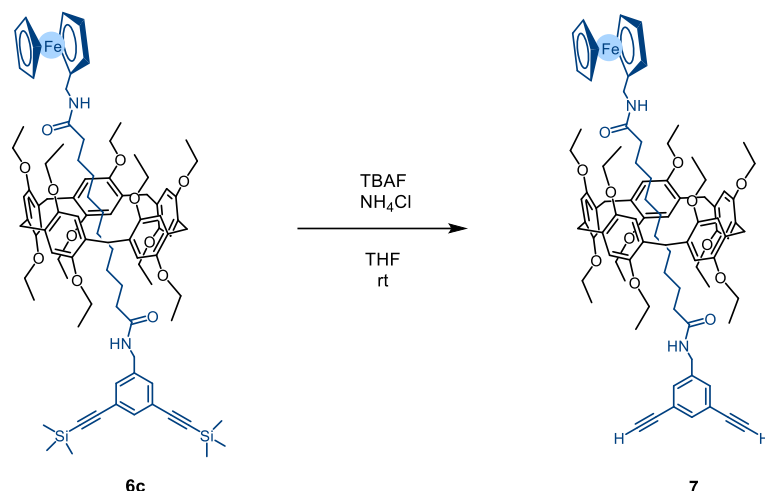
A solution of **4** (0.40 g, 0.27 mmol), (aminomethyl)ferrocene **5a** (0.06 g, 0.28 mmol), 1,3-(trimethylsilyl)-5-(aminomethyl)benzene **5b** (0.09 g, 0.28 mmol) and triethylamine (0.08 mL, 0.58 mmol) were dissolved in dry CHCl_3 (8 mL). The mixture was heated at 63°C under argon. After 48 h, the reaction mixture was washed with H_2O , dried (MgSO_4) and concentrated. Column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 to CH_2Cl_2 / AcOEt 2%) gave **6a** (40 mg, 9%), **6b** (97 mg, 22%), **6c** (132 mg, 30%).

Compound **6a**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.86$ (s, 10H), 5.77 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 4.28 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 4.20 (s, 9H), 4.18 (d, $J = 5.6$ Hz, 8H), 3.93 (dq, $J = 9.0$, 6.9 Hz, 10H), 3.84 (dq, $J = 9.0$, 6.9 Hz, 10H), 3.72 (s, 10H), 1.52 (t, $J = 8.3$ Hz, 4H), 1.42 (t, $J = 7.0$ Hz, 30H), 1.26 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 0.56 (m, 4H), 0.24 (t, $J = 2.9$ Hz, 2H), -0.19 (m, 4H), -0.50 (m, 8H) ppm.

Compound **6b**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.52$ (s, 2H), 7.38 (s, 4H), 6.89 (s, 10H), 6.01 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.40 (m, 4H), 4.12 (q, $J = 7$ Hz, 3H), 3.96 (dq, $J = 8.7$, 6.9 Hz, 10H), 3.86 (dq, $J = 8.7$, 6.9 Hz, 10H), 3.74 (s, 10H), 2.04 (s, 4H), 1.54 (t, $J = 8.4$ Hz, 4H), 1.43 (t, $J = 7$ Hz, 30H), 1.26 (t, $J = 7$ Hz, 4H), 0.44 (m, 4H), 0.25 (s, 36H), 0.10 (m, 4H), -0.37 (m, 4H), -0.49 (m, 4H) ppm.

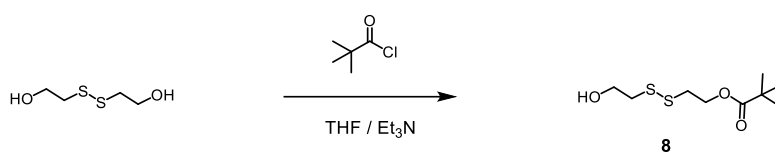
Compound **6c**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.51$ (s, 1H), 7.39 (s, 2H), 6.88 (d, $J = 9.5$ Hz, 10H), 6.19 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 5.63 (s, 1H), 4.40 (m, 2H), 4.24 (s, 2H), 4.19 (d, $J = 7.9$ Hz, 9H), 3.95 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 1.95 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 1.45 (t, $J = 6.9$ Hz, 16H), 1.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 16H), 1.25 (m, 3H), 1.08 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 0.62 (m, 2H), 0.47 (m, 2H), 0.32 (m, 2H), 0.24 (s, 18H), -0.22 (m, 2H), -0.36 (m, 2H), -1.25 (q, $J = 8.2$ Hz, 2H), -1.61 (p, $J = 8.2$ Hz, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.89$, 172.30, 149.91, 149.70, 140.22, 134.28, 130.87, 128.76, 128.40, 123.75, 115.19, 114.35, 104.09, 95.22, 68.85, 68.46, 64.34, 63.46, 42.55, 39.06, 36.98, 36.69, 30.42, 30.37, 30.33, 29.90, 29.29, 28.19, 27.77, 26.14, 24.94, 15.62, 15.59 ppm.

Compound 7:



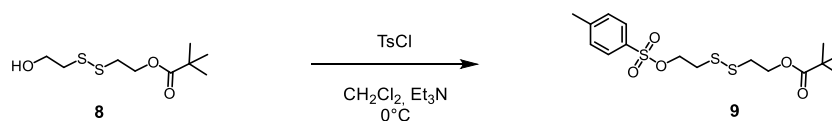
TBAF (0.66 mL, 0.66 mmol) was added to a solution of **6c** (0.140 g, 0.09 mmol) in THF (0.9 mL). After 7 h, NH_4Cl aq (20 mL) was added and the aqueous layer was extracted with Et_2O (3 x 100 mL). The combined organic layers were washed with H_2O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 ; CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 6%) gave **7** (0.123 g, 93 %) as a colourless oil. IR (Neat): $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ (s, 1H), 7.47 (s, 2H), 6.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 10H), 6.23 (t, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.60 (s, 1H), 4.42 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 4.31 - 4.13 (m, 11H), 3.95 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 3.10 (s, 2H), 1.95 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 1.45 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.39 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.10 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 0.65 (m, 2H), 0.48 (m, 2H), 0.32 (m, 2H), -0.21 (m, 2H), -0.29 - -0.50 (m, 2H), -1.16 - -1.40 (m, 2H), -1.62 (m, 2H) ppm.

Compound 8:



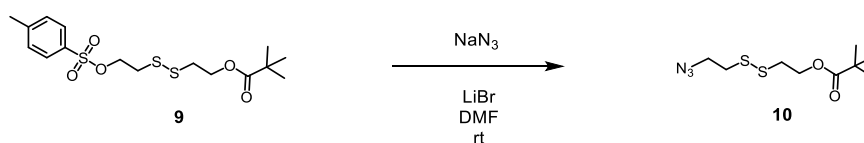
A solution of trimethylacetyl chloride (4 mL, 32 mmol) in THF (10 mL) was added to a solution of 2-hydroxyethyl disulphide (9.87 g, 64 mmol), Et_3N (6.8 mL, 49 mmol) in THF (10 mL) at 0°C . After 1h, THF was evaporated and the mixture was washed with H_2O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 ; CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2.5 %) gave **8** (4.36 g, 62 %) as a colourless oil. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.34$ (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.89 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 2.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.88 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 2.60 (s, 1H), 1.20 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.56, 62.22, 60.27, 41.59, 38.83, 37.17, 27.19$ ppm.

Compound 9:



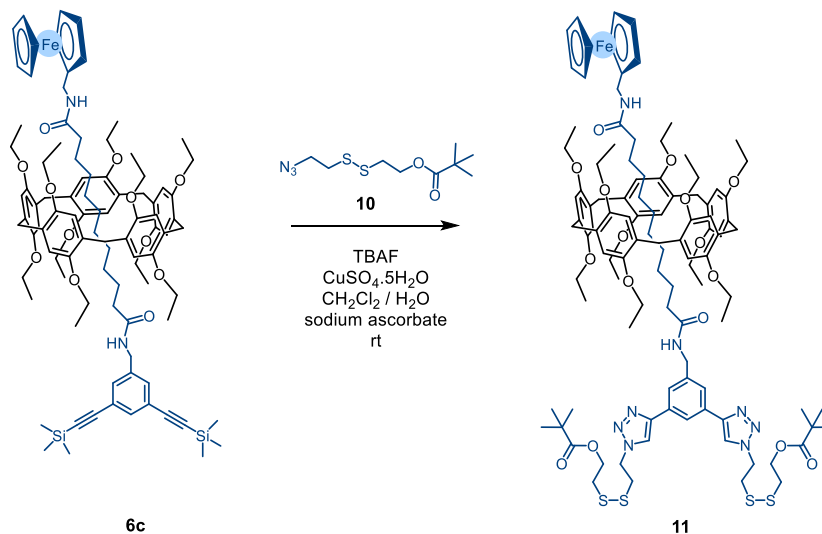
TsCl (2.64 g, 13.84 mmol) was added to a solution of **8** (2.2 g, 9.22 mmol), Et₃N (1.9 mL, 13.84 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) at 0°C. After 2 h, the organic layer was washed with H₂O (8 x 50 mL), dried with MgSO₄ and evaporated to dryness. Purification by column chromatography (SiO₂; cHex/ CH₂Cl₂ 2.5/7.5 to CH₂Cl₂) gave **9** (1.76 g, 56%) as colourless oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.4 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.27 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.26 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.9 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.86 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.19 (s, 9H) ppm. (L. Azéma, C. Lherbert, C. Baudoin, C. Blonski. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 3440 - 3443)

Compound 10:



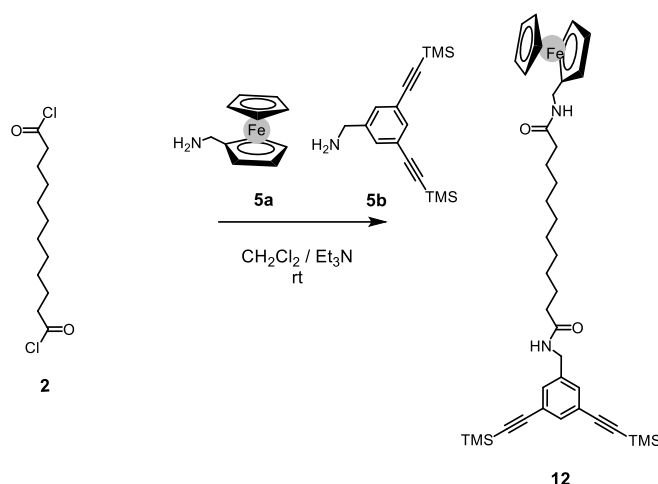
NaN₃ (80 mg, 1.25 mmol) was added to a solution of **9** (250 mg, 0.7 mmol), LiBr (30 mg, 0.35 mmol) in DMF (1 mL). After 20 h water was added (40 mL). The aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with H₂O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) gave **10** (82 mg, 44%) as a colourless oil. IR (Neat): ν = 2098 cm⁻¹ (N₃), 1725 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 3.58 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), δ = 1.2 (s, 9H) ppm.

Compound 11:



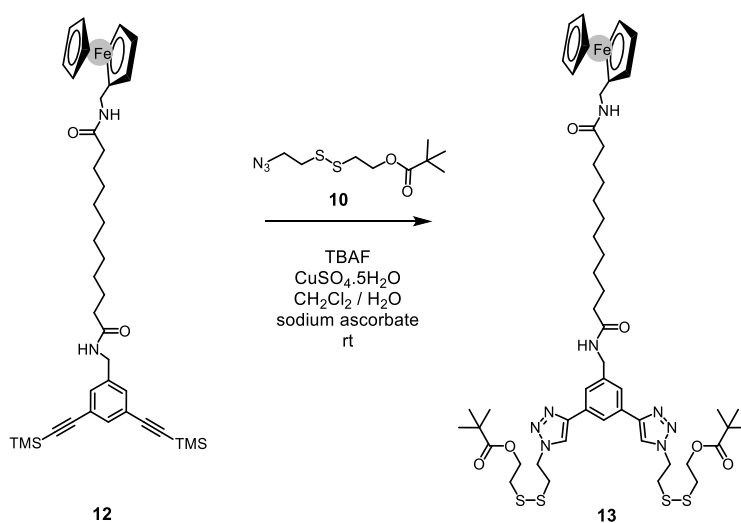
TBAF (0.16 mL, 0.16 mmol) was added drop by drop to a solution of **6c** (0.105 g, 0.07 mmol), CuSO₄·H₂O (0.002 g, 0.007 mmol), sodium ascorbate (0.004 g, 0.002 mmol) and compound **10** (0.04 g, 0.14 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (2 mL). After 12 days, the solution was washed with H₂O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 1%) gave **11** (0.021 g, 17 %) as a yellow glassy product. IR (Neat): $\nu = 3320\text{ cm}^{-1}$ (N-H), 1727 cm^{-1} (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.20$ (s, 1H), 7.99 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 6.87 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 10H), 6.30 (t, $J = 5.5\text{ Hz}$, 1H), 5.73 (t, $J = 4.5\text{ Hz}$, 1H), 4.76 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 4H), 4.57 (m, 2H), 4.35 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 4H), 4.25 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 2H), 4.19 (s, 5H), 4.16 (s, 4H), 3.94 (m, 10H), 3.84 (m, 10H), 3.73 (s, 10H), 3.22 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 4H), 2.96 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 4H), 1.64 (m, 2H), 1.52 (t, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H), 1.43 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 15H), 1.38 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 15H), 1.22 (s, 18H), 0.74 (m, 2H), 0.39 (m, 2H), -0.05 (m, 2H), -0.19 (m, 2H), -0.28 (m, 2H), -0.76 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 178.37, 149.72, 149.64, 147.22, 131.54, 128.50, 128.39, 125.05, 114.82, 114.55, 63.93, 63.62, 61.91, 48.93, 38.84, 37.83, 37.23, 30.11, 29.19, 28.70, 27.19, 15.52, 15.48$ ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 1981.940$ [M+H]⁺, calcd for C₁₀₇H₁₄₄O₁₆N₈S₄Fe: 1981.89. Elemental Anal. Calcd (%) for C₁₀₇H₁₄₃O₁₆N₈S₄Fe: C 64.83 ; H 7.32; N 5.65 ; found C 64.32 ; H 7.40 ; N 5.58.

Compound 12:



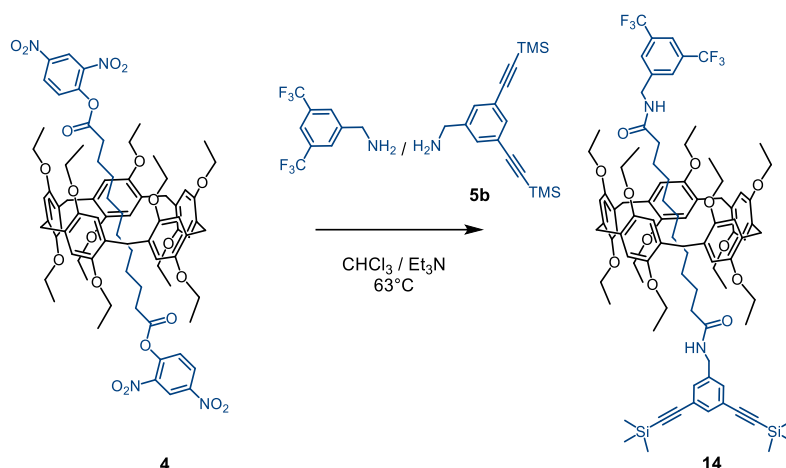
A solution of **2** (0.12 mL, 0.47 mmol), (aminomethyl)ferrocene **5a** (0.107 g, 0.50 mmol), 1,3-(trimethylsilyl)-5-(aminomethyl)benzene **5b** (0.149 g, 0.50 mmol) and triethylamine (0.15 mL, 0.99 mmol) were dissolved in dry CH_2Cl_2 (6 mL). The mixture was stirred at room temperature under argon. After 4 h, the reaction mixture was filtered over a plug (SiO_2 , CH_2Cl_2 / MeOH 4%) and concentrated. Column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 to CH_2Cl_2 / MeOH 1%) gave **12** (56 mg, 17%). IR (Neat): $\nu = 3281 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), 2158 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1646 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.48$ (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 5.89 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H), 5.64 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H), 4.35 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 4.17 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.15 (s, 5H), 4.12 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.10 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 2.20 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.14 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.66 - 1.58 (m, 4H), 1.34 - 1.20 (m, 12H), 0.23 (s, 18H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.19$, 172.58, 139.00, 134.54, 131.19, 123.85, 103.85, 95.42, 85.00, 68.70, 68.39, 68.29, 42.90, 38.90, 36.87, 36.79, 29.37, 29.29, 25.83, 25.74 ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 708.32$ [M] $^+$, calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Fe}$; 708.32 and $m/z = 644.10$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Fe}$: 643.28.

Compound 13:



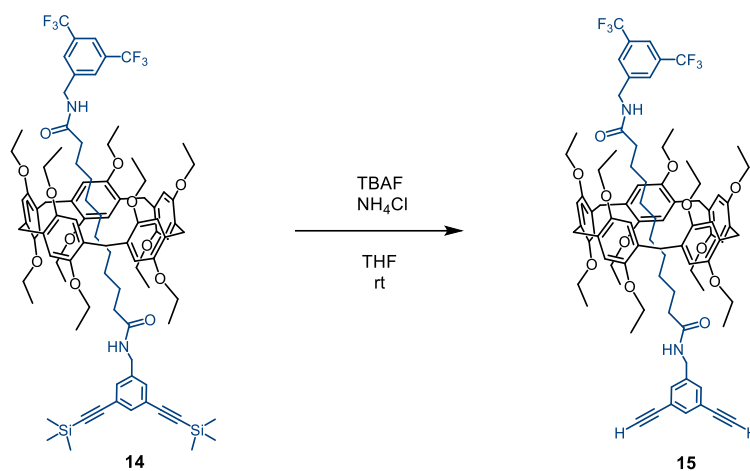
TBAF (0.17 mL, 0.17 mmol) was added drop by drop to a solution of **12** (0.051 g, 0.07 mmol), CuSO₄·H₂O (0.002 g, 0.007 mmol), sodium ascorbate (0.004 g, 0.002 mmol) and compound **10** (0.04 g, 0.15 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (2 mL). After 12 days, the solution was washed with H₂O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 3%) gave **13** (0.048 g, 65 %) as an orange glassy product. IR(Neat): $\nu = 3301.10 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), 1725.81 cm^{-1} (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.16$ (s, 1H), 7.94 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 6.09 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 5.72 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 4.73 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 4.52 (d, $J = 5$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 4.15 (s, 8H), 4.10 (d, $J = 5$ Hz, 2H), 3.21 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 2.95 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 2.23 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.14 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.61 (m, 4H), 1.20 (s, 30H). ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 178.50, 173.35, 172.64, 147.24, 140.13, 131.61, 125.09, 122.18, 121.06, 68.39, 68.10, 62.03, 53.56, 49.06, 43.55, 38.95, 38.90, 37.96, 37.34, 36.87, 29.36, 29.32, 29.30, 27.31, 25.84, 25.81$ ppm. MALDI-TOF MS: $m/z = 1091.28$ [M+H]⁺, calcd for C₅₂H₇₄O₆N₈S₄Fe: 1090.40; $m/z = 961.327$ [M+H]⁺, calcd for C₄₄H₅₆O₅N₈S₄Fe: 961.07; $m/z = 1025.257$ [M]⁺, calcd for C₄₇H₆₉O₆N₈S₄Fe : 1025.35. Elemental Anal. Calcd (%) for C₅₂H₇₄O₆N₈S₄Fe: C 57.23; H 6.84; N 10.27; found C₅₂H₇₄O₆N₈S₄Fe·H₂O: C 56.35 ; H 6.88 ; N 9.90.

Compound 14:



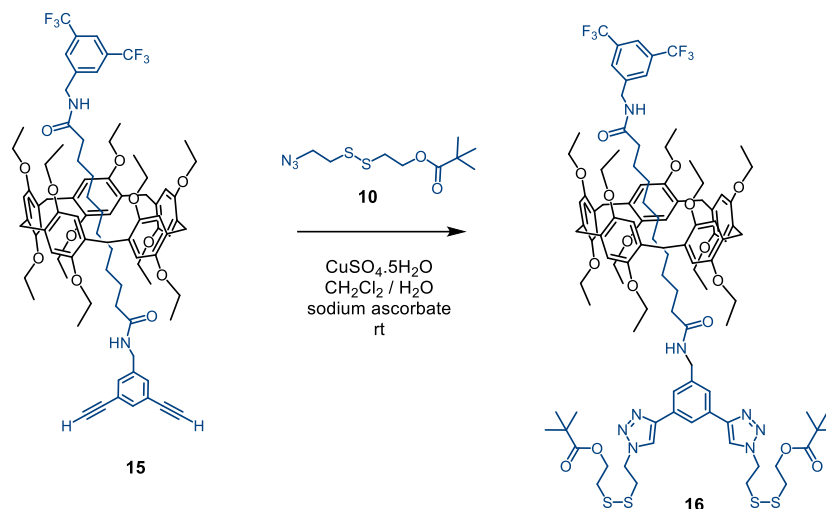
Compound **4** (0.154 g, 0.11 mmol), 3-5(trifluoromethyl)benzylamine (0.026 g, 0.11 mmol), 1,3-(trimethylsilyl)-5-(aminomethyl)benzene **5b** (0.049 g, 0.16 mmol) and triethylamine (0.03 mL, 0.23 mmol) were dissolved in dry CHCl_3 (3 mL). The mixture was heated at 63°C under argon. After 48 h, the reaction mixture was washed with H_2O , dried (MgSO_4) and concentrated. Column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 0.4%) gave **14** (121 mg, 71%). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (s, 3H), 7.52 (s, 1H), 7.38 (s, 2H), 6.89 (s, 10H), 6.20 (dt, J = 24.6, 6.0 Hz, 1H), 5.96 (dt, J = 25.6, 6.0 Hz, 1H), 4.57 (qd, J = 15.4, 6.0 Hz, 2H), 4.41 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 3.96 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 1.61 (m, 2H), 1.55 (q, J = 8.0 Hz, 2H), 1.47 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 1.42 (m, 30H), 0.57 (m, 1H), 0.42 (m, 2H), 0.25 (s, 18H), 0.19 (m, 2H), 0.10 (m, 2H), -0.17 (m, 1H), -0.28 (m, 2H), -0.36 (m, 1H), -0.48 (m, 3H), -0.69 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 173.96, 173.84, 173.43, 173.31, 149.94, 149.87, 149.84, 149.77, 142.37, 142.28, 139.71, 139.61, 134.53, 134.50, 132.16, 131.89, 131.08, 131.05, 128.75, 128.73, 128.62, 127.91, 124.52, 123.90, 123.89, 114.99, 114.94, 114.81, 114.76, 103.97, 103.95, 95.45, 95.42, 64.08, 64.02, 63.95, 63.89, 42.78, 42.68, 36.84, 36.72, 30.50, 30.43, 29.56, 29.43, 29.33, 29.21, 29.06, 28.81, 28.59, 25.56, 25.52, 25.48, 15.63, 15.52 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 1627.90 $[\text{M}+\text{H}]^+$, calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{120}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\text{F}_6$: 1626.82; m/z = 1684.00 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{120}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\text{F}_6\text{Fe}$: 1683.77; m/z = 1571.79 $[\text{M}+\text{H}]^+$, calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{120}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\text{F}_3$: 1570.84.

Compound 15:



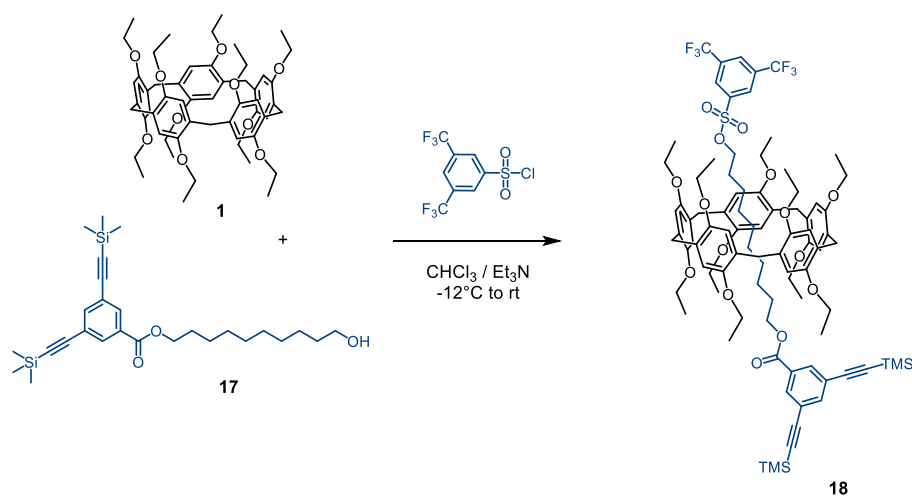
TBAF (0.37 mL, 0.37 mmol) was added to a solution of **14** (0.121 g, 0.07 mmol) in THF (2.5 mL). After 2 h, NH_4Cl aq (20 mL) was added and the aqueous layer was extracted with Et_2O (8 x 30 mL). The combined organic layers were washed with H_2O (3 x 50 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 ; CH_2Cl_2 to CH_2Cl_2 / MeOH 1%) gave **15** (0.079 g, 72 %) as an colourless oil. IR (Neat): $\nu = 3201 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), 1665 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.82$ (s, 2H), 7.55 (s, 1H), 7.45 (s, 3H), 6.89 (s, 10H), 6.22 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 6.04 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 4.58 (s, 1H), 4.44 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.94 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 3.11 (s, 2H), 1.61 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 1.55 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H), 1.48 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H), 1.42 (m, 30H), 0.56 (m, 1H), 0.44 (m, 2H), 0.34 - 0.14 (m, 2H), 0.10 (m, 3H), -0.18 (m, 1H), -0.24 - -0.42 (m, 3H), -0.48 (m, 3H), -0.67 (m, 1H) ppm.

Compound 16:



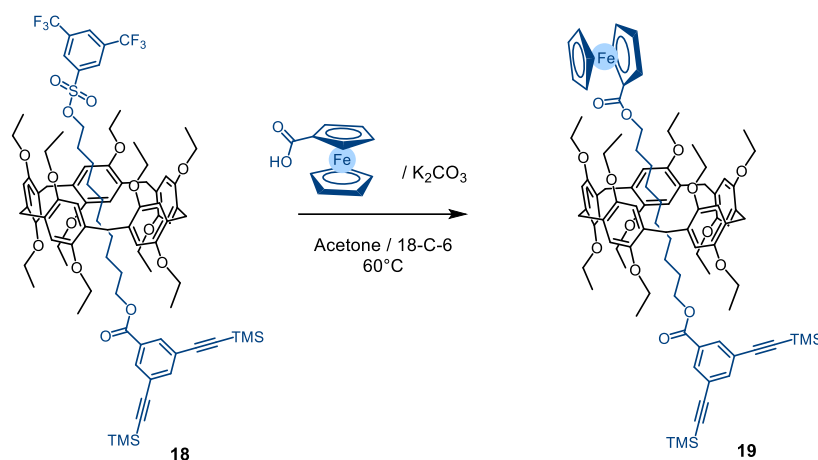
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.003 g, 0.01 mmol) was added to a solution of **15** (0.079 g, 0.05 mmol), sodium ascorbate (0.004 g, 0.021 mmol) and compound **10** (0.026 g, 0.11 mmol) in a mixture 3:2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (2 mL). After 5 days, the solution was washed with H_2O (3 x 50 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 0.1%) gave **16** (0.080 g, 75%) as a colourless oil. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.19 (s, 1H), 7.99 (s, 2H), 7.86 (s, 4H), 7.82 (s, 1H), 6.87 (s, 10H), 6.36 (t, J = 6.2 Hz, 1H), 6.02 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 4.76 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.57 (m, 4H), 4.35 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.93 (m, 10H), 3.85 (m, 10H), 3.73 (m, 10H), 3.23 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 2.96 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 2.02 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 1.43 (t, J = 6.9 Hz, 15H), 1.36 (t, J = 6.9 Hz, 15H), 1.25 (s, 2H), 1.22 (s, 18H), 1.09 (m, 2H), 0.59 (m, 2H), 0.47 (m, 2H), 0.37 (m, 2H), -0.14 (m, 2H), -0.29 - -0.48 (m, 2H), -1.17 (m, 2H), -1.58 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 178.38, 174.25, 149.91, 149.53, 142.66, 140.10, 131.64, 128.78, 128.33, 125.04, 115.22, 114.32, 64.30, 63.44, 61.90, 48.95, 42.51, 38.84, 37.86, 37.24, 36.47, 30.25, 29.79, 29.20, 27.63, 27.19, 25.99, 24.96, 15.51, 15.35 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 2009.67 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{105}\text{H}_{198}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{F}_6$: 2009.9.

Compound 18:



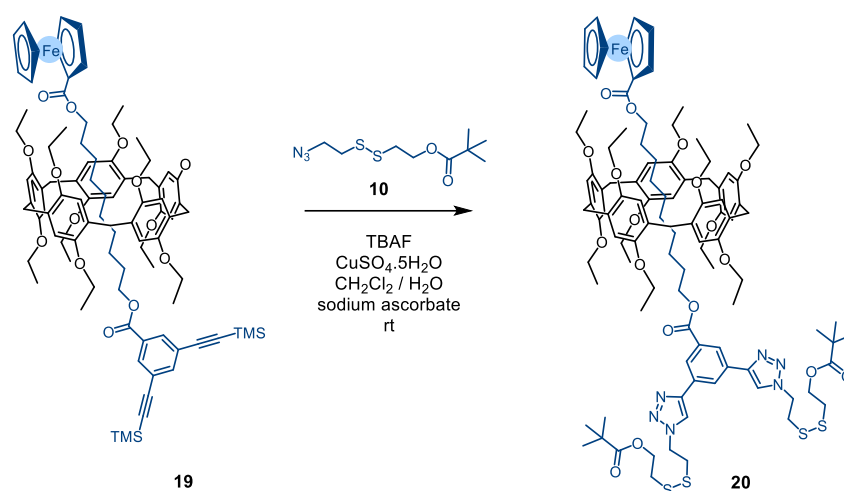
A 3,5-bis(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (0.114 g, 0.366 mmol) and Et₃N (0.1 mL, 0.7 mmol) in anhydrous CHCl₃ (0.5 mL) was added drop by drop to a solution of **17** (0.144 g, 0.305 mmol) and ethoxypillar[5]arene (0.815 g, 0.915 mmol) in anhydrous CHCl₃ (1.5 mL) at -12°C. The mixture was stirred at -12°C during 19h. The mixture was filtered over a plug of silica and eluted with CH₂Cl₂/cHex 50/50 (2 x 100 mL) and CH₂Cl₂ (40 mL). Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave **18** (0.284 g, 56 %) as a yellow oil. IR (Neat): $\nu = 2157\text{ cm}^{-1}$ (C≡C), 1721 cm^{-1} (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.40$ (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 8.05 (d, $J = 2\text{ Hz}$, 2H), 7.78 (s, 1H), 6.89 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 10H), 3.96 (m, 10H), 3.87 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 1.43 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 15H), 1.4 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 15H), 0.96 (m, 2H), 0.72 (m, 2H), 0.27 (s, 18H), -0.10 (m, 4H), -0.27 (m, 2H), -0.38 (m, 2H), -0.7 (m, 2H), -0.95 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.10, 149.75, 149.61, 140.13, 139.22, 133.57, 133.30, 132.42, 131.13, 128.49, 128.35, 124.13, 123.56, 121.38, 114.27, 114.04, 103.03, 96.52, 72.54, 66.14, 63.55, 63.34, 30.06, 29.82, 29.49, 29.27, 29.25, 28.86, 28.31, 25.15, 23.77, 15.62, 15.50, 0.18$ ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 1636.80$ [M]⁺, calcd for 94 % C₉₀H₁₁₄F₆O₁₅SSi₂: 1636.73; $m/z = 1444.945$ [M]⁺, calcd for 100% (C₈₂H₁₁₁O₁₂Si₂). (C₆H₁₅N): 1444.88.

Compound 19:



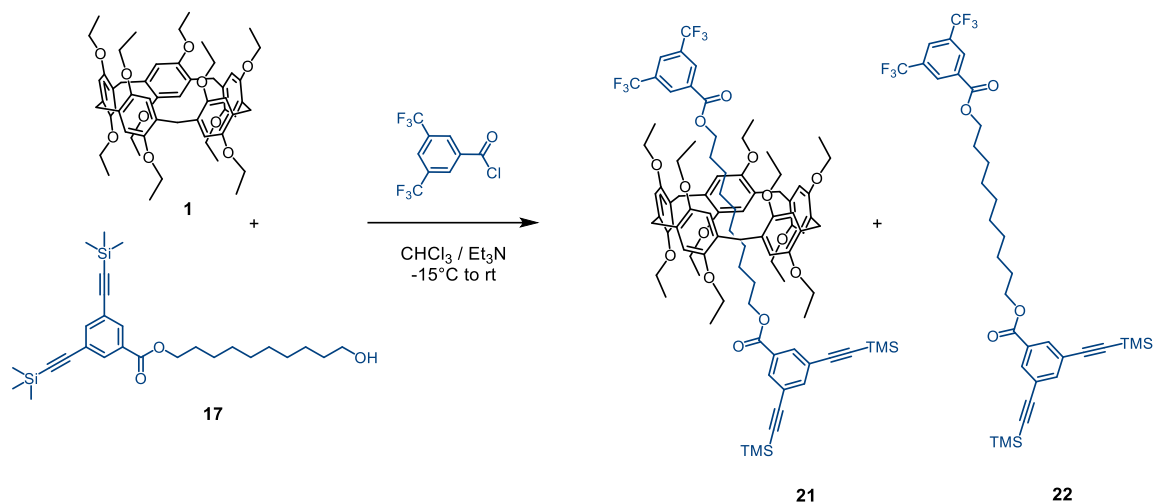
4 Drops of 18-C-6 ether crown were added to a solution of **18** (0.250 g, 0.152 mmol), ferrocenecarboxylic acid (0.044 g, 0.191 mmol) and potassium carbonate (0.025 g, 0.182 mmol) in acetone (3 mL). The mixture was heated at 56°C. After 22h, the reaction was filtered over a plug of silica and eluted with CH_2Cl_2 (2 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cHx}$ 2:8 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cHx}$ 8:2) gave **19** (0.155 g, 65%) as a yellow glassy product. IR (Neat): $\nu = 2157 \text{ cm}^{-1}$ (C≡C), 1717 cm^{-1} (C=O) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.30$ (s, 2H), 7.78 (s, 1H), 6.91 (d, $J = 15$ Hz, 10 H), 4.83 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 4.43 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 4.23 (s, 5H), 4.12 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 4.05 - 3.94 (m, 10H), 3.93 - 3.82 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 3.44 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1.47 (t, $J = 7$ Hz, 16H), 1.40 (t, $J = 7$ Hz, 16H), 0.84 (m, 2H), 0.5 (m, 2H), 0.27 (s, 18H), 0.21 - 0.13 (m, 2H), 0.11 - 0.02 (m, 2H), -0.51 (m, 2H), -1.51 - -1.70 (m, 4H) ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 1572.77$ $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{120}\text{FeO}_{14}\text{Si}_2$: 1572.75; $m/z = 891.386$ $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_{10}$: 891.14.

Compound 20:



TBAF (0.24 mL, 0.24 mmol) was added drop by drop to a solution of **19** (0.153 g, 0.097 mmol), CuSO₄·H₂O (0.007 g, 0.03 mmol) sodium ascorbate (0.007 g, 0.03 mmol) and compound **10** (0.053 g, 0.21 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (2 mL). After 11 days, the solution was washed with H₂O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 0,8%) gave **20** (0.107 g, 41%) as a yellow glassy product. UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε): 249 (50 641), 296 (26 222), 307 (sh, 19 811) nm (M⁻¹cm⁻¹). IR (Neat): ν = 1715 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (s, 1H), 8.52 (s, 2H), 8.06 (s, 2H), 6.92 (d, J = 15 Hz, 10H), 4.82 (t, J = 7 Hz, 2H), 4.79 (t, J = 7 Hz, 4H), 4.42 (s, 2H), 4.36 (t, J = 7 Hz, 4H), 4.23 (s, 4H), 4.04 (m, 10H), 3.89 (m, 10H), 3.89 (m, 4H), 3.76 (s, 10H), 3.24 (t, J = 7 Hz, 4H), 2.98 (t, J = 7 Hz, 4H), 1.48 (t, J = 7 Hz, 15H), 1.42 (t, J = 7 Hz, 15H), 1.22 (s, 18H), 1.09 (m, 2H), 0.84 (m, 2H), 0.06 (m, 2H), -0.34 (m, 4H), -0.58 (m, 4H), -0.95 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (125 Hz, CDCl₃): δ = 178.46, 171.40, 166.15, 149.69, 149.60, 146.68, 132.30, 131.76, 128.27, 128.24, 127.00, 126.23, 121.21, 114.05, 114.02, 71.94, 71.25, 70.17, 70.12, 69.82, 66.41, 64.96, 63.39, 63.29, 61.99, 49.04, 38.94, 37.91, 37.37, 31.05, 29.88, 29.42, 29.37, 29.25, 28.79, 28.57, 27.30, 25.48, 24.63, 15.70, 15.63 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 1954.764 [M]⁺, calcd for C₁₀₅H₁₃₇Fe N₆O₁₈S₄: 1954.82; m/z = 891.426 [M]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 891.14; m/z = 835.24 [M+H]⁺, calcd for C₃₉H₅₈O₆N₆S₄; [M+H]⁺ m/z = 697.204 calcd for C₂₉H₄₀O₆N₆S₄: 696.18. Elemental Anal. Calcd (%) for C₁₀₅H₁₃₇O₁₈N₆FeS₄: C, 64.50; H, 7.06; N, 4.30; found C, 64.26; H, 7.19; N, 4.26.

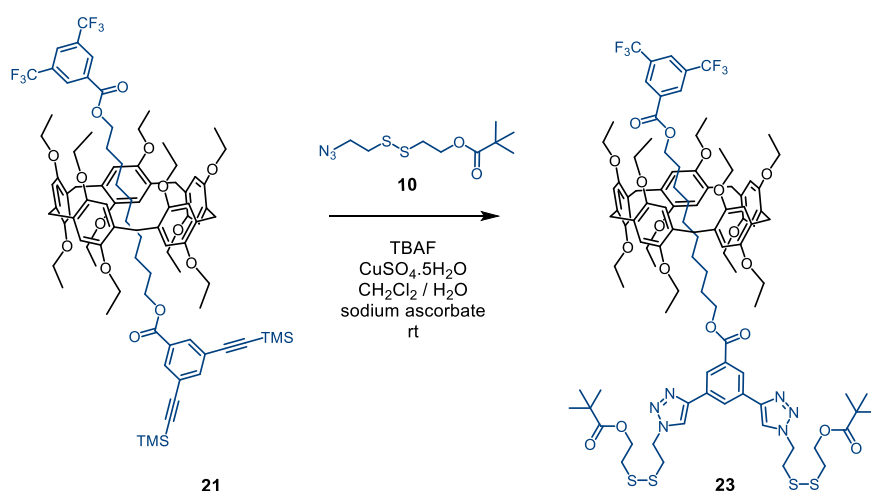
Compound 21:



Compound **17** (0.100 g, 0.212 mmol) was added to a solution of **1** (0.377 g, 0.424 mmol) in anhydrous CHCl₃ (1 mL) at -15°C. After 30 min, 3,5-bis(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (0.04 mL, 0.254 mmol) and Et₃N (2 mL, 0.014 mmol) were added. After 42 h, the reaction was filtrated over a plug of silica gel and eluted with CH₂Cl₂. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cHex 4:6) gave **21** (0.293 g, 86%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.51 (s, 2H), 8.12 (s, 1H), 8.05 (s, 2H), 7.79 (s, 1H), 6.92 (d, *J* = 11.1 Hz, 10H), 4.13 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.99 (m, 10H), 3.87 (m, 10H), 3.76 (s, 10H), 3.67 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 1.43 (td, *J* = 6.9, 2.1 Hz, 30H), 1.22 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 0.49 (m, 2H), 0.28 (s, 18H), 0.18 (m, 2H), -0.08 (m, 4H), -0.32 (m, 2H), -0.97 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 165.01, 163.93, 149.79, 149.66, 139.16, 132.94, 132.62, 132.40, 132.35, 131.31, 129.67, 128.45, 128.36, 124.15, 121.99, 114.26, 114.04, 103.10, 96.57, 67.02, 66.49, 63.40, 30.18, 30.11, 29.55, 29.30, 28.95, 28.73, 28.50, 27.10, 25.52, 24.07, 15.67, 15.60 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1600.81 [M]⁺, calcd for C₉₁H₁₁₄O₁₄Si₂F₆: 1600.76; *m/z* = 891.44 [M+H]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.49.

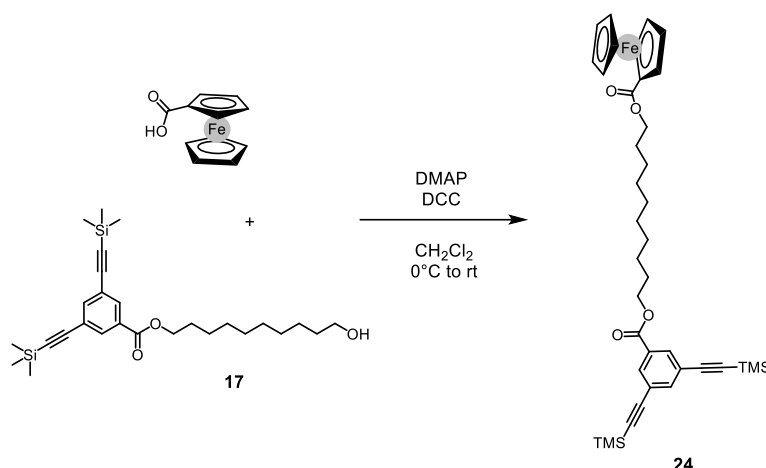
And compound **22** (0.026 g, 8%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.47 (s, 2H), 8.05 (s, 1H), 8.02 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.72 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.39 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 4.31 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.85 - 1.71 (m, 4H), 1.48 - 1.29 (m, 12H), 0.25 (s, 18H) ppm.

Compound 23:



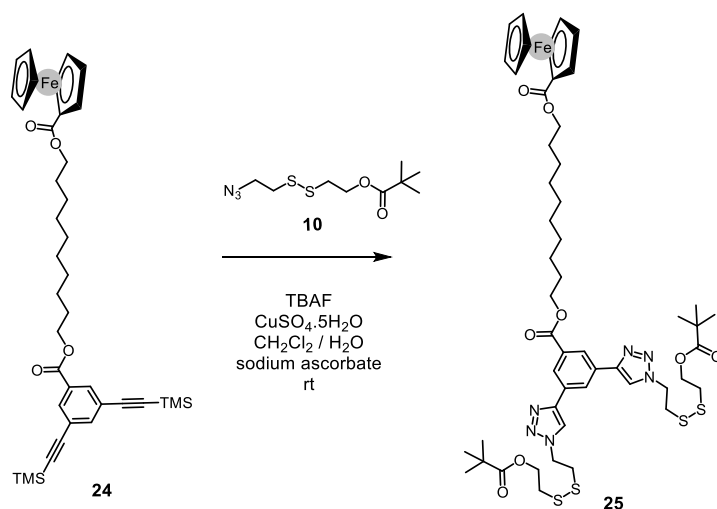
TBAF (0.45 mL, 0.452 mmol) was added drop by drop to a solution of **21** (0.290 g, 0.181 mmol), CuSO₄·H₂O (0.009 g, 0.036 mmol) sodium ascorbate (0.014 g, 0.072 mmol) and compound **10** (0.090 g, 0.362 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (4 mL). After 11 days, the solution was washed with H₂O (3 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 0.4%) gave **23** (0.173 g, 48%) as a colourless oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (m, 3H), 8.50 (s, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.06 (s, 2H), 6.92 (s, 10H), 4.79 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 4.36 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 4.13 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.01 (m, 10H), 3.88 (m, 12H), 3.76 (s, 10H), 3.24 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.98 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.45 (t, *J* = 6.9 Hz, 15H), 1.40 (t, *J* = 6.9 Hz, 15H), 1.28 (m, 2H), 1.22 (s, 18H), 0.65 (m, 2H), 0.25 (m, 2H), -0.06 - -0.21 (m, 4H), -0.51 (m, 2H), -0.85 (m, 2H), -1.10 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 178.37, 166.16, 163.62, 149.64, 149.49, 146.57, 132.99, 132.43, 132.16, 132.04, 131.68, 129.40, 129.37, 128.29, 128.19, 126.96, 126.19, 124.02, 121.85, 121.14, 114.08, 114.00, 67.31, 65.96, 63.29, 63.28, 61.89, 48.95, 38.84, 37.82, 37.27, 29.88, 29.82, 29.53, 29.16, 29.06, 28.31, 28.17, 27.20, 25.53, 24.05, 15.53, 15.40 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1982.83 [M]⁺, calcd for C₁₀₃H₁₃₂O₁₈N₆S₄F₆: 1982.83; *m/z* = 891.32 [M+H]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.49; *m/z* = 697.10 [M+H]⁺, calcd for C₂₉H₄₀O₆N₆S₄: 696.18. Elemental Anal. Calcd (%) for C₁₀₃H₁₃₂O₁₈N₆S₄F₆: C, 62.34; H, 6.71; N, 4.24; found C, 62.32; H, 6.78; N, 4.16.

Compound 24:



DCC (0.063 g, 0.212 mmol) was added to a solution of compound **17** (0.1 g, 0.212 mmol), ferrocenecarboxylic acid (0.077 g, 0.234 mmol) and DMAP (0.026 g, 0.212 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at 0°C . After 41 h, the precipitate was filtered and the solvent evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2 ; eluent: CH_2Cl_2) gave compound **24** (0.114 g, 72%) as an orange oil. IR (Neat): $\nu = 2158 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1718 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.03$ (s, 2H), 7.72 (s, 1H), 4.80 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 4.38 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.20 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.19 (s, 5H), 1.78 - 1.69 (m, 4H), 1.46 - 1.31 (m, 12H), 0.25 (s, 18H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 171.92, 165.44, 139.22, 132.76, 131.10, 123.99, 103.20, 96.27, 71.71, 71.34, 70.27, 69.88, 65.77, 64.46, 29.69, 29.61, 29.45, 29.42, 29.10, 28.83, 26.23, 26.10$ ppm.

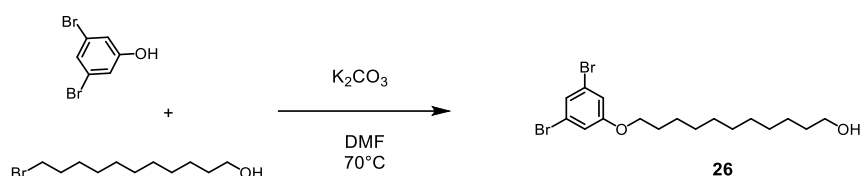
Compound 25:



TBAF (0.47 mL, 0.475 mmol) was added drop by drop to a solution of **24** (0.103 g, 0.190 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.009 g, 0.038 mmol) sodium ascorbate (0.015 g, 0.076

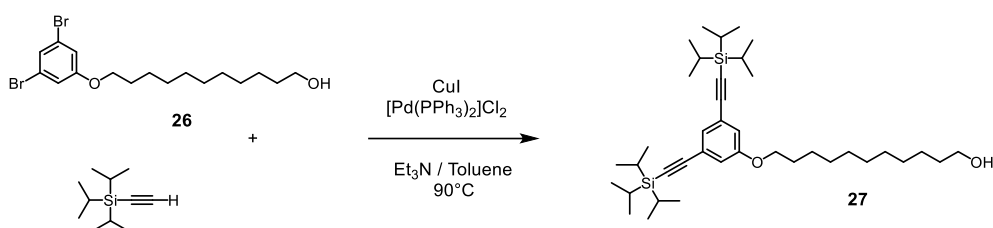
mmol) and compound **10** (0.110 g, 0.438 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (2 mL). After 19 h, the solution was washed with H₂O (3 x 50 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 0.6%) gave **25** (0.143 g, 71%) as an orange glassy product. UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε): 253 (b, 34 025) nm (M⁻¹cm⁻¹). IR (Neat): ν = 1715 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (s, 1H), 8.45 (s, 2H), 8.02 (s, 2H), 4.78 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 4.75 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 4.36 (m, 4H), 4.33 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 4.18 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 4.17 (s, 5H), 3.22 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 2.96 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.48 - 1.39 (m, 4H), 1.39 - 1.30 (m, 8H), 1.21 (s, 18H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 178.34, 171.75, 166.26, 146.65, 131.93, 131.53, 126.90, 126.30, 121.14, 71.54, 71.18, 70.09, 69.71, 65.57, 64.31, 61.89, 48.97, 38.82, 37.79, 37.27, 29.52, 29.45, 29.28, 28.92, 28.75, 27.19, 26.07, 25.97 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 1065.23 [M+H]⁺, calcd for C₅₀H₆₈O₈N₆S₄F₆: 1064.21. Elemental Anal. Calcd (%) for C₅₀H₆₈O₈N₆S₄F₆: C, 56.43; H, 6.35; N, 7.90; found C, 56.08; H, 6.59; N, 7.75.

Compound 26 :



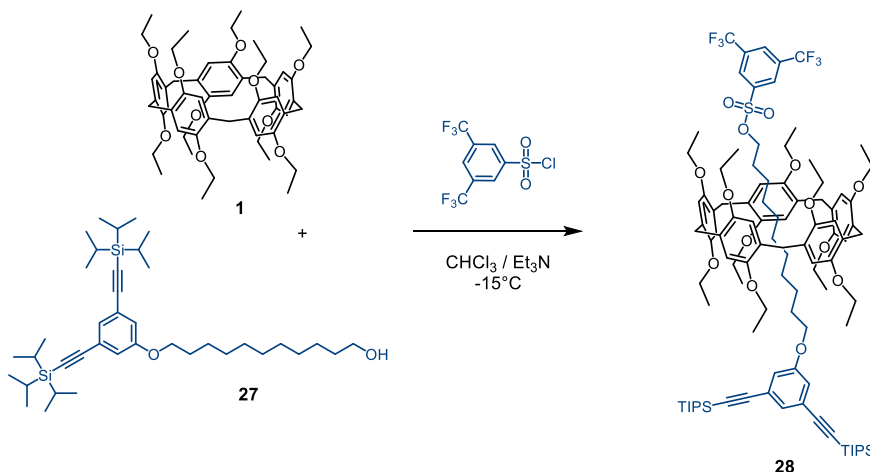
11-Bromo-1-undecanol (1.65g, 6,55 mmol) was added to a solution of 3,5 dibromophenol (1.5 g, 5.95 mmol), and potassium carbonate (0.905 g, 6.55 mmol) in DMF (5 mL). Then the mixture was heated at 70°C. After 24 h, the DMF was removed under reduced pressure and 10 mL of CH₂Cl₂ and H₂O were added. After separation and extraction with CH₂Cl₂, the organic layers were washed with H₂O (3 x 50 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) gave **26** (2.36 g, 95%) as a colourless solid. IR (Neat): ν = 3331 cm⁻¹ (OH), 743 cm⁻¹ (C-Br). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (s, 1H), 6.97 (s, 2H), 3.90 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.63 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.74 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.56 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.28 (m, 12H) ppm. ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 160.47, 126.26, 123.17, 117.05, 68.74, 63.18, 32.91, 29.69, 29.62, 29.60, 29.53, 29.39, 29.09, 26.01, 25.86 ppm.

Compound 27:



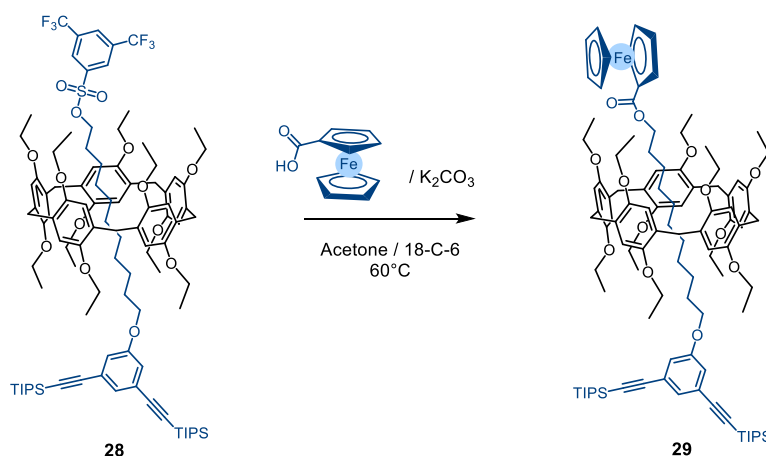
THF (20 mL) and NEt_3 (30 mL) were deoxygenated by bubbling argon through the solution for 15 min in a high-pressure tube. Compound **26** (1.5 g, 3.55 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (374 mg, 2mol%), CuI (202 mg, 4mol%) and triethylsilylacetylene (3.6 mL, 15.98 mmol) were added under a gentle stream of argon and deoxygenation by bubbling argon through the mixture was continued for 1 min. The tube was sealed and the reaction mixture was heated at 90°C under stirring for 44 h. After cooling to room temperature, the solvents were evaporated to dryness. The black residue was filtered through a plug of silica gel to remove insoluble material eluting AcOEt . The organic layer was evaporated to dryness and the solid purified by column chromatography (SiO_2 ; eluent: cHex/AcOEt 1:1) to give **27** (2.12 g, 96%) as a yellow solid. IR (Neat): $\nu = 3329\text{ cm}^{-1}$ (OH), 2159 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.17$ (s, 1H), 6.96 (s, 2H), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.66 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.47 - 1.40 (m, 2H) 1.32 (m, 12H), 1.15 (s, 42H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.71, 127.94, 124.69, 118.45, 106.30, 91.03, 68.30, 63.23, 32.95, 29.72, 29.68, 29.64, 29.56, 29.49, 29.95, 27.06, 26.14, 25.88, 18.81, 11.44$ ppm. MALDI-TOF MS: $m/z = 687.51$ $[\text{M}+\text{Cu}]^+$, calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Cu}$: 687.40.

Compound 28:



A solution of compound **27** (1.5 g, 2.39 mmol) and **1** (6.38 g, 7.17 mmol) in anhydrous CHCl_3 (9 mL) was stirred at -15°C . After 30 min, a solution of 3,5-bis(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (0.971 g, 3.10 mmol) in anhydrous CHCl_3 (1 mL) and Et_3N (0.5 mL, 3.58 mmol) were added. After 25 h, the reaction mixture was filtered over a plug of silica gel and eluted with CH_2Cl_2 . Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave **28** (1.97 g, 46 %) as a beige product. IR (Neat): $\nu = 2158 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.41$ (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 6.94 (s, 7H), 6.88 (s, 5H), 3.99 (m, 12H), 3.88 (m, 12H), 3.76 (s, 10H), 3.15 (m, 2H), 1.44 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.18 (s, 42H), 0.48 (m, 2H), 0.38 (m, 2H), 0.18 (m, 6H), 0.07 (m, 2H), -0.65 (m, 2H), -1.02 (m, 2H) ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 1790.96$ ($[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{140}\text{O}_{14}\text{SF}_6\text{Si}_2$: 1790.94). Elemental Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{102}\text{H}_{140}\text{O}_{14}\text{SF}_6\text{Si}_2$: C, 68.35; H, 7.87; found C, 68.51; H, 7.95.

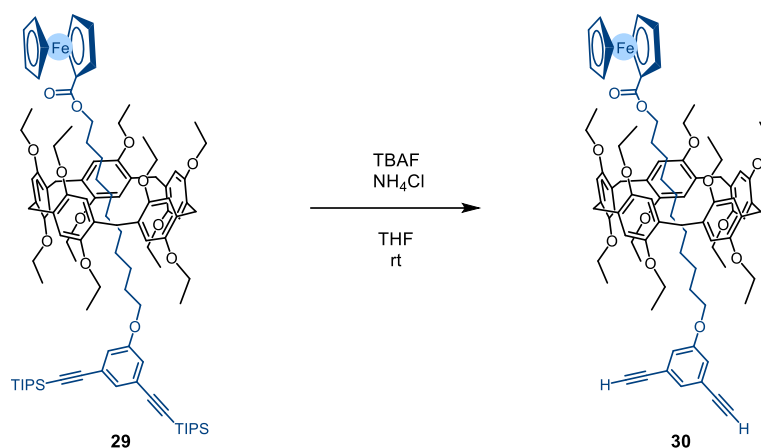
Compound 29:



3 Drops of crown ether 18-C-6 were added to a solution of **28** (0.500 g, 0.278 mmol), ferrocenecarboxylic acid (0.077 g, 0.334 mmol) and potassium carbonate (0.046 g, 0.334 mmol) in acetone (5 mL) and the mixture was heated under reflux. After 64 h, the reaction mixture was filtered over a plug of silica gel and eluted with CH_2Cl_2 . Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave **29** (0.435 g, 90 %) as an orange oil. IR (Neat): $\nu = 2158 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1716 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19$ (s, 1H), 6.96 (s, 5H), 6.91 (s, 2H), 6.88 (s, 5H), 4.85 (s, 2H), 4.44 (s, 2H), 4.25 (s, 5H), 4.21 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.99 (m, 10H), 3.89 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 2.77 (m, 2H), 1.67 (p, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.48 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.36 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.25 (m, 2H), 1.17 (s, 42H), 1.08 (m, 2H), 0.92 (m, 2H), 0.58 (m, 2H), -0.22 (m, 2H), -0.49 (m, 2H), -1.46 (m, 2H), -2.08 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.70$, 159.15, 149.58, 149.53, 128.41, 128.16, 127.56, 124.43, 117.74, 114.45, 113.80, 106.41, 90.95, 71.71, 70.06, 68.91, 64.33, 63.60, 63.06,

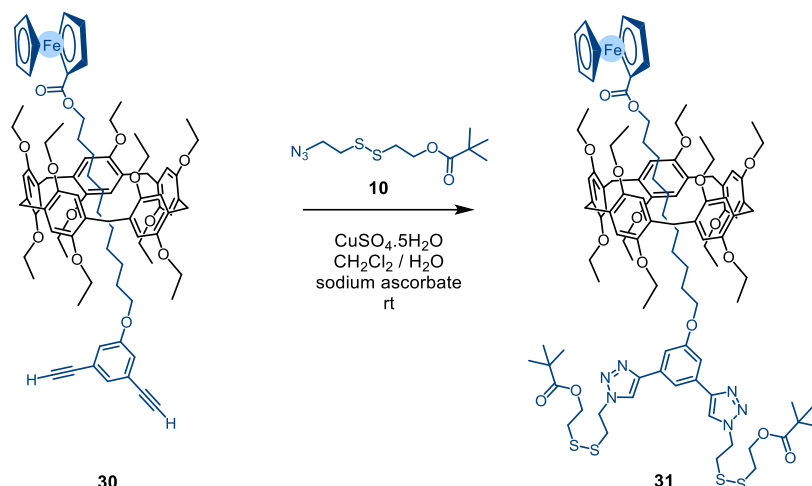
30.90, 30.84, 30.23, 30.18, 29.19, 29.16, 28.67, 28.48, 26.37, 22.02, 18.68, 15.56, 15.40, 11.36 ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 1727.00 [M]^+$, calcd for $C_{105}H_{146}O_{13}Si_2Fe$: 1727.96; $m/z = 890.46 [M]^+$, calcd for $C_{55}H_{70}O_{10}$: 890.49.

Compound 30:



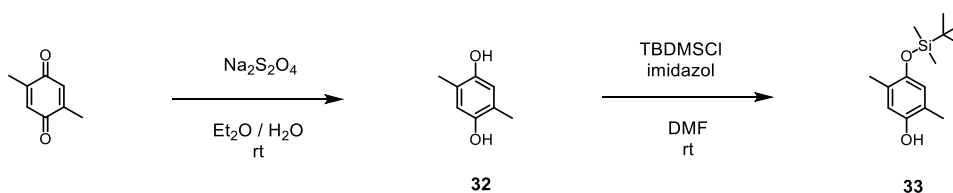
TBAF (0.48 mL, 0.48 mmol) was added to a solution of **29** (0.413 g, 0.239 mmol) in THF (2.5 mL). After 50 min, Et₂O (10 mL) and NH₄Cl aq (20 mL) were added and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with H₂O (3 x 50 mL). Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave **30** (0.306 g, 91 %) as an orange solid (mp : 155.7°C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.23$ (s, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.95 (s, 5H), 6.88 (s, 5H), 4.87 (s, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.27 (s, 5H), 4.20 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.96 (m, 10H), 3.87 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 3.11 (s, 2H), 2.64 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.48 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.35 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.24 (m, 2H), 1.09 (m, 2H), 0.94 (m, 2H), 0.62 (m, 2H), -0.10 (m, 2H), -0.65 (m, 2H), -1.27 (m, 2H), -2.05 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 159.26, 149.64, 149.63, 128.47, 128.18, 127.54, 123.17, 118.23, 114.61, 113.81, 82.86, 77.47, 70.03, 68.89, 64.33, 63.81, 63.08, 30.89, 30.84, 30.23, 30.15, 29.16, 28.86, 28.05, 26.32, 22.10, 15.55, 15.46$ ppm. Elemental Anal. Calcd (%) for C₈₇H₁₀₆O₁₃Fe: C, 73.81; H, 7.55; found C, 73.42; H, 7.57.

Compound 31:



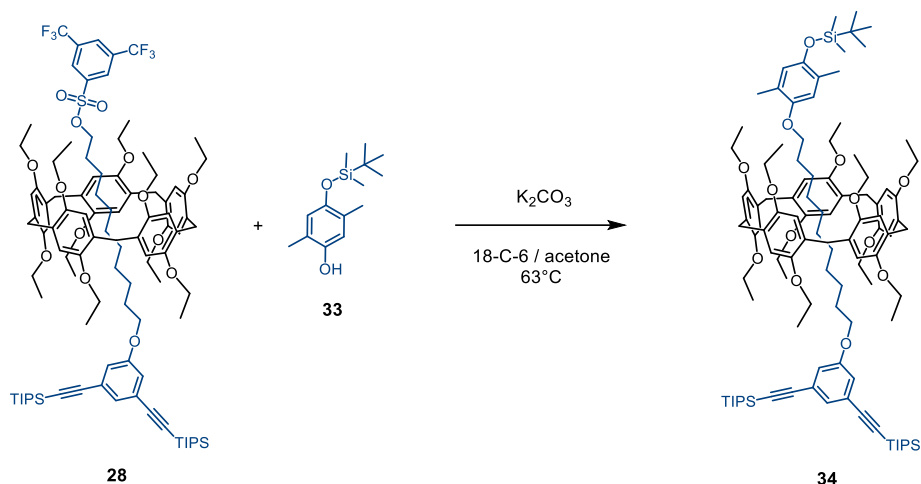
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.007 g, 0.030 mmol) was added to a solution of compound **30** (0.216 g, 0.191 mmol), sodium ascorbate (0.012 g, 0.060 mmol) and compound **10** (0.080 g, 0.303 mmol) in a 3:2 mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (2 mL). After 71 h, the solution was washed with H_2O (3 x 20 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 0.5% to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1%) gave **31** (0.190 g, 65%) as an orange oil solid. IR (Neat): $\nu = 1723 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.96$ (s, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.45 (s, 2H), 6.95 (s, 5H), 6.90 (s, 5H), 4.88 (s, 2H), 4.78 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 4.48 (s, 2H), 4.36 (t, $J = 6.4$ Hz, 5H), 4.30 (s, 4H), 4.03 (m, 10H), 3.89 (m, 12H), 3.76 (s, 10H), 3.61 - 3.49 (m, 2H), 3.24 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.98 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.48 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.39 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.22 (s, 18H), 1.15 (m, 2H), 0.68 (m, 2H), 0.19 (m, 2H), 0.08 (m, 4H), -0.08 (m, 2H), -0.19 (m, 2H), -0.57 (m, 2H), -0.65 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.48, 171.48, 160.56, 149.72, 149.66, 147.62, 132.36, 128.33, 128.24, 121.15, 115.50, 114.32, 113.97, 111.46, 70.12, 68.90, 64.87, 63.56, 63.24, 62.04, 49.09, 38.96, 38.06, 37.43, 30.47, 30.43, 29.58, 29.33, 29.29, 29.27, 29.16, 27.32, 25.49, 24.39, 15.72, 15.66$ ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 1940.77$ $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{105}\text{H}_{140}\text{O}_{17}\text{N}_6\text{S}_4\text{Fe}$: 1940.85; $m/z = 2003.73$ $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{105}\text{H}_{140}\text{O}_{17}\text{N}_6\text{S}_4\text{FeCu}$: 2003.78. Elemental Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{105}\text{H}_{140}\text{O}_{17}\text{N}_6\text{S}_4\text{Fe}$: C, 64.93; H, 7.27; N, 4.33; found C, 64.72; H, 7.40; N, 4.20.

Compound 33:



A solution of sodium hydrosulfite (15.35 g, 88.13 mmol) in H₂O (100 mL) was added drop by drop to a solution of 2,5-dimethyl-1,4-benzoquinone (2 g, 14.68 mmol) in Et₂O (100 mL) at 0°C. After 2h, Et₂O (100 mL) was added and the layers were separated. The organic layer was washed with a 10% HCl aqueous solution, dried with Na₂SO₄ to give **32** (1.14 g, 56 %) as a colourless solid. Then *tert*-butyldimethylsilylchloride (2.18 g, 14.47 mmol) was added to a solution of **32** (2 g, 17.37 mmol) and imidazole (1.18 g, 17.37 mmol) and in DMF (10 mL). After 48 h, DMF was removed under reduced pressure, CH₂Cl₂ (50 mL) and NH₄Cl aq (50 mL) were added and the organic layer was washed with 3x50 mL H₂O. Purification by column chromatography (SiO₂; cHex to CH₂Cl₂) gave **33** (1.07 g, 29%) as colourless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.55 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 4.34 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.01 (s, 9H), 0.18 (s, 6H) ppm. (Menichetti, Stefano; Amorati, Riccardo; Bartolozzi, Maria Grazia; Pedulli, Gian Franco; Salvini, Antonella; Viglianisi, Caterina. Eur. J. Org. Chem **2010**, *11*, 2218-2225)

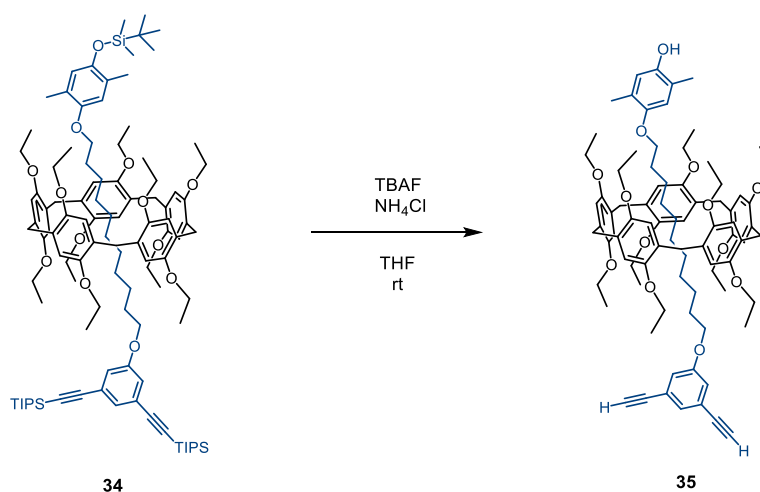
Compound 34:



3 Drops 18-C-6 of crown ether were added to a solution of compound **28** (0.600 g, 0.334 mmol), compound **33** (0.101g, 0.401 mmol) and potassium carbonate (0.055 g, 0.401 mmol) in acetone (2 mL). After heating during 24 h at 56°C, the reaction mixture was filtered over a plug of silica gel and eluted with CH₂Cl₂. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ /cHex 2:8) gave **34** (0.319 g, 54%) as a colourless oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (s, 1H), 6.96 (s, 5H), 6.91 (s, 2H), 6.88 (s, 5H), 6.63 (s, 1H), 6.59 (s, 1H), 3.99 (m, 10H), 3.89 (m, 13H), 3.75 (s, 10H), 2.80 (dt, *J* = 15.6, 7.9 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.70 (m, 2H), 1.46 (t, *J* = 6.9 Hz, 15H), 1.36 (t, *J* = 6.9 Hz, 15H), 1.26 (m, 2H), 1.18 (s, 42H), 1.03 (s, 10H), 0.90 (m,

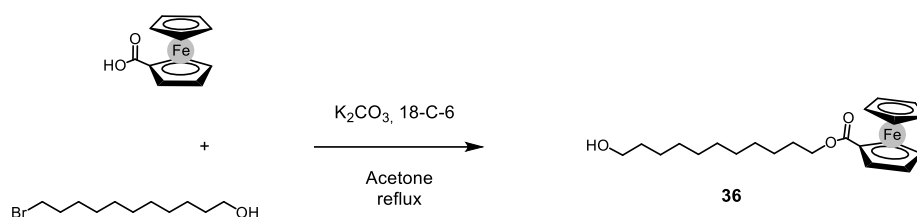
2H), 0.55 (m, 2H), 0.20 (s, 6H), -0.23 (m, 2H), -0.45 (m, 2H), -1.46 (m, 2H), -2.05 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 159.28, 151.50, 149.72, 149.66, 147.08, 128.53, 128.29, 127.70, 126.16, 124.59, 124.57, 121.24, 117.88, 114.55, 114.28, 113.94, 106.53, 91.08, 69.06, 68.80, 63.71, 63.21, 31.08, 30.97, 30.42, 30.39, 29.99, 29.29, 28.79, 28.65, 26.67, 25.98, 22.25, 18.82, 18.40, 17.06, 16.03, 15.62, 15.54, 11.49 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 1749.15 ($[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{108}\text{H}_{160}\text{O}_{13}\text{Si}_3$: 1749.11. Elemental Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{108}\text{H}_{160}\text{O}_{13}\text{Si}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 73.34; H, 9.21; found C, 73.72; H, 9.25.

Compound 35:



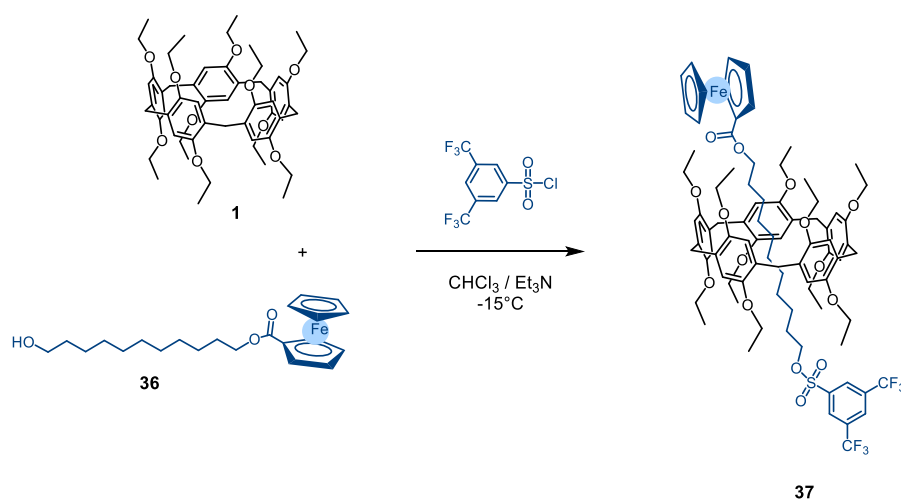
TBAF (0.49 mL, 0.496 mmol) was added to a solution of compound **34** (0.290 g, 0.165 mmol) in THF (2 mL). After 1h30, Et_2O (5 mL) and NH_4Cl aq (10 mL) were added and the aqueous layer was extracted with Et_2O (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with H_2O (3 x 30 mL). Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave **35** (0.209 g, 96 %) as a yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.23 (s, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.94 (s, 5H), 6.87 (s, 5H), 6.63 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 3.95 (m, 10H), 3.88 (m, 12H), 3.75 (s, 10H), 3.10 (s, 2H), 2.67 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.68 (m, 2H), 1.46 (t, J = 6.9 Hz, 15H), 1.35 (t, J = 6.9 Hz, 15H), 1.25 (m, 2H), 1.06 (m, 2H), 0.94 (m, 2H), 0.62 (m, 2H), -0.08 (m, 2H), -0.55 (m, 2H), -1.23 (m, 2H), -1.98 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 159.37, 151.32, 149.76, 147.22, 128.57, 128.30, 127.67, 125.38, 123.30, 121.16, 118.35, 117.66, 114.70, 114.56, 113.96, 82.96, 77.63, 69.07, 69.02, 63.91, 63.22, 30.99, 30.39, 30.35, 29.95, 29.27, 28.97, 28.22, 26.57, 22.32, 15.97, 15.86, 15.60, 15.57 ppm.

Compound 36:



3 Drops of 18-C-6 crown ether were added to a solution of ferrocenecarboxylic acid (0.2 g, 0.869 mmol), 11-bromo-1-undecanol (0.240g, 0,955 mmol) and potassium carbonate (0.132 g, 0.955 mmol) in acetone (10 mL). After heating under reflux for 72h, the reaction was filtrated by over a plug of silica and eluted with CH_2Cl_2 . Purification by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) gave **36** (0.347g, 100%) as an orange oil. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.82 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 4.2 (s, 5H), 4.18 (t, J = 6.5 Hz, 2H), δ = 3.64 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.70 (q, J = 6.5 Hz, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.38 - 1.25 (m, 12H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.93, 71.74, 71.57, 70.40, 70.03, 64.41, 64.22, 63.12, 32.93, 29.66, 29.65, 29.60, 29.51, 29.37, 29.25, 29.00, 28.59, 26.15, 25.84 ppm. Elemental Anal. Calcd (%) for $C_{22}H_{32}O_3Fe \cdot (0.1)CH_2Cl_2$: C, 65.28; H, 7.98; found C, 65.25; H, 8.24.

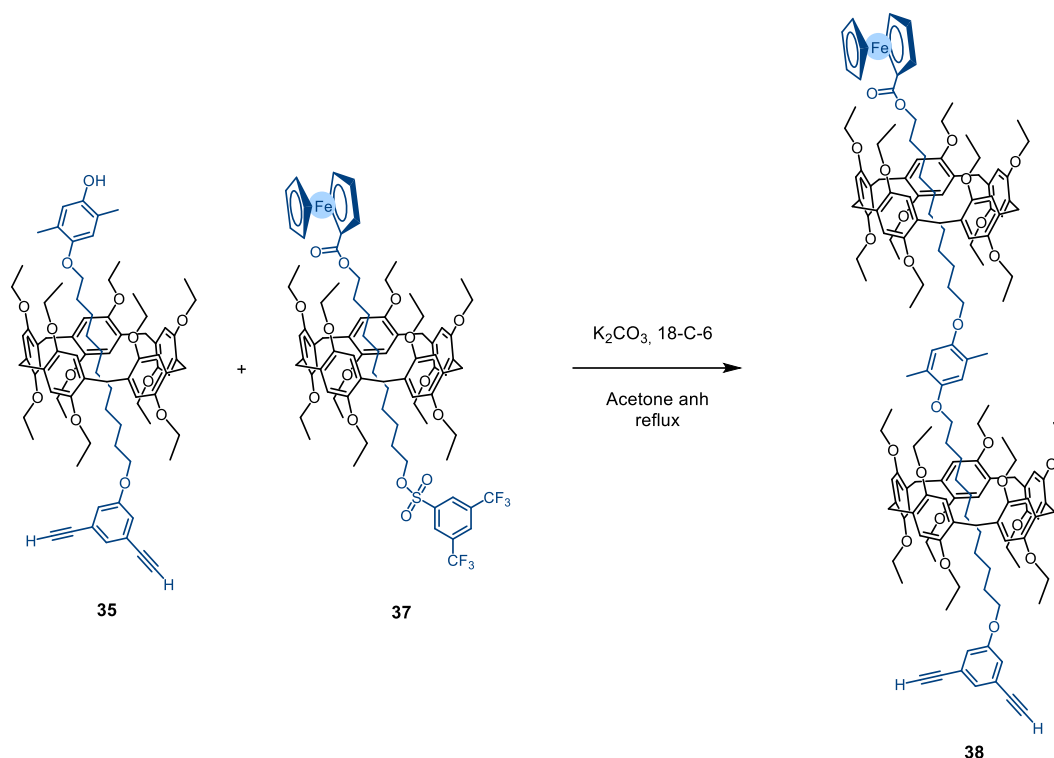
Compound 37:



Compound **36** (0.242 g, 0.606 mmol) was added to a solution of **1** (1.62 g, 1.818 mmol) in anhydrous $CHCl_3$ (4.5 mL) at $-15^\circ C$. After 30 min, a solution of 3,5 bis(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (0.227 g, 0.727 mmol) in anhydrous $CHCl_3$ (1 mL) and Et_3N (0.13 mL, 0.909 mmol) were added. After 2 h, the reaction was filtrated over a plug of silica gel and eluted with CH_2Cl_2 . Purification by gel permeation

chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave **37** (0.331g, 35 %) as an orange solid (mp : 121°C). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.39 (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 6.87 (d, J = 5.8 Hz, 10H), 4.91 (s, 2H), 4.50 (s, 2H), 4.32 (s, 5H), 4.13 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.96 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.73 (s, 10H), 3.57 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.47 (t, J = 6.9 Hz, 15H), 1.38 (t, J = 6.9 Hz, 15H), 1.06 (m, 2H), 0.85 (m, 2H), 0.65 (m, 2H), 0.19 (m, 4H), -0.68 (m, 2H), -1.74 (m, 2H), -1.85 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 171.62, 149.59, 149.48, 140.36, 133.39, 128.36, 128.20, 127.92, 114.11, 113.91, 72.54, 69.83, 64.36, 63.50, 63.11, 30.92, 30.13, 30.04, 29.78, 29.19, 29.11, 28.87, 27.14, 26.36, 22.28, 15.53, 15.33 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 1566.58 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{85}\text{H}_{104}\text{O}_{15}\text{SF}_6\text{Fe}$: 1566.63; m/z = 891.40 $[\text{M}+\text{H}]^+$, calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_{10}$: 890.49. Elemental Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{85}\text{H}_{104}\text{O}_{15}\text{SF}_6\text{Fe}$: C, 65.13; H, 6.69; found C, 65.21; H, 6.77.

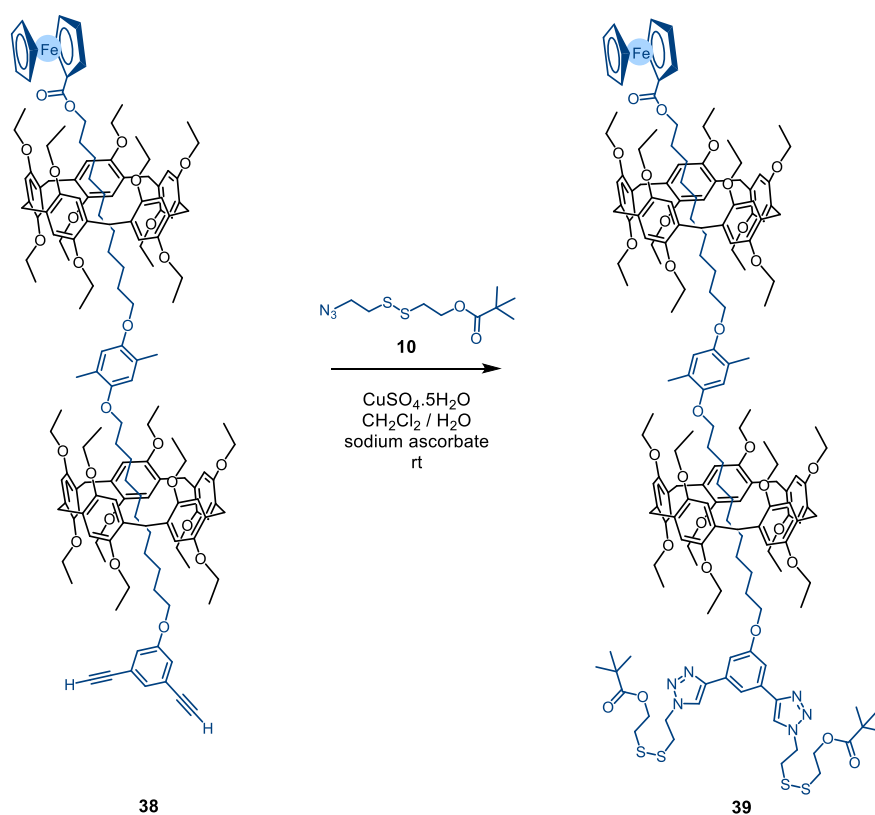
Compound 38:



3 Drops of 18-C-6 crown ether were added to a solution of compound **35** (0.104 g, 0.078 mmol), compound **37** (0.107 g, 0.068 mmol) and potassium carbonate (0.010 g, 0.07 mmol) in acetone (3 mL). The mixture was heated under reflux. After 3h, the reaction was filtrated by over a plug of silica gel and eluted with CH_2Cl_2 . Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave **38** (0.06g, 34 %) as an orange oil. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.23 (s, 1H), 6.96 (s, 2H), 6.95 (s, 5H), 6.91 (d, J = 4.3 Hz, 10H), 6.89 (s, 5H), 6.72 (d, J = 3 Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 4.44 (s, 2H), 4.28 (s, 5H), 4.00 (m, 20H), 3.87 (m, 20H), 3.76 (s, 24H), 3.55 (m, 2H), 3.11 (s, 2H), 2.67 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.73 (m, 2H), 1.48 (t, J = 6.9 Hz, 30H),

1.43 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.36 (t, $J = 6.9$ Hz, 15H), 1.29 (m, 2H), 1.13 - 0.91 (m, 8H), 0.62 (m, 2H), -0.10 (m, 8H), -0.21 (m, 4H), -0.35 - -0.55 (m, 4H), -0.59 (m, 2H), -1.27 (m, 2H), -2.01 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.66, 149.64, 149.61, 149.57, 128.46, 128.26, 128.19, 128.14, 123.18, 118.24, 114.60, 114.20, 113.89, 113.84, 82.85, 77.48, 68.91, 63.80, 63.36, 63.16, 63.10, 30.90, 30.26, 29.16, 28.85, 25.15, 22.17, 16.25, 15.61, 15.50, 15.46$ ppm. MALDI-TOF-MS: $m/z = 2595.29$ ($[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{161}\text{H}_{206}\text{O}_{25}\text{Fe}$: 2595.41; $m/z = 890.50$ $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_{10}$: 890.49).

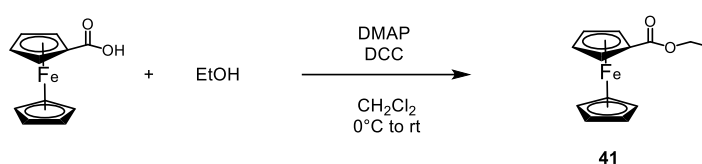
Compound 39 :



$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.005 g, 0.020 mmol) was added to a solution of compound **38** (0.029 g, 0.011 mmol), sodium ascorbate (0.008 g, 0.040 mmol) and **10** (0.0058 g, 0.022 mmol) in a 3:2 mixture $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (2 mL). After 24 h, the solution was washed with H_2O (3 x 10 mL) and concentrated. Purification by column chromatography (SiO_2 ; CH_2Cl_2 to AcOEt/cHex 30:70) gave **39** (0.026 g, 76%) as an orange oil. IR (Neat): $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.96$ (s, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.46 (s, 2H), 6.96 (s, 5H), 6.92 (d, $J = 2.3$ Hz, 10H), 6.91 (s, 5H), 6.73 (s, 2H), 4.86 (s, 2H), 4.78 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 4.46 (s, 2H), 4.37 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 4.27 (s, 5H), 4.01 (m, 20H), 3.89 (m, 22H), 3.77 (s, 20H), 3.68 - 3.50 (m, 6H), 3.24 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 2.98 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 2.29 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 1.44 (m, 60H), 1.25 (s, 4H), 1.22 (s, 18H), 1.02 (m, 4H), 0.75 (m, 2H), 0.23 - 0.19 (m, 6H), -0.02 - -0.26 (m, 12H), -0.36 - -0.51

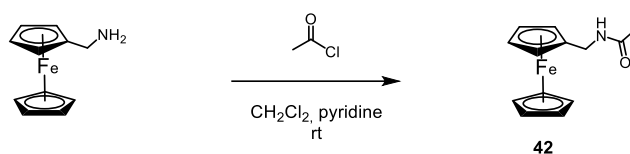
(m, 6H), -0.59 (s, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 178.49, 160.53, 151.04, 150.89, 149.79, 149.73, 149.69, 147.61, 132.38, 128.64, 128.38, 128.36, 128.34, 128.25, 123.76, 123.70, 120.90, 115.37, 114.33, 114.29, 114.22, 114.20, 114.06, 114.01, 111.45, 71.36, 70.27, 69.93, 69.18, 69.15, 68.87, 64.99, 63.54, 63.48, 63.41, 63.28, 62.02, 48.99, 38.96, 37.99, 37.39, 30.56, 30.52, 30.43, 30.38, 30.30, 30.19, 29.99, 29.95, 29.83, 29.62, 29.53, 29.30, 29.26, 29.19, 29.13, 29.02, 27.32, 25.57, 25.28, 24.50, 16.43, 16.42, 15.72, 15.64, 15.61 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 3121.75 ($[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{179}\text{H}_{240}\text{O}_{29}\text{N}_6\text{S}_4\text{Fe}$: 3121.57). Elemental Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{179}\text{H}_{240}\text{O}_{29}\text{N}_6\text{S}_4\text{Fe}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 67.37; H, 7.60; N, 2.61 found C, 67.06; H, 7.64; N, 2.68.

Compound 41:



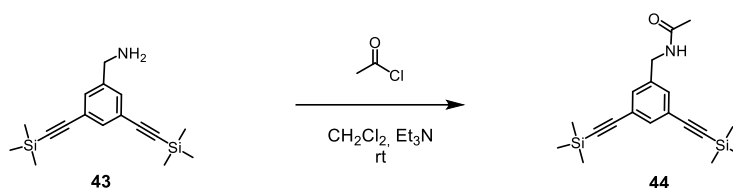
DCC (0.089 g, 0.435 mmol) was added to a solution of ferrocenecarboxylic acid (0.1 g, 0.435 mmol), DMAP (0.053 g, 0.435 mmol) and ethanol (0.5 mL) in CH_2Cl_2 (3 mL) at 0°C . After 2 h, the precipitate was filtered and the solvent evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2 ; eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1%) gave compound **41** (0.079 g, 70%) as an orange oil. IR (Neat): ν = 2158 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1709 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.80 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 4.38 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 4.28 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.20 (s, 5H), 1.35 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

Compound 42:



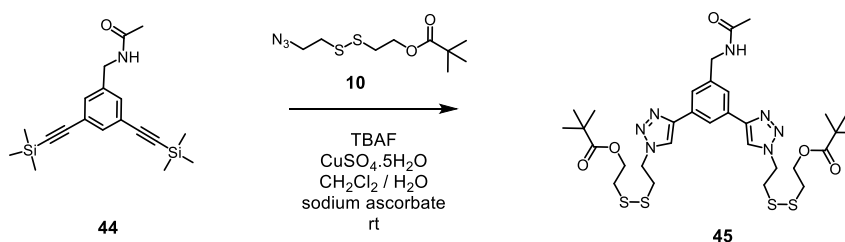
A solution of acetyl chloride (0.05 mL, 0.703 mmol) was added to a solution of ferrocenemethylamine (0.120 g, 0.557 mmol), pyridine (0.06 mL, 0.742 mmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) at room temperature. After 20h, the mixture was diluted in CH_2Cl_2 and washed with H_2O (3 x 50 mL). Purification by column chromatography (SiO_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1 %) gave **42** (0.068g, 48%) as an orange solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.60 (s, 1H), 4.16 (m, 11H), 1.97 (s, 3H).

Compound 44:



A solution of acetyl chloride (0.1 mL, 1.24 mmol) was added to a solution of compound **43** (0.310 g, 1.03 mmol), Et₃N (0.3 mL, 2.06 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) at room temperature. After 5h, the mixture was washed with H₂O (4 x 75 mL). Purification by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂/MeOH 0.4 %) gave **44** (0.265g, 45%) as a colourless glassy product. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 5.82 (s, 1H), 4.35 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 2.02 (s, 3H), 0.23 (s, 18H).

Compound 45:



TBAF (0.20 mL, 0.20 mmol) was added drop by drop to a solution of **44** (0.167 g, 0.29 mmol), CuSO₄·H₂O (0.009 g, 0.029 mmol), sodium ascorbate (0.018 g, 0.09 mmol) and compound **10** (0.160 g, 0.63 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (2 mL). After 6 days, the solution was washed with H₂O (5 x 100 mL). Purification by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂ to EtOAc / MeOH 3%) gave **45** (0.070 g, 33 %) as an colourless glassy product. ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.13 (s, 1H), 7.94 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 6.19 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 4.73 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 4.49 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 4.33 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 3.21 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 2.95 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 2.06 (s, 3H), 1.20 (s, 18H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 178.38, 170.17, 147.08, 139.78, 131.48, 124.91, 122.05, 120.96, 61.91, 48.94, 43.58, 38.83, 37.85, 37.23, 27.19, 23.37. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 724.22 [M+H]⁺, calcd for C₃₁H₄₅O₅N₇S₄: 723.23.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

3.1 Introduction

Un rotaxane est une molécule possédant une structure unique, ces « molécules mécaniquement entrelacées » souvent représentés comme un haltère autour duquel gravite un anneau au centre de son axe. Le potentiel à former des dispositifs nanométriques¹ tels que des navettes moléculaires² ou des commutateurs a attiré de nombreux scientifiques. La première synthèse d'un rotaxane a été publiée en 1967, par Ian Thomas Harrison et Shuyen Harrison³. La méthode mise en œuvre consistait à traiter un macrocycle aliphatique greffé sur une résine avec une solution de décane-1,10-diol, utilisé comme l'axe, et de chlorure de triphénylméthyle utilisé comme bouchon afin de former un rotaxane de façon statistique. La démarche a été répétée 70 fois, avant que le macrocycle soit séparé de son support afin de donner après purification un [2]rotaxane avec 6 % de rendement. En 1969, le groupe de Gottfried Schill et Hubertus Zollenkopf publia la synthèse d'un [2]rotaxane par une voie de synthèse dirigée⁴. Celle-ci nécessita beaucoup d'étapes de synthèse pour un faible rendement final. Depuis les années 60, la synthèse de rotaxane a considérablement progressé et de bons rendements peuvent être obtenus en pré-organisant les composants. Cette pré-organisation peut avoir lieu par des liaisons hydrogènes, une coordination de métaux, des effets hydrophobes, des liaisons covalentes⁵ ou encore par π -stacking. En ont découlé différentes stratégies de synthèse pour la préparation de [n]rotaxane (figure 1).

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

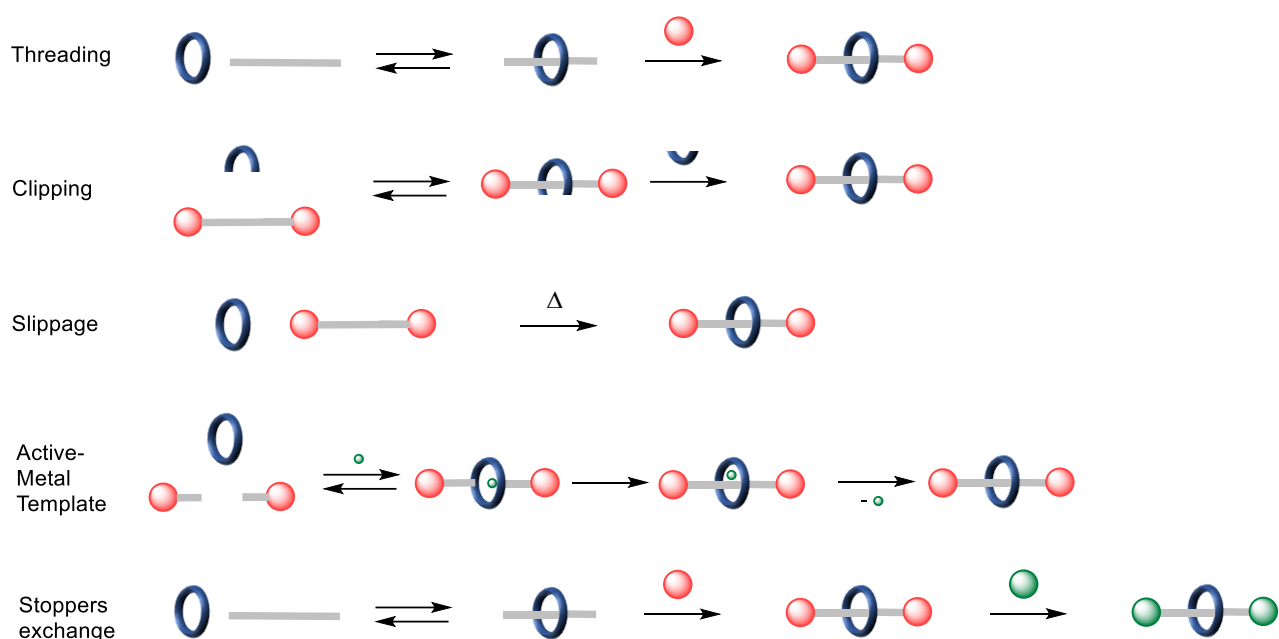


Figure 1. Différentes stratégies développées pour la préparation de [n]rotaxane.

Threading : Cette méthode est la première à avoir vu le jour. Elle consiste à introduire un axe dans un macrocycle dans le but de former un complexe d'inclusion, puis d'y ajouter des bouchons afin d'obtenir un [2]rotaxane. Aujourd'hui encore, cette méthode est la plus utilisée pour la préparation de rotaxane. Comme exemple, le groupe de Davide S. Lawrence, a formé un [2]rotaxane via des interactions non-covalentes⁶ en introduisant un sel de diamonium au sein d'une β -cyclodextrine avant de verrouiller le système par échange d'ions avec du tétraphénylborate de sodium.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

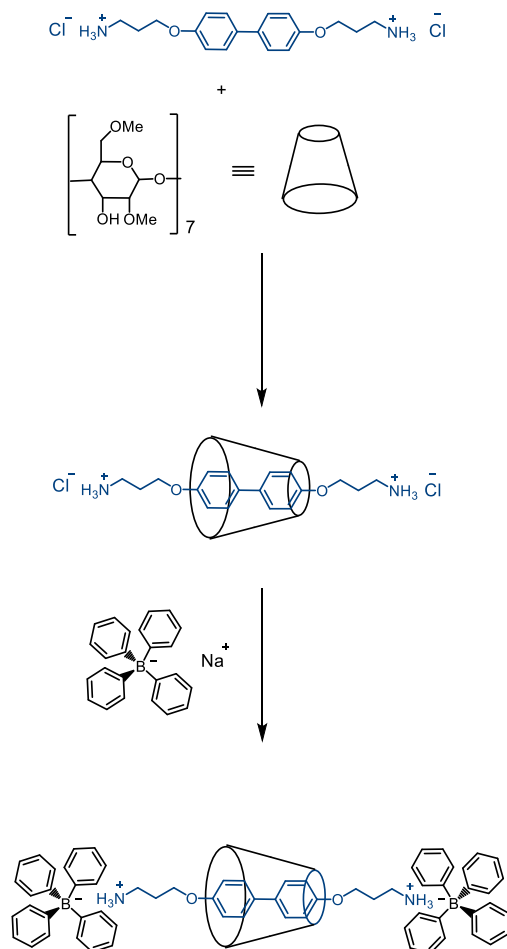


Figure 2. Préparation d'un [2]rotaxane par stratégie de threading.

Clipping : Cette méthode vu le jour un peu plus tard dans les années 90. Elle consiste à construire un macrocycle autour d'un axe portant déjà des bouchons. La présence de sites de reconnaissance sur l'axe et le macrocycle vont permettre de favoriser l'association de ces deux éléments. Le groupe de Sir J. Fraser Stoddart a initié⁷ cette méthode et l'a fait évoluer afin d'obtenir une méthode efficace⁸ de la synthèse de [2]rotaxane. Par exemple en formant un macrocycle, composé d'une partie dialdéhyde et diamine, autour d'un axe dialkylammonium suivie de réductions des liaisons imines afin d'introduire une stabilité cinétique au système.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

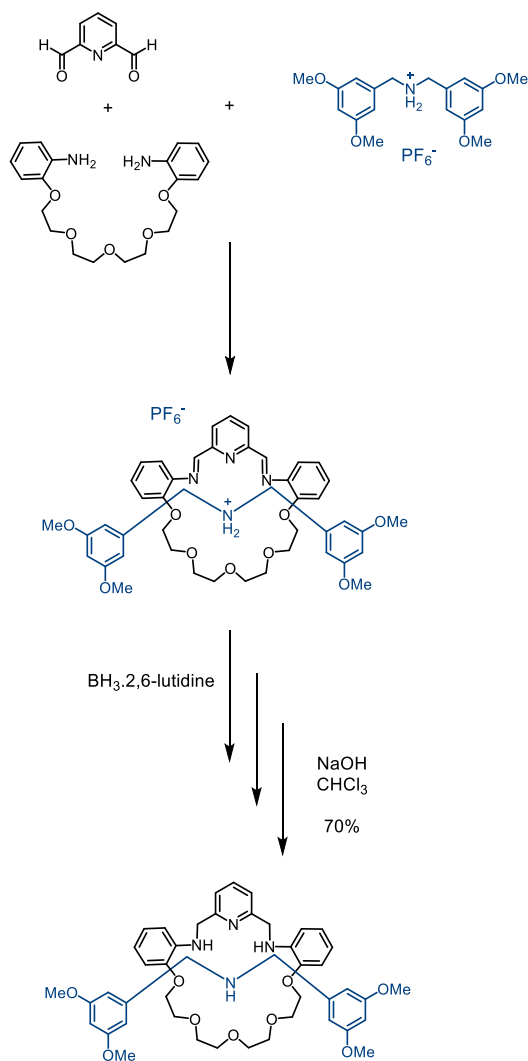


Figure 3. Préparation d'un [2]rotaxane par une stratégie de clipping.

Slippage : Cette méthode est apparue deux ans après la méthode de clipping. Elle est basée sur la complémentarité de taille entre le macrocycle contenant des sites de reconnaissance pour se lier à l'axe et les bouchons qui fermeront le système. Le groupe de Sir J. Fraser Stoddart a publié le premier exemple⁹ de formation d'un [2]rotaxane et [3]rotaxane par cette méthode. Il montra que l'élévation de la température va permettre de franchir la barrière de potentiel permettant l'enfilage de l'axe au sein du macrocycle. Une fois revenu à température ambiante, l'énergie est trop faible pour modifier le système, formant ainsi un rotaxane stable.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

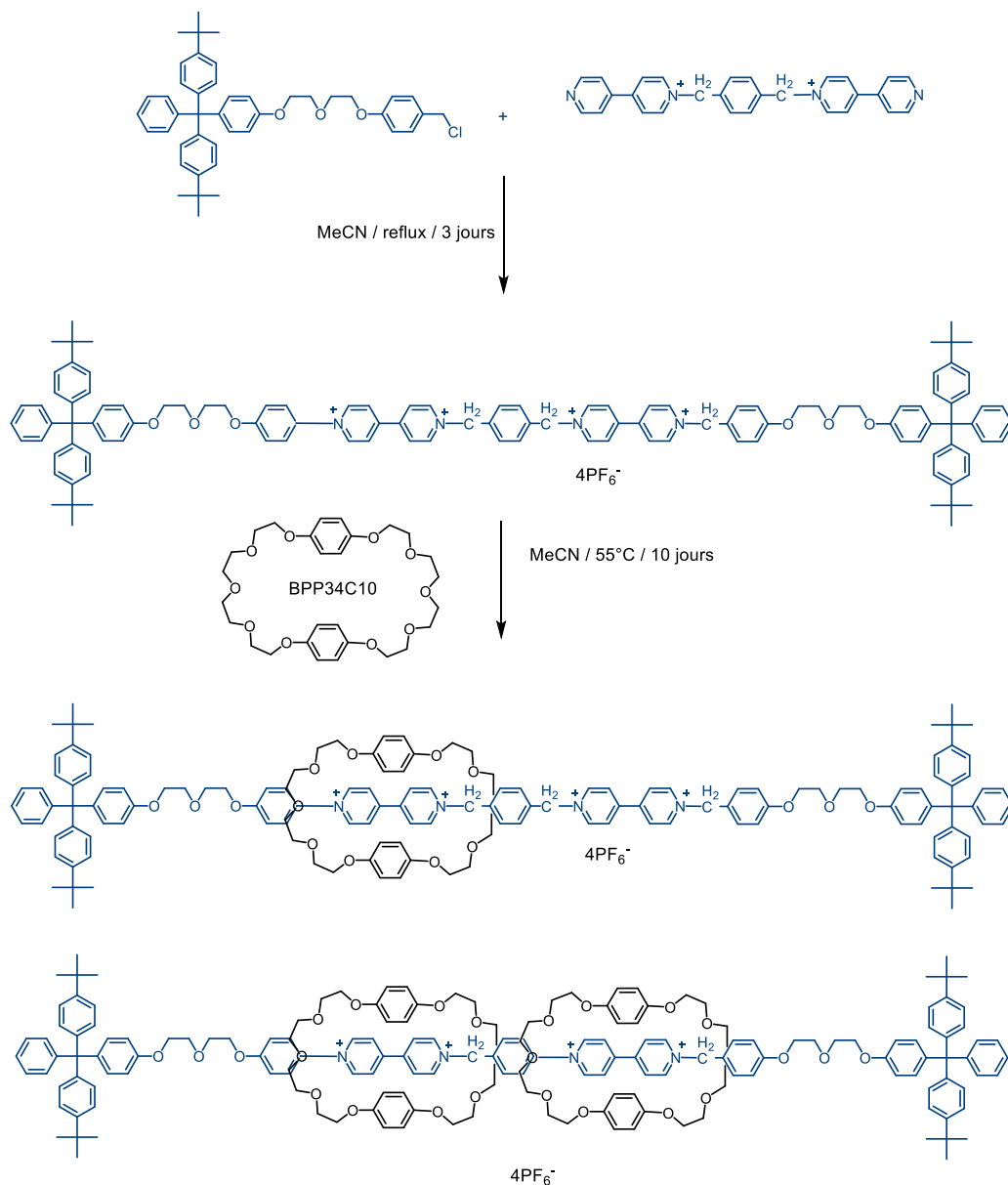


Figure 4. Préparation d'un [2] et [3] rotaxane par slippage.

Active-Metal Template : Une des méthodes les plus récentes, elle consiste à utiliser un métal de transition comme *template* pour un pré-assemblage des différentes parties du rotaxane. Ce métal aura un double rôle, car il servira également de catalyseur pendant la réaction. Cette méthode fut utilisée pour la première fois en 2007 par le groupe de David Leigh en introduisant un macrocycle comme ligand dans un complexe de palladium¹⁰. Ce dernier va réaliser un couplage entre deux alcynes terminaux, puis par une réaction d'élimination réductrice à l'intérieur du macrocycle, former le [2]rotaxane correspondant.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

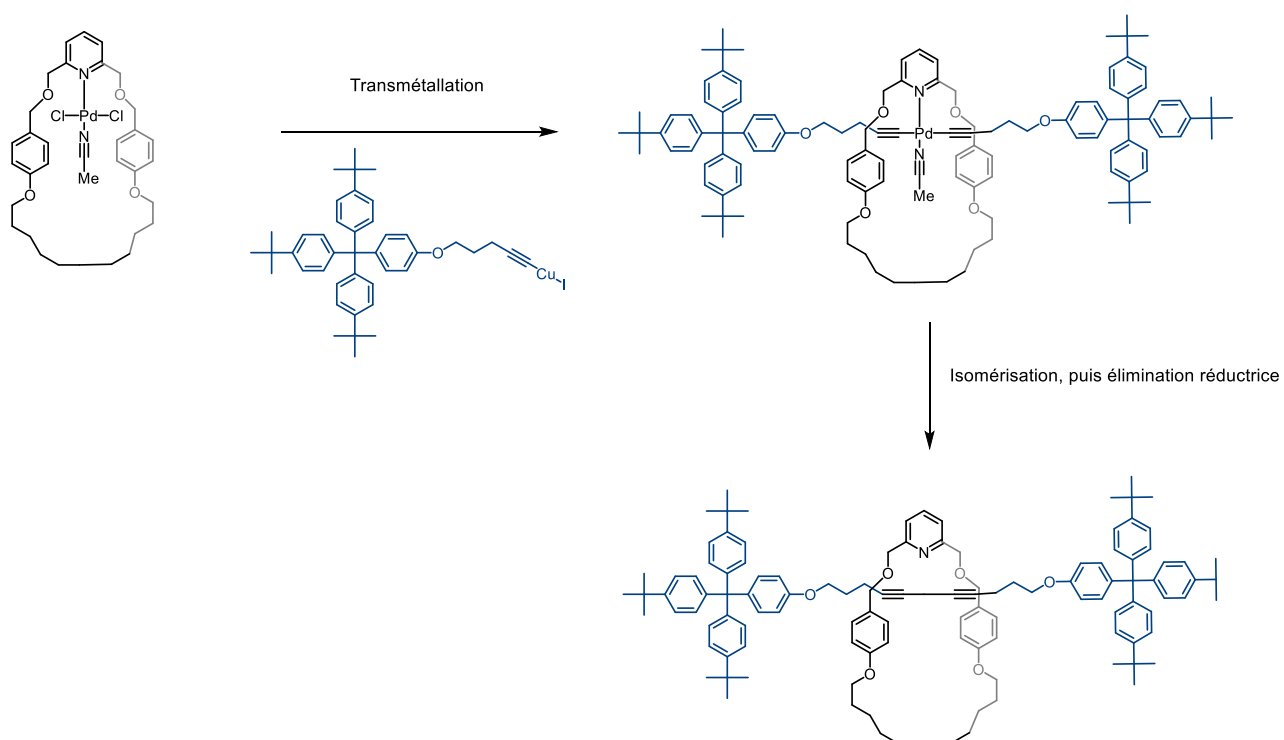


Figure 5. Préparation d'un [2]rotaxane par *active-metal template*.

Stoppers exchange : Cette méthode apparue dans la littérature au début des années 2000 et a pour but de post-fonctionnaliser un rotaxane en lui insérant des bouchons activés qui seront échangés par d'autres bouchons pour obtenir le rotaxane souhaité. Dans la littérature, très peu d'exemples décrivent un tel échange. Le premier d'entre eux a été publié par le groupe de Sir J. Fraser Stoddart. Le principe consistait en la formation d'un [2]rotaxane « intermédiaire », possédant un bouchon inerte et un bouchon interchangeable. S'ensuit un échange de bouchons pour obtenir le [2]rotaxane désiré. Pour cela il synthétisa un [2]rotaxane portant un groupement triphénylphosphine, qu'il traita avec NaH formant un ylure de phosphore qui lui-même réagira avec un bouchon portant une fonction aldéhyde¹¹. Par cette méthode il a été possible de former également un [3] rotaxane linéaire ainsi qu'un [4]rotaxane branché.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

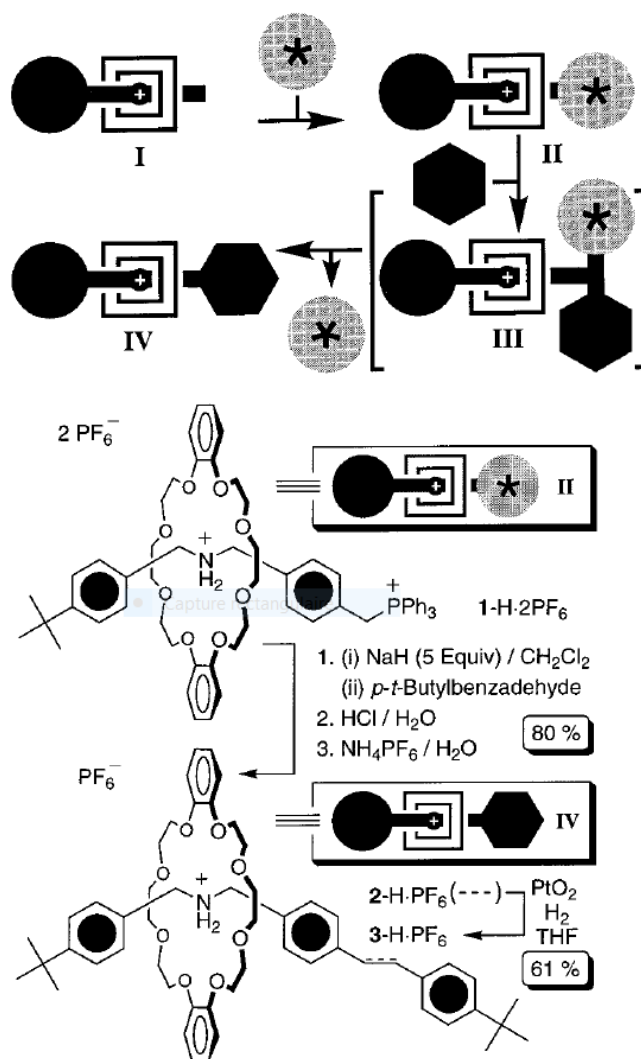


Figure 6. Principe de préparation d'un [2]rotaxane par échange de bouchons et schéma réactionnel de l'échange de bouchons. Tirée de la littérature¹¹.

En 2005, Nobuhiro Kihara et Toshikazu Takata ont préparé un [2] rotaxane portant un groupement ester cinnamique. L'un des bouchons terminaux a été modifié avec un ester de malonate par la réaction d'allylation de Tsuji-Trost en présence d'un catalyseur au palladium, afin d'obtenir [2] rotaxane souhaité¹². Cette méthode a permis de remplacer l'un des bouchons sans déstructurer les rotaxanes formés.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

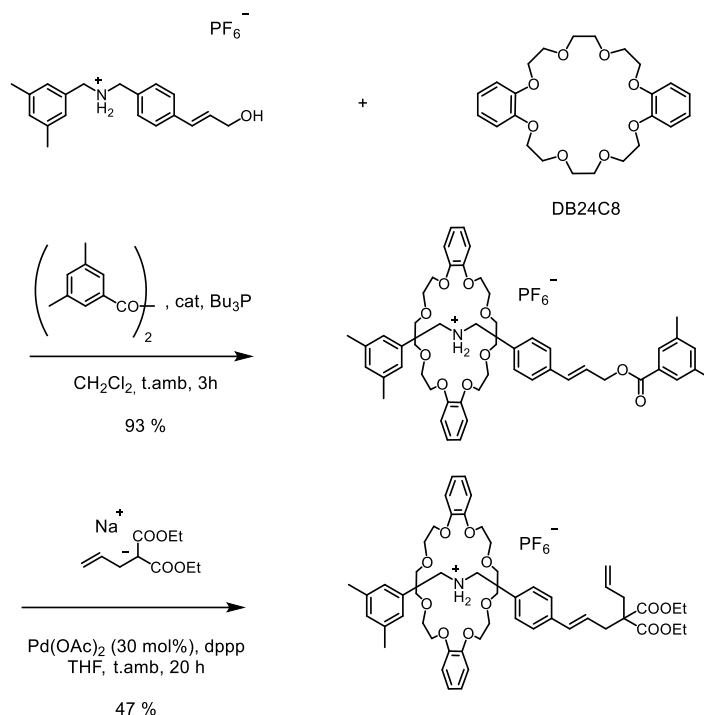


Figure 7. Schéma réactionnel suivi par Nobuhiro Kihara et Toshikazu Takata.

Il faudra ensuite attendre plus de dix ans pour qu'en 2017, le groupe de Jean-François Nierengarten s'intéressa à cette méthode et publia une méthode d'échange de bouchons basée sur un [2]rotaxane portant des esters activés. Ensuite un échange de bouchons possédant des fonctions amines est réalisé afin d'obtenir le un [2]rotaxane final portant des fonctions amides¹³. Il est important de noter que la deuxième étape ne repose pas sur la formation d'un intermédiaire hôte-invité. Ainsi il est possible de préparer des rotaxanes difficiles voire impossible à préparer par une approche synthétique en une seule étape basée sur l'introduction directe de bouchons. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à la synthèse de rotaxane comportant un pillar[5]arène comme macrocycle.

3 Pentafluorophénol esters comme bouchons échangeables pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs

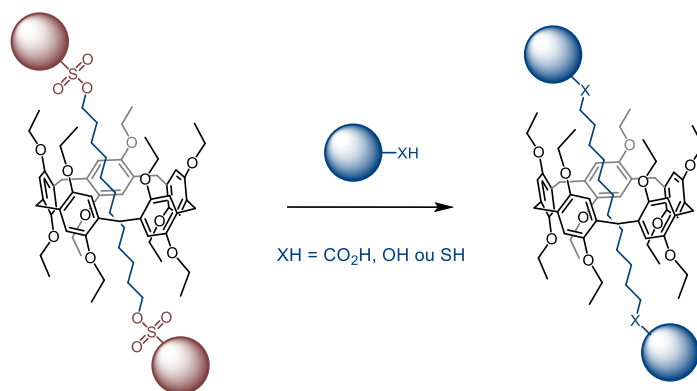


Figure 9. Bloc moléculaire avec des bouchons arylsulfonates pour des réactions d'échanges de bouchons avec divers nucléophiles.

Bien que cette méthode d'échange de bouchons ai amené de nombreux avantages à la synthèse de [2]rotaxanes, tels que l'utilisation d'une variété de nucléophiles comme bouchons et l'obtention de rotaxanes à l'échelle de plusieurs grammes, quelques inconvénients restent présents. La nature du bouchon activé, dinitrophénol ou sulfonate, sont des composés sensibles et requièrent des précautions particulières lors de leur utilisation. La purification de certains rotaxanes est difficile, l'utilisation de la silice est aussi à proscrire. Enfin les rendements obtenus ne sont pas toujours satisfaisants. Afin de pallier à ces difficultés, nous avons mis en place un travail de méthodologie de synthèse qui sera l'objet de ce chapitre. Ce travail a été soumis pour publication. Le manuscrit est intégré dans la présente thèse.

Pentafluorophenol esters as exchangeable stoppers for the construction of photoactive [2]rotaxanes

Marine Rémy,^[a] Iwona Nierengarten,^[a] Boram Park,^[a] Michel Holler,^[a] Uwe Hahn,^[a] and Jean-Francois Nierengarten*^[a]

Dedicated to Prof. Didier Astruc on the occasion of his 75th birthday

[a] M. Rémy, Dr. I. Nierengarten, B. Park, Dr. M. Holler, Dr. U. Hahn, Dr. J.-F. Nierengarten
Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires
Université de Strasbourg et CNRS (UMR 7402 LIMA), Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France
E-mail: nierengarten@unistra.fr

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Abstract: Stable pillar[5]arene-containing [2]rotaxane building blocks with pentafluorophenol ester stoppers have been efficiently prepared on a multi-gram scale. Reaction of these building blocks with various nucleophiles gave access to a wide range of [2]rotaxanes with amide, ester or thioester stoppers in good to excellent yields. The rotaxane structure is fully preserved during these chemical transformations. Actually, the addition-elimination mechanism at work during these transformations totally prevents the unthreading of the axle moiety of the mechanically interlocked system. The stopper exchange reactions were optimized both in solution and under mechanochemical solvent-free conditions. While amide formation is more efficient in solution, the solvent-free conditions are more powerful for the transesterification reactions. Starting from a fullerene-functionalized pillar[5]arene derivative, this new strategy gave easy access to a photoactive [2]rotaxane incorporating a C₆₀ moiety and two Bodipy stoppers. Despite the absence of covalent connectivity between the Bodipy and the fullerene moieties in this photoactive molecular device, efficient through space excited state interactions have been evidenced in this rotaxane.

• Introduction

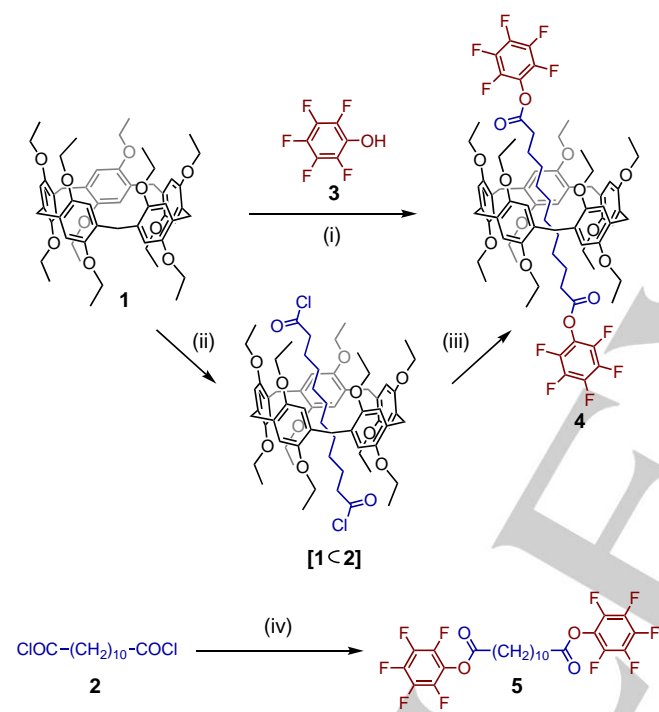
Mechanically interlocked molecules (MIMs) played a key role in the development of molecular machines.^[1-2] On the other hand, such structures are also appealing scaffolds for the construction of photoactive molecular devices in which complementary chromophores are associated into a single molecular ensemble but without being connected through covalent chemical bonds.^[3-9] As a result, intercomponent photochemical events observed in such systems occur exclusively through space.^[3-9] Sauvage was a pioneer in this particular field and his team has reported spectacular photoactive MIMs mimicking the ultra-fast charge separation observed in the natural photosynthetic system through the peculiar orientation of complementary porphyrinic moieties in rotaxanes constructed by a metal-templated approach.^[3-4] The same construction principle has been also intensively used to prepare photoactive fullerene-containing rotaxanes and catenanes.^[5-6] Further examples of photoactive MIMs in which through-space photoinduced electron or energy transfer events

have been evidenced were also prepared by using other synthetic approaches.^[7] As part of this research, we have recently shown that pillar[5]arene-containing rotaxanes are attractive scaffolds for the synthesis of photoactive MIMs.^[8-9] Their synthesis was however particularly difficult and new efficient methods for the preparation of pillar[5]arene-containing rotaxanes are needed to further develop this particular field. This prompted us to develop synthetic methodologies based on stopper exchange reactions from rotaxane building blocks incorporating 2,4-dinitrophenol ester or 3,5-bis(trifluoromethyl) benzenesulfonate stoppers.^[10-12] While very efficient for the preparation of rotaxanes incorporating an ethoxy functionalized pillar[5]arene moiety, major limitations of these building blocks are related to their moderate stability in particular on silica gel. As a result, their purification is often challenging. In order to solve this stability issue, we decided to further explore this strategy with new exchangeable stoppers. In this paper, we now report the preparation of pillar[5]arene-containing rotaxanes with pentafluorophenol ester stoppers. These building blocks have been obtained in almost quantitative yields and are perfectly stable on silica gel thus allowing easy purifications. When compared to the previous building block with 2,4-dinitrophenol leaving groups,^[10] the stopper exchange is not only limited to the reaction with amines to afford rotaxanes with amide stoppers. Effectively, rotaxanes with ester or thioester stoppers have been also efficiently prepared by treatment of the pentafluorophenol ester derivatives with alcohol, phenol or thiol reagents. Moreover, all the reported chemical transformations could be achieved in solution but also under mechanochemical solvent-free conditions. Finally, this new methodology has been successfully applied to the construction of a photoactive MIM incorporating a fullerene-functionalized pillar[5]arene derivative.

• Results and Discussion

Preparation of the [2]rotaxane building block. Pillar[5]arene-containing rotaxane building blocks incorporating activated ester stoppers are attractive building blocks for the preparation of a large variety of rotaxanes. We have recently shown that 2,4-dinitrophenol esters are well suited for such a purpose.^[10] However, partial hydrolysis of the 2,4-dinitrophenol ester

functions was observed on silica gel and purification of the rotaxane building blocks was only possible by recrystallisation. This strategy was efficient when ethoxypillar[5]arene was used as starting material but the preparation of related rotaxanes from more sophisticated pillar[5]arene derivatives was found difficult. It was thus decided to explore alternative activated stoppers for the construction of pillar[5]arene-containing rotaxanes. Pentafluorophenol ester derivatives attracted our attention. Owing to their easy preparation and their good stability, such derivatives are widely used to activate carboxylic acids for the efficient preparation of amides and esters.^[13-14] Based on molecular modeling, the pentafluorophenyl unit appears to be bulky enough to prevent the pillar[5]arene moiety from escaping the thread of the rotaxane (see ESI). The preparation of a [2]rotaxane with pentafluorophenol ester stoppers was first tested starting from ethoxypillar[5]arene **1** and diacyl chloride **2** (Scheme 1).



Scheme 1. Preparation of rotaxane building block **4** and dumbbell **5**. *Reagents and conditions:* (i) **2**, Et₃N, CHCl₃, -15°C (98%); (ii) **2**, CHCl₃, -15°C then evaporation; (iii) **2**, Et₃N, mixing in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 3 h (94%); (iv) **3**, Et₃N, CH₂Cl₂, 0°C (87%).

Successful rotaxane preparation relies on the ability of **1** and **2** to self-assemble into the appropriate pseudo-rotaxane precursor. The association constant (K_a) for the 1:1 supramolecular complex obtained from **1** and **2** is rather low ($\log K_a = 1.85$ in CDCl₃ at 25°C).^[15] It is therefore essential to properly adjust the experimental conditions used for the introduction of the stoppers in order to favor the assembly of **1** with **2**. For this reason, all the stoppering reactions were performed at the highest possible concentration and at the lowest possible temperature (-15°C). The reaction of diacyl chloride **2** with pentafluorophenol (**3**) in the presence of an excess of pillar[5]arene **1** (2 equiv.) and Et₃N in CHCl₃ afforded the desired rotaxane together with small amounts of by-product **5** resulting from the reaction of uncomplexed **2** with

3. Compounds **4** and **5** were conveniently separated by column chromatography on silica gel. Rotaxane **4** was thus obtained pure in 75% yield and by-product **5** in 19% yield. Compound **5** was also prepared independently in 87% yield by treatment of diacyl chloride **2** with pentafluorophenol (**3**). Importantly rotaxane **4** and dumbbell **5** were perfectly stable on silica gel and partial hydrolysis of their ester functions was not observed as in the case of the corresponding 2,4-dinitrophenol derivatives. The preparation of **4** was further improved by starting from a larger excess of **1** (3 equiv.). Under these conditions, the formation of the inclusion complex between **1** and **2** was more favorable and compound **4** was isolated in a nearly quantitative yield (98%). The preparation of **4** was also achieved under mechanochemical solvent-free conditions (Scheme 1).^[16-18] In this particular case, the host-guest complex [1<2] was prepared first and used in the solid state as received for the stoppering reaction. Specifically, a 2:1 mixture of **1** and **2** was dissolved in a minimum of CHCl₃.^[16] The resulting solution was cooled at -15°C to favor the assembly of the desired inclusion complex and then evaporated to dryness without heating. The colorless solid thus obtained was transferred into a stainless-steel grinding vial containing pentafluorophenol (2.5 equiv.), Et₃N (2.5 equiv.) and four stainless steel balls. The resulting mixture was mixed in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 1 h. Rotaxane **4** was thus obtained in 78% yield. The corresponding dumbbell (**5**) was also isolated as a by-product in 20% yield. To further improve the formation of inclusion complex [1<2], the same procedure was applied starting from a 3:1 mixture of **1** and **2**. Under these conditions, 3 hours of mixing were necessary to complete the reaction. Rotaxane **4** was isolated in 94% yield and the corresponding unthreaded axle by-product (**5**) could not be detected anymore. The outcome of the solvent-free stoppering reactions is therefore mainly dependent on the initial conditions used for the preparation of the neat samples of [1<2] but dissociation of the host-guest complex initially formed does not occur in the solid state during the mechanochemical treatment.

Rotaxane **4** was found stable for several months under normal laboratory conditions and could be stored without particular precaution. As anticipated, the pentafluorophenol ester groups are large enough to prevent the pillar[5]arene moiety of **4** from escaping its axle. Compound **4** was effectively stable in solution and no dissociation could be evidenced even upon heating THF or CHCl₃ solutions of **4** under reflux for several hours. The NMR and mass spectra recorded for **4** were in full agreement with the proposed structure (see ESI). The formation of rotaxane **4** was further evidenced by X-ray crystallography. Crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis were obtained by slow diffusion of diethyl ether into a CH₂Cl₂ solution of compound **4**. As shown in Figure 1, the -(CH₂)₁₀- chain of the axle component of rotaxane **4** does not adopt a fully extended anti conformation for all the successive methylene groups. Effectively, gauche conformations are almost exclusively observed for the decyl chain of **4** in the solid state. This peculiar conformation is most probably not related to the maximization of the intramolecular C-H... π interactions between the two components of the rotaxane. Effectively, in most of the X-ray crystal structures reported to date for analogous rotaxanes,^[10-11] the methylene units of the alkyl chains are typically in a fully extended all-anti conformation. In the particular case of **4**, packing forces are likely responsible for the observed gauche conformations adopted by the decyl chain. The resulting contraction of the axle moiety allows most probably for

FULL PAPER

optimized intermolecular contacts in the crystal lattice and the strain energy resulting from the adopted gauche conformations is thus compensated. This view is supported by the observation of intermolecular π - π interactions of the electron-deficient pentafluorophenyl aromatic rings with electron-rich hydroquinone subunits of neighboring pillar[5]arenes leading to the formation of infinite supramolecular chains in the crystal lattice (Figure 1B).

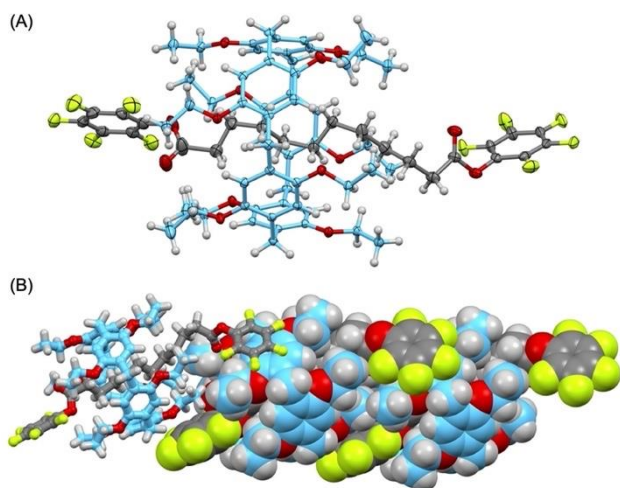
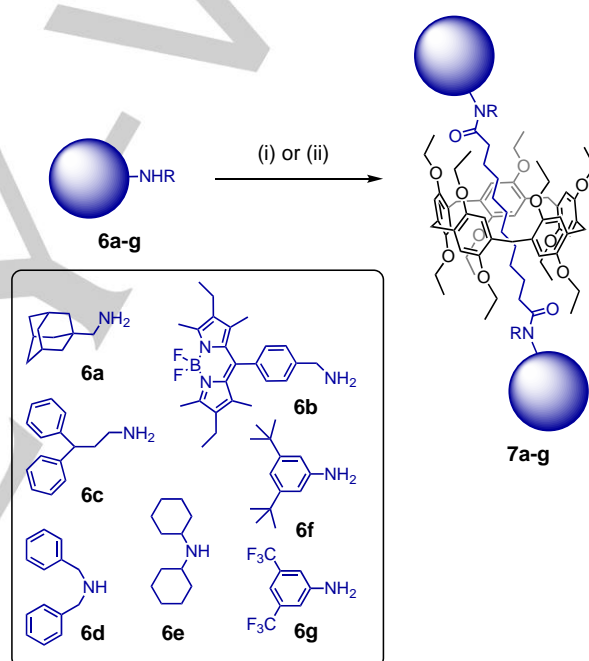


Figure 1. (A) ORTEP plot of the structure of **4** (H: white, F: light green, O: red, C: grey for the dumbbell and pale blue for the pillar[5]arene moiety; the disorder of some methylene groups of the decyl chain has been omitted for clarity; thermal ellipsoids are shown at 30% probability level). (B) Stacking within the **4** lattice highlighting the intermolecular π - π interactions of the pentafluorophenyl stoppers with the pillar[5]arene subunits of neighbouring rotaxanes.

Stopper exchange reactions. The preparation of rotaxanes **7a-g** with amide stoppers was attempted by reaction of building block **4** with the corresponding amine reagents (**6a-g**, Scheme 2). All the reactions were performed in anhydrous THF. When primary amine reagents (**6a-c**) were used, the stopper exchange reactions with **4** were complete after 5 hours at room temperature. The desired amide rotaxanes **7a-c** were thus obtained in almost quantitative yields. In contrast, the stopper exchange reactions were very slow when secondary amine and aniline reagents (**6d-g**) were used. Rotaxane **7d** was only obtained in a moderate yield (26%) upon heating the reaction mixture under reflux for 3 days. By further increasing steric effects, the reactivity of the amine reagent was totally vanished thus preventing the formation of rotaxane **7e** from **4** and **6e**. On the other hand, the reaction of **4** with aniline **6f** was complete after heating the THF solution under reflux for 24 h and afforded rotaxane **7f** in 62% yield. Aniline **6g** is a weak nucleophile due to the presence of the electron-withdrawing CF_3 substituents and the reaction with **4** was particularly slow. After 7 days, the desired amide rotaxane (**7g**) was obtained in only 5% yield. Overall, the results obtained for the stopper exchange reactions of **4** are very similar to those reported for the corresponding rotaxane building block with 2,4-dinitrophenol ester stoppers and similar limitations are observed.^[10] Almost any primary alkylamine reagents can be efficiently grafted onto the rotaxane scaffold by reaction with both pentafluorophenol and 2,4-dinitrophenol ester building blocks. This strategy is however less efficient as soon as the nucleophilicity of the starting material is reduced by either steric

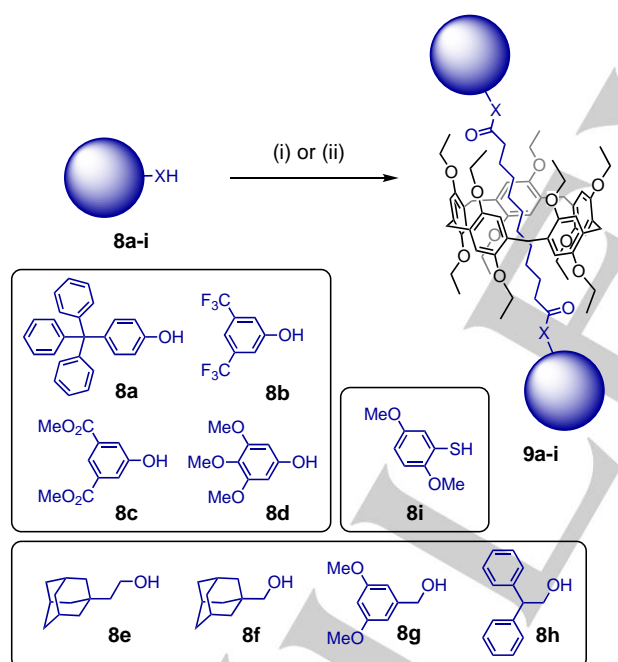
hindrance in the case of secondary amines or electronic effects in the case of anilines. It can be noted that the reaction of **4** with amines **6a** and **6c-g** were also performed under mechanochemical solvent-free conditions. Whereas no stopper exchange reactions took place in the case of secondary amine **6e** and anilines **6f-g**, mixing **4** in the presence of an excess of the appropriate amine reagents (**6a**, **6c** or **6d**, 8 equiv.) in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 1.5 hours gave the corresponding rotaxanes (**7a**, **7c** and **7d**). Under these optimized conditions, the isolated yields were similar to the ones obtained for the reactions performed in THF solutions. The use of a large excess of amine reagents (8 equiv.) was mandatory to achieve the stopper exchanges in good yields under mechanochemical conditions. This was not the case in solution where stoichiometric amounts of the amine reagent are sufficient to complete the amide formation. For this reason, wet conditions are more convenient to achieve stopper exchange reactions from building block **4** and amine reagents.



Scheme 2. Stopper exchange reactions with amine reagents. *Reagents and conditions:* (i) **4**, THF (**7a**: quantitative, **7b**: 96%, **7c**: 98%, **7d**: 26%, **7e**: 0%, **7f**: 62%, **7g**: 5%); (ii) **4**, mixing in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 1.5 h (**7a**: 92%, **7c**: 98%, **7d**: 24%, **7e-g**: 0%).

The stopper exchange reactions of **4** with a series of phenol, alcohol and thiophenol reagents were also successfully achieved (Scheme 3). In our hands, related reactions starting from the corresponding rotaxane building block with 2,4-dinitrophenol ester stoppers were at best low-yielding and decomposition of the starting material was typically faster than the formation of the desired products. The increased stability of the pentafluorophenol ester subunits of **4** is therefore not only an advantage for purification purposes but it allows also to prepare rotaxanes with a larger structural diversity. Under optimized conditions, treatment of compound **4** with an excess of phenol **8a** (4 equiv.) in the presence of 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU, 2.05 equiv.) in THF as a base provided rotaxane **9a** in 57% yield.

Applying these conditions to the other phenol or alcohol reagents gave however unsatisfactory results with reproducibility issues and the desired rotaxanes were generally thus obtained in low to moderate yields. Side products resulting from the partial hydrolysis of the rotaxanes were also typically formed under these conditions. This prompted us to test other organocatalysts for the transesterification reactions. The best results were obtained with 1,4,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD).^[14] Reaction of **4** with the phenol or alcohol starting materials (**8a-h**, 4 equiv.) and TBD (2.05 equiv.) in THF at room temperature gave the corresponding rotaxanes **9a-h** without formation of by-products. The use of a large excess of **8a-h** was mandatory for a complete conversion. This observation suggests that an equilibrium is reached in solution and the excess of **8a-h** is necessary to fully drive the equilibrium towards the formation of the desired products. Rotaxanes **9a-h** were thus prepared in very good yields. The only exception was **9b**. In this particular case the bis(trifluoromethyl)phenol ester is also an activated ester and the use of 4 equiv. of **8b** was certainly not sufficient to fully displace the equilibrium towards the complete formation of **9b**. The conditions used for the preparation of rotaxane diesters **9a-h** were also successful for the preparation of **9i** starting from **4** and thiophenol **8i**. Rotaxane **9i** with two thiophenol ester stoppers was thus obtained in 71% yield.



Scheme 3. Stopper exchange reactions with phenol, alcohol and thiophenol reagents. *Reagents and conditions:* (i) **4**, TBD, THF (**9a**: 86%, **9b**: 19%, **9c**: 79%, **9d**: 97%, **9e**: 86%, **9f**: 63%, **9g**: 80%, **9h**: 81%, **9i**: 71%); (ii) **4**, TBD, mixing in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 1.5 h (**9a**: 82%, **9b**: 88%, **9c**: 92%, **9d**: 78%, **9e**: 86%, **9f**: 88%, **9g**: 87%, **9h**: 87%, **9i**: 97%).

Compounds **9a-i** were also prepared under mechanochemical solvent-free conditions (Scheme 3). A mixture of rotaxane **4**, the appropriate nucleophile (**8a-i**, 2.3 equiv.) and TBD (2.3 equiv.) was mixed in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 2 h. Rotaxanes **9a-i** were thus obtained in 78-98% yields. The transesterification reactions were clearly more efficient under the solvent-free conditions. Moreover, only a slight excess of **8a-i** was necessary

to complete the reactions thus making the purification of the resulting rotaxanes easier.

All the rotaxanes were fully characterized by NMR and IR spectroscopies and mass spectrometry. Their purity was confirmed by elemental analysis data. Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained for rotaxanes **9c** and **9d**. The structures are depicted in Figure 2.

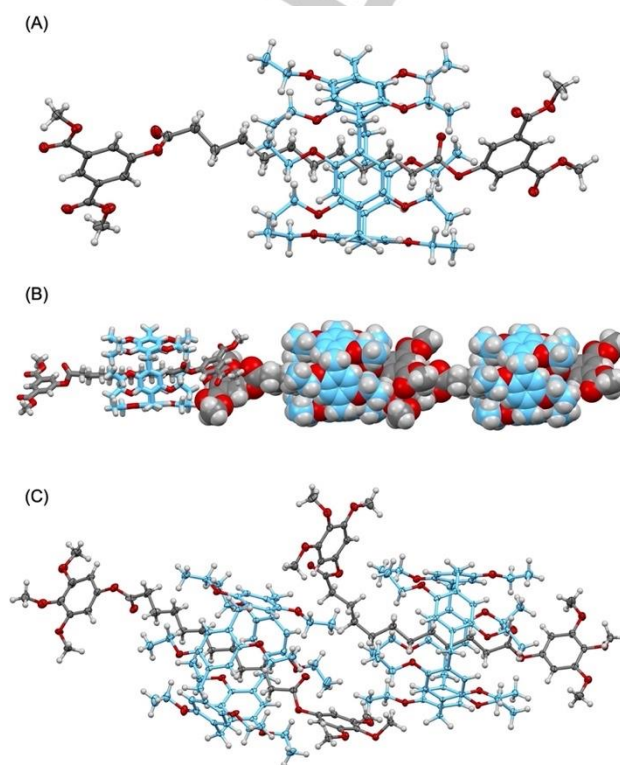


Figure 2. (A) ORTEP plot of the structure of **9c** (the two co-crystallized Et₂O molecules are omitted for clarity, thermal ellipsoids are shown at 30% probability level). (B) Stacking within the **9c** lattice highlighting the intermolecular π - π interactions between the stoppers of neighbouring rotaxanes. (C) ORTEP plot of the two conformers of **9d** present in the crystal lattice (thermal ellipsoids are shown at 30% probability level). Colour code: H: white, O: red, C: grey for the dumbbell and pale blue for the pillar[5]arene moiety.

Both compounds are chiral owing to their D_5 -symmetry imposed by the pillar[5]arene subunits. Both **9c** and **9d** crystallized as racemates. Close inspection of the packing in the crystal lattice of **9c** along the crystallographic a axis revealed alternated layers of both enantiomers. Within these layers, the rotaxanes are organized in infinite supramolecular chains through the establishment of π - π interactions between the stoppers of neighboring molecules (Figure 2B). As a result, this supramolecular organization does not generate specific packing constrains as observed in the case of **4**. Therefore, the decyl chain of the axle component of **9c** is not compressed by the packing forces and adopts a fully extended anti conformation in the solid state. In the case of rotaxane **9d**, the supramolecular organization is more complex due to the existence of two conformers within the crystal lattice (Figure 2C). For the first one, the decyl chains adopts a linear all anti conformation. In contrast, the second one is twisted due to the gauche conformation adopted by two successive methylene subunits located outside

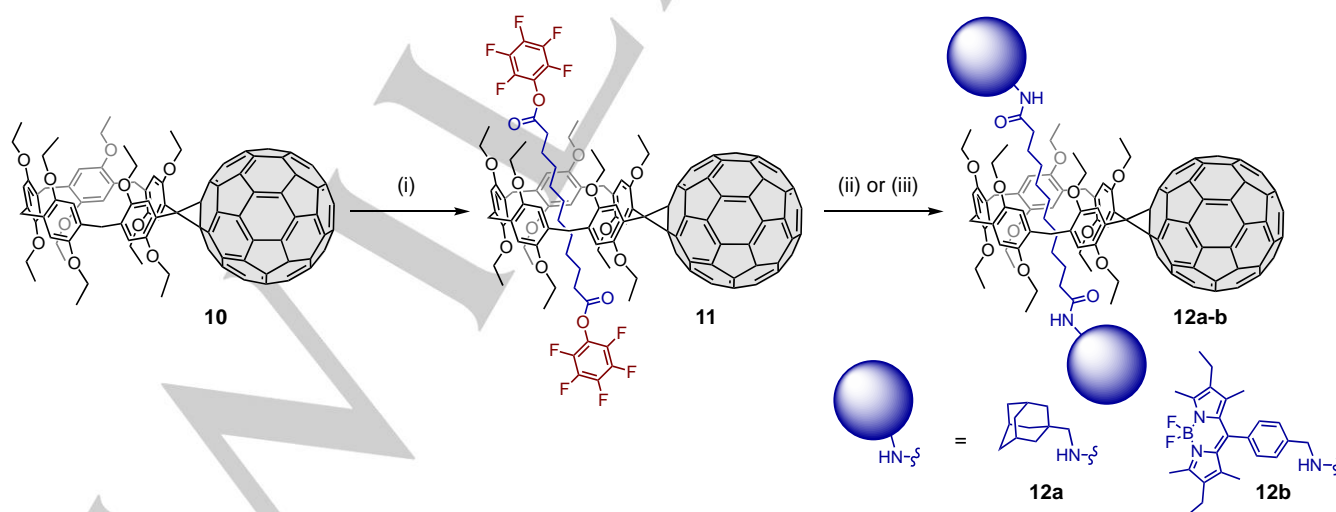
FULL PAPER

the cavity of the pillar[5]arene moiety. In the case of **9d**, close inspections of the crystal lattice revealed no particular π - π interactions between neighboring molecules and the packing is mainly dominated by Van der Waals forces.

Preparation of fullerene-containing photoactive rotaxanes.

The preparation of a wide range of rotaxanes was successively achieved by stopper exchange reactions from key precursor **4**. To further evaluate the potential of this new methodology, it was decided to prepare building block **11** starting from fulleropillar[5]arene **10** in order to prepare a photoactive MIM by the grafting of complementary photoactive stoppers to the fullerorotaxane scaffold (Scheme 4). Compound **10** was prepared as previously described.^[9] Owing to the moderate solubility of **10** in CHCl_3 , the reaction conditions optimized for the preparation of compound **4** had to be adapted. In order to favor the incorporation of **10** in host-guest complexes, an excess of diacyl chloride **2** (3 equiv.) was used in this case. Treatment of the 3:1 mixture of **2** and **10** dissolved in a minimum of CHCl_3 with pentafluorophenol (**3**) in the presence of Et_3N at -15°C . After work-up and purification, rotaxane **11** was obtained in 82% yield. The ^1H NMR spectrum of **11** showing the diagnostic signals of both subunits was fully consistent with the proposed structure. Moreover, the dramatic shielding observed for the signals arising from the methylene groups of the axle moiety provides definitive evidence for the interlocked structure of **11**. The down-field shifted chemical shifts of these signals results actually from their location within the cavity of the macrocycle and is due to the ring current effect of the fulleropillar[5]arene hydroxyquinone subunits. The MALDI-TOF mass spectrum of **11** showing the expected molecular ion peak at $m/z = 2170.65$ ($[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{139}\text{H}_{88}\text{F}_{10}\text{O}_{14}$: 2170.60) as the base peak fully confirmed the structure of this compound. The reaction conditions developed for the preparation of diamide [2]rotaxanes from **4** were then applied to **11**. Treatment of **11** with primary amine **6a** in THF provided rotaxane **12a** in 67% yield. Finally, incorporation of photoactive boron-dipyrrromethene (Bodipy) stoppers was achieved by reaction of **11** with **6b**. For

solubility reasons, the stopper exchange reaction was carried in a 2:1 THF/ CHCl_3 mixture. Photoactive MIM **12b** was thus obtained in 71% yield. Rotaxanes **12a-b** were characterized by a combination of several analytical techniques. In both cases, the expected molecular ion peak was observed in their MALDI-TOF mass spectra. The NMR data were also fully consistent with the proposed structures. Compound **12b** combines complementary chromophore subunits, namely a fullerene moiety grafted onto the macrocyclic unit and two Bodipy subunits acting as stoppers.^[19] The ground state absorption spectra of rotaxane **12b** and model compounds **6b**, **7b** and **12a** recorded in CH_2Cl_2 are depicted in Figure 3. The absorption spectrum of model Bodipy compounds **6b** and **7b** are dominated by an intense band centered at 524 and 526 nm, respectively. This band is attributed to the lowest energy spin-allowed π - π^* transition of the Bodipy chromophore.^[20] The typical higher energy π - π^* transitions of the bodipy moieties^[20] are also observed in the 280-380 nm region for both compounds. Comparison of the molar extinction coefficients (ϵ) of **6b** and **7b** are fully consistent with the presence of two Bodipy subunits in the rotaxane and the differences observed for **6b** and **7b** between 270 and 340 nm are due to transitions centered on the pillar[5]arene moiety of **7b** which are also contributing to the overall absorption in the UV region. On the other hand, the absorption spectrum of model rotaxane **12a** displays the characteristic features of methanofullerene derivatives^[21] with a very intense band in the UV (259 nm, $\epsilon = 113990 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) and a much weaker and broad absorption in the all visible region. The very weak band observed at 702 nm ($\epsilon = 330 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) is attributable to the lowest singlet transition.^[21] The absorption spectrum of multi-component fullerene-Bodipy system **12b** shows the characteristic features of both chromophores. Comparison with the absorption spectra of the corresponding model compounds **7b** and **12a** revealed only very minor differences and ground-state electronic interactions between the Bodipy stoppers and the central C_{60} subunit are negligible.



Scheme 4. Preparation of fullerene-containing rotaxanes. Reagents and conditions: (i) **2**, Et_3N , CHCl_3 , -15°C (82%); (ii) **6a**, THF (**12a**: 67%); (iii) **6b**, THF/ CHCl_3 (**12b**: 71%).

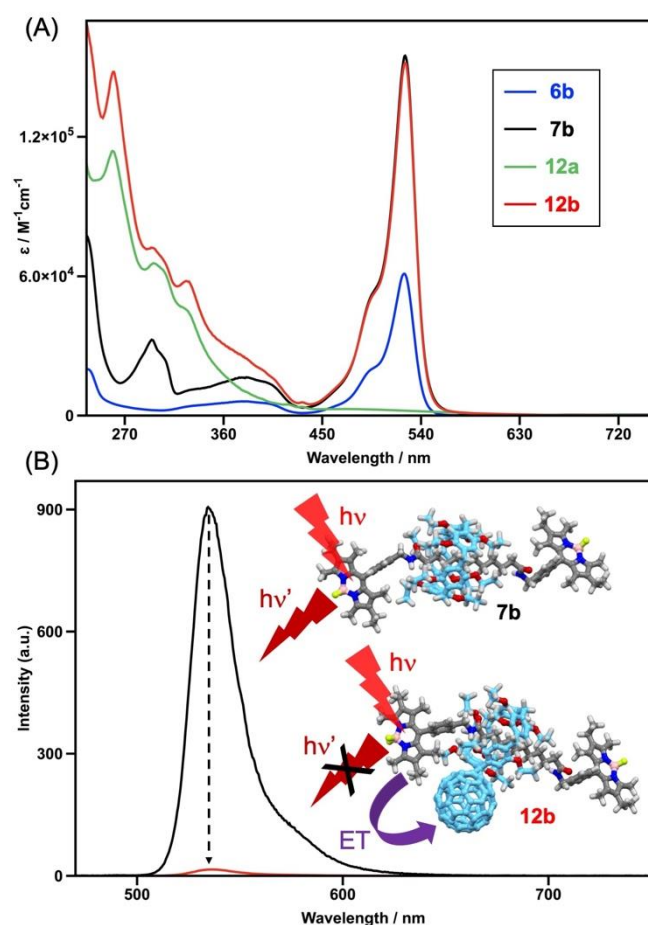


Figure 3. (A) Absorption spectra of **6b** (blue), **7b** (black), **12a** (green) and **12b** (red) recorded in CH_2Cl_2 at 25°C . (B) Emission spectra of isoabsorbing solutions of compounds **7b** (black) and **12b** (red) in CH_2Cl_2 at 25°C ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) and schematic representation of the photoexcitation of the Bodipy moiety followed by a strong emission in the case of **7b** and by energy transfer (ET) in the case of **12b**.

Emission spectra were also recorded for compounds **6b**, **7b** and **12a-b** in CH_2Cl_2 solutions at room temperature. Under our experimental conditions, the extremely weak fullerene emission ($\phi_{\text{em}} < 0.0001$)^[21] could not be detected for compound **12a**. In contrast, model compounds **6b** and **7b** exhibit the typical strong emission of Bodipy dyes at 535 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$). As shown in Figure 3B, the bodipy fluorescence is still detected for compound **12b** upon excitation at 490 nm where most of the light is absorbed by the Bodipy. However, comparison of the emission intensity of isoabsorbing solutions of **12a** and **12b** revealed a dramatic quenching (ca. 96%) of the Bodipy emission by the fullerene moiety in **12b** despite the absence of covalent linkage between these chromophores (Figure 3B). Bodipy dyes used as stoppers in **12b** are not particularly strong electron donors neither in their ground nor excited states,^[22] the Bodipy singlet excited state in **12b** is most likely quenched by an efficient energy transfer to populate the first fullerene singlet excited state. Whereas it was not possible to fully confirm the energy transfer mechanism by monitoring the weak fullerene emission with our experimental setup, the low electron donating ability of the Bodipy stoppers in **12b** was supported by DFT calculations (see ESI for the details).

The highest occupied molecular orbital (HOMO) is indeed located on hydroquinone subunits of the pillar[5]arene subunit of **12b** and not on the Bodipy stoppers. Only the HOMO-1 and HOMO-2 were found on the Bodipy subunits (Figure 4). As expected, the lowest occupied molecular orbital (LUMO) is located on the fullerene moiety of **12b**.

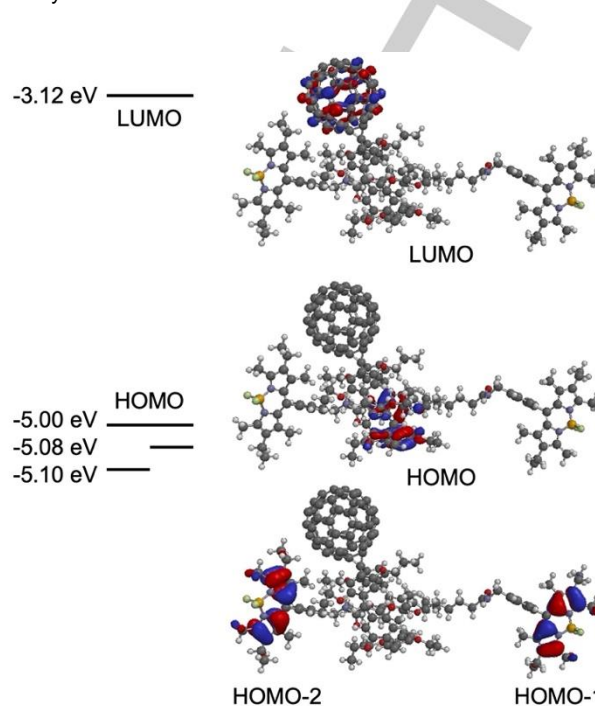


Figure 4. Frontier molecular orbitals calculated at the B3LYP/6-31G* level for compound **12b**. In the calculated structure, the boron atoms of the two stoppers are separated by a distance of 32.18 \AA .

Owing to possible shuttling motions of the pillar[5]arene moiety along the axle of rotaxane **12b** and to the overall conformational flexibility of the system, the Bodipy-fullerene distance is fluctuating over a large range. Based on the theoretical calculations, when the fullerenopillar[5]arene is close to one Bodipy stopper in **12a** (Bodipy-fullerene distance of ca. 4 \AA), the distance to the second Bodipy unit is quite large (ca. 22 \AA). The though space quenching of the Bodipy emission is very efficient in **12b** and apparently insensitive to dynamic fluctuations of the Bodipy-fullerene distance in **12b**. This is also in favor for a Bodipy to fullerene singlet-singlet energy transfer mechanism upon excitation of the Bodipy subunits.

• Conclusion

Rotaxane **4** incorporating pentafluorophenol ester stoppers has been prepared in a nearly quantitative yield. This building block is easily affordable on a multi-gram scale. It is also perfectly stable under standard laboratory conditions thus allowing storage for several months before further transformation. Stopper exchange reactions have been carried out from **4** and various nucleophiles to generate a wide range of pillar[5]arene-containing rotaxanes in high yields. The pentafluorophenol ester activation method has been also applied to the construction of more sophisticated [2]rotaxanes incorporating a fullerene-functionalized

pillar[5]arene moiety. This allowed us to easily prepare a photoactive MIM in which through space intercomponent photoinduced events have been evidenced. The versatility of this new methodology and its application for the easy construction of sophisticated rotaxanes are clear advantages for future developments in the field as the preparation of new molecular machines, advanced materials or bioactive compounds based on MIMs will not be limited by their synthesis anymore.

Experimental Section

General methods. Reagents were purchased as reagent grade and used without further purification unless specified. Compound **2**^[23], **6g**^[24] and **10**^[9] were prepared according to a previously reported procedure. The carboxylic acid and phenol reagents were dried before use by three successive azeotropic distillations (51 mL of toluene and 35 mL of absolute ethanol) and subsequent drying over P₂O₅ in vacuum. All reactions were performed in standard glassware under an inert Ar atmosphere. Mechanochemical synthesis was performed in stainless-steel milling vial with the stainless balls using a Retsch MM400 ball-mill at 30 Hz. Evaporation and concentration were done at water aspirator pressure and drying in vacuo at 10⁻² Torr. Column chromatography: silica gel 60 (230-400 mesh, 0.040-0.063 mm) was purchased from E. Merck. Thin Layer Chromatography (TLC) was performed on aluminum sheets coated with silica gel 60 F₂₅₄ purchased from E. Merck. NMR spectra were recorded with a Bruker AC 400 or AC 500 spectrometer with solvent peaks as reference. The ¹H signals were assigned by 2D experiments (COSY and NOESY). IR spectra (cm⁻¹) were recorded with a Perkin-Elmer Spectrum One spectrophotometer. Absorption spectral measurements were carried out in QS Hellma cuvettes with a PerkinElmer Lambda 365 spectrophotometer equipped with PCB 1500 water peltier system. Emission spectra were recorded with PerkinElmer LS 55 Luminescence Spectrometer in QS Hellma cuvettes (1 cm). MALDI-TOF mass spectra were recorded by the analytical service of the School of Chemistry (Strasbourg, France). Melting points were measured with a Gallenkamp apparatus. Elemental analyses and X-ray single crystal structure determinations were performed by the services of the *Fédération de Chimie Le Bel* (Strasbourg, France).

Compound 4. A mixture of **1** (4.706 g, 5.28 mmol) and **2** (0.470 g, 1.76 mmol) in anhydrous CHCl₃ (10.0 mL) was stirred at -15°C. After 1 h, a solution of **3** (0.810 g, 4.40 mmol) and Et₃N (0.534 g, 5.28 mmol) in anhydrous CHCl₃ (1 mL) was added dropwise within 2 minutes. The resulting mixture was stirred during 5h at -15°C, then filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂) and concentrated. Purification by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂: 7/3) gave compound **4** (2.51 g, 98%) as a colorless solid (m.p.: 137°C). IR (neat): 1790 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.91 (s, 10H), 4.02-3.95 (m, 10H), 3.91-3.83 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 2.25-2.21 (m, 4H), 1.45 (t, J = 6.9 Hz, 30H), 0.73 (m, 4H), -0.04 (m, 4H), -0.49 (m, 8H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 169.6, 149.6, 141.3 (m), 139.4 (m), 138.0 (m), 128.3, 125.3 (m), 114.0, 63.3, 32.9, 30.1, 29.2, 28.8, 28.2, 24.4, 15.4 ppm; ¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -153.4 (m), -158.0 (t, J = 21.6 Hz), -162.4 (m) ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1452.73 ([M]⁺, calcd for C₇₉H₉₀F₁₀O₁₄: 1452.62). Anal. (%) calcd for C₇₉H₉₀F₁₀O₁₄ (1453.54): C, 65.28; H, 6.24; Found: C, 65.32; H, 6.27.

Mechanochemical synthesis of compound 4. A solution of **1** (1.061 g, 1.191 mmol) and **2** (0.107 g, 0.40 mmol) in anhydrous CHCl₃ (1.5 mL) was cooled at -15°C. After 1 h, the solvent was removed under reduced pressure without heating. The resulting powder was dried under high vacuum for 1h, then added to **3** (0.182 g, 0.992 mmol) and Et₃N (0.10 g, 0.992 mmol) in a stainless-steel vial containing four stainless-steel balls. The resulting mixture was mixed in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 3 h. Purification by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂: 7/3) gave compound **4** (0.542 g, 94%) as a colorless solid.

Compound 5. Et₃N (0.891 g, 8.80 mmol) and **2** (1.069 g, 4.00 mmol) were added under Ar to a solution of **3** (1.62 g, 8.80 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (12 mL) at 0°C. After 4h, the resulting mixture was filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂) and concentrated. Purification by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂: 7/3) gave compound **5** (1.96 g, 87%) as a colorless solid (m.p.: 58°C). IR (neat): 1790 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.71-2.61 (m, 4H), 1.83-1.72 (m, 4H), 1.45-1.39 (m, 4H), 1.37-1.31 (m, 8H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 169.6, 141.2 (m), 139.3 (m), 137.9 (m), 125.2 (m), 33.6, 29.3, 29.1, 28.9, 24.8 ppm; ¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -152.9 (m), -158.3 (t, J = 21.6 Hz), -162.5 (m) ppm. Anal. (%) calcd for C₂₄H₂₀F₁₀O₄ (562.40): C, 51.26; H, 3.58; Found: C, 51.17; H, 3.61.

General procedure for the preparation of [2]rotaxanes with amide stoppers (7a-g).

In solution: A mixture of **4** (1 eq.) and the appropriate amine reagent (**6a-g**, 2.4 equiv.) in anhydrous THF (1 mL/120 mg of **4**) was stirred under Ar at rt (**6a-c**) or heated under reflux (**6d-g**). The resulting mixture was filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH) and concentrated. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/0.5 to 2% MeOH) afforded the corresponding [2]rotaxanes (**7a**: quantitative, **7b**: 96%, **7c**: 98%, **7d**: 26%, **7f**: 62%, **7g**: 5%).

In the solid state: Compound **4** (1.0 eq.) and the appropriate stopper (**6a** and **6c-dc**, 8.0 eq.) were placed in a stainless-steel vial containing four stainless-steel balls. The resulting mixture was mixed in a Retsch MM400 mill at 30 Hz for 1.5 h. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/0.5 to 2% MeOH) afforded the corresponding [2]rotaxanes (**7a**: 92%, **7c**: 98%, **7d**: 24%).

Data for 7a, 7c-d and 7f-g. Analytical data identical to the one previously reported in the literature for these compounds.^[10,15]

Data for 7b. Red solid (m.p.: 159°C). UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε): 295 (32600), 306 (sh, 24550), 381 (broad, 16470), 495 (sh, 52000), 526 (154960 M⁻¹cm⁻¹) nm. IR (neat): 1679 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.29 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 6.91 (s, 10H), 6.30 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 4.68 (dd, J = 6.1 Hz, 2H), 4.58 (dd, J = 6.1 Hz, 2H), 4.03-3.96 (m, 10H), 3.92-3.84 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 2.54 (s, 12H) 2.32 (q, J = 7.6 Hz, 8H), 1.70 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 1.45 (t, J = 6.9 Hz, 30H), 1.31 (s, 12H), 0.99 (t, J = 7.6 Hz, 12H), 0.62 (m, 4H), 0.01 (m, 4H), -0.46 (m, 8H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 173.6, 153.8, 149.7, 140.2, 139.8, 138.2, 134.8, 132.8, 130.8, 128.57, 128.55, 127.6, 114.8, 63.9, 42.7, 36.9, 30.2, 29.2, 29.1, 28.7, 25.9, 17.1, 15.5, 14.6, 12.5, 11.8 ppm. ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): δ = 0.8 (t, J = 34 Hz, 2B) ppm. ¹⁹F NMR (375 MHz, CDCl₃): δ = -145.8 (q, J = 34 Hz, 4F) ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1904.01 (100%, [M+H]⁺, calcd for C₁₁₅H₁₄₉B₂F₄N₆O₁₂: 1904.14), 1884.48 (77%, [M-F]⁺, calcd for C₁₁₅H₁₄₈B₂F₃N₆O₁₂: 1884.13), 1865.13 (6%, [M-F₂]⁺, calcd for C₁₁₅H₁₄₈B₂F₂N₆O₁₂: 1865.13). Anal. (%) calcd for C₁₁₅H₁₄₈B₂F₄N₆O₁₂ (1904.06): C, 72.52, H, 7.84, N, 4.42; Found: C, 72.26, H, 7.83, N, 4.44.

General procedure for the preparation of [2]rotaxanes with phenol (9a-d), alcohol (9e-h) and thiol (9i) stoppers.

In solution: A mixture of **4** (1 eq.), the appropriate stopper (**8a-i**, 4.0 eq.) and a TBD (2.05 eq.) in anhydrous THF (2 mL/120 mg of **4**) was stirred at rt during 24 to 48h. The resulting mixture was filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH) and concentrated. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, CH₂Cl₂) gave the corresponding [2]rotaxanes (**9a**: 86%, **9b**: 19%, **9c**: 79%, **9d**: 97%, **9e**: 86%, **9f**: 63%, **9g**: 80%, **9h**: 81%, **9i**: 71%).

Ball-milling: Compound **4** (1 eq.), the appropriate stopper (**8a-i**, 2.3 eq.) and TBD (2.3 eq.) were placed in a stainless-steel vial containing four stainless-steel balls. The resulting mixture was mixed in a Retsch MM400

mill at 30 Hz for 2 h. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, CH₂Cl₂) gave the corresponding [2]rotaxanes (**9a**: 82%, **9b**: 88%, **9c**: 92%, **9d**: 78%, **9e**: 86%, **9f**: 88%, **9g**: 87%, **9h**: 87%, **9i**: 97%).

Data for 9a. Colorless glassy product (86%). IR (neat): 1734 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.31-7.22 (m, 34H), 6.99 (d, *J* = 7 Hz, 4H), 6.92 (s, 10H), 4.03-3.97 (m, 10H), 3.90-3.84 (m, 10H), 3.77 (s, 10H), 2.01-1.98 (m, 4H), 1.44 (t, *J* = 7 Hz, 30H), 0.68 (m, 4H), -0.10 (m, 4H), -0.31 (m, 4H), -0.39 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.0, 149.6, 149.0, 146.6, 144.0, 132.0, 131.1, 128.1, 127.6, 126.1, 120.2, 113.9, 64.6, 63.2, 34.2, 30.0, 29.1, 29.0, 28.6, 24.6, 15.5 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1756.76 (100%, [M]⁺, calcd for C₁₁₇H₁₂₈O₁₄: 1756.93), 890.30 (76%, [1]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.50), 1421.65 (21%, [M-C₂₅H₂₀O+H]⁺, calcd for C₉₂H₁₀₈O₁₃: 1421.78), 1779.79 (19%, [M+Na]⁺, calcd for C₁₁₇H₁₂₈O₁₄Na: 1779.92). Anal. (%) calcd for C₁₁₇H₁₂₈O₁₄·1/3CH₂Cl₂ (1786.58): C, 78.88, H, 7.26; Found: C, 78.80, H, 7.26.

Data for 9b. Colorless solid (88%, m.p.: 175°C). IR (neat): 1776 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 (m, 2H), 7.65 (s, 4H), 6.95 (s, 10H), 4.04-3.97 (m, 10H), 3.94-3.87 (m, 10H), 3.80 (s, 10H), 1.83-1.79 (m, 4H), 1.46 (t, *J* = 8 Hz, 30H), 0.49-0.38 (m, 8H), -0.02 (m, 4H), -0.23 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.1, 151.6, 149.7, 132.9 (q, ²J_{C-F} = 34 Hz), 128.3, 122.9 (q, ¹J_{C-F} = 271 Hz), 122.3 (q, ³J_{C-F} = 3.4 Hz), 119.3 (septet, ³J_{C-F} = 3.4 Hz), 114.2, 63.3, 33.6, 30.5, 29.4, 29.2, 28.6, 23.7, 15.4 ppm. ¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -62.9 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1544.81 (100%, [M]⁺, calcd for C₈₃H₉₆F₁₂O₁₄: 1544.66), 890.58 (7%, [1]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.50). Anal. (%) calcd for C₈₃H₉₆F₁₂O₁₄ (1545.63): C, 64.50, H, 6.26; Found: C, 64.47, H, 6.30.

Data for 9c. Colorless solid (92%, m.p.: 138°C). IR (neat): 1768 (C=O), 1727 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (t, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.99 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H), 6.95 (s, 10H), 4.07-4.02 (m, 10H), 4.01 (s, 12H), 3.95-3.87 (m, 10H), 3.80 (s, 10H), 2.03-1.99 (m, 4H), 1.48 (t, *J* = 7 Hz, 30H), 0.63 (m, 4H), 0.15 (m, 4H), -0.25 - 0.37 (m, 8H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.7, 165.4, 151.0, 149.6, 132.0, 128.2, 127.8, 127.0, 114.0, 63.2, 52.6, 33.9, 30.2, 29.1, 28.4, 24.2, 15.5 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1504.72 ([M]⁺, calcd for C₈₇H₁₀₈O₂₂: 1504.73). Anal. (%) calcd for C₈₇H₁₀₈O₂₂ (1505.78): C, 69.39, H, 7.23; Found: C, 69.44, H, 7.26.

Data for 9d. Colorless solid (97%, m.p.: 119°C). IR (neat): 1761 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.95 (s, 10H), 6.38 (s, 4H), 4.09-4.03 (m, 10H), 3.95-3.91 (m, 10H), 3.90 (s, 18H), 3.81 (s, 10H), 2.14 (m, 4H), 1.51 (t, *J* = 7 Hz, 30H), 0.81 (m, 4H), -0.16 (m, 4H), -0.35 (m, 4H), -0.50 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.2, 153.5, 149.6, 147.1, 135.8, 128.2, 114.0, 99.1, 63.2, 61.0, 56.2, 34.3, 30.0, 29.2, 28.9, 28.6, 24.6, 15.6 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 890.553 (100%, [1]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.49), 1475.85 (62%, [M+Na]⁺, calcd for C₈₅H₁₁₂O₂₀Na: 1475.76), 1491.81 (24%, [M+K]⁺, calcd for C₈₅H₁₁₂O₂₀K: 1491.73), 1269.83 (12%, [M-stopper]⁺, calcd for C₇₆H₁₀₁O₁₆: 1269.70). Anal. (%) calcd for C₈₅H₁₁₂O₂₀ (1453.79): C, 70.22, H, 7.77; Found: C, 70.00, H, 7.76.

Data for 9e. Colorless glassy product (86%). IR (neat): 1732 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.90 (s, 10H), 4.14-4.11 (m, 4H), 4.03-3.97 (m, 10H), 3.91-3.82 (m, 14H), 3.77 (s, 10H), 2.01 (m, 6H), 1.83-1.80 (m, 4H), 1.78-1.76 (m, 6H), 1.70-1.68 (m, 6H), 1.59 (s, 12H), 1.48 (t, *J* = 7 Hz, 30H), 0.64 (m, 4H), -0.28 (m, 4H), -0.39 (m, 4H), -0.54 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.8, 149.5, 128.0, 113.8, 63.0, 60.2, 42.6, 37.0, 34.3, 31.8, 30.0, 29.1, 29.0, 28.8, 28.6, 24.7, 15.5 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1444.82 (100%, [M]⁺, calcd for C₉₁H₁₂₈O₁₄: 1444.93), 890.34 (47%, [1]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.49). Anal. (%) calcd for C₉₁H₁₂₈O₁₄ (1445.99): C, 75.59, H, 8.92; Found: C, 75.39, H, 8.90.

Data for 9f. Colorless solid (88%, m.p.: 198°C). IR (neat): 1736 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.88 (s, 10H), 4.02-3.83 (m, 10H), 3.90-3.83 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 3.69 (s, 4H), 2.03 (m, 6H), 1.95-1.92 (m, 4H), 1.80-1.76 (m, 6H), 1.71-1.66 (m, 6H), 1.58 (s, 12H), 1.46 (t, *J* = 7 Hz, 30H),

0.73 (m, 4H), -0.42 (m, 8H), -0.65 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.8, 149.5, 128.0, 113.8, 73.5, 63.1, 39.4, 37.0, 34.0, 33.2, 29.9, 29.1, 28.8, 28.1, 25.0, 15.5 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1416.84 ([M]⁺, calcd for C₈₉H₁₂₄O₁₄: 1416.89). Anal. (%) calcd for C₈₉H₁₂₄O₁₄·1/2CH₂Cl₂ (1460.40): C, 73.61, H, 8.63; Found: C, 73.62, H, 8.90.

Data for 9g. Colorless solid (87%, m.p.: 103°C). IR (neat): 1736 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.93 (s, 10H), 6.57 (d, *J* = 2.3 Hz, 4H), 6.49 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 5.08 (s, 4H), 4.05-3.99 (m, 10H), 3.93-3.88 (m, 10H), 3.86 (s, 12H), 3.79 (s, 10H), 1.96-1.93 (m, 4H), 1.47 (t, *J* = 6.9 Hz, 30H), 0.71 (m, 4H), -0.21 (m, 4H), -0.40 (m, 4H), -0.52 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.5, 161.0, 149.5, 138.6, 128.0, 113.8, 106.5, 99.6, 65.7, 63.1, 55.4, 34.1, 30.0, 29.2, 29.1, 28.6, 24.8, 15.5 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1420.78 ([M]⁺, calcd for C₈₅H₁₁₂O₁₈: 1420.78). Anal. (%) calcd for C₈₅H₁₁₂O₁₈ (1421.79): C, 71.80, H, 7.94; Found: C, 71.51, H, 7.92.

Data for 9h. Colorless solid (87%, m.p.: 153°C). IR (neat): 1734 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.24-7.22 (m, 8H), 7.18-7.13 (m, 12H), 6.75 (s, 10H), 4.56-4.48 (m, 4H), 4.28 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.84-3.78 (m, 10H), 3.74-3.68 (m, 10H), 3.62 (s, 10H), 1.76-1.73 (m, 4H), 1.29 (t, *J* = 6.9 Hz, 30H), 0.59 (m, 4H), -0.54 (m, 4H), -0.67 (m, 4H), -0.84 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.8, 149.4, 141.2, 128.5, 128.1, 128.0, 126.8, 113.7, 66.2, 63.9, 50.0, 33.9, 29.6, 29.0, 28.9, 28.7, 24.8, 15.3 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1480.85 ([M]⁺, calcd for C₉₅H₁₁₆O₁₄: 1480.83). Anal. (%) calcd for C₉₅H₁₁₆O₁₄ (1481.93): C, 77.00, H, 7.89; Found: C, 77.08, H, 7.86.

Data for 9i. Colorless solid (97%, m.p.: 129°C). IR (neat): 1714 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 (d, *J* = 3 Hz, 2H), 7.00 (dd, *J* = 9 and 3 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 6.94 (s, 10H), 4.10-4.04 (m, 10H), 3.94-3.88 (m, 10H), 3.86 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 3.80 (s, 10H), 2.29-2.26 (m, 4H), 1.51 (t, *J* = 7 Hz, 30H), 0.79 (m, 4H), -0.27 (m, 4H), -0.34 (m, 4H), -0.51 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 195.6, 153.4, 149.6, 128.1, 122.0, 117.4, 116.1, 113.9, 112.3, 63.3, 56.4, 55.8, 44.2, 29.9, 29.1, 28.6, 26.9, 25.3, 15.5 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 890.53 (100%, [1]⁺, calcd for C₅₅H₇₀O₁₀: 890.50), 1255.74 (11%, [M-stopper]⁺, calcd for C₇₅H₉₉O₁₄S: 1255.67), 1447.88 ([M+Na]⁺, calcd for C₈₃H₁₀₈O₁₆S₂Na: 1447.69). Anal. (%) calcd for C₈₃H₁₀₈O₁₆S₂ (1425.87): C, 69.91, H, 7.63; Found: C, 69.91, H, 7.67.

Compound 11. A mixture of **10** (0.832 g, 0.517 mmol) and **2** (0.414 g, 1.55 mmol) in anhydrous CHCl₃ (8.0 mL) was stirred at -15°C. After 30 min, a solution of **3** (0.580 g, 3.15 mmol) and Et₃N (0.324 g, 3.20 mmol) in anhydrous CHCl₃ (2 mL) was added dropwise within 2 minutes. The resulting mixture was stirred during 10 h at -15°C, then filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂) and concentrated. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, CH₂Cl₂) gave compound **11** (0.913 g, 82%) as a dark brown solid (m.p.: 239°C). UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε): 260 (126380), 297 (63130), 326 (43980), 394 (sh, 6000), 405 (sh, 4110), 417 (sh, 3170), 432 (2960), 490 (broad, 2120), 702 (270 M⁻¹cm⁻¹) nm. IR (neat): 1790 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 (s, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.25-4.18 (m, 2H), 4.15-4.02 (m, 8H), 4.00 - 3.83 (m, 14H), 3.81 (s, 4H), 2.33-2.29 (m, 4H), 1.56 - 1.53 (m, 8H), 1.49 - 1.45 (m, 22H), 0.86 (m, 4H), 0.12 (m, 4H), -0.35 (m, 8H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 169.6, 150.7, 150.2, 149.7, 149.63, 149.61, 149.6, 149.1, 146.0, 145.7, 145.1, 145.06, 145.0, 144.9, 144.7, 144.62, 144.60, 144.59, 144.0, 143.9, 143.87, 143.84, 142.9, 142.85, 142.81, 142.8, 142.7, 142.67, 142.65, 142.1, 142.0, 141.2 (m), 139.3 (m), 139.0, 138.3, 138.0 (m), 136.5, 131.3, 128.7, 128.4, 128.0, 125.2 (m), 122.6, 116.0, 114.3, 114.2, 114.1, 114.05, 78.9, 63.5, 63.37, 63.35, 62.9, 48.9, 32.9, 31.4, 30.29, 30.2, 30.18, 29.7, 29.2, 29.1, 28.3, 26.9, 24.4, 15.6, 15.4, 15.36, 15.1 ppm. MALDI-TOF-MS: *m/z* = 2170.65 ([M]⁺, calcd for C₁₃₉H₈₈F₁₀O₁₄: 2170.60). Anal. (%) calcd for C₁₃₉H₈₈F₁₀O₁₄ (2172.17): C, 76.86; H, 4.08; Found: C, 76.45; H, 4.29.

Compound 12a. A solution of **11** (0.039 g, 0.017 mmol) and **6a** (0.007 g, 0.043 mmol) in anhydrous THF (2 mL) was stirred at rt during 2h. The resulting reaction mixture was filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH) and concentrated. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, CH₂Cl₂) gave compound **12a** (0.024 g, 67%) as a dark brown solid (m.p.: 260°C). UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε): 259 (113990), 296 (65660), 326 (sh, 45600), 417 (sh, 4800), 432 (3790), 490 (broad, 2700), 702 (330 M⁻¹cm⁻¹) nm. IR (neat): 1678 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.93 (s, 4H), 5.53 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.27-4.21 (m, 2H), 4.17-3.72 (m, 24H), 3.65 (s, 2H), 2.99 (d, J = 6.4 Hz, 4H), 2.02 (m, 6H), 1.78-1.74 (m, 10H), 1.69-1.63 (m, 8H), 1.58-1.42 (m, 40H), 0.79 (m, 4H), -0.21 (m, 8H), -0.43 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.1, 150.9, 150.4, 149.8, 149.7, 149.6, 148.9, 146.1, 145.7, 145.07, 145.05, 145.0, 144.9, 144.8, 144.61, 144.58, 144.56, 144.0, 143.9, 143.8, 142.9, 142.8, 142.79, 142.7, 142.67, 142.1, 142.0, 140.7, 140.6, 138.9, 138.3, 136.4, 131.2, 128.9, 128.6, 128.2, 122.4, 116.8, 114.9, 114.8, 114.6, 114.2, 116.8, 114.9, 114.8, 114.6, 114.2, 79.0, 70.6, 64.0, 63.8, 63.7, 62.9, 50.8, 49.0, 40.3, 37.2, 37.0, 33.9, 30.2, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.3, 26.0, 15.81, 15.57, 15.33 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 2135.20 ([M]⁺, calcd for C₁₄₉H₁₂₄O₁₂N₂: 2135.59). Anal. (%) calcd for C₁₄₉H₁₂₄N₂O₁₂·2H₂O (2170.62): N, 1.29; C, 82.45; H, 5.95; Found: N, 1.29; C, 82.12; H, 5.95.

Compound 12b. A solution of **11** (0.060 g, 0.027 mmol) and **6b** (0.027 g, 0.066 mmol) in a mixture of anhydrous THF/CHCl₃ (2/1, 3 mL) was stirred at rt during 2 days and protected from light. The resulting reaction mixture was filtered through a short plug (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH) and concentrated. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, CH₂Cl₂) gave compound **12b** (0.050 g, 71%) as a dark brown solid (m.p.: 246°C). UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε): 260 (131800), 295 (65710), 326 (52600), 394 (sh, 18310), 432 (5510), 495 (sh, 46110), 526 (137580 M⁻¹cm⁻¹) nm. IR (neat): 1679 (C=O) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.65 (s, 2H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.22 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.98 (2H), 6.97 (s, 2H), 6.29 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 4.67 (dd, J = 6.1 Hz, 2H), 4.55 (dd, J = 6.1 Hz, 2H), 4.31-4.25 (m, 2H), 4.19-4.12 (m, 2H), 4.11-3.86 (m, 20H), 3.80 (s, 4H), 2.50 (s, 12H), 2.33 (m, 8H), 1.74 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 1.61-1.58 (m, 8H), 1.52-1.46 (m, 22H), 1.34 (s, 12H), 0.99 (t, J = 7.6 Hz, 12H), 0.68 (m, 4H), 0.22 (bs, 4H), -0.28 (m, 8H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.6, 153.9, 150.8, 150.6, 150.1, 149.9, 149.7, 149.6, 148.9, 146.0, 145.6, 145.11, 145.07, 145.0, 144.9, 144.7, 144.63, 144.60, 144.0, 143.9, 143.87, 143.84, 142.9, 142.85, 142.82, 142.7, 142.6, 142.1, 142.0, 140.7, 140.6, 140.5, 140.0, 139.7, 138.3, 138.1, 136.4, 134.9, 132.8, 131.3, 130.8, 129.10, 129.07, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.8, 127.7, 122.5, 117.0, 116.1, 115.4, 115.3, 114.9, 114.2, 114.0, 78.9, 69.0, 64.4, 64.3, 63.94, 63.92, 63.4, 62.9, 48.8, 46.4, 42.8, 37.0, 36.0, 30.7, 30.4, 29.7, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 25.9, 17.1, 15.9, 15.6, 15.4, 14.8, 14.6, 14.4, 14.1, 12.5, 12.1, 11.8, 11.6 ppm. ¹⁹F NMR (470 MHz, CD₂Cl₂): δ = -145.7 (q, J = 33 Hz, 4F) ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 2622.77 (100%, [M+H]⁺, calcd for C₁₇₅H₁₄₇B₂F₄N₆O₁₂: 2622.12), 2603.00 (70%, [M-F+H]⁺, calcd for C₁₇₅H₁₄₇B₂F₃N₆O₁₂: 2603.12). Anal. (%) calcd for C₁₇₅H₁₄₆B₂F₄N₆O₁₂·2CH₂Cl₂ (2792.55): C, 76.13, H, 5.42, N, 3.01; Found: C, 75.91, H, 5.81, N, 2.92.

X-ray crystal structures

The crystallographic data and the refinement parameters are reported in the supplementary material for all the compounds. The X-ray crystal structures have been deposited at the Cambridge Structural Database (CCDC deposition numbers: 2058646 for **4**, 2058647 for **9c**, and 2059867 for **9g**).

Acknowledgements

Financial support by the ANR (projects FastGiant ANR-17-CE07-0012-01 and Pillar ANR-19-CE06-0032), the International Center for Frontier Research in Chemistry and the LabEx "Chimie des

Systèmes Complexes" is gratefully acknowledged. We thank L. Karmazin and C. Bailly for the X-ray crystal structure resolution, E. Wasielewski for high-field NMR measurements and J.M. Strub for the mass spectra. We further thank A. N. Kursunlu for the initial preparation of starting material **6b**.

Keywords: Stopper exchange • Pillar[5]arene • Rotaxanes • Supramolecular chemistry • Photoactive systems

- [1] (a) J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080-11093. (b) J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11228-11242. (c) B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060-11078.
- [2] (a) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, **2003**. (b) J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker (Eds.), *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots – A Journey Through the World of Molecular Topology*, J. Wiley and Sons, **2008**. (c) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10080-10088. (d) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond – From Molecules to Machines*, J. Wiley & Sons, **2016**. (e) S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081-10206. (f) D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14506-14508.
- [3] (a) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1131-1133. (b) J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6109-6114. (c) J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7419-7425. (d) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378-12384. (e) M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *115*, 11329-11330. (f) M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3051-3054. (g) M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, S. Encinas, F. Bargeletti, L. Flamigni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11814-11844. (h) M. Andersson, M. Linke, J.-C. Chambron, J. Davidsson, V. Heitz, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4347-4362.
- [4] For reviews, see: (a) A. Harriman, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 41-48. (b) M.-J. Blanco, M. C. Jiménez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 293-305. (c) J. A. Faiz, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 422-442.
- [5] (a) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 781-782. (b) N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 406-416. (c) J. D. Megiatto Jr, R. Spencer, D. I. Schuster, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4152-4155. (d) J. D. Megiatto Jr., K. Li, D. I. Schuster, A. Palkar, M. Angeles Herranz, L. Echevoyen, S. Abwandner, G. de Miguel, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14408-14419. (e) J. D. Megiatto Jr., D. I. Schuster, S. Abwandner, G. de Miguel, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3847-3861.
- [6] For a review, see: J. D. Megiatto Jr., D. I. Schuster, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8-20.
- [7] For selected examples, see: (a) S. Saha, A. H. Flood, J. F. Stoddart, S. Impellizzeri, S. Silvi, M. Ventura, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12159-12171. (b) T. Ogoshi, D. Yamafuji, T.-a. Yamagishi, A. M. Brouwer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5468-5470. (c) T. A. Barendt, I. Rasovic, M. A. Lebedeva, G. A. Farrow, A. Auty, D. Chekulaev, I. V. Sazanovich, J. A. Weinstein, K. Porfyraakis, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1924-1936. (d) Y. Xu, R. Kaur, B. Wang, M. B. Minameyer, S. Gsänger, B. Meyer, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13413-13420. (e) M. Wolf, A. Ogawa, M. Bechtold, M. Vonesch, J. A. Wytko, K. Oohara, S. Campidelli, T. Hayashi, D. M. Guldi, J. Weiss, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3846-3853.
- [8] B. Delavaux-Nicot, H. Ben Aziza, I. Nierengarten, T. M. N. Trinh, E. Meichsner, M. Chessé, M. Holler, R. Abidi, E. Maisonhaute, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 133-140.
- [9] E. Meichsner, I. Nierengarten, M. Holler, M. Chessé, J.-F. Nierengarten *Helv. Chim. Acta* **2018**, *101*, e1800059.

- [10] I. Nierengarten, E. Meichsner, M. Holler, P. M. Pieper, R. Deschenaux, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 169-177.
- [11] I. Nierengarten, J.-F. Nierengarten, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 393-400.
- [12] The post-modification of pre-constructed [2]rotaxanes by stopper exchange reactions has been rarely used and only a few examples have been reported so far, see: (a) S. J. Rowan, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 164-165. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 759-762. (b) R. J. Bordoli, S. M. Goldup, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4817-4820. (c) D. W. Zehnder II, D. B. Smithrud, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2485-2487. (d) N. Kihara, S. Motoda, T. Yokozawa, T. Takata, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1199-1202. (e) J. S. Hannam, S. M. Lacy, D. A. Leigh, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, S. G. Stitchell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3260-3264. (f) S. C. Rajappan, D. R. McCarthy, J. P. Campbell, J. B. Ferrel, M. Sharafi, O. Ambrozaite, J. Li, S. T. Schneebeli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16668-16674.
- [13] S.-Y. Han, Y.-A. Kim, *Tetrahedron* **2004**, 2447-2467.
- [14] S. R. Samanta, R. Cai, V. Percec, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3259-3270.
- [15] R. Milev, A. Lopez-Pacheco, I. Nierengarten, T. M. N. Trinh, M. Holler, R. Deschenaux, J.-F. Nierengarten *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 479-485.
- [16] M. Holler, T. Stoerkler, A. Louis, F. Fischer, J.-F. Nierengarten *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3401-3405.
- [17] For other examples of mechanochemical synthesis of MIMs, see: (a) A. Orita, J. Okano, Y. Tawa, L. Jiang, J. Otera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3724-3728. (b) S. Y. Hsueh, K. W. Cheng, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4436-4439. (c) C.-C. Hsu, N. C. Chen, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Shiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7475-7478. (d) C.-C. Hsu, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2824-2829. (e) P.-N. Chen, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4660-4663. (f) K.-D. Wu, Y.-H. Lin, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1068-1071. (g) H.-G. Li, G.-W. Wang, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6341-6348.
- [18] For reviews on supramolecular concepts in mechanochemistry, see: T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3493-3510. (b) H.-G. Li, L. Li, G.-W. Wang, *Current Org. Chem.* **2018**, *22*, 923-929. (c) A. Inthasot, T.-Y. Tai, S.-H. Chiu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2019**, *66*, 134-145.
- [19] For selected examples of covalent photoactive molecular devices combining C₆₀ with Bodipy dyes, see: (a) R. Ziessel, B. D. Allen, D. B. Rewinska, A. Harriman, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7382-7393. (b) J.-Y. Liu, M. E. El-Khouly, S. Fukuzumi, D. K. P. Ng, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 174-179. (c) J. Iehl, J.-F. Nierengarten, A. Harriman, T. Bura, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 988-998. (d) V. Bandi, H. B. Gobeze, P. A. Karr, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18969-18982. (e) C. B. KC, G. N. Lim, V. N. Nesterov, P. A. Karr, F. D'Souza, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17100-17112.
- [20] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
- [21] (a) N. Armaroli, G. Accorsi, D. Felder, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2314-2323. (b) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467-7479.
- [22] T. Lazarides, G. Charalambidis, A. Vuillamy, M. Réglie, E. Klontzas, G. Froudakis, S. Kuhri, D. M. Guldi, A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8926-8936.
- [23] (a) T. Ogoshi, K. Kitajima, T. Aoki, S. Fujinami, T.-a. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3268-3273. (b) M. Holler, N. Allenbach, J. Sonet, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2576-2578.
- [24] A. N. Kursunlu, C. Baslak, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1958-1962.

Références

- [1] Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197 - 202.
- [2] Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611 - 619.
- [3] Harrison, I. Thomas.; Harrison, Shuyen. *J. Am. Chem. S.* **1967**, *89*, 5723 - 5724.
- [4] Schill, G.; Zollenkopf, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53 - 74.
- [5] Kameta, N.; Hiratani, K.; Nagawa, Y. *Chem. Commun.* **2004**, 466 - 467.
- [6] Rao, T. V. S.; Lawrence, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3614 - 3615.
- [7] Anelli, P. L.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131 - 5133.
- [8] Glink, P. T.; Oliva, A. I.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1870 - 1875.
- [9] Ashton, P. R.; Bělohradský, M.; Philp, D.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1274 - 1277.
- [10] Aucagne, V.; Berná, J.; Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Hänni, K. D.; Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; Ronaldson, V. E.; Slawin, A. M. Z.; Viterisi, A.; Walker, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950 - 11963.
- [11] Rowan, S. J.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 164 - 165.
- [12] Kihara, N.; Motoda, S.; Yokozawa, T.; Takata, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1199 - 1202.
- [13] Nierengarten, I.; Meichsner, E.; Holler, M.; Pieper, P.; Deschenaux, R.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 169 - 177.
- [14] Nierengarten, I.; Nierengarten, J. *ChemistryOpen.* **2020**, *9*, 393 - 400.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

4.1 Introduction

L'objectif de l'électronique moléculaire est d'utiliser des molécules uniques ou de petits ensembles de molécules pour la construction de composants de circuits intégrés. Ceci permettra d'atteindre la miniaturisation ultime. Des molécules simples et linéaires avec deux groupes d'ancrage ont fait l'objet d'une attention particulière, car elles peuvent servir de redresseurs¹, commutateurs², transistors³, fils⁴ etc. Il est important de mesurer et de contrôler efficacement le transport d'électrons à travers des molécules uniques dans le but de développer des dispositifs électroniques moléculaires. Une approche prometteuse pour examiner le comportement de transport d'électrons de molécules uniques consiste à construire des jonctions métal-molécule-métal (figure 1) et à mesurer leur conductance moléculaire.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

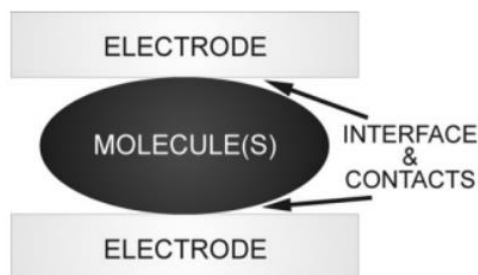


Figure 1. Représentation d'une jonction moléculaire. Une ou plusieurs molécules se situent entre deux électrodes. Figure tirée de la référence⁵.

La jonction peut être divisée en trois zones majeures : l'électrode, les molécules et l'interface électrodes-molécules.

La mise en œuvre du système repose sur la fabrication de deux électrodes dont l'une d'entre elles est recouverte d'une couche de molécules auto-assemblées aussi appelées SAM (self-assembled monolayers). En fonction de la structure atomique, du type de substrat/métal utilisé, les SAMs possèdent des densités variables. En 1971, Mann & Kuhn ont effectué les premières mesures électroniques sur les SAMs et ont montré que le courant traversant la couche décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur augmente. L'épaisseur peut être contrôlée par la longueur des chaînes des alcanes utilisées par exemple. Ainsi l'épaisseur de la couche va former une barrière isolante et démontrer l'effet tunnel du courant électrique à travers les SAMs. Depuis les premières mesures sur les SAMs à base d'alcanes, les propriétés de ces composés ont bien été comprises, ce qui en fait des candidats référents idéaux pour les études qui suivent. Les dimensions exactes des électrodes combinées au type de métal (Au, Ag, Pt, Pd, Hg, GaAs etc.), à la rugosité et à la propreté des électrodes sont des éléments extrêmement importants pour déterminer avec précision le nombre de molécules présentes au sein du système.

Les molécules étudiées peuvent varier selon leurs tailles, leurs compositions et leurs orientations mais doivent toutes posséder les trois critères suivants :

- une surface active de "tête" pour s'accrocher à la première électrode
- un corps central aussi appelé « squelette »
- un groupe fonctionnel pouvant contenir des fonctions permettant le contact avec la seconde électrode.

L'interface ou le contact entre les molécules et les électrodes peut se faire par « chimisorption » ou « physisorption ». Lorsque les molécules sont chimisorbées, le

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

groupe terminal de la molécule est chimiquement lié à l'électrode. Contrairement à l'adsorption physique qui met en œuvre des forces de Van der Waals réversibles.

Afin de mesurer la conductance moléculaire unique, diverses technologies ont été développées comme : la rupture de jonctions dit "break junctions", la microscopie à effet tunnel dit « scanning tunneling microscopy » (STM) ou la microscopie à force atomique dit « atomic force microscopy » (AFM).

Scanning tunneling microscopy est une technique qui scanne une surface à l'aide d'une sonde conductrice, de préférence, atomiquement pointue (figure 2). Une tension est appliquée entre la pointe STM et le substrat conducteur, ainsi le courant tunnel traversant est observé⁶. Lorsque le courant est maintenu constant, c'est la hauteur de la surface qui est enregistrée. À l'inverse lorsque la hauteur de la sonde est constante, le changement de courant est enregistré. L'avantage de cette méthode est de pouvoir enregistrer simultanément le courant et la morphologie de l'échantillon à l'échelle atomique. L'inconvénient de la STM découle de son avantage majeur. Puisque la STM opère en mode courant constant, mode hauteur constante ou par combinaison des deux, il est en fait difficile de connaître la distance entre la pointe et la surface et de quelles origines sont les changements de courant (hauteur ou conduction des molécules).

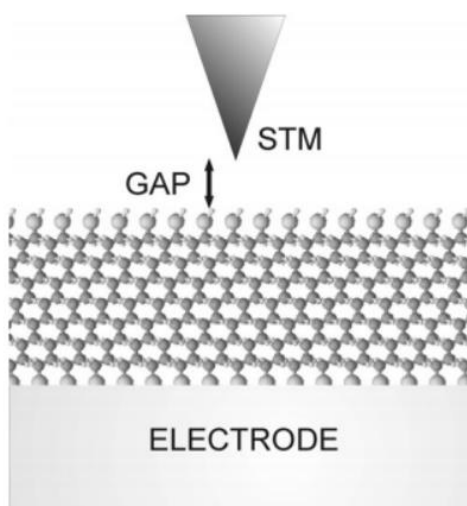


Figure 2. Représentation schématique de STM. Figure tirée de la référence⁵.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Bien que STM et AFM⁷ soient souvent enveloppées par un terme plus général de microscopie à sonde à balayage, des différences significatives demeurent. La principale différence entre AFM et STM est le fait que l'AFM ne nécessite pas de substrat conducteur. L'AFM mesure la force et la déviation de la pointe directement sur le système (figure 3) alors que la STM mesure le courant tunnel entre la pointe et le substrat. L'AFM est utilisée pour étudier, par exemple, la morphologie des couches minces de polymères⁸. Cependant la pointe de sonde conductrice AFM est revêtue d'une couche métallique, ce qui implique que cette pointe est également plus grosse qu'une pointe STM et très probablement, non atomiquement pointue. Cela induit une incertitude plus élevée dans le nombre de molécules mesurées. De plus une pointe AFM peut être revêtue de différents métaux, offrant la possibilité de déterminer l'influence du métal de travail choisi sur le transport électronique à travers la jonction.

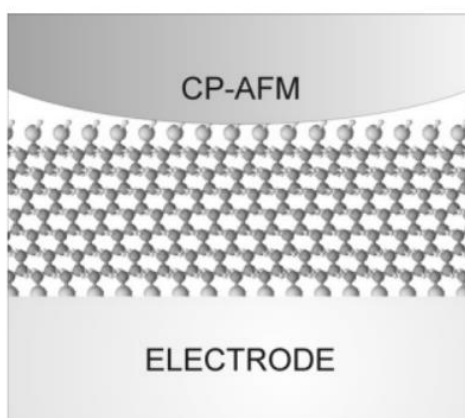


Figure 3. Représentation schématique AFM. Figure tirée de la référence⁵.

Enfin, la méthode de rupture de jonctions existe sous deux formes, la rupture de jonctions mécaniques (MCBJ) et la rupture de jonctions par électro-migration. Elle est la seule méthode où les électrodes sont fabriquées simultanément et ne nécessitent pas l'utilisation de SAMs. La méthode de rupture de jonctions mécaniques a été développée pour la première fois en 1992 par Moreland et Ekin. La technique se compose d'un fil métallique (ex : or) ou pont cranté entre deux électrodes au-dessus d'une couche isolante (polymère), elle-même sur un substrat flexible. Une tige présente sous le système va plier le substrat tandis que l'échantillon sera maintenu par des supports. Lorsque le substrat est plié, le fil métallique est allongé jusqu'à la rupture de la jonction (figure 4).

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

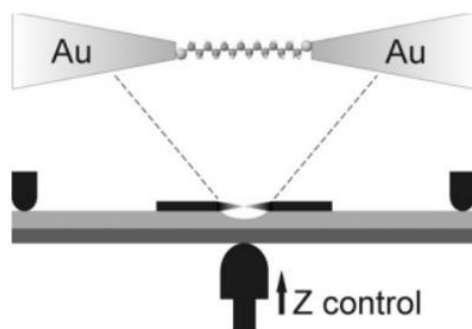


Figure 4. Représentation schématique d'un montage de jonction moléculaire à rupture mécanique.
Figure tirée de la référence⁵.

Dans le cas d'une rupture de jonction par électromigration l'écart entre deux électrodes est créé en passant un courant à travers un nanofil⁹. En raison d'un courant élevé, l'électro-migration des atomes d'or se produit entraînant la rupture du nanofil.

Il est important de noter que pour chaque expérience ni le nombre de molécules formant la jonction, ni la nature exacte de la liaison métal-molécule ne sont connus. De nombreuses mesures sont prises et les résultats sont analysés statistiquement pour déterminer le courant traversant une seule molécule.

Comme toutes études expérimentales, de nombreux paramètres peuvent influencer les mesures de conductance d'une molécule unique obtenue. L'utilisation des différents outils a permis de mettre en évidence l'influence électronique et géométrique du système sur ces mesures. La nature intrinsèque de la molécule et donc les facteurs électroniques susceptibles d'influencer la conductance de jonctions sont : le groupe de contact¹⁰, l'état rédox du pont moléculaire¹¹⁻¹³ la symétrie d'une molécule ou l'ajout de métaux au sein de système¹⁴ et les substituants présents sur le pont moléculaire¹⁵. Les facteurs géométriques qui influencent la conduction de jonctions sont : la distribution des conformères^{16,17}, la géométrie des groupes moléculaire fixés¹⁸, les angles d'inclinaison intramoléculaires¹⁹ et la séparation de contact.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

La nature dynamique des systèmes étudiés, rappelle qu'il est important de ne pas négliger l'influence que génère l'environnement du système étudié sur les mesures enregistrées. Comme la présence d'interactions intermoléculaires²⁰, l'influence de la température, de l'environnement du solvant, la séparation des écarts ou encore l'état rédox des systèmes.

La température est une variable puissante dans les études de charge de transmission par jonctions moléculaires, car il donne accès à la détermination quantitative des mécanismes de transports de charges. Selzer & coll. ont montré qu'il est possible de mesurer la dépendance de la température de la réponse courant-tension de molécules immobilisées dans une jonction. Ils ont mis en évidence que le transport d'électrons peut être activé par un tunnel de super échange en fonction de la température²¹.

En 2003 Haiss & al. ont démontré que la conductance d'une molécule unique peut être déterminée dans un environnement électrochimique²². Ils ont montré que la conductance d'une jonction Au – molécule – Au avec la molécule **V** de viologène (V²⁺) (figure 5) a augmenté de $0,49 \pm 0,08$ nS à $2,8 \pm 0,8$ nS lorsque la molécule a été commutée électrochimiquement de l'état 2+ à l'état cationique radical.

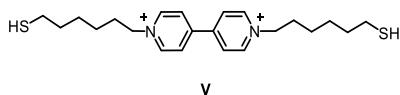


Figure 5. Viologène **V**.

Dans la littérature, de nombreuses études menées pour mesurer la conductance de molécules uniques ont été faites sur les alcanethiols. D'autres groupes se sont intéressés à des systèmes ayant des structures plus complexes comme des structures tripodes²³, des polymères²⁴ ou encore des porphyrines²⁵. Rappelons que l'étude d'une variété de système a pour but de comprendre les mécanismes de transports de charges au sein d'une molécule unique. Depuis quelques années les méthodes n'ont eu de cesse d'évoluer, on s'attend donc que les études menées contribuent au développement de nouveaux paradigmes en

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

électronique moléculaire, à la fois en termes de stratégie de contact que de conception de nouvelles structures moléculaires fonctionnelles. Pour cela la collaboration de physiciens et de chimistes semble indispensable.

Afin de contribuer à la recherche dans le domaine de l'électronique moléculaire, nous avons élaboré des systèmes multifonctionnels complexes, possédant des propriétés uniques à travers la synthèse de rotaxanes. Les rotaxanes sont constituées d'un axe autour duquel gravite un macrocycle et deux bouchons de part et d'autre de l'axe. Dans ce système les bouchons seront composés de groupes thiols masqués et serviront de points d'ancrage pour effectuer les études électrochimiques, l'axe étant le squelette du système sera composé d'une chaîne alkyle isolante alors que le macrocycle pillararène permettra d'ajouter n centres rédox en périphérie afin d'obtenir un système complexe électro-actif. La conductivité se fera donc non pas par l'axe faisant la jonction entre l'électrode et la pointe STM mais au travers d'une assemblée contrôlée de centres électro-actifs localisés sur le ou les macrocycles du rotaxane (figure 6).

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

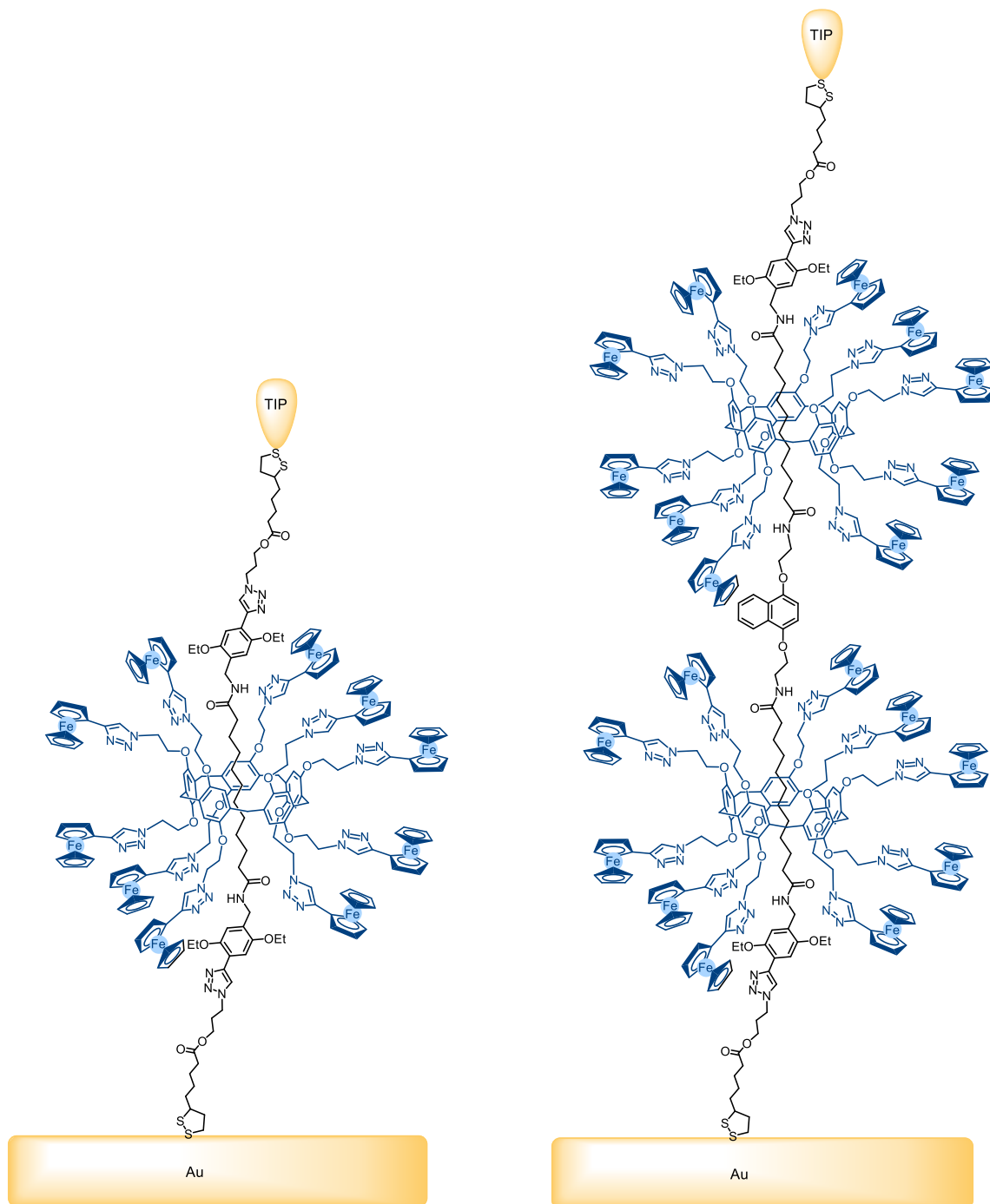


Figure 6. [2] et [3] rotaxane entre la pointe STM et la surface d'or.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Former de tels systèmes est un challenge, tant pour la synthèse que pour les études associées. En effet, la formation de [2] et [3] rotaxanes a nécessité de mettre en œuvre des méthodes de synthèses efficaces. À cela s'ajoute la synthèse de composés modèles, c'est-à-dire un [2] et [3] rotaxane avec le pillar[5]arène comme macrocycle. Ainsi il sera possible de montrer que le courant traversant le système se fait *via* la présence de ferrocènes.

4.2 Synthèse d'un [2]rotaxane électro-actif comportant dix ferrocènes

Le travail de synthèse du [2]rotaxane électro-actif comportant dix ferrocènes sur le macrocycle, a été initié par Aurélien Billot stagiaire en Master 2. Ce travail a été repris dans le but d'améliorer les conditions de synthèse. La rétro-synthèse est représentée schéma 1, afin de visualiser rapidement les étapes clés de formation du [2]rotaxane électro-actif.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

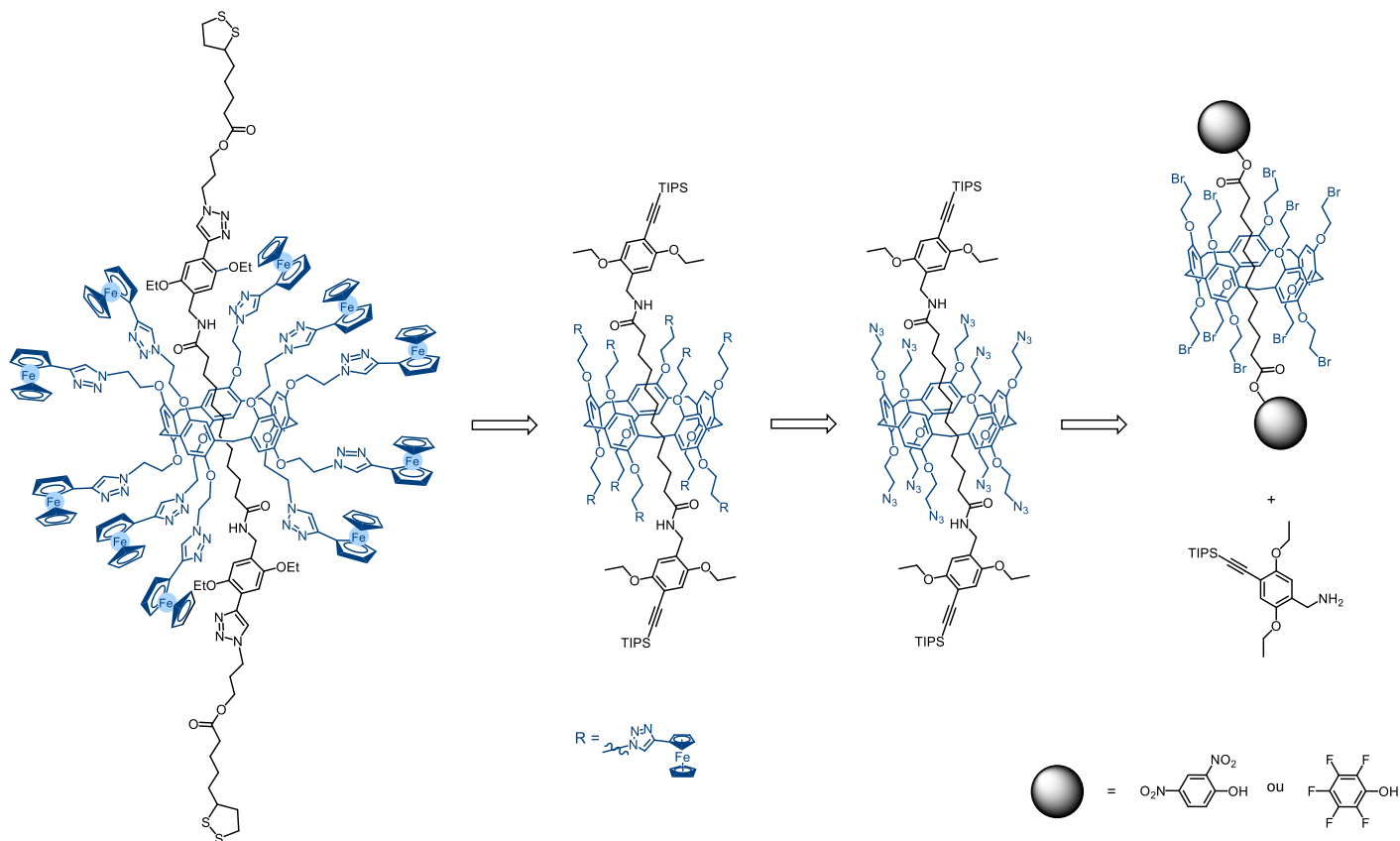


Schéma 1. Rétro-synthèse du [2]rotaxane électro-actif comportant dix ferrocènes.

Le [2]rotaxane électro-actif final comportant des fonctions thiols permettant son ancrage sur des électrodes pour des études électrochimiques est obtenu par une réaction « click » à partir du rotaxane correspondant avec des fonctions alcynes terminales. Ce composé comportant dix fonctions ferrocènes sur le macrocycle central est obtenu par une première réaction « click » entre le composé déca-azoture et d'éthynylferrocène.

La synthèse commence par la préparation d'un [2]rotaxane activé comprenant un macrocycle portant dix fonctions bromées et deux bouchons échangeables. Un échange de bouchons suivi de la substitution des fonctions bromées par des azotures sont nécessaires afin d'obtenir la structure « clickable ».

La formation de tels systèmes est possible par la synthèse successive de blocs moléculaires. Le premier bloc moléculaire **4** élaboré est un synthon activé, composé d'un axe d'un macrocycle comportant dix fonctions bromées et deux bouchons

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

dinitrophénols (schéma 2). Il a été obtenu en trois étapes à partir d'un composé commercial, l'hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl) éther (**1**). La première étape est une réaction d'Appel sous les conditions classiques par l'utilisation de $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$ pour former le composé **2** avec un rendement de 84%²⁶. Ensuite la réaction avec du paraformaldéhyde dans le 1,2-dichloroéthane comme solvant en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ comme catalyseur pour la réaction de Friedel-Craft permet de former le bromopillar[5]arène **3** avec un rendement de 68%. La troisième étape consiste dans un premier temps à former un complexe d'inclusion. Pour cela le composé **3** et l'axe sont mélangés à -15°C avant l'addition des bouchons dinitrophénols en présence de triéthylamine. Le rotaxane **4** est ainsi obtenu après purification *via* une recristallisation avec un rendement de 51%. Ici la purification sur colonne de silice est à proscrire au risque d'hydrolyser les fonctions esters des bouchons dinitrophénols. C'est la méthode qu'avait utilisé Aurélien Billot pour la synthèse originale.

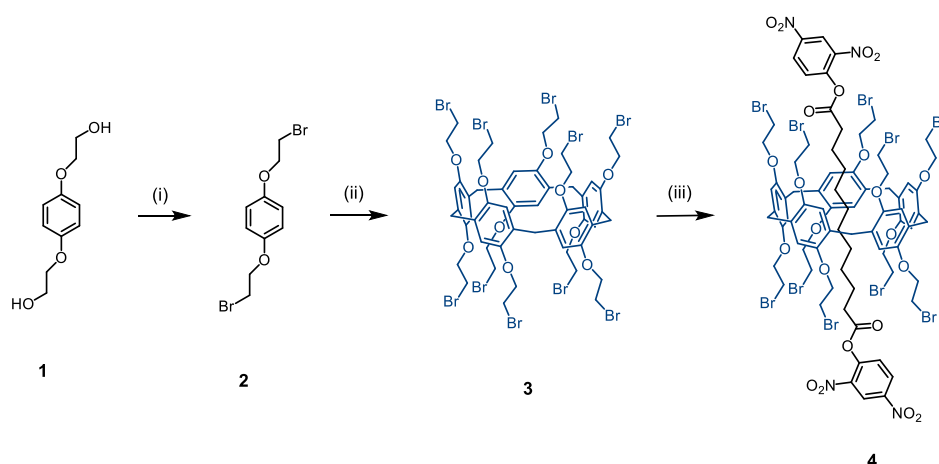


Schéma 2. Synthèse du rotaxane **4** activé à partir du bromopillar[5]arène. *Conditions et réactifs* : (i) CBr_4 , PPh_3 , MeCN , 0°C à température ambiante, 5h, 84% ; (ii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, paraformaldéhyde, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, température ambiante, 75 min, 99% ; (iii) dinitrophénol, CHCl_3 , Et_3N , -15°C , 51 %.

Afin de simplifier l'étape de purification et d'améliorer le rendement de ce premier bloc moléculaire essentiel à la synthèse, les conditions réactionnelles et plus précisément les bouchons utilisés, ont été modifiées. Le bromoéthoxypillar[5]arène **3** et l'axe sont mélangés à -15°C avant l'addition des bouchons pentafluorophénol en présence de triéthylamine. Après purification sur colonne de silice le [2]rotaxane à bouchons échangeables **5** a été obtenu avec un rendement de 97%.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

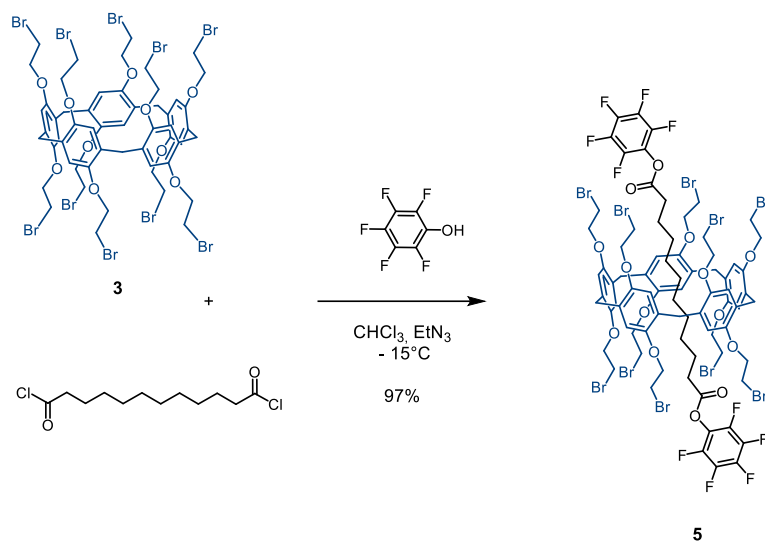


Schéma 3. Synthèse d'un [2]rotaxane activé avec le pillar[5]arène et des bouchons pentafluorophénols.

Ces conditions réactionnelles ont permis d'améliorer la troisième étape de formation du bloc moléculaire intermédiaire de 46%. La stabilité de ce nouveau synthon activé comportant des bouchons pentafluorophénols offre de nombreux avantages : purification sur silice, synthèse à grande échelle et opportunité d'effectuer des mono-échange de bouchons. Cela ouvre la possibilité de synthétiser de nouvelles molécules dissymétriques, qui étaient jusqu'à présent impossibles à obtenir avec les méthodes d'échanges de bouchons disponibles.

Afin de préparer les composés modèles, le [2]rotaxane avec deux bouchons pentafluorophénols et l'éthoxypillar[5]arène comme macrocycle **5a** (chapitre 3) a été synthétisé de la même façon et a été obtenu avec 96 % de rendement.

Un deuxième bloc moléculaire, le bouchon, doit posséder une fonction amine pour permettre l'échange de bouchons avec le synthon activé **4** ou **5** et une fonction alcyne protégée, qui une fois déprotégée permettra l'insertion des points d'ancrage. Cette synthèse a été mise au point par Aurélien Billot lors de son stage de M2 et a été reproduite sans difficulté. Le composé **10** a été synthétisé selon le schéma 4. La réaction entre le 1,4-diéthoxybenzène et ICl donne le composé **6** selon la procédure²⁷ décrite dans la littérature. Suivant une réaction statistique de Rosenmund-von-Braun le composé **6** en présence de CuCN génère un mélange de trois composés : le

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

composé **6** non réagi, le mono et biscyano **8** et **7** respectivement. Ensuite une réaction de couplage de Sonogoshira sous les conditions classiques avec $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ comme catalyseur et CuI comme co-catalyseur a permis d'introduire le groupement triisopropylsilylacétyle et d'obtenir le composé **9** quantitativement. La dernière étape de synthèse pour la formation du bouchon, consiste en une réduction du groupe cyano en amine. Pour cela le composé **9** a été mis en solution avec LiAlH_4 à basse température pendant 3h, afin d'obtenir le composé **10** avec un rendement de 73%.

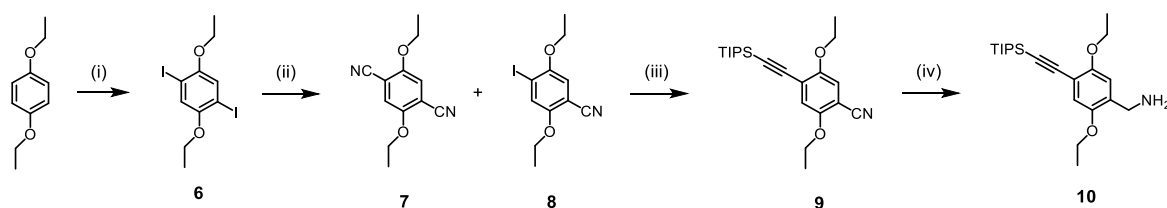


Schéma 4. Synthèse du bouchon **10**. Conditions et réactifs : (i) ICl , MeOH , reflux, 16h, 75% ; (ii) CuCN , DMF , reflux, 6h, 43% ; (iii) TIPSacétylène, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$, CuI , Et_3N , THF , 60°C à 100°C , 18h, 97% ; (iv) LiAlH_4 , THF , 0°C , 3h, 73%.

La préparation du troisième bloc moléculaire consiste en une réaction d'échange de bouchons en présence du bouchon **10** et du synthon activé **4** ou **5**, permettant d'obtenir le [2]rotaxane **11**. Dans la première synthèse réalisée par Aurélien Billot, le synthon **4** a été utilisé. Le mélange entre le synthon activé **4** et le bouchon **10** (schéma 5) nécessite de légèrement chauffer le milieu réactionnel tout en veillant à ne pas dépasser les 40°C . Ici la température demande en effet une attention particulière, auquel cas les groupements amines pourraient réagir par substitution nucléophile sur les sites bromés présents sur le pillar[5]arène à des températures plus élevées. Dans ces conditions, le [2]rotaxane **11** est obtenu avec un rendement de 86%.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

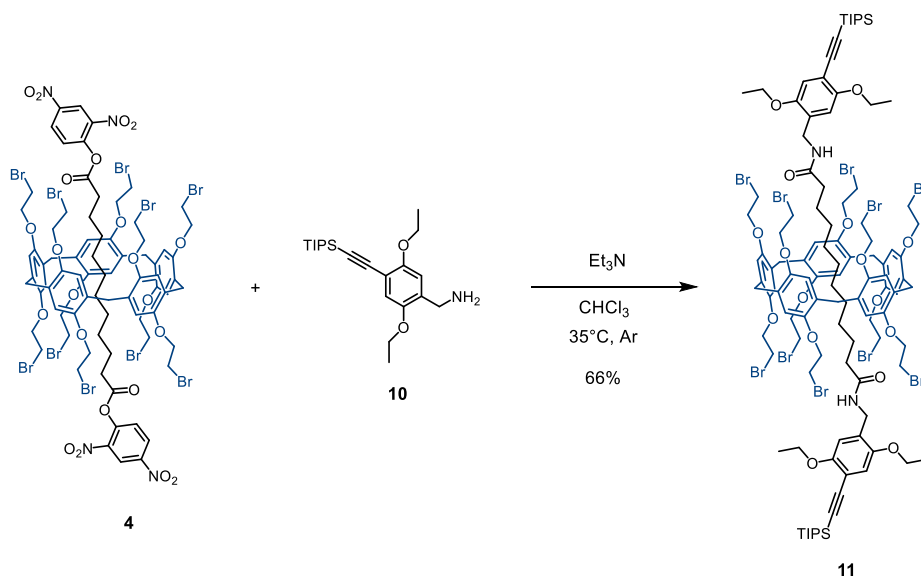


Schéma 5. Synthèse du [2]rotaxane **11** via le synthon activé à bouchons dinitrophénols.

Dans la nouvelle synthèse, l'utilisation du [2]rotaxane **5** et son composé modèle **5a** a permis d'appliquer la nouvelle méthode d'échange de bouchons (décrite dans le chapitre 3). Le synthon activé **5** (ou **5a**) et le bouchon **10** ont été mis en solution dans le THF et agités à température ambiante. Sous ces conditions les [2]rotaxanes **11** et son composé modèle **11a** ont été obtenus avec 95 % de rendement (schéma 6).

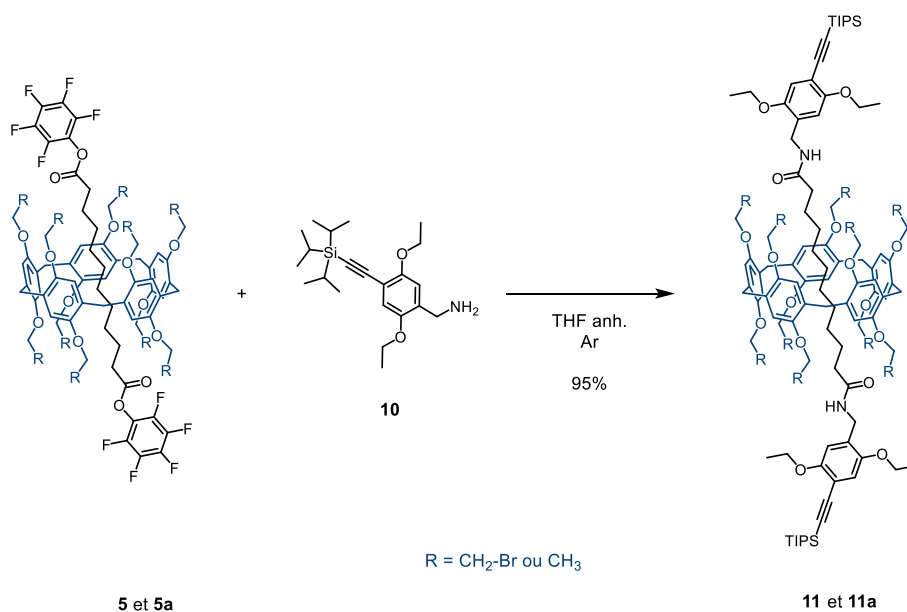


Schéma 6. Synthèse du [2]rotaxane **11** et son composé modèle **11a** via le synthon activé à bouchons pentafluorophénols.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Les deux étapes mises en œuvre, c'est-à-dire formation des synthons activés dinitrophénols ou pentafluorophénols et leurs utilisations pour la réaction d'échange de bouchons, nous permettent d'affirmer qu'il est préférable d'utiliser le synthon activé portant des bouchons pentafluorophénols car les conditions réactionnelles sont plus douces, les purifications simplifiées et génèrent de meilleurs rendements.

La suite de la synthèse suivra, à présent, un schéma réactionnel unique (schéma 7). Les dix atomes de bromes ont été substitués par des azotures dans le DMF afin de former le bloc moléculaire cliquable **12**. Ce dernier a été mis à réagir avec de l'éthynylferrocène dans des conditions de réaction « click », en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'acide ascorbique. Cette réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire de Huisgen a formé le composé **13** avec un rendement de 87%. La réaction a été suivie par spectroscopie infrarouge où la bande caractéristique de l'azoture à 2105 cm^{-1} disparaît indiquant la fin de réaction. Il était important que les dix bromes soient quantitativement substitués par des azotures, auquel cas il aurait été impossible de séparer des mélanges de composés comprenant huit ou neuf ferrocènes sur la molécule **13**. Cela est dues aux propriétés similaires que ces structures mal définies auraient eues.

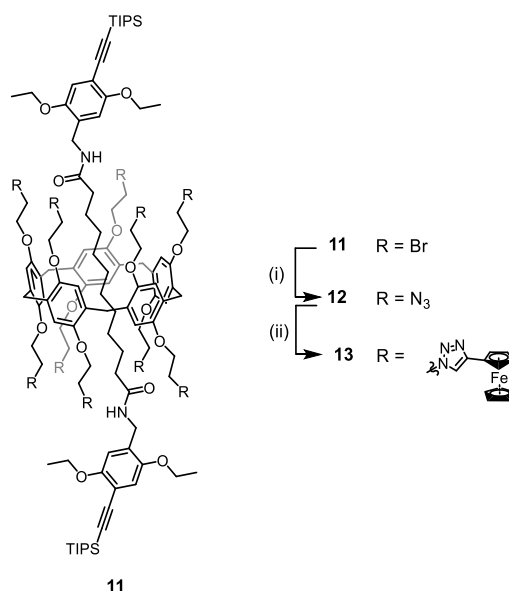


Schéma 7. Synthèse du rotaxane decaferrocène fonctionnalisé **13**. Conditions et réactifs : (i) NaN_3 , DMF, température ambiante, 16h, 86% ; (ii) éthynylferrocène, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sodium ascorbate, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, 30°C, 40h, 87%.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Afin d'effectuer les études électrochimiques, il était nécessaire d'ajouter les points d'ancrage aux rotaxanes. Pour cela un dernier synthon a été synthétisé selon un protocole²⁸ décrit dans la littérature (schéma 8). Une estérification de Steglich a permis de produire le composé **15** dont la fonction bromure a ensuite été transformée en azoture après traitement avec NaN_3 . Le composé azoté **16** a été engagé le plus rapidement possible dans la réaction suivante.

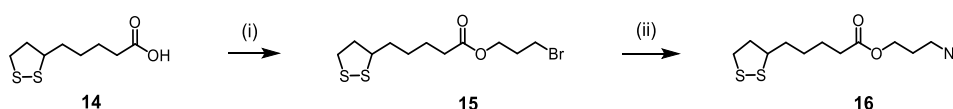


Schéma 8. Synthèse des points d'ancrage **16** possédant un azoture et un groupe fonctionnel 1,2-dithiolane. *Conditions et réactifs* : (i) DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , 0°C à température ambiante, 19h, 81% ; (ii) NaN_3 , DMF, température ambiante, 22h, 92%.

L'ajout des points d'ancrage a été effectué parallèlement sur le [2]rotaxane **13** et son composé modèle **11a**. Le traitement des composés **13** (schéma 9) et **11a** avec du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) a généré deux alcynes déprotégés aux extrémités des rotaxanes. La dernière étape de synthèse consiste en une réaction click CuCAAC des deux alcynes terminaux avec les points d'ancrage **16**. Ainsi le [2]rotaxane **18** et son composé modèle **18a** (schéma 10) sont obtenus avec 97% de rendement.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

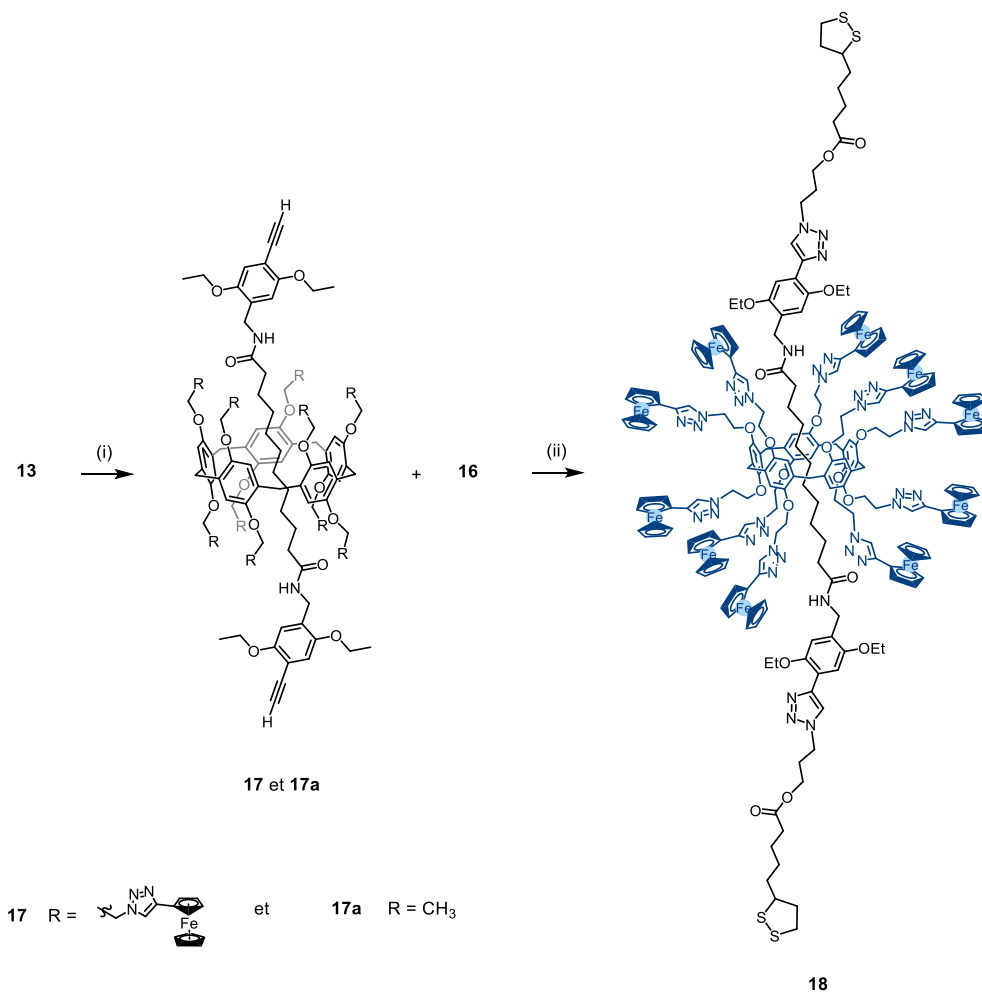


Schéma 9. Synthèse du [2]rotaxane **18** avec dix ferrocènes. *Conditions et réactifs* : (i) TBAF, THF, 0°C, 2h, 98% ; (ii) CuSO₄·5H₂O, sodium ascorbate, CH₂Cl₂, H₂O, température ambiante à 50°C, 3 jours, 97%.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

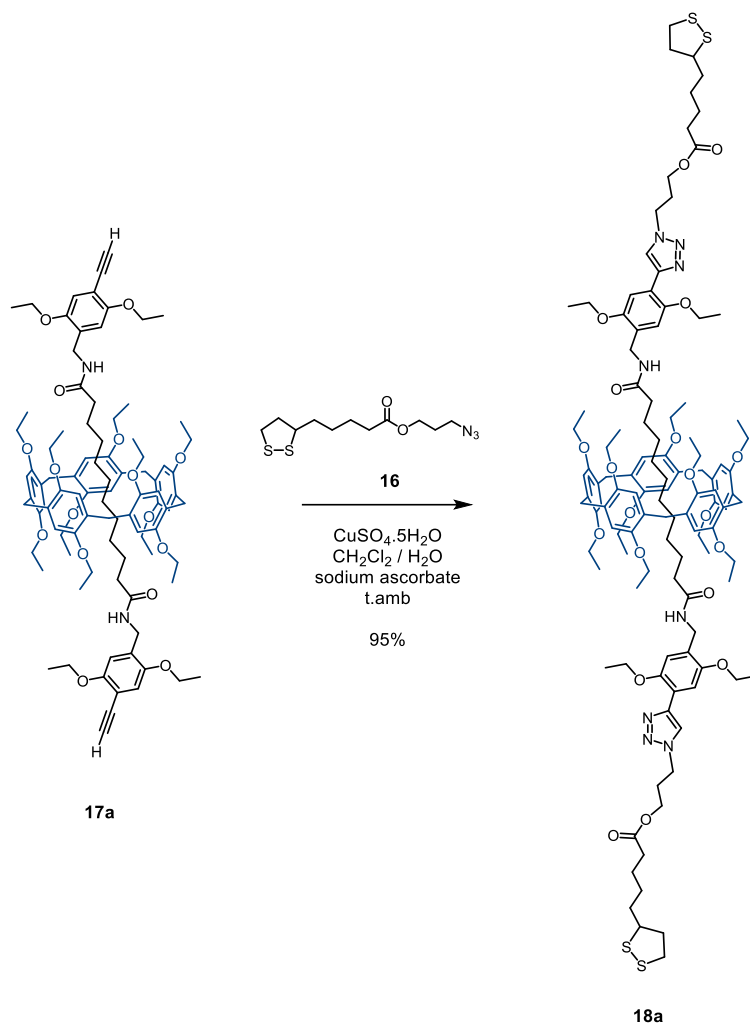


Schéma 10. Synthèse du [2]rotaxane modèle **18a** avec éthoxypillar[5]arène.

Les réactions de déprotection des alcynes et l'insertion des points d'ancrage peuvent être suivies par spectroscopie RMN ¹H. La figure 7 montre un zoom (9 < δ < 1,80 ppm) du spectre RMN ¹H lors de l'insertion des points d'ancrage sur le composé modèle **18a**. La disparition du signal correspondant aux alcynes terminaux intégrant pour deux protons à δ = 3.26 ppm, engendre l'apparition du signal correspondant aux triazoles intégrant pour deux protons à δ = 8.18 ppm et aux pics caractéristiques des points d'ancrage principalement dans la zone 5 < δ < 1,80 ppm. Les pics caractéristiques des protons de l'éthoxypillar[5]arène restent inchangés.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

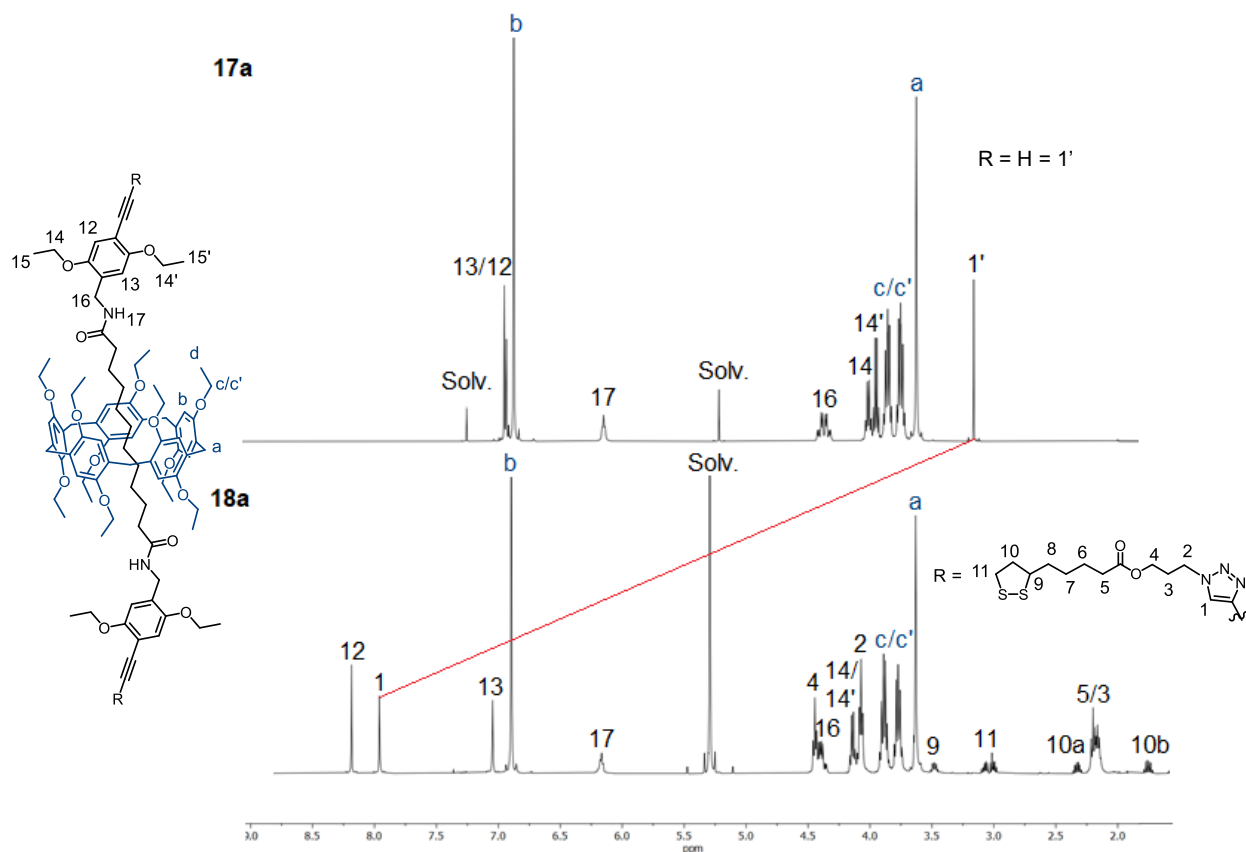


Figure 7. Spectre RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 et CD_2Cl_2), situé dans la zone $9 < \delta < 1,80$ ppm, des composés modèle **17a** et **18a**.

À ce stade un premier [2]rotaxane électro-actif pouvant servir de jonction moléculaire grâce à la présence des deux groupes 1,2-dithiolane permettant l'ancrage sur les électrodes d'or et son composé modèle ont été synthétisés. Pour cela deux approches synthétiques ont été mises en œuvre. La première nécessitant l'utilisation d'un synthon activé à bouchons dinitrophénols et la seconde *via* l'utilisation d'un synthon activé à bouchons pentafluorophénols. La première voie de synthèse a demandé une attention particulière aux conditions réactionnelles (température), de purification (recristallisation) et a généré de plus faibles quantités de produit. La deuxième voie de synthèse a amélioré considérablement les conditions réactionnelles *via* une synthèse à température ambiante, une purification simplifiée (colonne de silice) et de très bons rendements. Afin d'enrichir les études électrochimiques et d'accroître le challenge synthétique, nous avons souhaité synthétiser des [3] et [4] rotaxanes correspondants.

4.3 Synthèse d'oligorotaxanes électro-actifs

4.3.1 La méthode « end-capping »

La synthèse d'oligorotaxane est possible par une méthode appelée méthode de fermeture de l'axe ou « end-capping ». Cette stratégie de synthèse consiste à ajouter des groupements volumineux, aussi appelés « bouchons » de part et d'autre de l'axe du rotaxane. L'axe est maintenu au sein de la cavité d'un macrocycle par des interactions non-covalentes. Les extrémités du complexe dynamique obtenue (ou pseudorotaxane) sont mises en présence des bouchons, qui empêcheront la dissociation de l'axe et du macrocycle, et formeront un [2]rotaxane. Pour la préparation d'oligorotaxanes, les bouchons du [2]rotaxane formés deviennent des sites réactifs. La réaction des bouchons avec une molécule « liante » permettra la formation de [n]rotaxane (figure 8) selon la stœchiométrie des réactifs de départ.

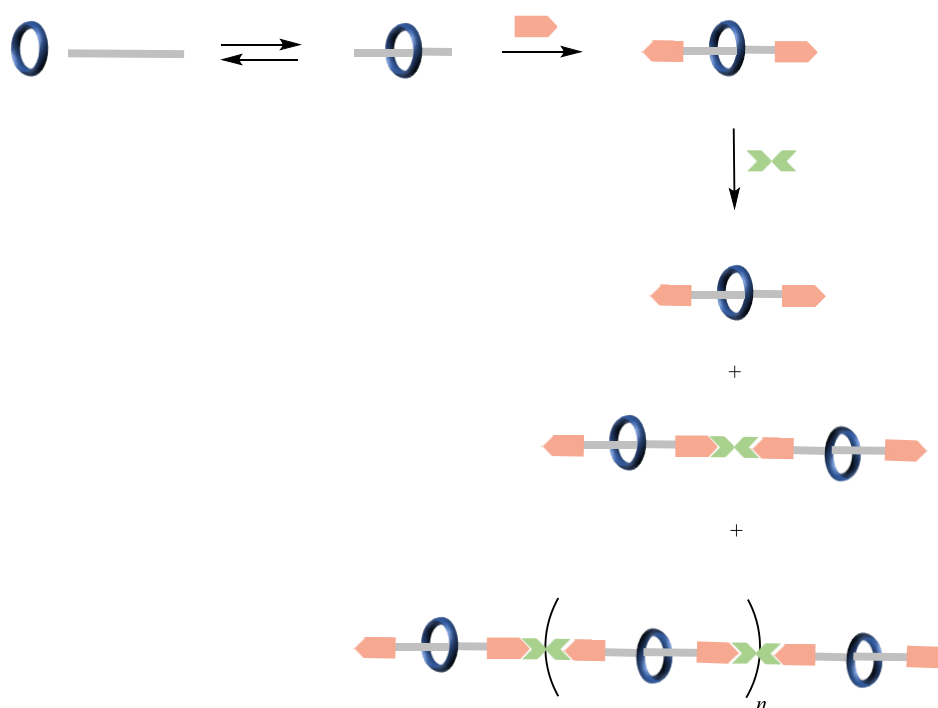


Figure 8. Présentation de la méthode « end-capping » pour la préparation d'oligorotaxanes.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Avant d'effectuer la synthèse des oligorotaxanes électro-actifs, les composés modèles ont d'abord été formés. Cela a permis d'optimiser les conditions réactionnelles et de déterminer la stœchiométrie des réactifs propices à la formation de [3] et [4] rotaxane. Les préparations des [2]rotaxanes **18** et **18a** ont permis de réutiliser les blocs moléculaires intermédiaires **17** et **17a**. Cependant la molécule liante **20** possédant des « sites réactifs », ici des fonctions azotures, a dû être préparée. Le composé **19**²⁹ en présence de NaN₃ dans le DMF a été transformé quantitativement en diazoture **20** (schéma 11).

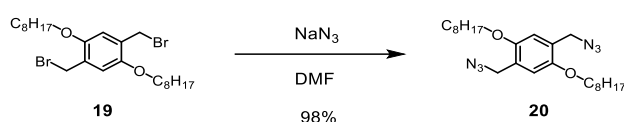


Schéma 11. Synthèse lien **20** comportant deux azotures.

Afin de générer principalement le [3] et le [4]rotaxane, deux réactions, possédant des ratios rotaxanes / molécules liantes différents, ont été effectuées. La première réaction a engagé 2eq du composé **17a** avec 1eq du composé **20** dans les conditions de chimie « click ». Cette réaction est statistique et a formé un mélange de plusieurs composés. Après purification, les produits suivants ont été isolés : 29 % du réactif de départ **17a** non réagi, 20% du [3]rotaxane **21a** et 30 % [4]rotaxane **22a** (schéma 12). La purification des composés formés est très difficile et nécessite un grand nombre de chromatographie à perméation de gel. Le mélange de rotaxane avec $n > 4$ devient impossible à séparer avec cette méthode de purification. De part, la chiralité planaire du pillararène, la formation de [n]rotaxanes avec $n > 2$ va générer un mélange de diastéréo-isomères. Dans le cas du [3]rotaxane un mélange de trois diastéréo-isomères (pR-pR / pS-pS et pS-pR) est possible contre six diastéréo-isomères pour le [4]rotaxane (pR-pR-pR / pS-pS-pS / pR-pS-pS / pS-pR-pR / pR-pS-pR et pS-pR-pS).

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

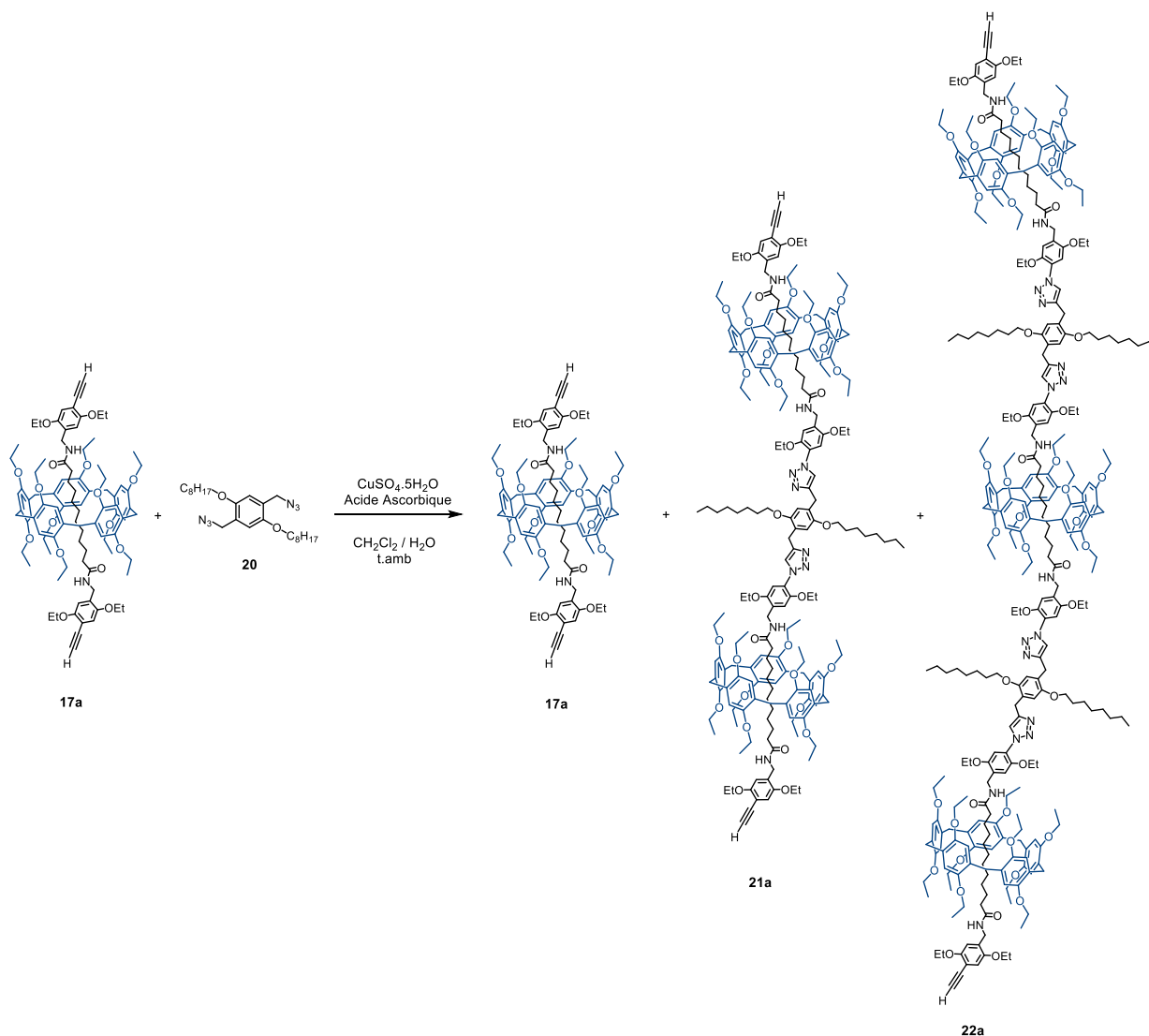


Schéma 12. Préparation des oligorotaxanes modèles.

Afin d'éviter le mélange de $[n]$ rotaxanes avec $n > 4$ et de favoriser la formation du [3]rotaxane, la stœchiométrie des réactifs de départ a été modifiée. La seconde réaction a engagé 3eq du composé **17a** avec 1eq du composé **20**. Cette fois les proportions des produits obtenues ont changé : 50 % du réactif de départ **17a** non réagi, 24% du [3]rotaxane **21a** et 14 % [4]rotaxane **22a** ont été obtenus. Nous remarquons que ces conditions ont modifié les proportions des $[n]$ rotaxanes obtenus, en favorisant davantage le [3]rotaxane face au [4]rotaxane et permet de recycler le réactif de départ en plus grande quantité. C'est pourquoi, la stœchiométrie suivante : 3 eq du [2]rotaxane avec 1 eq du diazoture **20** a été sélectionnée pour la préparation des oligorotaxanes électro-actifs.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Pour la formation des $[n]$ rotaxanes électro-actifs, 3eq du [2]rotaxane **17** a été mis à réagir avec 1eq du diazoture **20** dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment. Cette réaction a généré 40 % du [2]rotaxane **17** non réagi, 31% du [3]rotaxane et 19% du [4]rotaxane (schéma 13). Bien que les quantités de réactifs engagées dans cette réaction étaient raisonnables (~ 200mg), les quantités des produits obtenus furent faibles ≤ 50 mg. Ces quantités restent suffisantes pour les analyses mais insuffisantes pour finir la synthèse et obtenir des quantités suffisantes pour les études électrochimiques.

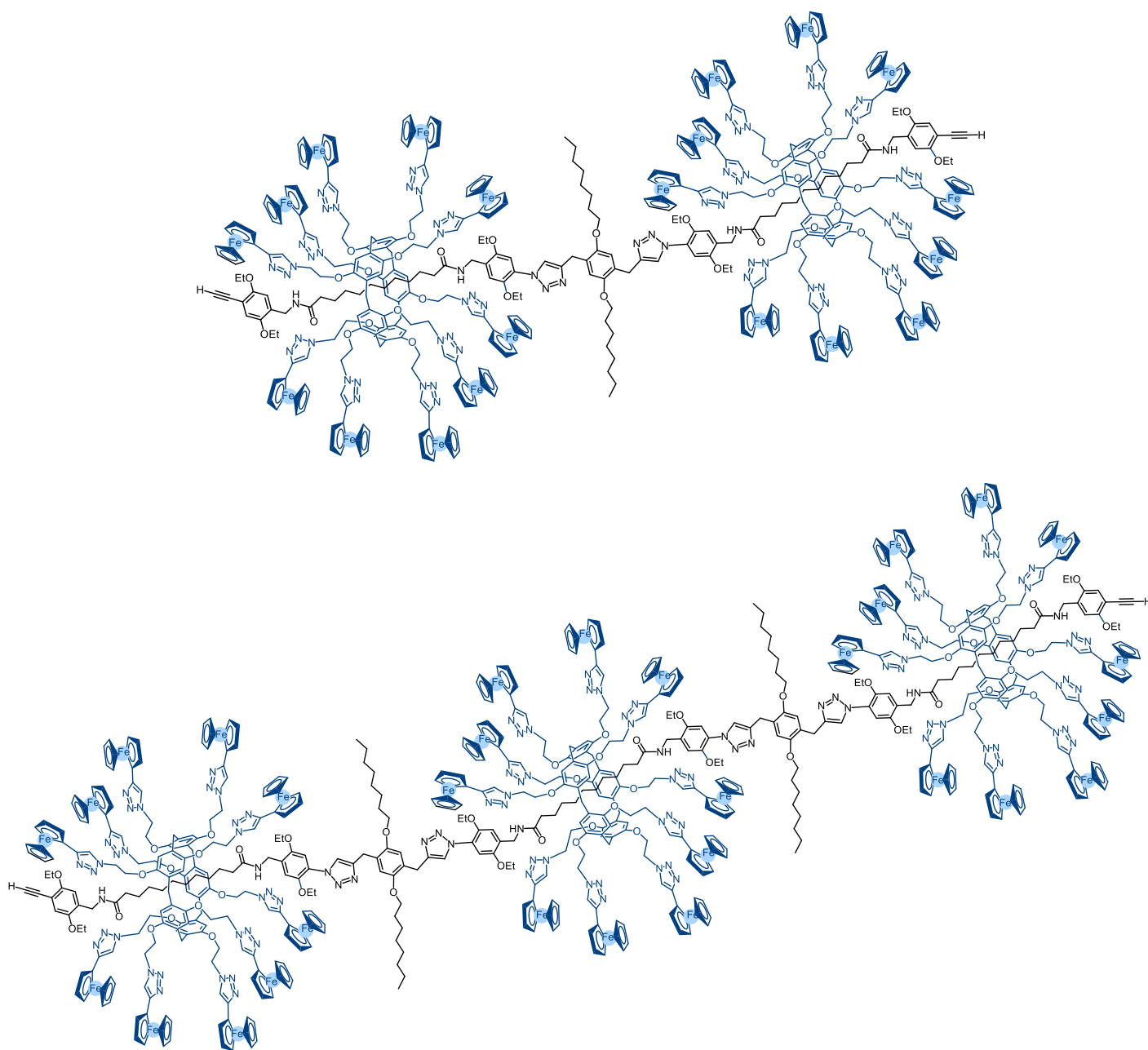


Schéma 13. [3]rotaxane et [4]rotaxane électro-actifs.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Dans cette première partie un [2]rotaxane fonctionnalisé par dix ferrocènes sur le pillar[5]arène a été synthétisé *via* une stratégie convergente. Trois blocs moléculaires ont été préparés et assemblés pour former le [2]rotaxane final en 14 étapes. Un quatrième bloc moléculaire a, quant à lui, servi de lien afin de former des structures plus complexes comme des [3] et [4] rotaxanes. Les étapes de synthèses de formation du synthon activé à bouchons échangeables dinitrophénols associées à une réaction statistique pour la formation des oligorotaxanes, nous ont exposé à quelques inconvénients. Les purifications difficiles (recristallisation, GPC) et des pertes de produits (faible rendement et difficulté de purification) ont engendré de faibles quantités de [3] et [4] rotaxanes, ne nous permettant pas de mener la synthèse à son terme (par l'ajout des points d'ancrage). C'est pourquoi, il a été nécessaire de repenser la synthèse de ces composés, afin de générer des quantités de produits raisonnables tout en améliorant la méthode de synthèse. Pour cela une approche dirigée a été mise en place.

4.3.2 La méthode dirigée

Satisfait de la nouvelle méthode de synthèse élaborée au laboratoire utilisant des [2]rotaxanes activés avec des groupements pentafluorophénols comme bouchons, nous avons décidé de l'utiliser pour former des systèmes plus complexes. Dans la partie précédente nous avons remarqué que plus les oligomères sont grands ($n > 2$) et plus il est difficile de séparer les mélanges de produits formés. C'est pourquoi avec cette nouvelle approche dirigée, nous nous sommes concentrés principalement sur la formation du [3]rotaxane. Le nouveau synthon activé à bouchons pentafluorophénols a la faculté de pouvoir être utilisé dans une réaction de mono-échange. Ainsi il nous sera possible de contrôler davantage les briques moléculaires intermédiaires formées tout en évitant les réactions statistiques. La démarche de construction du système final repose une nouvelle fois sur la préparation de quatre briques moléculaires (figure 9). Deux d'entre elles, le bouchon amine et les points d'ancrage, sont identiques à la première partie de ce chapitre. Il sera nécessaire de détailler la formation des deux autres briques moléculaires correspondant au [2]rotaxane activé et au composé liant la partie « nord » et « sud » du [3]rotaxane. Précisons que le composé modèle, possédant l'éthoxypillar[5]arène comme macrocycle, a été synthétisé en parallèle dans les mêmes conditions réactionnelles.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

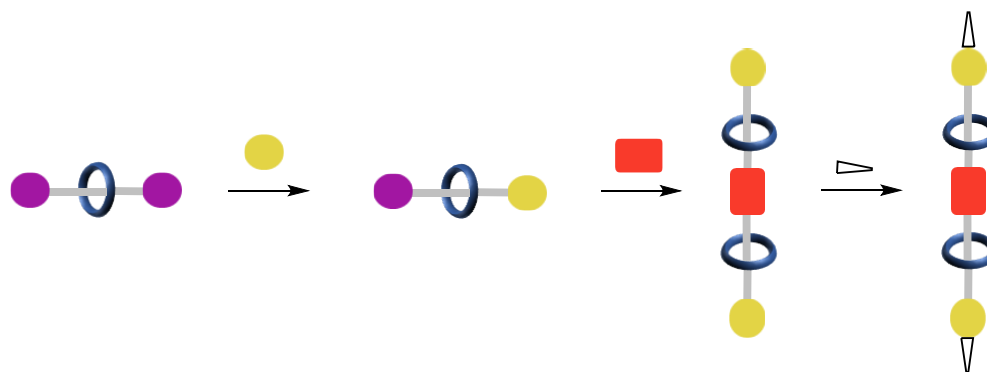


Figure 9. Présentation de la méthode dirigée pour la formation de [3]rotaxane.

Dans un premier temps, 2,2 eq de [2]rotaxane **5** a été mis en solution avec 1 eq de l'amine **10** dans le THF à température ambiante. Ces quantités stœchiométriques ont permis de réaliser une réaction de mono-échange de bouchons (schéma 14). Comme montré dans le chapitre 3, les échanges de bouchons avec des amines forment des produits stables sur silice. Il a donc été aisé d'isoler le composé **24**, après une purification sur colonne de silice, avec un rendement de 77% et de récupérer le [2]rotaxane de départ **5** non réagi.

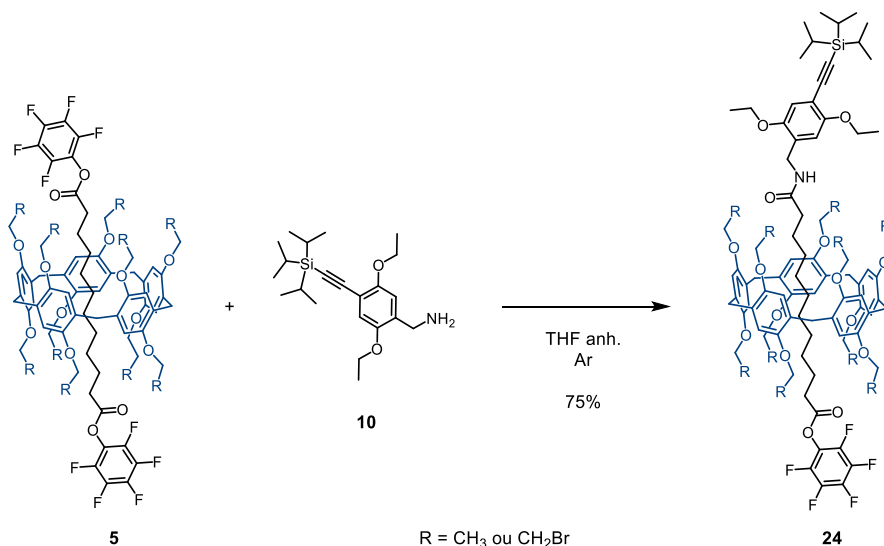


Schéma 14. Mono-échange de bouchons avec une amine.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

La seconde brique moléculaire à préparer est la molécule de liaison entre les parties « nord » et « sud » du [3]rotaxane. Cette brique moléculaire doit être sous forme d'une diamine pour réagir deux fois avec le composé **24** et assez volumineuse pour éviter aux intermédiaires [2]rotaxanes de se défaire.

Pour cela, une première étape (schéma 15) consiste à convertir le groupe alcool du *N*-Boc éthanolamine en bromure afin d'obtenir le composé **25** avec un rendement de 90%³⁰. Celui-ci est ensuite engagé dans la deuxième étape, en présence de 1,4-dihydroxynaphtalène et de carbonate de potassium dans le DMF à 60°C. Lors de la purification du composé **26**, il a été remarqué la présence d'une impureté bleue de nature indéfinie et ayant le même R_f que le produit désiré. Pour isoler ce dernier de nombreuses recristallisations dans le méthanol ont été effectuées. Ainsi le composé **26** a été obtenu avec un rendement de 47%.

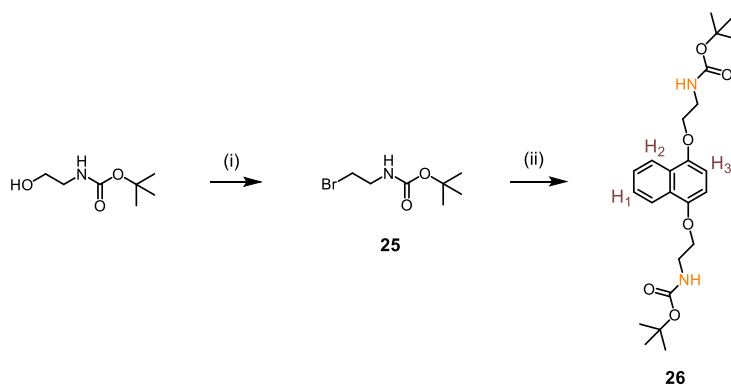


Schéma 15. Synthèse de la diamine **26**. (i) NBS, triphénylphosphine, THF à 0°C, 24h, 90% ; (ii) 1,4-dihydroxynaphtalène, carbonate de potassium, DMF, 60°C, 24h, 47%.

Le spectre RMN ¹H montre bien l'obtention du composé **26** avec les pics caractéristiques aux protons aromatiques H₁, H₂, et H₃ à δ = 8,21, 7,5 et 6,65 ppm respectivement, les protons N-H à δ = 5,08 ppm ainsi que les dix-huit protons du groupement t-butyle du Boc à δ = 1.45 ppm.

Sous cette forme le composé **26** ne possède pas les fonctions amines nécessaires à la réaction de mono-échange de bouchons avec le composé **24**. C'est pourquoi il a été déprotégé avec l'acide trifluoroacétique afin d'obtenir quantitativement le composé **27** (schéma 17). S'en est suivi un lavage basique afin de transformer NH₃⁺ en NH₂ et d'obtenir la diamine **28** désirée.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

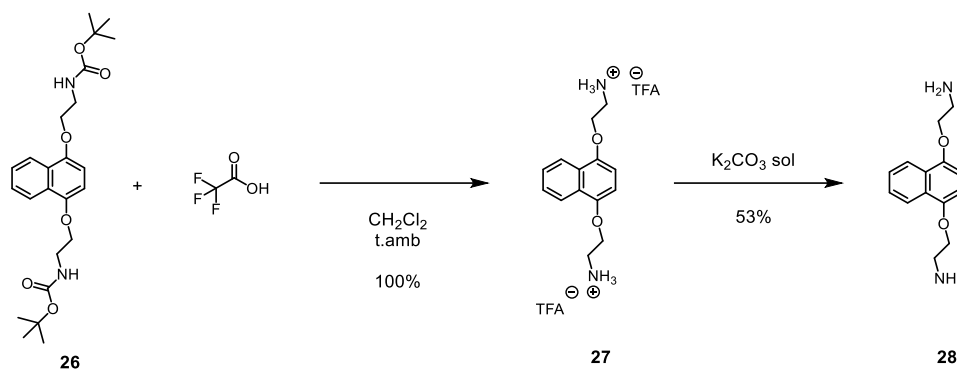


Schéma 17. Déprotection du composé **26**.

Ayant maintenant les quatre briques moléculaires nécessaires à la formation du [3]rotaxane, une réaction d'échange de bouchons a été effectuée. Les quantités stœchiométriques déterminées pour le premier mono-échange de bouchons étant satisfaisant, nous avons réitéré les conditions réactionnelles pour ce second échange. Pour cela, 2,2 eq du [2]rotaxane **24** et 1eq de la diamine **28** ont été mis à réagir dans le THF à température ambiante (schéma 18). Après 3 jours, le produit a été purifié sur une colonne de silice et le [3]rotaxane **29** a été obtenu avec 78% de rendement.

En comparaison avec la méthode statistique précédemment utilisée, il est évident que cette approche dirigée a nettement amélioré l'accès [3]rotaxane. Tout d'abord les conditions réactionnelles ont été améliorées, passant d'une réaction de chimie « click » impliquant une quantité de catalyseur en plus des réactifs dans un milieu biphasique à un mono-échange de bouchons impliquant un solvant unique. La stœchiométrie des réactifs engendre la formation du [3]rotaxane seul et non plus un mélange d'oligorotaxanes. En découle des purifications simplifiées et de meilleurs rendements passant de 30 % à 78%.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

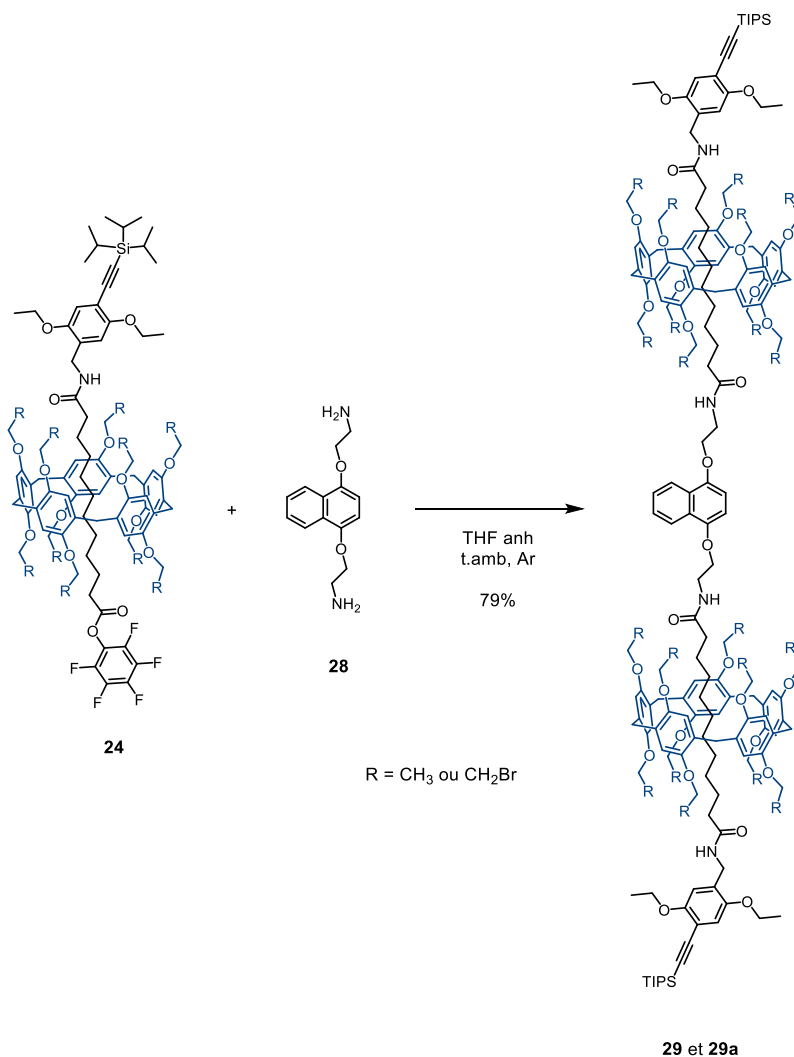


Schéma 18. Synthèse du [3]rotaxane **29** pour R = CH₂-Br et **29a** pour R = CH₃.

L'analyse des spectres RMN associé à la spectrométrie Maldi-tof (figure 10) ont confirmé l'obtention uniquement du [3]rotaxane attendu avec un pic moléculaire à 3168,21 m/z .

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

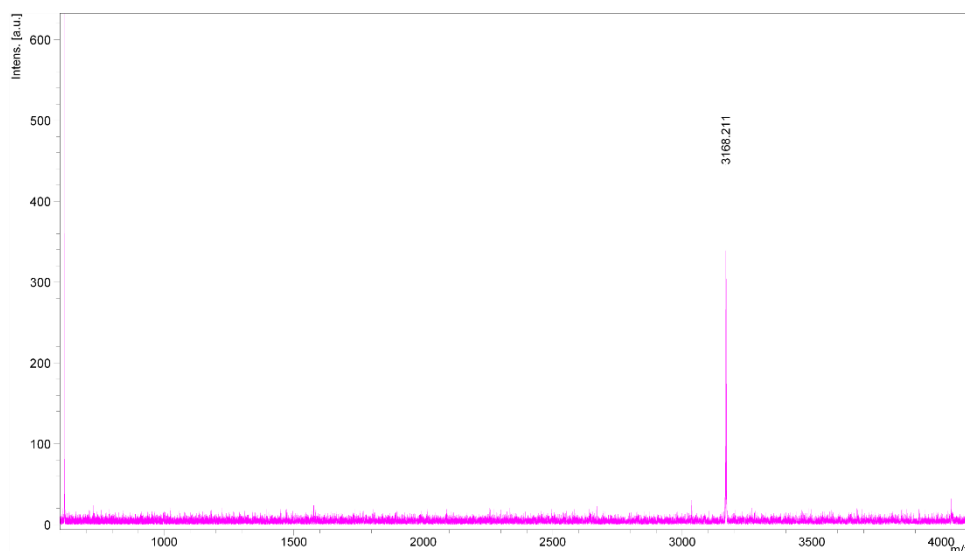


Figure 10. Spectre de masse du [3]rotaxane **29a**.

À ce stade de la synthèse, deux étapes demeurent indispensables pour le composé modèle **29a**, la déprotection des alcynes terminaux et l'insertion des points d'ancrage, pour les études électrochimiques. Quant au composé **29**, il est nécessaire de lui insérer également les centres rédox ferrocènes en périphérie du macrocycle. Ce dernier a subi deux étapes supplémentaires. Les vingt bromes présents sur les macrocycles du composé **29** ont été substitués par des groupements azotures en présence de NaN_3 dans le DMF (schéma 19). Après 2 jours de réaction, le composé **30** a été obtenu avec 93% de rendement. Comme pour le [2]rotaxane, il est très important que tous les bromes soient substitués par des azotures pour éviter les mélanges de composés qui seraient impossibles à isoler. Le spectre infrarouge montre qualitativement la présence des groupes azotures avec un pic à 2091 cm^{-1} .

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

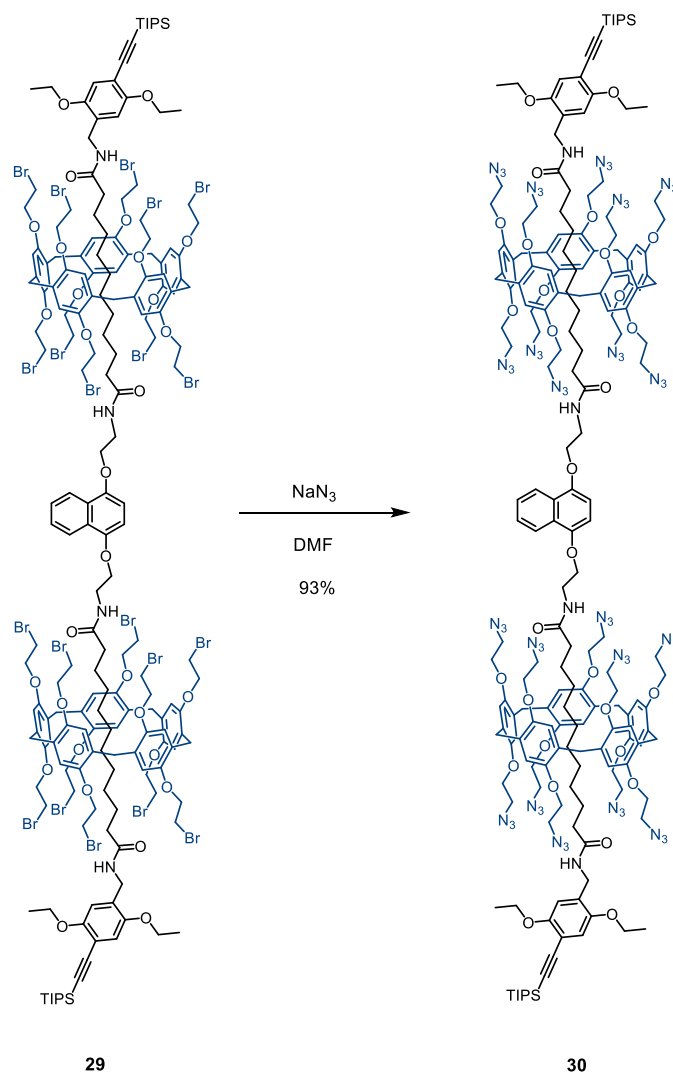


Schéma 19. Formation d'un [3]rotaxane clickable.

De plus il est important de rappeler que le nombre d'azotures présents au sein de cette molécule nécessite une vigilance accrue lors de son utilisation. Après confirmation de l'obtention de **30**, le composé est immédiatement mis à réagir avec l'éthynylferrocène en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'acide ascorbique afin d'obtenir *via* une réaction « click », le composé **31** avec un rendement de 90% (schéma 20).

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

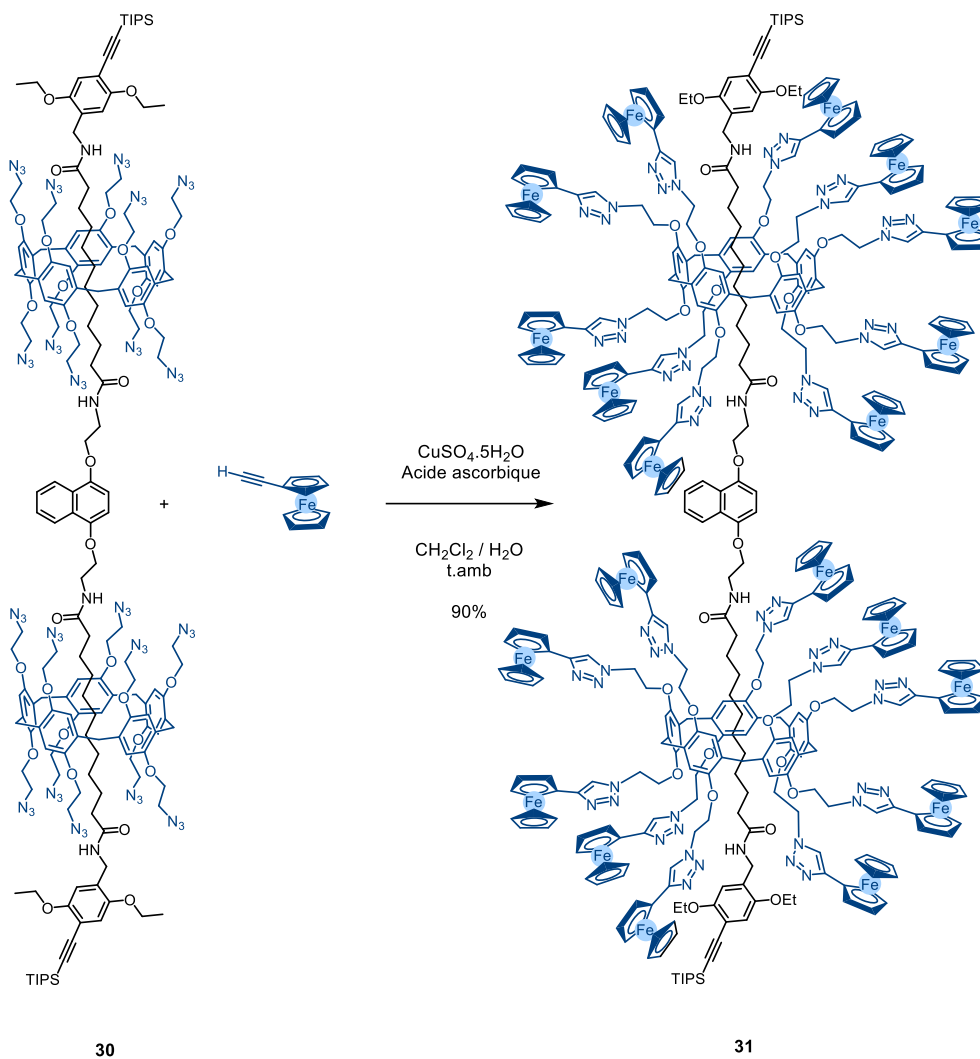


Schéma 20. Click de vingt ferrocènes sur le [3]rotaxane.

Le spectre RMN proton (figure 11) associé au Maldi-tof montre la formation du produit attendu.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

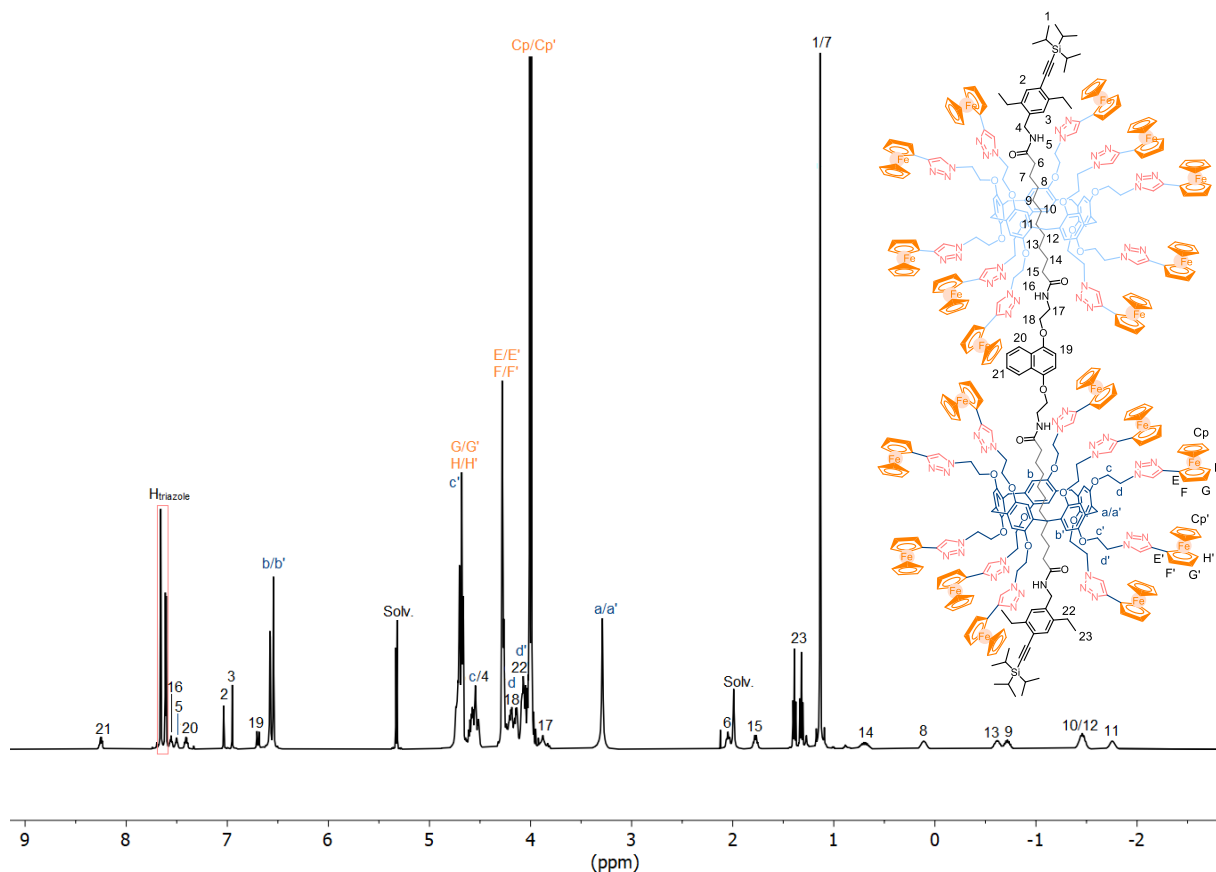


Figure 11. Spectre RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2) du composé **31**.

Le spectre RMN ^1H montre la présence des pics caractéristiques présents avant l'insertion des ferrocènes, comme les groupements silylés à $\delta = 1,15$ ppm ou encore les multiplets relatifs aux protons de l'axe. À cela s'ajoute les pics correspondants au vingt protons triazole à $\delta = 7,66$ et $7,60$ ppm ainsi qu'au quatre-vingt-dix protons des ferrocènes à $\delta = 4,68$ et $4,27$ ppm, confirmant l'insertion des centres rédox. L'ajout des ferrocènes provoque des déplacements chimiques déblindés pour les pics associés au pillararène, en particulier pour les protons aromatiques passant de $\delta = 6,9$ ppm à $\delta = 6,55$ ppm et pour les protons des ponts méthyléniques passant de $\delta = 3,80$ à $3,29$ ppm.

Le traitement des composés **29a** et **31** par le TBAF a permis d'obtenir les composés correspondants déprotégés, sur lesquels, les points d'ancrage **16** ont été insérés par une réaction click afin d'obtenir les [3]rotaxanes finaux désirés **33** et **33a** avec 95% de rendement (schéma 21). Les analyses telles que la spectroscopie RMN,

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

la spectrométrie de masse et les microanalyses confirment l'obtention des [3]rotaxanes finaux obtenus.

Cette méthode dirigée a considérablement amélioré la synthèse de rotaxanes. Que ce soit la synthèse de [2]rotaxane dissymétrique ou de [3]rotaxane, les conditions réactionnelles sont simples à mettre en œuvre, les purifications des produits sont rapides et efficaces et les rendements sont très bons (de 78 % à 98%). Pour accroître le challenge synthétique, la formation de [*n*]rotaxanes avec $n > 3$ pourrait être envisagée et cela nécessiterait de repenser la quantité et la structure des blocs moléculaires à utiliser.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

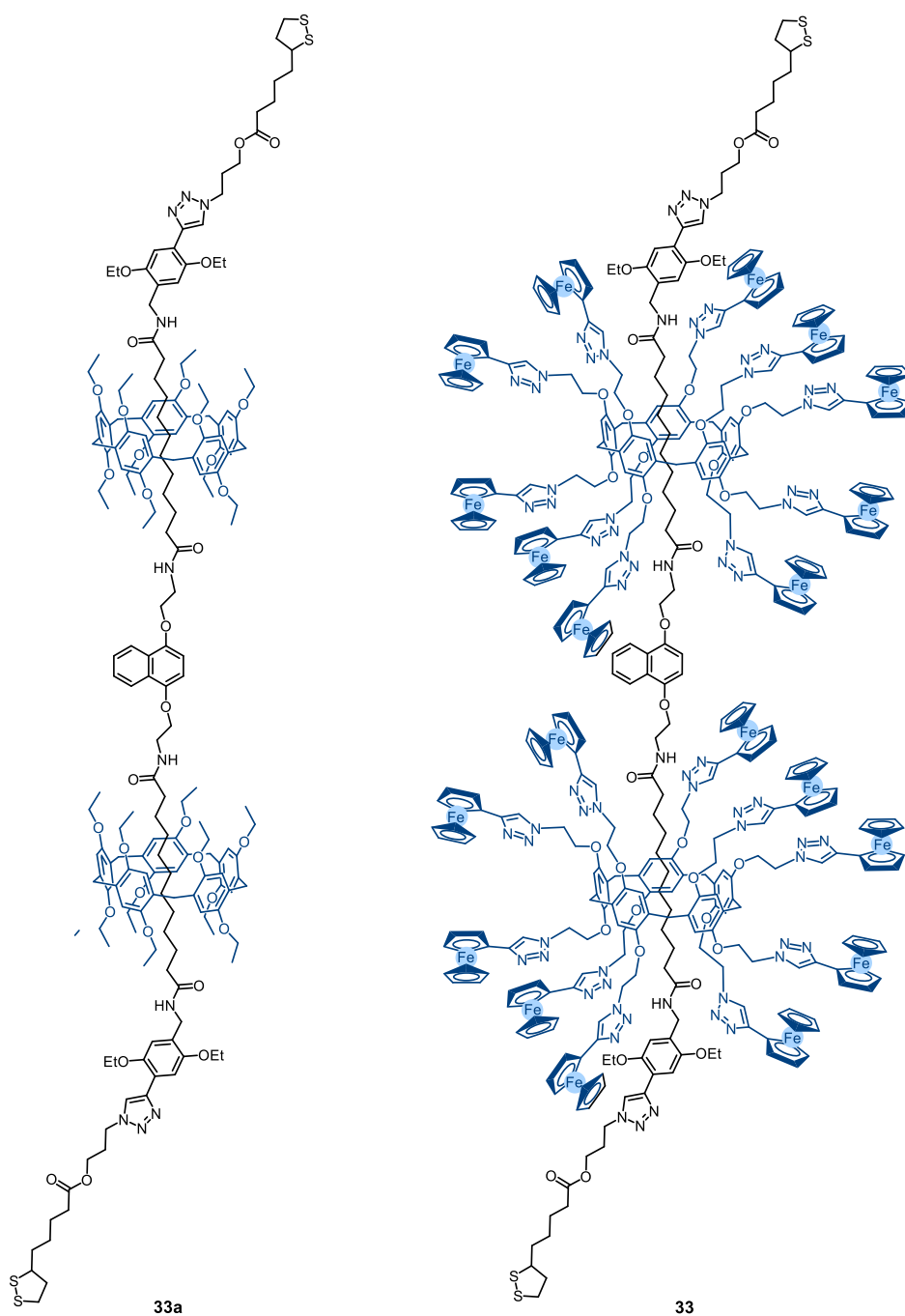


Schéma 21. [3]rotaxane final **33b** et son modèle **33a**.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons préparé des [2], [3] et [4] rotaxanes électro-actifs possédant plusieurs centres rédox ferrocènes en périphérie du macrocycle selon deux méthodes de synthèse. Pour ces deux méthodes, le principe est le même, préparer des blocs moléculaires qui une fois assemblés formeront les structures complexes attendues. La première approche relevée d'une stratégie convergente débutant par la formation d'un premier synthon activé à bouchons dinitrophénols. L'utilisation de ce premier synthon activé a nécessité des précautions particulières quant aux purifications à mettre en œuvre. À cela s'ajoute la préparation des oligorotaxanes par une réaction statistique. La formation de mélange et la difficulté de leur purification, ont limité les quantités des produits formés. Pour pallier, à ces inconvénients, une nouvelle approche dirigée a été élaborée. Celle-ci a permis d'utiliser une nouvelle méthode de synthèse, présentée au chapitre 3, faisant intervenir la formation d'un synthon activé à bouchons pentafluorophénols. La stabilité du composé a permis d'effectuer les purifications sur une colonne de silice, de préparer ce nouveau synthon en grande quantité et de l'utiliser dans des réactions de mono-échange pour former des rotaxanes dissymétriques. Les rotaxanes dissymétriques formés ont pu être utilisés pour la formation contrôlée de [3]rotaxanes. Cette voie permet d'éviter la mise en place d'une réaction statistique et augmente les rendements / quantités des produits finaux obtenus.

Les propriétés électrochimiques de ces rotaxanes vont être étudiées. La partie expérimentale de ces études sera menée par le groupe du Dr. Emmanuel Maisonhaute au Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris. Les processus de transferts d'électrons aux interfaces et sauts d'électrons entre les centres rédox assemblés au sein de la structure supramoléculaire seront étudiés.

Références

- [1] Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Siegel, A. C.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15397 - 15411.
- [2] S.J van der Molen.; P. Liljeroth. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 133001.
- [3] Li, X.; Hihath, J.; Chen, F.; Masuda, T.; Zang, L.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11535 - 11542.
- [4] Li, D.; Wu, Y.; Kim, P.; Shi, L.; Yang, P.; Majumdar, A. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2934 - 2936.
- [5] Akkerman, H. B.; de Boer, B. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2008**, *20*, 013001.
- [6] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178 - 180.
- [7] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930 - 933.
- [8] Komura, M.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4106 - 4108.
- [9] Park, H.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; Park, J.; McEuen, P. L. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 301 - 303.
- [10] Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874 - 15881.
- [11] Xiao, X.; Nagahara, L. A.; Rawlett, A. M.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9235 - 9240.
- [12] Leary, E.; Higgins, S. J.; van Zalinge, H.; Haiss, W.; Nichols, R. J.; Nygaard, S.; Jeppesen, J. O.; Ulstrup, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12204 - 12205.
- [13] Sun, Y.-Y.; Peng, Z.-L.; Hou, R.; Liang, J.-H.; Zheng, J.-F.; Zhou, X.-Y.; Zhou, X.-S.; Jin, S.; Niu, Z.-J.; Mao, B.-W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2260 - 2267.
- [14] H. B. Weber et al. *Physica E.* **2003**, *18*, 231 - 232.
- [15] Quinn, J. R.; Foss, F. W.; Venkataraman, L.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12376 - 12377.
- [16] Haiss, W.; van Zalinge, H.; Bethell, D.; Ulstrup, J.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 253 - 264
- [17] Jones, D. R.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14567 - 14573.
- [18] Haiss, W.; Martin, S.; Scullion, L. E.; Bouffier, L.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10831 - 10838.

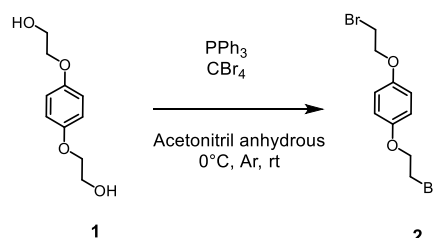
4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

- [19] Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature*. **2006**, *442*, 904 - 907.
- [20] Wu, S.; González, M. T.; Huber, R.; Grunder, S.; Mayor, M.; Schönenberger, C.; Calame, M. *Nature Nanotech* **2008**, *3*, 569 - 574.
- [21] Selzer, Y.; Cabassi, M. A.; Mayer, T. S.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4052 - 4053.
- [22] Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294 - 15295.
- [23] Kitagawa, T.; Matsubara, H.; Komatsu, K.; Hirai, K.; Okazaki, T.; Hase, T. I. *Langmuir* **2013**, *29*, 4275 - 4282.
- [24] Baghbanzadeh, M.; Bowers, C. M.; Rappoport, D.; Kang, K.; Liao, K.-C.; Gonidec, M.; Rothmund, P.; Cyganik, P.; Aspuru-Guzik, A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7624 - 7631.
- [25] Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582 - 8583.
- [26] Nierengarten, I.; Guerra, S.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8072 - 8074.
- [27] Königsberger, K.; Chen, G.-P.; Wu, R. R.; Girgis, M. J.; Prasad, K.; Repič, O.; Blacklock, T. J. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 733 - 742.
- [28] Fortgang, P.; Maisonhaute, E.; Amatore, C.; Delavaux-Nicot, B.; Iehl, J.; Nierengarten, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2364 - 2367.
- [29] Bhattacharjee, S.; Datta, S.; Bhattacharya, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16672 - 16681.
- [30] Nierengarten, I.; Nothisen, M.; Sigwalt, D.; Biellmann, T.; Holler, M.; Remy, J.-S.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17552 - 17558.

Partie expérimentale

General: Reagent and solvents were purchased as reagent grade and used without further purification. All reactions were performed in standard glassware under an inert Ar atmosphere. Evaporation and concentration were done at water aspirator pressure and drying in vacuo at 10-2 Torr. Column chromatography: silica gel 60 (230-400 mesh, 0.063 mm) was purchased from E.Merck. Thin Layer Chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets coated with silica gel 60 F254 purchased from E.Merck. IR spectra(cm^{-1}) were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 35 UV/vis spectrophotometer. NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III HD 400 OR AVANCE III HD 500 with solvent peaks as reference at 25°C. MALDI-TOF-MS were obtained on Bruker AUTOFLEX MALDI/TOF mass spectrometer with a dithranol matrix. The synthesis for compounds **1** - **10** was developed by Aurélien Billot and Uwe Hahn and was reproduced without difficulty. Compounds **30** - **33** have been prepared and characterized by Iwona Nierengarten.

Compound 2:

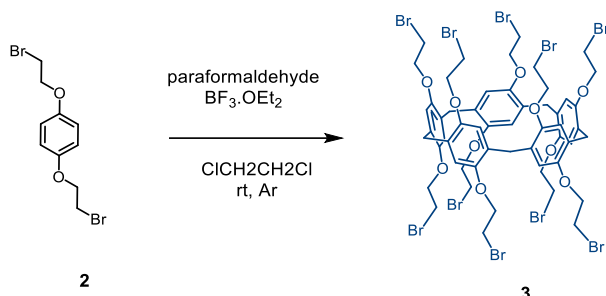


CBr_4 (39.8 g, 120 mmol) was added slowly to a solution of hydroquinone bis(2-hydroxyethyl) ether (10 g, 50.4 mmol) and PPh_3 (31.5 g, 120 mmol) in CH_3CN (300 mL) under argon at 0°C. The solution was stirred at room temperature for 5 h before adding cold water. The mixture was filtered and the solid washed with cold $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (6:4). The solid was collected and the solvents were removed under reduced pressure.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

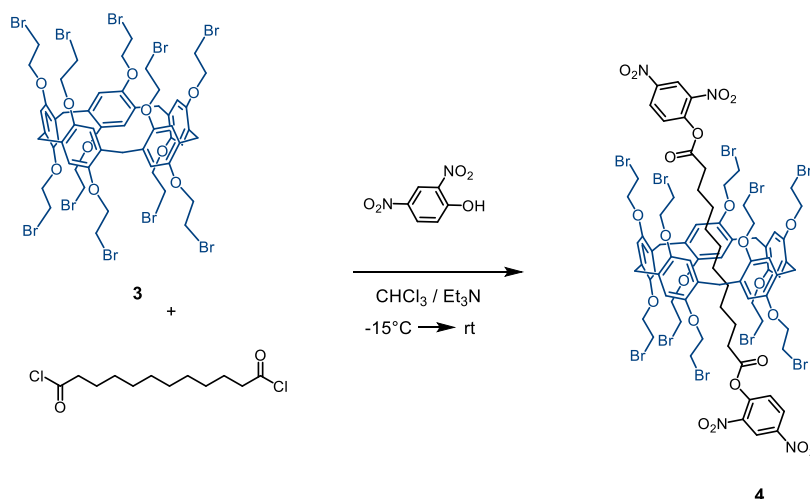
Recrystallization from MeOH (150 mL) gave compound **2** (13.4 g, 82%) as colourless needles. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.84$ (s, 4H), 4.22 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.59 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H) ppm.

Compound 3:



$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.82 mL, 22.84 mmol) was slowly added under argon to a solution of compound **2** (3.70 g, 11.41 mmol) and paraformaldehyde (0.96 g, 31.97 mmol) in 1,2-dichloroethane (200 mL). After 75 min cyclohexane (300 mL) was added and the resulting precipitate was filtered over a plug of silica gel eluted with a mixture of dichloromethane/cyclohexane (v/v 1:1). Recrystallization $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ gave compound **3** (2.60 g, 68 %) as a colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.93$ (s, 10H), 4.25 (t, $J = 6$ Hz, 20H), 3.86 (s, 10H), 3.65 ppm (t, $J = 6$ Hz, 20H) ppm. (T. Ogoshi, S.Kanai, S.Fujinami, T-a. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022 - 50223).

Compound 4:

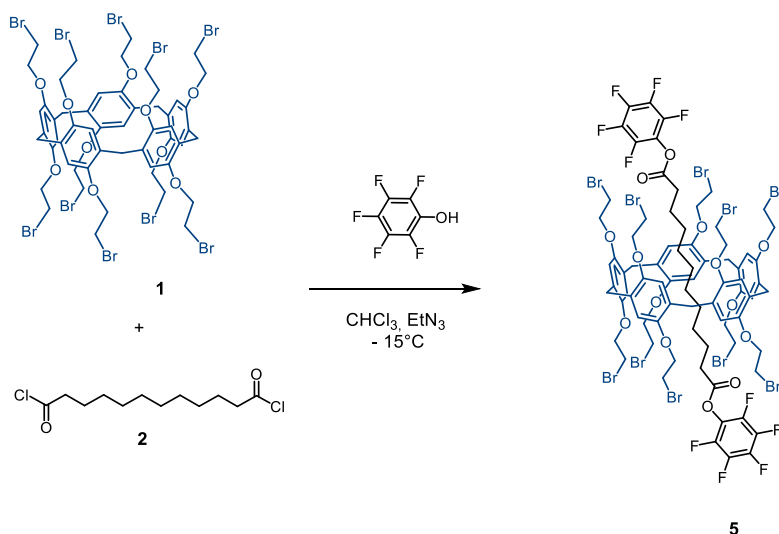


A mixture of compound **3** (9.00 g, 5.40 mmol) and dodecanedioyl dichloride (0.48 mL, 1.80 mmol) in anhydrous CHCl_3 (8 mL) was stirred at room temperature. After 1h, the mixture was cooled to -15°C and the solution of 2,4-dinitrophenol (0.686 g, 3.71 mmol) and triethylamine (0.375 g, 3.71 mmol) in anhydrous CHCl_3 (1.5 mL) was added. The mixture was allowed to warm slowly to room temperature during 5h.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

The resulting dense orange mixture was dissolved in minimum amount of CH_2Cl_2 and poured with Et_2O (700 mL). The obtained precipitation was filtrated and washed with H_2O (4 x 250 mL), dried over MgSO_4 , filtrated and concentrated. Recrystallization from Et_2O gave compound **4** (2.05 g, 51 %) as an orange solid (mp : 185°C). UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ): 291 (30270), 305 (sh, 16095) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). IR (neat): 1778 (C=O), 1539 and 1345 (N=O) cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.01 (d, J = 2.8 Hz, 2H), 8.58 (dd, J = 9 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 2.8 Hz, 2H), 7.03 (s, 10H), 4.37 (m, 10H), 4.18 (m, 10H), 3.84 (s, 10H), 3.71 (m, 20H), 2.86 (m, 4H), 0.87 (m, 4H), -0.25 (8H), -0.51 (m, 4H) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 170.8, 149.8, 148.9, 145.0, 141.8, 129.2, 129.1, 126.9, 121.7, 115.7, 69.1, 34.1, 30.9, 30.0, 29.1, 28.9, 28.8, 24.2 ppm. MALDI-TOF MS: m/z 2241.61 (46 %, $[\text{M}]^+$, calcd. For $\text{C}_{79}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Br}_{10}$: 2241.75), 1679.55 (100 %, pillar[5]arene) $^+$, calcd. For $\text{C}_{55}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{Br}_{10}$: 1679.59), 562.55 (19 %, $[\text{M}$ -pillar[5]arene) $^+$, calcd. For $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12}$: 562.15). Elemental Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{79}\text{H}_{86}\text{O}_{22}\text{N}_4\text{Br}_{10}$ (2242.58): C, 42.31; H, 4.87; N, 2.50; found: C, 42.27; H, 3.91; N, 2.56.

Compound 5:

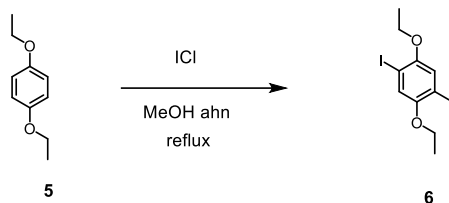


A mixture of compound **1** (7 g, 4.16 mmol) and **2** (0.34 mL, 1.38 mmol) in anhydrous CHCl_3 (11 mL) was stirred at -15°C . After 1h, a solution of pentafluorophenol (0.535 g, 2.91 mmol) and Et_3N (0.41 mL, 2.91 mmol) in anhydrous CHCl_3 (0.5 mL) was added dropwise. The resulting mixture was stirred during 3.5h at -15°C , then filtered through a short plug (SiO_2 , CH_2Cl_2) and concentrated. Purification by column chromatography (SiO_2 ; cyclohexane/ CH_2Cl_2 6:4) gave compound **5** (3.05 g, 97 %) as a white solid (mp: 192.4°C). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.02 (s, 10H), 4.34 (m, 10H), 4.18 (m, 10H), 3.84 (s, 10H), 3.70 (m, 20H), 2.21 (dd, J = 7 Hz, 4H), 0.76 (m, 4H), -0.04 (m, 4H), -0.33 (m, 4H), -0.41 (m, 4H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 169.96, 149.80, 129.32, 115.76, 69.11, 33.28, 30.77, 30.31, 29.28, 29.05, 28.58, 24.54 ppm. MALDI-TOF-MS: m/z = 2241.66, calcd for $\text{C}_{79}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{F}_{10}\text{Br}_{10}$:

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

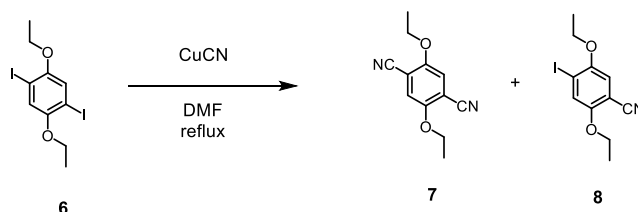
2241.71. Elemental Anal. Calcd (%) for $C_{79}H_{90}O_{14}F_{10}Br_{10}$: C 42.31; H 3.59; found C 42.42; H 3.65.

Compound 6:



ICl (5.3 mL, 103.5 mmol) was added dropwise to an ice-cooled solution of 1,4-diethoxybenzene (4 g, 24.06 mmol) in methanol (35 mL). The mixture turned dark immediately upon addition and was heated under reflux for 16h, cooled to room temperature and the excess of ICl was neutralized with a sat. aq. $Na_2S_2O_3$ solution. The solution was filtered and the resulting precipitate washed with methanol and recrystallized from ethanol to give compound **6** (7.55 g, 75%) as a brown solid. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.19 (s, 2H), 4.01 (q, J = 7.0 Hz, 4H), 1.44 ppm (t, J = 7.0 Hz, 6H) ppm.

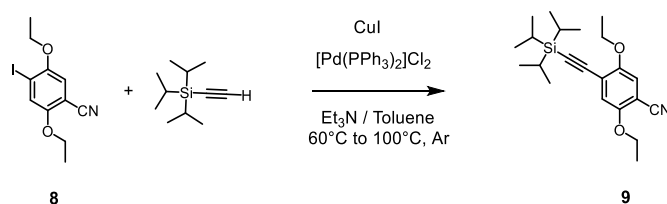
Compound 8:



CuCN (1.53 g, 17.15 mmol) was added to a solution of compound **6** (7.55 g, 18.06 mmol) in DMF (230 mL). The mixture was heated under reflux for 6h and the solution evaporated to dryness after cooling to room temperature. The crude was solubilized in CH_2Cl_2 , the solution washed several times with concentrates aqueous solution of ammonia until the aq. phase did not turn blue again. The organic layer was dried over $MgSO_4$, evaporated to dryness and purified by column chromatography (SiO_2 ; cyclohexane/ CH_2Cl_2 1:1) gave compound **7** (1.96 g, 38 %) and compound **8** (2.45 g, 43%) as a colourless solid. IR (Neat): ν = 2224 cm^{-1} (CN). 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.39 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 4.09 (q, J = 7 Hz, 2H), 4.03 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.46 (q, J = 7 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 155.1, 151.9, 124.3, 116.3, 115.4, 102.1, 94.7, 66.2, 65.7, 14.8, 14.7 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): calcd for $C_{11}H_{12}INO_2$: 316.99, found: 317.99 $[M+H]^+$.

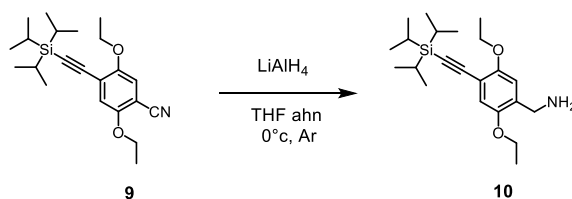
4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 9:



THF (27 mL) and NEt₃ (27 mL) were deoxygenated by bubbling argon through the solution for 15 min in a high pressure tube. Compound **8** (1.22 g, 3.86 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (540 mg, 2mol%), and CuI (290 mg, 4mol%) were added under a gentle stream of argon and deoxygenation by bubbling argon through the mixture was continued for 1 min. The tube was sealed and the reaction mixture was heated at 60°C under stirring for 20 min. Then, triisopropylsilylacetylene (1.04 mL, 4.63 mmol) was added under a gentle stream of argon and the tube was sealed after the addition was finished. The mixture was heated at 100°C overnight. After cooling to room temperature, the solvents were evaporated to dryness. The black residue was filtered through a plug of silica gel to remove insoluble material eluting with a mixture of cyclohexane/dichloromethane (approx. 800 mL, v/v 1:1). The organic layer was evaporated to dryness and the solid purified by column chromatography (SiO₂; eluent: cyclohexane/CH₂Cl₂ 1:1) gave compound **9** (1.39 g, 97%) as a pale yellow solid. IR (Neat): $\nu = 2224$ (CN), 2153 cm^{-1} (C \equiv C). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 6.97$ (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 4.10 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.00 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.45 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.41 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.14 (s, 21H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 154.6$, 154.1, 119.5, 117.5, 116.6, 116.3, 101.9, 101.7, 100.0, 65.5, 65.3, 18.8, 14.9, 14.8, 11.4 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): calcd for C₂₂H₃₃NO₂Si: 371.23, found: 371.23 [M]⁺.

Compound 10:

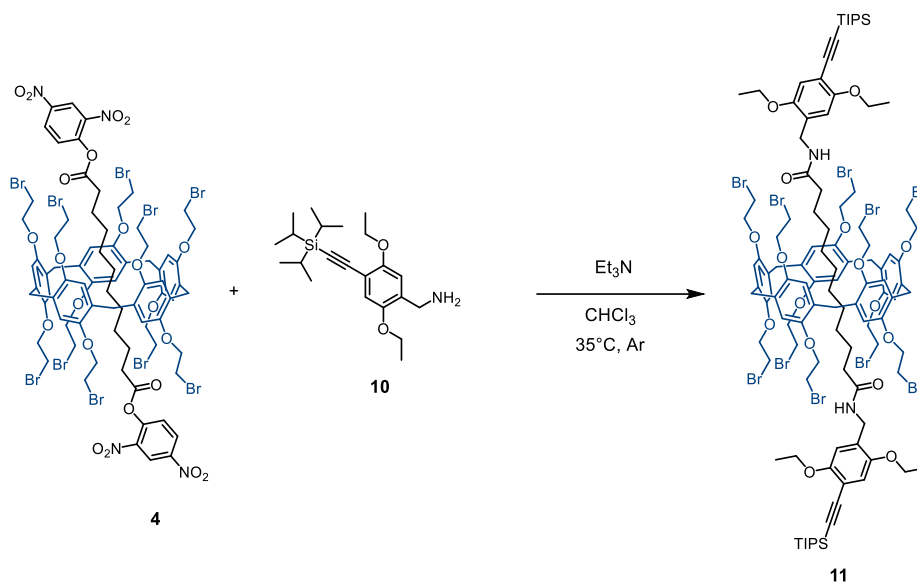


A solution of LiAlH₄ (1M in THF, 4.1 mL, 4.1 mmol) was added dropwise to a solution of compound **9** (1.3 g, 3.4 mmol) in dry THF (26 mL) under argon at 0°C. The mixture was stirred for 3h at 0°C and then a sat. aq. NH₄Cl solution was added dropwise to quench the excess of LiAlH₄. The solution was neutralized with a sat. aq. NaHCO₃ solution and the mixture filtered over celite (eluent: CH₂Cl₂). The solvent was evaporated to dryness and the crude purified by column chromatography (SiO₂; eluent: cyclohexane/CH₂Cl₂ 1:1) gave **10** (953 mg, 73%) as a colourless solid. IR (Neat): $\nu =$

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

2149 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.87 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 4.10 (2q, J = 7.0 Hz, 4H), 3.82 (s, 2H), 1.39 (t, J = 7 Hz, 6H), 1.13 (s, 21H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 150.4, 146.3, 116.2, 116.1, 114.3, 112.6, 103.3, 65.5, 64.3, 42.3, 18.9, 15.2, 15.1, 11.5 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{Si}$: 375.26, found: 375.25 $[\text{M}]^+$.

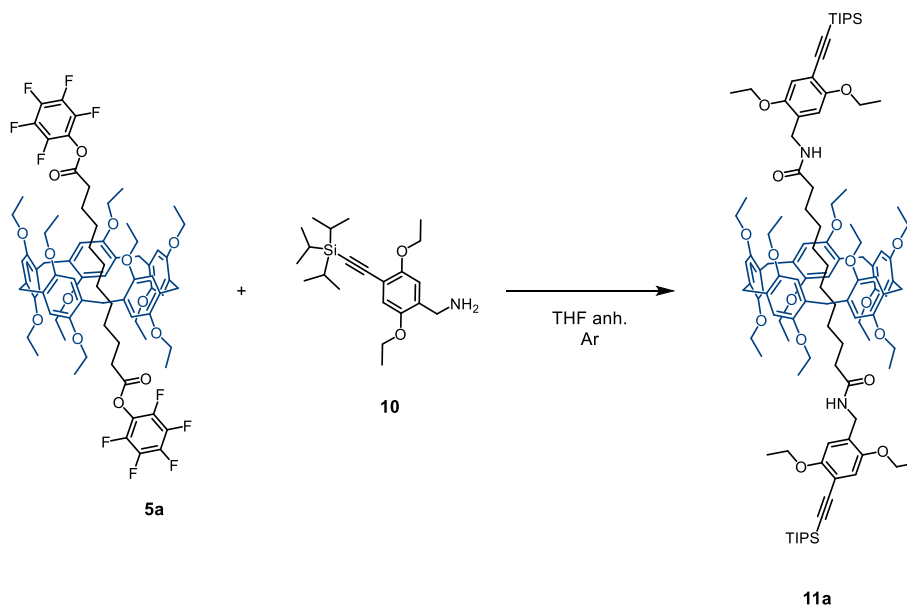
Compound 11:



A solution of compounds **4** (940 mg, 0.420 mmol) and compound **10** (349 mg, 0.89 mmol) and Et_3N (0.12 mL, 0.86 mmol) in a minimum amount of CHCl_3 (5 mL) was heated at 36°C for 26h. The reaction mixture subjected to column chromatography (SiO_2 ; eluent: cyclohexane/ CH_2Cl_2 1:9) followed by an extraction with water and column chromatography (SiO_2 ; eluent: AcOEt/cHex 7:3) gave compound **11** (730 mg, 66%) as a glassy colourless solid. IR (Neat): ν = 2149 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.99 (s, 10H), 6.95 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.00 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.45 (m, 4H), 4.34 (m, 10H), 4.15 (m, 10H), 4.09 (q, J = 9.0 Hz, 8H), 3.82 (s, 10H), 3.70 (t, J = 5.5 Hz, 20H), 1.83 (t, J = 8 Hz, 4H), 1.47 (m, 12H), 1.16 (s, 42H), 0.83 (m, 4H), -0.18 (m, 4H), -0.67 (m, 8H) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 154.8, 150.6, 149.8, 116.6, 115.8, 115.6, 113.1, 103.3, 95.0, 69.1, 65.7, 64.6, 39.2, 37.3, 31.2, 31.1, 29.8, 29.6, 29.3, 29.1, 27.1, 26.0, 18.8, 15.3, 15.2, 11.5 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): calcd for $\text{C}_{111}\text{H}_{152}\text{Br}_{10}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Si}_2$: 2625.61, found: 2625.33 $[\text{M}]^+$.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

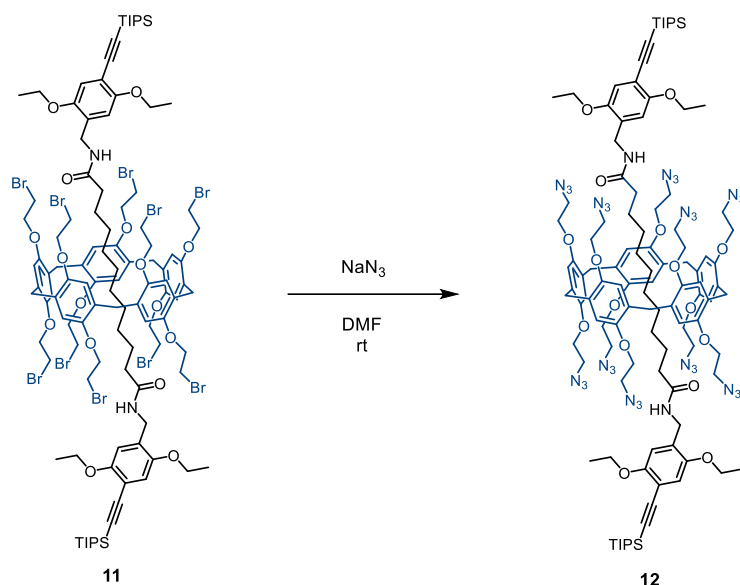
Compound 11a:



A solution of compounds **5a** (0.1 g, 0.068 mmol) and compound **10** (0.061g, 0.165 mmol) in a minimum amount of THF (1 mL) was stirred at room temperature. After 2 days the reaction mixture was filtered over a short plug of silica gel and then purified by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **11a** (120 mg, 95%) was obtained as a colourless oil. IR (Neat): $\nu = \nu = 2149$ (C≡C), 1660 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 6.92 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.89 (s, 10H), 6.17 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 4.45 (qd, *J* = 14.8, 5.8 Hz, 4H), 4.07 (m, 8H), 3.96 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 1.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.47 - 1.38 (m, 42H), 1.15 (s, 42H), 0.67 (m, 4H), -0.29 (m, 4H), -0.43 (m, 4H), -0.59 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 173.37, 154.89, 150.48, 149.78, 129.22, 128.55, 116.34, 115.39, 114.72, 113.00, 103.28, 94.91, 65.70, 64.43, 63.83, 38.85, 37.16, 30.09, 29.29, 29.10, 29.03, 26.06, 18.85, 15.56, 15.19, 15.17, 11.52 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol), *m/z* = 1836.30 [M]⁺, calcd for C₁₁₁H₁₆₂O₁₆N₂Si₂: 1836.14. Elemental Anal. Calcd (%) for C₁₁₁H₁₆₂O₁₆N₂Si₂: C 72.59; H 8.89; N 1.52 found C 72.32; H 8.95; N 1.64.

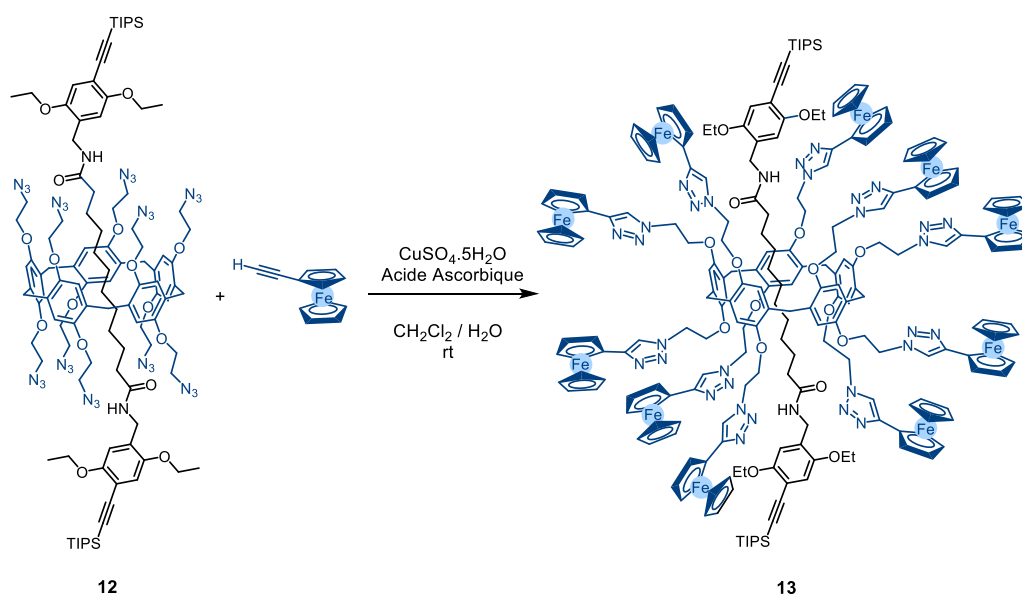
4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 12:



A mixture of **11** (730 mg, 0.278 mmol) and NaN_3 (234 mg, 3.61 mmol) in dry DMF (5 mL) was stirred at room temperature for 16 h. The organic layer was diluted with Et_2O , washed several times with water, dried with MgSO_4 and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2 ; eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cHex}$ 3:7) gave compound **12** (486 mg, 78%) as a glassy colourless solid. IR (Neat): $\nu = 2105$ (N_3), 1669 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.95$ (s, 2H), 6.93 (s, 10H), 6.87 (s, 2H), 6.12 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 4.41 (m, 4H), 4.11 (m, 18H), 4.00 (m, 10H), 3.80 (s, 10H), 3.65 (t, $J = 5.0$ Hz, 20H), 1.79 (m, 4H), 1.45 (m, 12H), 1.15 (s, 42H), 0.87 (m, 4H), -0.26 (m, 4H), -0.65 (m, 8H) ppm.

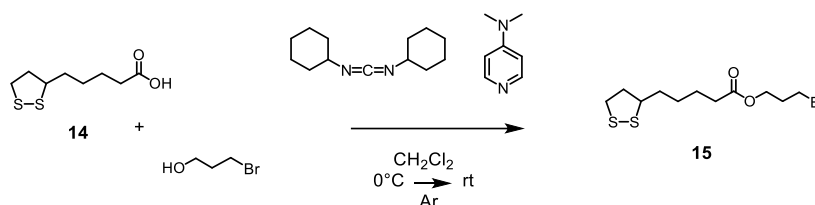
Compound 13:



4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

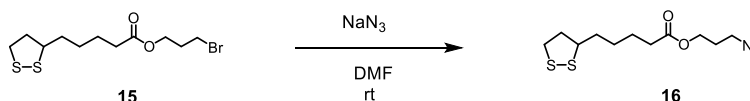
CuSO₄·5H₂O (8 mg, 0.035 mmol) was added to a solution of sodium ascorbate (20 mg, 0.106 mmol), **12** (486 mg, 0.216 mmol) and ethynylferrocene (2.31 g, 0.487 mmol) in a mixture of CH₂Cl₂/ H₂O 3:2 (5 mL). After 40h the organic layer was diluted with CH₂Cl₂, washed with water (3 x 40 mL), dried with Na₂SO₄, filtered and evaporated to dryness. Purification by column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂/MeOH 98:2) and gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **13** (817 mg, 87%) as a glassy orange solid. IR (Neat): $\nu = 2149$ (C≡C), 1660 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.59$ (s, 10H), 7.51 (m, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 6.50 (s, 10H), 4.67 (s, 30H), 4.59 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 4.52 (m, 10H), 4.28 (s, 20H), 4.12 (m, 10H), 4.02 (s, 68H), 3.23 (s, 10H), 1.91 (m, 4H), 1.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.12 (s, 42H), 0.92 (m, 4H), -0.23 (m, 4H), -1.16 (m, 4H), -1.90 (m, 4H) ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 4347.39 [M]⁺, calcd for C₂₃₁H₂₅₂Fe₁₀N₃₂O₁₆Si₂: 4347.31.

Compound 15:



DCC (1.09 g, 5.33 mmol) was added to a solution of α -lipoic acid **14** (1 g, 4.84 mmol), 3-bromopropanol (0.48 mL, 5.33 mmol) and DMAP (0.118 g, 0.96 mmol) in CH₂Cl₂ (56 mL) at 0°C. After 19h, the mixture was allowed to slowly warm to room temperature. The precipitate was filtered and the solvent evaporated to dryness. Column chromatography (SiO₂; eluent: cHex/CH₂Cl₂ 3:7) gave compound **15** (1.28 g, 81%) as colourless oil. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.42$ (m, 2H), 1.67 (m, 4H), 1.99 (m, 1H), 2.17 (m, 2H), 2.32 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.45 (m, 1H), 3.16 (m, 2H), 3.46 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 3.56 (m, 1H), 4.20 (t, $J = 6$ Hz, 2H) ppm. (P. Fortgang, E. Maisonhaute, C. Amatore, B. Delavaux-Nicot, J. Iehl, J-F. Nierengarten. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2364–2367)

Compound 16:

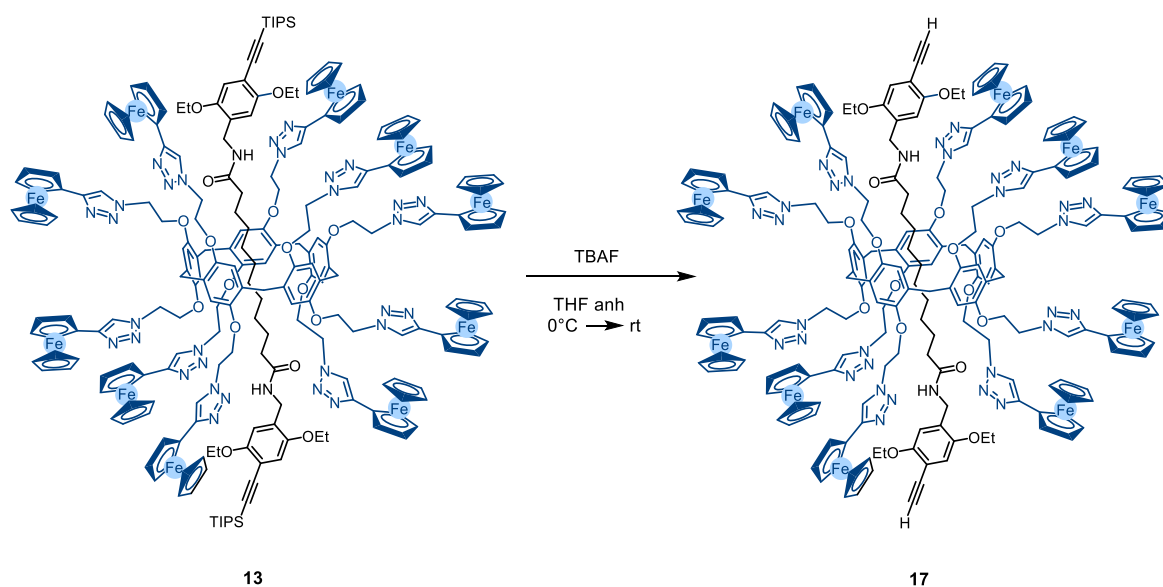


A mixture of compound **15** (635 mg, 1.94 mmol) and NaN₃ (504 mg, 7.76 mmol) in dry DMF (16 mL) was stirred at room temperature for 22 h. The organic layer was diluted with Et₂O, washed several times with water, dried with MgSO₄ and evaporated

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

to dryness. Column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂/cHex 3:2) gave compound **16** (532 mg, 92%) as a pale yellow oil. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.42 (m, 2H), 1.67 (m, 4H), 1.89 (m, 3H), 2.31 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 2.44 (m, 1H), 3.12 (m, 2H), 3.37 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3.55 (m, 1H), 4.14 (t, *J* = 6 Hz, 2H) ppm. (P. Fortgang, E. Maisonhaute, C. Amatore, B. Delavaux-Nicot, J. Lehl, J-F. Nierengarten. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2364–2367)

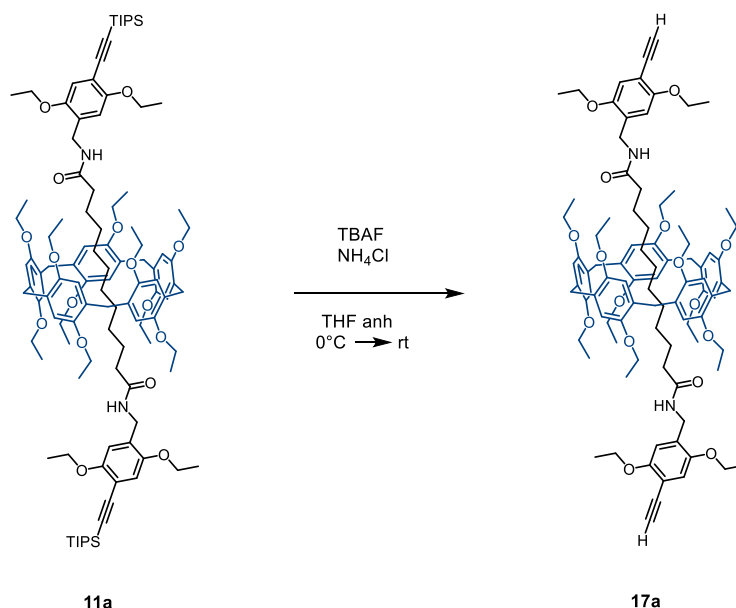
Compound 17:



TBAF (0.33 mL, 0.335 mmol) was added slowly to a solution of **13** (809 mg, 0.186 mmol) in dry THF (5 mL) at 0°C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 1h30. The solution was filtered on celite, then filtered over a short plug of silica gel and then purified by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **17** (735 mg, 98 %) as an orange glassy solid. IR (Neat): $\nu = 2149\text{ cm}^{-1}$ (C≡C). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 10H), 7.5 (m, 2H), 7.06 (s, 2H), 6.94 (s, 2H), 6.50 (s, 10H), 4.72 (s, 30H), 4.59 (m, 4H), 4.51 (m, 10H), 4.32 (s, 20H), 4.07 (m, 78H), 3.26 (s, 2H), 3.23 (s, 10H), 1.91 (m, 4H), 1.37 (m, 12H), 0.92 (m, 4H), -0.23 (m, 4H), -1.16 (m, 4H), -1.86 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 173.75, 154.56, 149.41, 146.91, 129.89, 128.50, 119.43, 116.73, 115.22, 115.10, 81.22, 75.66, 69.73, 68.83, 68.79, 66.89, 66.85, 66.63, 65.75, 64.46, 53.56, 50.43, 38.86, 36.76, 29.73, 28.99, 28.76, 28.28, 26.20, 15.09. MALDI-TOF MS (dithranol, *m/z*): 4032.53 [M]⁺, calcd for C₂₁₃H₂₁₂Fe₁₀N₃₂O₁₆: 4033.02.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

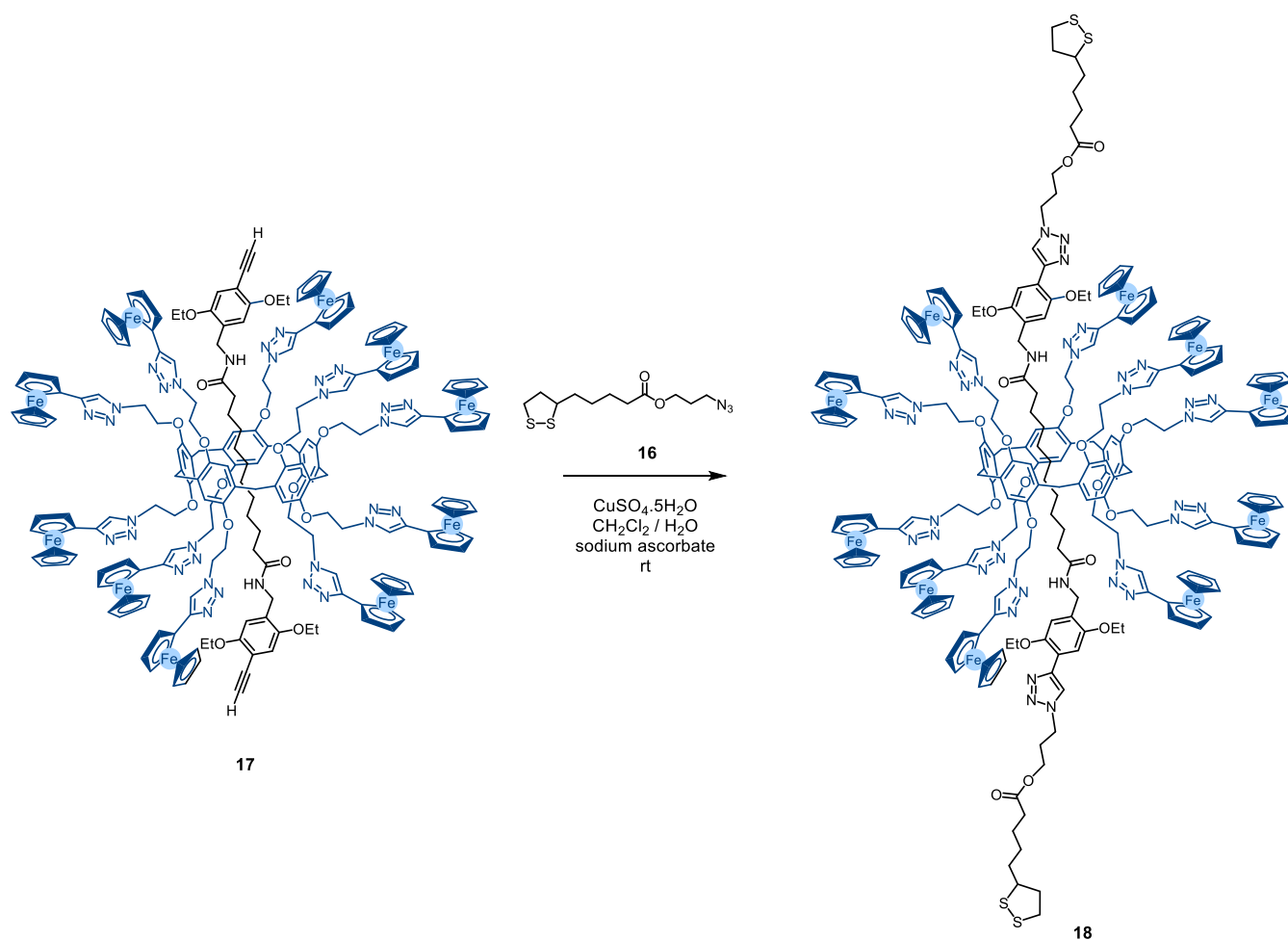
Compound 17a:



TBAF (0.53 mL, 0.532 mmol) was added slowly to a solution of **11a** (489 mg, 0.266 mmol) in dry THF (2 mL) at 0°C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 1h. Then, NH₄Cl aq (20 mL) was added and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with H₂O (3 x 20 mL). Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **17a** (345 mg, 85 %) as a colourless glassy product. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 6.97 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.89 (s, 10H), 6.19 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 4.47 (qd, *J* = 14.9, 5.8 Hz, 4H), 4.12 (qd, *J* = 7.0, 1.5 Hz, 4H), 4.06 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H), 3.97 (m, 10H), 3.87 (m, 10H), 3.75 (s, 10H), 3.30 (s, 2H), 1.66 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.49 - 1.39 (m, 42H), 0.65 (m, 4H), -0.23 (m, 4H), -0.44 (m, 4H), -0.57 (m, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 173.40, 154.58, 150.46, 149.74, 129.82, 128.51, 116.49, 115.35, 114.68, 111.27, 81.07, 80.25, 65.78, 64.30, 63.79, 53.53, 38.78, 37.07, 30.09, 29.25, 29.08, 28.95, 25.97, 15.51, 15.10, 15.04 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol), *m/z* = 1523.87 [M]⁺, calcd for C₉₃H₁₂₂O₁₆N₂: 1523.88. Elemental Anal. Calcd (%) for C₉₃H₁₂₂O₁₆N₂: C 73.30; H 8.07; N 1.83. found C 73.07; H 8.11; N 1.96.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

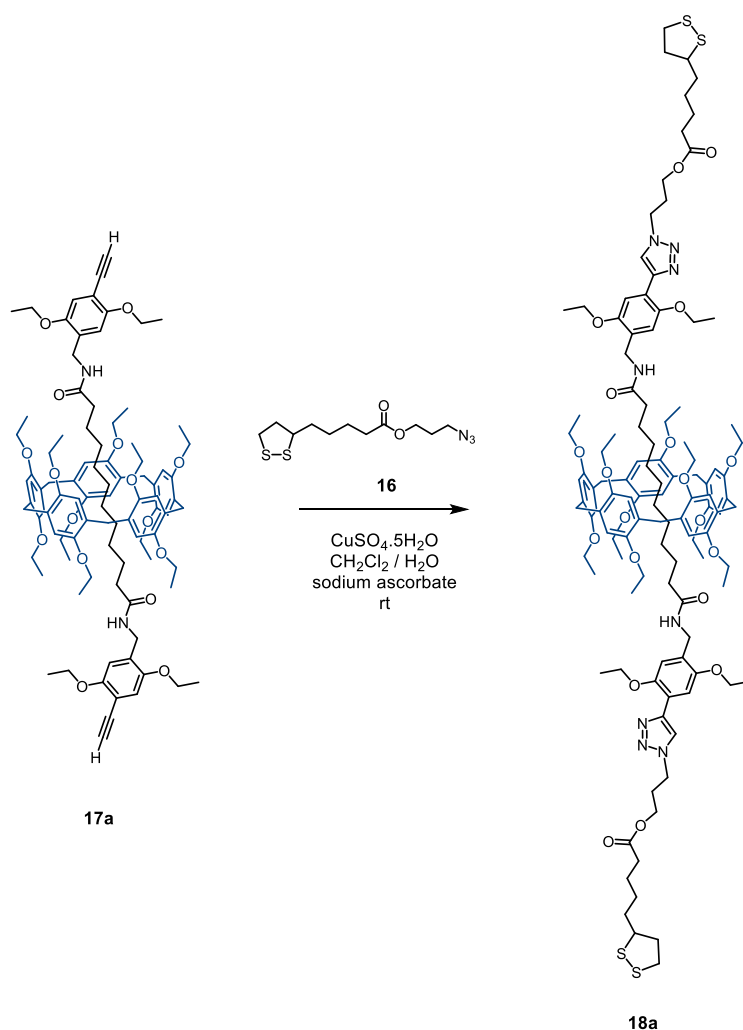
Compound 18:



$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.5 mg, 0.009 mmol) was added to a solution of **17** (190 mg, 0.047 mmol), sodium ascorbate (5.9 mg, 0.028 mmol) and compound **16** (57 mg, 0.18 mmol) in a mixture 3:2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (12 mL). After 72 h, H_2O was added and product was extracted with CH_2Cl_2 (5 x 35 mL) and combined organic layers was washed with H_2O (90 mL). Purification by column chromatography (CH_2Cl_2 / MeOH 2%) followed by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave compound **18** (211 mg, 97%) as glassy orange solid. IR (Neat): $\nu = 1731$ (C=O), 1659 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.96$ (s, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.60 (s, 10H), 7.51 (m, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.49 (s, 10H), 4.68 (s, 30H), 4.62 (m, 4H), 4.51 (m, 10H), 4.38 (m, 4H), 4.27 (s, 20H), 4.12 (m, 10H), 4.01 (s, 68), 3.55 (m, 2H), 3.21 (s, 10H), 3.15 (m, 8H), 2.44 (m, 2H) 2.30 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 4H), 2.21 (m, 4H), 1.91 (m, 4H), 1.65 (m, 8H), 1.42 (m, 16H), 1.24 (m, 4H), 0.95 (m, 4H), -0.21 (m, 4H), -1.18 (m, 4H), -1.93 ppm (m, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): $\delta = 173.68, 173.32, 151.16, 149.38, 149.14, 146.92, 143.21, 128.46, 127.68, 123.47, 119.60, 118.98, 115.18, 114.25, 110.69, 76.12, 70.07, 69.10, 69.07, 67.09, 66.94, 66.87, 64.70, 64.53, 61.01, 56.44, 50.52, 47.20, 40.35, 39.08, 38.62, 36.80, 34.67, 34.02, 29.79, 29.57, 29.05, 28.86, 28.79, 28.20, 26.25, 24.71, 15.33, 15.23$ ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 4614.92 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{235}\text{H}_{251}\text{Fe}_{10}\text{N}_{38}\text{O}_{20}\text{S}_4$: 4614.22.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

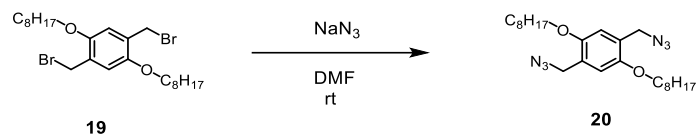
Compound 18a:



CuSO₄·H₂O (2 mg, 0.008 mmol) was added to a solution of **17a** (60 mg, 0.040 mmol), sodium ascorbate (3 mg, 0.016 mmol) and compound **16** (30 mg, 0.78 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (12 mL). After 46 h, H₂O was added and product was extracted with CH₂Cl₂ (5 x 35 mL) and combined organic layers was washed with H₂O (90 mL). Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **18a** (78 mg, 95%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 8.12 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.87 (s, 10H), 6.17 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 4.50 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 4.45 (m, 4H), 4.21 (q, *J* = 7.0 Hz, 12H), 4.14 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 3.96 (m, 10H), 3.84 (m, 10H), 3.71 (s, 10H), 3.56 (m, 1H), 3.17 (m, 1H), 3.11 (m, 1H), 2.44 (m, 1H), 2.35 - 2.24 (m, 8H), 1.89 (m, 1H), 1.72 - 1.54 (m, 29H), 1.42 (t, *J* = 6.9 Hz, 30H), 0.63 (m, 4H), -0.28 (s, 4H), -0.45 (s, 4H), -0.59 (s, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 173.23, 151.04, 149.62, 149.02, 143.27, 128.36, 127.60, 123.28, 119.01, 114.53, 114.39, 110.44, 64.57, 64.26, 63.64, 60.92, 56.33, 47.12, 40.23, 38.86, 38.49, 37.07, 34.57, 33.91, 29.87, 29.52, 29.15, 28.96, 28.92, 28.76, 25.89, 24.61, 15.42, 15.20, 15.14 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, *m/z*): 2102.13 [M]⁺, calcd for C₁₁₅H₁₆₀N₈O₂₀S₄: 2102.06.

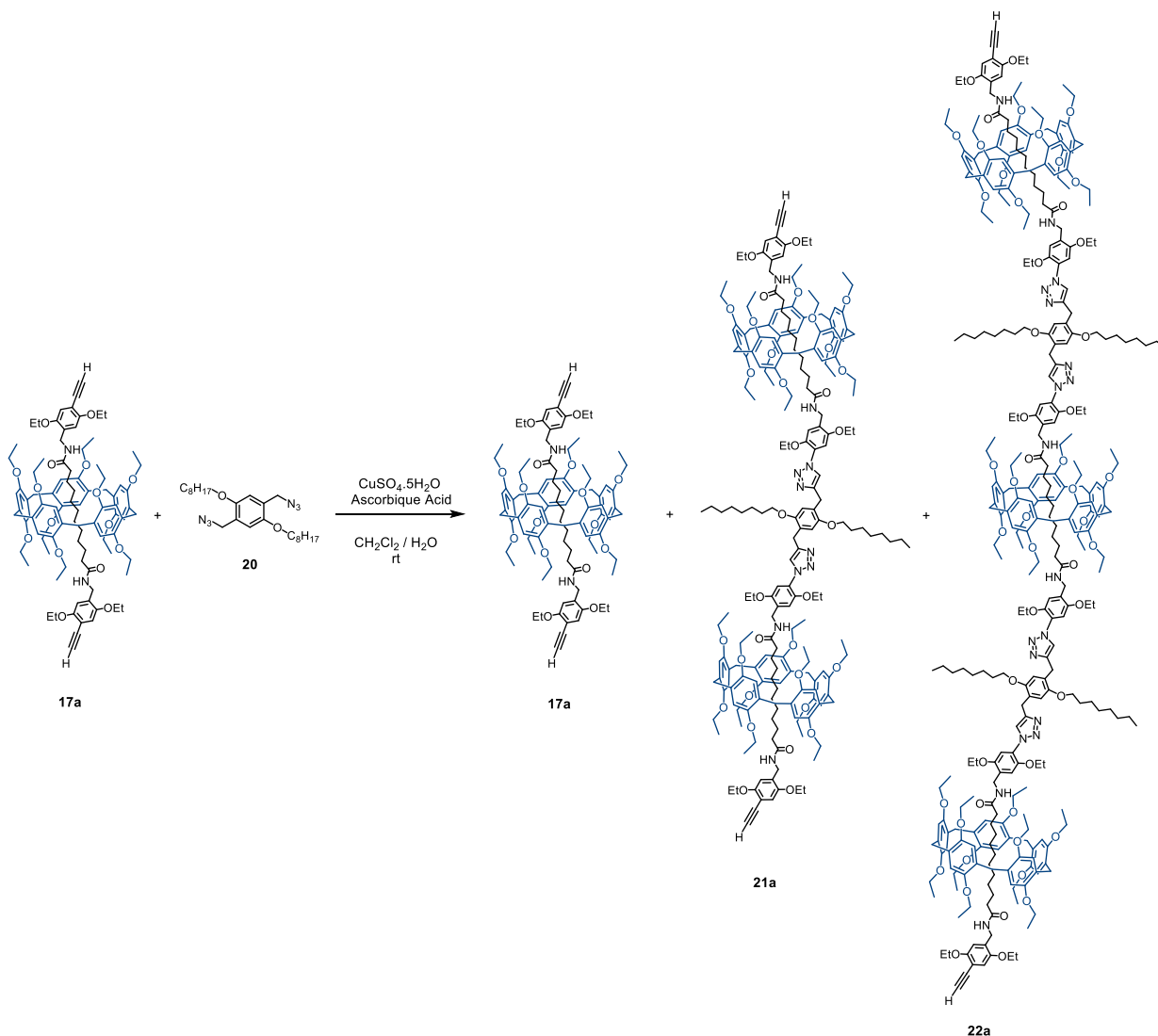
4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 20 :



A mixture of compound **19** (200 mg, 0.38 mmol) and NaN_3 (99 mg, 1.53 mmol) in dry DMF (7 mL) was stirred at room temperature for 3 h. The organic layer was diluted with Et_2O , washed with H_2O (3 x 20 mL), dried with MgSO_4 and evaporated to dryness. Column chromatography (SiO_2 , cyclohexane to CH_2Cl_2) gave compound **20** (167 mg, 98%) as an oil. IR (Neat): $\nu = 2098 \text{ cm}^{-1}$ (N_3). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.83$ (s, 2H), 4.36 (s, 4H), 3.96 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.84 - 1.74 (m, 4H), 1.51 - 1.44 (m, 2H), 1.39 - 1.23 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H) ppm.

Compound 21a et 22a:



4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

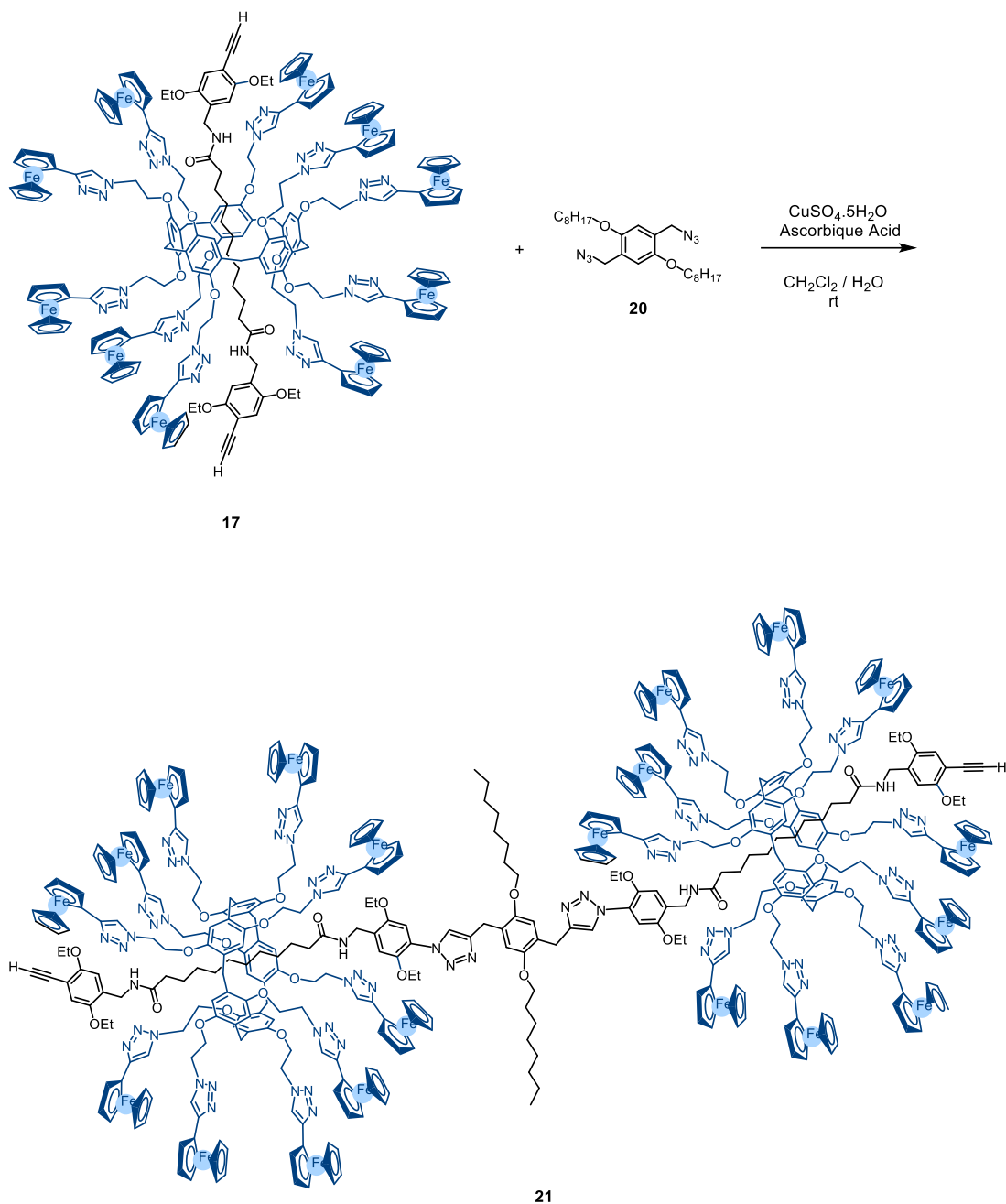
CuSO₄·5H₂O (3 mg, 0.013 mmol) was added to a solution of compound **17a** (292 mg, 0.191 mmol), **20** (28 mg, 0.064 mmol) and sodium ascorbate (5 mg, 0.025 mmol) in a mixture of CH₂Cl₂ / H₂O 3:2 (5 mL). After 2 days, the organic layer was diluted with CH₂Cl₂, washed with water (3 x 10 mL), dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. Filtration over a short plug of silica gel and then purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compounds **21a** (52 mg, 21%) as a [3]rotaxane and **22a** (49 mg, 14%) as a [4]rotaxane. All products are colourless glassy products.

Compound **21a**: IR (Neat): $\nu = 1672 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 8.09$ (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.94 (m, 2H), 6.88 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.84 (s, 2H), 6.21 (q, $J = 6.0$ Hz, 4H), 5.57 (s, 4H), 4.53 - 4.39 (m, 8H), 4.20 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 4.15 - 4.02 (m, 12H), 3.95 (m, 26H), 3.85 (m, 22H), 3.73 (s, 20H), 3.29 (s, 2H), 1.77 (m, 8H), 1.54 (m, 4H), 1.49 - 1.36 (m, 84H), 1.34 - 1.20 (m, 16H), 0.86 (m, 10H), 0.42 (m, 4H), -0.08 (m, 4H), -0.21 (m, 4H), -0.30 (m, 4H), -0.40 (m, 4H), -0.77 (m, 4H), -0.89 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): $\delta = 173.83, 173.32, 154.83, 151.39, 150.81, 150.69, 150.01, 149.92, 149.29, 143.51, 130.22, 128.79, 128.66, 127.62, 124.99, 123.80, 116.69, 115.62, 115.04, 114.77, 114.74, 114.15, 111.48, 110.72, 81.23, 80.52, 70.92, 69.42, 66.09, 64.78, 64.56, 64.52, 64.14, 63.85, 49.05, 39.39, 38.85, 37.40, 37.28, 32.11, 30.27, 29.66, 29.59, 29.53, 29.48, 28.90, 28.87, 26.39, 26.32, 26.12, 22.95, 15.74, 15.46, 15.37, 15.33, 15.29, 14.41$ ppm. MALDI-TOF MS (dithranol), $m/z = 3491.90$ [M+H]⁺, calcd for C₂₁₀H₂₈₄O₃₄N₁₀: 3490.96 Elemental Anal. Calcd (%) for C₂₁₀H₂₈₄O₃₄N₁₀: C 72.03; H 8.25; N 4.04. found C 71.97; H 8.30; N 4.02.

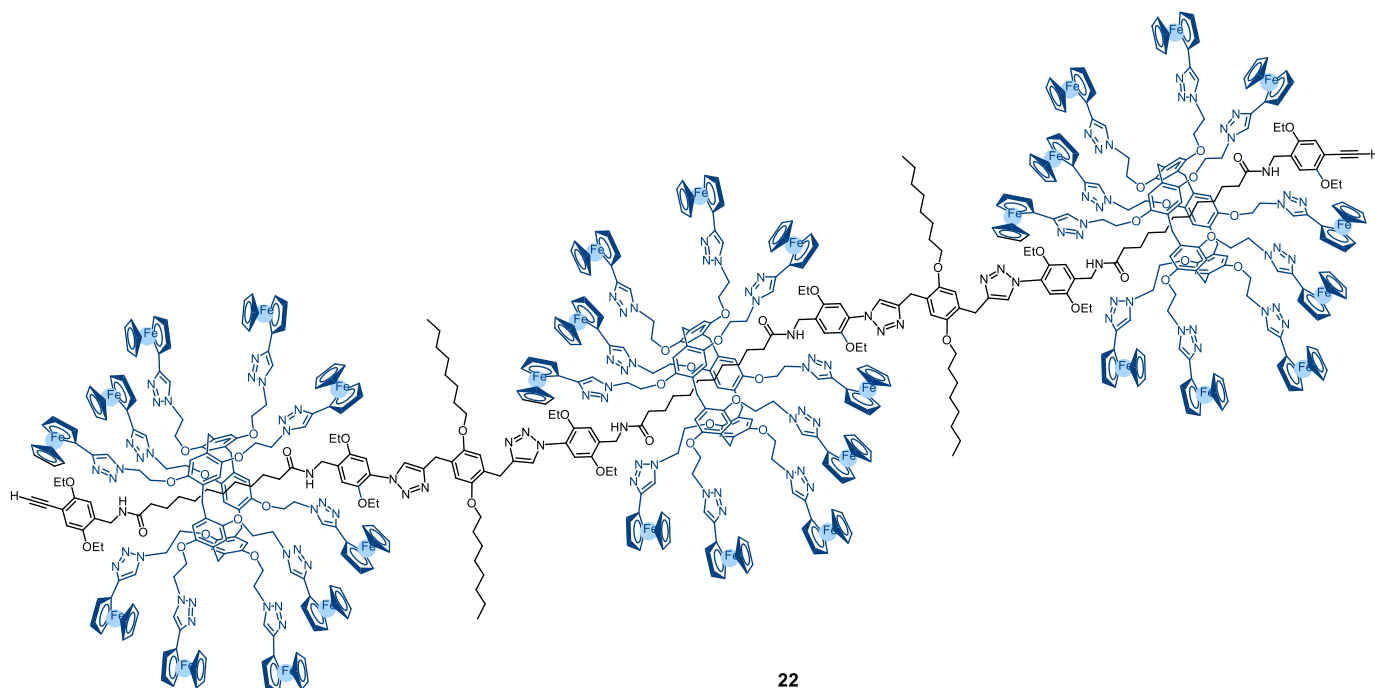
Compound **22a**: IR (Neat): $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.09$ (s, 4H), 7.91 (s, 4H), 6.96 (m, 8H), 6.87 (m, 30H), 6.84 (s, 4H), 6.22 (p, $J = 5.8$ Hz, 6H), 5.57 (s, 8H), 4.47 (m, 12H), 4.20 (q, $J = 6.9$ Hz, 8H), 3.95 (m, 36H), 3.85 (m, 30H), 3.72 (s, 30H), 3.28 (s, 2H), 1.77 (m, 12H), 1.66 (t, $J = 8.3$ Hz, 6H), 1.54 (t, $J = 8.3$ Hz, 4H), 1.49 - 1.33 (m, 156H), 1.33 - 1.20 (m, 32H), 0.87 (m, 18H), 0.69 (m, 6H), 0.44 (m, 4H), 0.07 (m, 4H), -0.17 - -0.48 (m, 20H), -0.63 (m, 4H), -0.78 (m, 4H), -0.88 (m, 4H) ppm. MALDI-TOF MS (dithranol), $m/z = 5457.02$ [M]⁺, calcd for C₃₁₉H₄₄₆O₅₂N₁₈: 5457.28 and $m/z = 7422.85$ [M]⁺, calcd for C₄₄₄H₆₆₈O₇₀N₂₆: 7424.48. Elemental Anal. Calcd (%) for C₃₁₉H₄₄₆O₅₂N₁₈: C 71.41; H 8.40; N 4.70. found C 71.42; H 8.24; N 4.87.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 21 et 22:



4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes



22

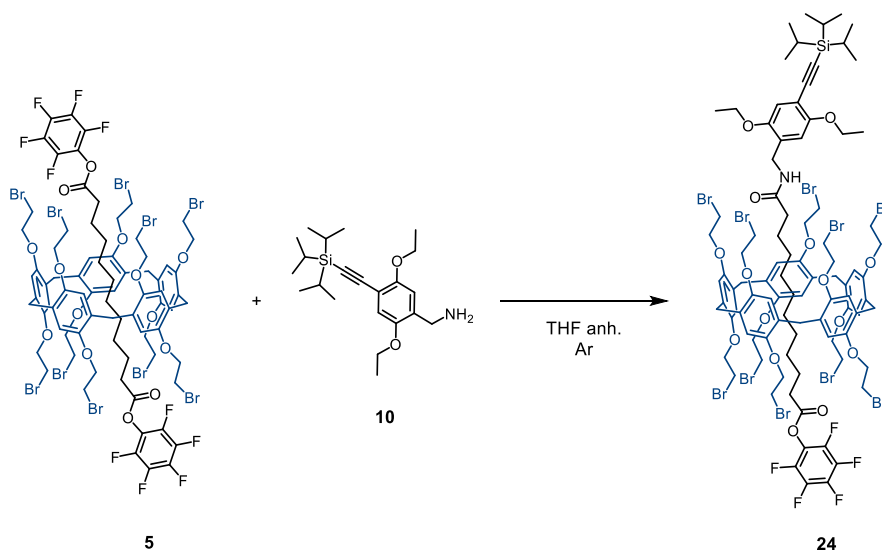
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 mg, 0.005 mmol) was added to a solution of compound **17** (207 mg, 0.005 mmol), **20** (8 mg, 0.017 mmol) and sodium ascorbate (2 mg, 0.01 mmol) in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 3:2 (1.2 mL). After 6 days, the organic layer was diluted with CH_2Cl_2 , washed with water (3 x 5 mL), dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. Filtration over a short plug of silica gel and then purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave compounds **21** (52 mg, 31%) as a [3]rotaxane and **22** (49 mg, 19%) as a [4]rotaxane. All products are orange glassy products.

Compound **21**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.95 (d, J = 13.0 Hz, 4H), 7.57 (d, J = 13.0 Hz, 16H), 7.06 (s, 4H), 6.94 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 6.50 (s, 20H), 5.42 (s, 4H), 4.70 (s, 60H), 4.59 (s, 8H), 4.50 (s, 18H), 4.30 (s, 36H), 4.08 (s, 134H), 3.81 (s, 4H), 3.24 (s, 20H), 2.17 (s, 2H), 1.90 (s, 6H), 1.69 (m, 4H), 1.60 (s, 20), 1.45 - 1.15 (m, 40H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 10H), -0.14 - -0.32 (m, 8H), -1.10 - -1.25 (s, 8H), -1.85 - -1.98 (m, 8H) ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): calcd for $\text{C}_{450}\text{H}_{464}\text{Fe}_{20}\text{N}_{70}\text{O}_{34}$: 8510.37, m/z = 8512.09 $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$.

Compound **22**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.95 (d, J = 14.3 Hz, 8H), 7.58 (s, 32H), 7.05 (s, 8H), 6.94 (s, 4H), 6.71 (s, 4H), 6.50 (s, 30H), 5.43 (s, 4H), 4.70 (s, 70H), 4.59 (s, 6H), 4.50 (s, 6H), 4.31 (s, 44H), 4.05 (s, 258H), 3.81 (s, 8H), 3.24 (s, 30H), 1.91 (s, 8H), 1.63 (s, 32H), 1.43 - 1.15 (m, 96H), 0.86 (t, J = 6.5 Hz, 20H), -0.24 (m, 16H), -1.20 (s, 16H), -1.92 (s, 16H) ppm.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

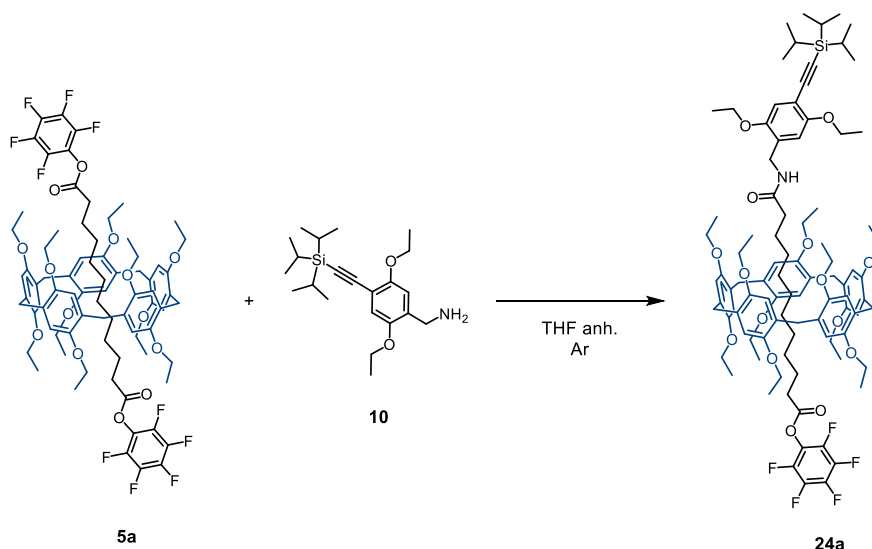
Compound 24:



A solution of compounds **5** (2 g, 0.894 mmol) and compound **10** (125 mg, 0.425 mmol) in a minimum amount of THF (3 mL) was stirred at room temperature. After 2 days the reaction mixture subjected to column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 6:4 to CH₂Cl₂) gave compound **24** (775 mg, 75%) was obtained as a colourless oil. IR (Neat): $\nu = 2149$ (C≡C), 1789 cm^{-1} (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 7.04$ (s, 5H), 6.99 (s, 5H), 6.94 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.17 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H), 4.46 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 4.34 (m, 10H), 4.18 (m, 10H), 4.08 (m, 4H), 3.84 (d, $J = 4.0$ Hz, 10H), 3.69 (m, 22H), 2.19 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.79 (dd, $J = 7$ et 3 Hz, 2H), 1.48 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.42 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.16 (s, 21H), 0.96 (m, 2H), 0.66 (m, 2H), 0.19 (m, 2H), -0.09 (m, 2H), -0.49 (m, 2H), -1.52 - -1.73 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): $\delta = 173.55, 170.07, 154.79, 150.46, 149.75, 149.70, 142.37, 140.29, 139.09, 137.10, 132.45, 129.23, 129.20, 128.14, 116.43, 115.70, 115.65, 115.12, 113.04, 103.05, 95.12, 69.05, 68.99, 65.41, 64.50, 39.75, 37.16, 32.97, 30.87, 30.81, 30.73, 30.28, 30.10, 29.00, 27.71, 27.36, 26.34, 23.83, 18.81, 15.24, 15.12, 11.47$ ppm. MALDI-TOF MS (dithranol), $m/z = 2433.96$ [M+H]⁺, calcd for C₉₅H₁₁₆Br₁₀NO₁₅SiF₅: 2432.97. Elemental Anal. Calcd (%) for C₉₅H₁₁₆O₁₅NF₅Br₁₀Si: C 46.88; H 4.80; found C 46.82; H 4.72.

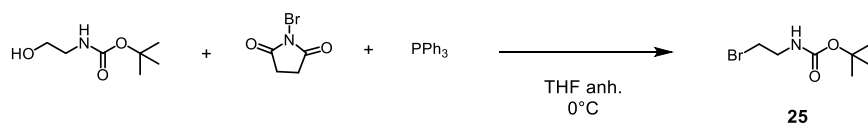
4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 24a:



A solution of compounds **5a** (1.42 g, 0.976 mmol) and compound **10** (167 mg, 0.444 mmol) in a minimum amount of THF (2 mL) was stirred at room temperature. After 6 days the reaction mixture subjected to column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂/MeOH 5%) gave compound **24a** (571 mg, 78%) was obtained as a colourless oil. IR (Neat): $\nu = 2149$ (C≡C), 1791 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): $\delta = 6.95$ (s, 1H), 6.90 (d, $J = 18.5$ Hz, 10H), 6.87 (s, 1H), 6.00 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H), 4.42 (dd, $J = 5.9, 2.3$ Hz, 2H), 4.06 (qd, $J = 7.0, 5.6$ Hz, 4H), 3.98 (m, 10H), 3.86 (m, 10H), 3.74 (s, 10H), 2.10 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.47 (t, $J = 7.0$ Hz, 18H), 1.41 (m, 20H), 1.16 (s, 21H), 10.99 (m, 2H), 0.76 (m, 2H), 0.35 (m, 2H), -0.21 (m, 2H), -0.44 (m, 2H), -1.86 (m, 2H), -2.04 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): $\delta = 172.61, 170.28, 155.03, 150.91, 150.00, 149.97, 129.40, 128.53, 116.56, 115.18, 114.33, 114.12, 112.94, 103.61, 95.17, 65.74, 64.84, 63.71, 63.62, 37.38, 32.90, 31.39, 30.86, 30.64, 30.51, 29.37, 26.82, 23.81, 18.89, 15.70, 15.45, 15.25, 11.81$ ppm. MALDI-TOF MS (dithranol), $m/z = 1645.08$ [M+H]⁺, calcd for C₉₅H₁₂₆O₁₅NF₅Si: 1644.89 Elemental Anal. Calcd (%) for C₉₅H₁₂₆O₁₅NF₅Si: C 69.36; H 7.72; N 0.85; found C 68.96; H 7.72; N 0.87.

Compound 25:

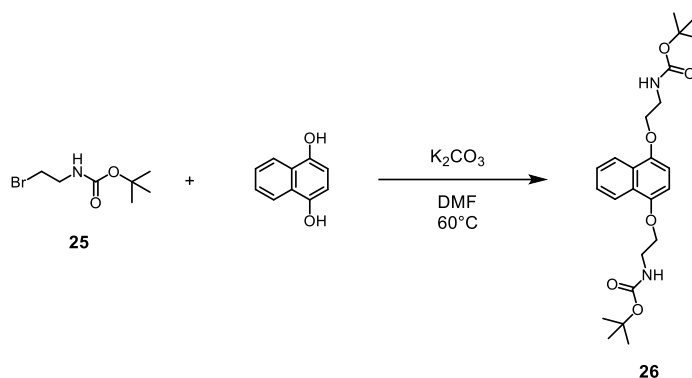


N-Bromosuccinimide (17.9 g, 77.57 mmol) was added slowly to a solution of triphenylphosphine (26.45 g, 100.84 mmol) and *N*-Boc ethanolamine (12 mL, 77.57

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

mmol) in THF (300 mL) at 0°C. After 1 day, the solvent was evaporated and 200 mL of water and ethyl acetate were added. After separation the aqueous phase was extracted with 3 x 200 mL ethyl acetate. The organic phases were dried with MgSO₄ and evaporated to dryness. Purification by column chromatography (SiO₂; cyclohexane/ethyl acetate 8:2) gave compound **25** (15.70 g, 90%) as an oil. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.95 (s, 1H), 3.52 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 3.48 - 3.42 (m, 2H), 1.45 (s, 9H) ppm. (I. Nierengarten, [M. Nothisen, D. Sigwalt, T. Biellmann, M. Holler, J-S. Remy, J-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17552 – 17558).

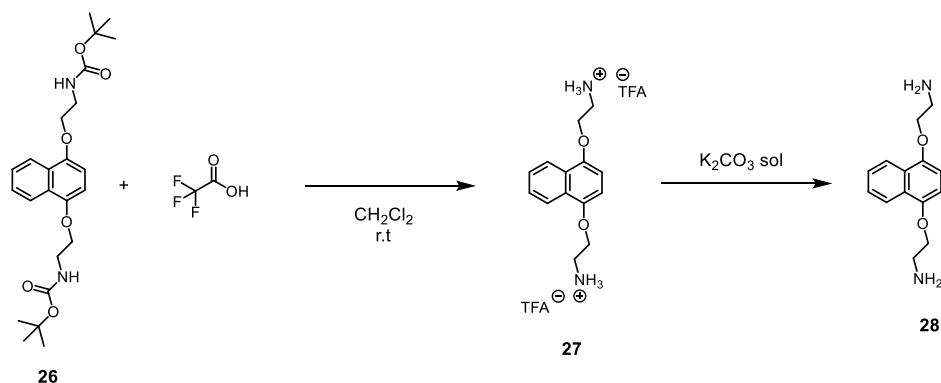
Compound 26:



A solution of 1,4-dihydroxynaphthalene (2.15 g, 13.45 mmol), compound **25** (6.6g, 29.59 mmol) and potassium carbonate (10.22 g, 74 mmol) in DMF (100 mL) was stirred and heated at 60°C. After 1 day, solvent was evaporated and the mixture was solubilized in 150mL of ethyl acetate. After extraction with water (3 x 100mL), the organic phases were combined and dried with MgSO₄ and evaporated to dryness. The black mixture was filtered over a plug of silica gel eluted with dichloromethane. Purification by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂/ethyl acetate 9:1) gave the desired product with a blue impurity. After several recrystallisations with MeOH, the product **26** became a whitish solid (2.8 g, 47 %). IR (Neat): ν = 3386 (N-H), 1687 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.20 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 6.66 (s, 2H), 5.08 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 4.14 (t, *J* = 5.1 Hz, 4H), 3.66 (q, *J* = 5.1 Hz, 4H), 1.46 (s, 18H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 156.09, 148.69, 126.43, 126.10, 121.87, 104.54, 79.67, 67.95, 40.42, 28.53 ppm. Elemental Anal. Calcd for C₂₄H₃₄O₆N₂: C 64.55; H 7.67; N 6.27; found C 64.76; H 7.65; N 6.21.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 28:

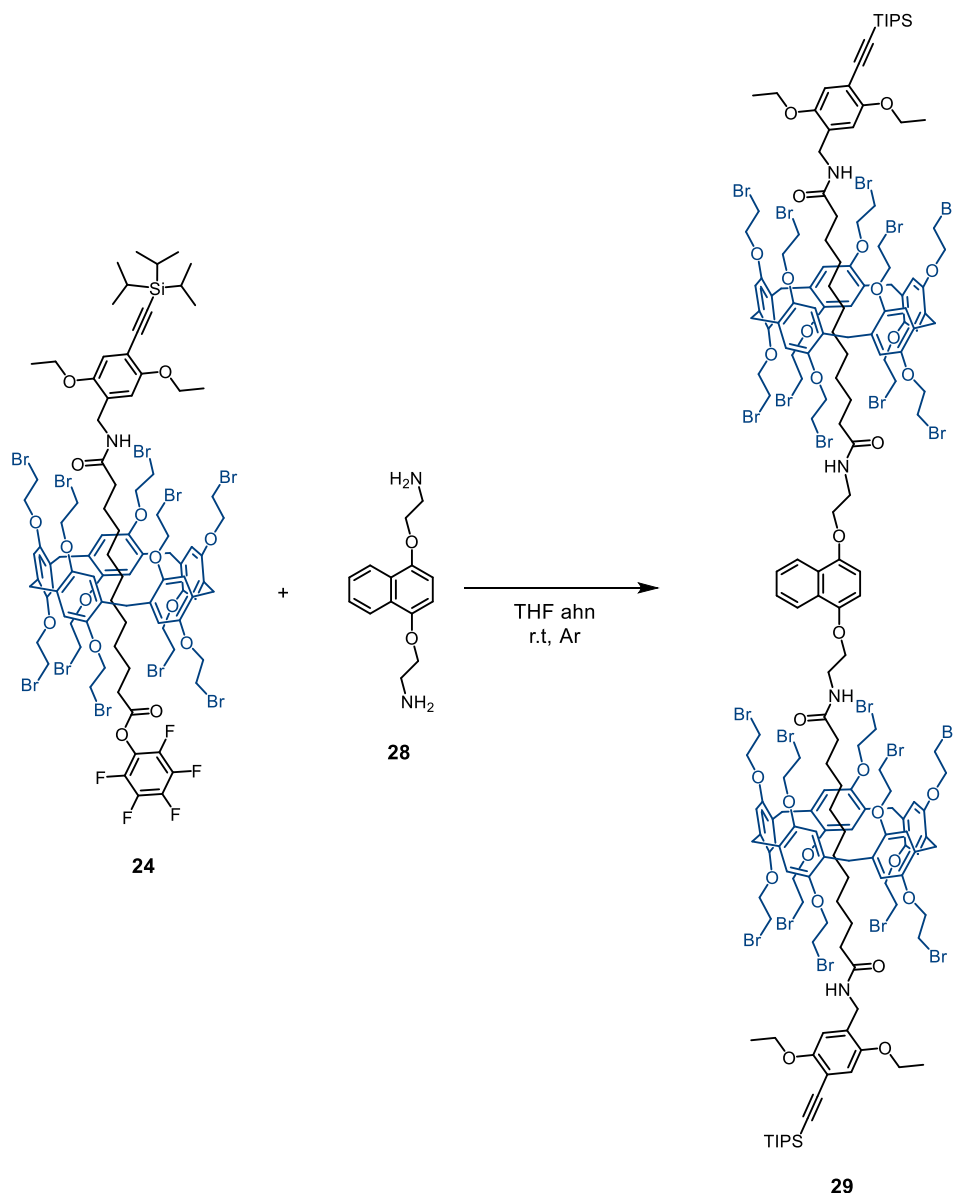


Trifluoroacetic acid (0.5 mL) was added to a solution of compound **26** (0.500 mg, 1.11 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL). The mixture was stirred overnight and then the solvent was evaporated to give compound **27** (0.530 g, 100%). ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz): δ = 8.35 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 6.89 (s, 2H), 4.37 (t, J = 5.0 Hz, 4H), 3.51 (t, J = 5.0 Hz, 4H) ppm.

200 mg of **27** was washed with a basic solution and extracted with CH_2Cl_2 . The organic phase was dried with MgSO_4 and evaporated to dryness to give compound **28** as an oil (55 mg, 53%). IR (neat): 3386 cm^{-1} (NH_2). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.35 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 6.7 (s, 2H), 4.1 (t, J = 5 Hz, 4H), 3.2 (s, 4H), 1.5 (s, 4 H) ppm. MALDI-TOF MS (dithranol) m/z = 247.14 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: 246.13.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 29:

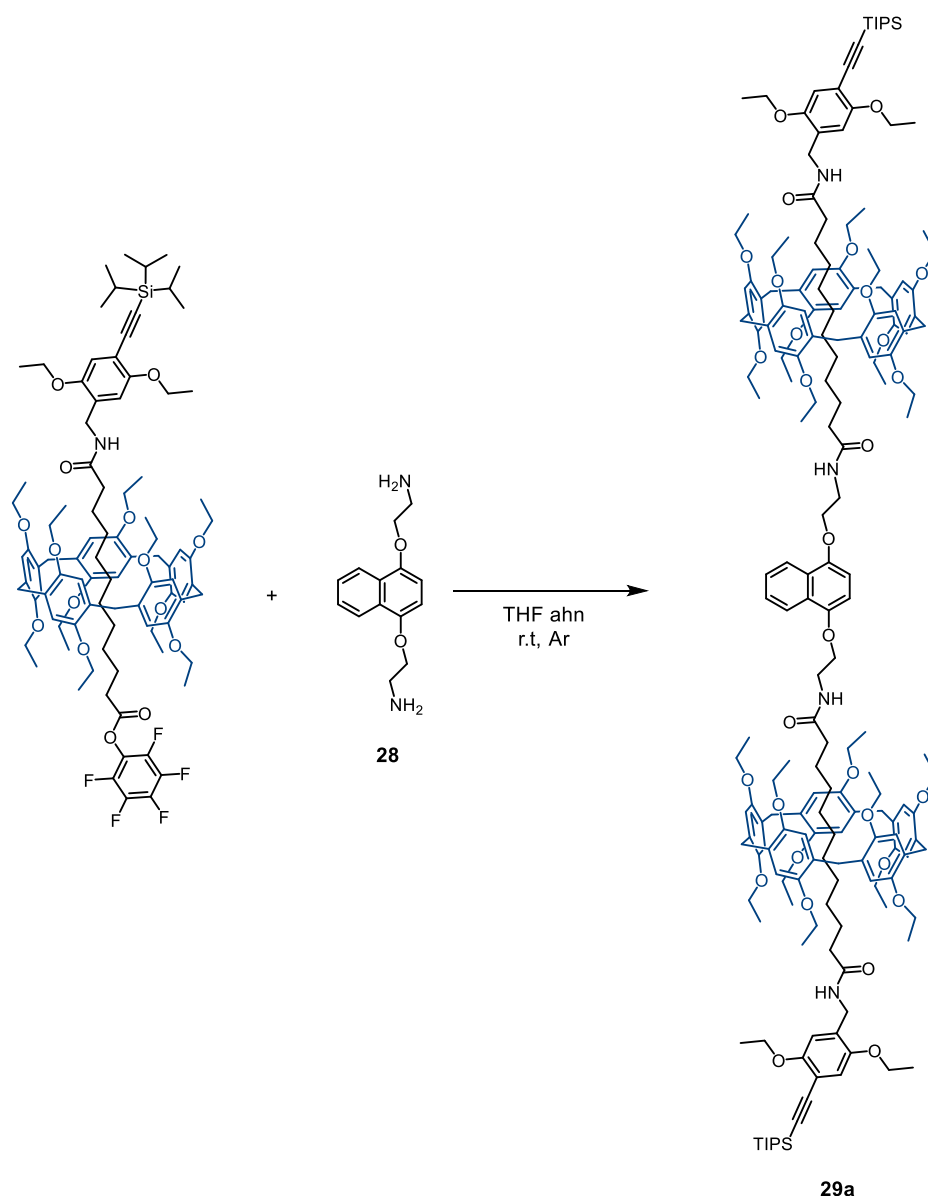


A solution of compound **24** (796 mg, 0.327 mmol) and compound **28** (36 mg, 0.148 mmol) in THF (3 mL) was stirred at room temperature. After 2 days the reaction mixture was subjected to column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1%) and gave compound **29** (550 mg, 78%) as a glassy product. IR (Neat): $\nu = 3431$ (N-H), 2149 (C≡C), 1669 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): $\delta = 8.38$ (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 7.0 (s, 10H), 6.98 (s, 10H), 6.95 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.09 (m, 4H), 4.43 (m, 4H), 4.34 (m, 20H), 4.26 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H), 4.15 (m, 20H), 4.08 (qd, $J = 7.0, 2.4$ Hz, 8H), 3.83 (s, 22H), 3.73 (t, $J = 5.7$ Hz, 20H), 3.69 (t, $J = 5.7$ Hz, 20H), 1.99 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.46 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.41 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.16 (s, 42H), 1.13 - 1.00 (m, 6H), 0.42 - 0.24 (m, 8H), -0.07 (m, 4H), -0.25 (m, 4H), -0.52 (m, 4H), -0.81 (m, 4H), -0.98 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): $\delta = 174.01, 173.41, 154.98, 150.87, 150.09, 150.00, 148.94, 129.43, 129.38, 129.31, 126.66, 126.46, 122.26, 116.59, 116.02, 115.93, 115.33, 112.97, 105.06, 103.63, 95.12, 69.46,$

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

69.37, 68.14, 65.89, 64.89, 39.54, 37.37, 37.18, 31.63, 31.48, 30.42, 30.31, 30.28, 30.16, 29.23, 29.15, 29.04, 26.45, 25.76, 18.88, 15.36, 15.30, 11.78 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 4746.99 [M]⁺, calcd for C₁₉₂H₂₄₈O₃₀N₄Si₂Br₂₀: 4746.28. Elemental Anal. Calcd (%) for C₁₉₂H₂₄₈O₃₀N₄Si₂Br₂₀: C 48.59; H 5.27; N 1.18; found C 48.13; H 5.16; N 1.19.

Compound 29a:

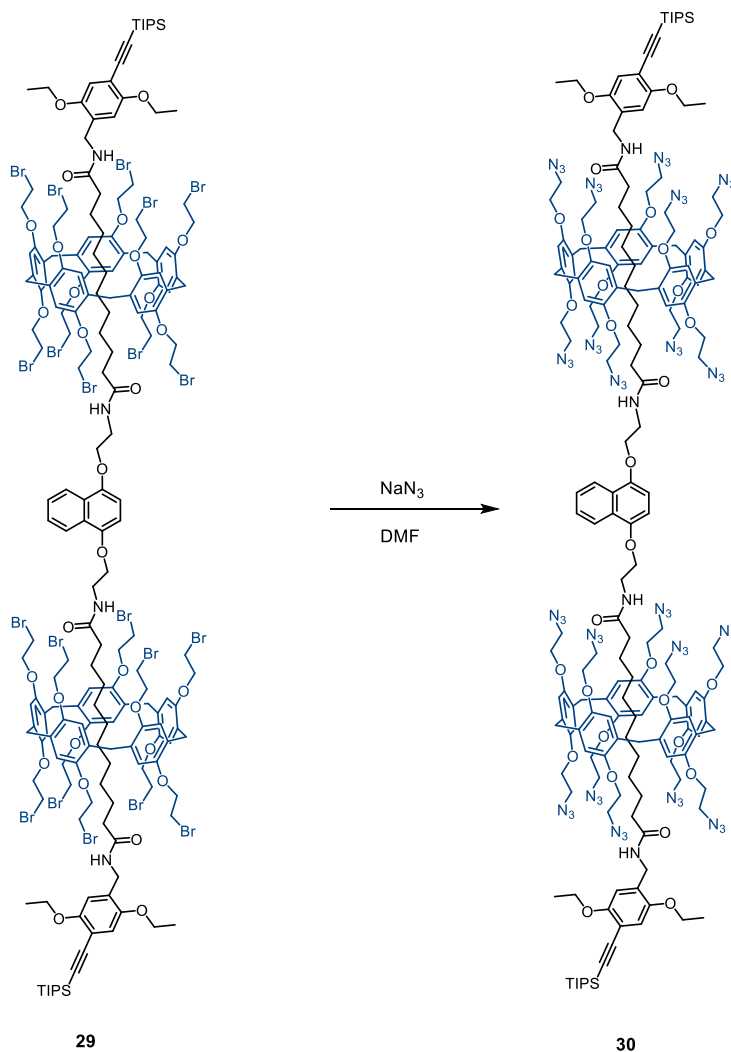


A solution of compound **24** (490 mg, 0.297 mmol) and compound **28** (33 mg, 0.135 mmol) in THF (3 mL) was stirred at room temperature. After 2 days the reaction mixture was subjected to column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1%) and gave compound **29a** (338 mg, 79%) as a glassy product. IR (Neat): $\nu = 2149$ (C≡C), 1668 cm^{-1} (C=O). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): $\delta = 8.46$ (m, 2H), 7.61 (m, 2H),

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

6.96 (s, 2H), 6.91 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 6.84 (s, 2H), 6.28 (q, $J = 6.3$ Hz, 2H), 6.08 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.43 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 4.24 (m, 4H), 4.08 (qd, $J = 7.0, 2.2$ Hz, 8H), 4.00 (m, 20H), 3.86 (m, 24H), 3.75 (s, 20H), 3.71 (m, 2H), 1.90 (m, 4H), 1.46 (t, $J = 7.0$ Hz, 42H), 1.41 (t, $J = 7.0$ Hz, 30H), 1.17 (s, 42H), 1.10 (m, 6H), 0.38 (m, 4H), 0.24 (m, 8H), -0.12 (m, 8H), -1.04 (m, 4H), -1.32 (m, 4H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 174.11, 172.99, 155.04, 150.87, 150.22, 149.98, 149.05, 129.69, 128.90, 128.63, 126.76, 126.32, 122.31, 116.49, 115.27, 115.15, 114.56, 112.94, 104.62, 103.70, 95.07, 78.02, 68.05, 65.86, 64.81, 64.39, 63.85, 39.49, 39.33, 37.33, 36.96, 30.84, 30.62, 30.84, 30.62, 30.50, 29.98, 29.44, 28.69, 28.65, 28.32, 26.55, 25.29, 18.91, 15.69, 15.63, 15.29, 15.26, 11.82$ ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 3168.21 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{192}\text{H}_{268}\text{O}_{30}\text{N}_4\text{Si}_2$: 3167.92. Elemental Anal. Calcd (%) for $(\text{C}_{192}\text{H}_{268}\text{O}_{30}\text{N}_4\text{Si}_2)_2 \cdot (\text{CHCl}_3)$: C 71.62; H 8.38; N 1.74; found C 71.67.13; H 8.39; N 1.78.

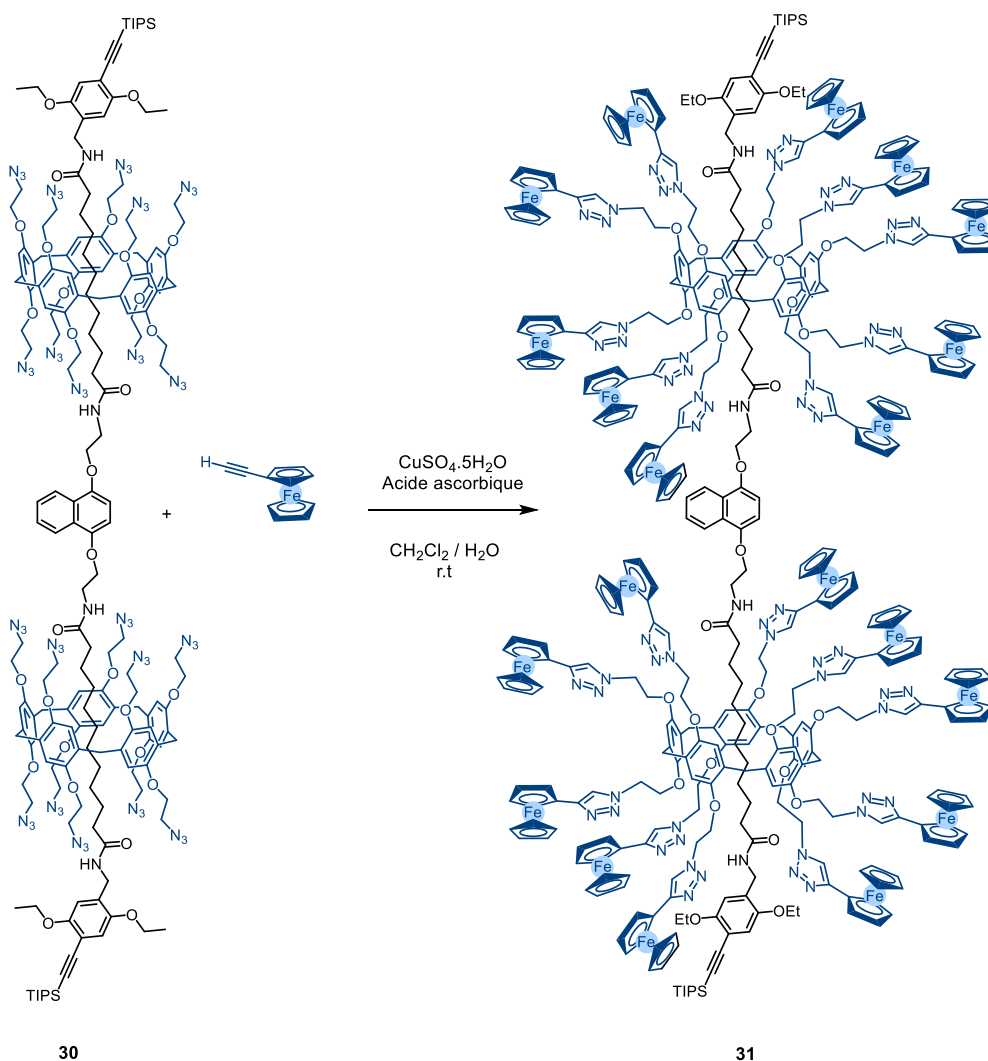
Compound 30:



4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

A mixture of **29** (490 mg, 0.103 mmol) and NaN_3 (181 mg, 0.41 mmol) in dry DMF (18 mL) was stirred at room temperature for 2 days. 200mL H_2O and extracted Et_2O (6 x 60 mL). The organic layer was washed with water (2 x 60mL), dried with MgSO_4 and evaporated. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) gave compound **30** (383 mg, 93 %) as an orange glassy product. IR (Neat): $\nu = 3396$ (N-H), 2091 (N_3), 1668 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.37$ (m, 2H), 7.0 (m, 2H), 6.9 (d, $J = 6.5$ Hz, 22H), 6.86 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.2 (m, 2H), 6.08 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 4.42 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H), 4.22 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H), 4.12 (m, 21H), 4.08 (t, $J = 6.9$, 8H), 4.0 (m, 21H), 3.81 (s, 26H), 3.67 (t, $J = 4.9$ Hz, 20H), 3.62 (m, 20H), 1.90 (m, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.43 (dt, $J = 14.6, 6.9$ Hz, 12H), 1.2 (s, 42H), 1.1 (m, 2H), 0.33 (m, 6H), -0.1 (m, 4H), -0.24 (m, 4H), -0.58 (s, 4H), -0.9 (m, 4H), -1.11 (m, 4H).

Compound 31:

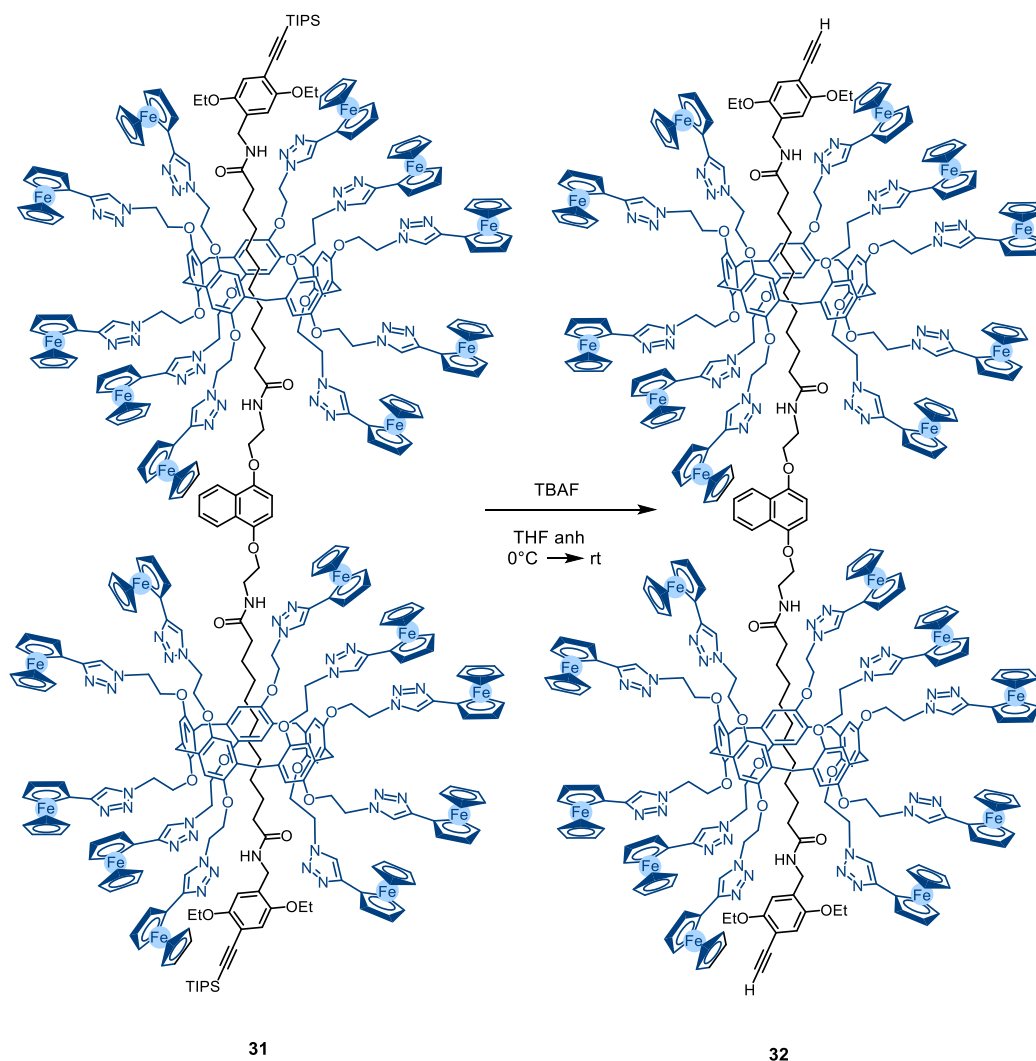


4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

CuSO₄·5H₂O (9 mg, 0.36 mmol) was added to a solution of sodium ascorbate (21 mg, 0.1 mmol), **30** (360 mg, 0.9 mmol) and ethynylferrocene (455 mg, 2.16 mmol) in a mixture of CH₂Cl₂/ H₂O 3:2 (5 mL). After 3 days, H₂O was added and product was extracted with CH₂Cl₂ (5 x 40 mL) and combined organic layers was washed with H₂O (200 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). Organic layer was filtered over a plug of silica gel eluted with CH₂Cl₂ / MeOH 5%. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **31** (665 mg, 90%) as a glassy orange solid. IR (Neat): ν = 3095 (N-H), 2149 (C≡C), 1661 cm⁻¹ (C=O). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 8.25 (m, 2H), 7.66 (s, 10H), 7.61 (d, *J* = 4.3 Hz, 10H), 7.56 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.50 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.41 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.70 (d, *J* = 10.3 Hz, 2H), 6.61 (s, 10H), 6.58 (s, 10H), 4.76 - 4.65 (m, 62H), 4.62 - 4.49 (m, 26H), 4.33 - 4.24 (m, 42H), 4.24 - 4.03 (m, 46H), 4.02 - 3.97 (m, 96H), 3.29 (s, 20H), 2.04 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.77 (q, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.44 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.36 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.32 (m, 2H), 1.13 (s, 46H), 0.70 (m, 4H), 0.11 (m, 4H), -0.62 - -0.85 (m, 8H), -1.47 (m, 8H), -1.76 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 173.87, 173.52, 154.71, 150.37, 149.40, 149.37, 148.40, 148.38, 146.60, 129.52, 128.43, 126.19, 125.79, 121.90, 119.53, 116.26, 115.04, 114.47, 112.33, 104.60, 103.38, 94.60, 75.76, 69.56, 68.66, 67.46, 66.93, 66.70, 66.54, 65.41, 64.51, 50.27, 39.24, 38.57, 36.64, 29.82, 29.22, 29.09, 28.80, 28.55, 28.38, 28.16, 26.21, 25.81, 18.47, 14.88, 14.82, 11.35 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 8189.47 [M]⁺, calcd for C₄₃₂H₄₄₈O₃₀N₆₄Si₂Fe₂₀: 8189.22 and m/z: 16380.64 [M+H]⁺, calcd for C₈₆₄H₈₉₆O₆₀N₁₂₈Si₄Fe₄₀: 16379.65.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 32:

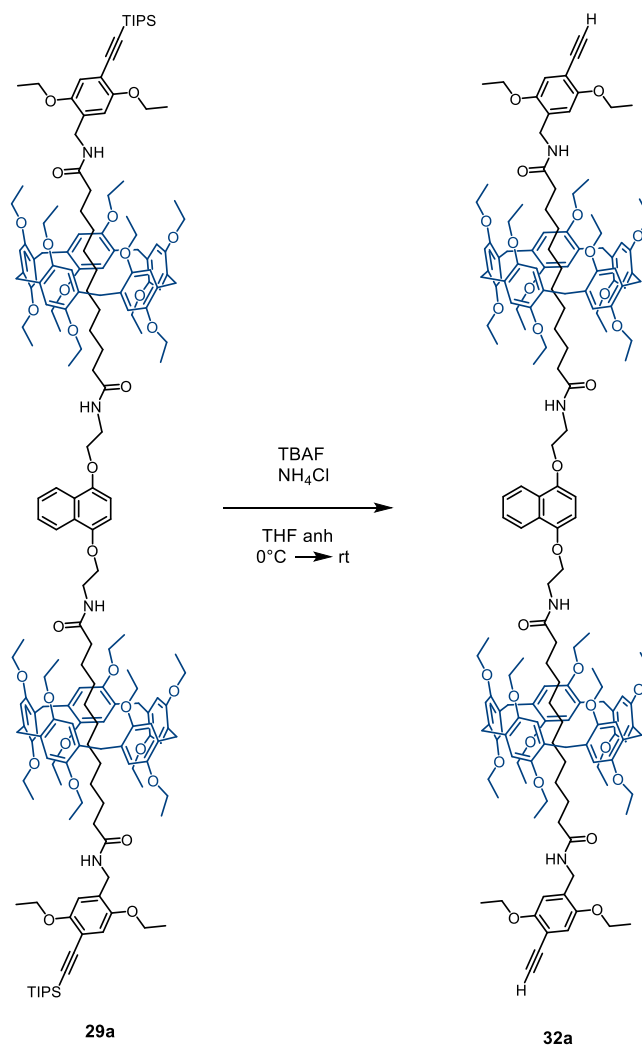


TBAF (0.2 mL, 0.2 mmol) was added slowly to a solution of **31** (330 mg, 0.04 mmol) in dry THF (5 mL) at 0°C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 1h30. The solution was filtered on celite and solvent was evaporated. Purification by column chromatography (CH₂Cl₂ / MeOH 3%) followed by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) gave compound **32** (295 mg, 93%) was obtained as an orange glassy solid. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 8.24 (m, 2H), 7.64 (s, 10H), 7.59 (d, *J* = 4.4 Hz, 10H), 7.58 (m, 4H), 7.43 (m, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.69 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 6.59 (s, 10H), 6.58 (s, 10H), 4.67 (m, 62H), 4.59 (m, 26H), 4.29 (m, 42H), 4.22 - 4.10 (m, 22H), 4.05 (m, 24H), 4.02 - 3.94 (m, 96H), 3.29 (s, 2H), 3.27 (s, 20H), 2.05 (t, *J* = 7.6, 4H), 1.99 (s, 8H), 1.76 (m, 4H), 1.37 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.33 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.09 (m, 4H), 0.68 (m, 4H), 0.08 (s, 4H), -0.61 - -0.77 (m, 8H), -1.46 (m, 8H), -1.74 (s, 4H) ppm. ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 173.88, 173.56, 154.41, 150.35, 149.36, 148.41, 148.36, 146.59, 148.58, 130.08, 128.42, 128.41, 126.18, 125.79, 121.88, 119.51, 116.60, 115.04, 114.99,

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

114.45 110.60, 104.59, 80.76, 80.27, 75.82, 75.78, 69.59, 69.57, 68.69, 68.67, 66.91, 66.72, 66.70, 66.57, 66.54, 65.38, 64.44, 50.24, 39.23, 38.58, 36.61, 29.79, 29.64, 29.20, 29.09, 28.78, 28.56, 28.40, 28.20, 28.16, 14.75 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 7878.53 [M+H]⁺, calcd for C₄₁₄H₄₀₈O₃₄N₆₆Fe₂₀: 7877.00.

Compound 32a:

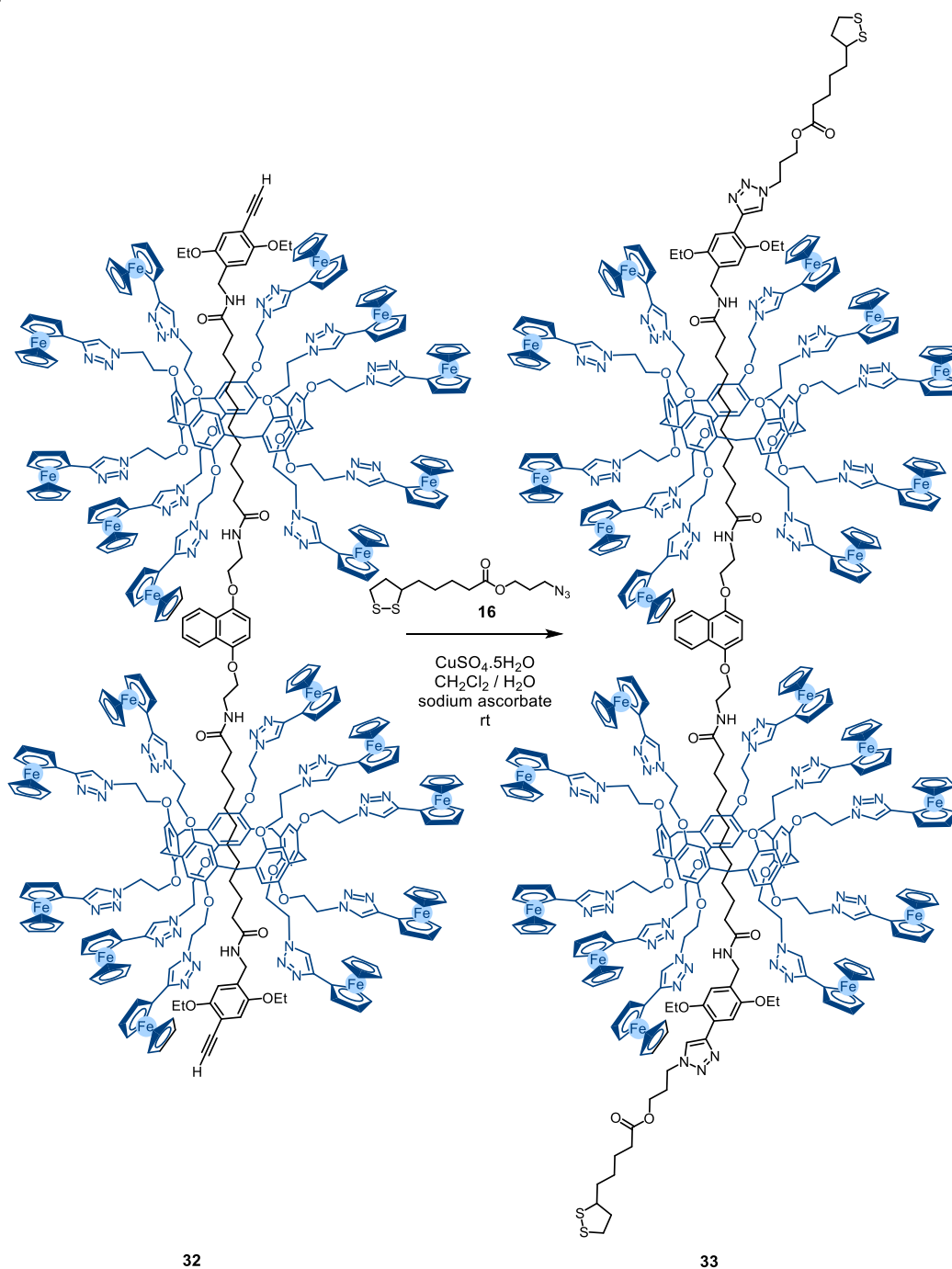


TBAF (0.18 mL, 0.18 mmol) was added slowly to a solution of **29a** (281 mg, 0.08 mmol) in dry THF (1.5 mL) at 0°C. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 3h. Then, NH₄Cl aq (10 mL) was added and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with H₂O (3 x 20 mL). Purification by column chromatography (SiO₂; CH₂Cl₂/MeOH 1%) gave compound **32a** (221 mg, 87%) as a colourless oil. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 8.44 (m, 2H), 7.59 (m, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 6.88 (d, J = 11.8 Hz, 20H), 6.82 (s, 2H), 6.25 (q, J = 6.3 Hz, 2H), 6.07 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.42 (m, 4H), 4.22 (m, 4H), 4.07 (dq, J = 15.9, 7.0 Hz, 8H), 3.98 (m, 20H), 3.84 (m, 24H), 3.74 (s, 20H), 3.32 (s, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.44 (m, 42H), 1.8 (t, J = 7.1 Hz, 30H), 1.17 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 1.05 (m, 4H), 0.32 (m, 4H), 0.20 (m, 8H), -0.12 (m, 8H), -1.02 (m,

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

4H), -1.30 (m, 4H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 174.06, 173.05, 154.79, 150.85, 150.19, 149.97, 149.02, 130.22, 128.87, 128.62, 126.73, 126.30, 122.28, 116.89, 115.18, 115.11, 114.57, 111.22, 104.61, 81.17, 80.57, 68.03, 65.79, 64.76, 64.35, 63.85, 39.47, 39.30, 37.29, 36.94, 30.81, 30.61, 30.42, 29.91, 29.41, 28.72, 28.68, 28.34, 26.49, 25.30, 15.66, 15.60, 15.20, 15.14 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 2854.69 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{174}\text{H}_{228}\text{O}_{30}\text{N}_4$: 2854.64. Elemental Anal. Calcd (%) for $(\text{C}_{174}\text{H}_{228}\text{O}_{30}\text{N}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$: C 72.72; H 8.07; N 1.95; found C 72.57; H 8.02; N 2.00.

Compound 33:

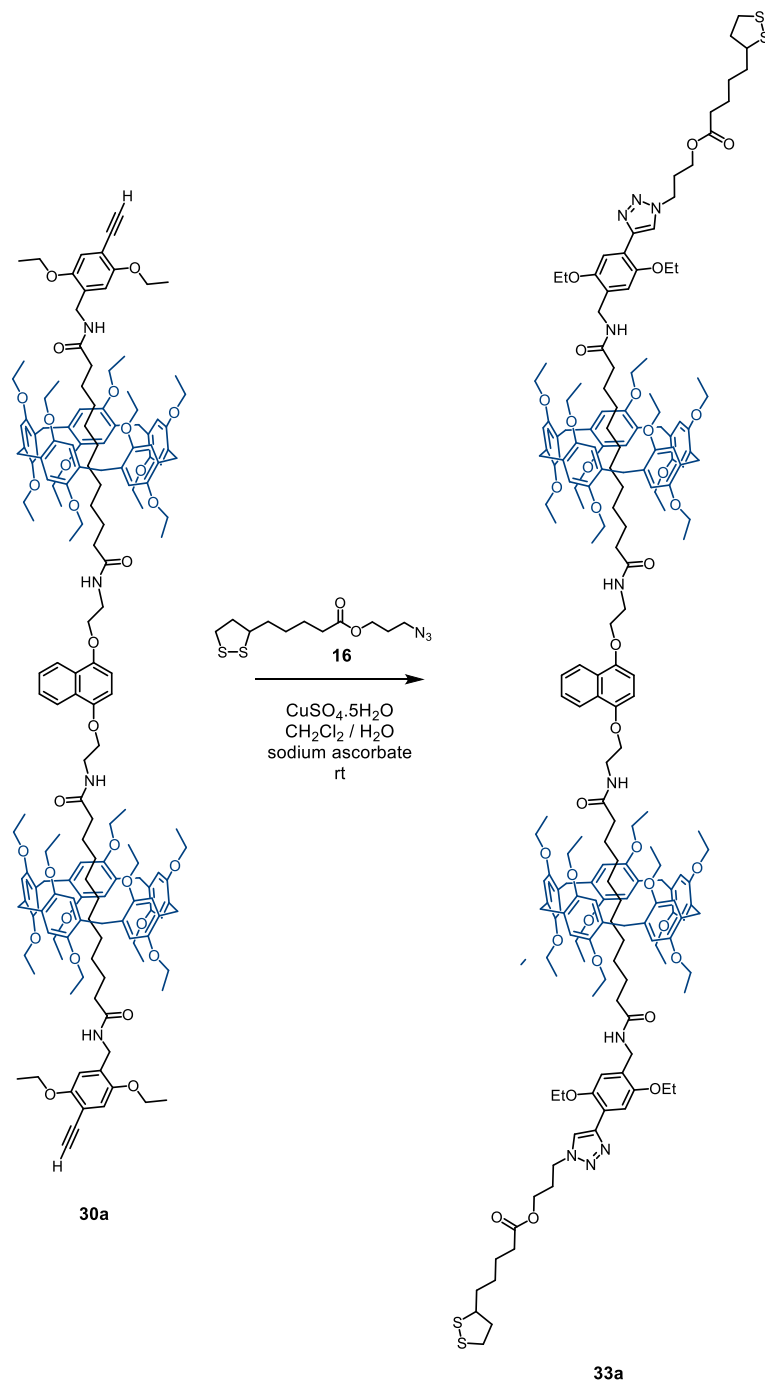


4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

CuSO₄.H₂O (0.003 g, 0.013 mmol) was added to a solution of **32** (0.264 g, 0.033 mmol), sodium ascorbate (0.008 g, 0.040 mmol) and compound **16** (0.035 g, 0.120 mmol) in a mixture 3:2 CH₂Cl₂/H₂O (2 mL). After 7 days, the solution was washed with H₂O (3 x 100 mL) and extracted with CH₂Cl₂. Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH₂Cl₂) followed by column chromatography (SiO₂; eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1%) gave **33** (0.248 g, 92%) as an orange glassy product. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 8.25 (m, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.65 (s, 10H), 7.61 (d, *J* = 4.2 Hz, 10H), 7.57 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.51 (h, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.41 (m, 2H), 7.13 (s, 2H), 6.71 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.56 (d, *J* = 6.8 Hz, 20H), 4.78 - 4.65 (m, 66H), 4.63 (dd, *J* = 5.8, 2.6 Hz, 4H), 4.60 - 4.48 (m, 22H), 4.40 (m, 6H), 4.31 - 4.22 (m, 50H), 4.21 - 4.11 (m, 28H), 4.11 - 4.02 (m, 30H), 4.02 - 3.95 (m, 104H), 3.55 (m, 2H), 3.29 (s, 20H), 3.15 (m, 2H), 3.09 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 2.21 (m, 12H), 2.05 (m, 4H), 1.88 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.79 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.72 - 1.56 (m, 8H), 1.42 (dt, *J* = 12.9, 7.0 Hz, 18H), 1.11 (m, 4H), 0.72 (m, 4H), 0.09 (m, 4H), -0.57 (m, 4H), -0.76 (m, 4H), -1.34 - -1.58 (m, 8H), -1.74 (s, 4H) ppm. ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 173.94, 173.50, 173.09, 151.02, 149.42, 149.40, 149.11, 148.46, 148.42, 146.63, 142.91, 128.47, 128.43, 127.79, 126.24, 126.22, 125.83, 123.36, 121.94, 119.56, 118.98, 115.09, 115.01, 113.90, 110.48, 104.65, 75.80, 69.60, 68.70, 67.53, 67.48, 66.97, 66.94, 66.74, 66.59, 66.57, 64.64, 64.52, 60.86, 56.43, 53.87, 50.30, 47.07, 40.25, 39.28, 38.78, 38.54, 36.65, 34.56, 33.85, 29.84, 29.45, 29.31, 29.13, 28.84, 28.73, 28.52, 28.46, 28.28, 28.25, 26.23, 25.87, 24.63, 14.97, 14.95 ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, *m/z*): 8457.00 [M+2H]⁺, calcd for C₄₃₆H₄₄₆O₃₄N₇₀S₄Fe₂₀: 8455.83.

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

Compound 33a:



$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.005 g, 0.022 mmol) was added to a solution of **32a** (0.215 g, 0.075 mmol), sodium ascorbate (0.009 g, 0.045 mmol) and compound **16** (0.130 g, 0.45 mmol) in a mixture 3:2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (2 mL). After 3 days, the solution was washed with H_2O (3 x 50 mL) and extracted with CH_2Cl_2 . Purification by gel permeation chromatography (Biobeads SX1; eluent: CH_2Cl_2) followed by column chromatography (SiO_2 ; eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1%) gave **33a** (0.178 g, 69%) as a colourless oil. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.47 (m, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.55 (m, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.89 (d, J = 20.9 Hz, 20H), 6.74 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 6.40 (dt, J = 16.9, 6.0 Hz, 2H),

4 Synthèse de jonctions moléculaires à base de rotaxanes comprenant un pillar[5]arène fonctionnalisé avec des ferrocènes

6.17 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.55 – 4.44 (m, 8H), 4.22 (m, 8H), 4.15 (m, 8H), 4.04 - 3.90 (m, 22H), 3.89 - 3.78 (m, 22H), 3.74 (s, 20H), 3.68 (m, 2H), 3.56 (m, 2H), 3.20 - 3.07 (m, 4H), 2.46 (m, 2H), 2.33 (m, 8H), 2.04 (m, 4H), 1.89 (m, 2H), 1.66 (m, 8H), 1.49 (m, 16H), 1.44 (t, $J = 6.9$ Hz, 32H), 1.37 (td, $J = 6.9, 2.2$ Hz, 32H), 1.05 (m, 4H), 0.75 (m, 4H), 0.54 (m, 4H), 0.30 (s, 4H), -0.23 - -0.42 (m, 8H), -1.76 (m, 4H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 174.37, 173.38, 172.76, 151.30, 149.92, 149.59, 149.18, 148.73, 142.97, 128.77, 128.39, 127.68, 126.40, 126.14, 123.67, 122.04, 118.40, 115.11, 114.52, 114.29, 110.87, 104.02, 67.68, 64.67, 64.55, 64.26, 63.42, 60.97, 56.47, 47.62, 40.38, 39.64, 39.32, 38.63, 37.24, 36.65, 34.70, 34.04, 30.58, 30.54, 30.42, 30.27, 30.08, 29.58, 29.30, 28.90, 27.85, 27.51, 27.46, 26.34, 24.80, 24.74, 15.60, 15.49, 15.28$ ppm. MALDI-TOF MS (dithranol, m/z): 3433.67 $[\text{M}]^+$, calcd for $\text{C}_{196}\text{H}_{266}\text{O}_{34}\text{N}_{10}\text{S}_4$: 3433.83.

5 Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail de thèse avait pour thématique « *conception et synthèse de rotaxanes électro-actifs pour des études de voltampérométrie cyclique ultra-rapide* ».

Dans un premier temps, nous avons synthétisé plusieurs séries de rotaxanes complémentaires à base d'éthoxypillar[5]arène afin de déterminer l'influence que peut générer chaque «segment» de celui-ci. C'est-à-dire l'influence : d'un centre rédox utilisé comme bouchon, d'un ou deux pillar[5]arènes, des fonctions amides, esters ou éthers qu'engendrent les échanges de bouchons. Pour cela les méthodes de synthèse employées ont évolué au cours du temps, passant par une voie de synthèse statistique à une voie de synthèse dirigée. L'évolution des méthodes de synthèse ont permis la formation de [2]rotaxanes et [3]rotaxanes. Cela ajoute un critère supplémentaire à analyser via les études électrochimiques qui est l'influence de la distance entre les électrodes sur le transfert d'électrons.

Ces séries de produits électro-actifs ont été envoyées au Dr. Emmanuel Maisonhute du Laboratoire des Interfaces et Système Electrochimiques de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, et les premiers résultats des études électrochimiques ont montré que les systèmes synthétisés sont complexes et nécessitent de nombreuses mises au point afin de comprendre leurs comportements une fois qu'ils sont greffés sur des électrodes d'or. Il a été possible de déterminer les potentiels rédox de chaque système en solution, déterminer la position que prennent les molécules lorsqu'elles sont greffées sur une surface d'or et de différencier leur stabilité, dans le cas où elles possèdent un centre rédox ferrocène, un macrocycle pillar[5]arène ou encore une fonction ester ou amide. L'acquisition de ces données ont généré un intérêt grandissant sur la nature des systèmes d'étude et leurs synthèses.

C'est pourquoi dans un deuxième temps, un travail de méthodologie de synthèse a été élaboré. Ce dernier a fait évoluer la méthode de synthèse d'échange de bouchons, passant d'un synthon activé avec des bouchons dinitrophénols à un synthon activé avec des bouchons pentafluorophénols. Des avantages considérables découlent de cette découverte, comme une amélioration de rendement, l'interruption d'utilisation du dinitrophénol qui est un composé demandant une attention particulière, une purification simplifiée et de nouveaux échanges de bouchons avec des fonctions jusqu'ici impossibles à mettre en place avec les méthodes disponibles. L'utilisation de ces bouchons ne s'est pas limitée à la formation du [2]rotaxane à base de l'éthoxypillar[5]arène, il a été également utilisé avec un fulléropillararène. Associé à des bouchons photo-actifs tels que des bodipy, l'élaboration de rotaxanes photo-actifs a ainsi été possible.

Dans un dernier temps, nous avons associé l'amélioration des méthodes de synthèse à la formation de systèmes électro-actifs plus complexes pour des études de transfert d'électrons à l'échelle de la molécule. La dernière voie de synthèse a été mise en œuvre pour former un synthon actif portant des bouchons pentafluorophénols et le bromopillar[5]arène comme macrocycle. Cette structure moléculaire étant un échafaudage idéal pour y insérer des centres rédox par réaction de chimie click. Afin de compléter le travail élaboré au chapitre 2, nous avons fait le choix d'y insérer comme centre rédox des ferrocènes. L'utilisation de ce nouveau synthon donne la possibilité d'effectuer des mono-échange de bouchons, permettant l'obtention de [2]rotaxane dissymétrique. Ce dernier avantage a permis de former un [3]rotaxane électro-actif comportant vingt ferrocènes en périphérie. Ainsi les processus de transfert d'électrons aux interfaces et saut d'électrons entre les centres rédox assemblés au sein de la structure supramoléculaire sera l'objet des prochaines études pour l'équipe du Dr. Emmanuel Maisonhaute.

À la suite de ces travaux, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Les travaux futurs viseront à former des structures non symétriques par la combinaison de groupes fonctionnels électro-actifs différents pour les macrocycles au sein d'un [3]rotaxane. Ainsi il peut être imaginé former un [3]rotaxane possédant dix ferrocènes sur la partie supérieure (proche de la pointe conductrice) et l'éthoxypillar[5]arène sur la partie

inférieure. Cela complétera ainsi les études électrochimiques des dernières structures élaborées. Enfin il est également possible de créer un [3]rotaxane comportant des centres rédox différents de part et d'autre de la structure, comme un système possédant dix ferrocènes sur la partie supérieure et dix porphyrines sur la partie inférieure. Ce dernier cas sera un challenge supplémentaire tant dans la conception synthétique de la structure moléculaire que pour la mise en œuvre des études électrochimiques qui nécessiteront, sans doute, un perfectionnement des techniques expérimentales.

Synthèse de rotaxanes pour des études de voltampérométrie cyclique ultra-rapide

Résumé

Analogues aux cyclotrivrétrilènes et aux calix[*n*]arènes, les pillar[*n*]arènes sont composés de *n* unités hydroquinoliques reliés entre elles par un pont méthynélique en position *para*. Ces macrocycles ont été utilisés en tant que supports fonctionnalisables afin de préparer divers nanomatériaux. Dans ce contexte, le développement de différentes stratégies de synthèse pour la formation de [2]rotaxanes électro-actifs a été réalisé. Les études de voltampérométrie cyclique ultra-rapide associées ont permis d'accéder à l'influence de chaque élément au sein du rotaxane. Dans un second temps, l'amélioration d'une stratégie d'échange de bouchons *via* la formation d'un nouveau synthon à bouchons échangeables pentafluorophénols, a permis de générer des [2]rotaxanes dissymétriques, portant le pillar[5]arène comme macrocycle et des fonctions amides, esters ou thioethers comme bouchons. Les bouchons échangeables pentafluorophénols ont pu être utilisés pour la construction de [2]rotaxanes photo-actifs *via* l'utilisation du fulléropillar[5]arène comme macrocycle. Le nouveau synthon à bouchons échangeables pentafluorophénols associé au bromopillar[5]arène a rendu possible la formation d'oligorotaxanes portant des centres rédox / éléments électro-actifs en périphérie du macrocycle. Ces synthèses sont appliquées à la formation de rotaxanes pour la préparation de nanomatériaux.

Mots-clés : chimie supramoléculaire, pillar[5]arène, bromopillar[5]arène, échange de bouchons, [2]rotaxane, oligorotaxanes, électro-actifs.

Abstract

Analogous to cyclotrivrétrilenes and calix[*n*]arenes, pillar[*n*]arenes are composed of 1,4-disubstituted hydroquinolic subunits linked by methylene bridges in their *para* positions. This macrocyclic core has been used as a compact scaffold for the preparation of nanomaterials. In this context, the development of different synthesis strategies for the formation of electroactive [2] rotaxanes has been carried out. The ultra-fast cyclic voltammetry studies allowed to give access to the impact of each elements within the rotaxane. Then, the improvement of a stoppers exchange method has been developed. In this case a new synthon with pentafluorophenol esters as exchangeable stoppers has been synthesised, to generate asymmetric [2]rotaxanes based on pillar[5]arene and with amide, ester or thioether functions. Furthermore, the exchangeable pentafluorophenol stoppers strategy could be used for the construction of photoactive [2]rotaxanes based on a fulleropillar[5]arene. The new synthon with pentafluorophenol esters as exchangeable stoppers combine with bromopillar[5]arene, gives access to oligorotaxanes with redox centers / electro-active elements on the periphery of the macrocycle. These syntheses are applied to the formation of rotaxane scaffolds for the preparation of nanomaterials.

Keywords: supramolecular chemistry, pillar[5]arene, bromopillar[5]arene, stoppers exchange, [2]rotaxane, oligorotaxane, electro-active.