



HAL
open science

Pinces moléculaires commutables pour des organogels stimulables

Pablo Msellem

► **To cite this version:**

Pablo Msellem. Pinces moléculaires commutables pour des organogels stimulables. Chimie de coordination. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS357 . tel-04910654

HAL Id: tel-04910654

<https://theses.hal.science/tel-04910654v1>

Submitted on 24 Jan 2025

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

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

Sorbonne Université

École doctorale Chimie Moléculaire Paris Centre – ED 406

Institut Parisien de Chimie Moléculaire – UMR 8232

Laboratoire de Réactivité de Surface – UMR 7197

Pinces moléculaires commutables pour des organogels stimulables

Par Pablo MSELLEM

Thèse de doctorat de chimie moléculaire

Dirigée par Guillaume Vives et Clément Guibert

Présentée et soutenue publiquement le 11 octobre 2024

Devant un jury composé de :

Mme. Emilie MOULIN	Directrice de recherche – Université de Strasbourg	Rapportrice
M. Sébastien GOEB	Directeur de recherche – Université d’Angers	Rapporteur
Mme. Reiko ODA	Directrice de recherche – Université de Bordeaux	Examinatrice
M. Guillaume IZZET	Directeur de recherche – Sorbonne Université	Examinateur
M. Guillaume VIVES	Maître de conférences – Sorbonne Université	Directeur
M. Clément GUIBERT	Maître de conférences – Sorbonne Université	Co-encadrant

Un jour, peut-être...

Sommaire

Liste des abréviations.....	9
Chapitre I : Introduction.....	15
I) Le mouvement moléculaire dans les processus complexes	18
1) Machines moléculaires : définition.....	18
2) Exploitation du mouvement moléculaire dans les processus biologiques	20
3) Défis de l'utilisation du mouvement moléculaire artificiel	23
II) Matériaux organiques 3D stimulables : présentation et exemples d'utilisation de machines moléculaires	24
1) Matériaux organiques 3D stimulables	24
2) Modulation des propriétés du matériau.....	29
3) Mouvement macroscopique	33
4) Transitions sol-gel.....	39
5) Conclusion.....	43
III) Pincés moléculaires commutables pour le contrôle d'organogels	44
1) Pincés moléculaires commutables.....	44
2) Travaux précédents	46
3) Objectifs	48
Chapitre II : Etude de complexes platine(II)-salphen et de leurs propriétés d'organogélation	51
I) Métallogélateurs à base de platine(II).....	53
1) Métallogels.....	53
2) Complexes de platine(II) métallogélateurs	54
3) Vers de nouveaux gélateurs à base de complexes salphen-Pt(II)	58
II) Synthèse de complexes platine(II)-salphen portant des groupements gélifiants	58
III) Propriétés d'organogélation	60
1) Tests de gélation macroscopique	60
2) Propriétés mécaniques des gels.....	62
3) Analyse structurale de l'assemblage	66
IV) Conclusion.....	84
Chapitre III : Pincés moléculaires commutables pour la formulation d'organogels stimulables.....	85

I) Design et synthèse	88
1) Design moléculaire et rétrosynthèse	88
2) Synthèse des pinces moléculaires P1 – Première stratégie	89
3) Optimisation du couplage final – Stratégies alternatives	94
4) Caractérisation des pinces P1	104
II) Etudes de la commutation en solution	109
1) Dosage UV-Visible	109
2) Analyses RMN	112
3) Propriétés de luminescence.....	114
III) Propriétés d'organogélation	117
1) Screening.....	117
2) Propriétés mécaniques des gels.....	118
3) Structuration de l'assemblage.....	123
4) Effet de l'assemblage sur les propriétés de luminescence.....	126
IV) Transitions sol-gel par commutation du système	127
1) Ouverture-fermeture par ajouts séquentiels.....	127
2) Processus autonome à l'aide de carburants chimiques	133
V) Conclusion	142
Chapitre IV : Modifications structurales des pinces, vers de nouveaux organogélateurs	145
I) Effet de l'inversion du mouvement sur la gélation	148
1) Synthèse d'une pince moléculaire 4,4''	148
2) Etude de commutation	151
3) Tests d'organogélation	152
4) Perspectives	152
II) Changement de métal pour de nouvelles interactions	153
1) Concept et résultats préliminaires.....	153
5) Synthèse des pinces zinc(II)-salphen P3.....	155
III) Stratégies de post-fonctionnalisation des systèmes platine(II)	163
1) Concept	163
2) Post-fonctionnalisation des complexes platine(II)-salphen : stratégie ester.....	164
3) Vers de nouvelles propriétés de gélation.....	168
4) Synthèse de pinces moléculaires post-fonctionnalisables	170
IV) Conclusion	174
Conclusions et perspectives	175

Experimental section	181
I) General analytical and synthetic methods.....	183
II) MALDI-TOF experiments – General sample preparation procedure	183
III) UV-Vis titration of the tweezers	183
IV) NMR switching of the Tweezers	185
V) Luminescence studies	185
VI) Gels preparation	186
VII) SEM experiments	186
VIII) Cryo-TEM experiments.....	187
IX) SAXS experiments	187
X) DLS – Turbidimetry experiments	187
XI) Rheology experiments.....	188
XII) Synthetic procedures.....	189
XIII) Single crystal X-ray diffraction experiments	336
Bibliographie	339

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Ac	Acétyle
ADN	Acide Désoxyribonucléique
ADP	Adénosine DiPhosphate
Alk	Alkyle
ATP	Adénosine TriPhosphate
bpy	2,2'-bipyridine
bu	Butyle
CBPQT	Cyclobis(paraquat-p-phenylene)
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CD	Cyclodextrine
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CL	Cristaux liquides
COSY	<i>Homonuclear Correlation Spectroscopy</i> (Spectroscopie de corrélation homonucléaire)
cryo	Cryogénique
CuAAC	Cycloaddition d'Alcyne Catalysée au Cuivre
d	Doublet
DABAL-Me ₃	Adduit Bis(trimethylaluminum)-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
DCM	Dichlorométhane
DCTB	trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile
DFT	<i>Density Functionnal Theory</i> (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DIPEA	Diisopropyléthylamine
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Diffusion dynamique de la lumière)
DMAP	4-(Diméthylamino)pyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
DRX	Diffraction des rayons X
Equiv.	Equivalent
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> (Ionisation par électronébuliseur)
EM	<i>Electron Microscopy</i> (Microscopie Electronique)
Et	Ethyle

Liste des abréviations

EtOH	Ethanol
hept	Septuplet
hex	Sextuplet
ILCT	<i>Intra Ligand Charge Transfert</i> (Transfer de charge intra-ligand)
IR	Infrarouge
LC	<i>Ligand Centered</i> (Centré sur le ligand)
LMWG	<i>Low Molecular Weight Gelator</i> (Gélateur de Faible Poids Moléculaire)
m	Multiplet
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i> (Désorption-Ionisation laser assistée par matrice)
MC	<i>Metal centered</i> (Centré sur le métal)
ME	Microscopie Electronique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfert</i> (Transfer de charge metal-ligand)
MMLCT	<i>Metal-to-Metal to Ligand Charge Transfert</i> (Transfer de charge metal-metal-ligand)
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i> (Réseau métallo-organique)
NOE	<i>Nuclear Overhauser Effect</i> (Effect Overhauser Nucléaire)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> (Spectroscopie d'Effet Overhauser Nucléaire)
Ph	Phényle
ppm	Partie par million
q	Quadruplet
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	Singulet
salen	N,N'-disalicylidene-o-ethylenediamine
salphen	N,N'-disalicylidene-o-phenylenediamine
SAXS	<i>Small Angle X-ray Scattering</i> (Diffusion des Rayons X aux petits angles)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopie Electronique à Balayage)
t	Triplet
TA	Température ambiante
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride

Liste des abréviations

TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopie Electronique en Transmission)
terpy	Terpyridine
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyl
TMSA	Triméthylsilylacétylène
TOF	<i>Time of flight</i> (Temps de vol)
tren	Tris(2-aminoethyl)amine
tf	Triflate
TTF	Tétrathiafulvalène
UPy	Ureidopyrimidinone
UV	Ultra-violet
WAXS	<i>Wide Angle X-ray Scattering</i> (Diffusion des Rayons X aux grands angles)

Chapitre I : Introduction

Chapitre I : Introduction

Comme défini par Lehn en 1995, la chimie supramoléculaire est le domaine qui étudie le comportement de la matière « au-delà de la molécule ».^[1] Cette chimie s'intéresse donc aux interactions non-covalentes entre molécules et à la formation des édifices maintenus par ce type d'interactions, mais également au mouvement au sein de ces assemblages.^[2] Depuis les années 1990, ce champ de recherche a vu se diversifier les moyens de contrôler précisément le mouvement à l'échelle moléculaire et donné naissance au sous-domaine des machines moléculaires.^[3,4] En effet, les chimistes ont développé un grand nombre de systèmes capables d'effectuer un mouvement moléculaire contrôlé en réponse à un stimulus. La question qui se pose à l'heure actuelle est celle de l'application de ces systèmes et de l'utilisation du mouvement moléculaire pour des applications concrètes à l'échelle macroscopique. Il est ainsi question de ne pas restreindre l'usage du mouvement à l'échelle de la molécule seule, mais de déterminer des moyens de le traduire à des échelles de taille supérieures (mésoscopiques, macroscopiques) comme le font les systèmes biologiques.^[5,6] Pour ce faire, un des domaines explorés par les chimistes supramoléculaires est celui de la chimie des matériaux et plus précisément des matériaux dits « stimulables ».^[7,8]

En effet, la recherche actuelle dans le domaine des matériaux connaît un intérêt croissant pour les systèmes dits « intelligents » ou *smart materials* pouvant modifier leur forme ou leurs propriétés en réponse à un stimulus extérieur tels que la lumière, la chaleur, le pH, l'introduction d'espèces chimiques ou les champs électromagnétiques.^[9] La nature des stimuli et les propriétés modulées sont multiples, ainsi que les domaines d'applications de ce type de matériau: biomédical (détecteurs, matériaux biomimétiques, matériaux électrorhéologiques),^[10-12] ingénierie civile (verres électrochromes ou thermochromes),^[13-15] ou encore industrie spatiale et militaire (matériaux à mémoire de forme, matériaux piézoélectriques).^[16-18] La composition de ces matériaux diffère en fonction des applications visées. On distingue ainsi les matériaux intelligents inorganiques (céramiques, alliages métalliques, etc.) des matériaux intelligents organiques très souvent composés de polymères.^[19] Le changement des propriétés des matériaux intelligents suite à un stimulus provient généralement de la modification de la structure à l'échelle moléculaire du matériau, menant à une modification de ses propriétés physiques ou chimiques. Plus spécifiquement, l'utilisation de systèmes basés sur des interactions supramoléculaires permet l'accès à une grande diversité de réponses et de propriétés par un contrôle fin du design des composants du matériau.^[20,21] Ainsi, l'utilisation de machines moléculaires, capables d'effectuer des mouvements contrôlés en réponse à un stimulus pour provoquer une réorganisation du matériau à l'échelle moléculaire, constitue une voie de développement innovante pour la création de nouveaux systèmes intelligents.

Ce chapitre se propose dans un premier temps d'introduire le concept de machines moléculaires et de montrer les usages qui en sont faits dans la nature pour produire des effets méso et macroscopiques à partir de mouvement moléculaire. Dans un second temps sera présentée une brève revue de l'usage des machines moléculaires en tant que constituants de matériaux tridimensionnels stimulables, ceci afin d'introduire les objectifs de ce travail de thèse qui portera sur la synthèse de pinces moléculaires commutables pour la conception de gels supramoléculaires stimulables.

I) Le mouvement moléculaire dans les processus complexes

1) Machines moléculaires : définition

Les machines moléculaires, nommées par analogie avec les machines macroscopiques, sont des molécules ou assemblages discrets de molécules capables d'effectuer un mouvement mécanique à l'échelle moléculaire en réponse à un stimulus (irradiation, changement de pH, apport de chaleur, coordination, redox...).^[2,3,22] Par opposition au mouvement Brownien aléatoire, les machines moléculaires réalisent un mouvement contrôlé prédéfini par leur structure moléculaire. La classification des machines moléculaires se fait alors en deux grandes familles selon le mouvement qu'elles sont capables d'effectuer (voir Figure 1) :

- Les moteurs moléculaires, qui effectuent un mouvement unidirectionnel continu (rotation, translation) et produisent un travail non nul. Leur mouvement nécessite une source d'énergie autre que l'agitation thermique pour maintenir leur fonctionnement hors-équilibre. On peut notamment citer les marcheurs moléculaires, les moteurs rotatifs unidirectionnels, les nanovoitures ou les pompes moléculaires. Pour obtenir un mouvement unidirectionnel, des mécanismes de cliquets moléculaires d'énergie ou d'information sont très souvent utilisés dans ces systèmes.^[4,23-29]
- Les commutateurs moléculaires, qui sont quant à eux capables de passer entre plusieurs états stables (conformation, position relative des composants) en réponse à un stimulus. Leur mouvement moléculaire est réversible et ne permet pas de fournir un travail. Les navettes moléculaires et les pinces moléculaires commutables sont des exemples courants de commutateurs moléculaires.^[4,28,30]

Depuis les années 1980 et les premiers travaux de Jean-Pierre Sauvage sur les molécules entrelacées et les premiers caténanes commutables,^[31] le développement des machines moléculaires synthétiques a vu émerger nombre de structures et de systèmes permettant de réaliser une grande diversité de mouvements à l'échelle moléculaire.^[3,4,22] Les avancées réalisées dans ce domaine ont été récompensées en 2016 par le prix Nobel de chimie attribué aux professeurs J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart et B. L. Feringa « pour le design et la synthèse de machines moléculaires ».^[32]

Un des grands défis du domaine est maintenant d'utiliser le mouvement moléculaire de ces machines pour induire des actions concrètes dans des systèmes plus complexes.^[6,8,33] Cette démarche s'inspire de la nature qui utilise le mouvement moléculaire dans de nombreux processus biologiques à l'échelle de la cellule voire même de l'organisme.^[34,35]

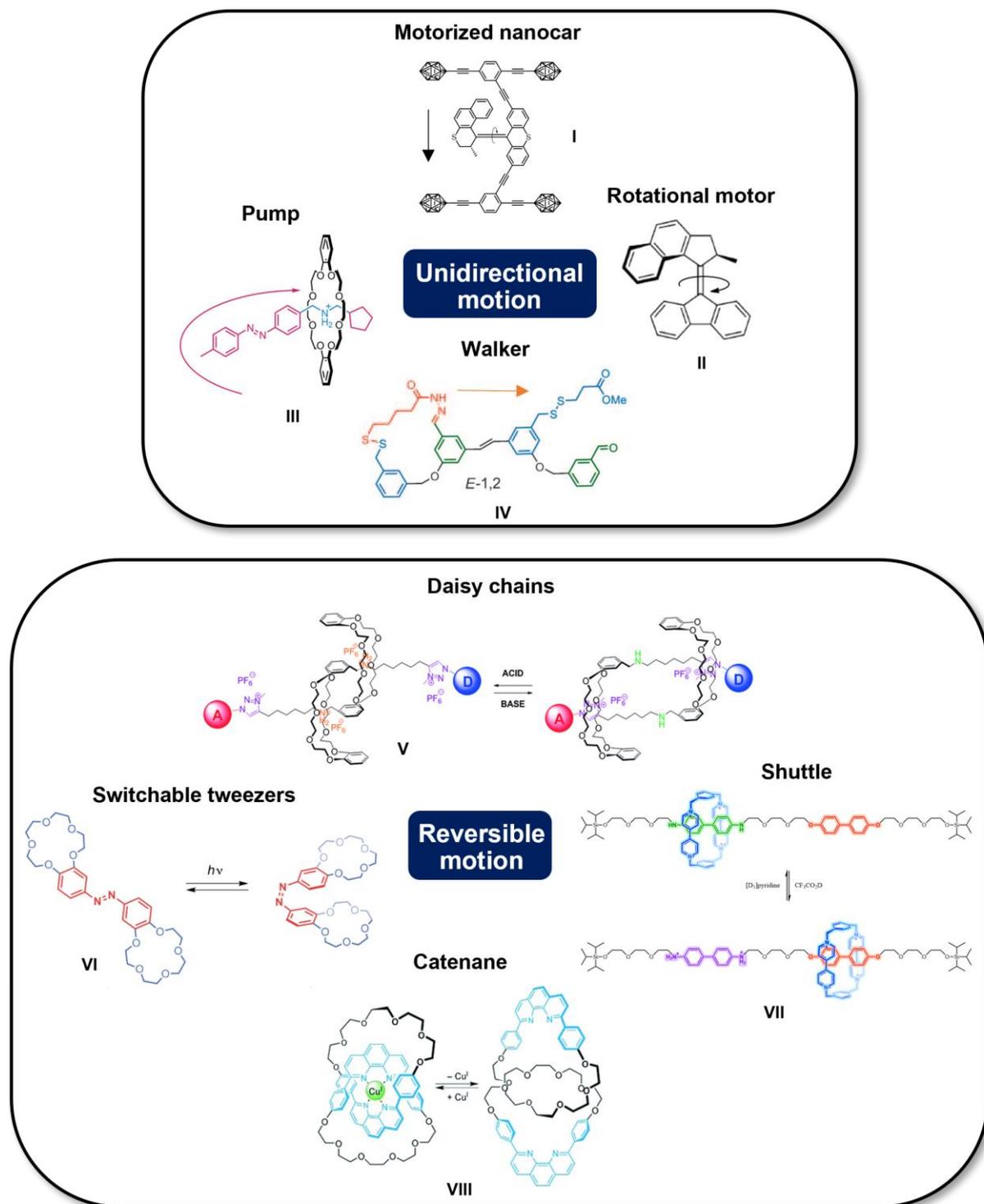


Figure 1 – Exemple de représentation de différentes familles de machines moléculaires selon leur type de mouvement : nanovoiture (adapté de la référence [36]), moteur rotationnel (reproduit de la référence [37]), pompe (reproduit de la référence [25]), marcheur (reproduit de la référence [38]), daisy chain (reproduit de la référence [39]), pinces commutables [40] (reproduit de la référence [40]), navette (reproduit de la référence [41]), caténanes commutables (reproduit de la référence [42])

2) Exploitation du mouvement moléculaire dans les processus biologiques

Dans le fonctionnement des organismes vivants, de nombreux processus biologiques font usage d'enzymes ou de protéines qui sont des machines moléculaires et dont le mouvement est nécessaire à la réalisation de leurs fonctions. Le stimulus utilisé pour induire le mouvement moléculaire dans ces systèmes est généralement l'ATP, source d'énergie principale des processus biologiques. [34,35,43-45]

Le mouvement effectué peut être utilisé pour des processus à l'échelle moléculaire, comme dans le cas des chaperonines. Ces protéines sont des récepteurs allostériques et des commutateurs moléculaires, dont le rôle est de corriger le repliement des polypeptides afin d'éviter des dysfonctionnements cellulaires dus à une mauvaise structure tridimensionnelle des protéines. [46-49] Dans le cas des chaperonines de type 1 retrouvées notamment chez *E. Coli*, ces protéines (nommées GroEL) possèdent trois domaines : un domaine ATPase capable de se lier à l'ATP, un domaine protéase capable de se lier aux polypeptides, et un domaine intermédiaire qui relie les deux précédents. Ces protéines forment des heptamères cycliques présentant une cavité cylindrique. La structure finale du système est composée de deux heptamères liés, présentant ainsi deux cavités qui alternent leur rôle : on parle de cavités *cis* et *trans* (voir Figure 2). [47-51] Lors de la complexation d'une protéine mal repliée au domaine protéase *cis* (Figure 2 étape A), la liaison d'une molécule d'ATP au domaine ATPase induit un changement de conformation de ce dernier menant à un changement de forme de la cavité. Ce réarrangement dans l'espace permet premièrement l'internalisation complète du polypeptide dans la cavité. La nouvelle conformation permet ensuite la liaison à une protéine co-chaperonne (GroES) qui vient fermer la cavité et faire office de « couvercle » (Figure 2 étape B).

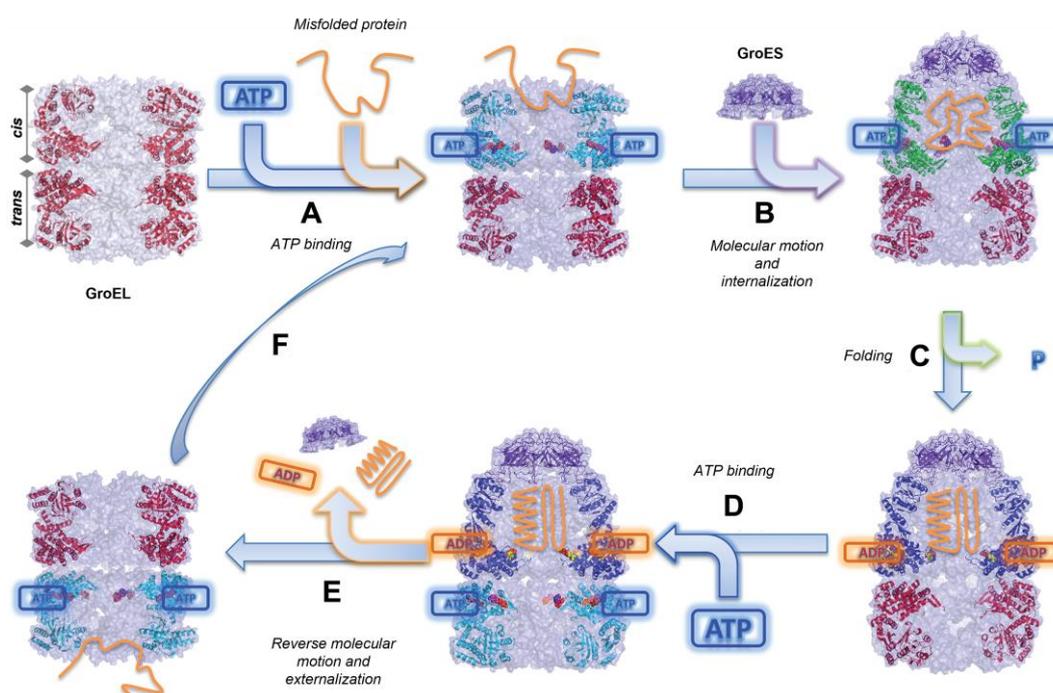


Figure 2 - Principe de la correction du repliement des polypeptides par le système chaperonine GroEL/GroES (adapté de la référence [51])

Une fois le polypeptide internalisé replié et l'ATP transformée en ADP (Figure 2 étape C), la protéine est externalisée après liaison d'ATP au domaine *trans* (Figure 2 étape D et E). Le système bascule, les cavités inversent leur rôle et le processus peut recommencer (Figure 2 étape F). Ici, le mouvement moléculaire est utilisé pour modifier les interactions intermoléculaires du système et permettre son activité.^[47-51] Ce type de changement d'affinité par un mouvement moléculaire est également présent dans les canaux ioniques responsables des transports d'ions dans les membranes cellulaires, ou encore dans la synthèse de l'ATP réalisée par l'ATP synthase.^[52-54]

Le mouvement moléculaire peut également être utilisé pour réaliser des processus à l'échelle de la cellule comme le transport d'organelles par les kinésines, qui sont des marcheurs moléculaires se déplaçant le long de microtubules grâce à un processus d'hydrolyse de l'ATP. Les microtubules sont des structures polymériques issues de l'autoassemblage de dimères de protéines de tubuline α et β . Ces deux tubulines sont respectivement chargées négativement et positivement. La structure des microtubules implique ainsi la présence d'une charge positive à une extrémité et d'une charge négative de l'autre. De ce fait, le mouvement de ces marcheurs est biaisé par le gradient de charge présent sur les microtubules.^[45,55,56] Les kinésines se déplacent généralement du centre vers l'extérieur de la cellule, soit l'extrémité positive des microtubules (voir Figure 3).^[55,57,58] Dans la structure générale des kinésines, les deux têtes de la protéine sont des domaines ATPase dont la consommation d'ATP module l'affinité avec les tubulines par un changement de conformation de ces domaines. Le cycle d'hydrolyse de l'ATP entraîne ainsi un cycle d'association/dissociation des têtes, qui avancent par un mouvement de « marche » biaisé par la directionnalité de la charge globale le long des microtubules. Ce mouvement moléculaire permet ainsi le déplacement d'objets liés à la queue des kinésines de type 1 ou le mouvement relatif des microtubules lors de la mitose cellulaire pour les kinésines de type 5, et plus généralement le fonctionnement de processus à l'échelle cellulaire.^[59]

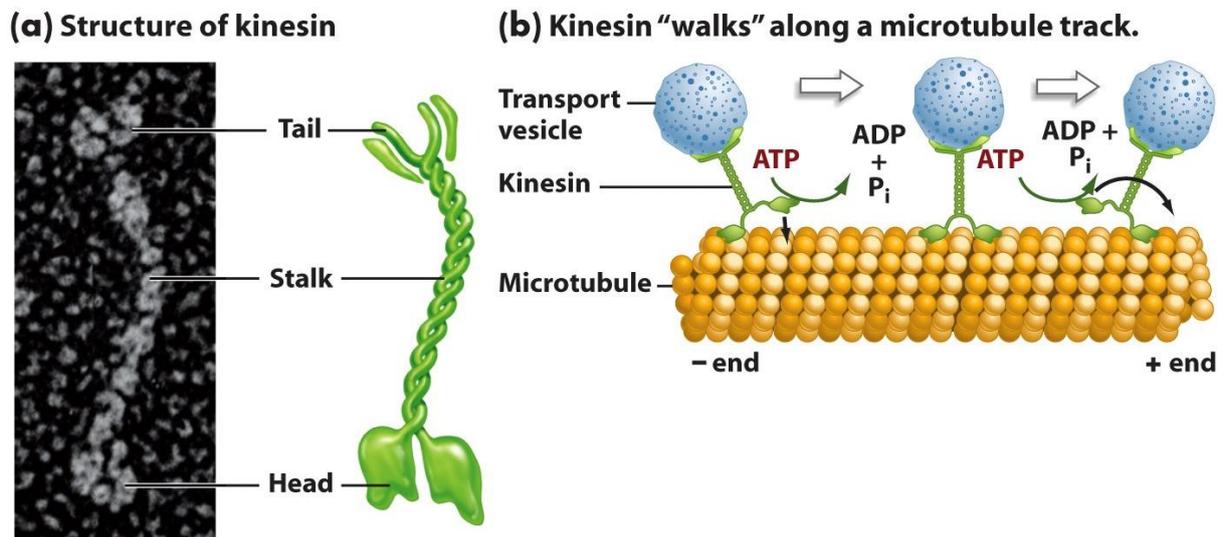


Figure 3 - Représentation du mouvement de marche de la kinésine-1 : a) image en microscopie électronique et représentation schématique de la protéine kinésine-1, b) mécanisme du mouvement de marche le long des microtubules (adapté de la référence ^[60])

La transduction d'un mouvement à l'échelle moléculaire vers l'échelle macroscopique est utilisée dans le cas de la contraction musculaire. Les muscles sont composés de longues cellules striées organisées en faisceaux. Ces cellules sont dites striées car composées d'un enchaînement de sarcomères, de sous unités finies elles-mêmes composées deux types de filaments : les filaments fins composés de protéines appelée actines et les filaments larges qui présentent à leur surface des protéines appelées myosines (voir Figure 4). A l'état de repos, l'interaction actine/myosine est inhibée par la troponine et la tropomyosine. Cette inhibition est levée suite à l'impulsion électrique neuronale qui libère du calcium sous forme de cation Ca^{2+} dans le milieu cellulaire (voir Figure 4 - Etape 1). La liaison actine/myosine peut alors s'établir sur plusieurs sites le long des fibres musculaires (voir Figure 4 - Etape 2). L'apport d'énergie par l'ATP permet ensuite à la myosine de se délier de l'actine, d'effectuer un mouvement moléculaire résultant en un changement de conformation et, après libération d'ADP, de se relier à une actine plus éloignée. Pour décrire ce mouvement brusque, on parle de « coup de force » de la myosine. Le retour à la conformation initiale de la myosine entraîne alors un déplacement du filament d'actine (voir Figure 4 - Etape 3). La myosine se lie ensuite à une nouvelle molécule d'ATP et peut recommencer le mouvement (voir Figure 4 - Etape 4 et 5). La réalisation de ce mouvement le long des filaments résulte en un raccourcissement des sarcomères et donc à une contraction générale du muscle à l'échelle macroscopique.^[61-63]

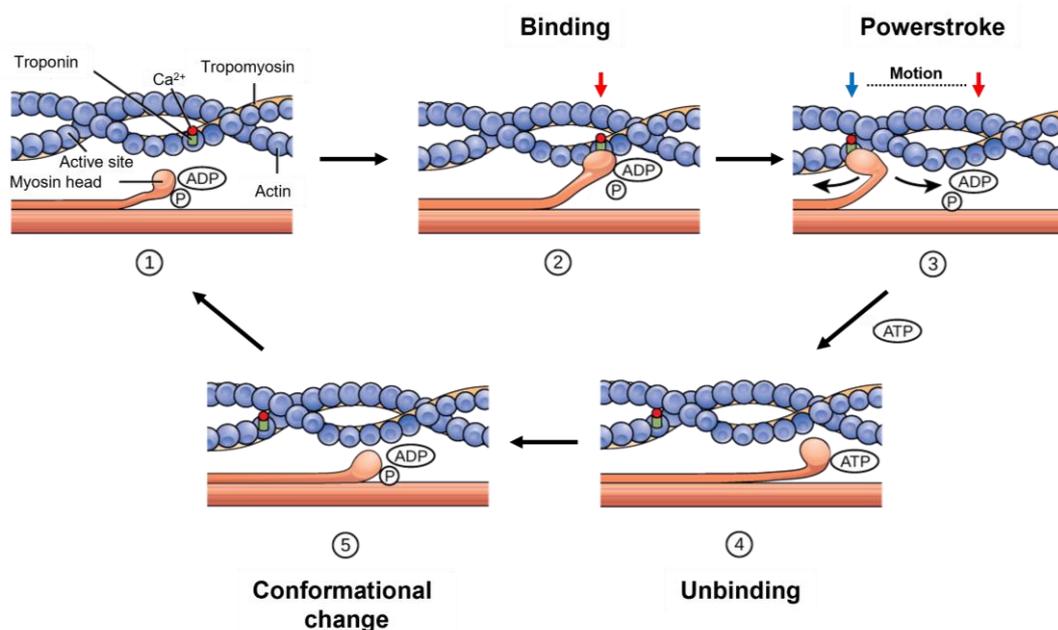


Figure 4 - Représentation du cycle de mouvement de la myosine impliqué dans la contraction musculaire (adapté de la référence ^[64])

Cet exemple présente un autre type d'utilisation du mouvement moléculaire où l'activation d'un ensemble de machines organisées aboutit à un résultat à une échelle supérieure par le mouvement collectif qui amplifie le résultat du mouvement. Dans le cas de la myosine qui ne se déplace que de quelques nanomètres individuellement, le résultat du mouvement global est quant à lui observable à l'échelle du centimètre. Un autre exemple de mouvement collectif réside dans le fonctionnement des

cils cellulaires par le mouvement relatif de microtubules permis par les dynéines, une autre catégorie de marcheurs moléculaires protéiques.^[65]

Les exemples d'usage du mouvement moléculaire fournis par la nature sont encore multiples (autopropulsion, catalyse, compaction de l'ADN) et ne peuvent pas être tous détaillés ici mais ont fait l'objet de nombreuses études.^[34,35,45] Les exemples sélectionnés montrent que les machines moléculaires peuvent être utilisées de plusieurs façons pour inspirer la conception de matériaux intelligents. Deux grands types d'utilisations sont alors envisageables :

- L'exploitation du mouvement à l'échelle moléculaire pour déformer ou déplacer un système de plus grande échelle, comme dans le cas des myosines ou des organelles transportées par des kinésines.
- La modulation de propriétés du système par une modification morphologique induite par le mouvement, que l'on retrouve par exemple dans le cas des chaperonines et des canaux ioniques.

Les chimistes se sont grandement inspirés de ce qu'était capable de réaliser la nature pour la conception de nouveaux matériaux et systèmes stimulables. Même si l'utilisation de systèmes hybrides impliquant des machines biologiques dans des matériaux synthétiques est une voie qui attire un certain intérêt,^[35,66,67] nous nous focaliserons dans la suite à la présentation de matériaux incorporant des machines moléculaires artificielles.

3) Défis de l'utilisation du mouvement moléculaire artificiel

L'exploitation fonctionnelle du mouvement de machines moléculaires synthétiques dans les matériaux se heurte à plusieurs limitations. Les systèmes naturels sont capables d'effectuer des tâches complexes et extrêmement spécifiques dans un milieu rempli d'autres systèmes fonctionnels, à un degré de précision encore lointain pour les systèmes synthétiques. Les machines naturelles fonctionnent de façon autonome, bénéficient d'une grande stabilité et d'une réversibilité du mouvement excellente. L'énergie nécessaire à leur mouvement est fournie par l'ATP qui est produite *in situ*. Ces caractéristiques permettent aux systèmes biologiques d'évoluer sur des très longues durées, de manière autonome et adaptable.^[34,45] La plupart des machines moléculaires synthétiques nécessite quant à elle un apport en énergie extérieur au système pour effectuer leur cycle de mouvement, ce qui limite leur fonctionnement autonome et donc leur applicabilité sur le long terme.^[3,5]

Pour l'heure, la plupart des études concernant les machines moléculaires synthétiques s'est concentrée sur leur fonctionnement en solution afin de développer des systèmes capables de réaliser les mouvements souhaités à l'échelle de la molécule diluée. En 2000, Balzani, Stoddart *et al.* concluaient leur revue des machines moléculaires sur la nécessité d'utiliser les systèmes décrits pour créer des systèmes nanoscopiques fonctionnels par une approche *bottom-up*.^[22] Ce n'est que plus récemment, à partir du milieu des années 2000, que des avancées ont été réalisées dans le domaine de l'exploitation du mouvement moléculaire artificiel. En 2015, la revue de Leigh *et al.* présentait plusieurs exemples de systèmes synthétiques capables d'utiliser le mouvement moléculaire pour réaliser des actions complexes (autopropulsion, commutation de propriétés, ...), mais encore peu impliquant des matériaux.^[3] L'étude et la compréhension du comportement des machines moléculaires dans les milieux condensés, ainsi que les façons d'effectuer des mouvements efficaces

dans ces conditions, reste encore un sujet d'étude important. Les deux récentes revues de Giuseppone *et al.* répertorient les différents travaux consacrés à l'exploitation du mouvement moléculaire à l'échelle macroscopique dans les matériaux intelligents.^[7,68]

Une propriété nécessaire à l'efficacité de l'exploitation du mouvement moléculaire est celle de la structuration fine du matériau et de l'organisation spatiale des machines. Cette structuration induit directement l'effet macroscopique qui sera produit par le mouvement moléculaire (mouvement macroscopique, commutation de propriétés) et constitue donc un point central de la conception du matériau.^[7,68,69] L'exemple des systèmes naturels montre effectivement qu'un fort degré d'organisation est nécessaire afin d'exploiter pleinement le mouvement des différentes machines. Dans le cas de la myosine, l'amplification est permise par une organisation des filaments adaptée à la directionnalité du mouvement final.^[62] Pour atteindre ce type d'organisation, une des premières solutions trouvées a été la fixation de machines sur des surfaces pour exploiter leur mouvement moléculaire. De nombreux exemples (monocouches, surfaces fonctionnalisées, etc.) ont ainsi été développés montrant la possibilité de créer du mouvement macroscopique ou de modifier des propriétés de systèmes bidimensionnels par le mouvement moléculaire.^[70,71] L'autre catégorie de systèmes développés, qui sera présentée ici, est celle des matériaux tridimensionnels organiques.

II) Matériaux organiques 3D stimulables : présentation et exemples d'utilisation de machines moléculaires

Dans cette partie nous allons nous intéresser au mouvement moléculaire de machines synthétiques dans des matériaux tridimensionnels. Comme nous l'avons vu, le fonctionnement collectif de machines moléculaires pour engendrer des effets macroscopiques nécessite un bon degré d'organisation de la structure. Ainsi, plusieurs types de matériaux organiques incorporant des machines moléculaires ont été développés dans la littérature sur la base des différentes classes de matériaux stimulables connus. Les différents types de matériaux qui seront abordés par la suite vont donc être présentés dans un premier temps, puis les systèmes stimulables seront abordés selon l'effet macroscopique provoqué par le mouvement : changement de propriété, mouvement/déformation et transition d'état sol-gel.

1) Matériaux organiques 3D stimulables

- Cristaux et MOFs:

Les cristaux solides sont des matériaux présentant une grande régularité dans leur structure du fait de la présence d'un réseau cristallin régulier. Leur nature de matériaux issus de l'autoassemblage de molécules permet un contrôle précis de la structure et des propriétés par la modulation des interactions intermoléculaires.^[72,73]

Un cas particulier de cristaux sont les réseaux métallo-organiques ou MOFs (Metal-Organic Frameworks), qui sont des matériaux cristallins constitués d'un réseau tridimensionnel de cations métalliques (ou de clusters métalliques) reliés par des ligands organiques. Ce réseau est poreux, ce qui donne aux MOFs une grande surface de contact et qui les rend intéressants pour des applications diverses comme la catalyse ou l'encapsulation de molécules invitées. Les MOFs peuvent répondre par

un stimulus en changeant la structure tridimensionnelle du réseau qui les compose, que ce soit par une modification des ligands, des cations métalliques ou l'interaction avec les invités. On parle alors de MOF flexible. [74,75] La structure interne des MOFs est contrôlable par le design moléculaire des ligands et les métaux utilisés. Ce type de réseau est très ordonné avec une forte directionnalité (tout comme les cristaux présentés au-dessus), ce qui peut permettre une amplification efficace du mouvement moléculaire et répondre au besoin de structuration forte mentionné précédemment. [76] Peu d'exemples de machines moléculaires intégrées directement dans la structure d'un MOF ont été rapportés. Le groupe de Loeb a décrit en 2012 la première utilisation de molécules entrelacées en tant que composant d'un MOF avec l'utilisation d'un [2]rotaxane en tant que ligand dont le macrocycle était capable d'effectuer un mouvement de rotation (ici non contrôlé) dans le matériau. [77,78] Plus tard, le même groupe a effectué la synthèse du ligand **IX** (voir Figure 5a) contenant une navette moléculaire dont le macrocycle 24-crown-8 éther se déplace rapidement entre deux stations benzimidazole (voir Figure 5b). Ce ligand capable de former un réseau avec des nœuds Zn_4O où la navette s'inclut dans les pores du réseau cristallin (voir Figure 5c) et où le mouvement non contrôlé des macrocycles dans le réseau est observé à une vitesse de 548 déplacements du macrocycle par seconde à 306 K. Cette vitesse de mouvement peut être diminuée en refroidissant le système (283 déplacements par seconde à 298 K) et augmenté en chauffant (4 690 déplacements par seconde à 334 K). Le mouvement dans ce système n'est cependant pas encore contrôlé par un stimulus externe mais a démontré la possibilité de faire se déplacer directionnellement des composants de machines moléculaires à l'intérieur d'un réseau cristallin. [79]

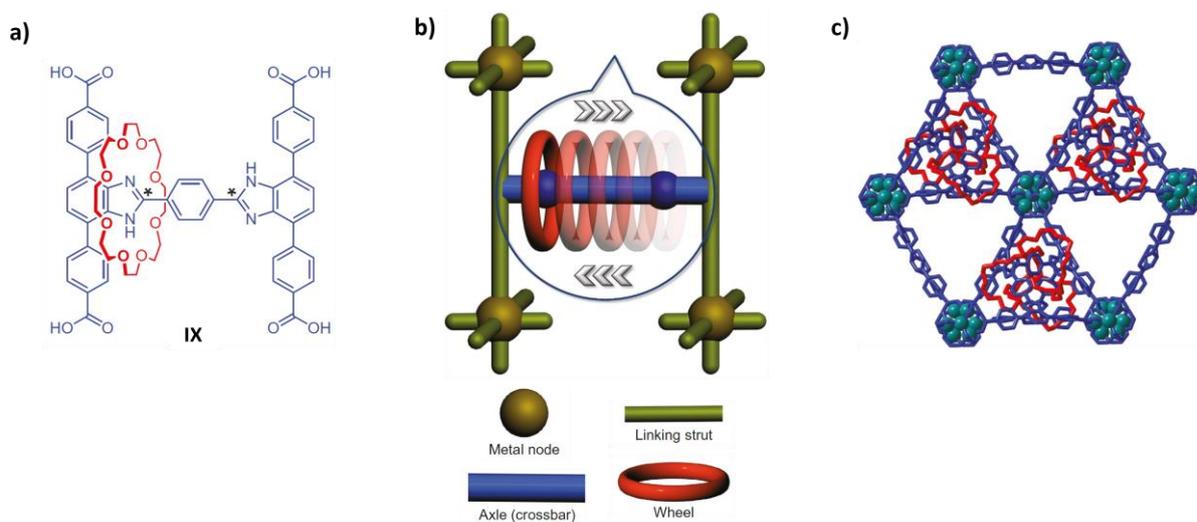


Figure 5 – a) Structure du ligand **IX**, b) schéma de principe du mouvement de la navette, c) structure cristalline du MOF UWDM-4 à partir du ligand **IX** et de cluster de zirconium Zn_4O (adapté de la référence [79])

- Cristaux liquides :

Les cristaux liquides (CL) sont des matériaux présentant les propriétés macroscopiques d'un liquide mais dont les molécules qui les composent sont organisées de manière ordonnée comme dans un cristal. Cet état intermédiaire de la matière a été découvert en 1888 par Reinitzer et est étudié pour ses applications depuis 1968 avec les travaux pionniers de Heilmeyer sur l'affichage LCD (*Liquid Crystal*

Display).^[80] Ils sont particulièrement utilisés dans le domaine des matériaux stimulables pour leur grande réactivité aux stimuli de tous types qui induisent un changement de structuration de la phase cristalline ou son mouvement.^[81] Leurs applications sont multiples et la compréhension de leur fonctionnement est grande ; ces derniers font donc de bons candidats pour l'incorporation de machines moléculaires.^[81]

Les molécules présentes dans les cristaux liquides peuvent adopter plusieurs types d'arrangement spatial qui caractérise la nature de la phase cristalline (voir Figure 6) :

- La phase nématique, où les composés présentent un alignement spatial dans une direction préférentielle mais peuvent se déplacer librement dans la phase.
- La phase smectique, caractérisée par une orientation préférentielle des molécules à laquelle s'ajoute une organisation sous forme de couches du fait de plus fortes interactions intermoléculaires. Quand les composés sont perpendiculaires au plan de la couche on parle de phase smectique de type A, et quand elles sont inclinées on parle de phase smectique de type C. Le déplacement des composés entre les couches est restreint mais pas au sein de ces dernières.
- La phase cholestérique, similaire à la phase smectique à la différence d'une rotation de l'orientation des molécules entre les phases qui varie de façon hélicoïdale. La distance entre deux plans de même orientation est appelée le pas. On parle de phase nématique chirale.
- La phase colonnaire, dans laquelle les molécules sont organisées en colonnes disposées dans un arrangement hexagonal compact. Les colonnes se déplacent librement les unes par rapport aux autres.

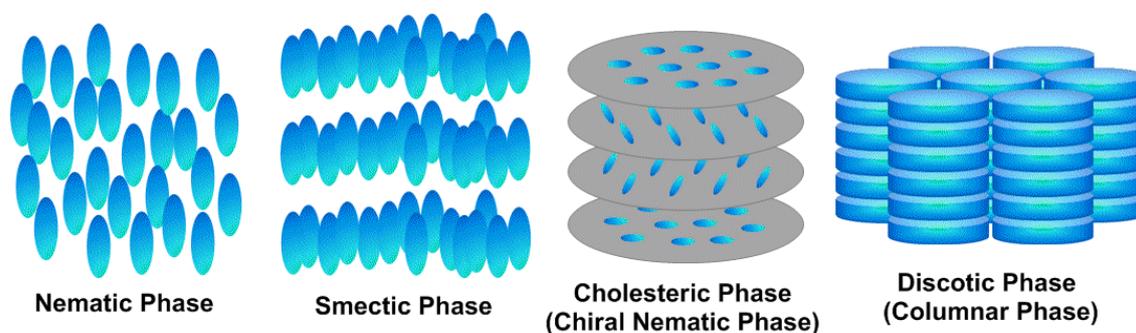


Figure 6 - Représentation schématique des différentes phases rencontrées dans les cristaux liquides (reproduit depuis www.tcichemicals.com)

- Matériaux polymères :

Les matériaux composés de polymères constituent une classe très diverse qui compose la grande majorité des matériaux organiques stimulables du fait de la facilité de leur synthèse.^[9,19] Leurs propriétés proviennent de la structure chimique des chaînes polymériques mais également de l'organisation de ces dernières. Leur utilisation en tant que matériaux intelligents a été grandement développée, notamment du fait de leur possible biocompatibilité qui les rend utilisables dans le domaine médical pour des applications de vectorisation. Ce type de matériaux est également le plus

proche de ce que l'on peut retrouver dans la nature, notamment avec les protéines qui sont des hétéropolymères d'acides aminés.^[19] La fonction des protéines et leur possibilité de mouvement provient cependant de leur structure secondaire et tertiaire ainsi que de leur autoassemblage avec d'autres protéines. Ce niveau de complexité d'organisation est encore difficilement atteignable avec les systèmes synthétiques. De ce fait, une solution générale pour créer des polymères stimulables est d'introduire des groupements commutables en tant que composants des chaînes.

Par exemple, le groupe de Sagara et Weder a rapporté en 2021 la synthèse d'un élastomère de polyuréthane comportant 0,08 % en masse d'un cyclophane de pyrène **X**, capable de changer sa luminescence sous un stress mécanique. Au repos, le cyclophane présente des interactions entre les pyrènes qui conduisent une luminescence spécifique à cette forme. Lors de l'application d'une déformation mécanique, les unités pyrènes s'écartent et le cyclophane voit sa luminescence modifiée (décalage hypsochrome et baisse du rendement quantique). L'incorporation de cette unité dans l'élastomère permet d'obtenir une réponse à la déformation mécanique par la modulation des propriétés de luminescence du polymère (voir Figure 7).^[82]

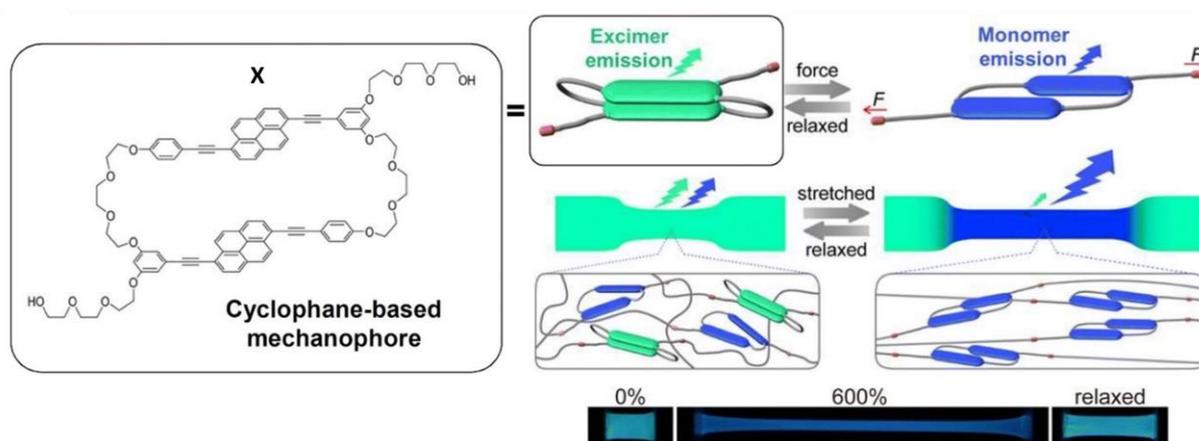


Figure 7 - Comportement de mécanochromisme d'un matériau polymère covalent contenant des unités cyclophanes **X** (adapté de la référence ^[82])

Cet exemple montre que le mouvement à l'échelle moléculaire est possible dans les matériaux polymères. Il est ici cependant non-contrôlé et en réponse à une contrainte macroscopique, le fonctionnement inverse de ce qui nous intéresse dans la traduction du mouvement moléculaire à l'échelle du matériau. L'intégration de machines moléculaires qui conservent leurs propriétés de mouvement contrôlé dans des polymères covalents est un défi de synthèse qui limite encore les exemples d'utilisation du mouvement moléculaire contrôlé dans ce type de matériaux.

Les polymères supramoléculaires sont une sous-catégorie où la liaison entre les monomères s'effectue par des interactions non-covalentes (liaison H, π - π , Van der Waals, liaison halogène...). Leur développement dans le cadre de la formulation de matériaux stimulables a fait l'objet d'une grande attention du fait de la réversibilité et de la sensibilité aux stimuli des liaisons non-covalentes.^[21] L'intégration de machines dans des polymères non-covalents peut représenter un moyen de contourner les limitations de systèmes covalents évoqués plus tôt.

- Gels :

Les gels sont des matériaux ayant la particularité d'être composés de deux phases de nature différente arrangées à l'échelle colloïdale : un réseau polymérique solide et un fluide immobilisé à l'intérieur de ce dernier. Leur comportement à l'échelle macroscopique est celui d'un solide déformable qui se liquéfie sous une contrainte mécanique excessive. L'utilisation des gels est intéressante du fait de leurs propriétés mécaniques (de solide rigide à visqueux), mais également de leur capacité à encapsuler des composés présents dans le fluide immobilisé. Ces derniers sont aussi intéressants du fait de la plus faible quantité de matière solide nécessaire pour formuler un volume donné de matériau. ^[83-85] Leur design rationnel reste cependant complexe du fait de la prédiction difficile des interactions avec le fluide menant à son immobilisation.

La classification des gels se fait tout d'abord en fonction du type de solvant immobilisé :

- Les hydrogels sont des gels formés dans l'eau. Leurs applications sont diverses du fait de leur potentielle biocompatibilité (vectorisation, réparation de tissus biologiques, industrie cosmétique, ...).^[84,86,87]
- Les organogels sont formés à partir de solvants organiques.
- Les aérogels sont des cas particuliers de réseaux capables de piéger des gaz.

Nous pouvons ensuite sous-catégoriser les gels selon la nature du réseau et plus précisément des interactions qui le composent (voir Figure 8) :^[88,89]

- Les gels macromoléculaires chimiques sont composés de polymères covalents dont la structuration en réseau tridimensionnel se fait par réticulation chimique entre les chaînes polymériques.
- Les gels macromoléculaires physiques sont constitués d'un réseau formé par des interactions non-covalentes.
- Les gels supramoléculaires sont des réseaux de polymères supramoléculaires formés par des composés que l'on appelle gélateurs de faible poids moléculaire (*low molecular weight gelators* ou LMWG) par opposition aux polymères covalents qui sont des macromolécules.^[90,91] La réticulation dans ce type de réseau se fait donc de manière « physique », comme dans le cas précédent.

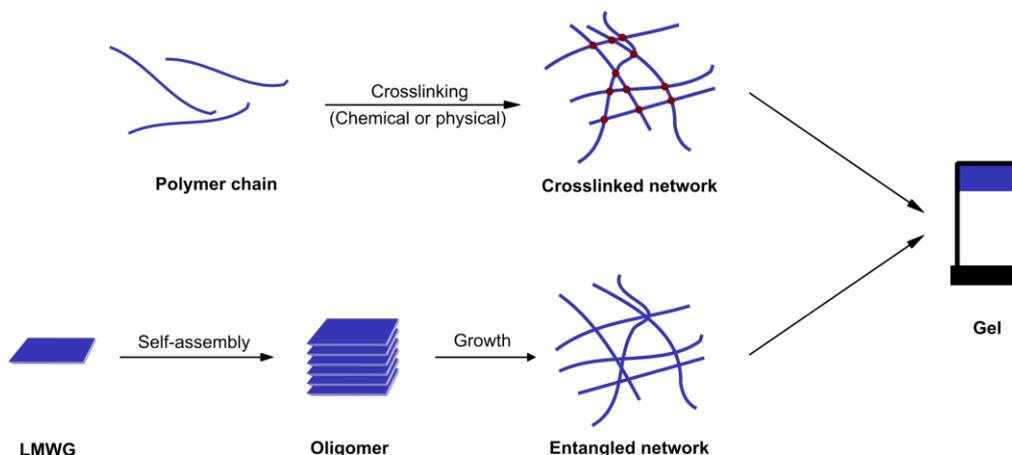


Figure 8 - Mécanismes de formation de gels

Le comportement que l'on observe en grande partie dans la littérature avec les gels stimulables est la perte des propriétés de gélification du réseau, observée macroscopiquement par une transition sol-gel. Cette réponse des gels à une stimulation peut être due à une modification ou disparition de la réticulation, un changement de propriétés des polymères constituant le réseau, ou la modification des interactions entre le réseau et le solvant. Mais les transitions sol-gel ne sont pas les seuls comportements observés et les gels, notamment supramoléculaires, sont capables de répondre par une modification de leurs propriétés (couleur, luminescence, propriétés mécaniques, etc.).^[88,92,93] La sensibilité des gels aux perturbations des interactions constitutives du réseau permettent d'utiliser le mouvement moléculaire pour induire des changements macroscopiques dans le matériau. L'incorporation d'unités commutables ou de machines moléculaires dans les réseaux des gels, notamment en tant que LMWG, est un domaine en voie de développement. En effet, un réseau supramoléculaire constitué de machines moléculaires constitue un design intéressant pour obtenir un effet macroscopique à partir du mouvement moléculaire.

2) Modulation des propriétés du matériau

Un des premiers exemples de l'incorporation de machines moléculaires pour modifier la structure d'un matériau et ainsi moduler ses propriétés macroscopiques a été rapporté en 2002 par le groupe de Feringa.^[94] Un moteur moléculaire énantio pur *trans* **XIa** a été utilisé pour doper (à 6,16 % en masse) une phase cristalline liquide cholestérique à température ambiante (20 °C). Quand le moteur en configuration *trans* est irradié à une longueur d'onde supérieure à 280 nm, ce composé est capable de se photoisomériser autour de la double liaison C=C pour former le composé *cis* **XI'b**, instable du fait de l'orientation équatoriale des groupements méthyles. **XI'b** se réarrange immédiatement à température ambiante pour donner le composé *cis* **XI'a** stable avec les méthyles en position axiale. L'irradiation permet ensuite de photoisomériser **XI'a** et d'obtenir le composé *trans* instable **XIb**, qui nécessite un plus grand apport en énergie thermique que **XI'b** pour réobtenir la forme *trans* stable **XIa** (voir Figure 9a). Cet enchaînement de réarrangements se fait de manière unidirectionnelle autour de l'axe de la liaison C=C à cause de la chiralité du moteur et crée donc un mouvement de rotation unidirectionnel.

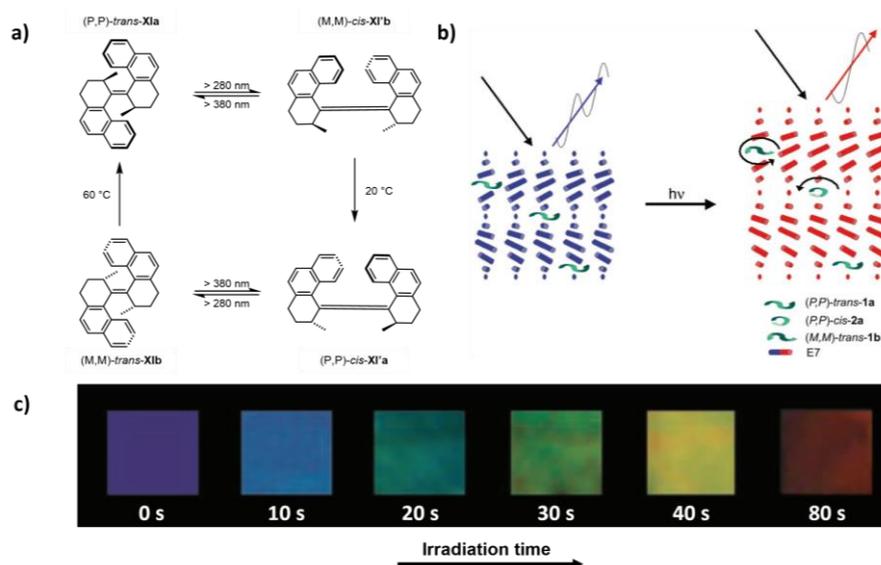


Figure 9 - Modulation de la couleur d'une phase mésogène par le mouvement de rotation d'un moteur moléculaire : a) mouvement de rotation du moteur **XI** sous irradiation, b) Influence du mouvement sur l'organisation cristalline de la phase mésogène, c) Changement de couleur d'un film de la phase mésogène sous irradiation (>280 nm) – (adapté de la référence [94])

Ce mouvement du moteur **XI** dans la mésophase cholestérique provoque une restructuration de cette dernière, qui s'expand en présence des espèces isomérisées et voit son pas augmenter (voir Figure 9b). Le mouvement progressif du moteur entraîne, par la modification du pas, un changement de l'absorbance du matériau, et donc de sa couleur à l'œil nu qui passe de violet à rouge en 80 secondes, en adoptant les autres couleurs du visible dans des états intermédiaires (voir Figure 9c). La récupération de l'état initial est ensuite possible en isomérisant **XIb** en **XIa** à 60 °C, ce qui restitue l'aspect macroscopique de départ du film. Il est ainsi possible, en contrôlant le mouvement du moteur par l'irradiation, de choisir la couleur du matériau à la manière d'une cellule LCD (*Liquid Crystal Display*) habituellement activée par un stimulus électrique.^[94] L'incorporation de machines moléculaires en tant qu'agent dopant de matériaux cristaux liquides est une méthode qui a par la suite été notamment exploitée pour induire une chiralité par le mouvement moléculaire dans les mésophases.^[95–97]

L'utilisation de cette méthode a également été décrite pour des matériaux polymères par le groupe de Zeng, qui rapporte la formulation d'un organogel supramoléculaire encapsulant un moteur de Feringa non-gélifiant. La rotation du moteur s'est avérée capable de moduler les propriétés du réseau en modifiant la structuration tridimensionnelle observée par microscopie, affaiblissant par là même les propriétés rhéologiques du gel. D'après les auteurs les moteurs constituent des points de réticulation de réseau polymérique, ce qui explique l'influence de leur mouvement sur la structuration microscopique du réseau.^[98]

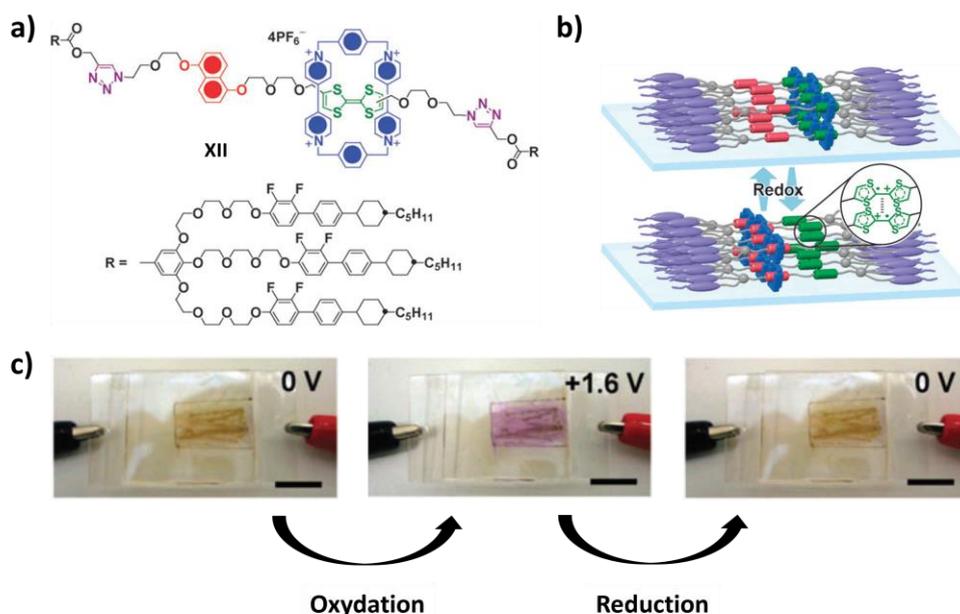


Figure 10 - Comportement électrochrome d'une mésophase composée de la navette moléculaire XII : a) structure moléculaire de XII, b) représentation schématique de la phase smectique et du mouvement moléculaire induit par un stimulus redox, c) effet macroscopique de l'oxydation du système (adapté de la référence ^[99])

La modification de la couleur d'un cristal liquide par le mouvement moléculaire a également été réalisée par Stoddart et Kato en 2009 avec la navette moléculaire XII. Ce [2]rotaxane est composé d'un macrocycle cyclobis(paraquat-p-phenylene) CBPQT⁴⁺ et d'un axe comportant deux stations : un groupement tetrathiafulvalene (TTF) et un groupement 1,5-dioxynaphthalene (DNP) (voir Figure 10a). A l'état non-oxydé, le macrocycle CBPQT⁴⁺ est principalement situé sur la station TTF π -donneuse par interaction π -cation. Par un stimulus redox, l'oxydation de la station TTF en TTF⁺ va entraîner la migration de CBPQT⁴⁺ sur la station DNP du fait de la répulsion des charges positives. Le mouvement est réversible en appliquant une tension inverse et avait déjà été décrit précédemment en solution (voir Figure 10b).^[100,101] Dans cet exemple, les extrémités de l'axe sont fonctionnalisées avec des groupements mésogènes capables de s'autoassembler en une mésophase smectique. Le composé X est donc capable de former à température ambiante une phase smectique par autoassemblage. A l'état non-oxydé le matériau est marron-vert. En appliquant une tension de +1,6 V, les auteurs observent un comportement électrochrome menant à l'apparition d'un couleur rose dans l'état oxydé. Ce phénomène est réversible en appliquant un potentiel négatif. Aucune modification de la structuration de la mésophase n'a ici été détectée. Ce changement de couleur est alors expliqué par une modification l'absorbance UV-Visible de la mésophase induite par le mouvement moléculaire de CBPQT⁴⁺ le long de l'axe.^[99] Ce comportement électrochrome avait déjà pu être observé en 2004 par Stoddart et son groupe sur des matériaux polymères dopés par un système [2]rotaxane similaire.^[102]

Plus récemment, en 2017, le groupe de Rowan a décrit la synthèse d'un [n]caténane composé d'une alternance de macrocycles XII et XIV (voir Figure 11c). Ce polymère est constitué de liaisons mécaniques qui offrent une liberté de mouvement aux macrocycles, résultant en une structure flexible et repliée en solution. L'ajout de zinc, qui peut être complexé par les macrocycles, induit un réarrangement et un mouvement des caténanes pour former une structure rigidifiée. La modification de la structure du polymère a été mesurée à l'échelle macroscopique par une augmentation

significative de la température de transition vitreuse du matériau, passant de 97 °C à plus de 160 °C (voir Figure 11b). Cette augmentation des propriétés s'explique par la rigidité supérieure dans l'état métallé, qui permet un meilleur degré d'organisation dans le volume du matériau comparé au polymère démétallé qui peut adopter plusieurs conformations et a donc une plus faible organisation des chaînes.^[103]

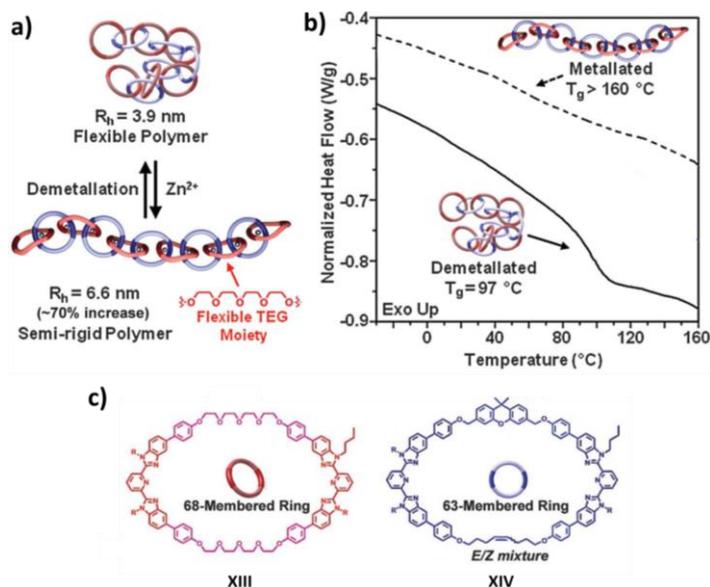


Figure 11 - Effet macroscopique de la rigidification d'un poly[n]caténane induite par un stimulus chimique de complexation : a) Effet de l'ajout de zinc(II) sur la rigidité du polymère et rayon hydrodynamique modélisé, b) observation de la température de transition vitreuse par DSC, c) structure moléculaire des macrocycles XIII et XIV (adapté de la référence ^[103])

Le domaine des MOFs contenant des machines moléculaires dans leur structure est encore peu développé, mais il est bon de noter l'utilisation de groupements azobenzène pour obtenir des réseaux aux propriétés photocommutables. La première synthèse de MOFs photocommutables en 2011 par le groupe de Stock implique d'ailleurs un ligand organique contenant une fonction azobenzène dont l'un des cycles est orienté dans la cavité.^[104] Ce design a par la suite été utilisé pour moduler la taille des pores de MOFs par modulation de l'espace occupé entre la forme *cis* et la forme *trans* du commutateur, et donc modifier par un stimulus lumineux leurs propriétés d'encapsulation de composés d'intérêt comme des molécules organiques ou des gaz.^[105,106] Le groupement azobenzène a également été utilisé pour les mêmes fonctions mais en tant qu'agent dopant prenant place dans les pores du MOF.^[107] Ces résultats restent encore à l'échelle moléculaire mais de futurs développements dans le domaine des MOFs stimulables (notamment grâce aux premiers travaux de Loeb cités plus haut) devraient permettre d'utiliser le mouvement moléculaire pour induire des effets macroscopiques.^[76]

Dans les exemples développés précédemment, le mouvement moléculaire est utilisé pour induire des changements dans la structuration des matériaux avec une incidence sur les propriétés macroscopiques. Une approche intéressante est celle du dopage de matériau avec des machines moléculaires, qui permet d'utiliser une plus faible quantité de composé. Les machines peuvent également être le composant principal du matériau mais cette option requiert un design permettant au mouvement moléculaire de se produire. La relation structure-propriété et son évolution avec le mouvement moléculaire est un point central du design rationnel de ce type de matériau intelligent.

3) Mouvement macroscopique

Un des objectifs majeurs de la construction de systèmes tridimensionnels stimulables avec des machines moléculaires est, comme statué précédemment, l'obtention d'un mouvement à l'échelle macroscopique par l'amplification du mouvement nanoscopique. Au début des années 2000, les résultats du groupe d'Irie ont fait la preuve de la possibilité d'induire un mouvement à une échelle supérieure par le mouvement collectif de commutateurs moléculaires. Les auteurs ont dans un premier temps décrit la photoisomérisation en phase cristalline solide du 1,2-Bis(2,4-diethyl-5-phenyl-3-thienyl)-perfluoro-1-cyclopentene **XX**. La forme ouverte du composé peut être irradiée à 365 nm pour induire la fermeture du cycle central et générer la forme fermée. Irie *et al.* décrivent que l'irradiation d'un monocristal provoque un changement de couleur typique du cristal qui passe d'incolore à bleu.^[108] De plus, le cristal carré formé par **XX**_{open} voit sa morphologie modifiée pour donner un parallélépipède (voir Figure 12a). La même expérience réalisée avec le 1,2-bis(5-méthyl-2-phenyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene **XXI** induit un changement de volume du cristal qui s'expand de 7 % en plus de changer de couleur (voir Figure 12b). Ces deux phénomènes sont réversibles en effectuant une photoisomérisation inverse par irradiation dans le visible ($\lambda > 500$ nm). Ce mouvement de déformation s'explique par le changement de conformation entre les formes qui induit une transition entre deux phases solides (cristal à cristal). Le changement de conformation du photocommutateur module les interactions intermoléculaires et provoque un réarrangement des molécules dans la phase cristalline. Le mouvement moléculaire collectif des commutateurs induit donc une déformation macroscopique. Les auteurs ont expérimenté avec cette propriété de déformation sur un cristal fin de **XXI** en forme de bâtonnet : sous irradiation le cristal se déforme et se contracte, ce qui le fait passer d'une forme droite à une forme courbée. Ce mouvement a été exploité par les auteurs pour déplacer une nanoparticule d'or 90 fois plus lourde que le cristal sur une distance de 30 microns (voir Figure 12c). Le mouvement moléculaire peut ainsi être utilisé pour fournir du travail à l'échelle macroscopique et sera exploité en ce sens par Irie *et al.* et d'autres groupes dans des études postérieures.^[109–112]

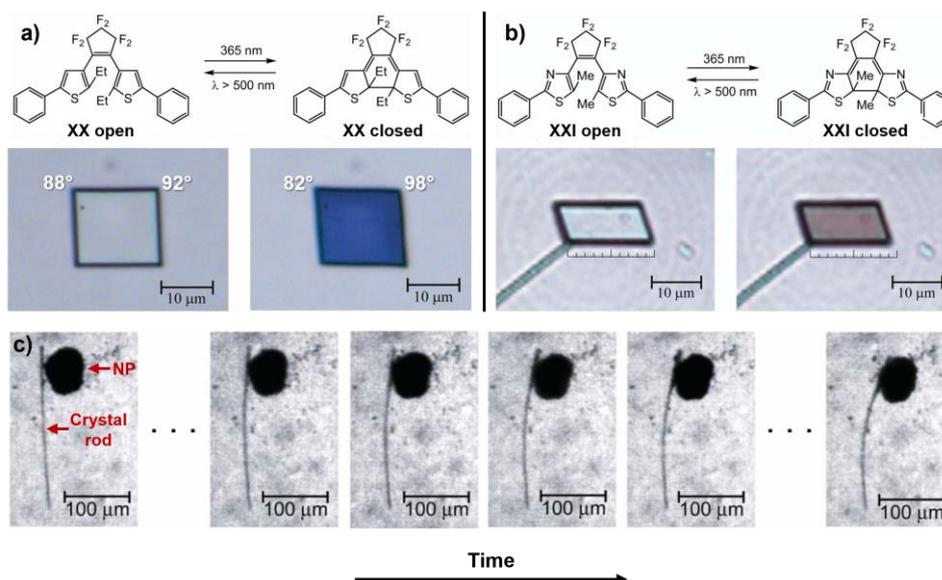


Figure 12 - a) Structure du photocommutateur **XX** et effet macroscopique du mouvement moléculaire, b) Structure du photocommutateur **XXI** et effet macroscopique du mouvement moléculaire, c) déplacement d'une nanoparticule d'or (NP) par la déformation d'un cristal de **XXI** (adapté de la référence ^[110])

La déformation de matériaux cristallins a été rapportée dans la même période par le groupe de Feringa, qui a décrit la déformation de surface d'une mésophase dopée par des moteurs moléculaires de seconde génération. La déformation contrôlée de la mésophase est issue de la réorganisation de la phase cholestérique lors de la rotation du moteur. Ce mouvement de surface a été utilisé pour déplacer directionnellement un bâtonnet de verre de dimension supérieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport au moteur lui-même.^[113] D'autres déformations de phases cristallines ont pu être rapportées avec des photocommutateurs comme l'azobenzène.^[114,115]

L'amplification du mouvement moléculaire est donc possible dans des phases par l'influence du mouvement dans des structures très organisées. L'intégration de machines moléculaires dans des structures de plus faible degré d'organisation (comme des polymères) pour induire un mouvement macroscopique représente ainsi un enjeu de développement des matériaux stimulables. Le groupe de Harada, qui a effectué de nombreux travaux sur les gels supramoléculaires stimulables basés sur des complexes d'inclusion de cyclodextrines (CD),^[94,116-118] a rapporté en 2016 la synthèse d'un hydrogel stimulant constitué d'un réseau polymérique composé de chaînes polyéthylène glycol et de [c2]*daisy chains* réticulées chimiquement. Les [c2]*daisy chains* sont formées par un complexe d'inclusion d'un groupement *trans*-azobenzène dans la cavité lipophile d'une β -CD grâce à des interactions hydrophobes. Le mouvement moléculaire du macrocycle sur l'axe peut être induit par la photoisomérisation de l'azobenzène dans sa forme *cis* à 365 nm. Dans cette configuration, la station devient trop encombrée pour s'inclure dans la CD qui se déplace sur l'axe, contractant ainsi le muscle moléculaire (voir Figure 13a). Ce mouvement résulte en la contraction du réseau réticulé et en une diminution de volume du gel par expulsion du solvant. Après irradiation d'un cube d'hydrogel pendant 3h, ce dernier perd 4% de sa masse. Cette évolution est réversible par irradiation dans le visible qui régénère la forme *trans* de l'azobenzène, permettant la reformation du complexe d'inclusion et l'extension du réseau (voir Figure 13c). Ce mouvement moléculaire est également possible à l'échelle du xérogel (gel sec sans solvant) comme illustré Figure 13d : l'irradiation sous UV d'un filament de xérogel provoque la diminution du volume de la zone irradiée et donc un mouvement de contraction du matériau qui se courbe de 7° par seconde. Ce processus est beaucoup plus rapide pour le xérogel que pour le gel qui, dans le même type d'expérience, se courbe de 7° en trois heures. La courbure du xérogel n'est cependant pas directement réversible par irradiation avec une lumière visible, mais indirectement par irradiation UV de la zone arrière du filament. Les auteurs illustrent la rigidité du xérogel et son utilité en réussissant à soulever une allumette avec une « pince » de xérogel refermée sous UV (voir Figure 13e).^[119] Ce système a par la suite été amélioré en utilisant une unité photocommutable stilbène, permettant d'obtenir un mouvement du xérogel complètement et directement réversible par irradiation sur la même zone du filament.^[120]

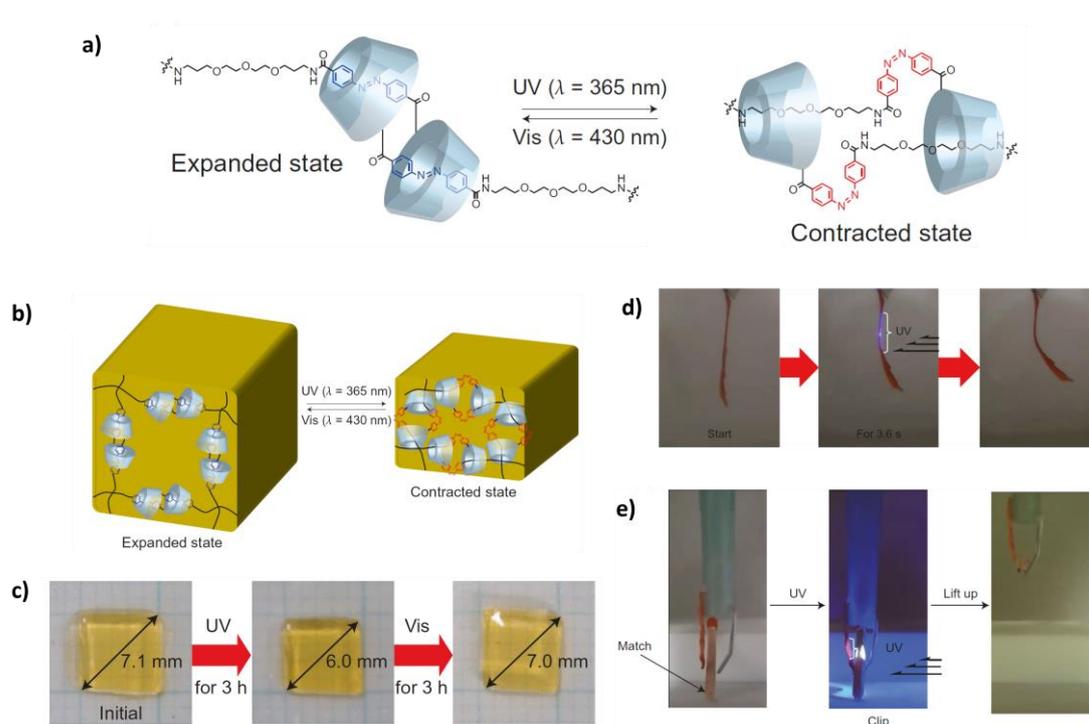


Figure 13 - Mouvement macroscopique d'un hydrogel par contraction d'un réseau polymérique réticulé contenant des [c2]daisy chains : a) structure moléculaire des [c2]daisy chains et mouvement par photoisomérisation réversible de l'azobenzène, b) schéma de principe de la contraction de volume du réseau, c) contraction réversible d'un hydrogel par irradiation, d) mouvement d'un filament de xérogel, e) mise en application du mouvement par soulèvement d'un objet macroscopique (adapté de la référence [119])

Ce type de contraction de volume d'un gel par le mouvement moléculaire a également été observé par Giuseppone *et al.* avec leur système [c2]daisy chains décrit précédemment (voir Figure 18), mais cette fois-ci inclus dans un réseau covalent au sein d'un hydrogel. La contraction du matériau est effectuée à la suite d'un stimulus de pH. Ce système offre ainsi l'accès à ce type de mouvement par un autre type de stimulation.^[121] Le même groupe a également rapporté l'utilisation de moteurs de Feringa dans un réseau polymérique de polyéthylène glycol réticulé. Les moteurs **XXII** font office de point de réticulation du réseau qui est assemblé par chimie « click » entre les chaînes PEG portées par les moteurs (voir Figure 14a). Le réseau est capable de gélifier le toluène à 10 % en masse. La rotation unidirectionnelle collective des moteurs moléculaires sous irradiation UV a pour effet d'« enrôler » les chaînes PEG entre elles et de contracter le réseau. Le volume du gel diminue alors à l'échelle macroscopique sur un temps caractéristique de l'ordre de l'heure (voir Figure 14b). Après un long temps d'irradiation, les auteurs rapportent une cassure du réseau observée macroscopiquement et expliquée par la trop forte tension accumulée qui rompt la double liaison du moteur. Ce phénomène est une limitation du système mais prouve l'accumulation d'énergie dans le réseau grâce au travail fourni par les moteurs. La contraction continue de chaînes polymériques est ici un exemple de mimétisme du comportement d'un muscle à l'aide de systèmes peu ordonnés et isotropes.^[122] La réversibilité de ce mouvement macroscopique n'a pas été décrite pour ce système mais a pu être atteinte ultérieurement par les auteurs en incorporant dans le réseau un photocommutateur dithienylethène capable d'effectuer le processus inverse de désenroulement du réseau sous irradiation par la lumière visible.^[123]

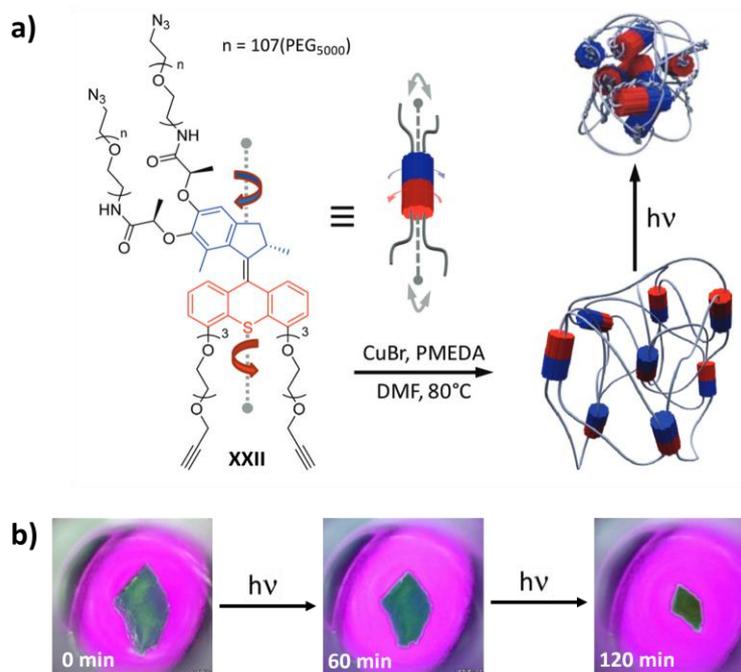


Figure 14 - Contraction de volume d'un organogel par le mouvement de rotation de moteurs moléculaires : a) structure moléculaire de **XXII**, synthèse du réseau et représentation schématique de la contraction du réseau, b) observation macroscopique de la contraction du gel (adapté de la référence ^[122])

Dans la même lignée, le groupe de Feringa a récemment décrit en 2023 un réseau polymérique cristallin liquide réticulé par des moteurs moléculaires stiff-stilbène. L'empilement cristallin des chaînes dans le réseau induit une anisotropie dans la structure 3D et donc une orientation préférentielle des moteurs dans le volume du matériau polymère. La Figure 15a montre le fonctionnement de ce type de moteur. La photoisomérisation à température ambiante permet d'effectuer un cycle quasi-complet en passant de l'état *cis* stable à l'état *cis*-instable. La régénération de l'état de départ *cis*-stable nécessite une étape d'isomérisation à 90 °C. Le moteur est introduit en tant qu'agent réticulant après formation des chaînes. Dans la configuration *cis* le moteur rapproche les chaînes et diminue le volume du matériau, ce qui cause une courbure d'un filament (voir Figure 15b). La photoisomérisation à température ambiante génère l'état *trans* qui relâche la tension appliquée entre les chaînes, induisant ainsi une diminution de la courbure. La suite du phénomène sous UV régénère l'état *cis*-instable, ce qui rapproche les chaînes de nouveau et réaugmente la courbure jusqu'à son niveau initial. Ce mouvement est rapproché dans son fonctionnement à celui de la contraction du muscle biologique par le mouvement des myosines qui déplacent les filaments d'actines par des « coups de force » successifs impliquant un cycle continu de contraction et de relaxation. Cependant, dans le cas du système développé par Feringa *et al.*, la rotation complète n'est pas possible à température ambiante et nécessite une longue étape à chaud pour régénérer l'état initial *cis*-stable. En passant par cette étape, le mouvement macroscopique peut être répliqué sur plusieurs cycles avec l'apparition d'une fatigue (voir Figure 15d). L'obtention de systèmes capables de générer un mouvement macroscopique cyclique continu à température ambiante constitue ainsi la prochaine étape vers le développement de systèmes synthétiques mimant le fonctionnement des muscles à l'échelle macroscopique.^[124]

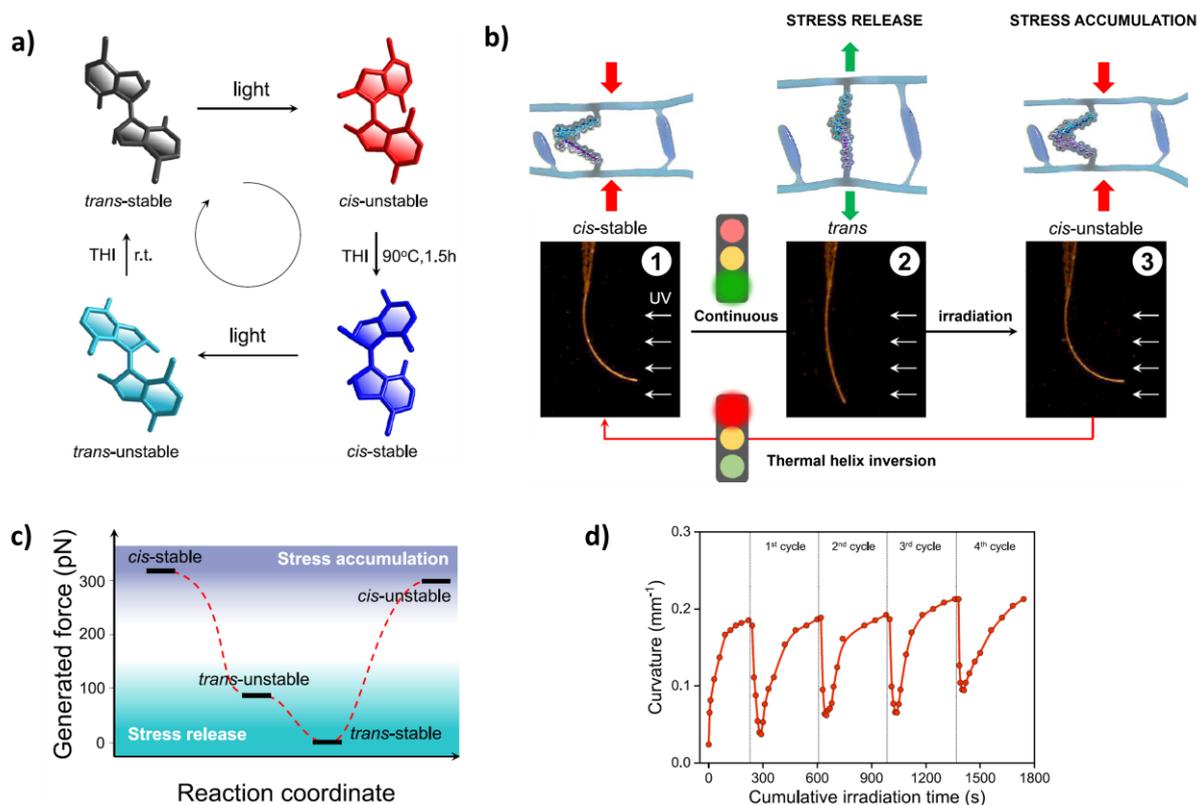


Figure 15 - Mouvement de relaxation cyclique d'un matériau polymère par irradiation UV : a) modèle de mouvement des moteurs stiff-stilbène, b) mouvement de relaxation-contraction d'un filament de polymère, c) force appliquée par le moteur entre deux chaînes calculée par DFT, d) mesure de la courbure du filament sur plusieurs cycles d'irradiation (adapté de la référence ^[124])

Les types de matériaux polymères présentés jusqu'à présent sont des systèmes covalents peu organisés par rapport aux systèmes cristallins décrits par Irie. Pour former des structures organisées avec des machines moléculaires, l'autoassemblage est un outil permettant de générer de l'ordre (phases cristallines, polymères supramoléculaires, MOFs).^[20,125-127] Le groupe de Feringa a synthétisé les moteurs moléculaires amphiphiles **XXIII** capables de s'autoassembler dans l'eau sous forme de longues fibrilles. La structure de ces fibrilles a été étudiée par diffraction des rayons X et montre une modification de l'assemblage avec une augmentation du diamètre des fibres et de leur volume après rotation du moteur (voir Figure 16a). Sur une fibre macroscopique de matériau polymère formulée dans l'eau, cette modification se traduit par l'apparition d'une courbure du côté de la lumière incidente. L'angle atteint 90° en moins d'une minute (voir Figure 16b). Les études en diffusion de rayons X aux petits angles montrent que le matériau irradié présente un changement d'orientation des fibrilles après irradiation en plus de l'apparition d'un désordre dans la fibre macroscopique. L'explication proposée par les auteurs est donc que les fibrilles se plient collectivement à cause de leur changement de volume. Dans l'hypothèse où la fibre macroscopique conserve son volume au long du mouvement, la modification du volume des fibrilles crée une tension du côté de la lumière qui résulte en une courbure macroscopique.^[128]

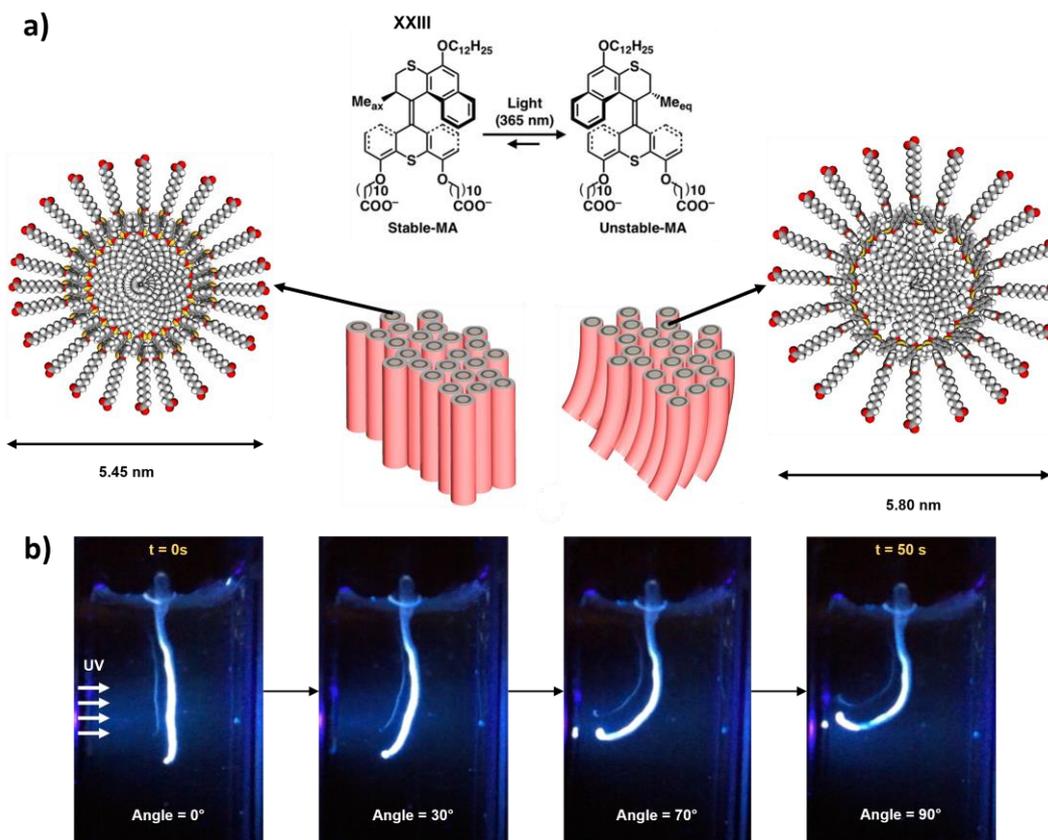


Figure 16 - Déformation macroscopique d'une fibre autoassemblée composée de moteurs moléculaires amphiphiles : a) structure du moteur XXIII et des assemblages des deux photoisomères, b) observation macroscopique de la courbure d'une fibre autoassemblée de XXIII dans l'eau sous irradiation UV (adapté de la référence ^[128])

Les systèmes présentés ici font usage du mouvement collectif de machines moléculaires afin d'induire une restructuration des matériaux menant à un mouvement macroscopique. Ce résultat a été obtenu avec des réseaux covalents de chaînes polymères incluant les machines moléculaires directement dans la structure des chaînes,^[119,122,124] mais également dans des systèmes autoassemblés composés uniquement de machines.^[110,128] Le premier fonctionnement s'appuie sur une contraction du réseau de chaînes polymères, à l'image du fonctionnement d'un muscle biologique, pour induire une déformation macroscopique du réseau covalent, tandis que les systèmes autoassemblés provoquent le mouvement par une restructuration de l'assemblage dû au changement de forme de la machine induit par le mouvement moléculaire. La prédominance de systèmes utilisant un stimulus lumineux est à noter et l'utilisation de moteurs ou de commutateurs répondant à d'autres types de stimuli (redox, chimique) pourrait constituer une piste de développement.

Comme nous l'avons vu, le changement de structuration d'un matériau par le mouvement moléculaire est capable de moduler ses propriétés voire même de provoquer du mouvement macroscopique. Mais la restructuration peut également avoir un effet de changement d'état macroscopique du matériau. C'est notamment le cas dans les matériaux supramoléculaires où le mouvement peut induire une modulation des propriétés d'autoassemblage du réseau. Ce changement peut alors se traduire par une transition d'état.

4) Transitions sol-gel

Les exemples de transition d'état macroscopique impliquant des machines moléculaires sont peu nombreux et principalement présents chez les gels supramoléculaires. Nous pouvons premièrement citer l'application en 2008 des navettes moléculaires de Stoddart déjà présentées, fonctionnalisées par des unités cholestérol, capables d'effectuer des transitions sol-gel en présence d'un agent oxydant.^[129]

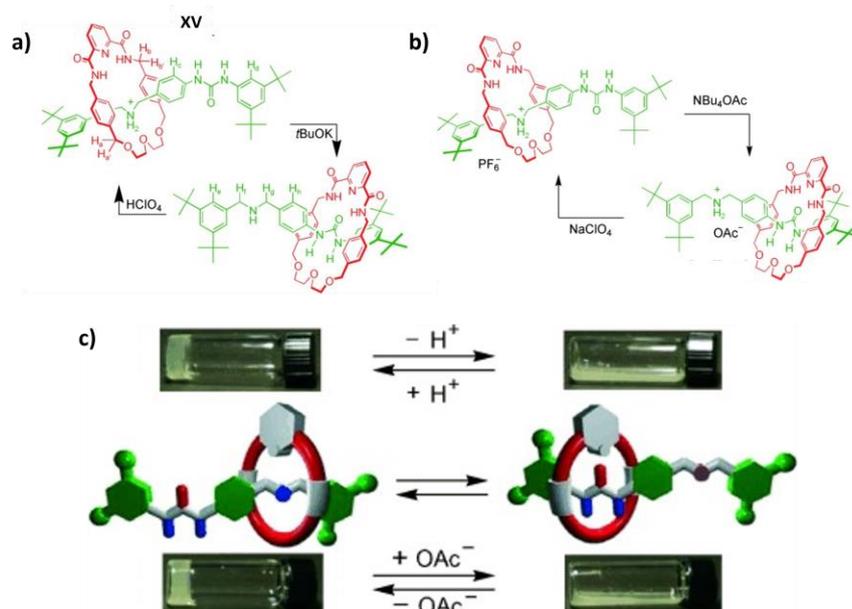


Figure 17 - Transitions sol-gel provoquées par la photoisomérisation du composé **XV** : a), Structure de **XV** et commutation par stimulus pH, b) commutation par changement du contre-ion, c) transitions sol-gel macroscopiques dans le 1-pentanol (adapté de la référence ^[130])

Dans la famille des organogels commutables formés par l'assemblage de machines moléculaires, le groupe de Chen et Chiu a ensuite décrit en 2010 la synthèse du rotaxane organogélateur **XV** possédant une station amine et une station urée. A l'état neutre, la station urée est préférentiellement occupée car elle peut former deux liaisons hydrogène avec les éthylènes glycols du macrocycle. Dans cet état, le rotaxane **XV** n'est pas capable de gélifier de solvant organique. L'ajout d'acide dans le milieu protone la station amine qui devient un ammonium formant des interactions cation-dipôle avec le macrocycle (voir Figure 17a). Le groupement urée étant libre, **XV** devient capable de gélifier le 1-pentanol à 1,2 % en masse. Cette gélification est alors réversible par ajout d'une base (voir Figure 17c). De façon intéressante, l'échange du contre-ion PF₆⁻ de la forme protonée de **XV** par l'anion coordinant acétate AcO⁻ vient déplacer le macrocycle de la station ammonium à la station urée car l'acétate complexe préférentiellement l'ammonium (voir Figure 17b). Ce déplacement provoque donc la transition gel-sol (Figure 17c). Le système est alors doublement stimulant, par modification du pH ou du contre-ion.^[130]

Toujours dans la famille des molécules entrelacées, le groupe de Giuseppone a développé une série de rotaxanes [c2] *daisy chains* (appelés aussi « muscles moléculaires » du fait de leur capacité à passer d'un état étendu à un état contracté) capables de former des polymères supramoléculaires.^[68,131,132] L'un de ces composés s'est avéré capable de gélifier le toluène à 18 % en masse. La [c2] *daisy chain* **XVI**

est composée de deux macrocycles éthers couronnes et deux axes possédant une station amine et une station triazolium méthylée. Les stoppeurs au bout des axes sont des unités ureidopyrimidinone (UPy) connues pour leur capacité à former des dimères liés par quatre liaisons hydrogènes. Ce motif est très utilisé pour la formation de polymères supramoléculaires.^[133] Dans sa forme étendue **XVI_{ext}** en milieu acide, les macrocycles occupent la station ammonium, étant stabilisés par des liaisons hydrogène entre le N-H et les oxygènes de l'éther-couronne. Dans cet état les motifs UPy permettent la formation de polymères supramoléculaires qui s'assemblent en réseau grâce à une réticulation induite par des interactions π - π entre les dimères d'UPy. Par l'ajout d'une base (ici la triméthylamine) la station ammonium est déprotonée, ce qui entraîne la migration des macrocycles vers la station triazolium. Les deux macrocycles s'éloignent alors, ce qui contracte la molécule et donne naissance à la forme **XVI_{cont}** (voir Figure 18a). La proximité des macrocycles avec les dimères Upy-Upy empêche la bonne réticulation du réseau par gêne stérique, ce qui provoque une transition gel-sol à l'échelle macroscopique. Cette dernière est réversible par reprotonation de la station amine pour régénérer l'état étendu **XVI_{ext}** (voir Figure 18b).^[132]

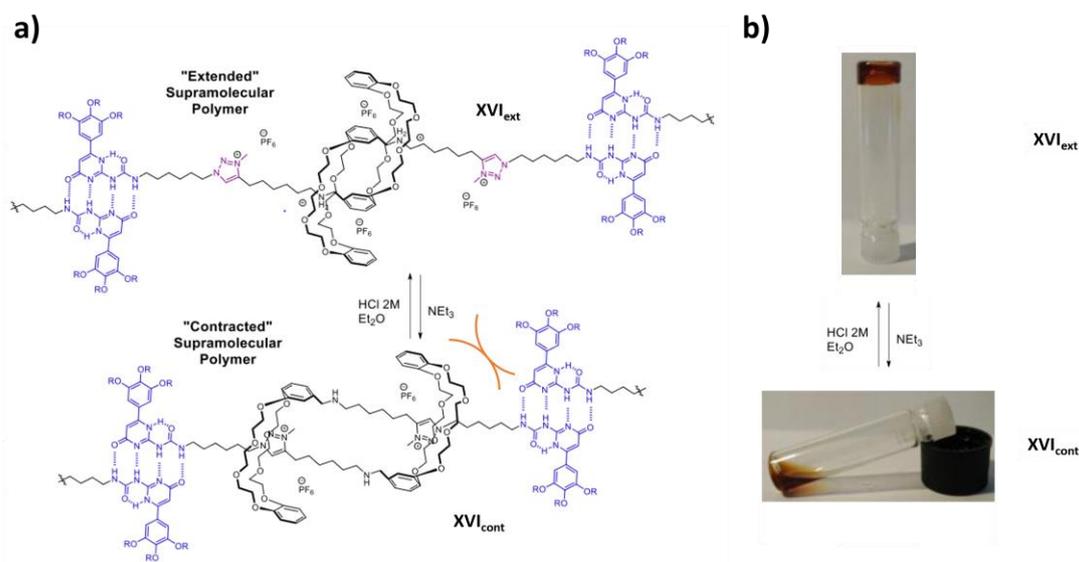


Figure 18 - Transitions sol-gel dans le toluène par le mouvement de contraction du muscle moléculaire **XVI** : a) structure moléculaire et mouvement d'extension-contraction par un stimulus de pH, b) transition sol-gel macroscopique (adapté de la référence ^[132])

Ces résultats montrent une perturbation du réseau par une modulation de la réticulation. Un autre mode d'action est la modification des propriétés d'assemblage des gélateurs de faible poids moléculaire par le mouvement moléculaire.

Le groupe de Feringa a montré en 2016 qu'il était possible de modifier la morphologie d'assemblage de moteurs moléculaires amphiphiles dans l'eau par photoisomérisation. L'irradiation du milieu provoque la transformation d'assemblages tubulaires en assemblages vésiculaires.^[134] Feringa et Wezenberg ont ensuite développé des photocommutateurs basés sur des motifs stiff-stilbène portant des fonctions urées. L'isomère **XVII_{cis}** forme des liaisons hydrogène intramoléculaires et ne présente pas de propriétés d'organogélation. Après irradiation à 385 nm, l'isomère **XVII_{trans}** est capable de

former des liaisons hydrogène intermoléculaires menant à la polymérisation supramoléculaire et donc à la gélification du milieu. La gélification est réversible par photoisomérisation à 365 nm (voir Figure 19).^[135,136]

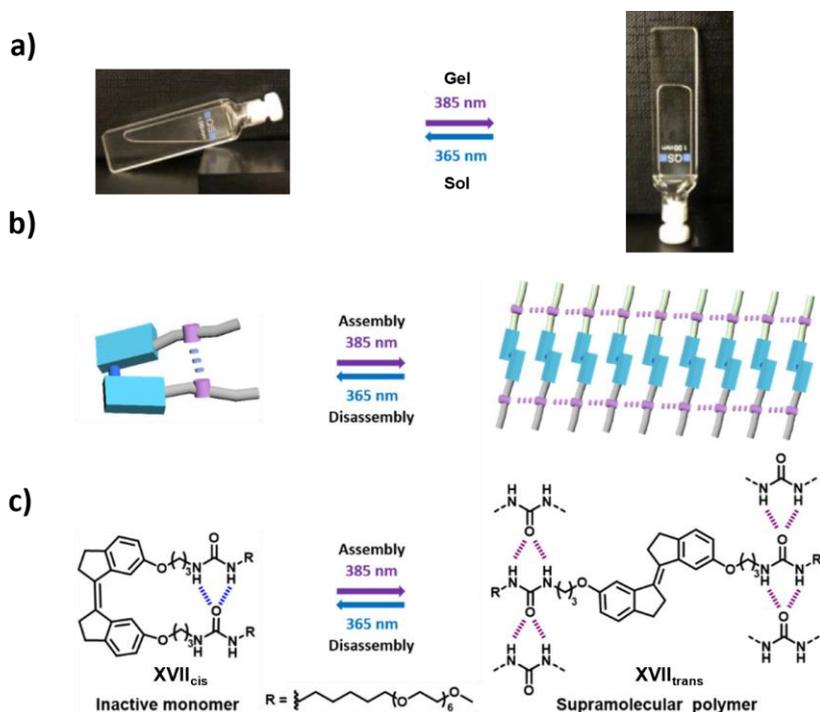


Figure 19 - Transitions sol-gel provoquées par la photoisomérisation du composé **XVII** : a) Transition sol-gel macroscopique dans le toluène, b) représentation schématique de la commutation de l'assemblage, c) Structure moléculaire des deux isomères de **XVII** (adapté de la référence ^[135])

Le design stiff-stilbène a été repris en 2023 pour synthétiser les photocommutateurs **XIX** portant des groupements gélifiants arylamide.^[137] Ce composé a été utilisé en tant qu'agent dopant pour réticuler le réseau supramoléculaire formé dans le cyclopentane par le monomère **XVIII** portant les mêmes groupements arylamide et qui polymérise par liaisons hydrogène (voir Figure 20a). Comme vu précédemment, la forme **XIX_{trans}** du commutateur est propice aux interactions intermoléculaires et sa topologie permet de réticuler les polymères formés par **XVIII** en pouvant interagir avec deux polymères distincts (voir Figure 20c). L'utilisation de **XIX_{trans}** en tant que dopant à 3 % molaires permet de diminuer la concentration critique de gélification de **XVIII** en modifiant le schéma de réticulation du réseau. L'isomérisation de **XIX_{trans}** en **XIX_{cis}** à 365 nm modifie les interactions formées par **XIX** dont la configuration *cis* favorise les interactions intramoléculaires (voir Figure 20b). En l'absence de réticulation, une transition sol-gel est observée (voir Figure 20c).^[137] Cette dernière est ensuite réversible par irradiation à 325 nm en réactivant la réticulation. Cette stratégie de dopage de gels, sur le modèle du dopage de cristaux liquides par des moteurs de Feringa décrit plus tôt (voir Figure 9), illustre la versatilité des approches et l'efficacité du mouvement moléculaire même avec de petites quantités de matière, tant que la structure fine du système est comprise et maîtrisée.

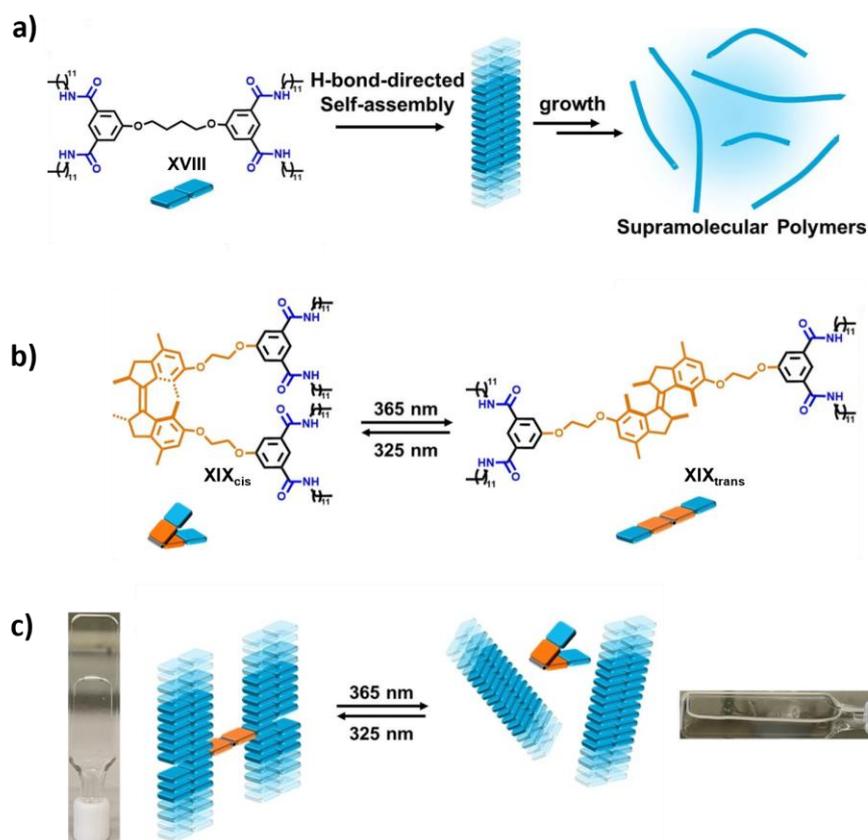


Figure 20 - Transitions sol-gel provoquées par la photoisomérisation de l'agent réticulant XIX : a) Structure du gélateur XVIII et représentation schématique de l'assemblage), b) Structure moléculaire des deux isomères de XIX, c) Transition sol-gel macroscopique dans le cyclopentane et représentation schématique de l'assemblage et de l'effet de l'isomérisation sur la réticulation (adapté de la référence ^[137])

Ces exemples de transitions sol-gel induites par le mouvement moléculaire sont le résultat de la modulation des propriétés d'autoassemblage des machines moléculaires suite au mouvement. Cette modulation provient en majorité du passage à une forme où les interactions intramoléculaires sont favorisées par rapport aux interactions intermoléculaires. L'aspect « ON-OFF » de ces transitions est particulièrement adapté aux commutateurs comme les rotaxanes [c2]daisy chains ou les pinces moléculaires qui ont été rapportés ici. L'approche principale consiste en l'autoassemblage d'un réseau constitué uniquement de machines moléculaires fonctionnalisées avec des groupements permettant la gélation. La modulation des propriétés d'autoassemblage de la machine induit ainsi le désassemblage du réseau et le changement d'état. L'exemple développé Figure 20 fait exception car la machine y joue le rôle d'agent réticulant commutable.

Les stimuli utilisés sont ici plus divers que dans la sous-partie précédente : redox, pH, anion, lumière. L'absence de systèmes répondant à des stimuli de coordination de métaux est cependant à noter et peut constituer une suite logique d'exploration du domaine.

Les transitions sol-gel de gels stimulables sont étudiées notamment dans l'eau pour leur application à la détection ou à la vectorisation de composés d'intérêt.^[84,138] Pour l'heure, l'utilisation de machines moléculaires pour provoquer des transitions sol-gel dans l'eau n'a été rapportée qu'une fois très

récemment en janvier 2024 par le groupe de Giuseppone et constitue un horizon à atteindre pour leur implémentation dans des systèmes appliqués.^[6,139]

5) Conclusion

Depuis le début des années 2000, conjointement au développement fondamental des machines moléculaires et à la découverte de nouvelles architectures, la volonté de traduire le mouvement moléculaire à l'échelle macroscopique a mené la chimie supramoléculaire vers la création de nouveaux matériaux intelligents. La possibilité de perturber ou de modifier des structures tridimensionnelles par un mouvement contrôlé à l'échelle moléculaire a permis de développer des matériaux capables de modifier leurs propriétés, changer de forme ou d'effectuer des transitions de phase. Un des enjeux réside dans la conception de matériaux dont la structure tridimensionnelle répond au mouvement moléculaire. Pour ce faire, la forte organisation des structures cristallines autoassemblées s'est avérée utile dès les premiers exemples rapportés dans la littérature.^[94,109,140] L'intégration de machines moléculaires dans des réseaux polymériques covalents et supramoléculaires moins organisés a également pu être réalisée par la suite.^[129,130] Les gels, et notamment les hydrogels du fait de leur grande utilisation dans plusieurs domaines, représentent un enjeu de développement important.^[84,141,142] Parmi les matériaux peu explorés malgré leur organisation à l'échelle moléculaire, le domaine des MOFs intégrant des machines moléculaires connaît actuellement un début de développement. En effet, les machines moléculaires évoluent généralement dans des milieux denses et soumis au mouvement brownien : Astumian décrivait en 2007 les machines moléculaires comment « nage[ant] dans la mélasse et marche[ant] dans une tempête ». ^[143] Ainsi, l'intérêt de développer des matériaux poreux organisés comme les MOFs où le mouvement moléculaire peut être effectué sans encombrement à l'intérieur des pores est à l'origine de quelques preuves de concept de MOFs incluant des machines moléculaires fonctionnelles. L'étude de l'effet macroscopique du mouvement n'a toutefois été que peu explorée.^[74,76,144,145]

A l'heure actuelle, l'analyse de la littérature révèle la prédominance des machines moléculaires contrôlées par la lumière. Ainsi, de nombreux exemples de matériaux utilisant le mouvement photoinduit d'unités azobenzène ou de moteurs de Feringa ont été rapportés,^[146-153] comparativement à un nombre plus restreint de matériaux répondant à d'autres stimuli. L'utilisation de la lumière comme source d'énergie a son intérêt car elle ne génère pas de déchet et active une grande diversité de moteurs et de commutateurs.^[3] Cependant, pour fonctionner dans des milieux où la lumière diffuse peu, comme dans le corps humain, l'implémentation de systèmes capables d'effectuer un mouvement par un stimulus chimique (sur le modèle de l'ATP dans le corps) est importante pour des visées applicatives.^[7,68] Le développement et l'utilisation de la grande diversité de machines contrôlées par des stimuli chimiques représentent ainsi une voie de développement majeure.^[154-156] De ce fait, l'avenir des matériaux intelligents exploitant le mouvement moléculaire pourrait s'orienter vers l'utilisation de nouveaux types de machines stimulables chimiquement comme les cliquets moléculaires,^[25] les engrenages moléculaires,^[157] les pinces moléculaires commutables (encore très peu utilisées dans ce domaine),^[40] voire des systèmes multicomposants de machines moléculaires connectées pour réaliser des mouvement imbriqués.^[6]

Le travail qui sera présenté dans ce manuscrit de thèse s'inscrit dans cette démarche de développement de nouveaux outils supramoléculaires pour la synthèse de matériaux intelligents. Plus précisément, nous nous proposons d'étudier la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de pinces moléculaires commutables par des stimuli chimiques pour la formulation de gels stimulables.

III) Pincés moléculaires commutables pour le contrôle d'organogels

1) Pincés moléculaires commutables

Les pinces moléculaires sont des récepteurs moléculaires composées de deux unités planes, souvent aromatiques, reliées par un espaceur. Ces composés présentent une cavité entre les deux unités planes capables d'accueillir des molécules de former un complexe hôte-invité. La dénomination « pince moléculaire » a été introduite en 1978 par Chen et Whitlock pour désigner le récepteur **XXIV** composé de deux unités caféines séparées par un groupement diyne (voir Schéma 1).^[158]

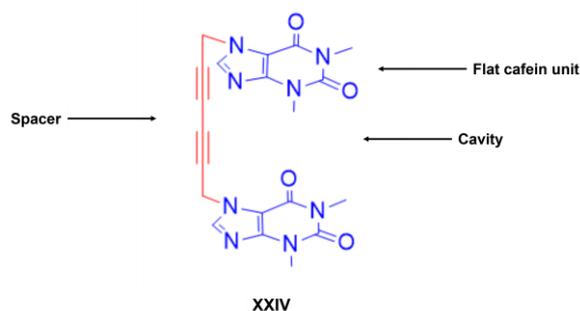


Schéma 1 - Pince moléculaire décrite par Chen et Whitlock (adapté de la référence ^[158])

Par la suite ont été décrits plusieurs types de pinces moléculaires, qui peuvent alors être classées selon la nature de l'espaceur (Figure 21) :^[159,160]

- Les pinces moléculaires rigides et clips moléculaires, dont la conformation est fixe et qui accueillent l'invité selon un modèle « clé-serrure » de Fischer.^[161]
- Les pinces moléculaires flexibles, dont l'espaceur n'adopte pas de conformation précise et qui se rigidifie par complexation de la molécule invitée selon un modèle d'ajustement induit.
- Les pinces moléculaires commutables, qui sont des commutateurs moléculaires capables d'adopter plusieurs conformations stables par application d'un stimulus, généralement une forme « ouverte » ainsi qu'une forme « fermée » capable d'accueillir l'invité.

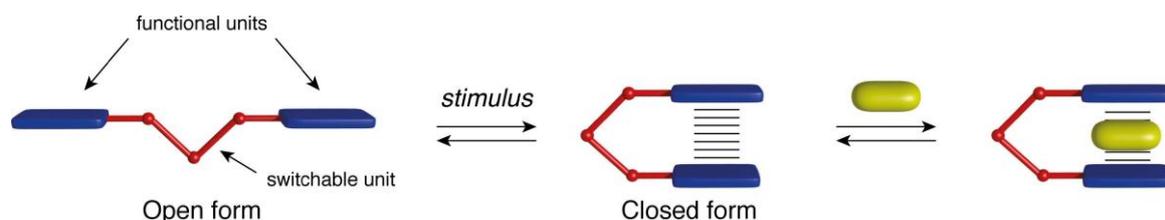


Figure 21 - Représentation simplifiée du principe des pinces moléculaires commutables (reproduit de la référence [40])

Le domaine des pinces moléculaires commutables, débuté par les travaux pionniers du groupe de Shinkai en 1981,^[162] est vaste. Ces machines moléculaires ont trouvé des applications diverses qui ont récemment été décrites par notre groupe dans une revue de littérature consacrée classant ces pinces selon le type de stimulus utilisé : pH, coordination (cation, anion, molécule neutre), redox et lumière.^[40] La commutation de ce type de pinces a principalement été utilisée pour contrôler l'affinité et l'encapsulation de composés invités, mais le mouvement d'ouverture-fermeture a plus récemment été exploité pour induire une modulation d'autres propriétés moléculaires. En effet, la proximité des pinceurs peut induire des interactions intramoléculaires modifiant les propriétés des unités fonctionnelles planes. Ce phénomène a notamment été décrit par le groupe de Lehn dans les années 2000 avec des pinces commutables portant des unités lumineuses aromatiques (pyrène, porphyrine de zinc(II), ...). La proximité induite par la fermeture des pinces entraîne l'apparition de processus non radiatifs menant à une diminution du rendement quantique des pinces.^[163-165] Dans un exemple très élégant, le groupe de Mirkin a décrit la synthèse de la pince moléculaire à deux étages **XXV** qui contient un complexe catalytique aluminium(III)-salen. La forme fermée est catalytiquement inactive car le complexe est encombré par les bras fonctionnels aromatiques latéraux. L'ouverture de la pince libère le site actif qui permet de catalyser une réaction de polymérisation par ouverture de cycle.^[166]

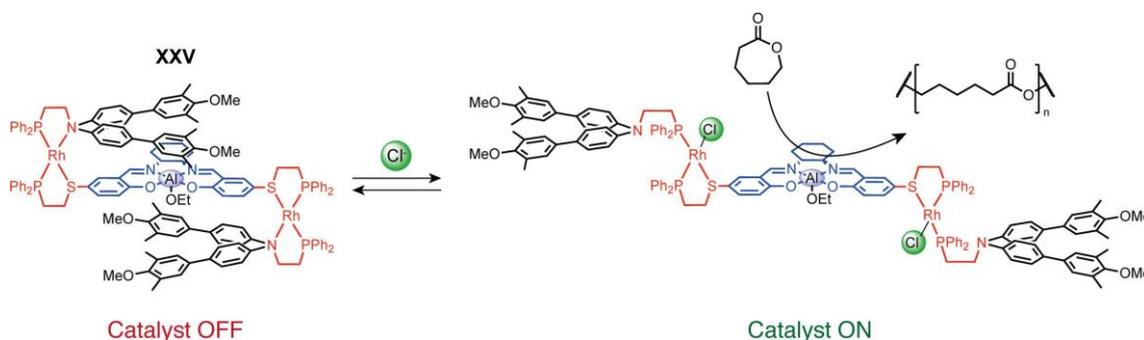


Schéma 2 - Modulation de l'activité catalytique d'une pince moléculaire à deux étages (reproduit de la référence [40])

Malgré la diversité des systèmes existants, peu de pinces moléculaires commutables ont été décrites pour des applications liées à des matériaux moléculaires. Quelques exemples de polymères supramoléculaires formés par des complexes d'inclusion de pinces moléculaires ont été décrits, dont certains stimulables rapportés par le groupe de Wang^[167-169], mais le mouvement de pinces moléculaires commutables n'a que très peu été utilisé : par le groupe de Wang pour le désassemblage d'un polymère supramoléculaire en solution par un stimulus de pH,^[170] et par le groupe de Feringa dans les exemples de gélification photoréversible développés précédemment.^[135-137]

Les pinces moléculaires présentent pourtant une grande variété de design permettant de répondre à divers stimuli, notamment chimiques (anion, cation, pH, ligand neutre).^[40,171] Leur utilisation pourrait ainsi mener à la diversification des matériaux intelligents exploitant le mouvement moléculaire en apportant la possibilité de répondre à des stimuli chimiques précis. Un très bon exemple de cela est la pince développée par le groupe de Jang capable de se fermer par complexation de carboxylates chiraux comme des acides aminés.^[172] La possibilité d'effectuer un mouvement moléculaire macroscopique par détection de molécules biologiques serait un grand pas vers la création de systèmes biomimétiques.

Dans l'optique de développer des matériaux intelligents basés sur le mouvement de pinces moléculaires commutables, ce projet de thèse s'intéresse à la synthèse de gels supramoléculaires formés à partir de pinces moléculaires commutables par un stimulus chimique de coordination.

2) Travaux précédents

Notre laboratoire a développé une famille de pinces moléculaires commutables répondant à un stimulus de coordination. Le design moléculaire utilise comme espaceur commutable une unité terpyridine dont l'usage dans les pinces moléculaires avait été initialement introduit par le groupe de J.-M. Lehn.^[163,173] Les unités fonctionnelles planes sont ici des complexes métal-salphen connus pour pouvoir complexer une grande variété de métaux de transitions, leur procurant diverses propriétés.^[174] Ce design permet ainsi d'accéder à une grande diversité de pinces moléculaires ayant la même structure. A l'état non coordonné, la terpyridine substituée en positions 6 et 6'' adopte une conformation en « W » du fait de la répulsion électronique entre les doublets non-liants des atomes d'azote. Lors de la coordination d'un cation métallique (typiquement du Zn^{2+} qui sera utilisé principalement dans ces travaux), les unités pyridines latérales se retournent pour que les trois azotes fassent face au cation, ce qui génère une conformation fermée en « U » (voir Figure 22). Ce changement de conformation entraîne un changement significatif de la distance entre les deux unités fonctionnelles métal-salphen, ce qui permet une modulation de leurs propriétés par interaction directe à travers l'espace ou *via* une molécule intercalée. Une fois la pince fermée, cette dernière peut être réouverte par introduction dans le milieu d'un ligand compétitif comme le tris(aminoéthyl)amie ou TREN.^[175,176] La réversibilité de ce mouvement mécanique a ainsi été exploitée pour moduler différentes propriétés physiques ou chimiques en fonction du centre métallique des complexes de salphen.

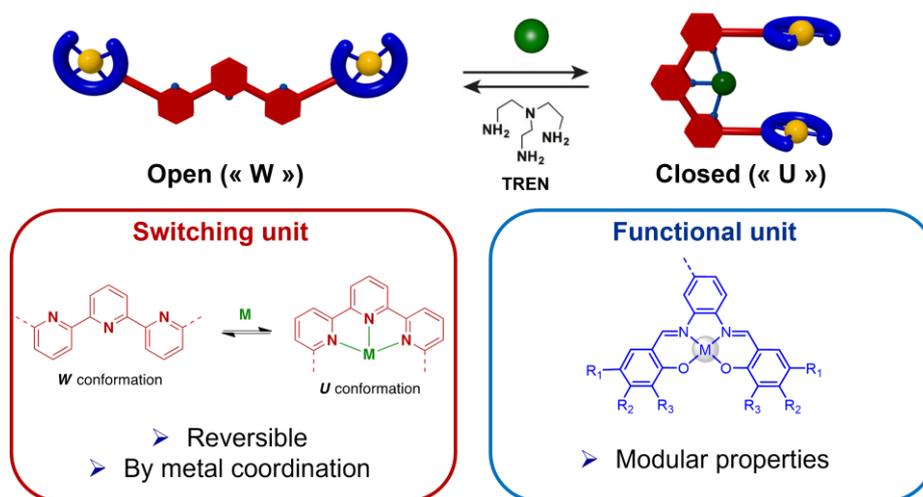


Figure 22 - Design et représentation schématiques des pinces développées au laboratoire

Les premières pinces de ce type ont été synthétisées par le Dr. Doistau pendant sa thèse au laboratoire et comprenaient des complexes platine(II)-salphen pour leurs propriétés de luminescence. Dans l'étape clé de la synthèse, ces complexes platine(II)-salphen alcyne **XXVI** ont été couplés par une réaction de couplage croisé de Sonogashira avec la 6,6''-dibromo-2,2':6'',2''-terpyridine **XXVII** (voir Schéma 3). Les pinces **XXVIII** ont ainsi été obtenues et leurs propriétés de commutation ont été étudiées. Ces pinces sont phosphorescentes grâce aux complexes de platine(II) et présentent une émission dans le visible centrée sur 666 nm. La fermeture des pinces induit l'apparition de phénomènes de dissipation d'énergie non radiatifs, qui entraînent une baisse du rendement quantique de 27 % à 21 % en présence de zinc(II) et jusqu'à 1 % en présence de deux équivalents de mercure(II) du fait d'un phénomène de double complexation du cation Hg^{2+} .^[177,178]

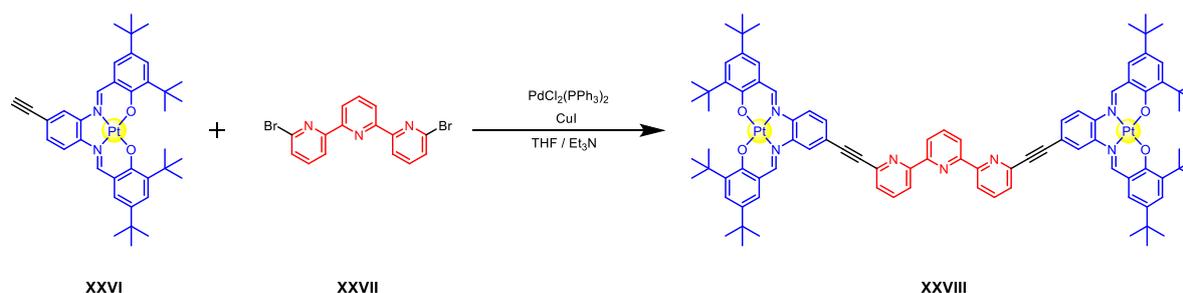


Schéma 3 - Synthèse des pinces platine(II)-salphen **XXVIII** tertbutyles développées par le Dr. Doistau (adapté de la référence ^[177])

Sur ce modèle, la synthèse de plusieurs systèmes de pinces moléculaires commutables portant différents métaux de transition a été réalisée par le Dr. Doistau et le Dr. Benda à sa suite au cours de leurs thèses.^[178,179] Les propriétés des pinces moléculaires ont ainsi pu être modulées par le mouvement d'ouverture-fermeture pour chaque système. Des pinces incorporant du cuivre(II) ont été rapportées pour moduler des propriétés magnétiques. Les pinces **XXIX** présentent dans leur forme ouverte un comportement paramagnétique, issu des deux complexes de cuivre(II) $S = \frac{1}{2}$ isolés. Lors de

la fermeture, le rapprochement spatial des unités salphen induit un couplage antiferromagnétique, ce qui conduit à un état fondamental $S = 0$ et à une modulation des propriétés magnétiques par le mouvement mécanique.^[180] D'autres pinces magnétiques, cette fois-ci contenant du manganèse(III) ont également été décrites. Les pinces **XXX** peuvent être fermées par ajout de zinc mais également par complexation d'un ligand cyanure pontant entre les deux Mn-salphen, permettant un contrôle du mouvement par deux stimuli orthogonaux.^[181] Les pinces **XXXI** à base zinc(II) ont été développées comme catalyseur allostérique. Une régulation de l'activité catalytique dépendant du substrat a été obtenue par ouverture-fermeture de la pince.^[182] Finalement, la synthèse des pinces **XXXII** contenant des complexes de nickel(II) a permis de créer un système capable d'atteindre six états distincts activés par trois stimuli orthogonaux (coordination/oxydation/complexation) (voir Figure 23).^[183]

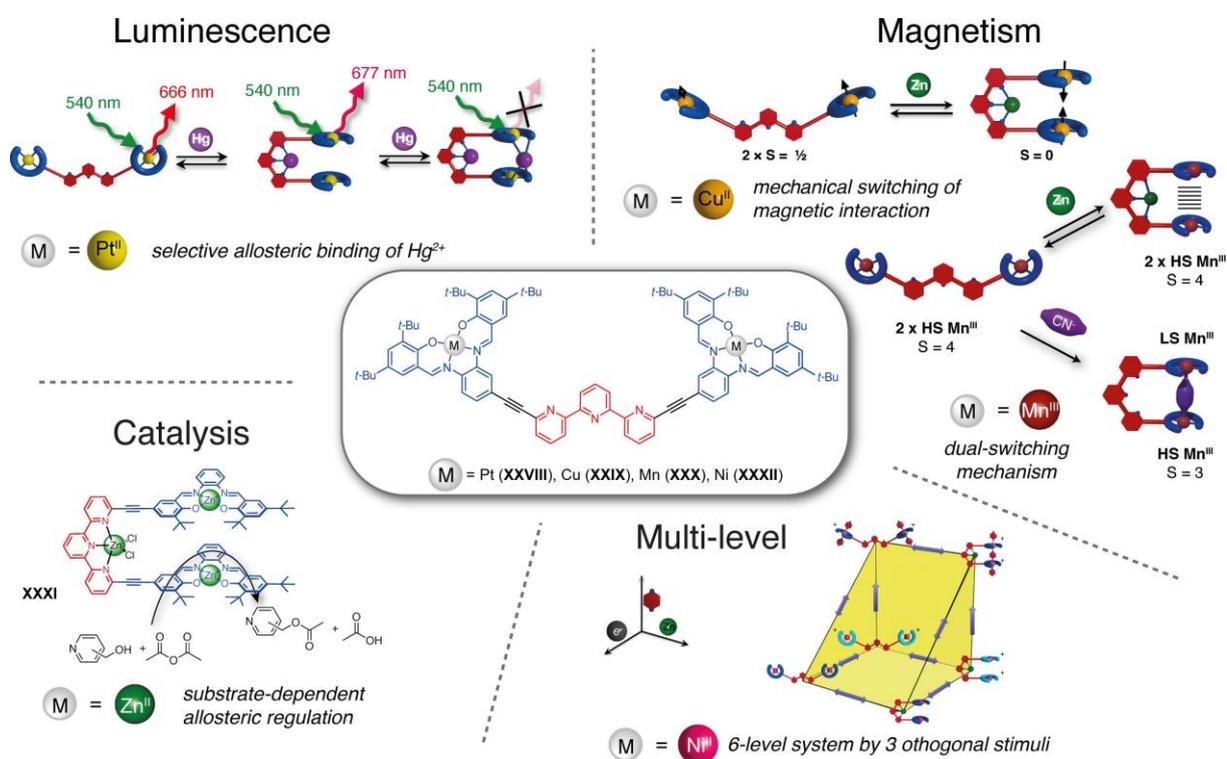


Figure 23 - Pinces moléculaires commutables développées par le groupe de Vives (reproduit de la référence ^[40])

3) Objectifs

Les travaux précédents du laboratoire ont montré la versatilité du design des pinces moléculaires développées ainsi que la possibilité de moduler les propriétés de ces systèmes à l'échelle moléculaire en solution. L'objectif de cette thèse est d'exploiter la grande réorganisation structurale des pinces induite par leur mouvement mécanique pour générer des effets méso ou macroscopiques, en modulant cette fois-ci leurs propriétés d'autoassemblage. Cet objectif reste un défi majeur dans le domaine des machines moléculaires avec très peu d'exemples reportés dans la littérature. En effet, le mouvement d'une machine moléculaire a été utilisé principalement pour dissocier des polymères supramoléculaires. Les rotaxanes développés par Chen et Chiu ainsi que les *[c2]daisy chains* de Giuseppone, tous deux antérieurs à ce travail de thèse, constituent une de ces rares preuves de

concept.^[130,132] Très récemment, le groupe de Feringa a montré en 2021 qu'il était possible de faire de même en utilisant des pinces moléculaires photocommutables qui se comportent comme LMWG.^[135] Le grand changement de conformation entre les deux formes de ces commutateurs module les propriétés d'autoassemblage et induit des transitions sol-gel par assemblage-désassemblage du réseau.

Le concept de ces travaux de thèse est de modifier la structure des pinces pour qu'elles puissent s'autoassembler en solution et ainsi former des gels supramoléculaires. Nous nous attendons à ce que la forme ouverte de par sa planéité soit plus favorable à l'établissement d'interactions intermoléculaires nécessaires au processus d'autoassemblage et la formation d'un réseau réticulé permettant de piéger le solvant. Le changement drastique de conformation induit par le stimulus de coordination devrait mener à une modification forte des interactions intermoléculaires et perturber le processus d'autoassemblage des pinces. Ce changement devrait alors entraîner à une destruction du réseau et se traduire macroscopiquement par une transition sol-gel (voir Figure 24). La fermeture de la pince étant réversible par ajout d'un ligand compétitif, il devrait être possible d'atteindre des transitions sol-gel grâce aux mouvements de pinces moléculaires répondant à un stimulus chimique. Ce type de système n'a pour l'heure pas été rapporté dans la littérature.

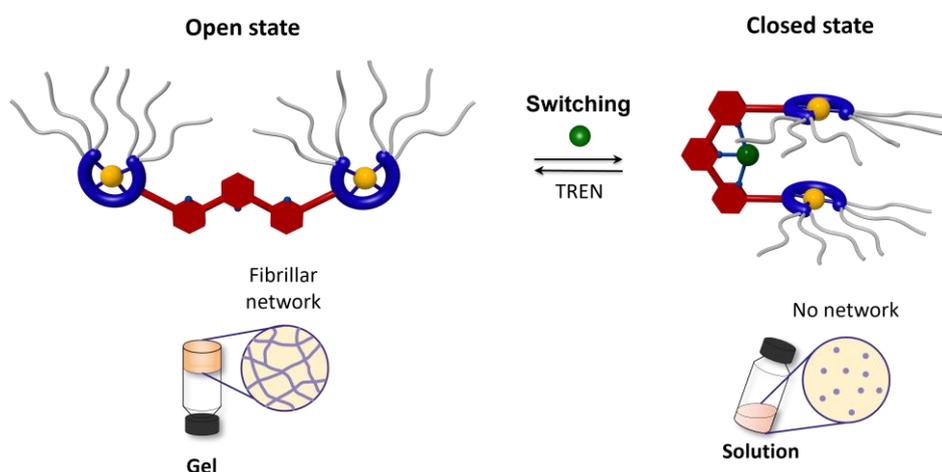


Figure 24 - Représentation simplifiée de l'hypothèse de départ concernant les transitions sol-gel obtenues à partir de pinces moléculaires commutables par complexation

Nous avons choisi dans un premier temps de synthétiser des pinces gélifiantes incorporant des complexes de platine(II) à cause de leur caractère stable et inerte qui facilite la synthèse,^[178] mais surtout pour la possibilité de former des interactions platine-platine décrites avec ce type de complexe et pouvant aider à la formation du réseau supramoléculaire.^[184,185] Les propriétés de luminescence des complexes de platine(II) montrent également un intérêt pour la formulation de gels luminescents avec une dépendance de leur émission par l'établissement d'interactions Pt-Pt.

Comme évoqué précédemment, une pince à base de platine(II) a déjà été synthétisée par le Dr. Doistau lors de sa thèse, mais cette dernière portait des groupements *tert*butyles sur les complexes platine(II)-salphen. Ces groupements encombrés ont été nécessaires pour la solubilisation des pinces mais empêchent le rapprochement des complexes pour former des interactions intermoléculaires. La synthèse d'une pince platine(II) gélifiante nécessite donc une modification de la substitution des

complexes salens avec l'ajout de longues chaînes alkyles ou polyéthylène glycol, souvent retrouvées dans la structure de LMWG.^[90] L'incorporation de fonctions amide ou urée permettant des liaisons hydrogènes intermoléculaires est également envisageable (voir Schéma 4). Des stages précédents réalisés au laboratoire par Louise Miton et le Maxime Aragon—Alberti se sont penchés sur la substitution par des groupements O-Alkyle en position *ortho* (R3), *mé*ta (R2), *ortho-mé*ta (R3 et R2) ; mais également par des alcynes aliphatiques en *ortho-para* (R3 et R1). La synthèse des composés substitués uniquement en *mé*ta par des groupements O-Alkyle s'est avérée être la plus simple pour des raisons de réactivité et de sélectivité de la substitution. Ce schéma de fonctionnalisation est donc celui qui est actuellement utilisé au laboratoire pour les complexes métal-salphen et qui sera privilégié dans ce travail.

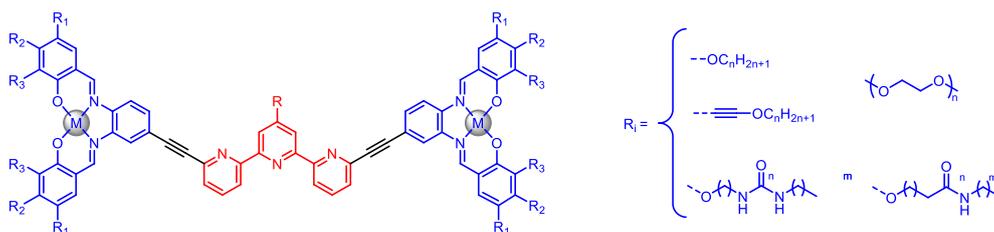


Schéma 4 - Propositions de structures pour des pinces gélifiantes

L'objectif initial de ce projet de thèse est de synthétiser une pince platine(II) ouverte par défaut capable de gélifier dans sa forme ouverte peu contrainte. Cette gélation proviendrait des liaisons Pt-Pt, π - π et d'autres interactions apportées par les chaînes formant un réseau supramoléculaire. La fermeture de la pince par ajout d'un cation métallique qui provoque un changement radical de conformation devrait entraîner une dissociation du réseau et une transition macroscopique gel-sol.

La suite de ce manuscrit de thèse décrit le développement, la synthèse et l'étude de pinces moléculaires gélifiantes basées sur une unité commutable terpyridine et des unités fonctionnelles platine(II)-salphen. Le chapitre II se penche sur l'étude des propriétés d'organogélation de complexes platine(II)-salphen portant des chaînes alkyles comme nouveaux organogélateurs, mais également comme modèles des interactions qui seront formées par les pinces moléculaires. Le chapitre III s'intéresse à la synthèse et la caractérisation de pinces moléculaires portant de longues chaînes alkyles. Leurs propriétés de commutation et de gélation réversible sont ensuite étudiées par un ensemble de techniques physico-chimiques afin de déterminer la structure des assemblages supramoléculaires formés. Le dernier chapitre adresse les limites du système pince platine(II) et s'intéresse à de possibles pistes de modification du système afin de viser d'autres types de gels et d'applications.

***Chapitre II : Etude de complexes
platine(II)-salphen et de leurs
propriétés d'organogélation***

Chapitre II : Etude de complexes platine(II)-salphen et de leurs propriétés d'organogélation

La première partie de ce travail de thèse s'intéresse au développement d'une nouvelle classe de complexes organométalliques de platine(II) présentant des propriétés d'organogélation. L'objectif est de mettre au point des organogélateurs de faible poids moléculaire à base de Pt(II)-salphen qui pourront être utilisés comme constituant des pinces moléculaires commutables développées dans la suite. Le design et la synthèse des complexes seront ainsi abordés avant de s'intéresser aux propriétés mécaniques et rhéologiques des gels formulés. Une étude plus détaillée par microscopie électronique, SAXS, DLS et DRX sera ensuite effectuée afin de d'analyser et rationaliser la structure du gel et des assemblages supramoléculaires formés par ces complexes.

I) Métallogélateurs à base de platine(II)

1) Métallogels

Parmi la famille des gels supramoléculaires introduite précédemment, une sous-catégorie de matériaux décrits dans la littérature intègre dans leur structure des atomes métalliques. Ces matériaux supramoléculaires sont alors nommés métallogels.^[186,187] On peut distinguer deux types de métallogels : les premiers sont issus de l'autoassemblage de complexes organométalliques discrets et les seconds de la formation de polymères de coordination par auto-organisation d'un ion métallique et d'un ligand possédant plusieurs sites de complexation, lui-même souvent un gélateur de faible poids moléculaire (voir Figure 25).^[188] Dans le cas des complexes métalliques discrets, la présence de métaux peut être à l'origine de la formation du réseau et du gel *via* des interactions métallophiles métal-métal, des interactions métal-ligand ou encore des interactions métal-solvant. L'introduction de complexes organométalliques dans le réseau permet l'accès à une grande diversité de propriétés et de réactivités. En variant la nature du métal, son degré d'oxydation, le type de ligand ainsi que les potentiels contre-ions présents, les systèmes métallogélateurs offrent un large degré de contrôle sur la structuration et les propriétés du matériau.^[186,187] Le premier exemple de métallogel rapporté a été la formation d'un hydrogel d'urate de lithium en 1841 par Lipowitz^[189] mais ce n'est que plus récemment que les métallogels sont devenus un objet de développement en vue de créer de nouveaux matériaux aux applications diverses en luminescence,^[190] catalyse,^[191] magnétisme,^[192] conductivité,^[193] dépollution,^[194] etc.

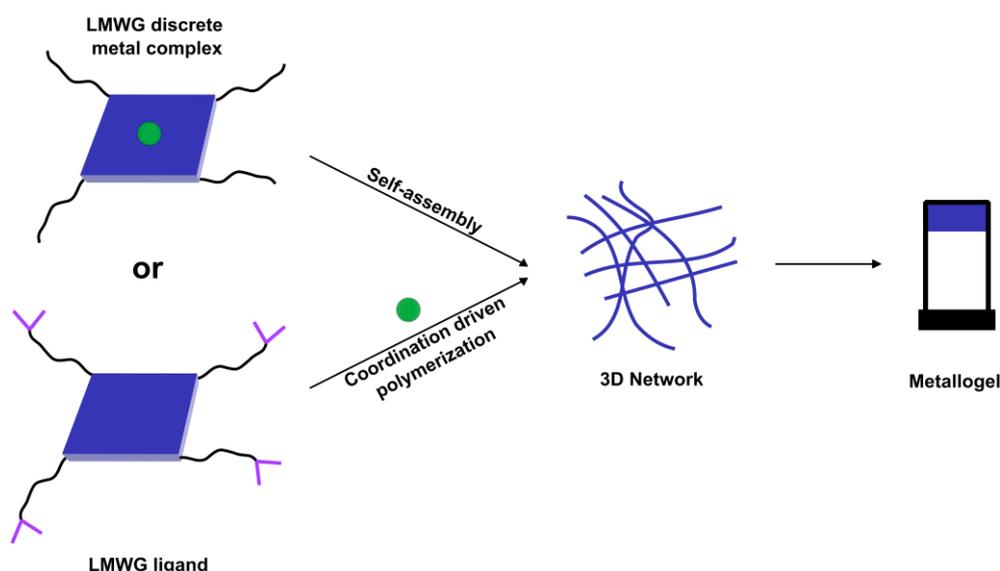


Figure 25 - Formation de métallogel via autoassemblage de complexes métalliques ou formation d'un polymère de coordination

2) Complexes de platine(II) métallogélateurs

a) Propriétés d'assemblage des complexes de platine(II)

Les complexes de platine(II) sont connus pour leurs propriétés de phosphorescence mais également pour leur capacité à s'agréger ou interagir avec les molécules environnantes. Les complexes de platine(II) sont notamment utilisés dans le domaine médical en tant qu'agent de chimiothérapie pour leurs interactions avec l'ADN.^[195] En effet, le platine(II) possède une configuration électronique d^8 qui impose une géométrie plan carré dans laquelle l'orbitale dz^2 est normale au plan et en très faible interaction avec les orbitales du ligand. Cette spécificité permet alors des interactions intermoléculaires centrées sur l'orbitale dz^2 .^[196,197] Ainsi, les complexes plan carrés du platine(II) tendent à s'agréger entre eux en solution par des interactions métallobiles dz^2 - dz^2 (ou Pt-Pt) souvent additionnées à des interactions π - π entre les ligands. La distance caractéristique de ces interactions métal-métal est située en dessous 3,5 Å (inférieure à deux fois le rayon de Van der Waals du platine). Ces interactions mènent à des nouvelles propriétés notamment de luminescence par levée de dégénérescence des orbitales du dimère (voir Figure 26). Le recouvrement des orbitales dz^2 étant plus fort que celui des orbitales π , leur interaction génère une orbitale anti-liante $d\sigma^*$ de haute énergie et on peut dans certains cas observer une modification de la nature des états excités entre l'espèce monomérique et l'espèce dimérique : de $d\pi \rightarrow d\pi^*$ (ILCT) vers $d\sigma^* \rightarrow d\pi^*$ (MMLCT) avec généralement un shift bathochromique de l'émission. L'énergie de l'état excité dépend ainsi du recouvrement et donc de la distance Pt-Pt dans le dimère, ce qui rend la modulation de ces interactions intéressantes pour modifier les propriétés d'émission des systèmes.^[126]

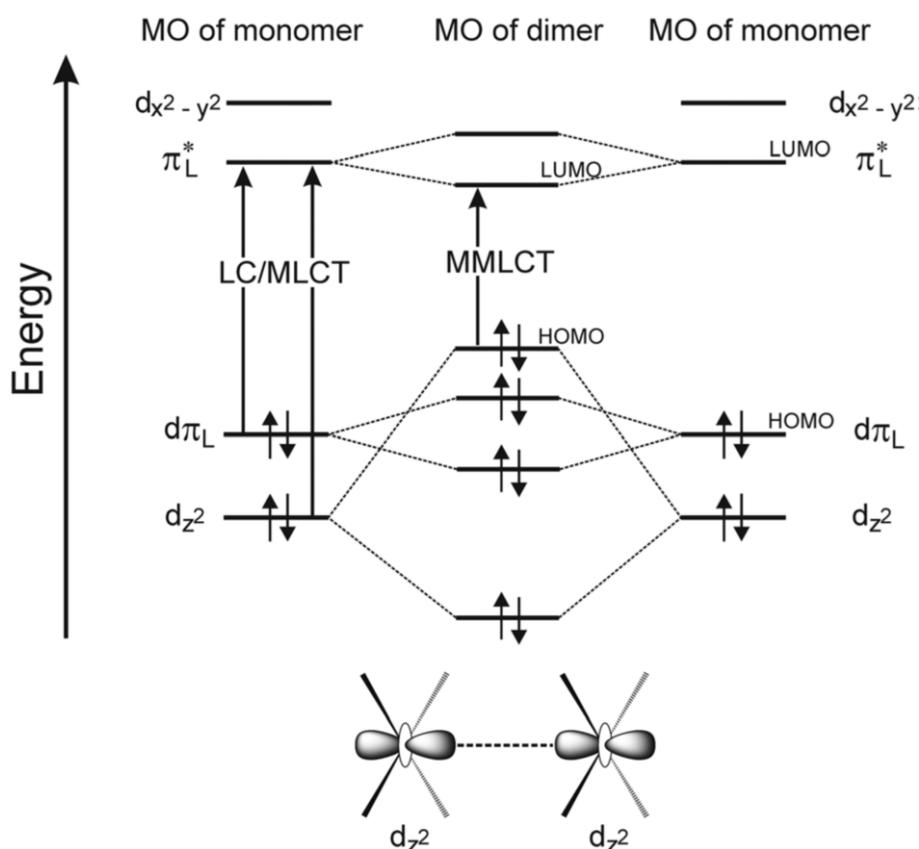


Figure 26 - Diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières d'un dimère de complexes de platine(II) (reproduit de la référence [196])

Les propriétés d'autoassemblage des complexes de platine(II) ont ainsi largement été décrites et étudiées pour leur influence sur la luminescence des complexes mais également pour former des structures supramoléculaires impliquant des interactions Pt-Pt (oligomères, nanofibres, pinces moléculaires...).^[126,170,198-201]

b) Les complexes de platine (II) comme métallo-gélateurs

Du fait de ses propriétés d'autoassemblage et de luminescence introduites précédemment, le platine(II) a suscité un intérêt pour la formation de métallo-gels. Le premier gel supramoléculaire impliquant des complexes de platine a été introduit en 2005 par le groupe de Shinkai qui a décrit les propriétés d'organogélation dans le *p*-xylène du complexe bis-8-quinolinol-platine(II) **XXXIII** portant des groupements 3,4,5-tris(*n*-dodecyloxy)benzoylamide.^[202] La formation des gels du complexe **XXXIII** a été attribuée à une agrégation colomnaire des unités 3,4,5-tris(alkoxy)phényle latérales par interactions π - π mais aucune preuve d'interaction Pt-Pt n'a été rapportée. Les gels formés par **XXXIII** présentaient de façon assez intéressante une émission exaltée par rapport au monomère en solution du fait d'une moindre diffusion du dioxygène dans le matériau et donc d'une réduction du *quenching* de l'état triplet émissif du complexe.

Suite à ce premier exemple, une grande variété de complexes de platine(II) présentant des comportements d'organogélation ont été rapportés et notamment étudiés pour leurs propriétés de

luminescence (Schéma 5).^[190,202–214] Dans la diversité de structures décrites, les ligands les plus fréquemment rapportés sont des ligands aromatiques azotés polydentates (terpyridines, etc...). On note aussi la récurrence de ligands acétylène dont les complexes de platine(II) sont connus pour leur bonnes propriétés de luminescence à cause de leur caractère fortement sigma donneur à l'origine d'une augmentation de la différence d'énergie entre les états 3MC et 3LC qui minimise les processus de déséxcitation non radiative et augmente ainsi le rendement de luminescence.^[199,215] Ces ligands sont fonctionnalisés avec des groupements gélifiants (chaînes alkyles, cholestérol, peptides, éthylène glycol, chaînes perfluoroalkyles) permettant d'introduire des interactions supplémentaires propices à l'agrégation (Van der Waals, liaison hydrogène, liaison halogène). L'assemblage des complexes est soit centré sur les noyaux métalliques par des liaisons Pt-Pt^[190,203,205,207–209,213,214], soit issu des interactions entre ligands^[202,204,206,212], et résulte en la formation de réseaux fibrillaires. Les systèmes Pt-Pt présentent notamment un décalage bathochrome de l'émission entre le monomère dilué et la forme agrégée. Le composé **XXXIV** présente par exemple en conditions diluées ($c = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) une bande d'émission principale à 491 nm, attribuée à une transition intra ligand 3IL , qui diminue lorsque la concentration augmente ($c = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et est remplacée par une bande d'émission 3MMLCT à 714 nm.^[203] De même, la formation d'un réseau par le composé **XXXIII** induit un décalage de l'émission du complexe de 610 nm à 640 en raison de l'agrégation supramoléculaire du complexe.^[202]

Parmi la diversité des architectures décrites, le complexe **XLIII** rapporté par le groupe de Yam présente une structure hélicoïdale induite par des interactions intramoléculaires entre unités platine(II)-2,6-bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine. A haute concentration dans l'acétonitrile, ce composé est ensuite capable de s'autoassembler *via* les mêmes interactions π - π et Pt-Pt, menant à la formation d'un réseau fibrillaire fortement ordonné (voir

Figure 27). Les interactions intramoléculaires Pt-Pt et les propriétés d'agrégation ont pu être modulées en contrôlant la rigidité de l'hélicène par la taille du *linker*. Ainsi, de façon remarquable, seule une taille d'hélicène a présenté des propriétés de gélification ce qui renseigne sur la sensibilité de ce type d'assemblage.^[209] Cette double structuration et sa modulation montre l'utilité des interactions Pt-Pt pour accéder à des structures supramoléculaires ordonnées avec un contrôle fin de l'assemblage par modulation des interactions métallophiles. Ces propriétés ainsi que le contrôle de la luminescence par l'agrégation expliquent donc l'intérêt porté aux métallogélateurs à base de platine(II).

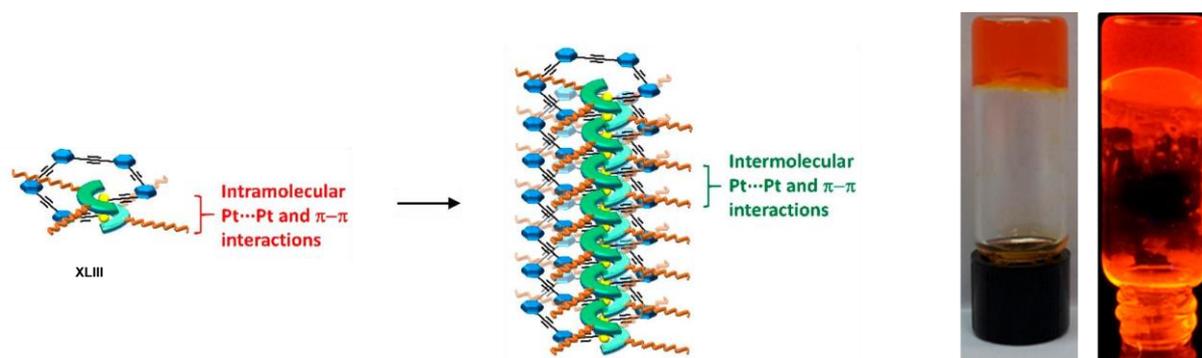


Figure 27 - Structuration de l'assemblage des complexes **XLIII** et images d'un gel de **XLIII** dans MeCN (adapté de la référence^[209])

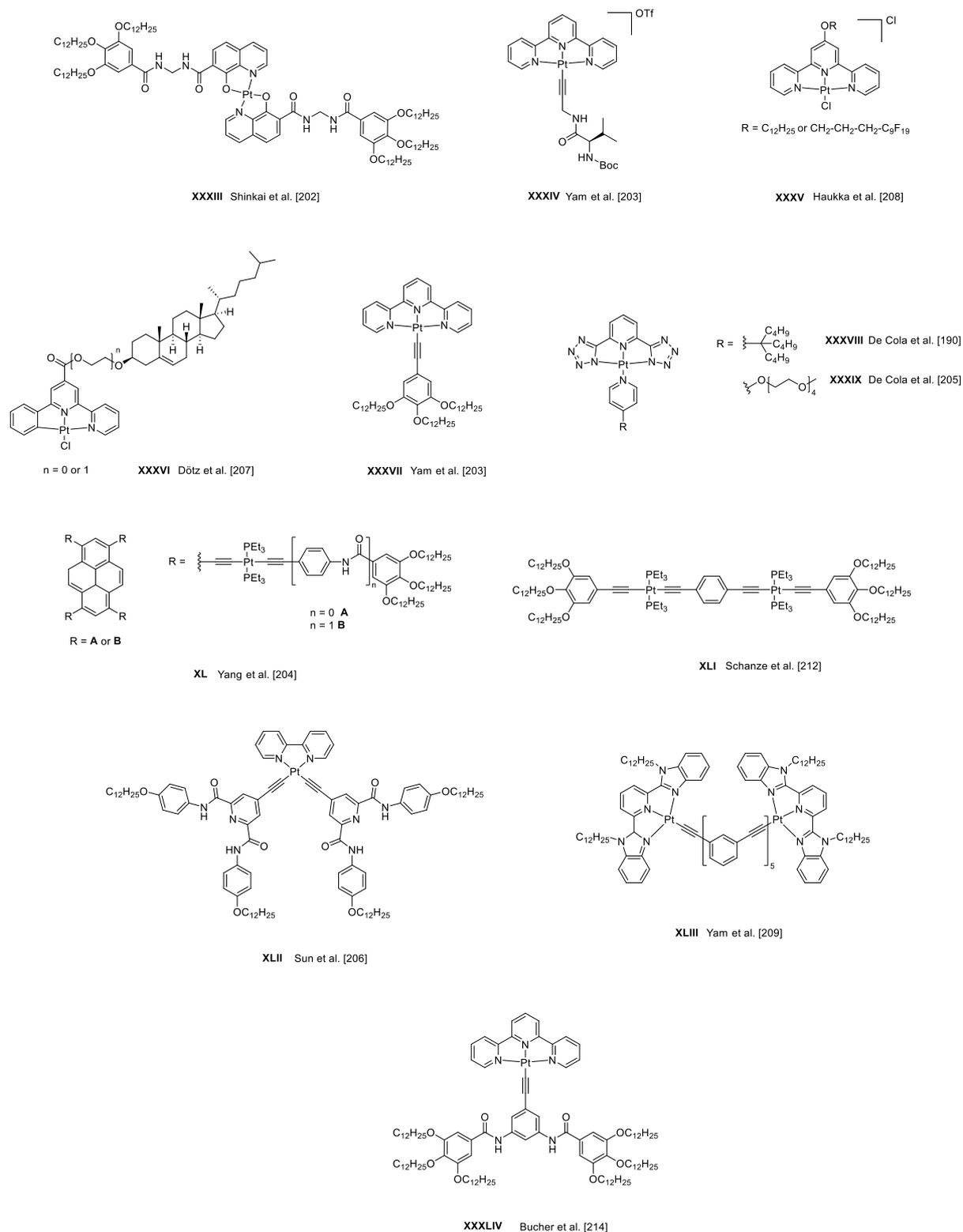


Schéma 5 - Exemples de complexes de platine(II) métallogélateurs

3) Vers de nouveaux gélateurs à base de complexes salphen-Pt(II)

Parmi les complexes de platine(II) métallogélateurs, on distingue une tendance avec une grande proportion de ligands aromatiques azotés (pyridine, bipyridine, terpyridine, tétrazoles, benzimidazole...) mais aussi quelques exemples de ligands phosphines. Même si des complexes salen de métaux de transition ont déjà été décrits comme des métallogélateurs, aucun exemple de complexe platine(II)-salen n'a été encore rapporté dans la littérature. En effet, des complexes zinc(II)-salphen **XLIV** ont été décrits par le groupe de MacLachlan en 2007 comme LMWG dans les solvants aromatiques et le méthanol *via* des interactions intermoléculaires Zinc-Oxygène (ou Zn-O) induisant la formation d'un réseau fibrillaire (voir Figure 28).^[216] Plus récemment, le groupe de Ye et Wang a décrit les propriétés d'organogélation dans le toluène d'un complexe zinc(II)-salphen benzothiadazole portant des chaînes n-C₆H₁₃.^[217] De plus, des ligands salen libres sont également capables d'être des gélateurs de faible poids moléculaire.^[218,219] Nous avons donc souhaité investiguer l'utilisation de complexes platine(II)-salen pour former de nouveaux métallogels qui pourraient être stabilisés par des interactions Pt-Pt.

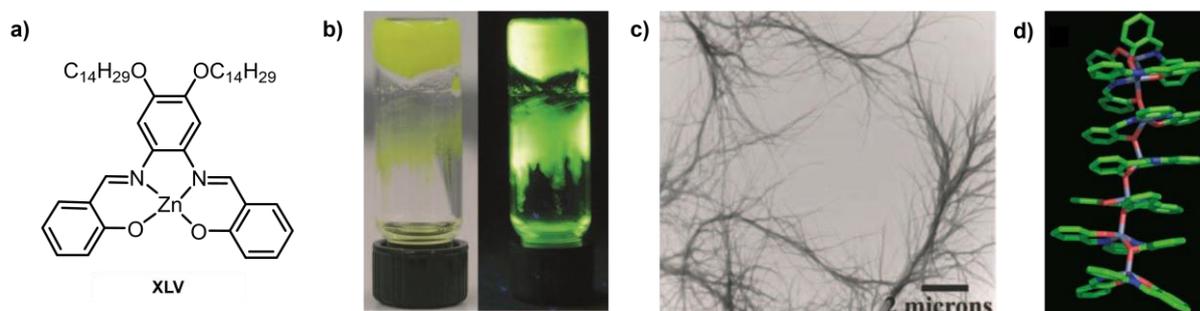


Figure 28 - a) Structure du complexe **XLIV**, b) Images d'un gel dans le méthanol en lumière visible et sous UV, c) Image TEM du gel, d) Structure optimisée (PM3) d'un heptamère de complexe zinc(II)-salphen (Zn gris, O rouge, N bleu, C vert) (adapté de la référence ^[216])

II) Synthèse de complexes platine(II)-salphen portant des groupements gélifiants

Les précédents travaux de l'équipe sur les pinces moléculaires utilisaient des ligands salphen portant des groupements *tert*butyles pour des raisons de solubilité.^[180-183,220,221] La synthèse se faisait alors par condensation en une étape du ligand entre le 3,5-ditertbutylsalicylaldehyde et le 4-bromo-1,2-diaminobenzène puis par complexation directe du métal. Cependant, l'encombrement stérique créé par cette substitution du salphen est un frein au stacking de ces complexes et donc à la formation d'assemblages supramoléculaires. Aucun comportement d'organogélation n'a d'ailleurs été observé en présence de groupement *tert*butyles sur les salphens.^[220]

Une grande partie des complexes de platine(II) organogélateurs décrits dans la littérature présentent dans leur structure des cycles aromatiques substitués par des groupements Alkyles et souvent des chaînes n-C₁₂H₂₅ (voir Schéma 5). Nous avons donc décidé de nous inspirer de ces résultats pour le

design d'organogélateurs à base de salphen-Pt. Un moyen relativement simple de rajouter de manière modulaire des chaînes aliphatiques sur le cœur salphen est par une réaction de O-alkylation. Des salphens formés à partir d'un dihydroxybenzaldehyde ont donc été di-substitués par des groupements O-Alkyles en position 4, afin d'augmenter les interactions de Van de Waals de type London pour former le gel et obtenir des complexes plans peu encombrés propices à la formation de liaisons Pt-Pt et π - π .

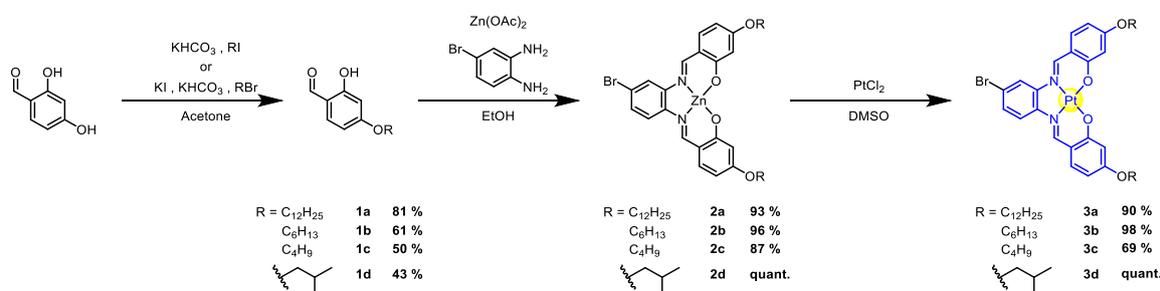
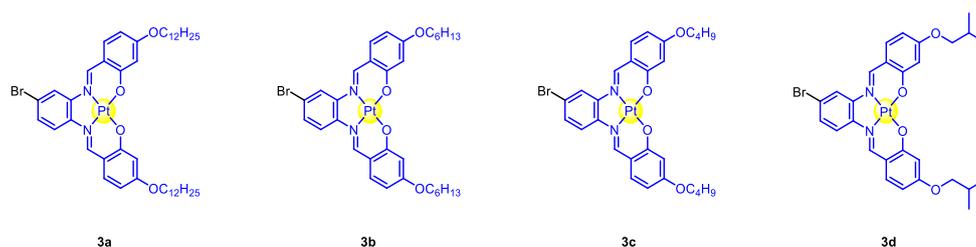


Schéma 6 - Synthèse des complexes 3

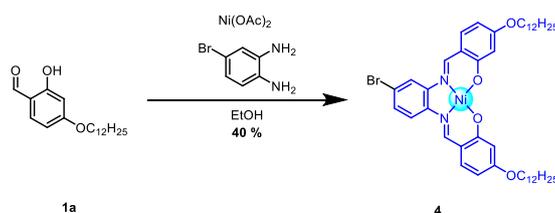
La synthèse des complexes salphen-platine a été réalisée avec quatre longueurs de chaîne différentes (n-C₁₂H₂₅, n-C₆H₁₃, n-C₄H₉ et isobutyle) afin d'étudier leur effet sur la force des interactions intermoléculaires de Van der Waals dans la formation d'assemblages supramoléculaires (Schéma 6). Ainsi, les composés **3a**, **3b**, **3c** et **3d** ont été synthétisés tout d'abord par la monoalkylation du 2,4-dihydroxybenzaldehyde en position 4 par une réaction de Williamson selon la méthode décrite dans la littérature.^[217,222] Le choix de la base utilisée est important pour favoriser le produit de monoalkylation avec la régiosélectivité souhaitée. En effet, l'alcool en position 2 possède un pKa plus élevé que celui en position 4 (pKa ~ 9 vs 7) du fait de la liaison hydrogène intramoléculaire stabilisante avec l'aldéhyde en ortho. De ce fait, l'utilisation d'hydrogénocarbonate de potassium KHCO₃ (pKa ~ 8) permet de déprotoner majoritairement en position 4 et de former les produits **1a-d** régiosélectivement avec des rendements corrects de l'ordre de 60 % en moyenne.

Le ligand salphen est alors obtenu par condensation entre **1a-d** et le 4-bromo-1,2-diaminobenzène dans l'éthanol. De façon classique, les ligands salens ne sont pas solubles dans l'éthanol et précipitent. Ce phénomène est la force motrice de la condensation des imines dans cette réaction. Dans le cas de longues chaînes alkyles, le ligand libre est soluble, ce qui ne déplace pas la réaction vers la double condensation. L'utilisation d'acétate de zinc(II) permet de former le salphen et de résoudre cette difficulté en poussant à la double condensation par effet template mais également grâce à la faible solubilité des complexes formés qui précipitent dans le milieu, permettant de déplacer l'équilibre. Les complexes **2a**, **2b**, **2c** et **2d** sont alors isolés par simple filtration avec d'excellents rendements de l'ordre de 90 %. Il est à noter qu'il serait théoriquement possible de réaliser la condensation avec un sel de platine(II) directement. Mais, du fait du caractère inerte du platine(II) dans la géométrie plan carré, les produits de monocondensation sont stabilisés et empêchent leur conversion vers le produit de double condensation.

Le zinc(II) étant labile, il est alors possible de procéder à une dernière étape de transmétallation dans le DMSO en présence de PtCl₂ qui donne les complexes **3a**, **3b**, **3c** et **3d** qui sont plus inertes et stables, ce qui permet de déplacer l'équilibre. Ces derniers sont obtenus avec d'excellents rendements sur l'étape et de bons rendements sur trois étapes (respectivement 68 %, 57 %, 30 % et 43 %). Les complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN et spectroscopie de masse et leurs propriétés de gélation ont ensuite été étudiées. Leur structure moléculaire est représentée Schéma 7.


 Schéma 7 - Structure complète des complexes **3**

Afin de déterminer l'importance des interactions Pt-Pt dans la formation des gels, le complexe modèle **4** incorporant du nickel(II) (un autre métal de transition d^8 de géométrie plan carré mais ne formant pas de liaisons métalophiles) a été synthétisé en une étape par condensation du composé **1a** et de 4-bromo-1,2-diaminobenzène en présence d'acétate de nickel(II) (Schéma 8).


 Schéma 8 - Synthèse du complexe **4**

III) Propriétés d'organogélation

1) Tests de gélation macroscopique

Afin de déterminer les capacités d'organogélation des complexes **3a-d** et **4**, ces derniers ont été soumis au test du tube renversé. Cette méthode classique et qualitative pour déterminer macroscopiquement les propriétés de gélation d'un composé consiste à chauffer une solution de ce dernier dans le solvant étudié jusqu'à solubilisation du composé et homogénéisation du milieu, puis laisser le mélange revenir lentement à température ambiante de façon à laisser les molécules en solution s'autoorganiser quand le milieu refroidit. Le tube est alors renversé pour constater ou non l'écoulement du milieu. Si le mélange résiste à la gravité et reste collé au fond du tube, on peut alors en déduire que le milieu a gélifié. Cependant, cette méthode n'est pas fiable à 100 % et peut donner de faux positifs en cas de milieux agrégés visqueux mais non solides (écoulement très lent), ou bien de faux négatifs dans le cas de gels très peu rigides. Ce test reste toutefois un indicateur plutôt fiable et permet un screening rapide de différents solvants et est pour cela très utilisé dans la littérature.^[223] Les composés **3a**, **3b**, **3c**, **3d** et **4** ont donc été testés dans une gamme de solvants usuels à une concentration de $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (environ 2 % en masse) afin de déterminer des conditions d'organogélation (Tableau 1).

Solvant	3a (Pt-C ₁₂)	3b (Pt-C ₆)	3c (Pt-C ₄)	3d (Pt- <i>i</i> Bu)	4 (Ni-C ₁₂)
DCM	S	S	S	S	S
CHCl ₃	S	S	S	S	S
Tétrachloroéthane	S	S	S	S	S
Toluène	G	G	I	I	S
Xylène	G	G	I	I	S
EtOH	F	F	F	F	I
CyH	I	I	I	I	I
Hexanol	I	S	I	I	I
DMSO	I	I	I	F	I
DMF	I	I	S	S	S
MeCN	I	I	I	I	I
H ₂ O	I	I	I	I	I
THF	S	S	F	F	S

Tableau 1 - Criblage de gélation des complexes 3a-d dans divers solvants organiques (Gel après refroidissement = G, Soluble = S, Faiblement soluble = F, Insoluble = I)



Figure 29 - Test du tube renversé sur les gels formés - De droite à gauche : 3a dans Toluène et Xylène, 3b dans Toluène et Xylène (concentration = 20 mg.mL⁻¹)

Il a donc été observé que les composés **3a** et **3b** sont capables de gélifier les solvants aromatiques tels que le xylène et le toluène (à une concentration critique de gélation à température ambiante de 16 mg.mL⁻¹) tout en étant peu voire pas solubles dans d'autres solvants apolaires tels que le cyclohexane, et très bien solubilisés dans des solvants halogénés comme le dichlorométhane et le chloroforme (les images des tests de tubes renversés réussis sont reportées Figure 29). Quant aux complexes avec des chaînes plus courtes **3c** et **3d**, ces derniers ne présentent aucun comportement de gélation dans les solvants testés. Le complexe **4**, lui, n'est pas capable de gélifier de solvants contrairement à son homologue **3a** qui possède la même longueur de chaîne alkyle. Il est en effet soluble dans les solvants aromatiques gélifiés par **3a** (et **3b**).

Le comportement de gélation des gélificateurs de faible poids moléculaire est difficilement rationalisable mais on peut tenter de résumer les interactions nécessaires à la gélation comme suit :

- i) interactions intermoléculaires permettant l'agrégation des monomères sous forme généralement de fibres (dans notre cas, les interactions Pt-Pt et π - π),
- ii) interactions entre assemblages permettant la formation d'un réseau tridimensionnel,
- iii) interactions avec le solvant nécessaires à son immobilisation par le réseau et menant à la gélation du solvant (ici, les interactions de Van der Waals permises par les chaînes alkyles).

L'obtention d'un processus de gélation dépend alors de l'équilibre entre ces différentes interactions. On peut ainsi observer qu'en présence de chaînes alkyles courtes les complexes **3c** et **3d** sont insolubles dans le toluène et ne présentent pas de comportement de gélation, ce qui montre l'importance des interactions avec le solvant. D'autre part, le complexe de Ni(II) **4** est soluble dans les solvants où son analogue Pt(II) **3a** gélifie, ce qui montre l'importance d'interactions Pt-Pt en plus du π -stacking pour former un gel supramoléculaire. Ces observations indiquent qu'il faut suffisamment d'interactions intermoléculaires induites par les systèmes π du salphen et les Pt(II) pour former un réseau 3D, mais aussi des interactions avec le solvant *via* les chaînes alkyles pour éviter une précipitation.

2) Propriétés mécaniques des gels

Après avoir constaté macroscopiquement les comportements d'organogélation des composés **3a** et **3b**, les propriétés mécaniques des gels formés ont été étudiées. En effet, le test du tube renversé étant un bon indicateur mais pas une preuve absolue, il est important de mesurer les propriétés rhéologiques des matériaux pour confirmer le comportement solide attendu d'un gel. De plus, il est intéressant de comparer la force de cohésion des gels étudiés par rapport aux autres exemples de la littérature. Ainsi, les propriétés rhéologiques des gels **3a** et **3b** dans le toluène ont été analysées en collaboration avec le laboratoire C3M de l'EPSCI (Paris).

Deux grandeurs sont mesurées : la partie réelle du module complexe G^* , le module de stockage G' qui correspond à la composante élastique du matériau et la partie imaginaire, le module de perte G'' qui correspond à la composante visqueuse. Un gel est défini en rhéologie par son comportement de solide viscoélastique ce qui se traduit par une prédominance de la composante élastique du module, soit $G' > G''$. Cette différence est en général d'un ordre de grandeur.^[224,225] On étudie la réponse du matériau et l'évolution de ces deux modules à une déformation oscillante dont on fait varier la fréquence f et l'amplitude γ . Quand la première varie on parle de balayage en fréquence (ou *frequency sweep*) et quand la seconde varie on parle de balayage en amplitude (ou *amplitude sweep*).

Les échantillons ont été placés dans une géométrie plan-plan de rayon $R = 25$ mm avec un espacement $H = 750$ μm . Le système a été immergé dans de l'eau distillée afin d'éviter les phénomènes d'évaporation du toluène (voir Schéma 9) et ont été soumis aux deux expériences afin de mesurer leur comportement viscoélastique à 25°C. Puis un *frequency sweep* en variation de température a été réalisé afin de déterminer la température de transition sol/gel.

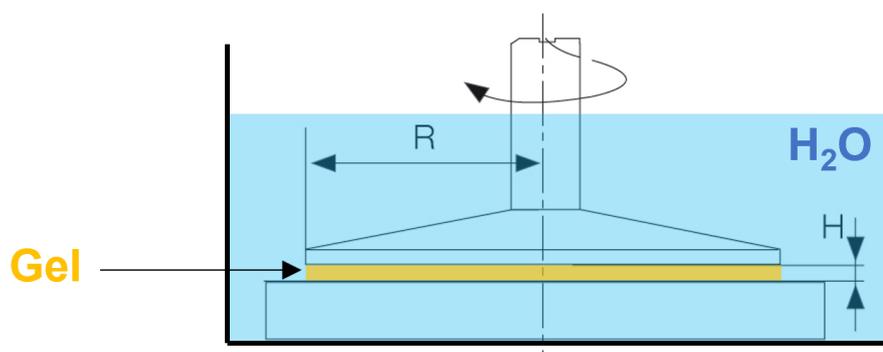


Schéma 9 - Représentation schématique du dispositif expérimental de rhéologie

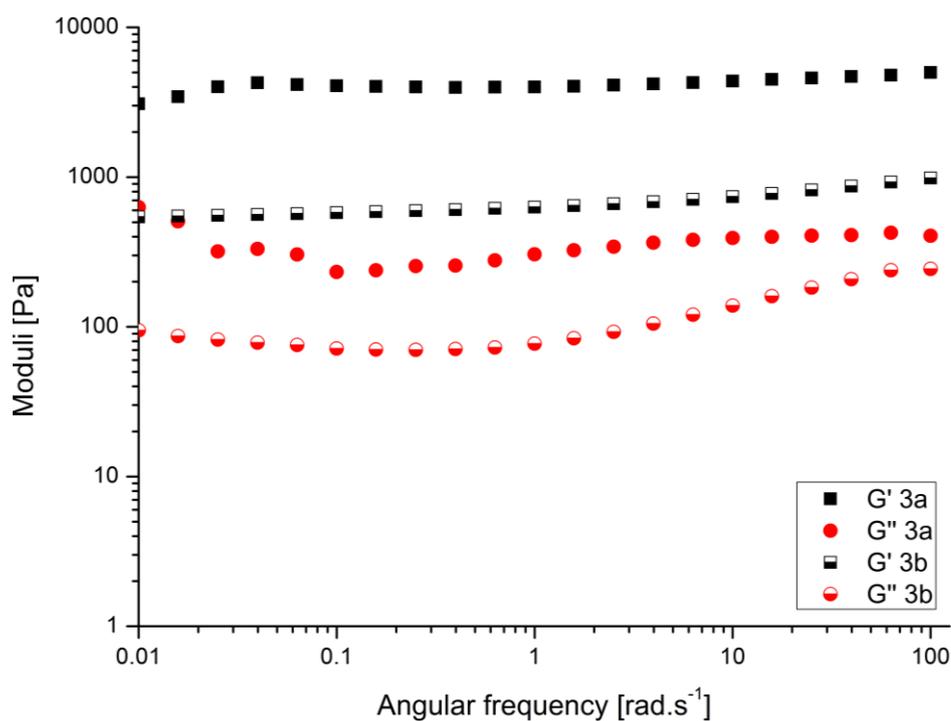


Figure 30 - Frequency sweep à 25°C des gels des complexes **3a** et **3b** dans le toluène (20 mg.mL⁻¹) à $\gamma = 0,1$ %

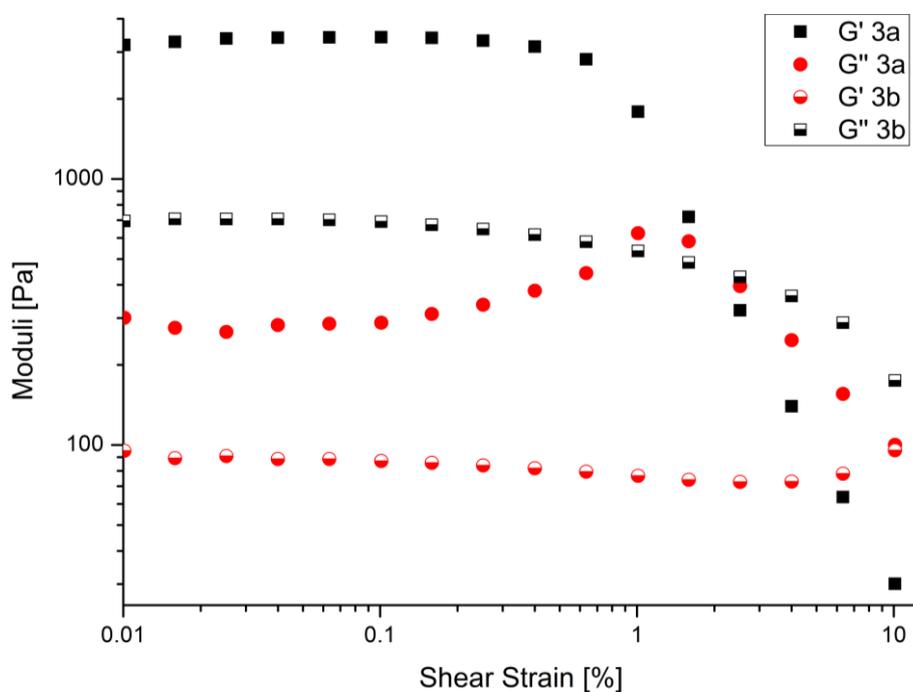


Figure 31 - Amplitude sweep à 25°C des gels des complexes **3a** et **3b** dans le toluène (20 mg.mL⁻¹) à $f = 1$ rad.s⁻¹

Dans le cas du balayage en fréquence (voir Figure 30) aucune dépendance nette à l'augmentation de la fréquence n'a été observée et la condition $G' > G''$ est respectée avec un ordre de grandeur de différence à toute fréquence, ce qui permet de définir les deux matériaux étudiés comme des gels. Les

modules d'élasticité mesurés $G'(C_{12}) \sim 4000$ Pa et $G'(C_6) \sim 700$ Pa sont dans la gamme classique des modules observés pour des métallogels de ce type ^[1,2,8,25,50-52].

L'étude en amplitude de déformation (voir Figure 31) permet quant à elle de déterminer deux données caractéristiques. Premièrement, la fin du domaine de linéarité du comportement viscoélastique du matériau, c'est-à-dire le point appelé *yield point*, à partir duquel le réseau commence à se casser, ce qui empêche un retour à la forme d'origine du gel. On observe donc une diminution de G' ainsi qu'une légère augmentation de G'' car le liquide immobilisé dans le gel commence à s'écouler, ce qui cause une augmentation de la viscosité. Deuxièmement, on observe le point de croisement (ou *cross-over point*) où G'' dépasse G' et donc où le matériau passe de gel à liquide car le réseau ne peut plus se maintenir. Ces deux points sont donc indicatifs de la rigidité du gel et du réseau formé par autoassemblage, c'est-à-dire de leur résistance vis-à-vis de la déformation. Pour le gel de Salphen- C_{12} **3a** le *yield point* se situe à 0,2 % de déformation et le point de croisement se situe à environ 2 % de déformation. Les valeurs de point de croisement d'autres systèmes platine(II) similaires varient entre 1 % et 10 %, ce qui place nos systèmes dans la moyenne basse de la littérature. ^[208,228] Cette résistance modérée du réseau à la déformation nous renseigne sur la force des interactions intermoléculaires constituant le gel, qui semblent ici être relativement faibles. Pour le gel du salphen- C_6 **3b**, le *yielding point* se situe à 0,2 % comme pour **3a** mais le point de croisement se situe au-delà de 10 % et n'a pas pu être observé lors de l'expérience. L'augmentation de G'' avant ce point observée pour le gel de **3a** est cependant présente et indique que le point de croisement est proche des 10 %. La résistance du gel à la déformation est donc plus forte dans le cas de **3b** malgré une valeur des modules G' et G'' plus faible que pour **3a**. Le gel est donc moins rigide mais plus résistant, ce qui semble indiquer que les interactions intermoléculaires entre complexes sont plus fortes pour **3b** que pour **3a**. Le paramètre de la longueur des chaînes alkyles est donc à l'origine d'une modulation des interactions dans le matériau. Des chaînes plus courtes peuvent en effet être à l'origine de plus faibles interactions avec le solvant et donc d'interactions intercomplexes plus fortes.

Un autre paramètre qui permet de quantifier la force du gel est sa température de dégelification. Du fait des interactions non-covalentes qui composent le réseau, les gels supramoléculaires sont thermoréversibles et l'on peut donc déterminer la température T_{gel} à laquelle le réseau se désassemble, menant à une transition vers l'état solution du système. L'évolution des modules G' et G'' pour une déformation de 0,1 % à une fréquence de 1 rad.s^{-1} a été étudiée en faisant varier la température du milieu (Figure 32). On a donc pu observer pour le complexe **3a** que les deux modules diminuent avec l'augmentation de la température du fait de la destruction du gel menant à la fluidification du milieu. La transition entre l'état gel et l'état solution est observée autour de $T_{gel} = 42$ °C quand les valeurs de G' et G'' se rejoignent. Une évolution similaire est observée pour le gel du complexe **3b** mais la température de transition observée se situe autour de $T_{gel} = 60$ °C. Cette température de transition sol-gel supérieure indique que l'apport en énergie nécessaire au désassemblage des complexes dans le réseau est plus grand et confirme donc l'hypothèse formulée plus tôt de la présence d'interactions intercomplexes plus fortes au sein du réseau dans le cas du complexe **3b**.

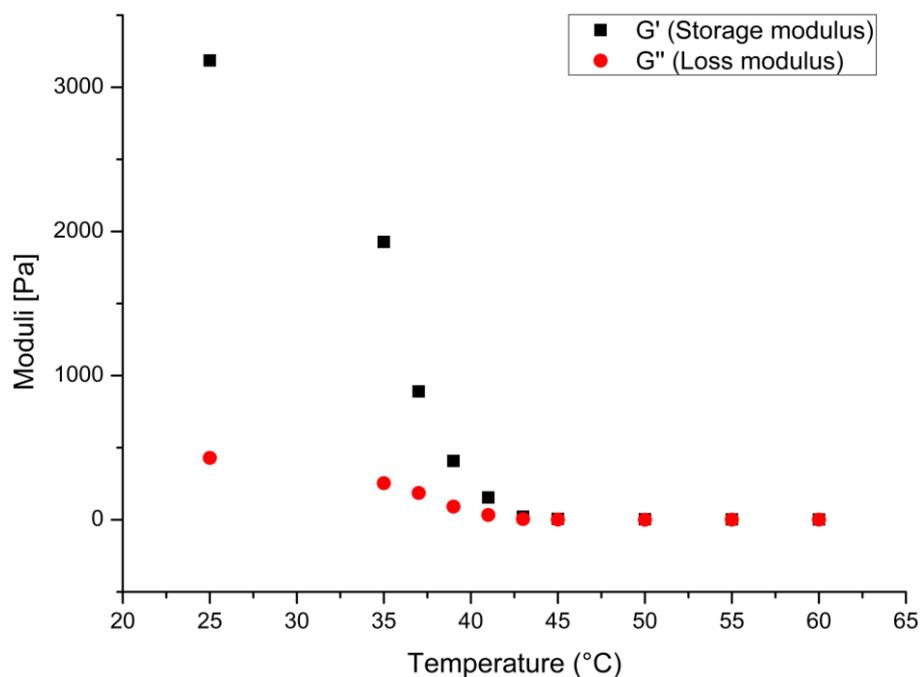


Figure 32 - Variation des modules G' et G'' d'un gel du complexe **3a** dans le toluène (20 mg.mL^{-1}) à $\gamma = 0,1 \%$ et $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la température (augmentation)

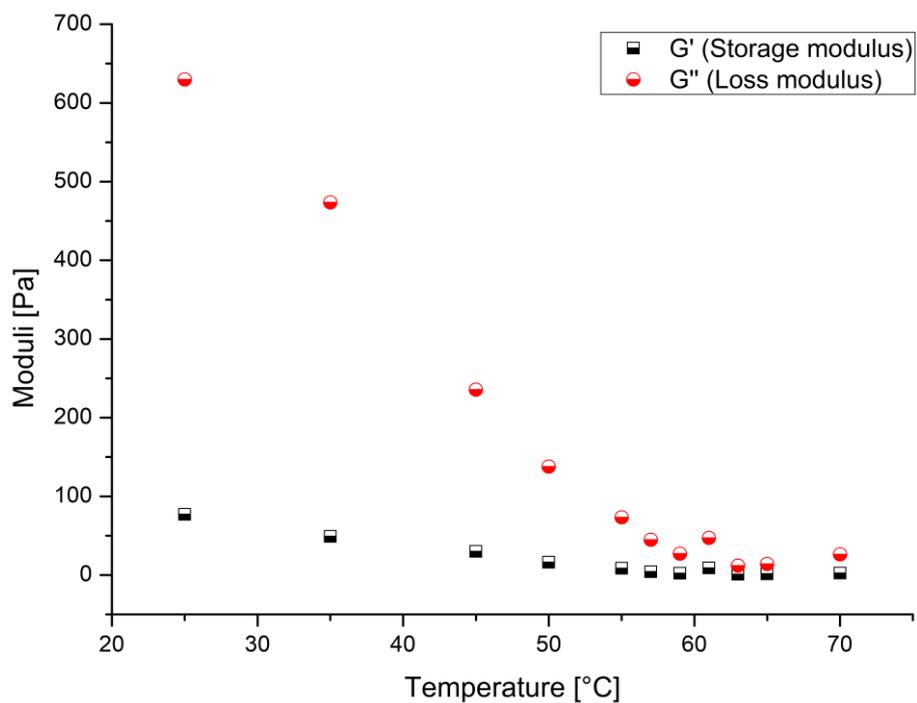


Figure 33 - Variation des modules G' et G'' d'un gel du complexe **3b** dans le toluène (20 mg.mL^{-1}) à $\gamma = 0,1 \%$ et $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la température (augmentation)

3) Analyse structurale de l'assemblage

a) Microscopie électronique

Pour déterminer la structuration de l'assemblage des complexes de platine, une première étape a été d'observer par microscopie pour déterminer le type de réseau ainsi que la taille des assemblages des complexes. Pour ce faire, il est nécessaire que les échantillons étudiés soient secs. En effet, les microscopes électroniques travaillent sous vide poussé et l'évaporation du solvant dans ces conditions peut mener à la déformation d'un échantillon contenant du solvant. Les gels précédemment formés dans le toluène ont donc été séchés à l'air libre pendant quelques jours afin d'obtenir les xérogels (gels secs). Ils ont ensuite été déposés sur un support en carbone puis observés par microscopie électronique à balayage (MEB) dans un premier temps (voir Figure 34 et Figure 35). Dans le cas d'observation de xérogels, il est important de prendre en compte l'effet de séchage sur les structures observées qui peuvent apparaître ou se modifier pendant le processus de séchage.

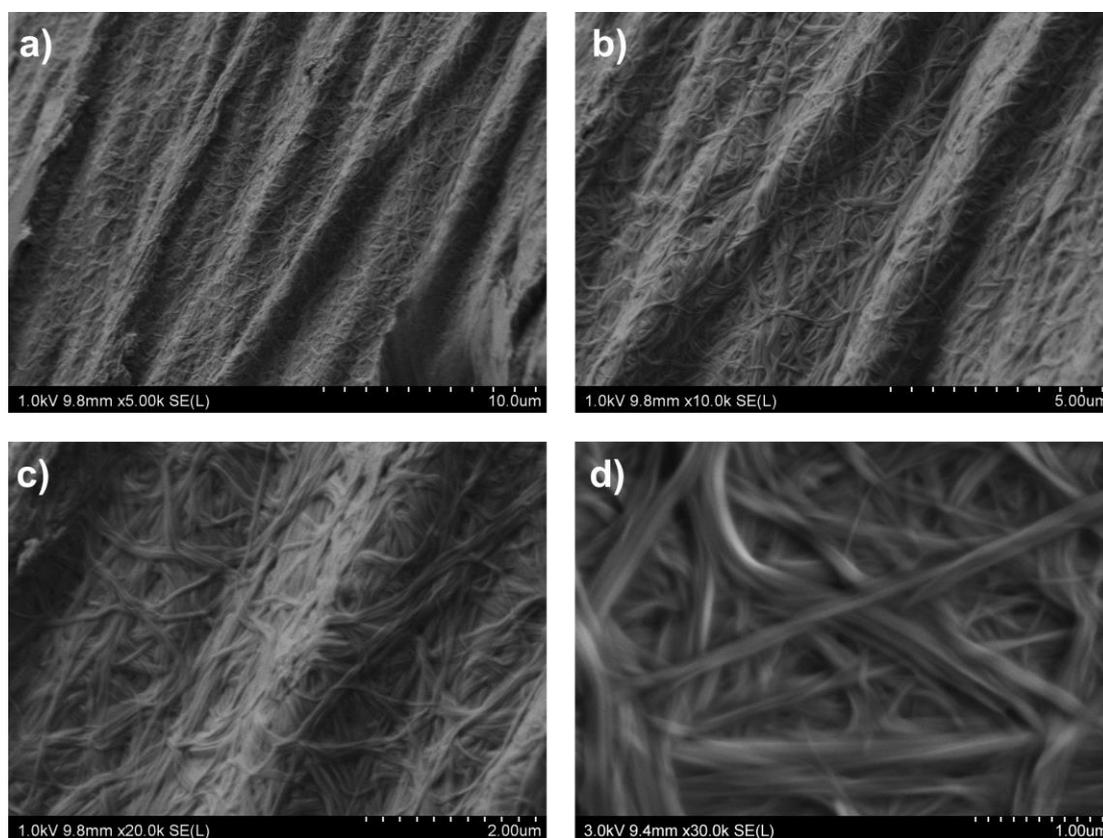


Figure 34 - Images en MEB du xérogel formé par **3a** dans le toluène – a) x 5k, b) x 10k, c) x 20k, d) x 30k

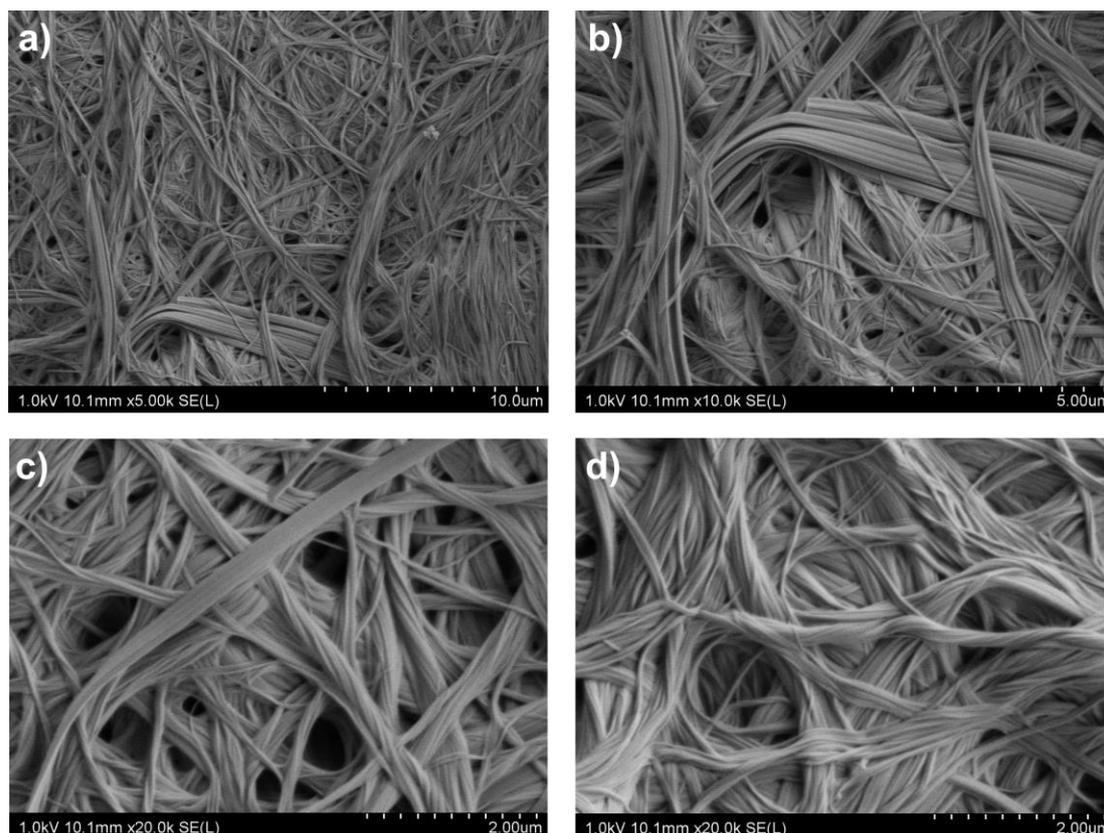


Figure 35 - Images en MEB du xérogel formé par **3b** dans le toluène – a) x 5k, b) x 10k, c) x 20k, d) x 20k

Ces images montrent la présence de très longs assemblages fibrillaires micrométriques formant un réseau enchevêtré à qui on peut attribuer la formation du gel. Les grandes fibres observées sont la combinaison de plusieurs fibres de tailles inférieures, elles-mêmes possiblement composées de plus petites fibres. La présence de ce type d'assemblage est en accord avec les diverses structures observées dans la littérature impliquant des organogels à base de complexes de platine(II) et utilisant des chaînes alkyles comme groupement gélifiant.^[204,206,208] Cependant, les objets observés sont très larges (en moyenne entre 50 et 60 nm de large) comparés aux tailles théoriques des complexes étudiés (Figure 36). Pour remonter à la structure de l'assemblage, il faut alors confirmer ou infirmer la présence de plus petits assemblages. Des paramètres permettant une meilleure résolution ont été testés en MEB (changement de détecteur, augmentation du voltage) mais le matériau s'est avéré trop sensible à ces réglages et des forts effets de charge sont apparus du fait de la nature isolante du matériau, rendant impossible toute prise d'image plus précise. La métallisation des échantillons risquant de masquer les détails les plus fins de l'image au vu des objets observés, d'autres techniques ont donc été envisagées.

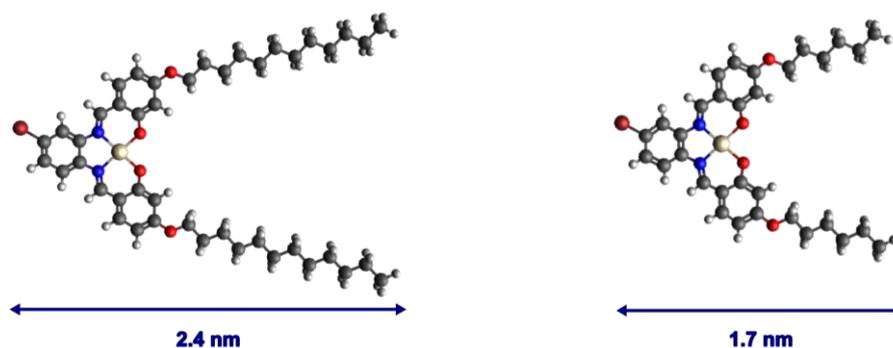


Figure 36 - Structure optimisée (MMFF94) des complexes **3a** et **3b**

Il a ainsi été décidé d'utiliser une technique d'imagerie de plus grande résolution spatiale, la cryo-microscopie électronique (cryo-ME). L'avantage de cette technique est de conserver le solvant dans le milieu par une trempe thermique à très basse température, donc d'éviter les effets de séchage potentiels et d'observer la structuration du réseau de gélification dans l'état le plus proche possible de celui du gel, permettant ainsi de visualiser des simples fibres non-agrégées entre elles. La résolution de la méthode de cryo-ME est cependant limitée dans le cas des échantillons trop épais, ce qui est un risque dans le cas des gels qui nécessitent de fortes concentrations en monomères. Des gels de **3a** et **3b** à 20 mg.mL^{-1} dans le toluène ont alors été vitrifiés dans l'éthane liquide pour observation en cryo-ME puis analysés (Figure 37, Figure 38).

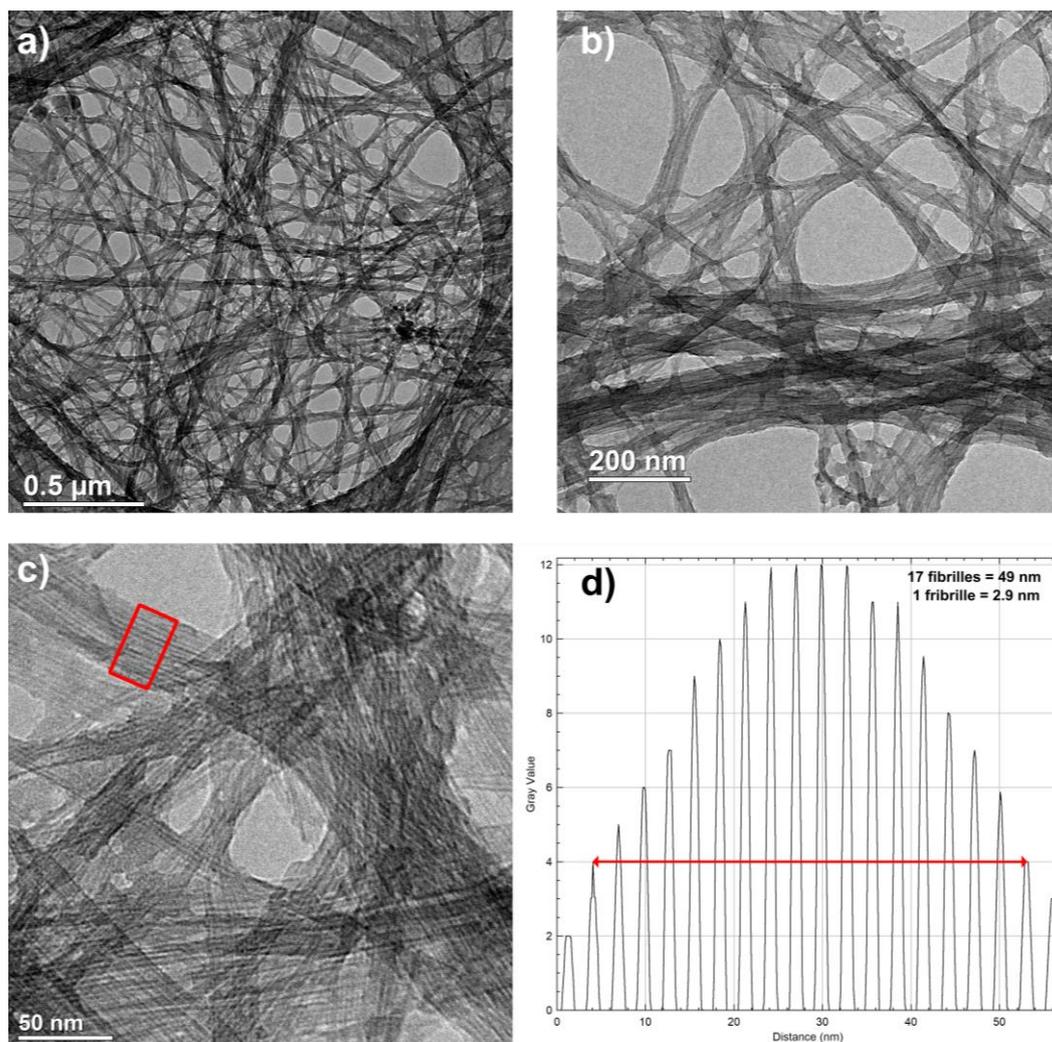


Figure 37 - Images en cryo-ME du gel formé par **3a** dans le toluène – a) 20k, b) 40k, c) 80k, d) Niveaux de gris de la zone encadrée en fonction de la longueur (post-traitement de l'image)

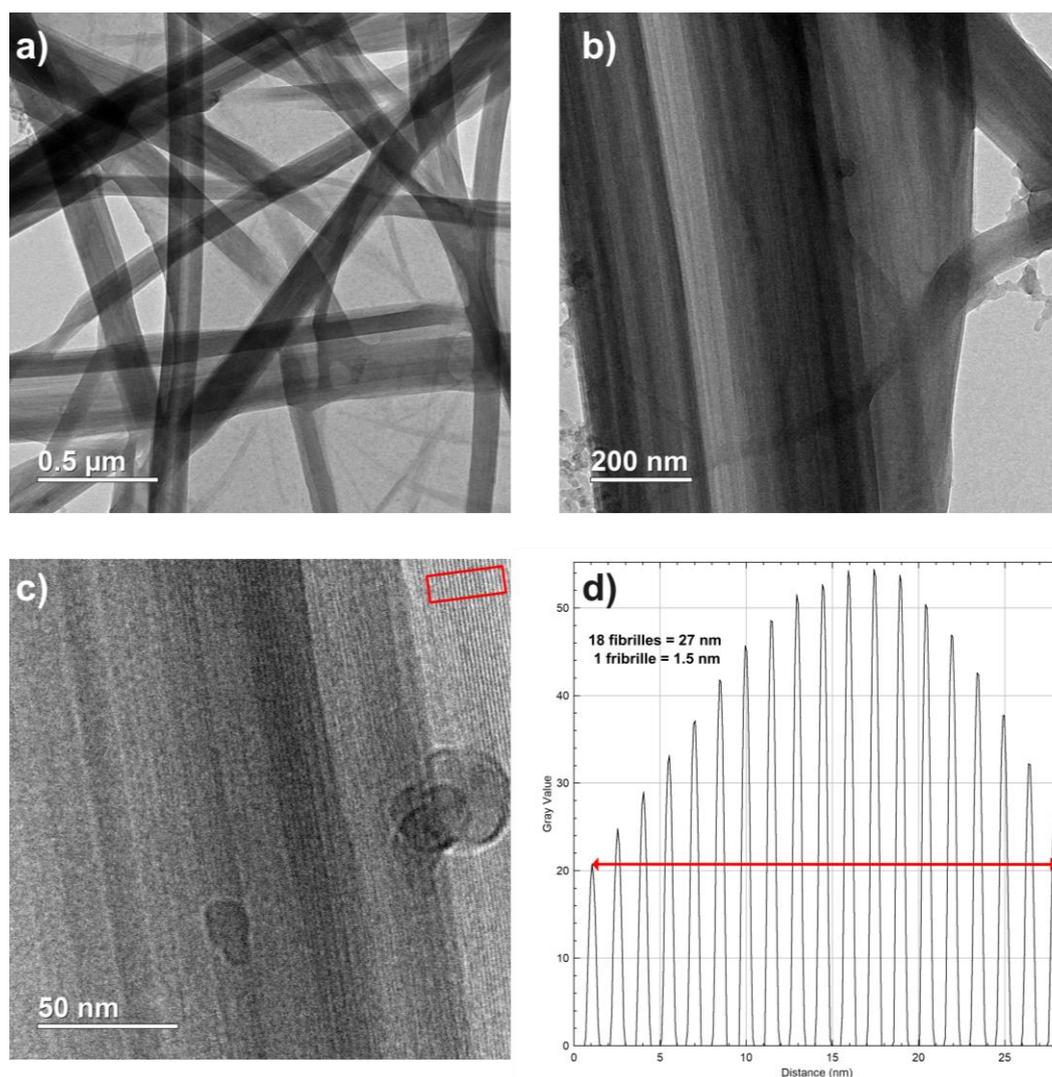


Figure 38 - Images en cryo-ME du gel formé par **3b** dans le toluène – a) 20k, b) 40k, c) 80k, d) Niveaux de gris de la zone encadrée en fonction de la longueur (post-traitement de l'image)

La détection de plus petits objets a effectivement eu lieu en cryo-ME où ont pu être observés les paquets de fibres déjà détectés en MEB, mais avec une résolution suffisante pour atteindre l'échelle de plus petites fibrilles dans les deux gels analysés (Figure 37, Figure 38). De plus, la présence du solvant dans l'échantillon confirme la structure du réseau comme vu en MEB en faisant ici fi des effets de séchage qui auraient pu forcer l'agrégation des fibrilles entre elles.

Des fibrilles individuelles ont été observées dans les deux cas, ce qui a permis de déterminer leur diamètre. Des diamètres moyens de $2,9 \pm 0,1$ nm dans le cas du composé **3a** portant des chaînes C_{12} et de $1,5 \pm 0,1$ nm dans le cas du composé **3b** portant des chaînes C_6 (voir Figure 37 et Figure 38) ont ainsi été mesurés après traitement par transformée de Fourier inverse. Ces dimensions sont cohérentes avec l'ordre de grandeur des tailles mesurées sur les géométries optimisées des complexes (Figure 36). Ces résultats permettent alors de faire une première hypothèse d'un empilement supramoléculaire unidimensionnel nanométrique de monomères formant des fibrilles qui s'agrègent ensuite en fibres micrométriques *via* des interactions fibre-fibre pour donner un réseau fibrillaire tridimensionnel à l'origine de la gélation du solvant.

b) DLS

Une autre méthode qui a été utilisée pour suivre détecter la présence d'objets et suivre leur évolution en fonction de la température est la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Habituellement utilisée pour des objets discrets comme des nanoparticules, la DLS peut également être utilisée pour caractériser des gels.^[229–231]

La DLS s'intéresse à la mesure des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée à travers un échantillon. Cette variation est suivie en traçant la fonction d'autocorrélation du second ordre :

$$g^2(q, \tau) = \frac{\langle I(t + \tau)I(t) \rangle}{\langle I(t)I(t) \rangle}$$

où g^2 est calculée à vecteur d'onde q et temps de relaxation τ constants, et I est l'intensité diffusée en fonction du temps t . On mesure ainsi la rapidité de la variation de l'intensité de la lumière diffusée due à la variation de la position relative des particules en solution (dépendant de leur vitesse et donc de leur taille) par la décroissance de la fonction g^2 . A faible t , les particules mobiles sont proches de leur position initiale et la corrélation est forte mais à grand t la variation d'intensité est trop grande et g^2 décroît. Le temps caractéristique de décroissance de g^2 est appelé temps de décorrélation et dépend de la vitesse des particules. Plus une particule est petite, plus elle se déplace vite, plus la variation de I sera rapide et plus ce temps sera faible, et inversement (voir Figure 39).

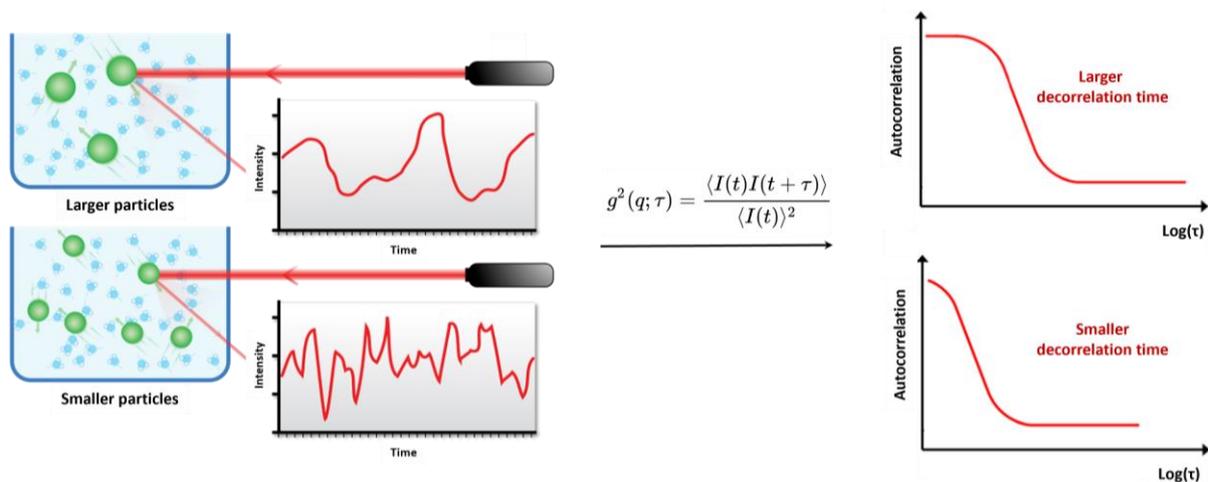


Figure 39 - Principe général de la DLS : relation entre taille des particules et temps de décorrélation (adapté de la référence ^[232])

Dans le cas de particules discrètes sans interactions entre elles, le temps de décorrélation peut être relié au coefficient de diffusion, lui-même lié, selon des modèles plus ou moins sophistiqués, à la taille des objets. Dans le cas de réseaux fibrillaires, comme les objets observés sont très grands et ont de fortes interactions entre eux par agrégation et entrelacement, il n'est pas aisé de mesurer des tailles à partir du coefficient de diffusion du fait de la prise en compte desdites interactions, mais il est notamment intéressant d'observer les changements de régimes lors des transitions sol/gel. Il est *a priori* possible de détecter l'apparition de plus petites structures à des temps de décorrélation plus faibles et la disparition des plus gros objets associés à des temps de décorrélation importants.^[230,233]

Un gel du composé **3a** (C_{12}) a été étudié en mesurant l'intensité diffusée d'un laser rouge (634 nm) à travers le gel (angle de détection = 170°) dans une cuve scellée en quartz. (voir Figure 40). On note ici que la fonction g_2 ne vaut pas 2 à l'origine, ce qui est une indication de la présence de multidiffusion dans l'échantillon. Ce comportement est cohérent avec la forte concentration en monomère (20 mg.mL^{-1}) nécessaire à la présence d'un réseau fibrillaire et donc la forte concentration en objets dans le solvant. La forte concentration de l'échantillon rend ainsi l'analyse peu fiable sur les possibles tailles mesurées, même si ici on s'intéressera principalement aux différents régimes observés.

L'évolution en température montre la disparition progressive des larges objets à grand t et l'apparition d'un temps de décorrélation plus faible. On peut attribuer cette évolution à la dépolymérisation du réseau qui se décompose en plus petits agrégats. La température de transition mesurée par cette méthode est de $T_{\text{gel}} = 43 \text{ }^\circ\text{C}$, après laquelle on en détecte plus les grands objets. Cette valeur est cohérente avec celles déterminées par les autres techniques utilisées.

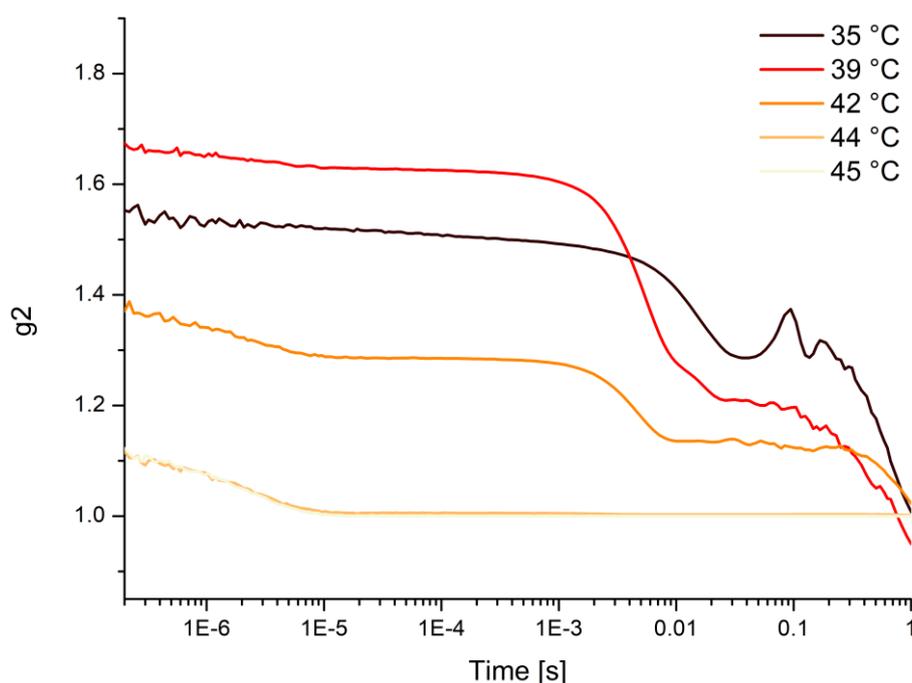


Figure 40 – Corrélogrammes en variation de température d'un gel du complexe **3a** dans le toluène (20 mg.mL^{-1})

Les mesures en DLS ont été couplées à des mesures de turbidimétrie où la transmittance de la solution a été mesurée. Quand les gels se détruisent avec la température et que les monomères se désassemblent, la turbidité de la solution diminue et la transmittance augmente du fait de la présence en solution d'objets plus petits du même ordre de grandeur en taille que la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette évolution a pu être modélisée par une croissance sigmoïdale centrée sur une température de transition d'environ $42 \text{ }^\circ\text{C}$, en cohérence avec le reste des résultats obtenus précédemment (voir Figure 41). Comme ces deux techniques n'apportaient pas de nouvelles informations par rapport aux techniques plus fines comme la SAXS et la rhéologie, elles n'ont pas été appliquées aux gels du composé **3b**.

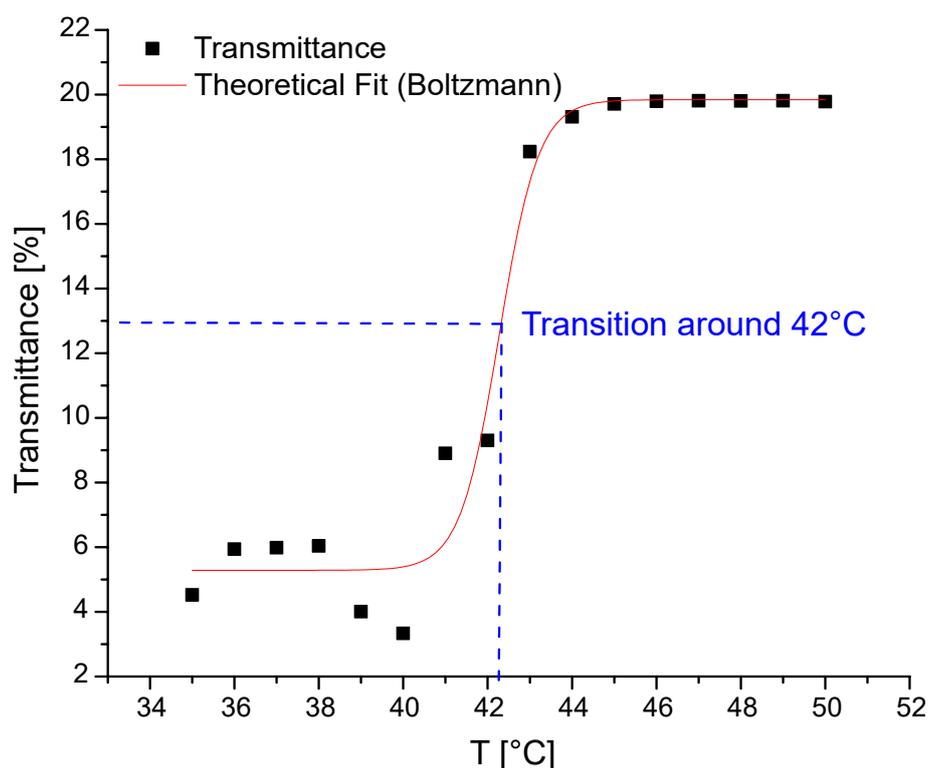


Figure 41 – Analyse turbidimétrique en variation de température d'un gel du complexe **3a** dans le toluène (20 mg.mL⁻¹)

c) SAXS

Afin d'étudier la structuration fine à l'échelle globale de l'échantillon, les gels de **3a** et **3b** formulés dans le toluène ont été analysés par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) sur la ligne SWING du Synchrotron SOLEIL (Saclay, France) et sur l'équipement de SAXS de la Fédération de Chimie et Matériaux de Paris-Centre (FCMat). Le signal a été corrigé par soustraction des signaux du capillaire et du solvant seuls, puis l'intensité diffusée I a été tracée selon le vecteur de diffusion q défini par :

$$q = |k_i - k_s| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$$

où k_i est le vecteur d'onde de la lumière du faisceau incident et du faisceau transmis, k_s est le vecteur d'onde diffusé, 2θ est l'angle de diffusion entre k_i et k_s , et λ est la longueur d'onde du faisceau incident (Figure 42).

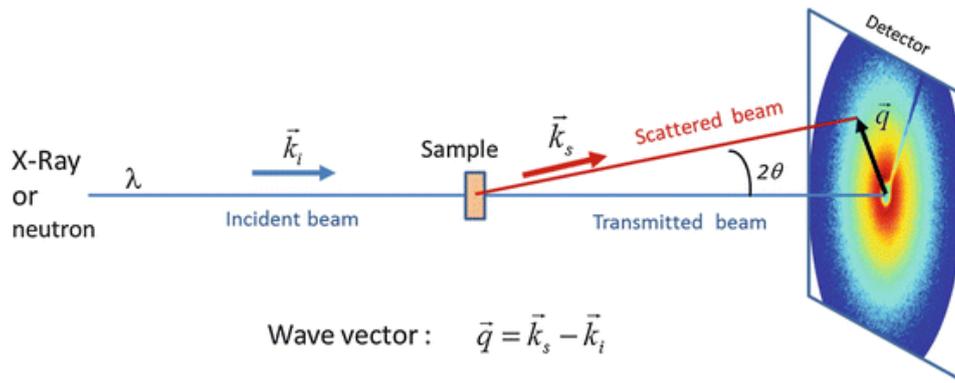


Figure 42 - Schéma de principe de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) (reproduit de la référence [234])

Il est ainsi possible, en appliquant la loi de Bragg qui décrit la diffraction des rayons X, de remonter à des distances caractéristiques des objets observés à partir de l'intensité I tracée en fonction de q . En effet on a, d'après la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

où d est la dimension de l'objet diffusant. Ainsi :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{2d \sin(\theta)} = \frac{2\pi}{d}$$

Les courbes tracées en SAXS présentent plusieurs régions (Figure 43).^[235] A faibles valeurs de q , on observe les grandes distances qui témoignent de la taille globale des objets et de leur rayon de giration : la présence d'un plateau dans cette région, aussi appelé plateau de Guinier, indique que les objets sont de taille inférieure à $d = \frac{2\pi}{q_{min}}$ où q_{min} est la plus petite valeur de q observée. L'absence de plateau, à l'inverse, indique des objets plus grands. A moyennes valeurs de q , on détecte les distances qui correspondent aux dimensions caractéristiques de la forme des objets (diamètre d'une sphère, longueur d'un cylindre, etc...). Enfin, à grandes valeurs de q ou région de Porod, on observe les interactions à très courtes distances ainsi que la structuration de la surface des objets.^[236,237]

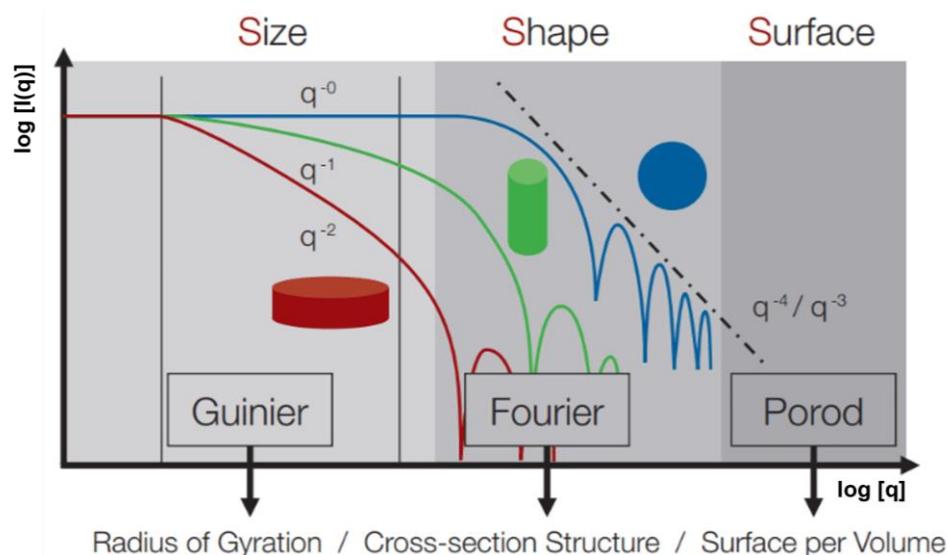


Figure 43 - Illustration des différents régimes observables en SAXS et représentation des facteurs de formes théoriques de différents objets usuels (reproduit de la référence [235])

Dans le cas du composé **3a** (Figure 44), la forte intensité à petit q et l'absence de plateau de Guinier indique la présence de grands objets micrométriques que l'on peut identifier comme les grandes fibres constituant le réseau observé en microscopie électronique. La dépendance en $q^{-1.5}$ dans la zone de Porod à grand q indique également que les objets sont en forte interaction avec le solvant, ce qui atteste d'une interface objet/solvant peu définie voire poreuse et diminue la dépendance en q qui serait de q^{-4} dans le cas d'objets à l'interface proprement définie, selon la loi de Porod.^[238] Cette caractéristique du système rend sa modélisation complexe et n'a pas permis de raccorder de facteur de structure théorique aux résultats expérimentaux. Cependant, il est possible d'observer deux pics de structuration aux valeurs $q_1 = 0,2$ et $q_2 = 0,4$.

On a donc deux pics correspondant à $d_1 = 3,1$ nm et $d_2 = 1,6$ nm. On remarque que d_1 est proche du diamètre des fibres mesuré en cryo-ME pour les gels du complexe **3a**, ce qui indique que les résultats obtenus par microscopie sont corroborés par les mesures en SAXS qui sont valables à l'échelle de l'échantillon entier, à température ambiante. La présence d'une seconde distance caractéristique d_2 du système nous renseigne également sur la structure de l'assemblage mais ne peut pour l'instant pas être attribuée exactement. On peut remarquer que $d_2 \approx \frac{1}{2} d_1$ ce qui correspondrait, si d_2 était une harmonique de d_1 , à un facteur de forme lamellaire. Or ce type de structure n'est pas observé ici par microscopie électronique : on a une structure fibrillaire plutôt comparable à des cylindres pour lesquels on aurait $d_2 \approx \sqrt{3} * d_1$, ce qui n'est pas le cas non plus.^[236,237,239] On peut alors attribuer d_2 à une seconde dimension autre du système, non déterminée pour l'instant.

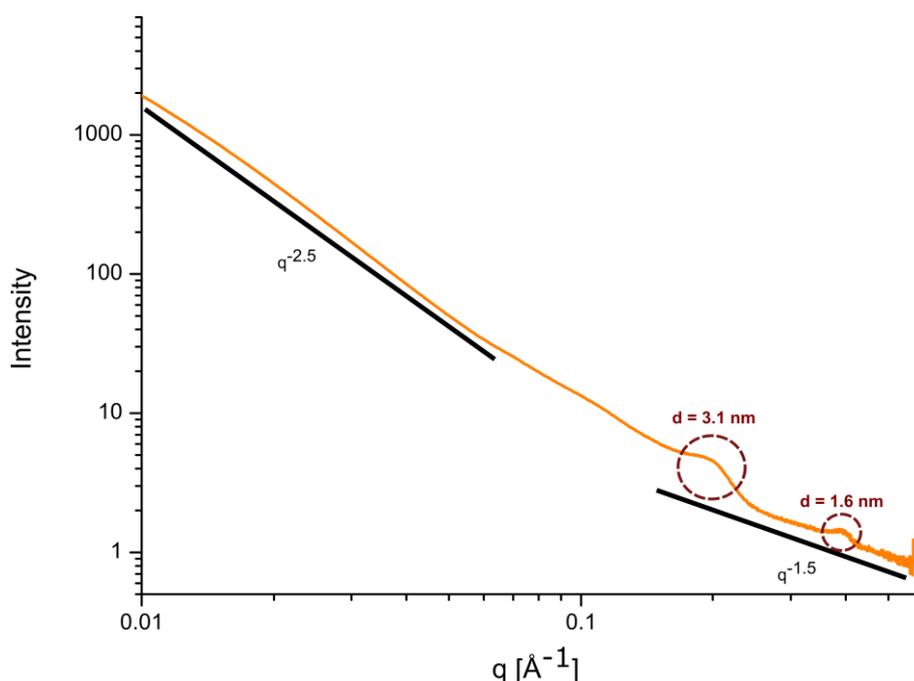


Figure 44 - Courbe SAXS d'un gel du complexe **3a** dans le toluène (20 mg.mL^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Pour le composé **3b** (Figure 45), la forme du signal est différente avec un changement de pente à moyen q , mais l'on peut toujours observer la présence de grands objets à petit q . La différence du signal entre les deux complexes peut être attribuée à la différence d'agrégation entre les fibrilles. En effet, on a pu observer en cryo-ME que **3b** avait tendance à former des paquets de fibrilles plus larges que **3a** (voir Figure 38) et que ses gels étaient plus opaques (voir Figure 29), ce qui peut indiquer un

autre mode d'arrangement global des fibrilles qui changerait la diffusion de la lumière par l'échantillon. Cet arrangement des fibrilles pourrait aussi être à l'origine de la différence de propriétés mécaniques observées en rhéologie (voir Figure 31).

La dépendance en q de la région de Porod est en $q^{-2,5}$ ce qui indique encore une interface peu définie entre les objets et le solvant. Cependant cette pente est plus forte que pour **3a** ($q^{-2,5}$ vs $q^{-1,5}$) ce qui indique une meilleure séparation avec le solvant possiblement due aux chaînes alkyles plus courtes qui interagiraient plus faiblement et qui donneraient lieu à une plus petite interface avec le solvant. Aussi, un pic de structuration correspondant à une distance caractéristique de 1,6 nm est observé. De façon similaire à l'exemple précédent, cette distance peut être attribuée au diamètre des fibrilles de 1,5 nm mesuré en cryo-ME. Cependant, les valeurs de q mesurées ne permettent pas d'observer la possible présence d'harmoniques de cette structuration. On peut alors, similairement à l'analyse des gels de **3a**, faire l'hypothèse d'un empilement de monomères formant des fibrilles de diamètre constant qui s'agrègent en un réseau tridimensionnel de fibres.

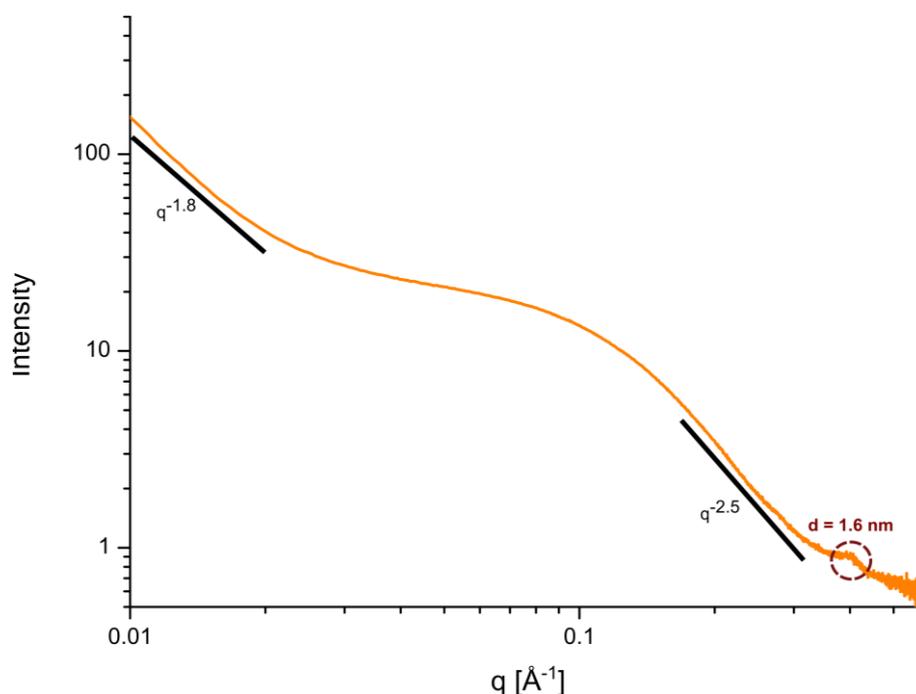


Figure 45 - Courbe SAXS d'un gel du complexe **3b** dans le toluène (20 mg.mL^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

L'évolution de l'assemblage en fonction de la température peut être étudiée en SAXS en mesurant les modifications du signal. Pour le composé **3a** (Figure 46) une transition très nette située entre 35°C et 45°C est observée, après laquelle le signal disparaît complètement ce qui indique un désassemblage complet des fibres après 45°C . Cette évolution microscopique est en accord avec la valeur de $T_{\text{gel}} = 42^\circ\text{C}$ mesurée macroscopiquement en rhéologie.

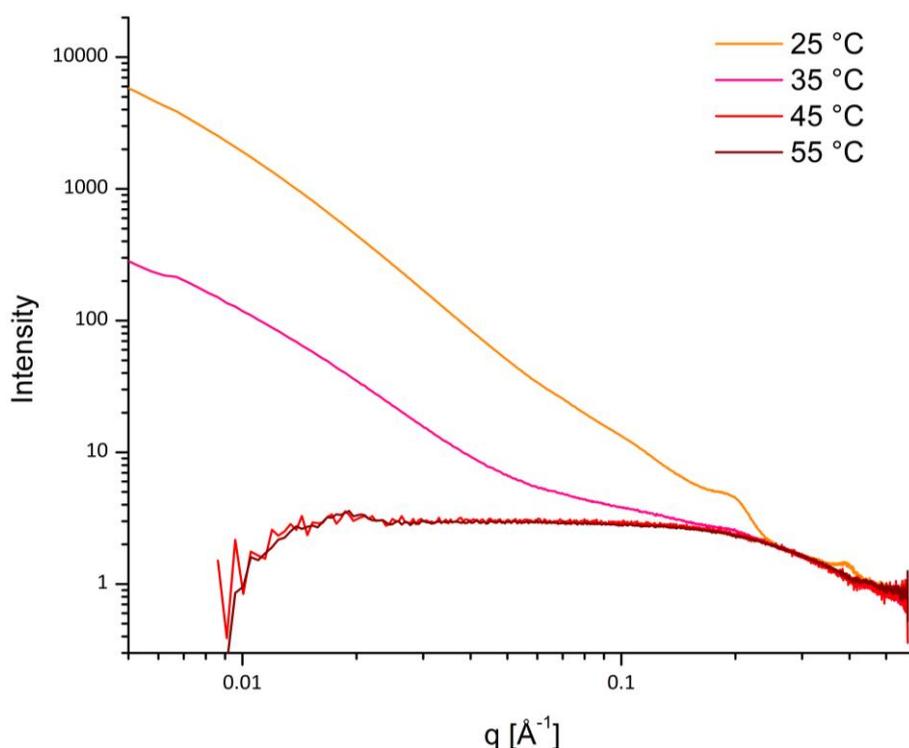


Figure 46 - Courbes SAXS en variation de température d'un gel du complexe **3a** dans le toluène (20 mg.mL⁻¹)

Quant au composé **3b** (Figure 47), on observe une transition plus tardive centrée autour de 60°C mais cette fois-ci pas de disparition complète du signal. En effet, on constate que les objets présents à basse température le sont également à haute température ; en témoigne la distance caractéristique $d = 1,6$ nm qui est toujours présente après 65°C. On a par contre l'apparition d'un plateau de Guinier à petit q qui tend à indiquer que ces objets détectés se sont désagrégés et que l'on observe des assemblages plus petits. En considérant le diamètre des fibres mesuré en cryo-ME (Figure 38), cette évolution peut indiquer qu'à ces températures les longs assemblages fibrillaires de complexes se sont désassemblés et que persistent de plus petits oligomères. La taille caractéristique de ces petits assemblages correspond à la valeur de q où apparaît le plateau, environ $q = 0,07$, soit $d = 9,0$ nm. La présence d'objets à plus haute température, couplée à une transition plus tardive, témoigne d'une plus forte agrégation des complexes **3b** par rapport aux complexes **3a**. On peut expliquer ceci par des interactions moins fortes avec le solvant liées à la différence de longueur des chaînes alkyles qui modifient la solubilité du complexe, et donc une plus grande énergie nécessaire pour solubiliser les complexes qui tendent alors à s'agréger plus fortement.

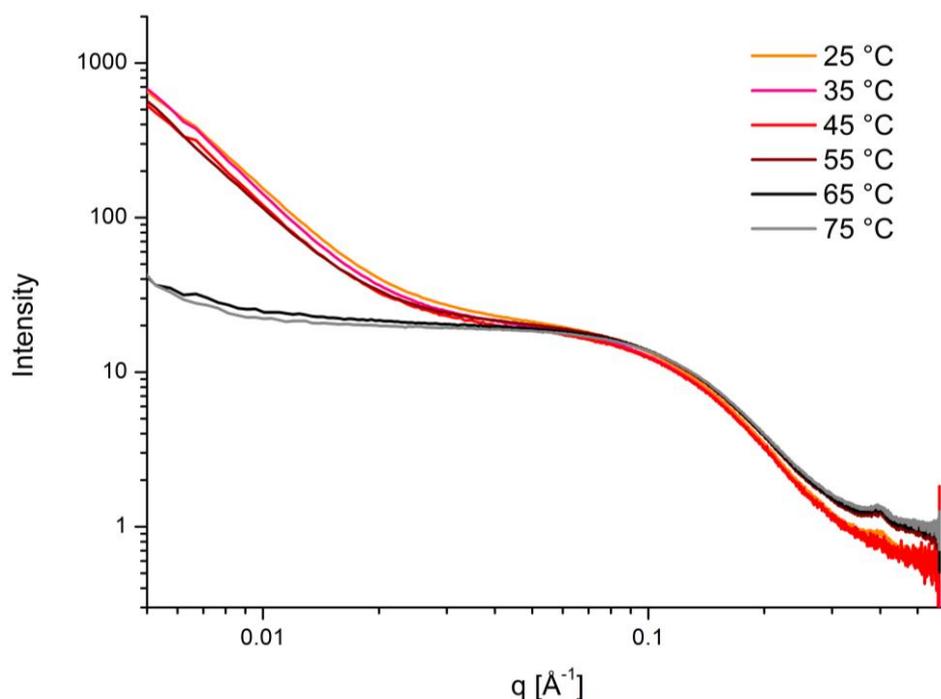


Figure 47 - Courbes SAXS en variation de température d'un gel du complexe **3b** dans le toluène (20 mg.mL⁻¹)

d) RMN du solide

L'analyse de la structure de gels supramoléculaires peut être réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) en observant le spectre RMN de sa composante solide.^[240,241] Comme les molécules sont très peu mobiles dans l'assemblage, et présentent donc une forte anisotropie des interactions nucléaires, l'analyse nécessite l'emploi de la rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning* ou MAS). En effet, la rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe formant un angle $\theta = 54.74^\circ$ (avec $\cos^2\theta = 1/3$) par rapport au champ magnétique B_0 (voir Figure 48) permet de moyenniser la partie anisotrope des interactions nucléaires et d'obtenir un spectre de meilleure résolution par rapport à celui obtenu pour le solide en l'absence de rotation. Découverte en 1958, cette méthode est devenue un standard dans l'analyse de matériaux par RMN.

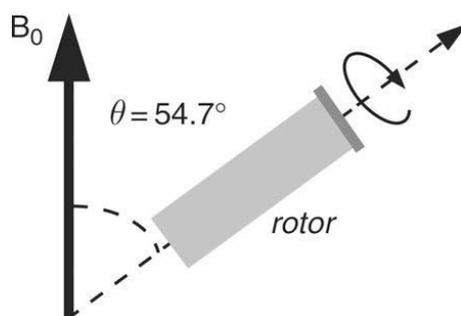


Figure 48 - Principe de la rotation à l'angle magique en RMN du solide (reproduite de la référence ^[242])

[242–245] Le composé **3a** sous forme de poudre et de gel a été analysé par RMN ^1H et ^{13}C . Le gel a été formulé dans le toluène deutéré et placé dans un rotor de 4,0 mm de diamètre puis analysé directement. Ces analyses ont été réalisées par le Dr. Cédric Lorthioir du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). La première analyse a consisté en une expérience de RMN ^1H simple impulsion à température ambiante, par rotation à 10 kHz à l'angle magique. La Figure 49 montre l'analyse par RMN ^1H du gel, comparée au spectre de **3a** en solution. L'échantillon de gel présente un spectre proche de celui obtenu en solution mais présente cependant une contribution large dans la zone des protons aliphatiques. Cette composante du signal correspond à des espèces dont les interactions dipolaires ^1H - ^1H ne sont pas efficacement moyennées par la rotation à 10 kHz. Elle est donc le fait d'espèces peu mobiles, très probablement participant aux assemblages supramoléculaires constituant le gel. Les signaux fins observés peuvent donc être attribués aux espèces présentes en solution au sein du gel, beaucoup plus mobiles et présentant des mouvements de réorientation isotropes. Afin d'isoler les protons qui appartiennent aux espèces constituant le réseau, et de vérifier l'attribution précédemment faite, une expérience de type BaBa 1H (1D, Baba-2rot) a été utilisée pour supprimer les signaux des protons des espèces présentant des mouvement isotropes.^[240] Ce spectre permet effectivement d'obtenir seulement le signal large observé par l'expérience RMN ^1H de simple impulsion, qui avait été attribué aux espèces peu mobiles. Seules des interactions dans la région aliphatique sont observées mais pas pour les signaux aromatiques. Ceci est certainement dû à une restriction des mouvements de réorientations plus forte pour les noyaux aromatiques par rapport aux noyaux aliphatiques.

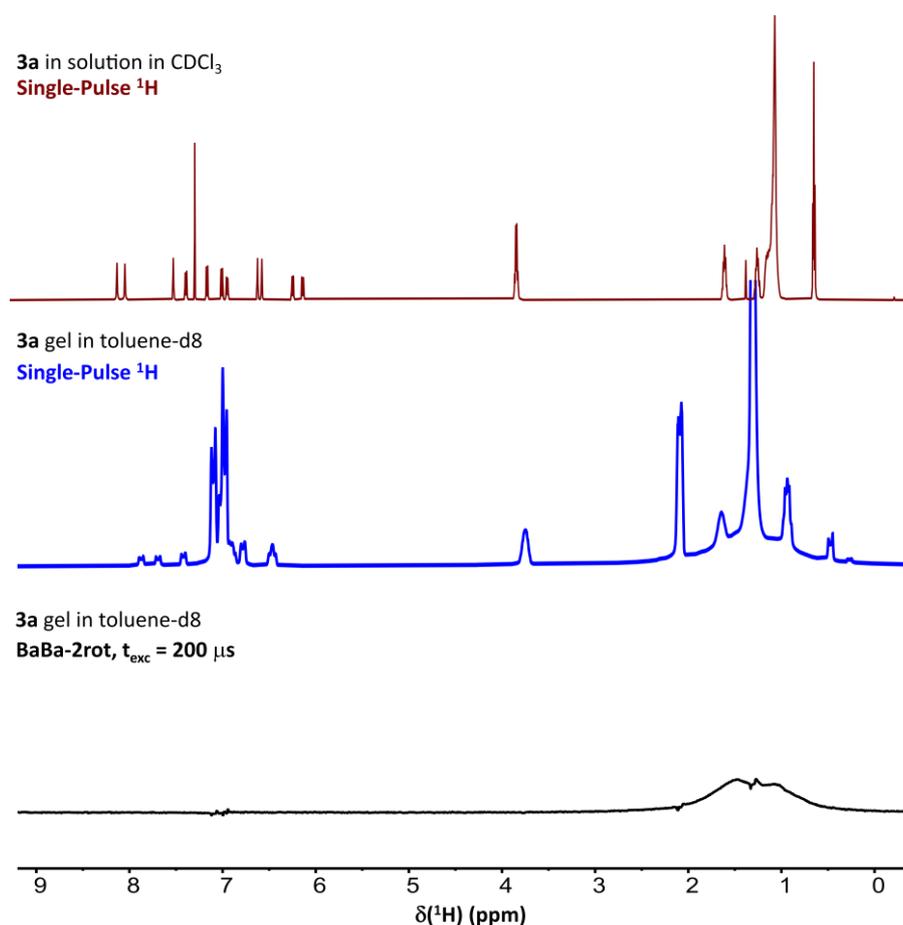


Figure 49 - Analyse RMN ^1H de **3a** : rouge = en solution dans CDCl_3 , 600 MHz, 300 K ; bleu = ^1H sur gel dans toluène- d_8 , 300 MHz, 288 K, $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz ; noir = séquence BaBa-2rot sur gel, 300 MHz, 288 K, $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz

Une analyse par RMN du carbone 13 a donc été effectuée pour identifier les espèces isolées par la séquence BaBa-2rot. Pour ce faire, le spectre RMN ^{13}C des espèces correspondantes aux signaux larges a été obtenu par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (*cross polarization* ou CP), une technique permettant d'améliorer la détection des hétéronoyaux de spin 1/2 par un transfert d'aimantation.^[242,245] Dans le cas présent, cette expérience est utilisée pour supprimer la contribution des espèces libres ne participant pas à l'assemblage. L'analyse par CP-MAS de la composante solide du gel a été comparée à l'analyse par RMN ^{13}C de **3a** à l'état solide (voir Figure 50). Les spectres RMN ^{13}C présentent les mêmes signaux, ce qui indique que les signaux larges observés par RMN ^1H dans la zone des aliphatiques correspondent effectivement aux protons des chaînes alkyles du complexe **3a**.

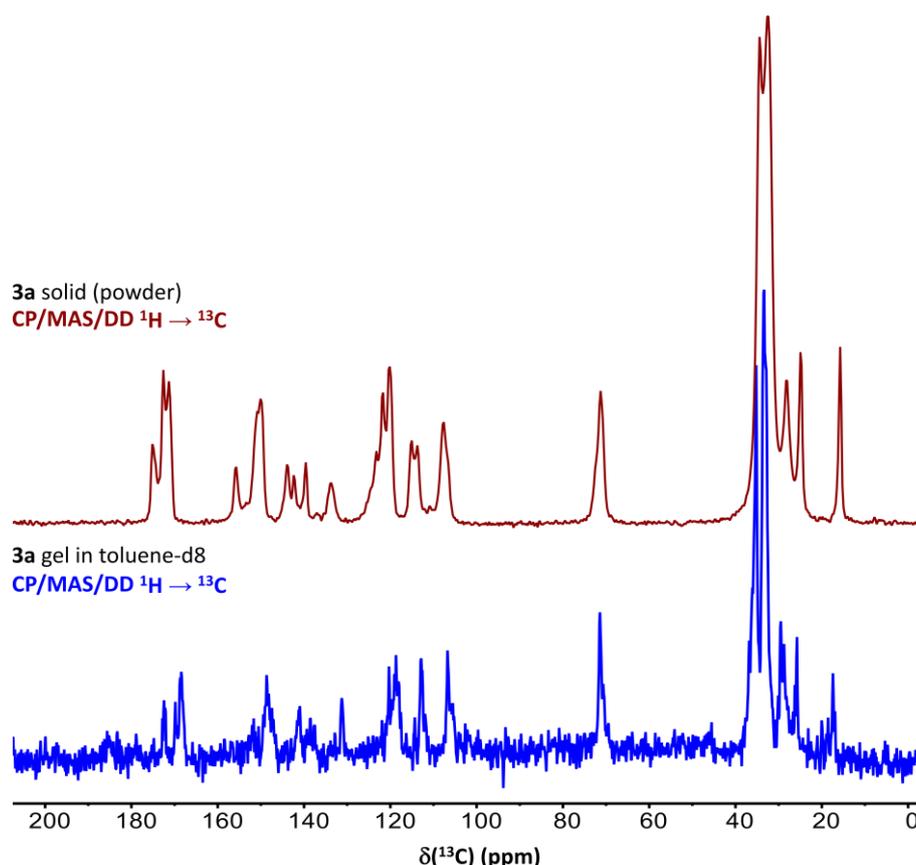


Figure 50 – Analyse par RMN ^{13}C (75 MHz) de **3a** : rouge = CP-MAS sur poudre, 300 K, $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz ; bleu = CP-MAS sur gel dans toluène- d_8 , 288 K, $\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz.

Les résultats obtenus par RMN du solide nous donnent donc des informations sur la structuration de l'assemblage. En effet, la contribution des protons aromatiques du réseau est difficilement détectable par RMN ^1H contrairement aux protons aliphatiques. Ceci indique donc une plus faible mobilité de ces noyaux (et donc des couplages dipolaires ^1H - ^1H très importants) qui peut être causée par des interactions intermoléculaires fortes dans l'assemblage. Ce résultat se retrouve également avec l'analyse RMN ^{13}C du gel. En effet, à une vitesse de rotation de 2 kHz, aucun signal aromatique n'est observé tandis que les signaux aliphatiques sont visibles (voir Figure 51). L'apparition des signaux aromatiques ne se fait faiblement qu'à 5 kHz (voir Figure 50). La nécessité d'augmenter la vitesse de rotation à l'angle magique indique que ces carbones présentent des mouvements plus contraints au sein de l'échantillon par rapport aux carbones aliphatiques. Ce résultat va dans le sens d'un assemblage fibrillaire des salphens **3a** centré sur la partie aromatique des composés, qui est donc plus immobile, avec les chaînes aliphatiques plus libres en périphérie des fibrilles. Un moyen d'observer la

contribution des protons aromatiques des espèces constituant le réseau serait alors de moyenniser davantage les interactions dipolaires $^1\text{H}-^1\text{H}$, notamment en augmentant la vitesse de rotation du gel. Une rotation trop rapide pourrait cependant endommager le gel, qui nous l'avons vu est peu résistant à la contrainte, et donc causer des problèmes lors de l'analyse.

3a gel in toluene-d8
CP/MAS/DD $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$
 $\nu_r = 2 \text{ kHz}$

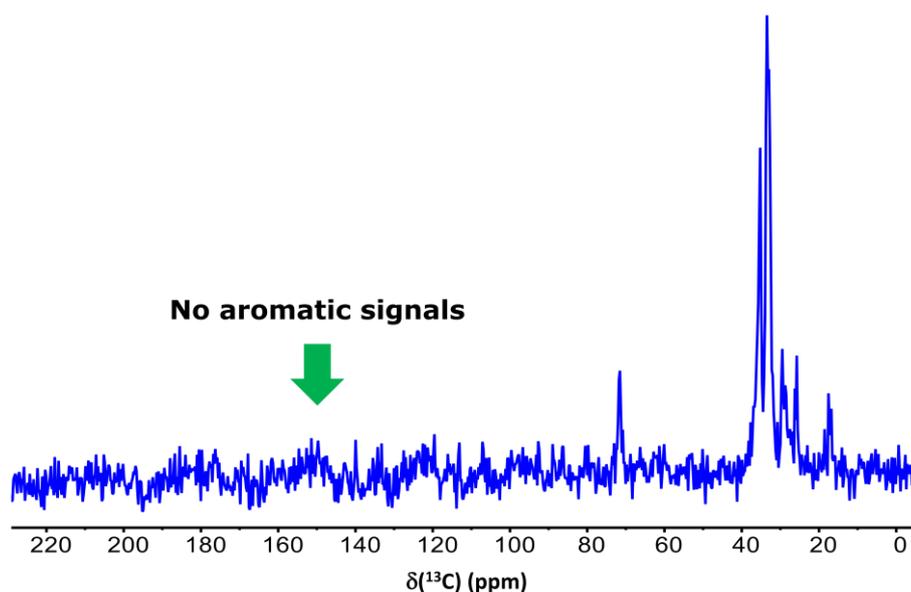


Figure 51 - Analyse d'un gel de 3a dans le toluène- d_8 par RMN ^{13}C , CP-MAS, 75 MHz, 288 K, vrot = 2 kHz

e) Cristallographie

Pour s'intéresser à l'échelle même de la molécule et répondre à la question de l'arrangement exact des complexes, des essais de cristallisation ont été réalisés sur les complexes **3a**, **3b**, **3c** et **3d**. A cette échelle on cherche à observer les interactions responsables de l'autoassemblage des monomères, notamment des interactions métallobiles Pt-Pt qui sont connues pour intervenir dans l'assemblage de ce type de complexes ^[208,213,246]. Le seul composé ayant donné une structure monocristalline est le composé **3d**, par évaporation lente dans le chloroforme, qui a donc été analysé par diffraction de rayons X (DRX). La Figure 52 présente la structure moléculaire du salphen **3d** reconstruite à partir du diffractogramme obtenu par DRX sur monocristal de **3d**, ainsi que son empilement en phase solide. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C_{2/c}$ (paramètre de maille : $a = 22.28 \text{ \AA}$, $b = 22.03 \text{ \AA}$, $c = 14.23 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V_{\text{maille}} = 6698 \text{ \AA}^3$).

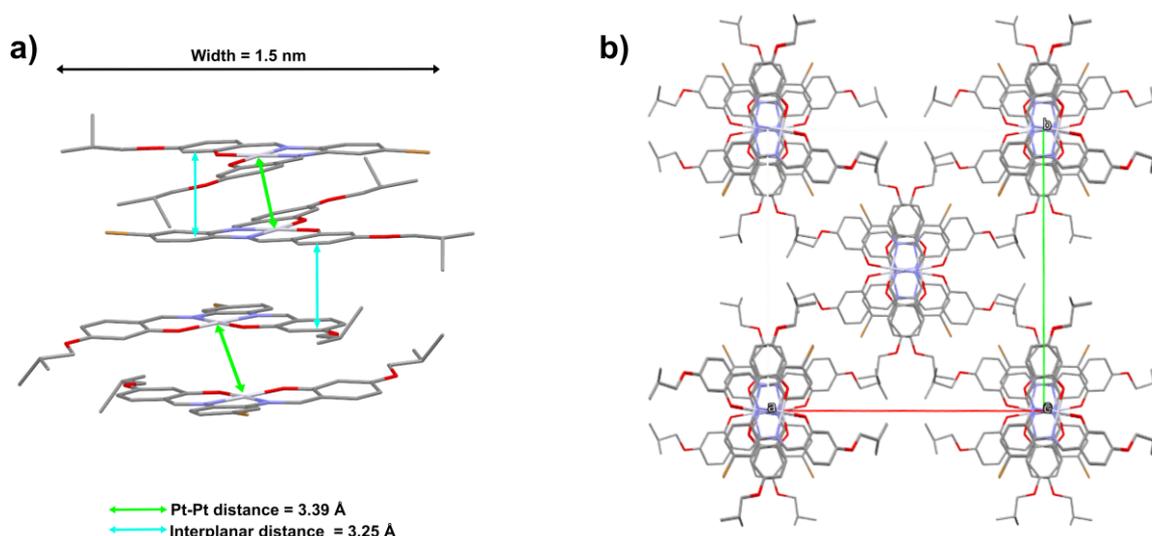


Figure 52 - Structure cristalline du complexe **3d** - Les hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté

La structure du complexe **3d** déterminée par DRX indique la présence de contacts entre les atomes de platine deux par deux dans des dimères tête-à-queue qui sont les constituants d'un empilement 1D (Figure 52a). La largeur de cet empilement est de 1,5 nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des fibres observées en cryo-ME. La distance Pt-Pt dans un dimère a pu être mesurée à 3,39 Å ce qui correspond à la gamme de distance caractéristique de ce type d'interactions (inférieure à deux fois le rayon de Van der Waals du platine).^[197] Cependant, la distance Pt-Pt entre dimère est de 4,99 Å, elle est donc trop grande pour impliquer une liaison métallophile. La structure cristalline montre cependant une distance entre les plans moyens des ligands salphen de 3,25 Å, ce qui indique la présence de liaisons π - π entre les unités aromatiques des salphens, en arrangement parallèle décalé.^[247] Cette structure permet ainsi de confirmer que les systèmes décrits sont capables de former des liaisons métallophiles Pt-Pt et des interactions π - π , comme cela a pu être décrit dans la littérature pour d'autres complexes Pt(II)-salen.^[184,185,219]

f) Modélisation

La structure cristalline nous renseigne donc sur le type d'interactions potentiellement présentes dans les fibrilles et nous permet de faire une proposition de structure du réseau supramoléculaire dans le gel, même s'il est forcément plus complexe. En effet, le caractère dynamique des structures auto-assemblées en solution ainsi que leurs interactions avec le solvant dans le cas d'un gel les rendent forcément plus difficiles à comparer avec des empilement cristallins beaucoup plus rigides et sans interface avec le solvant.^[248]

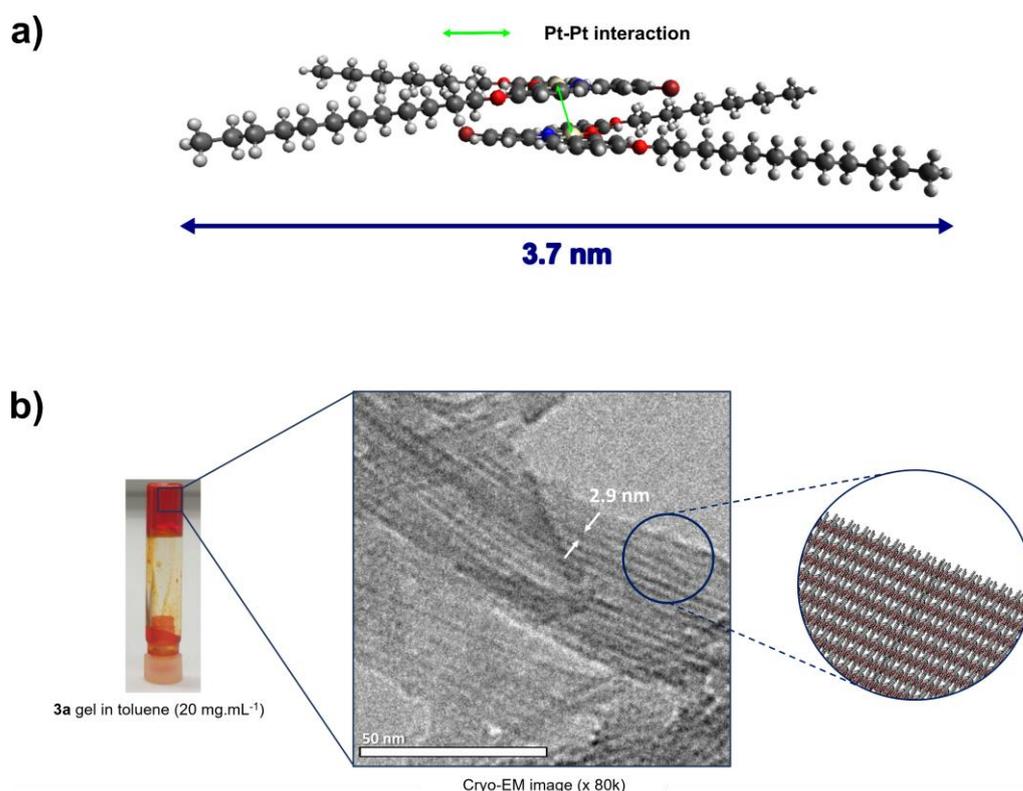


Figure 53 - a) Structure optimisée (à l'aide du champ de force MMFF94) d'un dimère de **3a** à partir de la structure RX de **3d**, b) Hypothèse sur la structuration du gel de **3a** observé par Cryo-EM

Même si le complexe **3d** ne présente pas de propriétés d'organogélation, nous pouvons faire l'hypothèse raisonnable que l'arrangement des parties aromatiques des complexes **3a** et **3b** seront très similaires dans les fibres. Nous avons ainsi utilisé la structure dimérique des complexes et modifié les chaînes isobutyles en dodécyles pour obtenir une structure optimisée (à l'aide du champ de force MMFF94) d'un dimère du composé **3a** (Figure 53a). Les dimensions obtenues sont de l'ordre de grandeur des tailles observées par microscopie et par SAXS en prenant en compte la non-rigidité des chaînes alkyles qui peuvent se replier et diminuer le diamètre total de la structure. La RMN du solide nous a également renseigné sur la structuration probable de l'assemblage, centré sur le cœur aromatique du complexe. Il nous est alors possible d'émettre l'hypothèse que les fibrilles observées sont un assemblage 1D des complexes de platine *via* des interactions métalophiles Pt-Pt et des interactions de type π - π , avec un possible décalage dans la position des chaînes tout au long de l'assemblage pour éviter la gêne stérique. Ces fibrilles peuvent alors s'agréger par interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles afin de former des fibres plus grandes qui s'entrelacent et se divisent (comme observé Figure 37a) pour former un réseau fibrillaire 3D à l'origine de la gélation (Figure 53b).

Une étude sur les distances plus fines du système par diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) ou par diffraction de rayons X, permettant d'accéder aux distances de l'ordre de l'angström (interaction Pt-Pt, distance d'empilement des monomères, etc...), sur le gel pourrait permettre de valider cette hypothèse.

IV) Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse d'une nouvelle famille de complexes Pt(II)-salphen portant des chaînes alkyles de différentes longueurs a été décrite. Seuls les complexes fonctionnalisés par des chaînes en C₆ et C₁₂ se sont avérés capables de former des organogels dans des solvant aromatiques comme le xylène et le toluène à une concentration minimale de gélation de 16 mg.mL⁻¹. Cela démontre l'importance de la longueur de chaînes alkyles et l'absence de ramification pour favoriser la gélation. Les propriétés structurales et physiques des gels formés ont alors été analysées en détail à l'échelle macroscopique et microscopique par un ensemble de techniques complémentaires. Les organogels obtenus présentent des propriétés rhéologiques caractéristiques des gels supramoléculaires : faible résistance à la déformation et thermoréversibilité. Les analyses par microscopie électronique ont montré que la gélation est due à la formation d'un réseau fibrillaire étendu. L'hypothèse formulée sur l'origine de ces fibres est celle d'un empilement 1D de complexes de Pt(II)-salphen formant des fibrilles par π -stacking et liaisons métallophiles Pt-Pt. Ces fibrilles s'agrègent alors par interactions de Van der Waals en un réseau 3D de larges fibres entrelacées qui permettent l'immobilisation du solvant (Figure 54). L'implication d'interactions métallophiles Pt-Pt dans l'empilement des monomères est étayée par plusieurs indications (absence de gélation avec le complexe de nickel(II), structure RX, etc.) qui devront néanmoins être confirmées par des analyses complémentaires (WAXS, DRX sur xérogel, étude de l'évolution de la luminescence en fonction de la concentration). Les complexes **3a** et **3b** constituent donc des gélateurs de faible poids moléculaire (LMWG) originaux permettant d'obtenir des métallogels à base de platine(II) luminescents et thermoresponsifs.

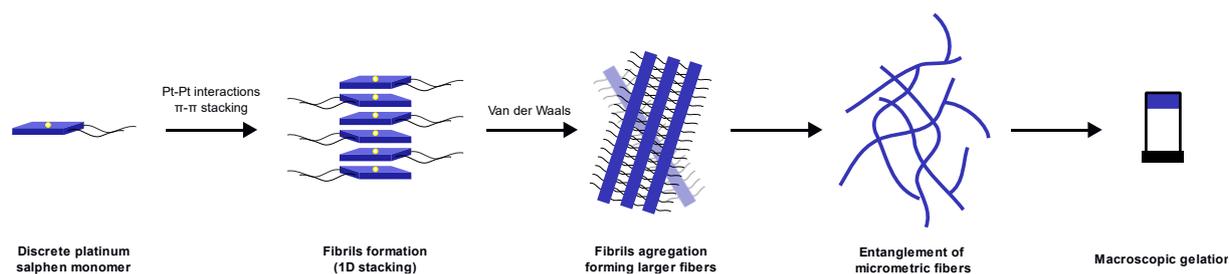


Figure 54 - Modèle proposé de formation des gels à partir des complexes salphen-Pt(II) **3a** et **3b**

Les complexes Pt-salphen composant la partie fonctionnelle des pinces moléculaire ciblées dans cette thèse, ces résultats sont très encourageants sur la possibilité de former des gels à partir des pinces **P1**. On peut en effet espérer que les Pt(II)-salphen latéraux portant des chaînes alkyles pourront jouer un rôle important dans les interactions intermoléculaires menant à la formation de réseaux polymériques auto-assemblés. La suite de ce travail de thèse a ainsi été consacré à la synthèse des pinces **P1** à partir des complexes **3** et l'étude des propriétés de ces nouveaux systèmes commutables.

***Chapitre III : Pinces moléculaires
commutables pour la formulation
d'organogels stimulables***

Chapitre III : Pincés moléculaires commutables pour la formulation d'organogels stimulables

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que les complexes platine(II)-salphen portant des chaînes alkyles $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ présentaient de bonnes propriétés d'organogélation dans les solvants aromatiques comme le toluène *via* des interactions de type Pt-Pt, $\pi\text{-}\pi$ et Van der Waals. Nous nous sommes donc penchés, dans ce chapitre, sur la possibilité de moduler les propriétés d'organogélation de ces complexes par le mouvement moléculaire, en synthétisant des pincés moléculaires commutables portant ces complexes organogélateurs.

L'hypothèse de départ de ce travail est que la conformation ouverte des pincés permettrait l'empilement libre des unités platine(II)-salphen menant à la formation d'un réseau supramoléculaire et donc serait favorable à la gélification du solvant. La fermeture de la pince par coordination d'un cation métallique change sa conformation et contraint les deux complexes salphen à se faire face. Ce changement de conformation devrait modifier les interactions intermoléculaires en favorisant les interactions intramoléculaires, et donc entraîner une dégelation du milieu (voir Figure 55). Le mouvement de commutation étant réversible, la transition sol-gel devrait l'être également. Ainsi, l'obtention de transitions d'état macroscopique induite par un mouvement à l'échelle moléculaire serait relativement original par rapport aux systèmes décrits dans la littérature.

Nous présenterons dans un premier temps la conception et la synthèse de pincés moléculaires commutables portant des complexes de platine(II) organogélateurs, puis l'étude de l'influence du mouvement moléculaire sur leurs propriétés d'autoassemblage et leurs possibles comportements d'organogélation.

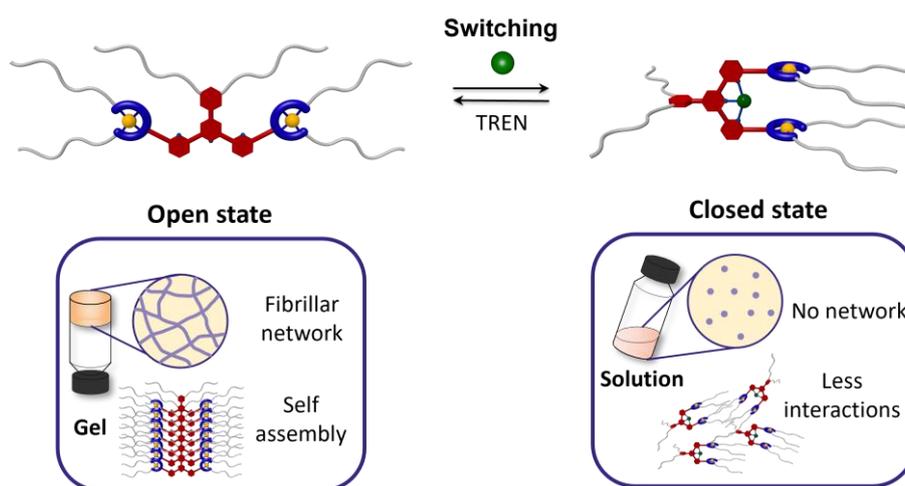


Figure 55 - Concept de transitions sol-gel induites par le mouvement de pincés moléculaires commutables

I) Design et synthèse

1) Design moléculaire et rétrosynthèse

Les pinces moléculaires commutables **P1** ciblées dans ce chapitre seront formées à partir des composés **3** et porteront des complexes fonctionnalisés par deux groupement -OAlkyle. Lors de deux stages précédant cette thèse, la synthèse de pinces gélifiantes a été tentée par Louise Miton et Maxime Aragon—Alberti avec des terpyridines non fonctionnalisées ou fonctionnalisées avec un groupement tertbutyle. Ces pinces **XLVI** et **XLVII** (voir Schéma 10) n'ont malheureusement pas montré de propriétés de gélation dans les solvants organiques et se sont avérées très peu solubles de manière générale. Le design des pinces **P1** a donc été modifié par rapport aux systèmes précédents par Geoffrey Gros Lambert lors de son stage en 2021, où la terpyridine a été substituée par un cycle aromatique en position 4' portant également deux groupement -OAlkyle afin d'augmenter la solubilité des pinces, tout en apportant des interactions intermoléculaires supplémentaires (π -stacking, Varagonan der Waals) pouvant aider à la formation de structures supramoléculaires. Des résultats préliminaires de gélation ont été obtenus avec ces pinces portant six groupements -OC₁₂H₂₅ dans les solvants aromatiques. Ce design moléculaire a donc été choisi pour le développement de systèmes de pinces gélifiantes commutables (voir Figure 56).

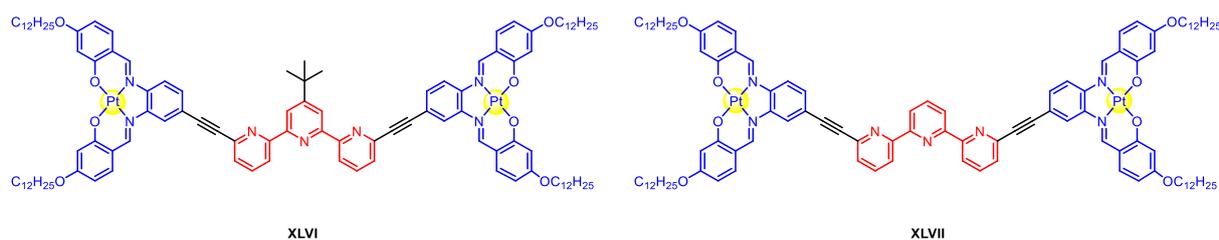
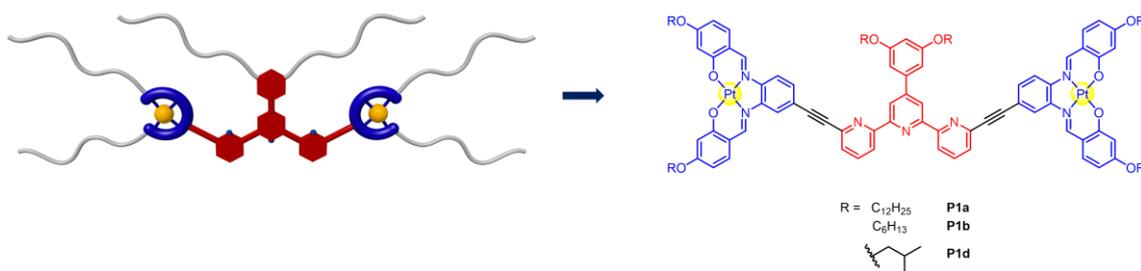
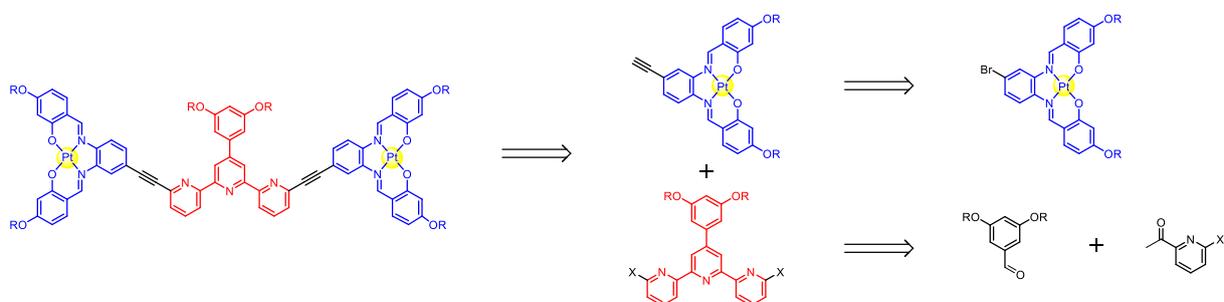


Schéma 10 - Anciens designs de pinces moléculaires gélifiantes

Sur le modèle des travaux du Dr. Doistau et du Dr. Benda, la substitution de la terpyridine par les complexes **3** se fera en position 6 et 6'', ce qui donnera un système « ouvert par défaut » et qui pourra être fermé par complexation d'un métal.^[178,179] Les longueurs de chaînes alkyles choisies pour les molécules cibles de ce chapitre sont tout d'abord les longueurs ayant permis l'organogélation des complexes **3a** et **3b** (respectivement *n*-C₁₂H₂₅ et *n*-C₆H₁₃). Les chaînes branchées isobutyles avec lesquelles le complexe **3d** a pu cristalliser ont également été choisies pour synthétiser un complexe formant moins d'interactions intermoléculaires et donc plus facile à analyser notamment par DRX. Les composés ciblés sont représentés dans la Figure 56.


 Figure 56 - Structure moléculaire des pinces cibles **P1**

La stratégie de synthèse des pinces **P1**, inspirée par celles précédemment développées au sein du laboratoire, se base sur une étape clé de double couplage croisé de Sonogashira entre une dihalogéno-terpyridine et un complexe platine(II)-salphen portant la fonction alcyne (Schéma 11). Les complexes de platine(II) synthétisés sont inertes, ce qui permet d'employer une stratégie de « chimie sur le complexe » et de post-fonctionnaliser directement les bromo-salphens **3a**, **3b** et **3d** synthétisés au chapitre précédent.


 Schéma 11 - Rétrosynthèse des pinces **P1**

2) Synthèse des pinces moléculaires **P1** – Première stratégie

a) Post-fonctionnalisation des complexes salphens

Les complexes **3a**, **3b** et **3d** sont engagés dans un couplage croisé de Sonogashira avec un excès (8,0 équivalents) de triméthylsilylacétylène (TMSA) pour former les complexes platine(II)-salphen **4a**, **4b** et **4d** portant une fonction alcyne protégée par un groupement silylé. Ce couplage est catalysé par $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (15 % molaire), co-catalysé par l'iodure de cuivre(I) (30 % molaire) dans un mélange THF/triéthylamine. L'utilisation d'un excès de TMSA est nécessaire pour compenser la réaction secondaire d'homocouplage de Glaser et aboutir à une conversion totale. S'en suit une étape de déprotection en présence de carbonate de potassium pour donner les complexes alcynes vrais **5a**, **5b** et **5d** qui pourront être ensuite impliqués dans la réaction de formation des pinces **P1** (voir Schéma 12). Cette fonctionnalisation en deux étapes se fait avec de bons rendements et permet d'accéder aux complexes finaux à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes, voire du gramme dans le cas de **5a**.

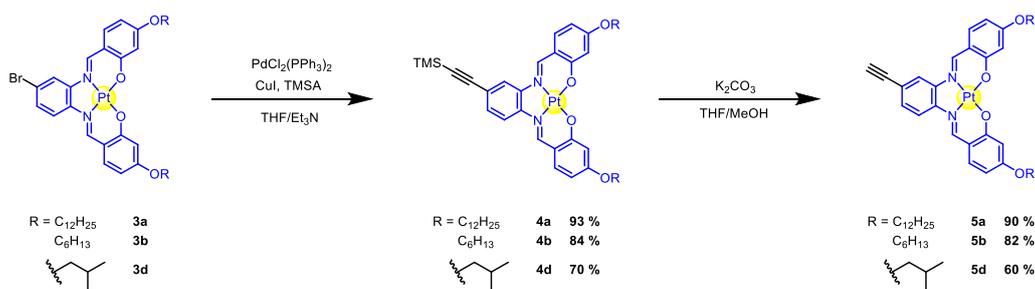


Schéma 12 - Synthèse des complexes 5

b) Synthèse des unités dibromoterpyridines

La synthèse des dibromoterpyridines substituées a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord la dialkylation du 3,5-dihydroxybenzaldehyde dans le DMF en présence de carbonate de potassium a été réalisée pour former les benzaldéhydes di-substitués **6a**, **6b** et **6d** avec de bons rendements.^[249] L'alkylation a respectivement été effectuée avec le bromododécane, le iodo-hexane et le 1-bromo-2-méthylpropane. La deuxième étape est une synthèse de terpyridine de Kröhnke qui consiste en la condensation des benzaldéhydes **6** avec la 6-bromo-2-acétylpyridine en présence d'ammoniaque (voir Schéma 13).^[250] Cette étape permet d'accéder *one pot* aux 2,2':6',2''-terpyridines souhaitées qui précipitent dans le milieu réactionnel et peuvent être purifiées par simple filtration et lavage du solide récupéré. Les terpyridines **7a**, **7b** et **7d** sont obtenues avec des rendements corrects sur deux étapes (respectivement 50 %, 47 % et 46 %).

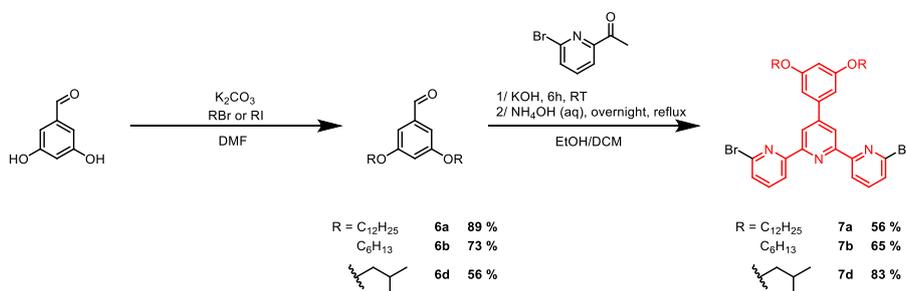
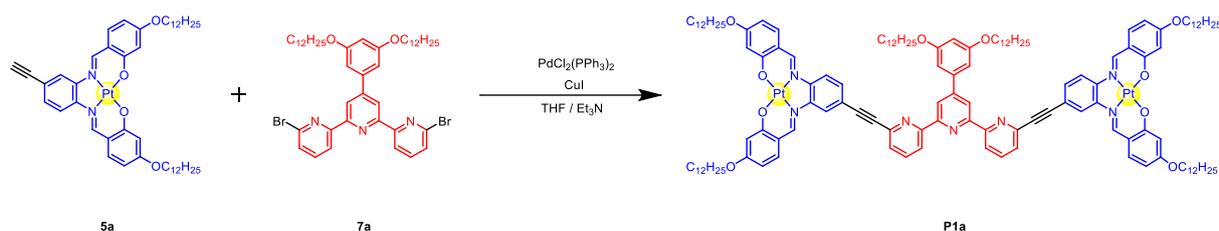


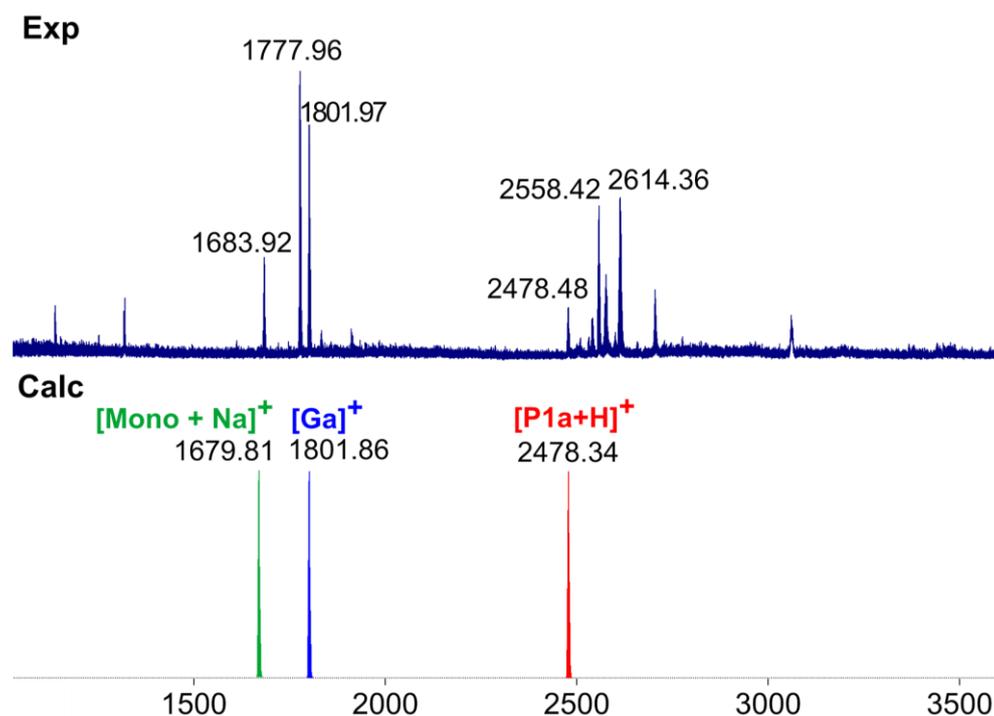
Schéma 13 - Synthèse des terpyridines 7

c) Couplage final et problèmes de purification

Par simplicité, une même longueur de chaînes sur les salphens et la terpyridine a été choisie. Le couplage final a tout d'abord été effectué sur les composés portant des chaînes n-C₁₂H₂₅ pour tester la méthode avant de procéder à la synthèse des autres longueurs de chaînes. Les composés **5a** et **7a** sont alors engagés dans un double couplage de Sonogashira catalysé au palladium(0) et co-catalysé au cuivre(I) afin de former la pince **P1a** (voir Schéma 14).


 Schéma 14 - Synthèse de la pince **P1a** : première stratégie

La difficulté de cette étape réside tout d'abord dans le suivi réactionnel qui n'est pas possible par des méthodes quantitatives comme la RMN. En effet, le comportement d'agrégation des composés formés est très important et entraîne un fort élargissement des signaux. Des méthodes qualitatives comme la chromatographie sur couche mince donnent également peu de résultats du fait de la co-migration des produits et des réactifs. La spectroscopie de masse avec ionisation par électro-spray (ESI) utilisée en routine au laboratoire ne permet de détecter que les réactifs **5** et **7** mais pas les produits de couplage quel que soit le solvant utilisé lors de l'injection. Il a cependant été possible d'analyser le milieu réactionnel par spectroscopie de masse en utilisant une ionisation de type désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Après optimisation des conditions, le choix de la matrice s'est porté sur le *trans*-2-[3-(4-*tert*-butyl)phényl]-2-méthyl-2-propénylidène]malononitrile (DCTB) qui nous a permis d'obtenir le spectre de masse représenté Figure 57.


 Figure 57 - Suivi réactionnel par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la synthèse de la pince **P1a** à partir de la dibromoterpyridine **7a**

L'analyse MALDI-TOF du brut réactionnel après une nuit de réaction montre la présence de la pince **P1a** ($m/z = 2478,24$), ainsi que diverses sous-espèces de plus hautes masses attribuées à la pince **P1a** fermée par du cuivre : $m/z = 2541,42 [M + Cu]^+$, $m/z = 2558,42 [M + CuOH]^+$, $m/z = 2577,39 [M + CuCl]^+$ et $m/z = 2614,36 [M + CuCl_2 + H]^+$.

Des produits de plus faibles masses ont également été détectés. Le premier a été attribué au produit d'homocouplage du complexe **5a**, le composé **Ga** ($m/z = 1801,97 [M]^+$). Le deuxième produit ($m/z = 1777,96 [M]^+$) a quant à lui pu être attribué au produit de réaction de Sonogashira entre l'alcyne **5a** et des traces de complexe bromé **3a** (non détectées par RMN lors des analyses de **5a**). La masse du produit de monocouplage ($m/z = 1679,81 [M+Na]^+$) n'a pas été détectée dans le milieu réactionnel. Un pic à $m/z = 1683,92$ pourrait y correspondre mais l'espèce ionisée correspondante n'a pas pu être identifiée.

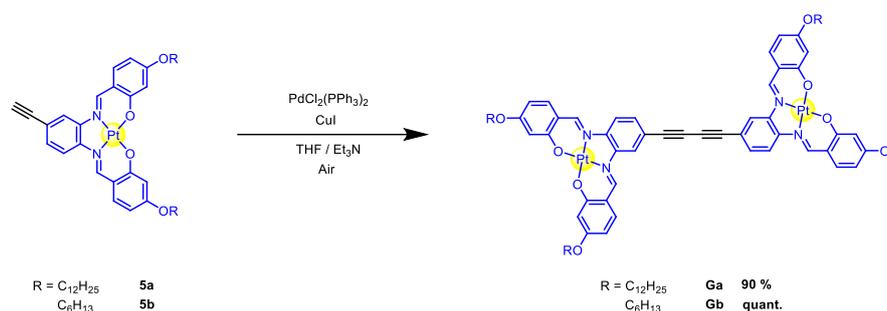


Schéma 15 - Synthèse des produits de Glaser **G**

La réaction de Sonogashira et plus largement les réactions impliquant des alcynes vrais ainsi que du cuivre(I) (Sonogashira, CuAAC, etc..) sont connues pour former un produit secondaire d'homocouplage de l'alcyne issu de la réaction de Glaser-Hay en présence d'oxygène.^[251] La proportion formée de ce produit dans les couplages de Sonogashira est minimisée par cryodégazage des solvants utilisés et le travail sous atmosphère inerte pour éviter la présence d'oxygène dans le milieu (dissous et gazeux). Les travaux précédents ont déterminé qu'un excès de complexe salphen (deux équivalents par site) était nécessaire pour pousser la réaction vers la conversion totale de la terpyridine en pince et éviter l'observation du produit de monocouplage.^[220] Ces conditions génèrent un mélange des deux produits mais il est alors possible de séparer le produit de Glaser **G** de la pince désirée par chromatographie et/ou précipitation de la pince, ce qui est généralement le cas dans les réactions de Sonogashira.

Cependant, avec les longues chaînes alkyles, l'agrégation entre les unités platine(II)-salphen a posé des problèmes pour la purification du produit final, ce qui a donc été la deuxième difficulté rencontrée lors de cette dernière étape de synthèse. Les produits d'homocouplage **Ga** et **Gb** portant des chaînes n-C₁₂H₂₅ et n-C₆H₁₃ ont été synthétisés, caractérisés et utilisés pour déterminer des conditions de séparation (voir Schéma 15).

La première étape de purification a consisté en un traitement au tris(2-aminoéthyl)amine (ou TREN) afin de décomplexer la pince **P1a** des éventuels métaux qui pourraient s'y être liés pendant la synthèse comme observé en MALDI-TOF (voir Figure 57). La suite du processus de purification a alors consisté en la séparation de **P1a** et **Ga**.

La purification du produit final a été tentée par chromatographie sur gel de silice puis sur alumine (Al₂O₃) mais aucune des conditions essayées n'a permis la séparation de **P1a** et **Ga**. En effet, le produit de Glaser est toujours détecté par MALDI-TOF. Les deux composés co-éluent quel que soit le système

utilisé. De plus, la faible solubilité des composés dans l'acétonitrile, le méthanol et l'eau empêche d'utiliser des phases stationnaires apolaires (type C18 par exemple). Leurs solubilités dans les solvants organiques étant très proches, les tests de purification jouant sur la solubilité (précipitation, recristallisation) n'ont également pas été fructueux. De plus, leur proximité en taille et poids moléculaire n'a pas permis de séparation efficace en chromatographie d'exclusion stérique (CPG, CES manuelles sur Sephadex LH20).

Des essais en chromatographie en phase liquide à haute performance ont été réalisés en employant des phases stationnaires déficientes en électrons (Schéma 16) connues pour séparer les composés poly-aromatiques selon leur nombre d'électrons aromatiques.^[252,253] La stratégie ici était donc de jouer sur la différence de structure entre les deux composés, du fait de la terpyridine centrale de la pince qui rajoute quatre cycles aromatiques. Malheureusement, aucune phase stationnaire testée n'a permis de séparer le produit de Glaser de la pince moléculaire souhaitée et les tests d'optimisation ont été abandonnés.

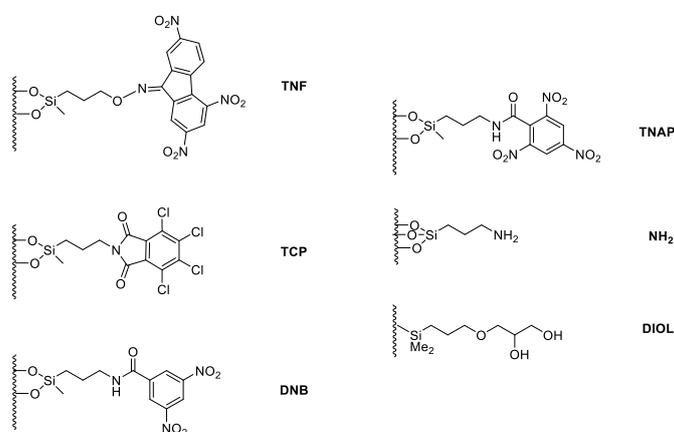


Schéma 16 - Phases stationnaires testées pour l'analyse HPLC de la pince P1a

Suite à ces difficultés de purification, la conclusion a été que la proportion de produit de Glaser formée était trop importante et que les méthodes de purification possibles n'étaient pas assez efficaces pour complètement séparer le produit final du produit secondaire (voir Figure 58). La solution envisagée a donc été de déterminer un nouveau chemin synthétique permettant de minimiser la quantité de produit de Glaser formée afin d'obtenir une pince pure.

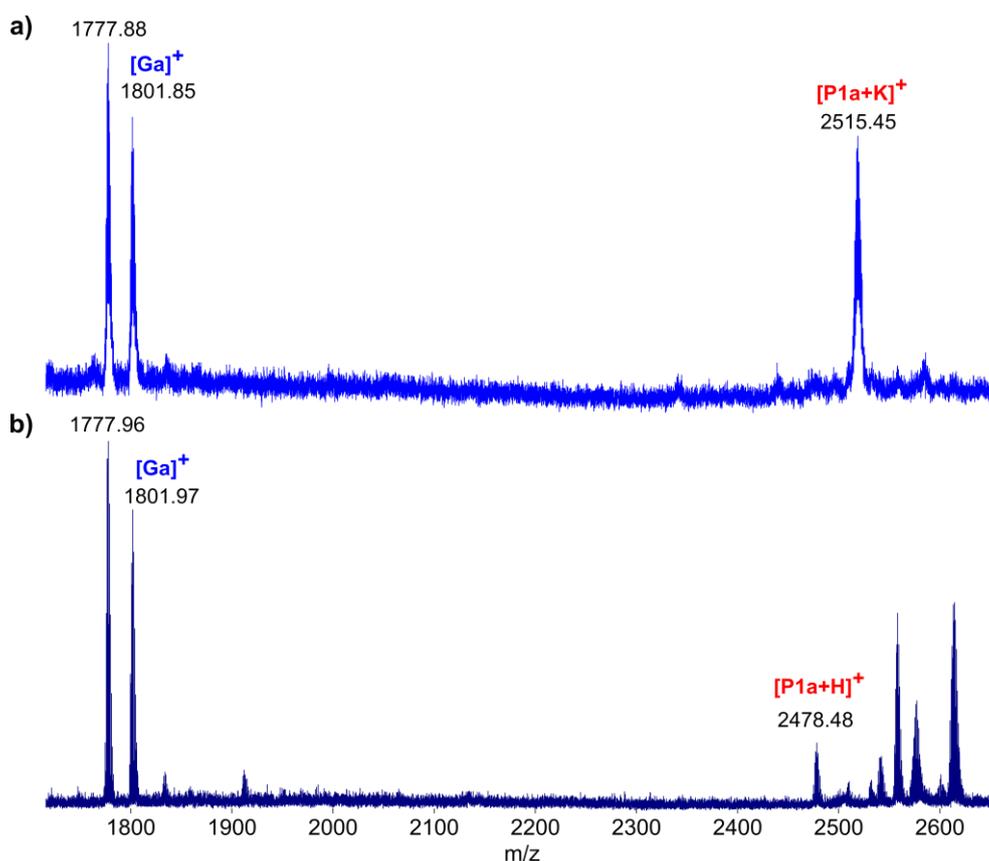


Figure 58 - Comparaison de spectres MALDI-TOF de la pinza P1a et après (a) et avant (b) purifications successives (traitement au TREN, chromatographie sur gel de silice, CES)

3) Optimisation du couplage final – Stratégies alternatives

a) Sonogashira copper-free

Du fait de sa grande efficacité en synthèse, le couplage de Sonogashira a été extensivement utilisé en recherche comme en industrie et de nombreuses variantes ont été décrites dans la littérature.^[254] Dans sa version la plus répandue qui implique une co-catalyse au cuivre(I), son mécanisme repose sur un double cycle catalytique (voir Schéma 17). Dans le cycle 1, le palladium(0) effectue une addition oxydante sur l'halogénure d'aryle tandis que, dans le cycle 2, le cuivre forme un complexe acétylure de cuivre suite à la déprotonation de l'alcyne. L'étape clé du mécanisme est une transmétallation transférant l'acétylure sur le complexe de palladium(II), suivie d'une élimination réductrice menant à la formation du produit.

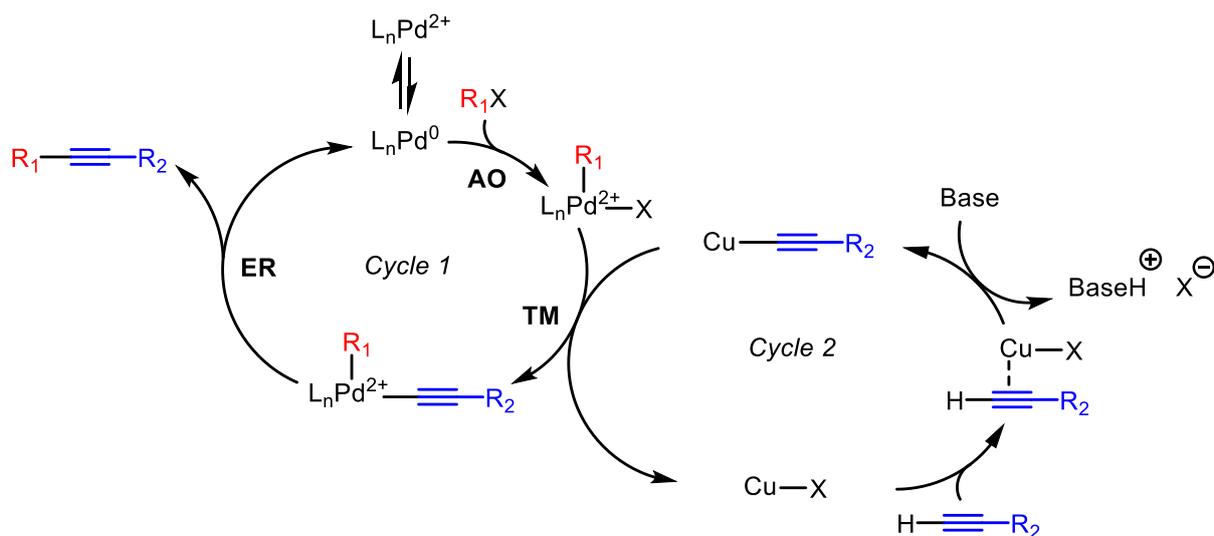


Schéma 17 - Mécanisme admis de la réaction de Sonogashira co-catalysée au cuivre : AO = addition oxydante, TM = transmétallation, ER = élimination réductrice

L'utilisation d'un co-catalyseur de cuivre(I) peut alors, en présence d'oxygène, générer un produit d'homocouplage de l'alcyne par un cycle oxydatif du cuivre (voir Schéma 18).^[255]

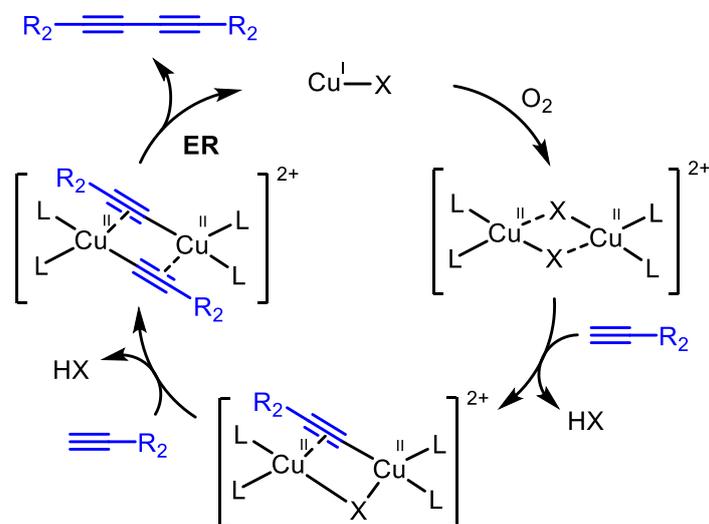


Schéma 18 - Mécanisme de la réaction de Glaser-Hay proposé par Bohlmann: ER = élimination réductrice (adapté de la référence ^[256])

Parmi les variantes de la réaction, une version de la réaction sans co-catalyse au cuivre a été décrite en 1975.^[257,258] Cette réaction est appelée couplage de Sonogashira sans cuivre (*copper-free*), couplage de Heck-Cassar ou alkynylation de Heck. Cette dernière a été notamment étudiée pour chercher à diminuer la proportion de produit d'homocouplage formée. Divers catalyseurs au palladium ont ainsi été décrits pour cette réaction.^[259]

Le mécanisme réactionnel est encore discuté à l'heure actuelle mais un postulat récent indique que le catalyseur au palladium effectue un double cycle catalytique et prend le rôle du sel de cuivre dans un couplage de Sonogashira classique.^[260,261] Un premier complexe de palladium fait d'un côté l'addition oxydante sur l'halogénure d'aryle et de l'autre un second complexe forme un acétylure de palladium, puis une étape de transmétallation qui transfère l'alcyne sur le complexe **A**, suivie d'une élimination réductrice générant le produit de couplage (voir Schéma 19).

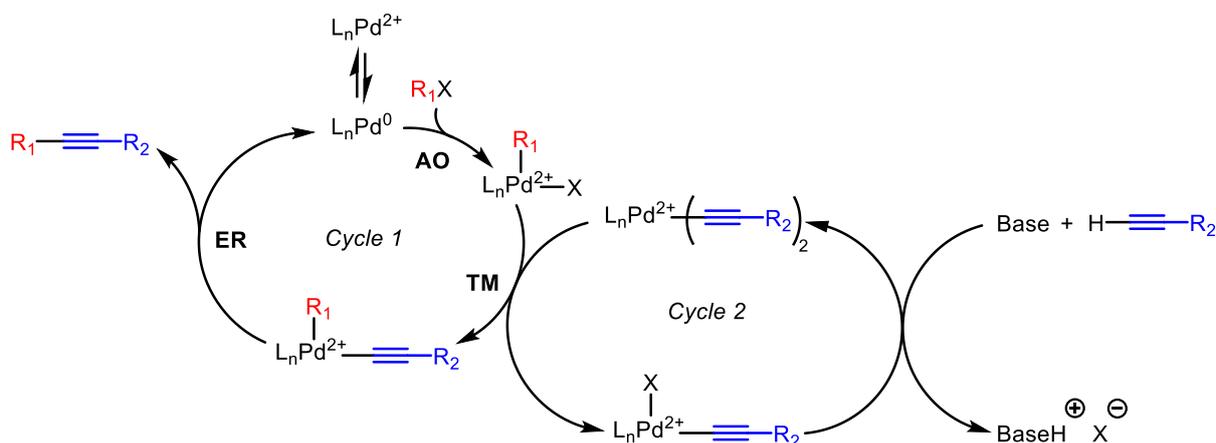


Schéma 19 - Proposition mécanistique de la réaction de Sonogashira copper-free par transmétallation : AO = addition oxydante, TM = transmétallation, ER = élimination réductrice

La réaction *copper-free* peut être réalisée avec des catalyseurs classiques comme le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) mais aucune formation de la pince n'a été observée par MALDI-TOF dans les tests réalisés avec ce catalyseur (voir Schéma 20).

Ce manque de réactivité des catalyseurs classiques de la réaction de Sonogashira *copper-free* a nécessité le développement de nouveaux catalyseurs. Parmi ceux-ci ont été rapportés des complexes de palladium portant des ligands phosphine encombrés riches en électrons, qui présentent une plus grande réactivité et une meilleure capacité à coupler des substrats peu réactifs (chlorure d'aryle, bromure d'aryle).^[262-267]

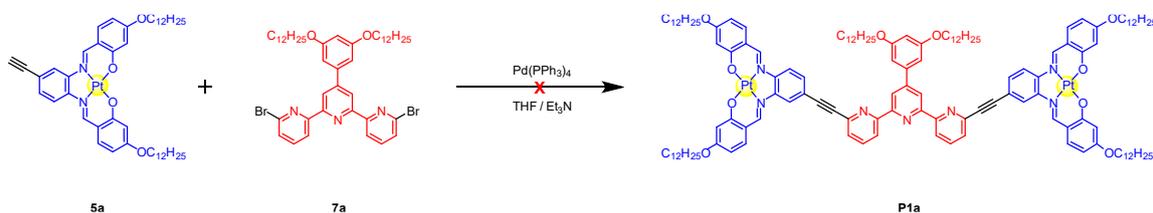


Schéma 20 - Synthèse copper-free de la pince **P1a** avec Pd(PPh₃)₄

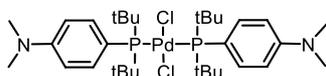


Schéma 21 - Structure du catalyseur Pd-132

C'est le cas du catalyseur $\text{PdCl}_2[\text{p-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{tBu})_2\text{P}]_2$ ou Pd-132 (Schéma 21) qui a récemment été décrit dans le couplage *copper-free* d'une large gamme de substrats avec de très bon rendements et une très faible proportion de produit d'homocouplage.^[262] Ce catalyseur a donc été testé dans le cadre d'un couplage *copper-free* pour la synthèse de la pince moléculaire **P1a** (voir Figure 59a) avec une charge en catalyseur de 15 % et 2,2 équivalents d'alcyne, dans THF/ Et_3N (2:1). La stratégie est ici, si aucun produit d'homocouplage n'est formé comme attendu pour une réaction *copper-free*, de terminer la réaction en présence de pince **P1a** et d'alcyne **5a**, qu'il est possible de séparer contrairement au mélange **Ga/P1a**. La réaction a été menée à 80 °C et suivie par spectrométrie de masse pendant quatre jours.

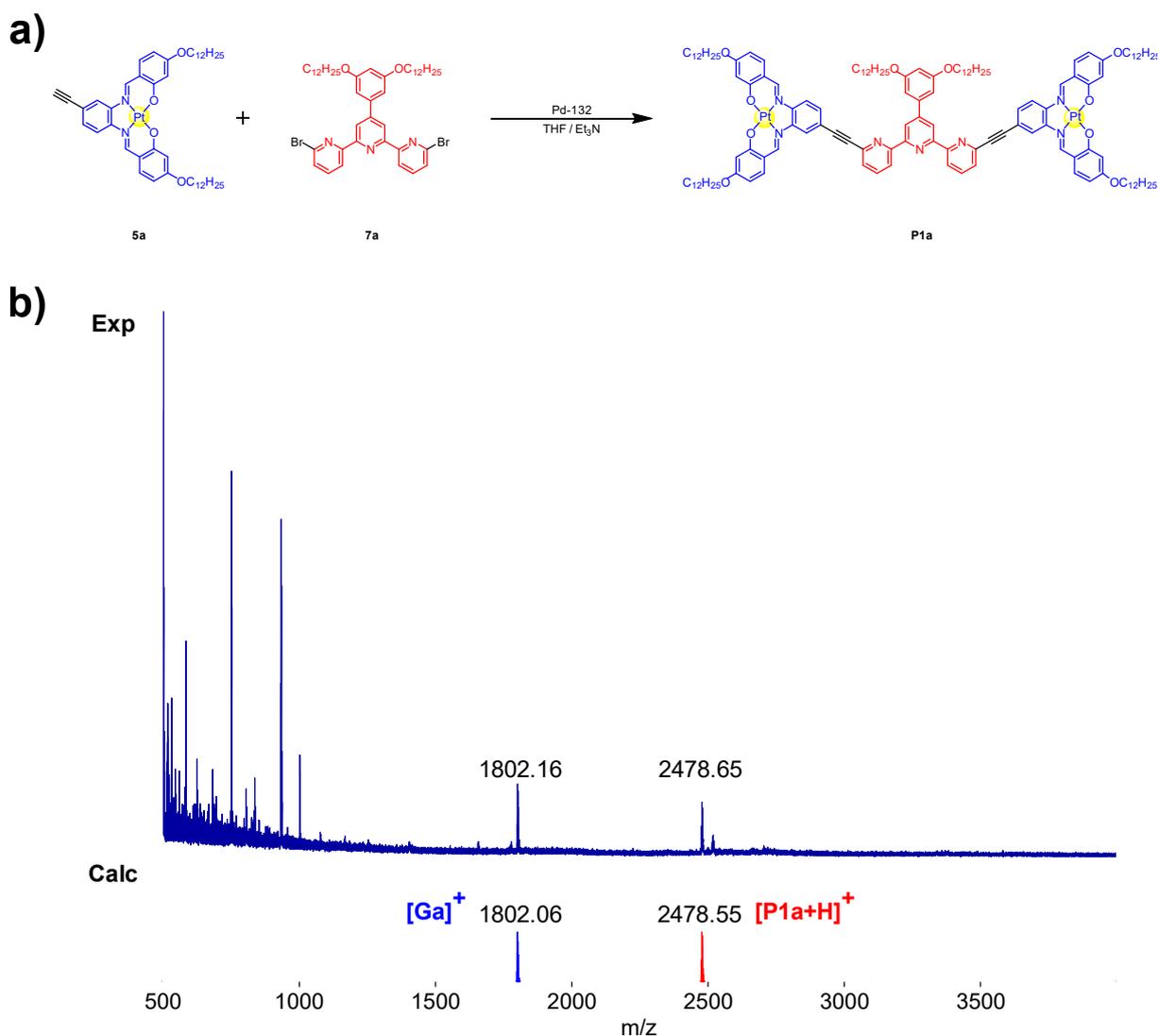


Figure 59 - Synthèse *copper-free* de la pince **P1a** avec Pd-132 :
a) schéma réactionnel, b) suivi réactionnel par spectrométrie de masse MALDI-TOF

La réaction a été significativement plus lente qu'avec le cuivre dans les deux cas : les réactifs ont été totalement consommés (et ne sont plus détectables en masse) après 96h contre 16h (*overnight*) pour les conditions classiques (catalyse avec $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ et CuI). Le brut réactionnel a été analysé par

MALDI-TOF. Le produit d'homocouplage **Ga** est à nouveau détecté en plus de la pince **P1a** (voir Figure 59b). Ainsi, la réaction *copper-free* a bien lieu et le produit de double couplage de Sonogashira a été formé, mais l'impureté de Glaser est toujours présente.

On a donc toujours formation du produit de Glaser même en conditions *copper-free*. Le palladium peut en effet s'additionner sur deux alcynes et après élimination réductrice former le produit d'homocouplage **Ga**. Cette réaction est en compétition avec le couplage de Sonogashira et dans le cas d'une synthèse *copper-free* devrait être moins favorisée. Dans le cas présent, la compétition ne semble pas assez en faveur du couplage de Sonogashira, possiblement pour des raisons de réactivité des composés engagés. Plusieurs pistes se sont dégagées afin de contourner ce problème et de ne pas former d'impureté de Glaser : changer la voie de synthèse pour éviter la possibilité de former le produit d'homocouplage du salphen alcyne, ou moduler la réactivité des réactifs.

b) Modification du chemin de synthèse

- Inversion des groupes fonctionnels :

Une stratégie alternative de couplage de Sonogashira en inversant les groupements fonctionnels entre la terpyridine et le salphen a été envisagée afin de former un produit d'homocouplage de Glaser plus facile à séparer de la pince souhaitée. La terpyridine diacétylène **9** a ainsi été synthétisée en deux étapes à partir de la dibromoterpyridine **7a** (voir Schéma 22) par un double couplage de Sonogashira avec le TMSA suivi d'une double déprotection avec K_2CO_3 dans THF/MeOH. La terpyridine dialcyne **9** a finalement été engagée dans un double couplage de Sonogashira avec 2,2 équivalents du complexe **3a** (1,1 équivalents par site). Cependant, l'analyse par CCM du brut réactionnel au bout de 24h a révélé que le complexe **3a** et la terpyridine **7a** n'ont pas été entièrement consommés. L'analyse en MALDI-TOF du brut n'a permis de détecter ni la pince **P1a** ni le produit monocouplé, ce qui tendrait à indiquer que la réaction de Sonogashira n'a pas eu lieu possiblement à cause d'une faible réactivité du bromure d'aryle. Cette voie n'a donc pas été investiguée plus en détail au profit d'autres méthodes.

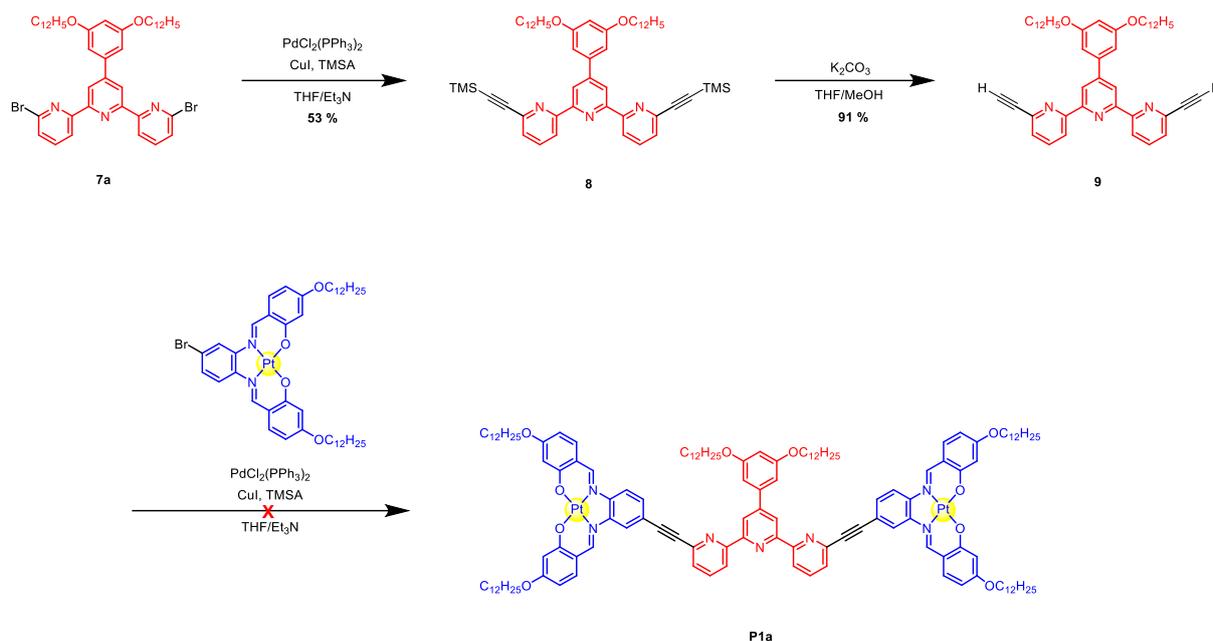


Schéma 22 - Synthèse de la pince **P1a** par inversion des groupes fonctionnels

- Condensation de Kröhnke en dernière étape :

Une autre voie envisagée a été de changer la stratégie de la synthèse en formant la pyridine centrale par une condensation de Kröhnke en dernière étape (Schéma 23). Cette voie est plus convergente et présente l'avantage de ne pas former de produit de Glaser. La dernière étape donc fait intervenir le benzaldéhyde **6a** et l'acétylpyridine **12** portant déjà le complexe salphen-platine.

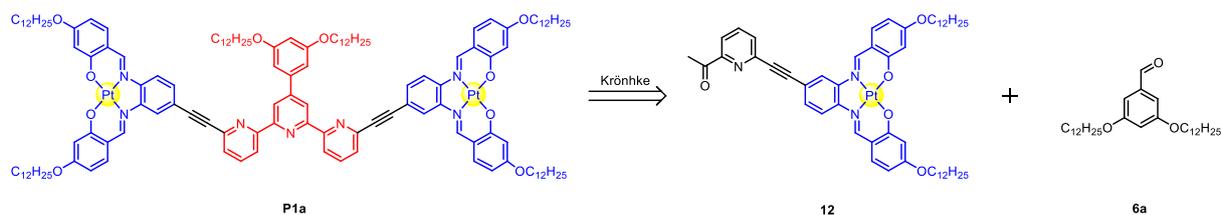


Schéma 23 - Rétrosynthèse des pinces **P1** par condensation de Kröhnke

La synthèse du complexe salphen **12** a tout d'abord été tentée de manière à ne pas former le produit de Glaser **Ga** et d'obtenir un produit d'homocouplage facile à séparer du produit désiré. La 4-bromo-2-acétylpyridine a été fonctionnalisée par un groupement alcyne vrai en deux étapes par un enchaînement classique de couplage de Sonogashira avec le TMSA, suivi d'une déprotection en conditions basiques pour donner la pyridine **11**. Cet intermédiaire est ensuite engagé dans un couplage croisé de Sonogashira avec le complexe bromé **3a** (voir Schéma 24). Le produit **12** n'a cependant pas

pu être détecté après réaction et le complexe **3a** a pu être identifié et récupéré. Le couplage croisé n'a donc pas eu lieu, ce qui confirme l'hypothèse de la faible réactivité du complexe **3a** évoquée lors de l'échec de la stratégie précédente.

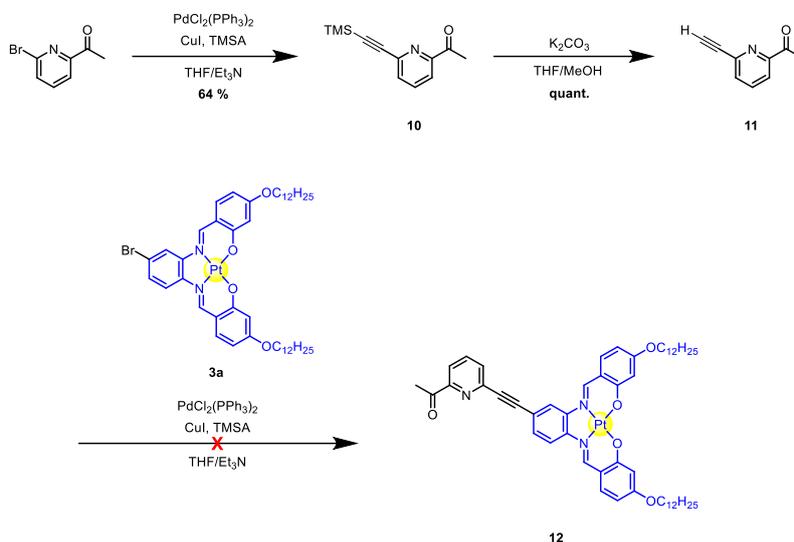


Schéma 24 - Première voie de synthèse de l'intermédiaire **12**

Une voie de synthèse alternative du composé **12** a donc été mise en place en faisant le couplage de l'alcyne **5a** et de la 4-iodo-2-acétylpyridine **13**. Le choix du dérivé iodé a été fait pour augmenter la réactivité et diminuer la proportion de produit d'homocouplage. La synthèse du composé iodé a été réalisée à partir de son équivalent bromé par une réaction trans-halogénéation aromatique de type Finkelstein catalysée au cuivre et décrite par Buchwald en 2002.^[268] La réaction donne une conversion totale du bromure d'aryle en iodure d'aryle et le composé iodé **13** est obtenu avec 81 % de rendement isolé. Le complexe **12** est ensuite formé par couplage de Sonogashira (voir Schéma 25). La réaction a été menée cette fois-ci avec un seul équivalent d'alcyne. La spectroscopie de masse montre une conversion totale du dérivé iodé, ce qui semble indiquer que le couplage de Sonogashira est grandement favorisé par rapport au couplage de Glaser dans le cas des dérivés iodure d'aryle. Le complexe **12** est obtenu avec un rendement isolé correct de 36 % après purification.

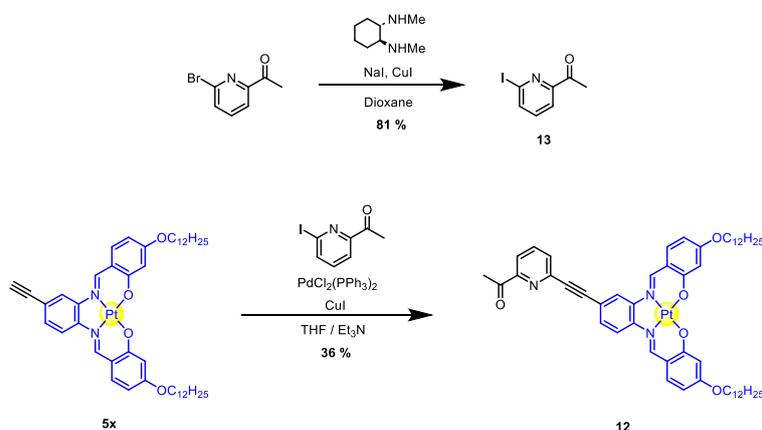


Schéma 25 - Deuxième voie de synthèse du composé **12**

Le complexe **12** a ensuite été engagé avec le benzaldéhyde **6a** dans une réaction de condensation de Kröhnke dans le THF (voir Schéma 26). Le produit final a pu être détecté par MALDI-TOF mais le complexe **12** était toujours présent et majoritaire, ce qui a pu être confirmé par CCM. La conversion du complexe **12** s'est donc révélée être très faible, ce qui n'est pas étonnant pour une condensation de ce type connue pour avoir des rendements faibles à modérés.^[269,270] Les tests de purification de la pince **P1a** suite à cette réaction se sont avérés infructueux du fait de la trop faible quantité de produit formé.

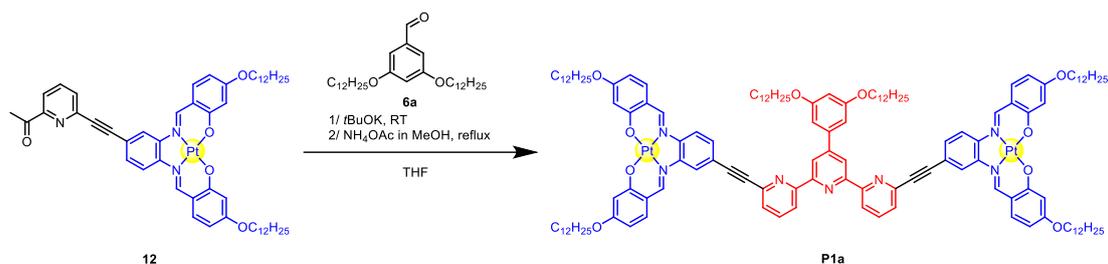


Schéma 26 - Synthèse de la pince **P1a** par condensation de Kröhnke

Cette méthode de synthèse se heurte donc au faible taux de conversion de l'étape finale et ne permet pas d'obtenir le produit attendu en quantités suffisantes ce qui le rend difficile à isoler. Cependant, lors de la synthèse du complexe **12**, les iodures d'aryles avaient une meilleure réactivité et une conversion complète en stœchiométrie 1:1. Il a donc été décidé de reprendre une stratégie de couplage de Sonogashira, mais en utilisant des dérivés iodés lors de l'étape finale.

c) Modification de la réactivité : utilisation de diiodoterpyridines

La dernière stratégie explorée a donc été d'utiliser une terpyridine iodée pour augmenter sa réactivité afin de favoriser le couplage de Sonogashira dans l'étape finale. La synthèse de ces terpyridines a été envisagée de deux façons (voir Schéma 27). La première stratégie (Schéma 27a) est de faire la réaction de condensation de la terpyridine à partir de la iodoacétylpyridine **13** pour obtenir directement les terpyridines iodées **14**. Cette méthode a été testée sur deux longueurs de chaînes et donne de très faibles rendements de l'ordre de 15 % dans les deux cas, notamment du fait de la formation d'un sous-produit mono-iodé issu de la déiodation du produit **14** (possiblement issu d'une réaction radicalaire). Ce sous-produit rend nécessaire une étape de purification supplémentaire. La deuxième voie de synthèse, quant à elle, se base sur la réaction de transhalogénéation aromatique décrite précédemment qui donne les diiodoterpyridines **14** à partir des dibromoterpyridines **7** avec de bons rendements (Schéma 27b). Les diiodoterpyridines **14a**, **14b** et **14d** sont obtenues par la deuxième stratégie en trois étapes depuis le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde avec un rendement global correct de respectivement 28 %, 24 % et 24% (contre 10 % et 8 % pour **14a** et **14b** sur trois étapes avec la première méthode).

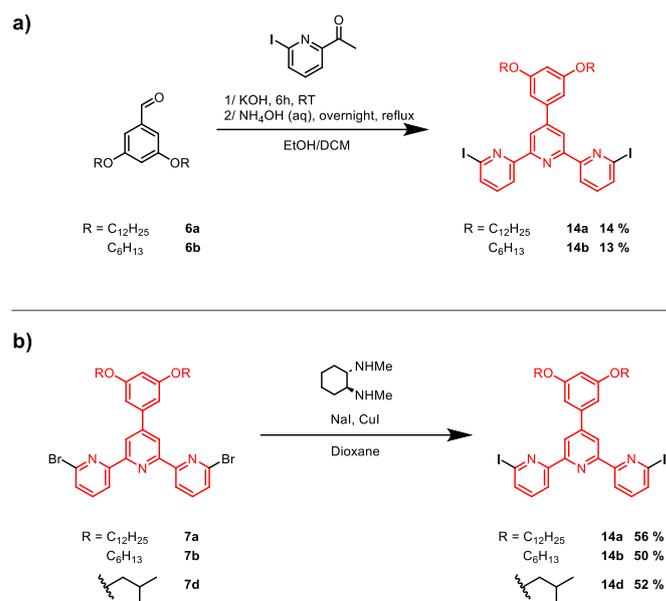


Schéma 27 - Synthèses des diiodoterpyridines **14** : a) par Kröhnke b) par Finkelstein aromatique

Le changement d'halogène a pu être confirmé par RMN et spectrométrie de masse mais également *via* la structure moléculaire déterminée à partir des analyses DRX sur monocristaux dans le cas des terpyridines **7d** et **14d** (voir Figure 60). Il est intéressant de noter que dans les deux cas les composés montrent une conformation plane en « W » adoptée par les terpyridines, causée par la répulsion des doublets des azotes qui force une conformation transoïde entre pyridines.

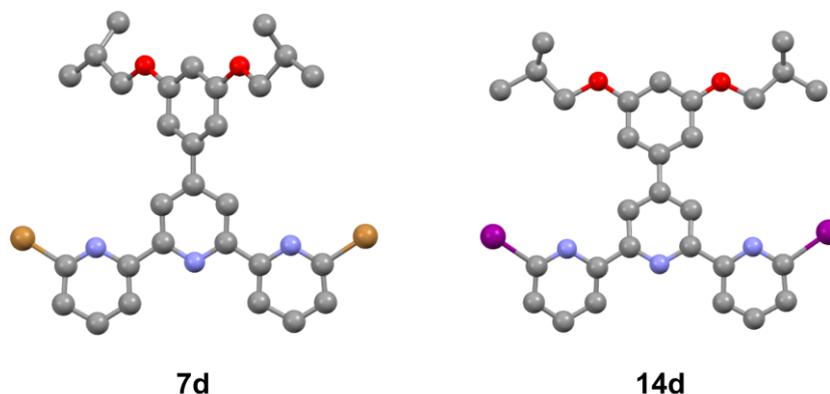


Figure 60 - Structure cristallographique des terpyridines **7d** (bromée) et **14d** (iodée) - Les hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté

Les diiodoterpyridines obtenues ont ensuite été engagées dans le couplage final de Sonogashira en utilisant un seul équivalent d'alcyne **5** par site comme pour la synthèse du composé **12** (voir Schéma 28).

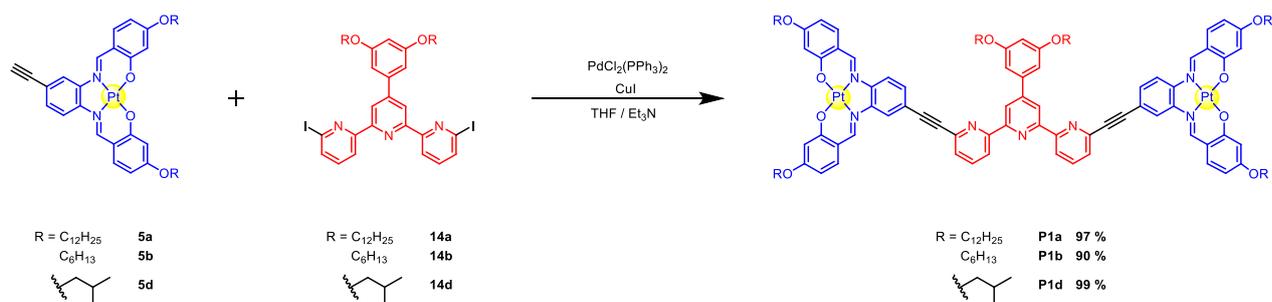


Schéma 28 - Synthèse des pinces **P1** à partir des diiodoterpyridines **14**

Le suivi réactionnel effectué en MALDI-TOF a cette fois-ci montré une très faible proportion de produit de Glaser et une conversion totale de la terpyridine comparé à la méthodologie utilisant les dibromoterpyridines. La Figure 61 montre en exemple un comparatif des spectres MALDI-TOF du suivi réactionnel de la synthèse de la pince **P1a** pour les deux méthodologies.

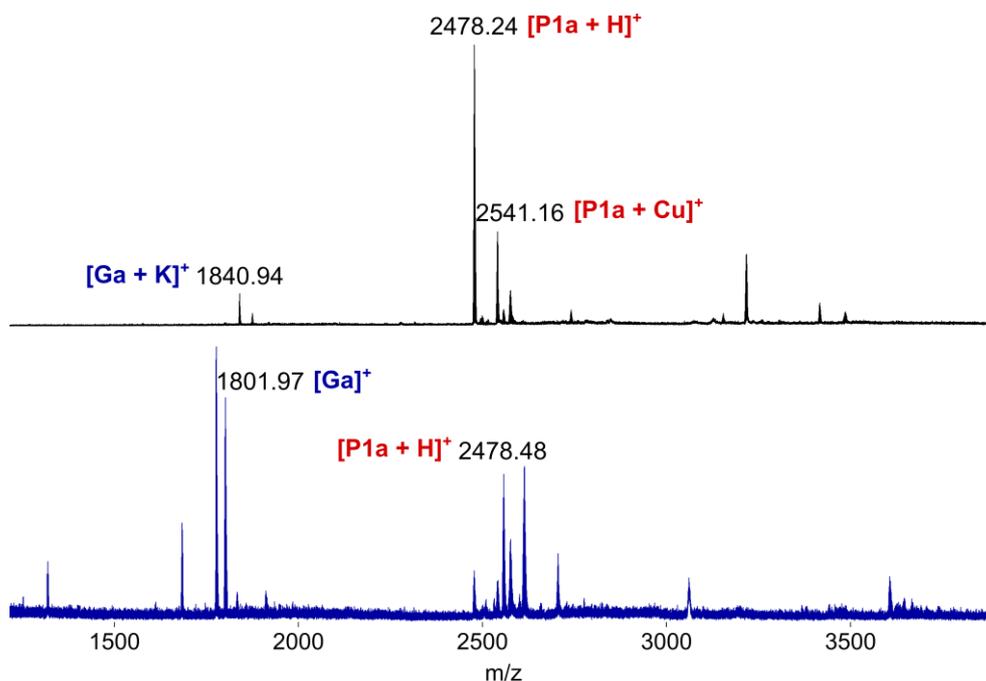


Figure 61 - Comparaison du suivi réactionnel (MALDI-TOF) de la formation de la pince **P1a** après 24 heures :
 haut = Terpyridines iodées, bas = Terpyridines bromées

On observe une nette différence avec une pince largement majoritaire dans le cas de la deuxième méthode, ainsi que l'absence de produit monocouplé ($m/z = 1679,81$ $[M+Na]^+$) et une très faible proportion de produit de Glaser. La pince a par la suite été purifiée avec succès par un traitement au TREN pour retirer le cuivre complexé à la pince, suivi d'une recristallisation dans l'éthanol pour éliminer les traces de produit de Glaser et d'oxydes de triphenylphosphines (voir Figure 62).

Cette méthodologie s'est ainsi avérée efficace pour obtenir la pince **P1a** en minimisant les sous-produits de réaction. Cette synthèse a donc été appliquée pour deux autres longueurs de chaînes et les pinces ont été obtenues avec d'excellents rendements dans les trois cas (voir Schéma 28).

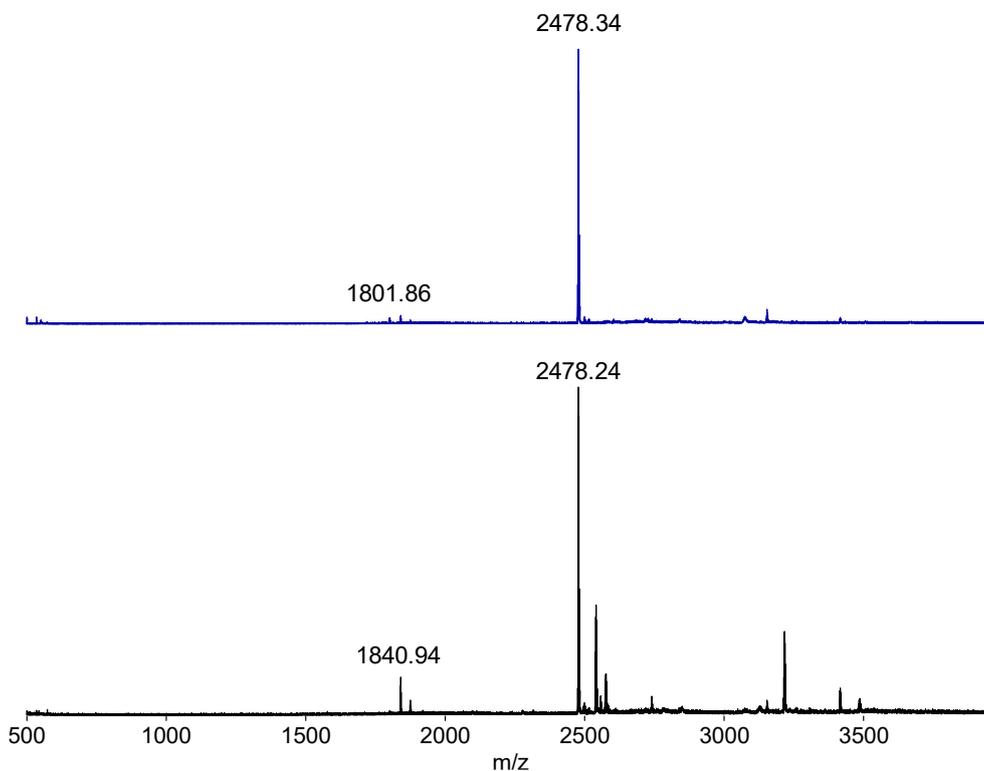


Figure 62 - Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la synthèse de la pince **P1a** : haut = après purification (traitement au TREN et recristallisation dans l'éthanol), bas = brut réactionnel

4) Caractérisation des pinces P1

a) Spectrométrie de masse MALDI-TOF

La méthode principale de caractérisation des pinces **P1** a été la spectrométrie de masse. Comme expliqué précédemment, la méthode d'ionisation classique electrospray n'est pas adaptée pour ces composés. La méthode d'ionisation laser assistée par matrice (MALDI) a donc été utilisée pour analyser les pinces **P1a**, **P1b** et **P1d** après purification. Comme les composés étudiés possèdent deux atomes de platine, leur massif isotopique est très caractéristique et ces derniers ont pu être comparés avec succès au modèle théorique, ce qui confirme la structure moléculaire correspondant aux massifs observés (voir Figure 63).

Dans les trois cas, la pince était le seul produit majoritaire après purification. La Figure 64 montre les spectres dézoomés des trois pinces. Les spectres de **P1a** (Figure 64a) et **P1b** (Figure 64b) présentent un signal résiduel des produits qui n'est même pas présent pour **P1d** (Figure 64c). Des méthodes quantitatives ont donc été testées afin de déterminer la pureté exacte des produits finaux. L'analyse par HPLC a été testée mais comme décrit plus tôt aucune méthode n'a pu être mise en place avec succès. De plus amples essais ont donc été effectués par RMN.

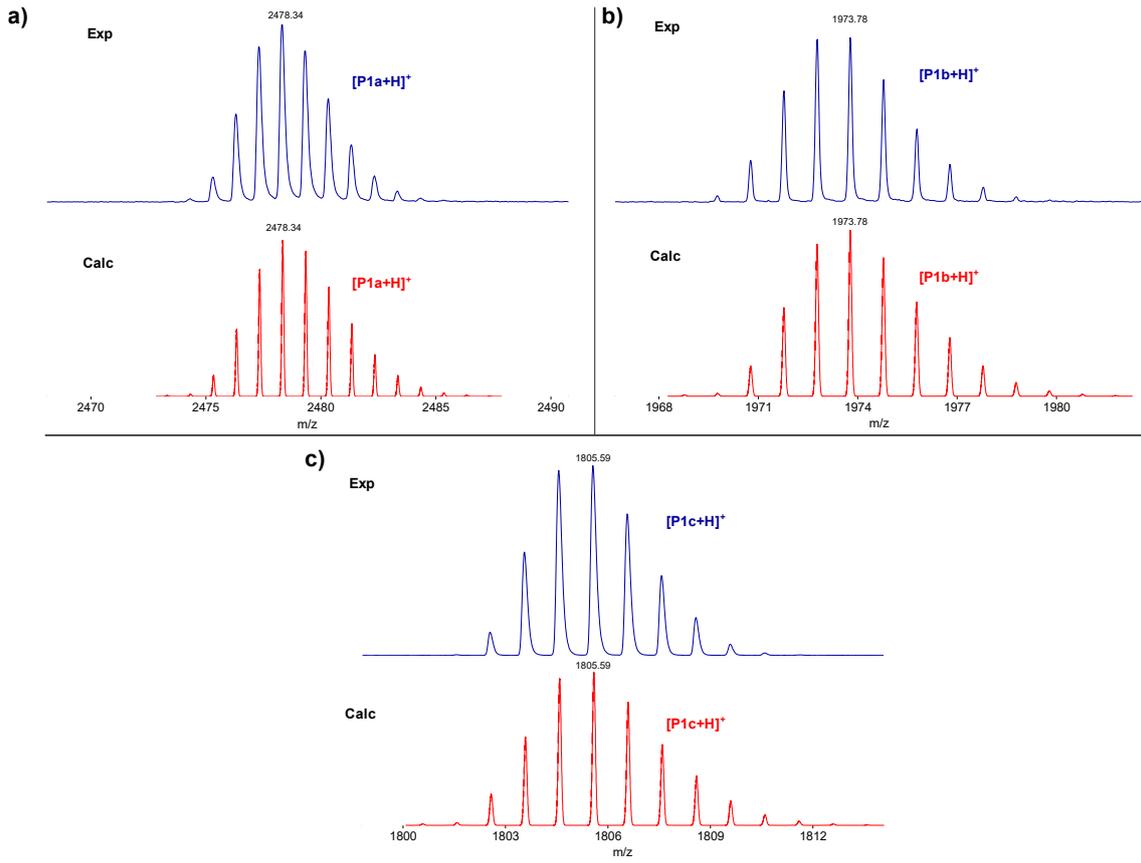


Figure 63 - Analyse MALDI-TOF des pinces **P1** - Zoom sur les massifs isotopiques : a) **P1a**, b) **P1b**, c) **P1d**

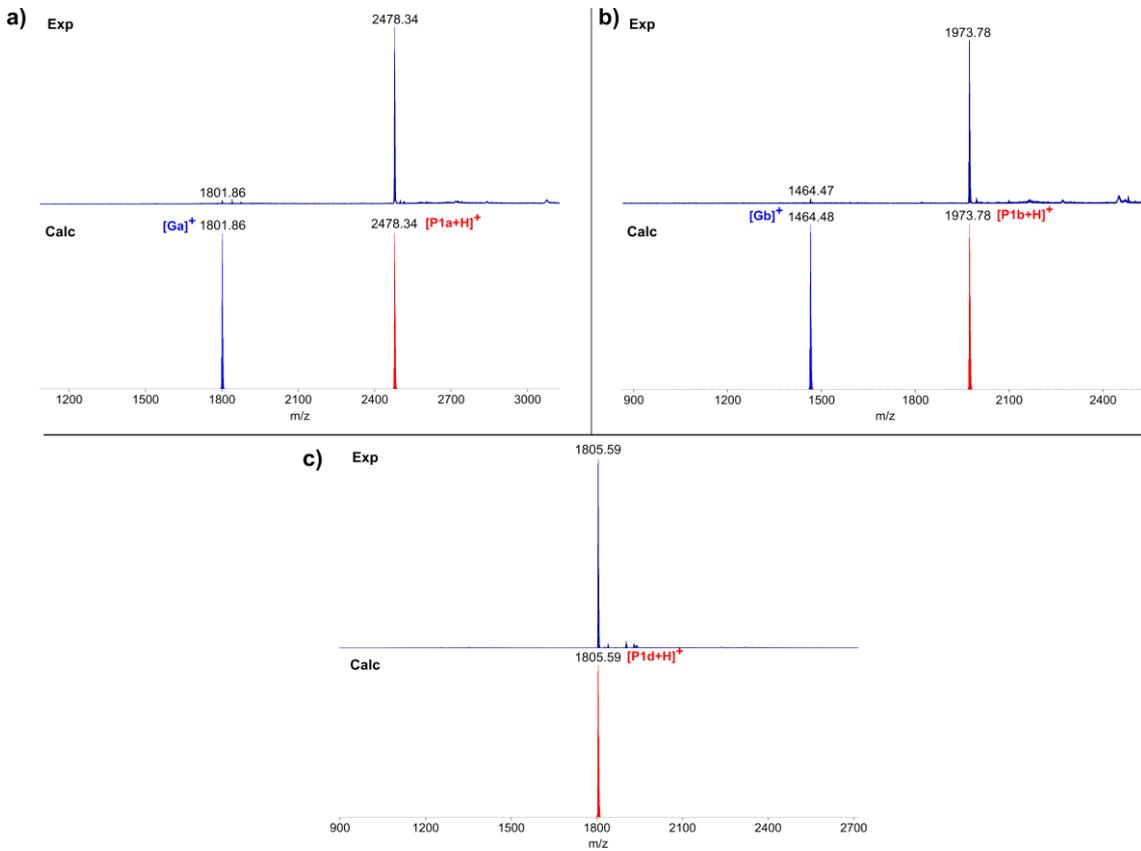


Figure 64 - Analyse MALDI-TOF des pinces **P1** : a) **P1a**, b) **P1b**, c) **P1d**

b) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

- RMN en phase liquide

L'analyse en phase liquide par RMN des composés **P1** est complexe du fait du fort comportement d'agrégation qui survient même dans des conditions diluées, ce qui résulte en des signaux très larges. Les analyses en solution ont donc été effectuées à chaud dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 . Dans le cas de la pince **P1a** $n-C_{12}H_{25}$ les signaux restent très larges à chaud même si une certaine résolution commence à apparaître (voir Figure 65). La pince **P1d** est quant à elle trop peu soluble même à haute température pour obtenir un spectre satisfaisant.

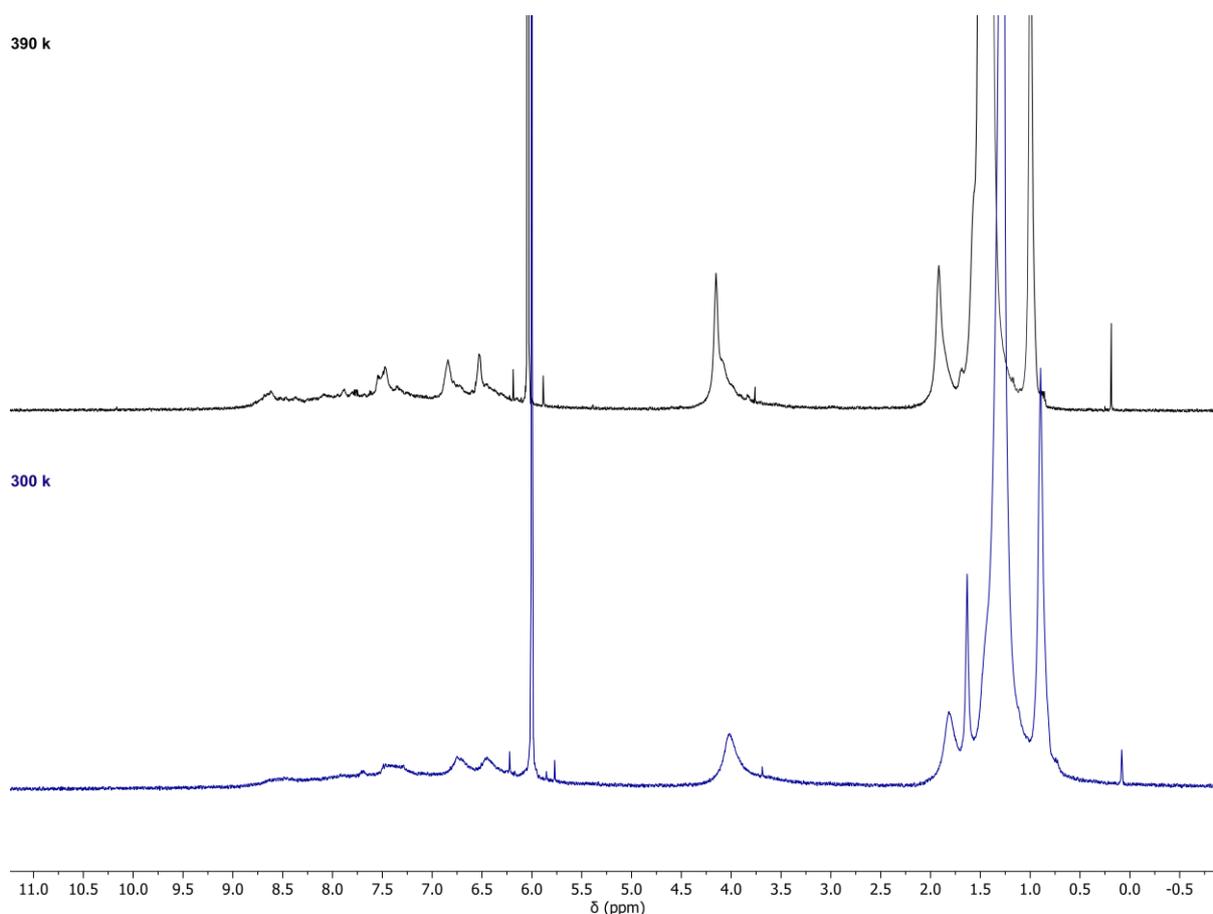


Figure 65 - Spectres RMN 1H de la pince **P1a** dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 (600 MHz) à 1 mM :
haut = 390K, bas = 300K

Pour les pinces **P1b** par contre, il est possible d'obtenir à chaud (390 K) des spectres en RMN du proton assez résolus pour tenter de les caractériser. Des analyses RMN 2D (COSY, NOESY) ont été réalisées afin d'attribuer les différents signaux aromatiques (voir Figure 66). La structure de la pince **P1b** a donc pu être confirmée et tous les signaux attribués à la pince. L'absence de corrélation NOE entre les protons c et d (voir Figure 67) permet ensuite de confirmer la conformation ouverte en « W » de la pince.

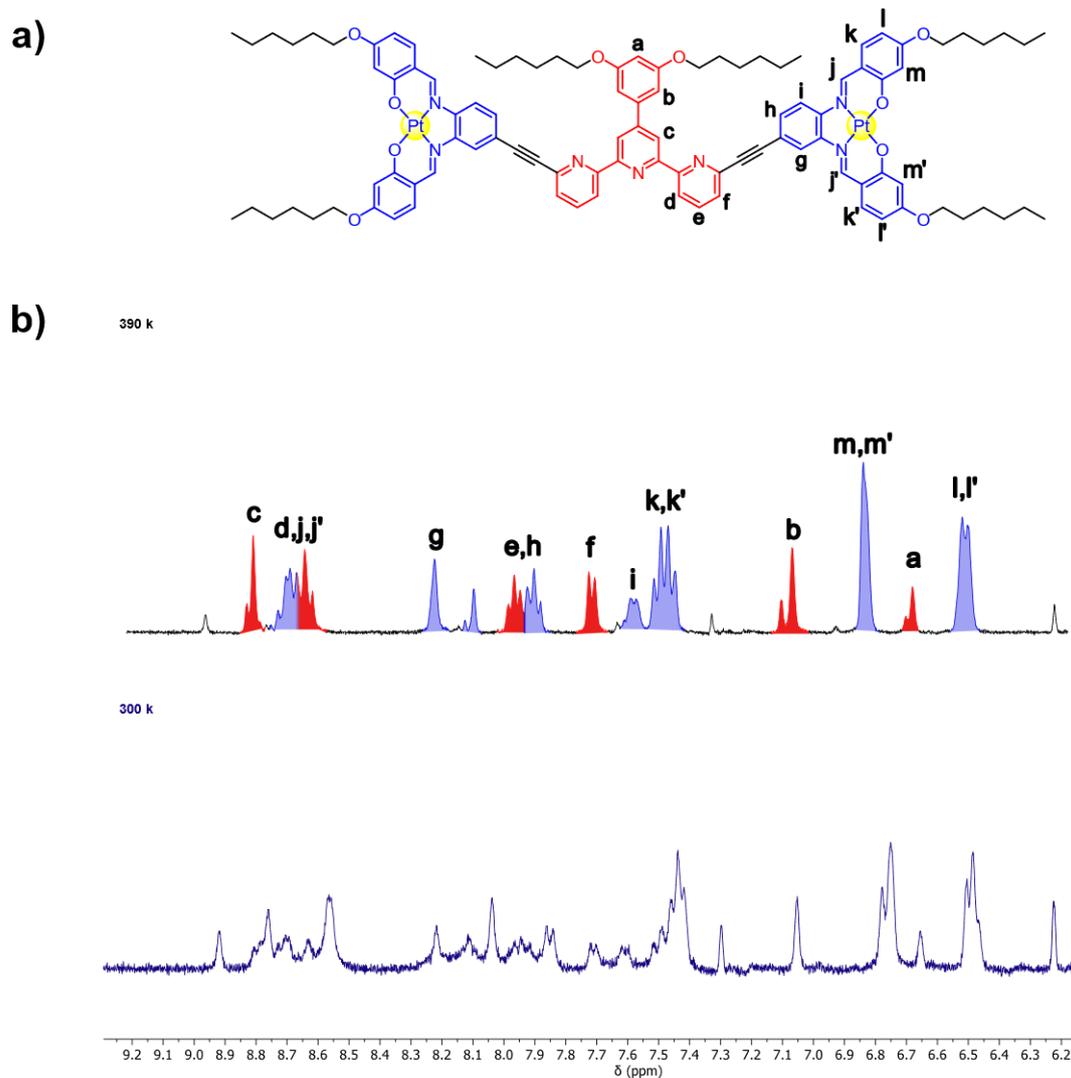


Figure 66 - Spectres RMN 1H (signaux aromatiques) de la pince **P1b** dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 (400 MHz) à 1 mM : a) structure de la pince **P1b**, b) spectres : haut = 390 K, bas = 300 K

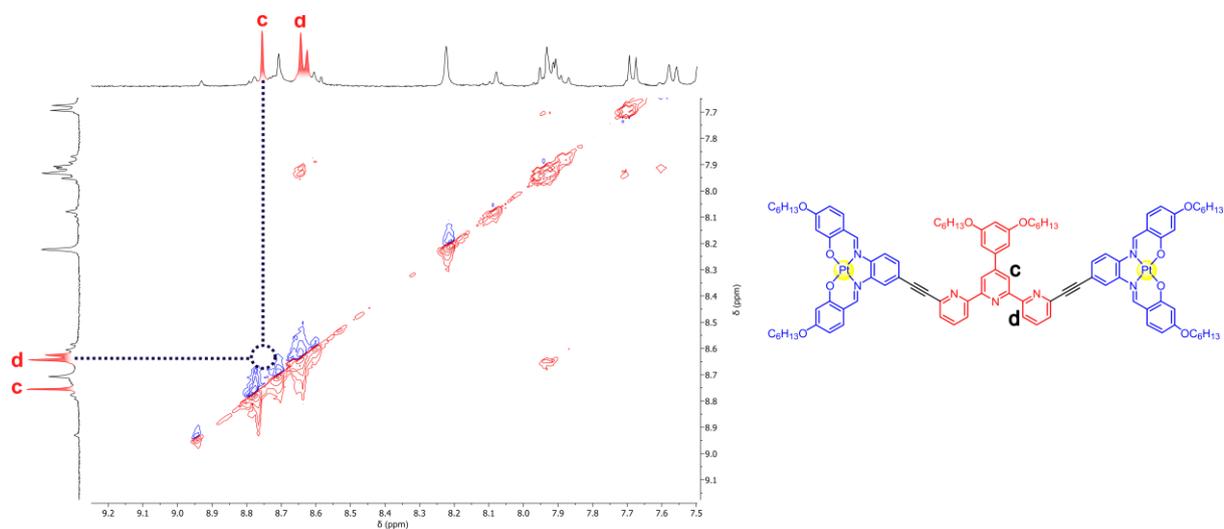


Figure 67 - Spectre NOESY (400 MHz, 380 K, 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2) de la pince **P1b** : zoom sur les signaux c et d

- RMN en phase solide (MAS)

Comme il n'a pas été possible d'analyser la pince **P1a** en phase liquide, des expériences en RMN du solide ^{13}C par rotation à l'angle magique (MAS) ont été réalisées sur la pince **P1a** et le produit de Glaser **Ga** (Figure 68).

Les déplacements chimiques des carbones acétyléniques présentent un décalage significatif du fait de la différence d'environnement de ces carbones entre les deux composés ce qui permet de les différencier (voir signaux colorés sur la Figure 68). Les signaux caractéristiques du produit de Glaser **Ga** ne sont pas présents dans le spectre de la pince **P1a**, ce qui confirme les résultats obtenus par analyses MALDI-TOF.

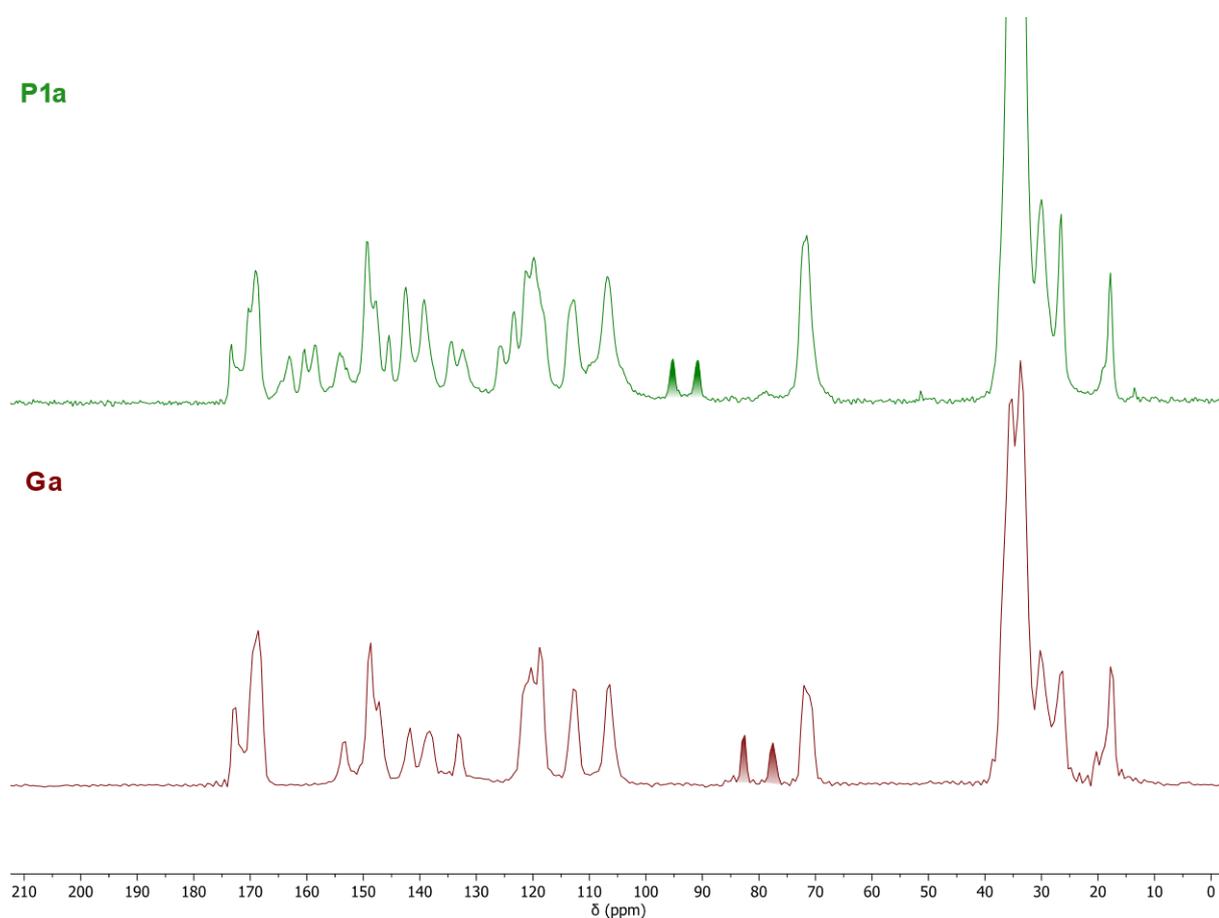


Figure 68 - RMN du solide ^{13}C (CP-MAS, 75 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 10\text{kHz}$) de la pince **P1a** (haut) et du produit d'homocouplage **Ga** (bas)

II) Etudes de la commutation en solution

Les pinces **P1** ciblées ayant été synthétisées et caractérisées avec succès, nous nous sommes penchés sur leurs propriétés de commutation en solution. La première méthode employée pour suivre la fermeture et réouverture des pinces en milieu dilué a été le dosage des pinces suivi par spectroscopie d'absorbance UV-Visible qui a précédemment été utilisé avec succès dans le laboratoire.^[180–183,220,221] L'autre méthode de suivi de la fermeture est la RMN du proton mais la partie précédente nous a montré que la caractérisation RMN n'était pas possible pour toutes les pinces **P1**. Cette méthode n'a donc été employée que dans un second temps pour les pinces compatibles.

Comme dans les précédents exemples développés au laboratoire, les pinces **P1** ont été fermées par complexation d'un cation Zn^{2+} et réouvertes par introduction de tris(2-aminoéthyl)amine (voir Figure 69).

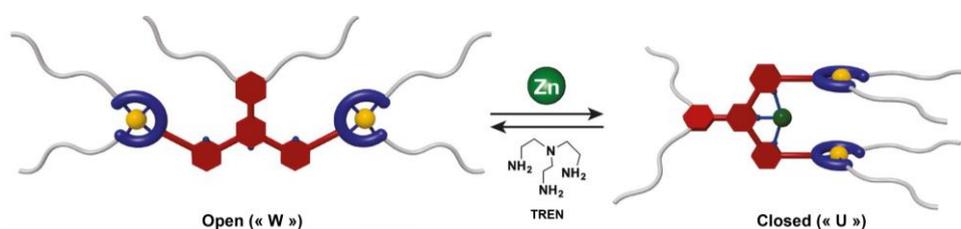


Figure 69 - Représentation graphique de l'ouverture-fermeture des pinces moléculaire 6,6'' **P1**

1) Dosage UV-Visible

Les pinces **P1** ont été dosées dans le chloroforme par un ajout progressif d'une solution de sels de zinc(II) dans MeCN ($ZnCl_2$ pour **P1a** et **P1d**, $Zn(ClO_4)_2$ pour **P1b**). On note une diminution progressive des bandes à 257 nm, 397 nm, 456 nm, 518 nm ; l'apparition d'une bande à 332 nm est observée pour la pince **P1a**. La présence de points isobestiques à chaque croisement de courbes indique un équilibre entre seulement deux espèces. La variation de l'absorbance de l'extremum à 397 nm montre une diminution de l'absorbance observée jusqu'à l'obtention d'un plateau après avoir ajouté environ un équivalent de zinc(II) (voir Figure 70a). L'apparition de ce plateau est caractéristique de la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 qui correspond à la conformation en « U » précédemment décrite pour ce type de composé.^[220,271] La formation du complexe **[Zn-P1a]** a pu être confirmée par spectrométrie de masse MALDI-TOF avec des massifs à $m/z = 2579,19$ et $2614,20$ correspondant à **[P1a+ZnCl]⁺** et **[P1a+ZnCl₂]⁺** respectivement (voir Figure 70a). Une évolution similaire des spectres UV-Visible est observée pour les pinces **P1b** et **P1d** (voir Figure 70b et Figure 70c) démontrant la fermeture de ces pinces après ajout d'un équivalent de Zn(II). En utilisant l'algorithme développé par P. Thordarson,^[272] l'évolution de l'absorbance à 397 nm été modélisée par une complexation de stœchiométrie 1:1. Les constantes d'association calculées pour les différentes pinces avec le zinc(II) sont fortes ($\log \beta_{P1a} = 7.8$, $\log \beta_{P1b} = 8.0$, $\log \beta_{P1d} = 7.3$) et similaires aux valeurs calculées pour les systèmes *tert*butyles précédents ($\log \beta \sim 7-8$).^[180,183,220]

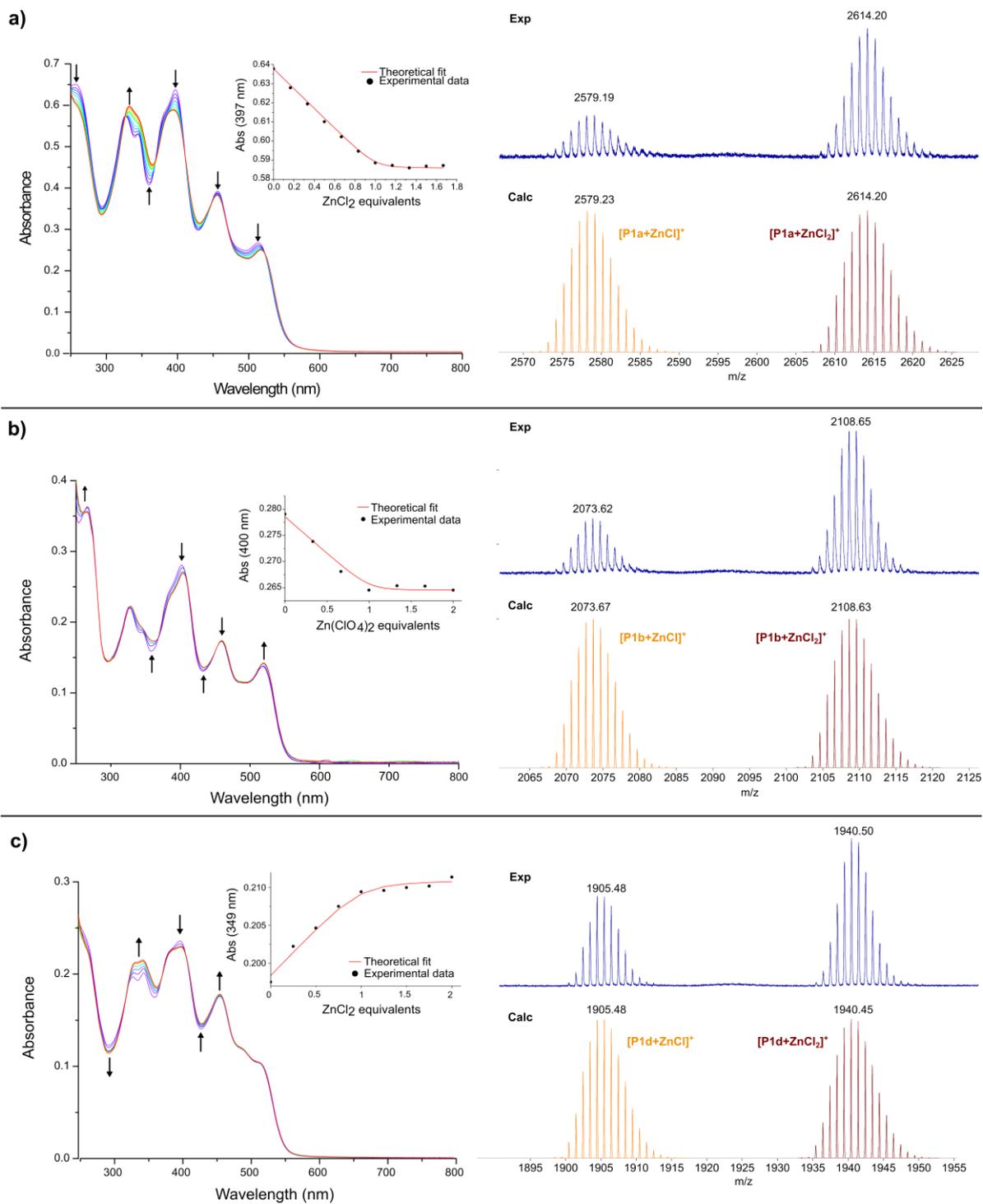


Figure 70 - Dosages UV-Vis de la fermeture des pincettes **P1** dans le chloroforme ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) avec une solution de zinc(II) (ZnCl_2 pour **P1a** ($c = 5,0\ \mu\text{M}$) et **P1d** ($c = 2,5\ \mu\text{M}$), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ pour **P1b** ($c = 2,0\ \mu\text{M}$)) dans MeCN (gauche) et analyse MALDI-TOF des pincettes fermées (droite) : a) **P1a**, b) **P1b**, c) **P1d**

Des solutions de pincettes fermées ont ensuite été titrées par une solution diluée de TREN dans le chloroforme ($c = 2,0$ ou $1,0$ mM). De manière similaire à la fermeture, un palier apparaît après l'ajout d'un équivalent de TREN. Ce résultat montre l'efficacité de la complexation du zinc par le TREN qui est largement favorisée par rapport à la complexation par la terpyridine, ce qui induit une réouverture quantitative (voir Figure 71).

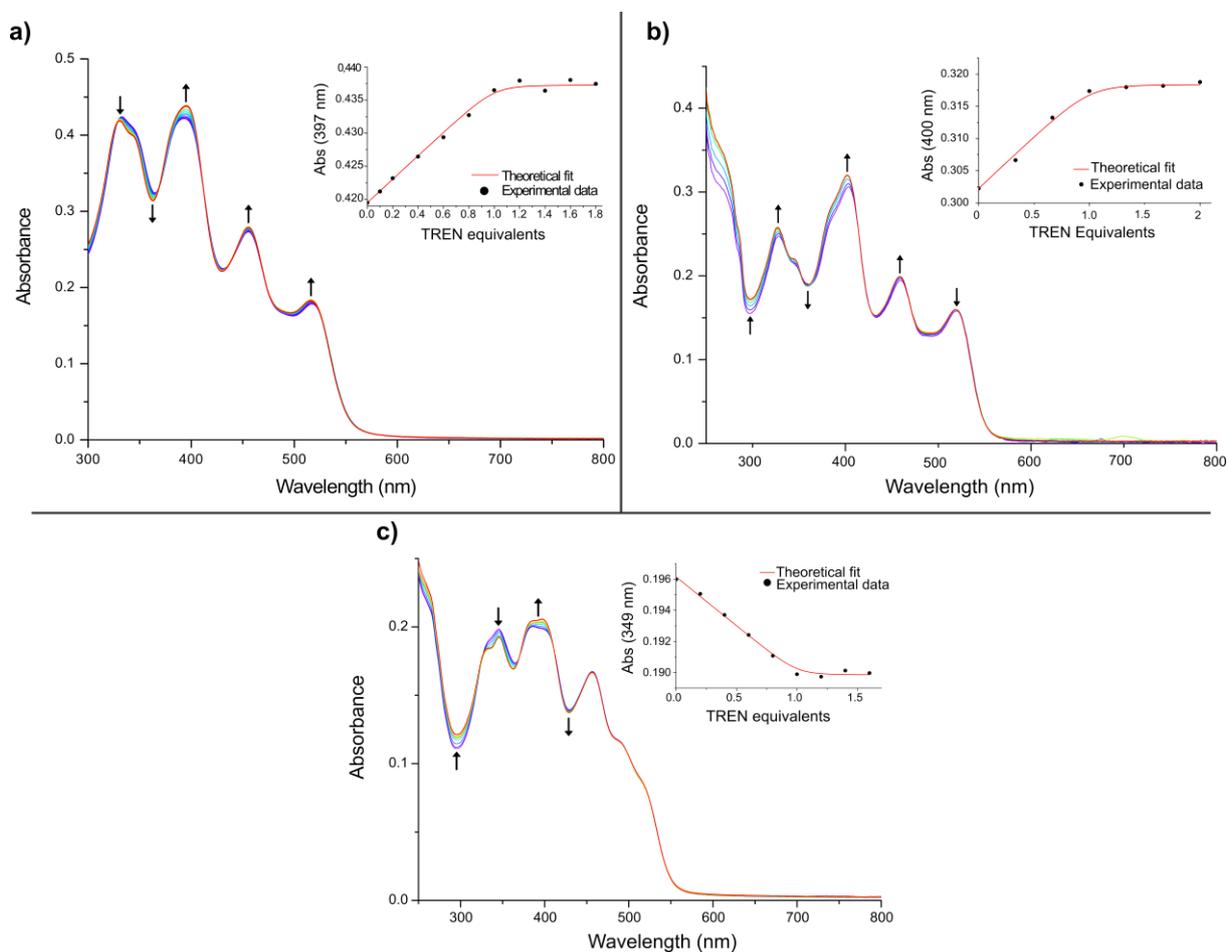


Figure 71 – Dosage UV-Vis de la réouverture des pincettes **P1** dans le chloroforme avec TREN en solution dans le chloroforme ($T = 25$ °C) : a) **P1a** ($c = 5,0$ μ M), b) **P1b** ($c = 2,0$ μ M), c) **P1d** ($c = 2,5$ μ M)

Les pincettes **P1** peuvent donc être fermées puis réouvertes de manière quantitative et réversible. Ce processus est par ailleurs quantifiable par suivi de l'absorbance des pincettes dans le domaine de l'UV-Visible et a pu être modélisé par deux phénomènes de complexation de stœchiométrie 1:1. Ce résultat confirme le comportement attendu de ces systèmes en solution.

2) Analyses RMN

Il a été possible pour les pinces **P1b** d'étudier les deux états par RMN en phase liquide. L'étude a été réalisée en conditions relativement diluées ($C = 1.0 \text{ mM}$) dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 à haute température ($T = 380 \text{ K}$). L'ajout de deux équivalents de zinc(II) s'est fait par addition de $4 \mu\text{L}$ d'une solution de ZnCl_2 dans MeOD ($c = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$). Les signaux restent larges pour les deux conformations et une analyse à haute température est nécessaire pour obtenir une résolution satisfaisante, ce qui indique que des fortes interactions intermoléculaires sont toujours présentes dans la forme fermée.

De précédents exemples de la littérature montrent qu'il est possible de différencier la forme ouverte de la forme fermée par étude des spectres RMN et de caractériser la formation d'un complexe zinc(II)-terpyridine.^[163,220,271] Les signaux de la pince fermée ont ainsi pu être attribués à l'aide d'expériences RMN 2D COSY et NOESY (Figure 72). L'influence de la coordination du zinc(II) sur les déplacements chimiques des protons de la pince est significative. Les protons de la terpyridine c et d subissent un effet de blindage tandis que les signaux e et f sont déblindés. Ces effets indiquent l'influence de la coordination du zinc et de la rotation des unités pyridines latérales. D'autre part, les protons au niveau du salphen h et g subissent un fort blindage et un fort déblindage respectivement, qui est attribuable au changement de conformation de la pince qui induit une anisotropie aromatique du champ magnétique par la proximité des deux unités platine(II)-salphen, comme observé dans les précédents systèmes.^[183,220] De manière générale, les signaux des unités salen subissent tous cette proximité qui provoque une forte différenciation des signaux (cf. les couples de protons l,l' et k,k').

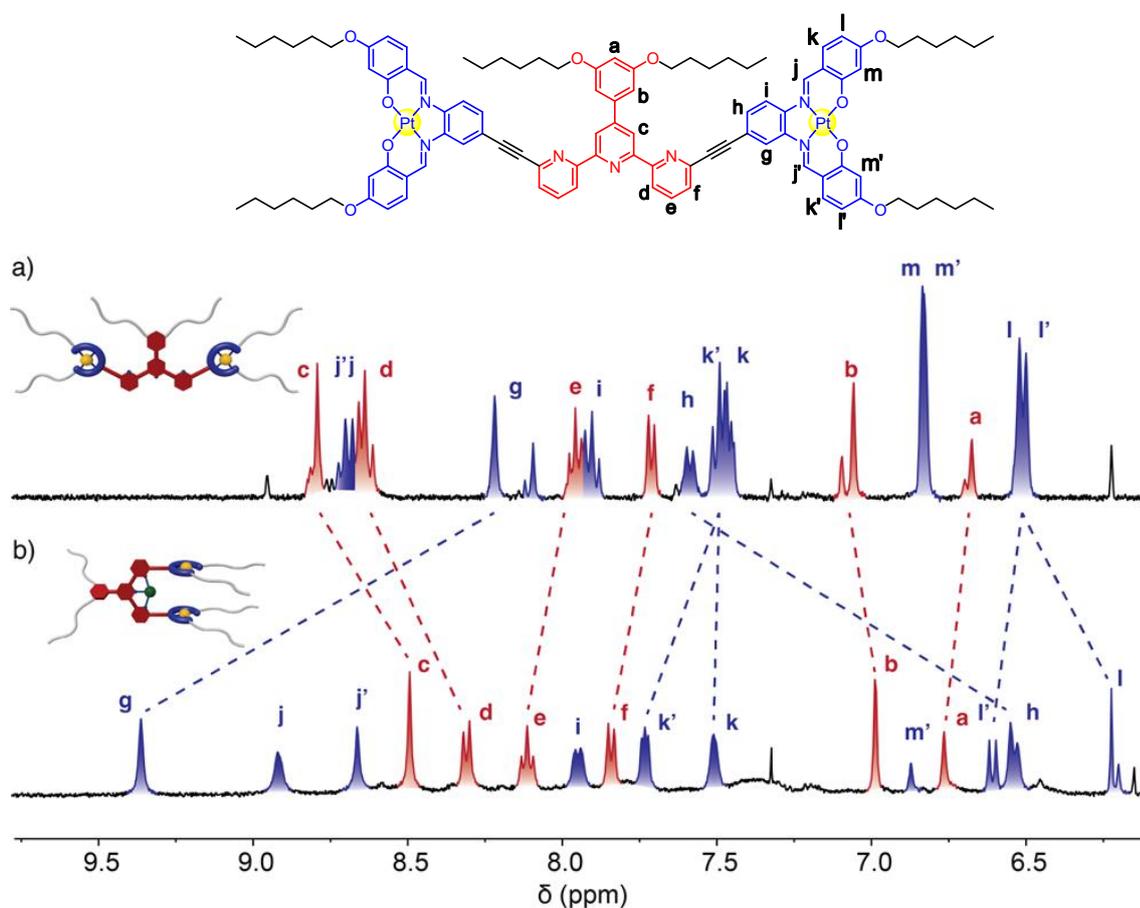


Figure 72 - Attribution des signaux aromatiques de la pince **P1b** (^1H , 400 MHz, 380 K, 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2): a) ouverte, b) fermée

De plus, l'analyse par NOESY permet de confirmer le changement de conformation avec une corrélation NOE entre les protons c et d de la terpyridine qui apparaît lors de la fermeture de la pince (voir Figure 73). Cette corrélation indique une nouvelle proximité spatiale entre ces deux protons et une conformation *s-cis* attendue après ajout de zinc(II).

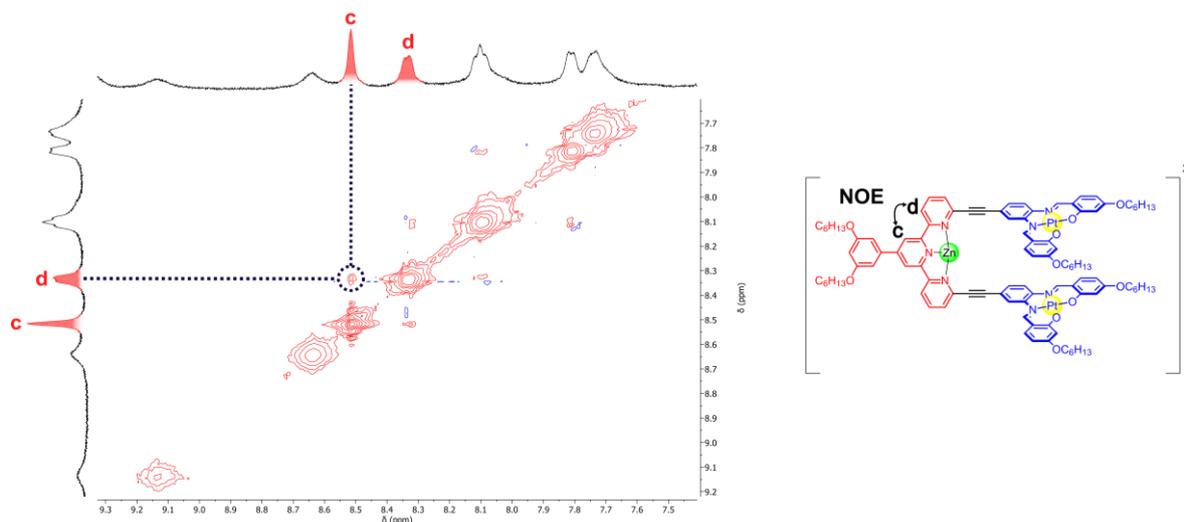


Figure 73 - Spectre NOESY (400 MHz, 380 K, 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2) de la pince fermée **Zn-P1b** : zoom sur les signaux *c* et *d*

La réversibilité du procédé par ajout de deux équivalents de TREN a été observée par un second ajout de 4 μL d'une solution de TREN dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 ($c = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) et en suivant les signaux caractéristiques dans la zone des aromatiques, notamment ceux de la terpyridine et des protons h et g qui subissent les plus grands effets de blindage/déblindage lors de la fermeture (voir Figure 74). L'ajout de TREN permet bien de récupérer quantitativement les signaux de la pince ouverte, ce qui confirme le changement de conformation et donc la disparition du complexe zinc(II)-terpyridine au profit du complexe zinc(II)-TREN.

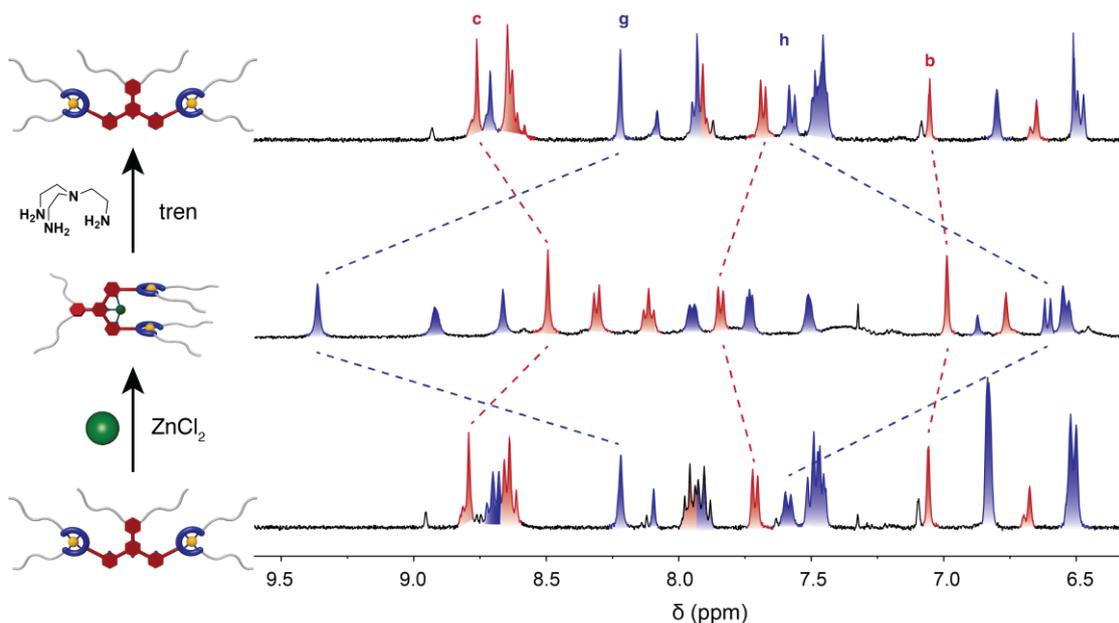


Figure 74 - Evolution du spectre ^1H (400 MHz, 380 K, 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2) des pinces **P1b** par ajouts successifs de ZnCl_2 puis de TREN

Il est intéressant de noter que le dédoublement des signaux a, b et c de la terpyridine disparaît dans la forme fermée mais réapparaît lors de la réouverture. Cette observation peut indiquer que ce dédoublement est effectivement dû à un échange lent entre plusieurs conformations existantes dans la forme ouverte qui cesse d'exister une fois la conformation fixée par la complexation du zinc. Deux conformations sont possibles pour la forme fermée du fait de l'asymétrie des salphens qui se font face de façon *syn* ou *anti*. La rotation autour de la liaison salphen-alkyne ou alcyne-terpyridine (voir Schéma 29) semble être rapide au vu de la symétrie des spectres observés.

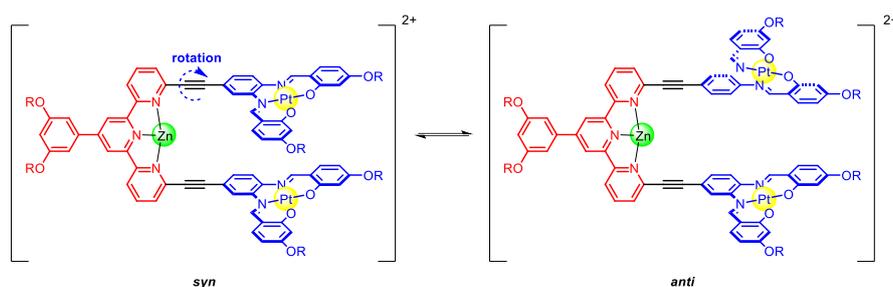


Schéma 29 - Conformations possibles des pinces fermées Zn-P1

L'analyse par RMN donne de plus amples informations sur la structure des différents états de la pince et complète les informations obtenues par suivi UV-Visible de la fermeture-réouverture des pinces **P1**. Même si la faible solubilité des pinces et leur comportement d'agrégation nécessitent de travailler dans des conditions diluées et à haute température, ces résultats obtenus confirment le mouvement mécanique des pinces induit par un stimulus de coordination déjà observé dans les travaux précédents du laboratoire.

3) Propriétés de luminescence

Les propriétés photophysiques des pinces ont ensuite été évaluées par spectroscopie d'émission à l'état stationnaire. Les pinces moléculaires **P1** présentent une émission structurée de phosphorescence caractéristique des complexes de platine(II) centrée sur 604 nm pour la pince **P1a** et 611 nm pour les pinces **P1b** et **P1d**. Cette émission peut être attribuée à des états émissifs de type $^3\text{LLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ caractéristiques des complexes platine(II)-salphen.^[184,273] Les épaulements à plus haute énergie et plus basse énergie correspondent à la structuration vibronique de l'émission avec une progression vibronique de nombre d'onde $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ typique d'une vibration de déformation aromatique (voir Figure 75).^[203] L'émission de **P1a** est légèrement différente des deux autres pinces, notamment au niveau de la longueur d'onde d'émission maximum λ_{max} et de l'intensité des bandes de structuration.

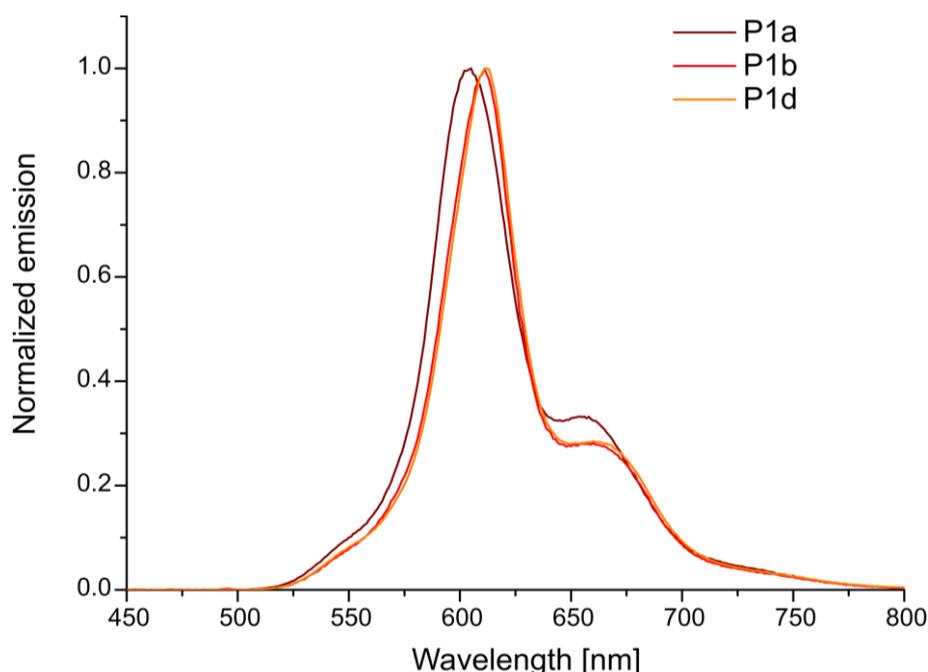


Figure 75 - Spectres d'émission normalisés des pinces **P1** en solution diluée dans le chloroforme ($c = 5,0 \mu\text{M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Les rendements quantiques de phosphorescence ont été déterminés par comparaison avec un standard optiquement dilué de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{-Cl}_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) dans l'eau non dégazée ($\Phi_r = 0,042$) selon l'équation :

$$\Phi = \Phi_r \left(\frac{I}{I_r} \right) \left(\frac{A_r}{A} \right) \left(\frac{\eta^2}{\eta_r^2} \right)$$

où r désigne les valeurs du standard, I est l'intensité d'émission intégrée, A est l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation et η est l'indice de réfraction du solvant.

Les rendements quantiques Φ en solution dégazée se situent entre 17 et 29 % et sont comparables aux pinces platine(II) déjà décrites (voir Table 1).^[220,221] En présence d'air, un *quenching* significatif par le dioxygène triplet est observé ce qui confirme la nature de l'émission de ces systèmes.

L'effet du changement de conformation des pinces a ensuite été étudié en mesurant les spectres d'émission en solution des pinces fermées (voir Figure 76). Par comparaison avec leur forme ouverte, aucun changement majeur de la structuration de l'émission, ni de shift significatif dans la longueur d'onde d'émission maximale n'ont été constatés. Le type d'émission et les transitions associées restent donc les mêmes. La fermeture induit cependant une diminution du rendement quantique dans la forme fermée de respectivement 43 %, 36 % et 53 % pour les pinces **P1a**, **P1b** et **P1d** (voir

Table 1). Ce type d'effet avait déjà été observé avec une pince moléculaire portant des unités *ditertbutyle*-platine(II)-salphen avec une diminution de son rendement quantique de 33 % lors de la fermeture.^[220] Ce comportement peut être expliqué par l'apparition de processus de transfert d'énergie non-radiatifs dans la forme fermée.^[220]

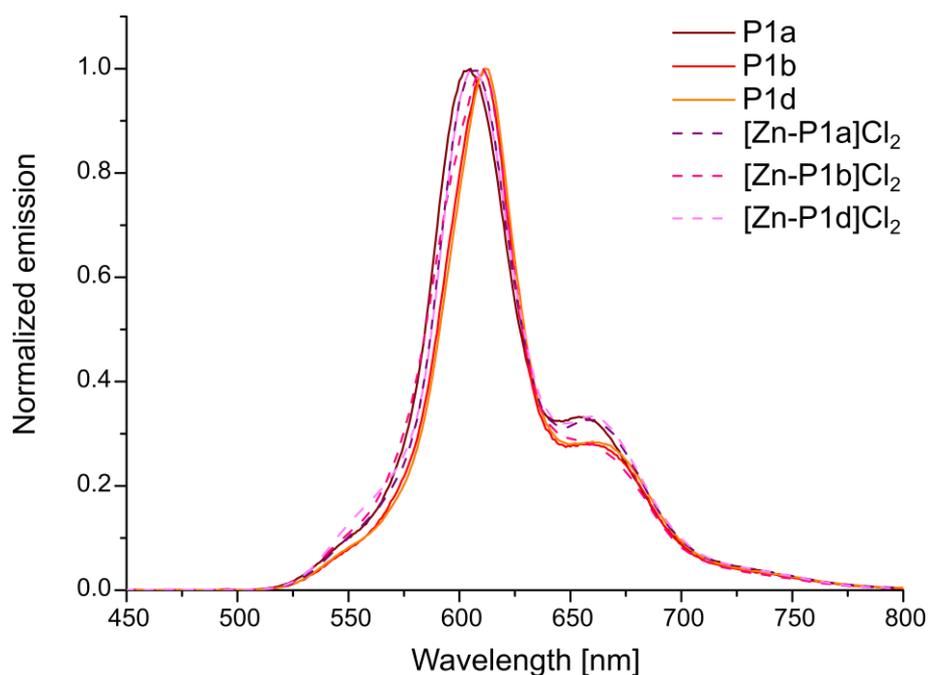


Figure 76 - Spectres d'émission normalisés des pinces ouvertes **P1** et fermées **Zn-P1** en solution diluée dans le chloroforme ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Composé	Φ_{em} [%] ouvert	Φ_{em} [%] non dégazé	λ_{max} ouvert	Φ_{em} [%] fermé	λ_{max} fermé
P1a	21	0,9	604	12	605
P1b	29	1,0	611	18	611
P1d	17	0,9	612	8	606

Table 1 - Rendements quantiques en solution diluée dans le chloroforme des pinces ouvertes **P1** et fermées **Zn-P1** ($c = 5,0\text{ }\mu\text{M}$, $\lambda_{exc} = 410\text{ nm}$) calculés par comparaison avec le rendement quantique de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ en solution dans l'eau non dégazée ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

La caractérisation des pinces a permis de prouver la fermeture des pinces **P1** en présence d'un cation Zn^{2+} ainsi que la réversibilité de ce mouvement par ajout de TREN. L'influence de ce changement de conformation sur les propriétés de la pince a été étudiée. La fermeture de la pince semble avoir peu d'effet sur les propriétés en milieu dilué et induit principalement une diminution de l'émission de la pince. De manière générale, les techniques de caractérisation employées montrent une faible solubilité de la pince qui peut indiquer de fortes interactions intermoléculaires et donc la possibilité de former des assemblages supramoléculaires. L'objectif du projet étant d'étudier l'influence de la conformation sur les propriétés de gélification, nous nous sommes donc intéressés aux propriétés d'organogélification des pinces **P1** dans la forme ouverte et la forme fermée dans des milieux plus concentrés.

III) Propriétés d'organogélation

1) Screening

Les propriétés d'organogélation des pinces ouvertes ont été testées par la méthode du tube renversé (voir Table 2). Comme pour le complexe salphen **3d**, aucun comportement de gélation n'est observé avec la pince **P1d** portant les chaînes *isobutyles*. Ce résultat peut être attribué au plus grand encombrement stérique des chaînes branchées s'opposant à l'agrégation et à des moindres interactions de Van der Waals avec le solvant dues aux chaînes plus courtes. Les pinces $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ **P1a** quant à elles gélifient les solvants aromatiques à des concentrations critiques de gélation plus élevées que le salphen **3a** correspondant ($20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ contre $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ respectivement). La pince **P1b**, quant à elle, ne gélifie pas les solvants aromatiques comme le salphen **3b** mais gélifie le 1,1,2,2-tétrachloroéthane à une concentration critique de gélation de $12 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Il y a donc une différence significative de comportement entre **P1a** et **P1b** due à la longueur des chaînes. Les gels obtenus sont présentés Figure 29. La possibilité de gélifier un solvant chloré est intéressante, cependant aucun autre solvant de type chloroalcane (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , etc...) n'a pu être gélifié par **P1b** ce qui illustre bien la subtilité des interactions monomères-solvant dans les processus d'organogélation.

Solvant	P1a (Pt-C ₁₂)	P1b (Pt-C ₆)	P1d (Pt- <i>i</i> Bu)
CH ₂ Cl ₂	F	F	F
CHCl ₃	F	F	F
Tétrachloroéthane	S	G	F
Toluène	G	F	I
Xylène	G	F	I
EtOH	F	F	F
CyH	I	I	I
Hexanol	I	I	I
DMSO	I	I	F
DMF	I	I	F
MeCN	I	I	I
H ₂ O	I	I	I
THF	S	F	F

Table 2 - Screening de gélation des pinces **P1** dans divers solvants organiques (Gel après refroidissement = G, Soluble = S, Faiblement soluble = F, Insoluble = I)



Figure 77 - Test du tube renversé sur les gels formés - De gauche à droite : **P1a** dans toluène ($C = 20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), **P1b** dans 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($C = 12 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)

2) Propriétés mécaniques des gels

a) Rhéologie

Pour aller plus loin dans la caractérisation des gels obtenus, leurs propriétés mécaniques ont été analysées par rhéologie en collaboration avec le laboratoire SIM2 de l'ESPCI. Le même type de dispositif que pour les salphen a été utilisé pour les gels de pinces. Cependant, à cause de la grande toxicité du 1,1,2,2-tétrachloroéthane et le rhéomètre n'étant pas sous sorbonne, seuls les gels de pince **P1a** dans le toluène ont pu être étudiés.

Le gel de **P1a** dans le toluène à 24 mg.mL⁻¹ a en premier lieu été soumis à des analyses à température ambiante. L'analyse en fréquence angulaire (Figure 78) montre que l'on a bien un gel avec des valeurs de G' supérieures à $10 G''$, soit un ordre de grandeur, et une très faible dépendance en fréquence des modules. Les modules observés sont plus faibles d'un ordre de grandeur que ceux mesurés avec le salphen **3a** : pour $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$, $G'(\mathbf{P1a}) = 306 \text{ Pa}$ et $G'(\mathbf{3a}) = 4000 \text{ Pa}$. Cette observation indique un gel moins rigide dans le cas des pinces portant des chaînes n-C₁₂H₂₅ par rapport à l'unité salphen seule.

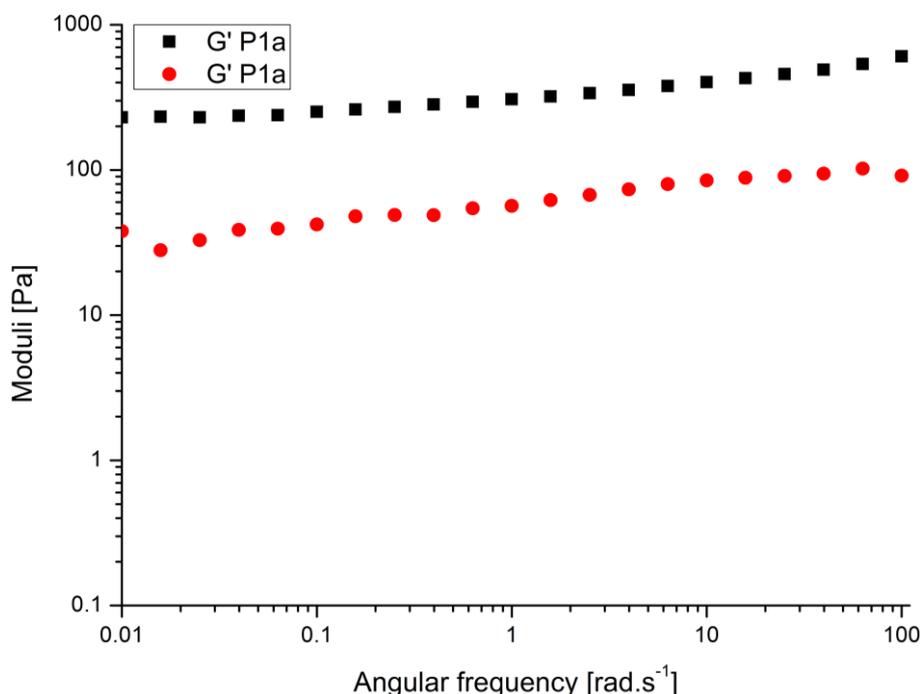


Figure 78 -Frequency sweep à 25 °C d'un gel de **P1a** dans le toluène (24 mg.mL⁻¹) à $\gamma = 0,1 \%$

On observe en revanche une meilleure résistance à la déformation pour les gels obtenus avec les pinces comparés à ceux obtenus avec les salphens correspondants (voir Figure 79). En effet, les gels de la pince **P1a** présentent un plus grand domaine de linéarité avec un *yielding point* à 1,0 % de déformation (contre 0,2 % pour **3a**) et un point de croisement à 3,6 % de déformation (contre 2,0 % pour **3a**). Le réseau formé par les pinces moléculaires **P1a** semble donc impliquer des liaisons plus fortes, ce qui permet au gel de mieux résister à la déformation, tandis que les modules G' et G'' sont plus faibles, indiquant donc un matériau moins rigide car possiblement moins réticulé.

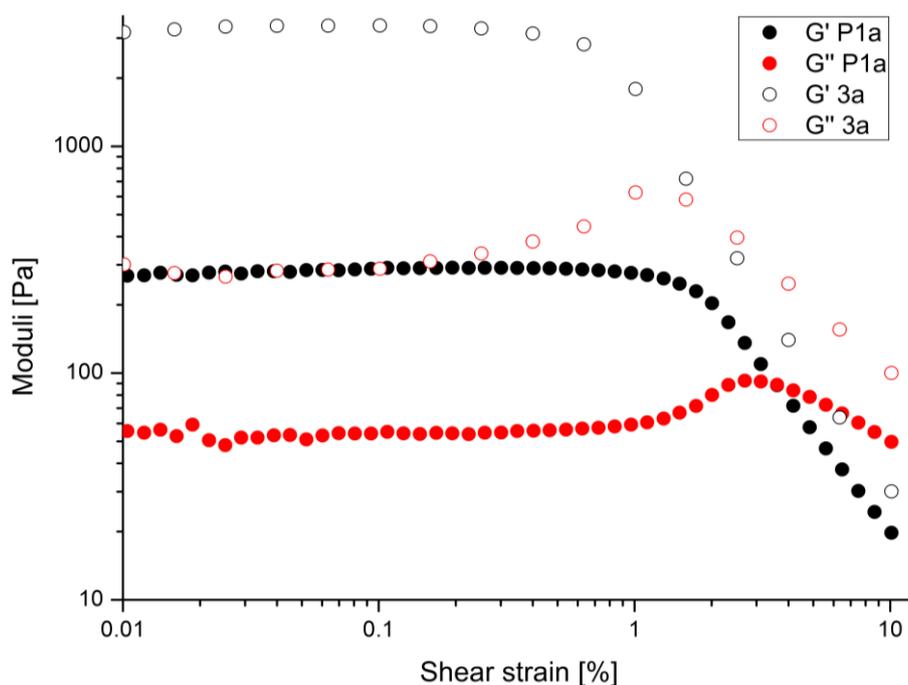


Figure 79 - Amplitude sweep à 25 °C des gels de **P1a** (24 mg.mL⁻¹) et **3a** (20 mg.mL⁻¹) dans le toluène à $\gamma = 0,1$ %

Cette différence dans la force du réseau peut également être mesurée *via* la température de transition gel-sol T_{gel} , ici située entre 55 °C et 60 °C, soit environ 15 °C de plus que pour le complexe salphen **3a** (voir Figure 80).

Des études sur les propriétés d'auto-réparation du gel ont aussi été menées. En effet les réseaux supramoléculaires, du fait des interactions non-covalentes qui les lient, peuvent parfois se reformer après avoir été brisés et présenter ainsi des propriétés d'auto-réparation.^[208,274–276] Le gel de **P1a** dans le toluène a donc été soumis à des cycles forte déformation ($\gamma = 20$ %) – faible déformation ($\gamma = 0,1$ %) et les modules ont été mesurés tout au long de l'expérience (voir Figure 81). A forte déformation la condition $G'' > G'$ indique que le gel est bien détruit. Dès le retour à une déformation plus faible, le matériau présente en effet des propriétés d'auto-réparation avec un retour aux valeurs initiales de G' et G'' . Ce processus peut être répété plusieurs fois avec une récupération de 100 % des propriétés du matériau comme rapporté pour d'autres complexes de platine(II) organogélateurs.^[208]

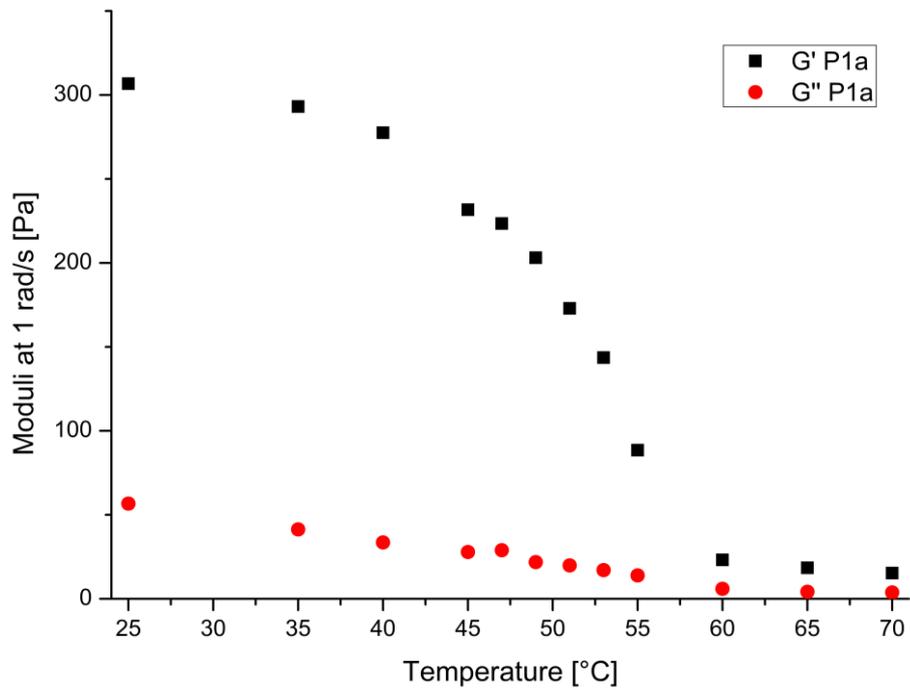


Figure 80 - Variation en augmentation de température des modules G' et G'' d'un gel de la pince **P1a** dans le toluène (24 mg.mL^{-1}) à $\gamma = 0,1 \%$ et $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$

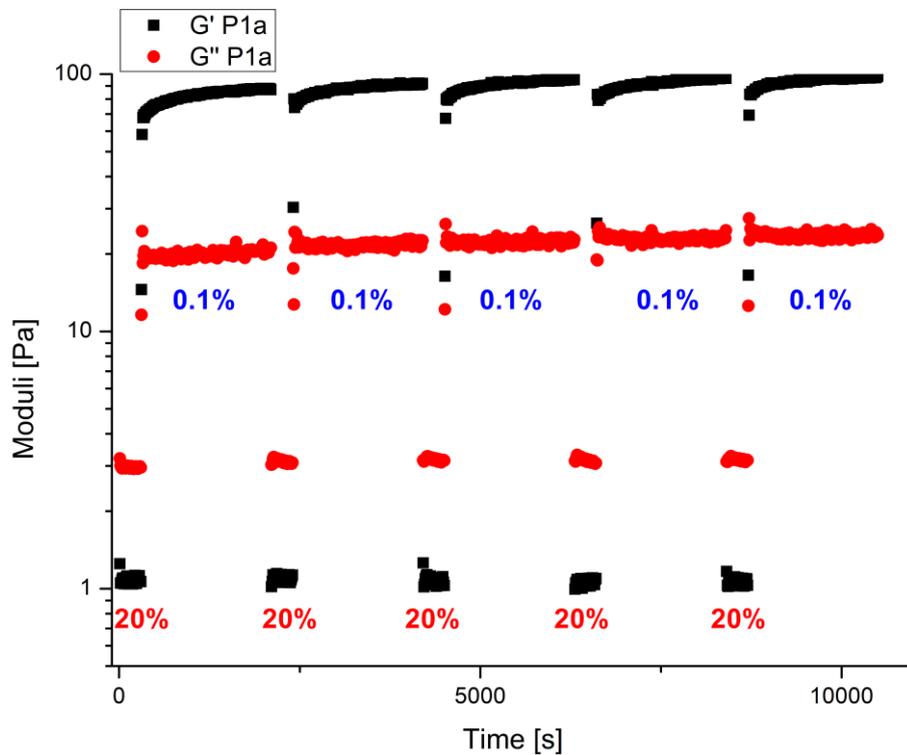


Figure 81 - Analyse du comportement d'auto-réparation d'un gel de **P1a** dans le Toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1}$) à 25 °C

b) DLS et turbidimétrie

La température de transition T_{gel} des gels a également été déterminée par une analyse couplée DLS-Turbidimétrie. La Figure 82 montre les courbes caractéristiques à haute, moyenne et basse température. A basse température (25 °C), un grand temps de décorrélation en DLS indique la présence de gros objets qui diffusent lentement en solution. A haute température (90 °C) le temps de décorrélation est nettement plus faible à cause de la désagrégation du réseau en plus petits assemblages dont la diffusion est plus rapide. La courbe à 55 °C montre quant à elle un régime transitoire entre ces deux états et présente deux temps de décorrélation correspondant à la coexistence des deux tailles d'objets dans le milieu.

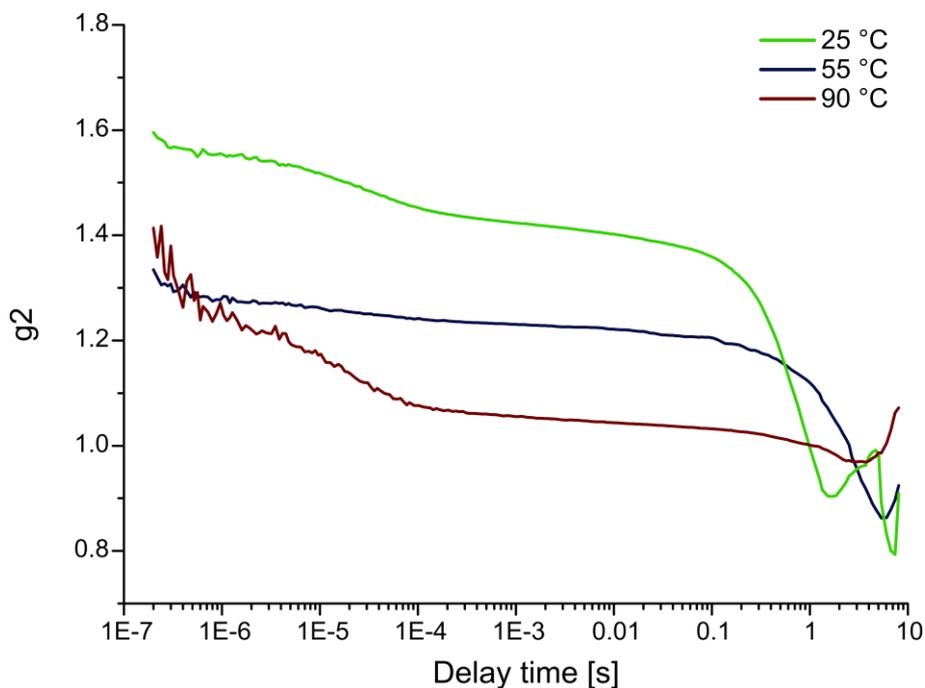


Figure 82 - Corrélogrammes en augmentation de température d'un gel du complexe **P1a** dans le toluène (24 mg.mL⁻¹) : régimes caractéristiques de diffusion

La transition de phase est détectable en DLS par le passage entre ces deux régimes limites de diffusion. La Figure 83 montre le détail de la transition entre 49 °C et 61 °C. A partir de 53 °C, un faible temps de décorrélation est détecté ce qui indique le début de la désagrégation du réseau. La fin de cette transition peut ici être située aux alentours de 57 °C, température au-delà de laquelle les grands objets disparaissent complètement. Ce résultat confirme les analyses effectuées en rhéologie qui montrent une liquéfaction complète entre 55 °C et 60 °C (voir Figure 80). L'analyse de la transmittance du gel (Figure 84) montre quant à elle une transition centrée sur 53 °C qui correspond au début du changement de phase observé en DLS. Il est intéressant de noter que la transmittance du gel est très faible du fait de la forte absorbance de la pince (très concentrée dans le milieu) à la longueur d'onde du laser rouge utilisé (634 nm).

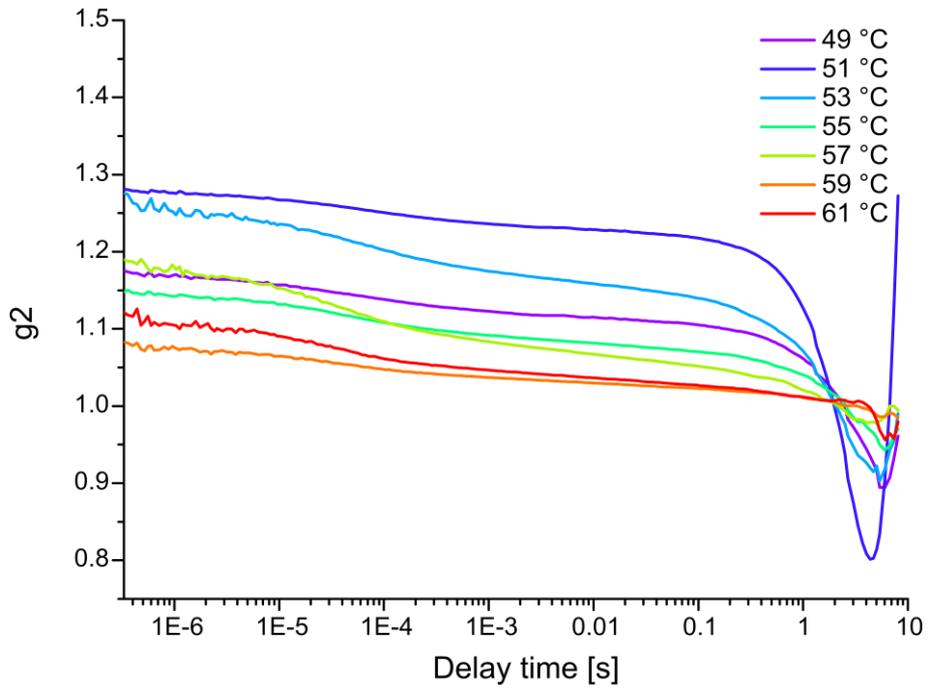


Figure 83 - Corrélogrammes en augmentation de température d'un gel du complexe **P1a** dans le toluène (24 mg.mL^{-1}) : détail sur la transition

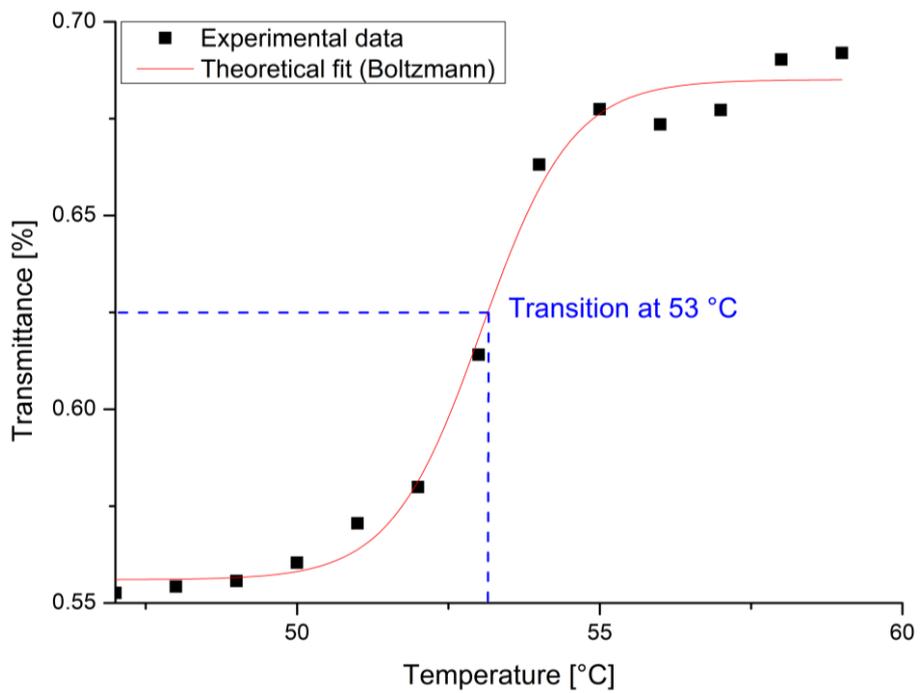


Figure 84 - Analyse turbidimétrique en augmentation de température d'un gel du complexe **P1a** dans le toluène (24 mg.mL^{-1})
1)

3) Structuration de l'assemblage

a) Microscopie électronique

Les gels séchés par évaporation du solvant (ou xérogels) des pinces **P1a** et **P1b** ont été analysés par MEB comme première analyse structurale (voir Figure 85). Dans les deux cas, la structure de l'assemblage observé en MEB est celle d'un réseau fibrillaire entrelacé. Comme pour les complexes salphen **3a** et **3b**, les grandes fibres constituant le réseau sont composées de plus petites fibrilles agrégées entre elles. Dans le cas des complexes salphen, cette agrégation des fibrilles a été attribuée aux interactions de Van der Waals entre les chaînes latérales des complexes. La présence de cette morphologie d'assemblage dans le cas des pinces **P1a** et **P1b** suggère un comportement similaire.

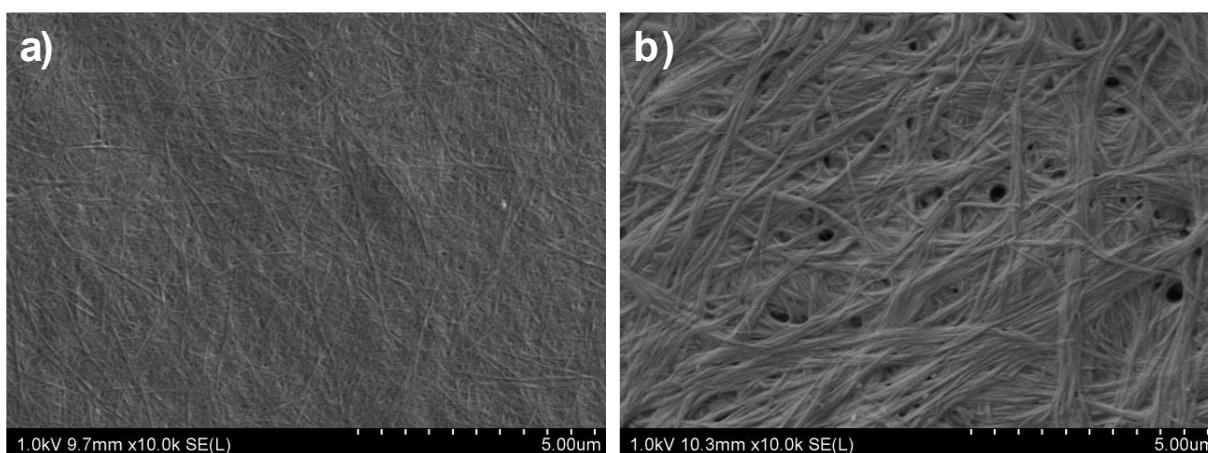


Figure 85 - Images en MEB (x 10k) des xérogels formés par : a) **P1a** dans le toluène, b) **P1b** dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane

L'analyse en solution par cryo-ME confirme cette tendance pour **P1a**, qui présente en effet une structuration sous forme d'agrégats ou paquets de fibrilles composées de fibres individuelles d'un diamètre uniforme de 3,1 nm (Figure 86). Ce diamètre, si l'on s'intéresse aux dimensions de la pince **P1a** déterminées à partir de sa modélisation (voir Figure 87), est du même ordre de grandeur que le cœur aromatique de la molécule, c'est-à-dire la zone la plus riche en électrons et qui donne le meilleur contraste en cryo-ME. L'hypothèse formulée est celle d'un empilement 1D de pinces, centré sur cette région aromatique *via* des interactions π - π mais aussi des interactions métallobiles Pt-Pt grâce aux complexes salphens. D'autres analyses sont cependant nécessaires pour confirmer ce modèle.

Dans le cas de **P1b**, le solvant a posé un problème pour l'analyse par cryo-ME du fait du 1,1,2,2-tétrachloroéthane qui se liquéfie trop rapidement sous le flux d'électrons lors de l'analyse et qui rend impossible la prise d'image suffisamment nettes.

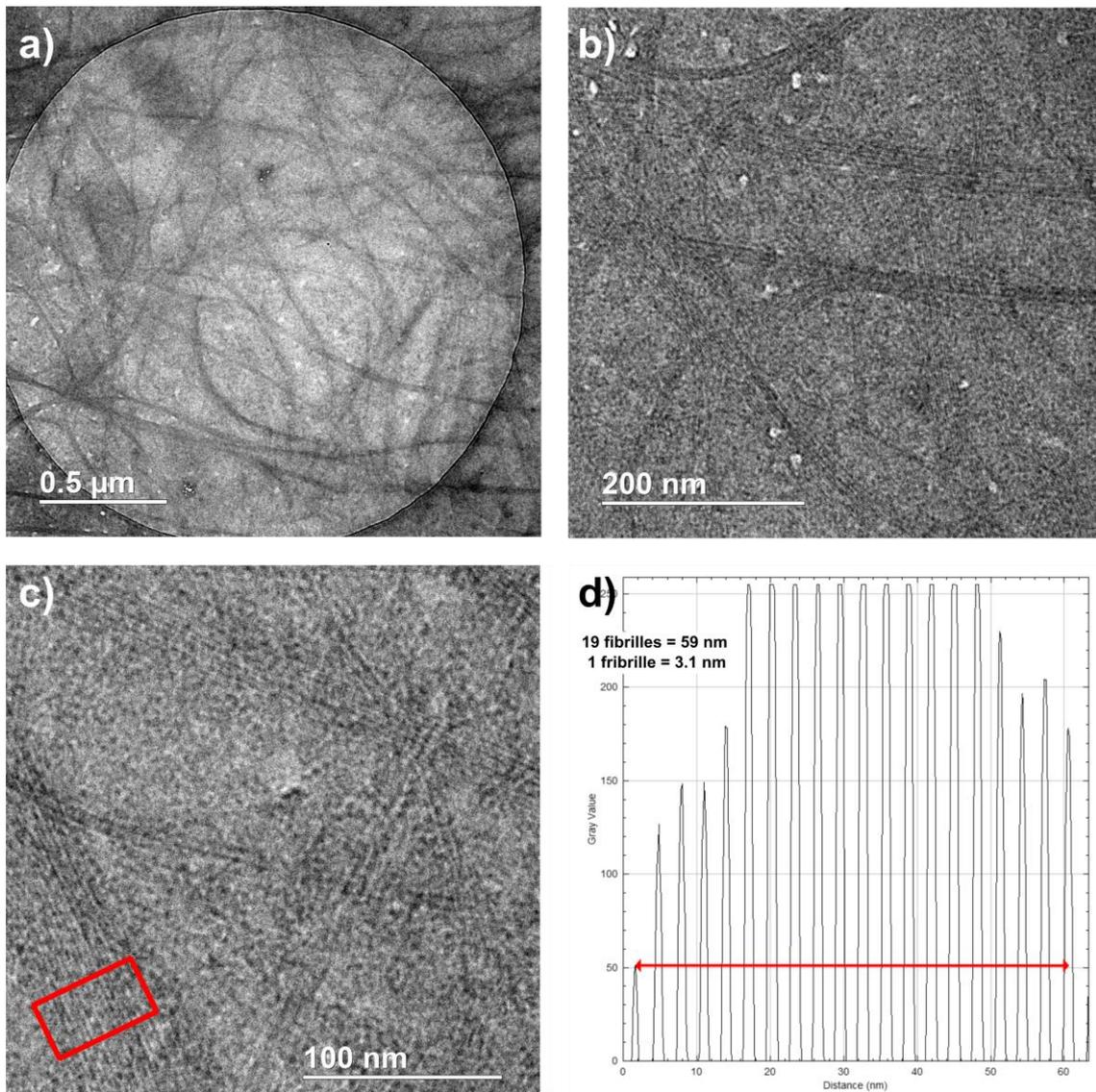


Figure 86 - Images en cryo-ME du gel formé par **P1a** dans le toluène – a) 20k, b) 40k, c) 80k, d) Niveaux de gris de la zone encadrée (post-traitement de l'image par FFT-Masking-IFFT)

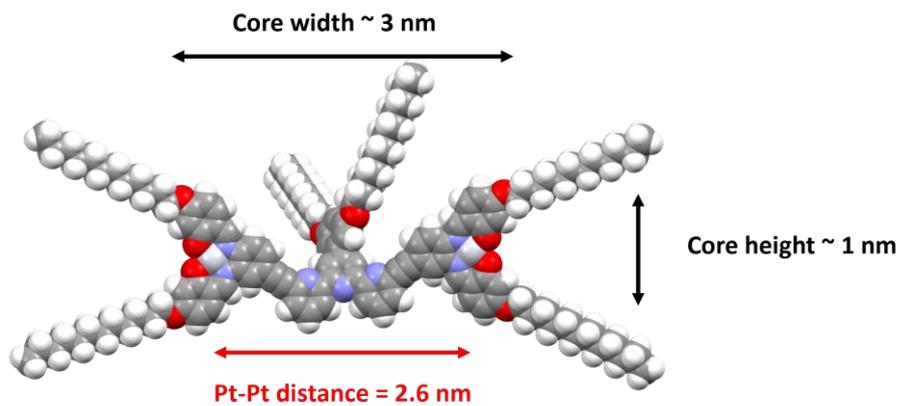


Figure 87 - Mesures des distances caractéristiques de la pince **P1a** à partir de sa modélisation

b) SAXS

L'analyse structurale des gels par diffusion de rayons X aux petits angles a ensuite été réalisée sur la plateforme SAXS de la Fédération de Chimie des matériaux (FcMat) de Sorbonne Université. Les gels de **P1a** dans le toluène ont pu être analysés (voir Figure 88) mais le 1,1,2,2-tétrachloroéthane a posé un nouveau problème pour les gels de **P1b**. En effet, une forte atténuation du signal liée au solvant, probablement par absorption ou diffusion des rayons X, empêche d'obtenir un signal lisible.

Pour les gels de **P1a**, le signal ne présente pas de plateau de Guinier à petits q mais une pente en $q^{-2,3}$ qui témoigne de la présence de grands objets de dimension supérieure à la distance correspondant à la valeur minimale q_{min} mesurée ici (soit $d > \frac{2\pi}{q_{min}} = 63 \text{ nm}$). Encore une fois, comme pour les complexes salphens, une pente en $q^{-2,6}$ dans la zone de Porod indique une interface objet/solvant faiblement définie et la présence de molécules de solvant au sein des fibres. Comme pour les complexes salphens, ce régime dans la zone de Porod rend la structure des assemblages impossible à calculer par des modèles classiques à partir des données de SAXS. ^[237] Le signal présente dans cette zone un pic de structuration à $q = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$ qui correspond à une distance caractéristique $d = 2,3 \text{ nm}$ non attribuée mais proche de la distance Pt-Pt au sein de la pince **P1a** (voir Figure 87).

Il est également intéressant de se pencher sur l'évolution de cette structuration en fonction de la température. La Figure 88 montre une transition entre deux régimes après 55°C , ce qui peut être rapproché des résultats obtenus notamment en rhéologie et DLS. Le deuxième état montre toujours la présence d'assemblages mais une plus faible pente et une diminution de l'intensité à petit q qui peut indiquer que les objets présents se désagrègent à plus haute température ce qui cause la liquéfaction du gel.

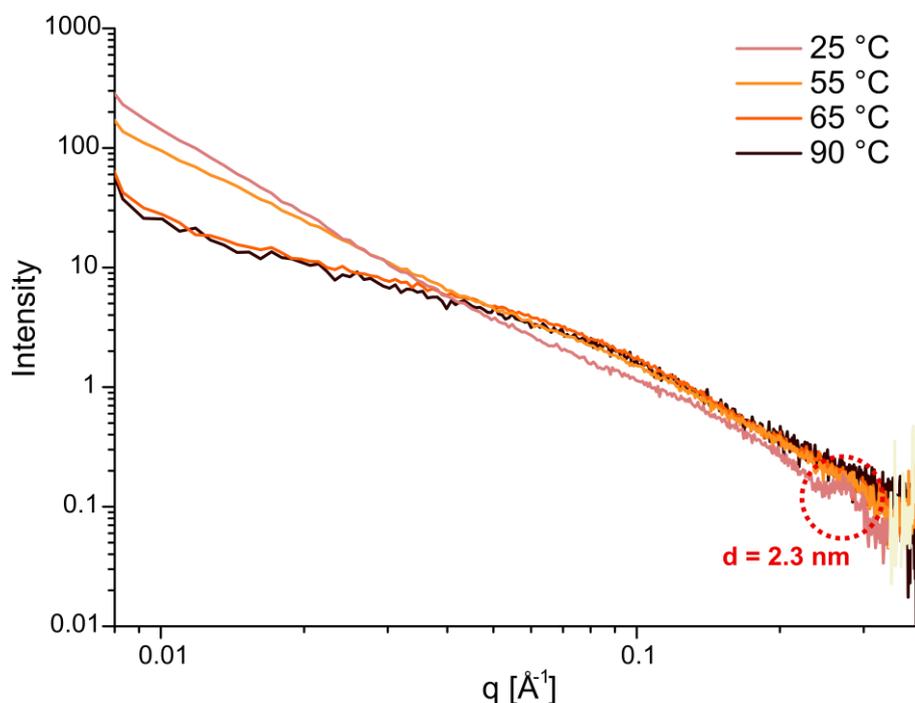


Figure 88 - Courbes SAXS en augmentation de température d'un gel du complexe **P1a** dans le toluène (24 mg.mL^{-1})

4) Effet de l'assemblage sur les propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence en phase gel peuvent apporter des informations sur les interactions impliquées dans la formation du réseau, et notamment les interactions Pt-Pt dont la présence implique généralement une modification de la longueur d'onde d'émission avec une forte dépendance liée à la distance Pt-Pt. [126,213] Nous nous sommes donc penchés sur les propriétés de luminescence des gels formés et l'évolution de l'émission entre un milieu dilué et le gel. Les pinces de **P1a** et **P1b** ont été formulées dans leur solvant de gélification respectif (non-dégazé) et les gels placés entre deux plaques de verre afin de former un film mince pour éviter la réabsorption par le matériau de sa propre émission. Leur luminescence a ensuite été mesurée et comparée à l'émission des pinces ouvertes en solution diluée dans le même solvant (voir Figure 89). Même si les rendements quantiques de l'émission des gels n'ont pas pu être calculés faute d'une sphère d'intégration adaptée, une augmentation de l'intensité d'émission du gel par rapport aux pinces en solution non-dégazée est observée qualitativement. Ce phénomène peut être attribué à l'accessibilité réduite de l'oxygène pour l'extinction de la phosphorescence du fait de l'existence d'un réseau fibrillaire.

Pour les deux pinces, l'état gel présente un décalage hypsochrome par rapport à la pince ouverte en solution : 10 nm pour **P1a** et 5 nm pour **P1b**. Dans le cas de **P1a**, la gélification entraîne une forte modification de la structuration avec une diminution des bandes d'émission de plus haute et plus basse énergie. Cette tendance est également présente chez **P1b** mais de moindre intensité. Ce comportement peut être attribué à la formation d'assemblages supramoléculaires, mais ne permet pas de conclure spécifiquement sur le type d'interactions intermoléculaires présentes. En effet, la modification de l'énergie des transferts de charge peut être due aux interactions π - π comme aux interactions Pt-Pt. Néanmoins, la présence d'interactions Pt-Pt est souvent caractérisée dans la littérature par l'apparition d'une nouvelle transition électronique de type $^3\text{MMLCT}$ à plus basse énergie. [197,203,213] Aucune nouvelle bande n'ayant été observée dans la fenêtre spectrale analysée, nous ne pouvons pas confirmer la présence de fortes interactions Pt-Pt dans le gel.

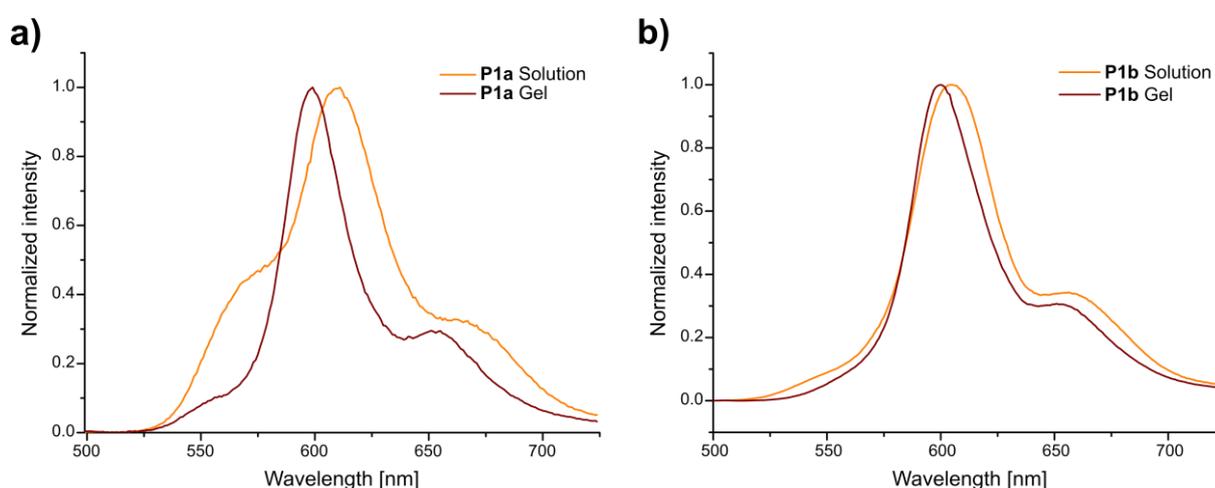


Figure 89 - Spectres d'émission normalisés à 25 °C en solution dégazée et en film fin de gel non-dégazé ($\lambda_{ex} = 460$ nm) : a) pince **P1a** dans le toluène dégazé (solution à 1 μM et gel à 9 mM), b) pince **P1b** dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (solution à 1 μM et gel à 6 mM)

IV) Transitions sol-gel par commutation du système

Nous avons pu montrer que les pincés **P1** sont capables de former des gels dans les solvants organiques, mais également de changer réversiblement de conformation *via* un stimulus chimique de coordination. L'effet de la commutation entre les états de pince « ouverte » et « fermée » a alors été exploré. La première étude s'est portée sur l'ajout séquentiel de sels de zinc(II) et de TREN afin de réaliser des ouvertures-fermetures étape par étape. Nous nous sommes ensuite intéressés à des systèmes multi-composants permettant un contrôle temporel des propriétés de gélation.

1) Ouverture-fermeture par ajouts séquentiels

a) Etude à l'échelle macroscopique

Les gels de **P1a** et **P1b** ont été formulés aux concentrations classiques (respectivement 24 mg.mL⁻¹ et 12 mg.mL⁻¹) et la prise du gel a été confirmée par le test du tube renversé (voir Figure 90 – Etape 1). Un équivalent de ZnCl₂ a ensuite été ajouté, suivi d'une agitation au vortex. Dans les deux cas, un milieu liquide non gélifié qui ne passe pas le test du tube renversé a été observé (voir Figure 90 – Etape 2). Les pincés fermés semblent solubles dans le milieu car aucun précipité ou agrégat n'est observé à température ambiante. Les tubes ont ensuite été soumis à un cycle de chauffage à 80°C puis un refroidissement à température ambiante afin de s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'un blocage cinétique empêchant la régénération du gel. Aucune gélation n'a été observée ce qui semble confirmer que les pincés fermés ne sont pas capables de gélifier le solvant. Afin de tester si la liquéfaction observée est bien liée à la conformation de la pince et non à l'introduction de sels dans le milieu, un équivalent de TREN a été ajouté suivi d'un cycle chauffage-refroidissement. Les propriétés de gélation ont alors pu être récupérées et des gels capables de passer le test du tube renversé ont été obtenus (voir Figure 90 – Etape 3). Ainsi, le système présente macroscopiquement la capacité d'effectuer des transitions sol-gel par ouverture-fermeture de la pince. Le processus a pu être répété cinq fois sur les mêmes échantillons en obtenant à chaque fois des gels passant le test du tube renversé sans montrer de fatigue visible à l'œil nu (modification de viscosité ou relargage du solvant). L'accumulation de sels de complexes TREN-zinc(II) au fur et à mesure des cycles d'ouverture-fermeture peut cependant avoir un impact sur les propriétés mécaniques du gel et causer une fatigue du système.

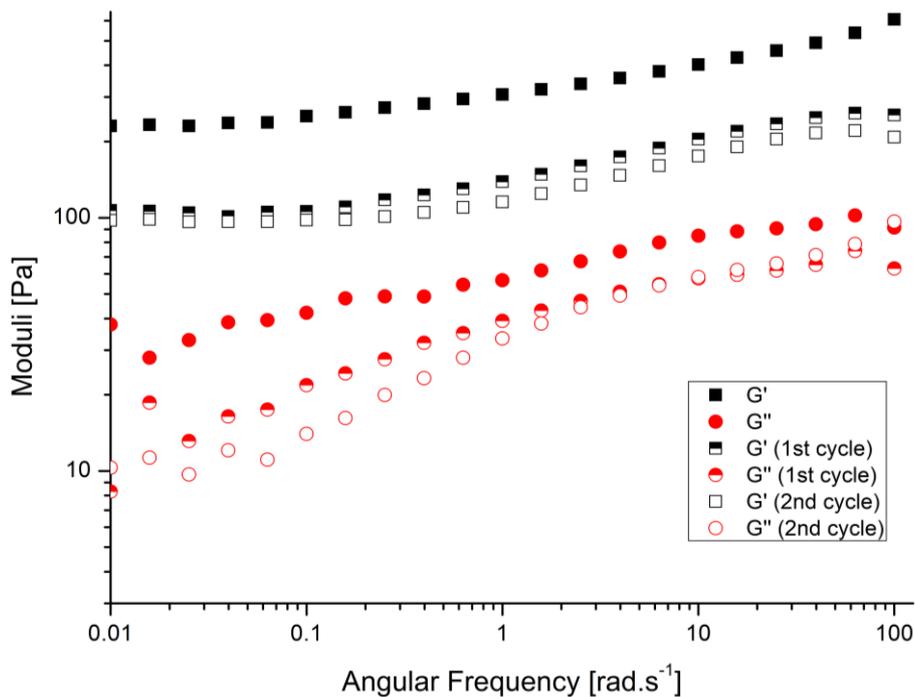


Figure 91 - Comparaison des modules G' et G'' des gels de la pince **P1a** dans le toluène ($c = 24\text{mg.mL}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) après un et deux cycles d'ouverture-fermeture - Balayage en fréquences de déformation à $\gamma = 0,1\%$

Le balayage en amplitude montre que le domaine de linéarité reste le même et que le point de rupture du gel passe de 3,6 % à 8,0 % de déformation après le premier cycle (voir Figure 92). Après le second cycle, les propriétés mécaniques ne subissent pas de diminution significative contrairement au premier cycle.

Le comportement d'auto-réparation des gels est lui aussi conservé avec une récupération de 100 % des modules après destruction du gel (voir Figure 93). De plus amples analyses seraient intéressantes pour comparer les résultats de rhéologie aux observations réalisées qualitativement à l'échelle macroscopique concernant la fatigue du système après un plus grand nombre de cycles de commutation. Les expériences effectuées restent cependant suffisantes pour montrer que les propriétés de gélation sont bien conservées après les cycles d'ouverture-fermeture.

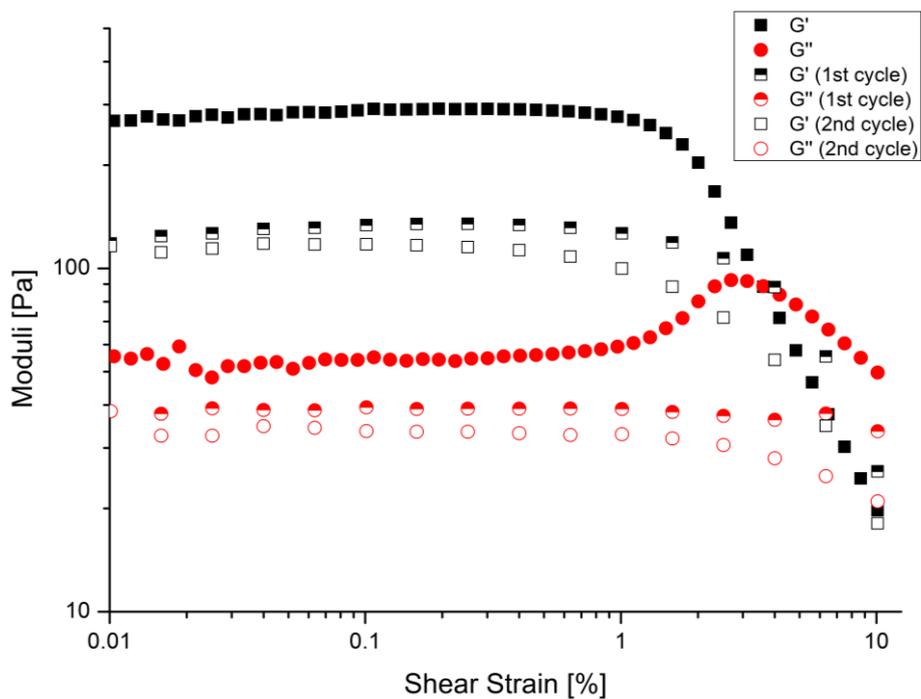


Figure 92 - Comparaison des modules G' et G'' des gels de la pince **P1a** dans le toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) après un et deux cycles d'ouverture-fermeture - Balayage en amplitudes de déformation à $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$

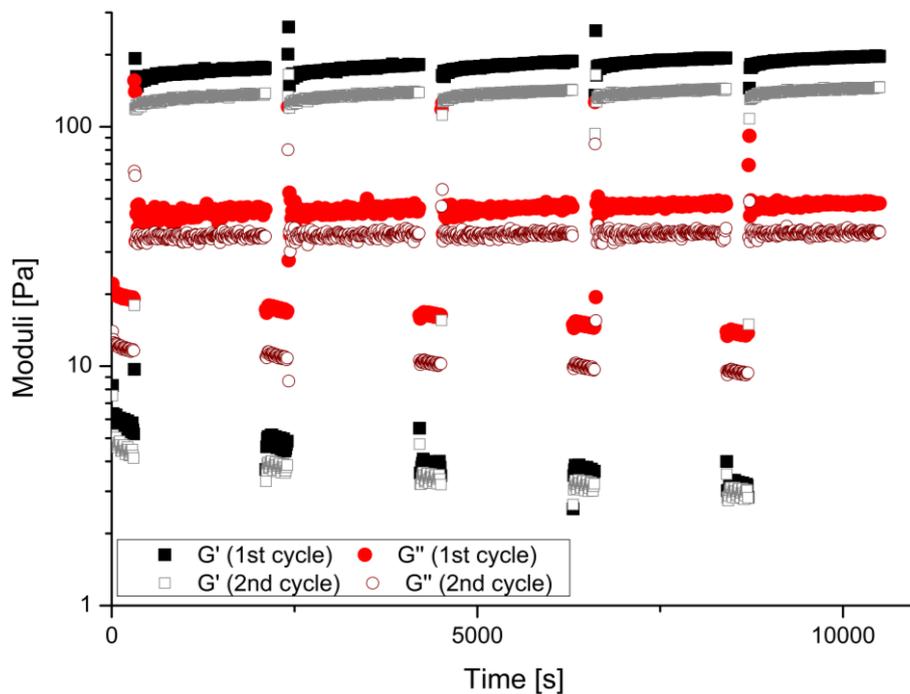


Figure 93 - Propriétés d'auto-réparation des gels de la pince **P1a** dans le toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) après un et deux cycles d'ouverture-fermeture ($\gamma = 0,1 \%$ et 20% , et $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$)

b) Echelle microscopique

La réalisation de cycles d'ouverture-fermeture étape par étape nous a permis d'isoler les différents états du milieu et d'en étudier la structuration par microscopie électronique.

Les trois étapes du cycle de fermeture-réouverture ont d'abord été étudiées en MEB (voir Figure 94). Après fermeture de la pince, les échantillons des deux pinces ne présentent plus de structure visible par cette technique (Figure 94b). Cette observation ne gage pas de l'absence de structuration des pinces fermées à plus petite échelle mais nous laisse supposer que ces dernières ne forment pas d'assemblages fibrillaires étendus et que leurs propriétés d'autoassemblage sont clairement modifiées par le changement de conformation. Après ajout de TREN, la réapparition de la structure fibrillaire confirme que l'on retrouve les mêmes propriétés d'autoassemblage des pinces réouvertes (Figure 94c). Ceci est cohérent avec la régélification du milieu, constatée macroscopiquement à la fin du cycle.

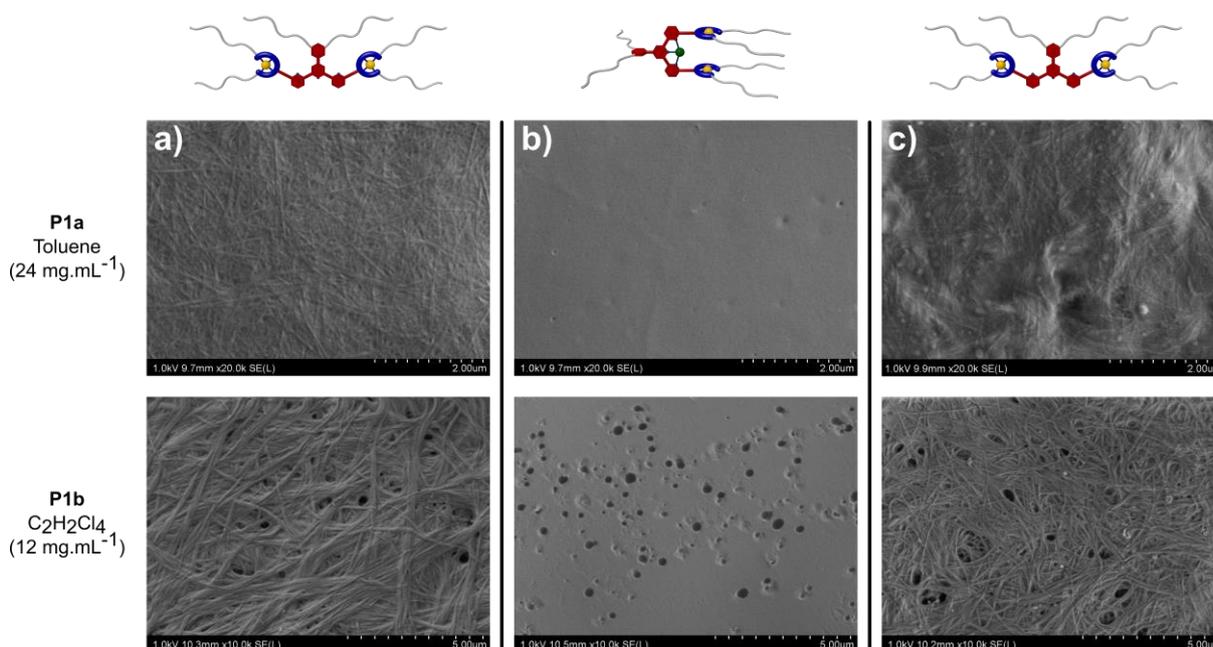


Figure 94 - Réversibilité de l'assemblage des pinces **P1a** dans le toluène (24 mg.mL^{-1}) et **P1b** dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (12 mg.mL^{-1}) observée par MEB : a) pince ouverte, b) pince fermée avec 1,0 equiv. de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, c) pince réouverte avec 1,0 equiv. de TREN

Cette réversibilité de l'assemblage a également pu être constatée en solution par cryo-microscopie électronique pour la pince **P1a** (voir Figure 95). Comme en MEB, à l'état fermé, aucune structuration nette n'est visible dans l'échantillon (voir Figure 95b). L'absence d'objets visibles ne permet cependant pas de conclure catégoriquement sur l'absence de structuration ou d'agrégation. La solution de pince fermée a donc également été analysée en DLS. Aucun signal n'a été détecté ce qui indique que les potentiels objets présents sont soit trop petits, soit trop peu nombreux pour diffuser efficacement la lumière. Ceci qui consolide l'hypothèse que les pinces fermées ne forment pas de grandes structures supramoléculaires et que la conformation module les propriétés d'autoassemblage des pinces.

La réouverture induit ensuite la réapparition des fibres (voir Figure 95c). Les structures formées par les pinces ouvertes avant et après le cycle sont composées des mêmes fibrilles qui s'assemblent sous forme des grandes fibres. Ces dernières sont cependant plus larges avant le cycle de fermeture-réouverture ce qui peut indiquer des interactions entre fibrilles plus faibles en présence de sels de zinc(II), expliquant ainsi la baisse des propriétés mécaniques observée en rhéologie.

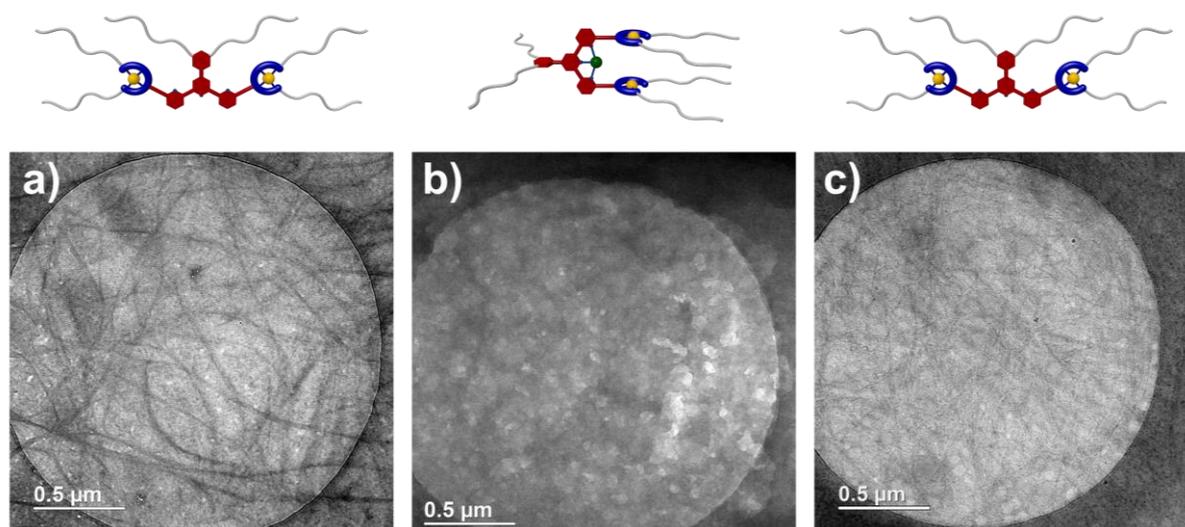


Figure 95 - Réversibilité de l'assemblage des pinces **P1a** dans le toluène (24 mg.mL^{-1}) observé par Cryo-ME ($\times 20k$) : a) pince ouverte, b) pince fermée avec 1 equiv. de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, c) pince réouverte avec 1 equiv. de TREN

Le changement de structuration des pinces a été constaté à l'échelle de l'échantillon par une analyse en SAXS sur la pince **P1a** ouverte, fermée et réouverte dans le toluène (voir Figure 96). L'intensité diffusée par la solution de pince fermée est caractéristique de la présence d'un type d'objet diffusant différent des structures formées par la pince ouverte. La fermeture entraîne une diminution de la pente à petits q (-0,9 contre -2,3) et une augmentation de la pente à grands q dans la zone de (-3,4 contre -2,6). Les objets formés par la pince ouverte ont une interface objet-solvant plus définie mais ne sont toujours pas modélisables théoriquement. Ce constat est en accord avec les hypothèses formulées : la commutation module les interactions intermoléculaires formées par les pinces, ce qui change leurs propriétés d'assemblage et d'organogélation. Il est également intéressant de noter que le signal observé avec les pinces fermées ne varie pas en fonction de la température. Les structures présentes ne semblent donc pas changer de forme ou se désassembler à chaud.

Après ajout de TREN, la pince réouverte, la courbe de SAXS présente une allure très proche de celle de la pince ouverte. Il semble que le même type d'assemblage existe dans les deux échantillons de pince ouverte et de pince réouverte. Ce résultat concorde avec la microscopie qui montre des réseaux fibrillaires similaires au début et à la fin du cycle d'ouverture-fermeture.

Les pinces **P1a** et **P1b** sont ainsi capables de générer, par leur mouvement moléculaire, une transition d'état macroscopique due à la modification du comportement d'agrégation des pinces entre la forme ouverte et la forme fermée qui active ou désactive la formation d'un réseau fibrillaire tridimensionnel. Nous avons montré ici que ce processus était macroscopiquement et microscopiquement réversible par ajout séquentiel de *stimuli* chimiques de coordination-décoordination. Ce type de stimulus

appliqué au mouvement moléculaire a été largement traité par le groupe de Schmittl dans leur récente revue,^[155] mais l'exemple des pinces **P1** fait partie des rares cas appliqués à la commutation de propriétés macroscopique d'un matériau.^[68,277] Après les systèmes stiff-stilbène photocommutables de Feringa, les pinces **P1** sont par ailleurs le second système de pinces moléculaires présentant une traduction du mouvement moléculaire à l'échelle macroscopique.^[135-137] La nature chimique du stimulus utilisé ouvre ainsi la voie à l'utilisation des pinces **P1** dans des systèmes plus complexes, à l'image des systèmes biologiques régulés par la coordination de métaux.^[278-280]

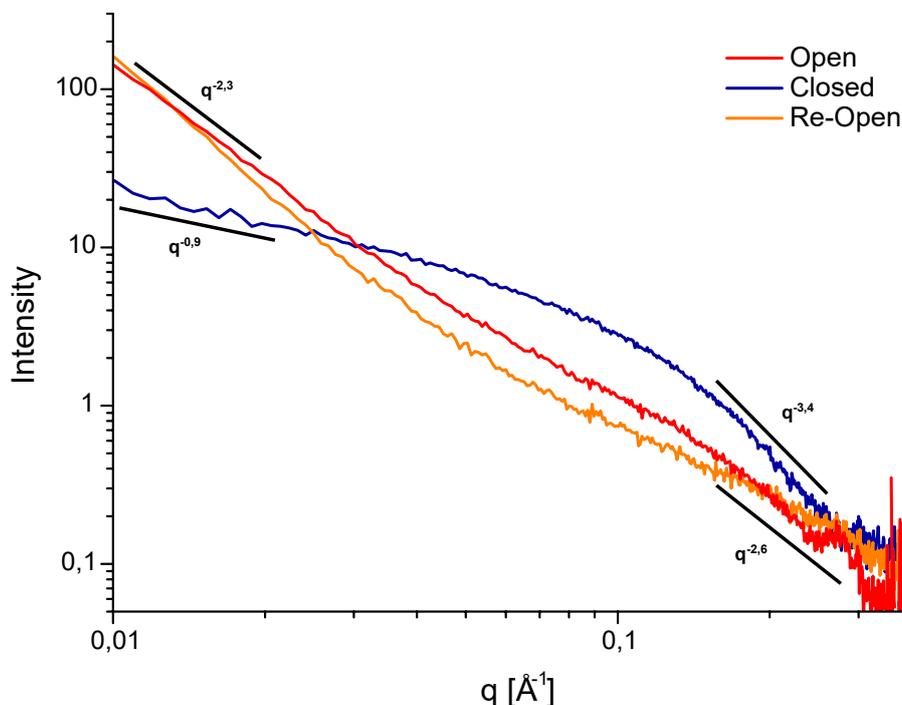


Figure 96 - Analyse SAXS du cycle ouverture-fermeture de la pince **P1a** dans le toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

2) Processus autonome à l'aide de carburants chimiques

a) Concept

Dans les dernières années, le champ de recherche des machines moléculaires s'est en partie orienté vers la création de systèmes capables d'effectuer de façon autonome des cycles de mouvement alimentés par des carburants chimiques.^[281-283] Dans le cas de commutateurs moléculaires présentant deux états A et B, l'utilisation de carburants chimiques permet généralement d'effectuer un cycle aller-retour A-B-A entre les deux états systèmes avec un seul stimulus au lieu de deux (voir Figure 97). L'état B existe ainsi pour une durée transitoire par réaction avec le carburant. Une fois ce dernier consommé, le système repasse à l'état A. Un déchet est alors généré, soit directement par le carburant dans la réaction $A \rightarrow B$, soit lors de la réaction $B \rightarrow A$. La vitesse de formation de l'état B dépend de la cinétique de réaction de la réaction $A \rightarrow B$ qui varie selon le carburant utilisé et sa quantité. La durée de vie de l'état B dépend quant à elle de la cinétique de la réaction inverse mais également de la quantité de carburant utilisé. En effet, tant que du carburant peut être utilisé pour convertir A en B, l'état continue d'exister. Les deux temps caractéristiques du cycle sont donc liés au commutateur et au carburant.

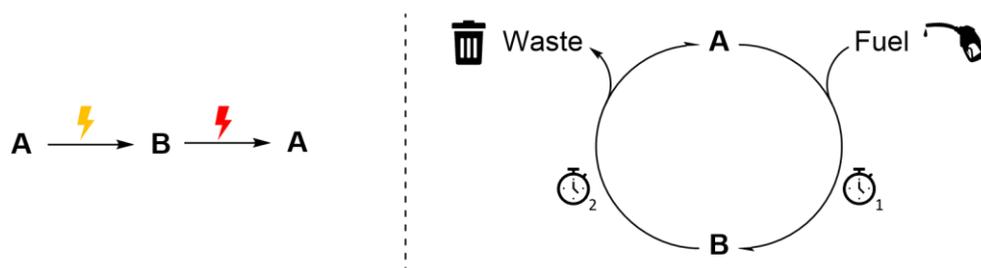


Figure 97 - Illustration simple d'une commutation séquentielle (gauche) et contrôlée dans le temps avec un carburant chimique (droite) d'un commutateur moléculaire entre deux états A et B

L'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque est connu pour sa forme carboxylate qui se décompose lentement en carbanion basique par décarboxylation (Schéma 30). Le carburant fournit un proton au système qu'il récupère ensuite dans sa forme carbanion. Le déchet généré est non réactif et ne participe plus aux futurs cycles. ^[284-286] Il peut donc être utilisé pour réaliser des mouvements d'aller-retour contrôlés dans le temps avec des cycles acide-base alimentés par un seul ajout de réactif.

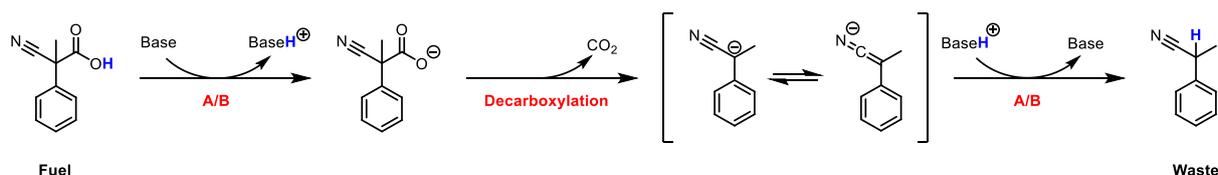


Schéma 30 - Comportement de l'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque en présence d'une base

Cet acide a été développé par le groupe de Stefano di Stefano en 2016 et a récemment été décrit par le groupe de Lucarini dans le cycle de mouvement aller-retour du macrocycle d'un [2]rotaxane par protonation-déprotonation d'une station amine. ^[284,285] Le système est composé d'un macrocycle éther couronne portant une fonction nitroxyde pouvant former des interactions dipôle-dipôle qui stationne à l'état de base sur une station viologène. La protonation de la station alkylamine en alkylammonium après ajout de l'acide induit le changement de station du macrocycle. La décomposition de l'acide en base cause ensuite la déprotonation de la station et la migration progressive du macrocycle vers la station de départ, le tout de façon autonome après l'ajout (voir Schéma 31).

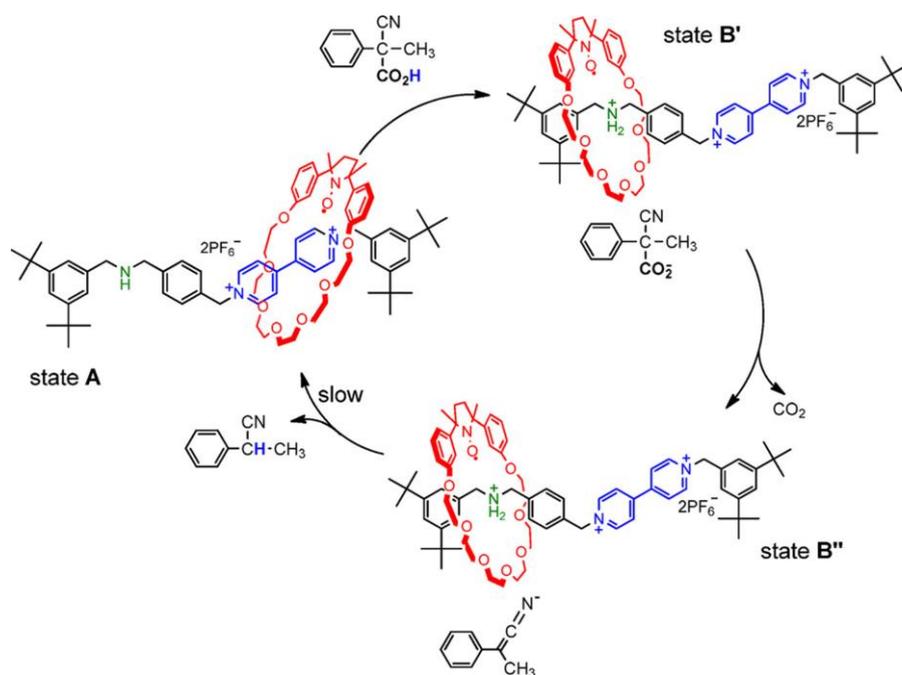


Schéma 31 - Mouvement d'aller-retour autonome d'un rotaxane commutable par ajout d'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque [284]

Dans notre système, les stimuli utilisés jusqu'à présent pour fermer et ouvrir la pince sont des stimuli chimiques qui génèrent des déchets sous forme d'un complexe $Zn(TREN)Cl_2$. La nature de ce déchet offre cependant la possibilité d'effectuer la commutation du système en modifiant la nature du stimulus appliqué. En effet, en partant de complexes TREN-zinc(II) déjà formés il est possible, par introduction d'un acide, de protoner les amines primaires du TREN ce qui provoque la libération de zinc(II) et de ses contre-ions en solution. Le processus inverse est ensuite réalisable par ajout de base dans le milieu. En présence de pinces, ce concept peut être utilisé pour former un système multi-composants où la commutation de la pince est contrôlée indirectement par un stimulus acido-basique tout en gardant une quantité de sels de zinc(II) constante dans le milieu (voir Schéma 32). Nous avons donc décidé d'appliquer ce concept avec l'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque dans le but d'effectuer la fermeture par un stimulus acido-basique indirect tout en apportant un contrôle temporel à l'état de la pince. Notre système, du fait de sa faculté de répondre à des signaux chimiques, est particulièrement adapté à l'utilisation de carburants chimiques de ce type. De plus, la perturbation du réseau pendant une durée transitoire pourrait entraîner un désassemblage dissipatif du gel et nous permettre de générer des systèmes capables de changer d'état de manière autonome dans le temps.

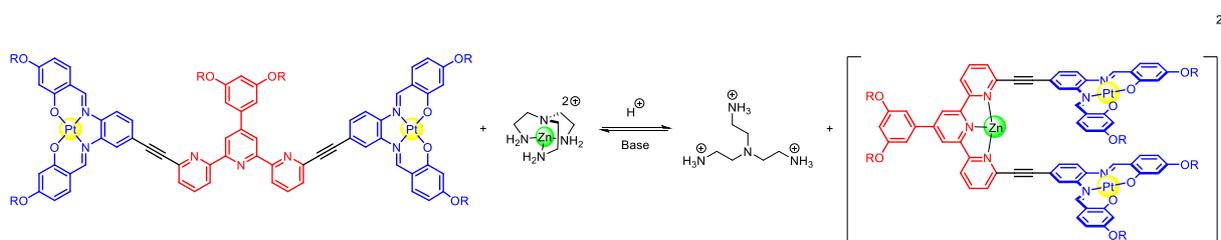


Schéma 32 - Fermeture-ouverture de la pince par stimulus acido-basique en présence d'un complexe TREN-zinc(II)

b) Application aux pinces P1a en solution

Afin de tester le concept et de déterminer les temps caractéristiques de fermeture-réouverture de la pince après l'ajout d'acide, le système a été étudié par spectroscopie UV-Visible en milieu dilué. Une solution de **P1a** dans le toluène a été préparée à une concentration de 50 μM , solution à laquelle 2,0 équivalents de $\text{Zn}(\text{TREN})\text{OTf}_2$ ont été ajoutés. L'absorbance de la solution a alors été suivie dans le temps après ajout d'un excès d'acide. La mesure de la fermeture de la pince s'est faite cette fois-ci en suivant le rapport d'intensité des bandes d'absorbance de la pince dans le visible qui ne sont pas perturbées par celles de l'acide et son produit. En effet, le ratio d'absorbance entre deux bandes à 442 nm et 460 nm diminue avec la fermeture de la pince et augmente lors de l'ouverture. Ce dosage ratiométrique minimise les éventuelles variations de turbidité et de dilution dans le système qui se produisent lors de l'introduction de l'acide et des réactions acide-base impliquées dans le cycle (protonation du TREN). Un premier cycle a alors été réalisé avec un ajout de 8,0 équivalents d'acide puis deux cycles avec 16,0 équivalents d'acide, tous suivis par mesure du ratio Δ (voir Figure 98).

Pour chaque cycle la fermeture de la pince est confirmée par la diminution des ratios Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 de l'absorbance qui se produit en un temps caractéristique : $\Delta t_1 = 120$ min, $\Delta t_2 = 240$ min et $\Delta t_3 = 230$ min pour les cycles 1, 2 et 3 respectivement. La réouverture de la pince a ensuite lieu directement et se produit en un temps caractéristique : $\Delta t_1' = 270$ min, $\Delta t_2' = 400$ min et $\Delta t_3' = 410$ min. Les cycles 2 et 3 réalisés avec plus d'acide mettent plus de temps à atteindre le minimum alors que la variation du ratio reste similaire voire diminue au fur et à mesure des cycles : $\Delta_1 = 0,144$, $\Delta_2 = 0,135$, $\Delta_3 = 0,130$. Ce résultat contre-intuitif peut être expliqué par une fatigue du système qui s'observe également par une diminution progressive du ratio d'absorbance et un non-retour à l'état de base après chaque cycle. L'effet de la quantité d'acide ne peut donc pas être proprement quantifié car les cycles ont été réalisés successivement sur le même échantillon. Cette expérience nous permet tout de même de confirmer l'état de la pince au fur et à mesure du cycle. Cette dernière se ferme lors de l'ajout d'acide grâce à la libération du zinc et se réouvre progressivement avec la dégradation du carboxylate en base. Nous avons donc décidé d'appliquer cette méthodologie au système en phase gel pour observer son effet sur l'autoassemblage des pinces.

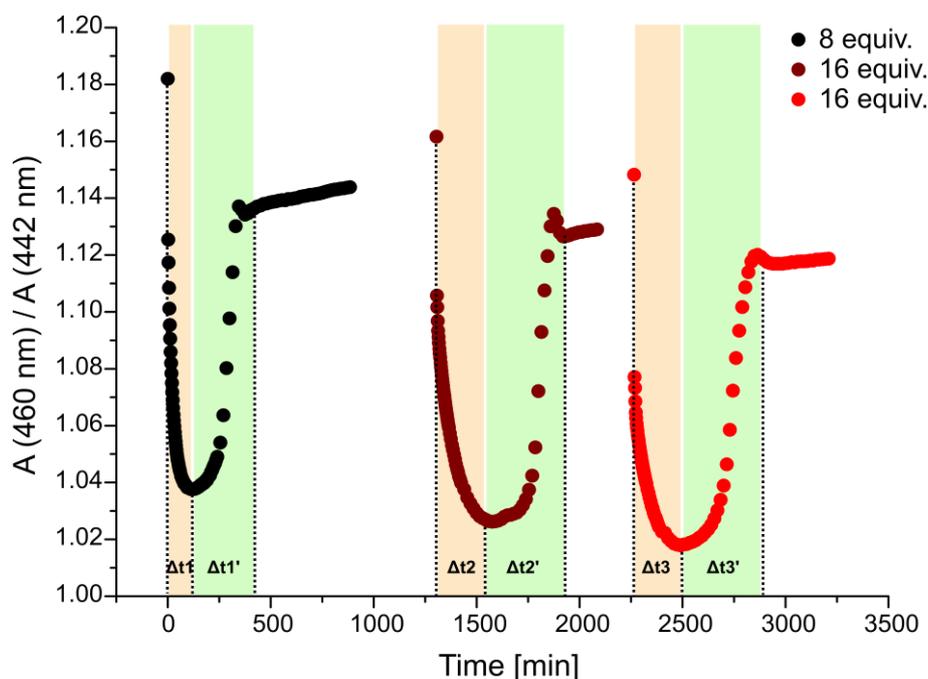


Figure 98 - Mesure ratiométrique du cycle d'ouverture-fermeture de la pince **P1a** dans le toluène ($c = 50 \mu\text{M} + 2,0 \text{ equiv. Zn}(\text{TREN})\text{OTf}_2$) à 25°C avec l'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque

c) Contrôle temporel des transitions sol-gel de la pince **P1a**

Les premiers tests ont été réalisés sur le système multicomposants [**P1a** + $\text{Zn}(\text{TREN})\text{OTf}_2$]. Un gel de **P1a** a été formulé dans le toluène à $24 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en présence de 1,1 équivalents de complexe $\text{Zn}(\text{TREN})\text{OTf}_2$. Une fois le gel pris (Figure 99 – Etape 1), huit équivalents d'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque ont été ajoutés. Le gel est alors agité au vortex pour disperser l'acide dans le milieu. Au bout de 30 minutes, le milieu est complètement liquéfié ce qui indique que la pince s'est fermée (Figure 99 – Etape 2). Le milieu a été laissé regélifier pendant 10 heures et un milieu plus visqueux mais ne passant pas le test du tube renversé a été obtenu (Figure 99 – Etape 3). Ce n'est qu'après un cycle chauffage-refroidissement qu'un gel passant le test du tube renversé est formé (Figure 99 – Etape 4). Ces cycles ont pu être réalisés jusqu'à cinq fois sur le même échantillon sans perdre les propriétés de gélification des pinces.

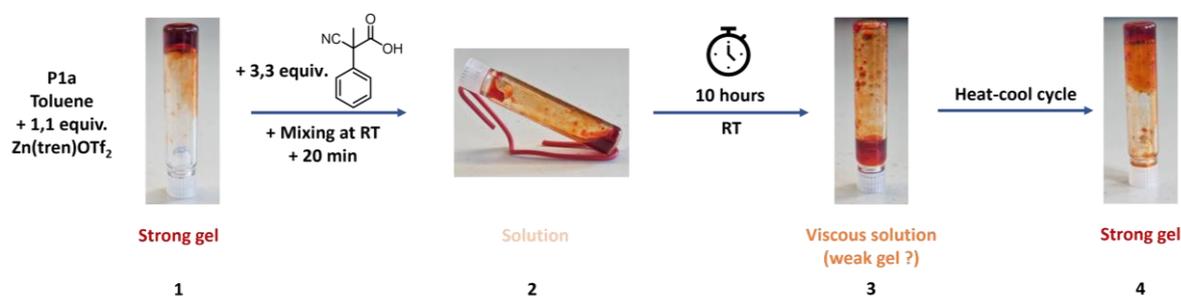


Figure 99 - Photographies d'un gel de **P1a** dans le toluène ($c = 24 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1} + 1,1 \text{ equiv. Zn}(\text{TREN})\text{OTf}_2$) lors d'un cycle acide-base avec l'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque

Le suivi UV-Visible en milieu dilué montre que la pince est bien rouverte à la suite d'un cycle acide-base à température ambiante (voir Figure 98), cependant à concentration de gélation le milieu obtenu à température ambiante est visqueux (voir Figure 99– Etape 3). La question s'est donc posée de la présence d'assemblages de pince ouverte à cette étape. Par conséquent, nous avons décidé d'étudier par microscopie le milieu avant et après le cycle de chauffage-refroidissement pour élucider son influence sur les assemblages des pinces (voir Figure 100). Avant chauffage les images montrent la présence de fibres courtes agrégées ne formant pas de réseau (Figure 47a). Ces fibres sont constituées des mêmes fibrilles que l'on a pu observer par cryo-ME dans la partie 03a) (Figure 47b). Après chauffage et refroidissement, les fibrilles observées sont cette fois-ci plus longues et forment un réseau de fibres enchevêtrées composées de fibrilles comme observé précédemment dans les gels de **P1a** (Figure 47c et d). Ainsi la pince ouverte après un cycle acide-base est bien capable de former des assemblages mais ces derniers sont trop petits pour former un réseau et résultent donc en un gel faible. L'apport d'énergie thermique entraîne la resolubilisation des pinces et la croissance d'un réseau de longues fibres donnant un gel plus rigide. Ce résultat implique une complexité de chemins dans la polymérisation supramoléculaire des pinces qui aboutit à des agrégats de fibrilles après le cycle acide-base mais pas aux longues fibres formant un réseau tridimensionnel.

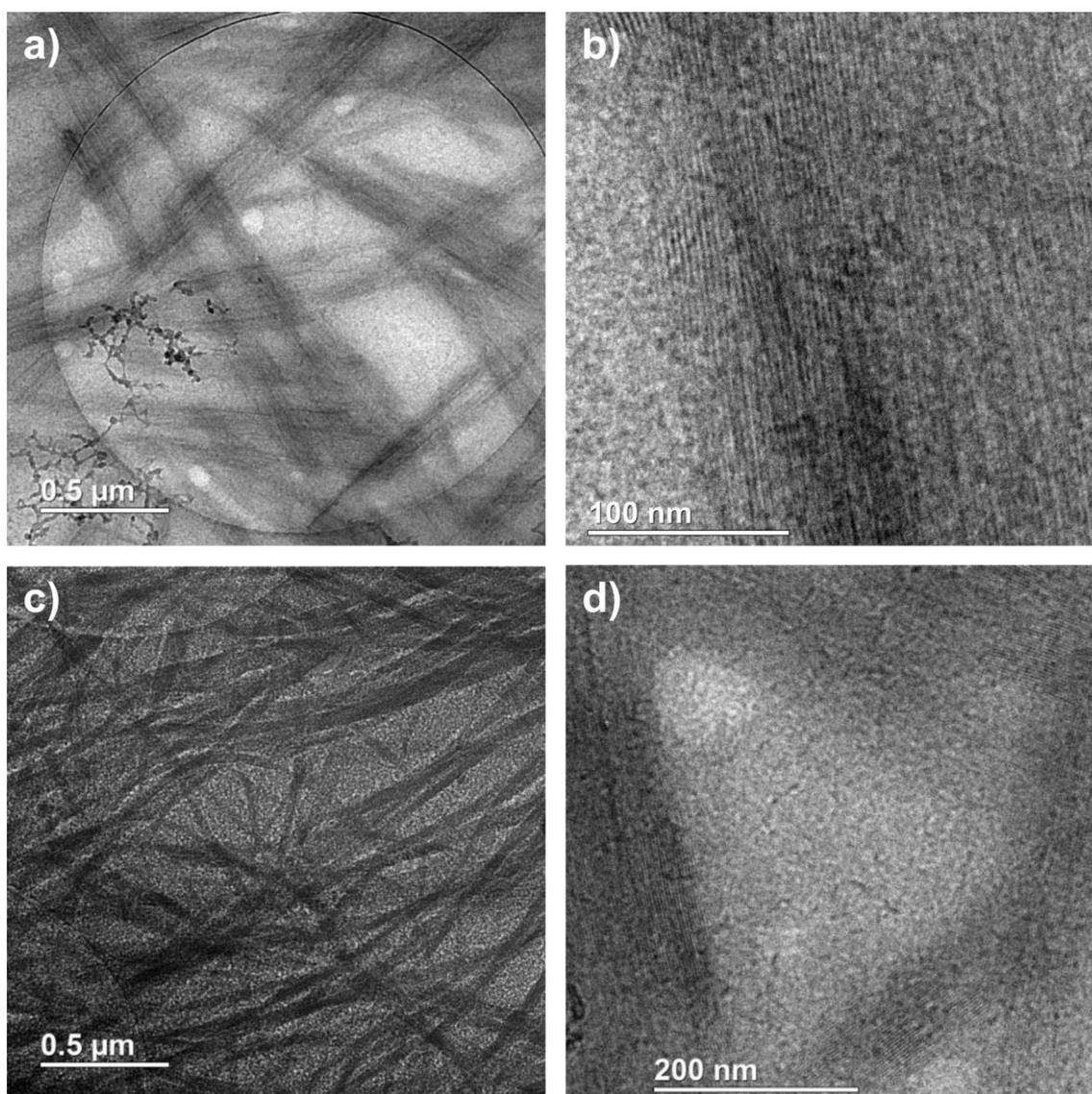


Figure 100 - Images en cryo-ME du gel formé par **P1a** dans le toluène – a) avant chauffage (x 20k), b) avant chauffage – zoom sur les fibrilles (x 40k), c) après chauffage (x 20k), d) après chauffage – zoom sur les fibrilles (x 40k)

L'influence des cycles de fermeture-réouverture et de la possible fatigue du système a été étudiée à l'échelle du matériau par rhéologie. Les propriétés du gel de départ contenant le système [**P1a** + Zn(TREN)OTf₂] sont similaires à celles du gel de **P1a** après un cycle de fermeture-réouverture séquentiel. Respectivement la valeur du module de stockage est de $G' = 133$ Pa et $G' = 144$ Pa (à $f = 1$ rad.s⁻¹ et $\gamma = 0,1$ %), et le point de croisement se situe à 8 % et 7 %. Ceci indique que c'est bien la présence des complexes de zinc(II) qui influe sur les propriétés du matériau et non le mouvement de la pince car les propriétés sont les mêmes en introduisant le complexe dès le départ. Après deux cycles acide-base les propriétés du matériau sont conservées contrairement au processus étape par étape qui diminue progressivement la rigidité du gel. Ce phénomène est observable sur l'étude en fréquence et en amplitude de déformation (voir Figure 101 et Figure 102) mais également sur les propriétés d'auto-réparation du gel qui sont conservées (voir Figure 103). L'accumulation en tant que déchet chimique en fin de cycle du 2-phenylpropanenitrile, qui est non-participant dans le système et soluble

dans le toluène, n'a donc pas d'influence significative sur la rigidité du matériau et les interactions intermoléculaires le constituant.

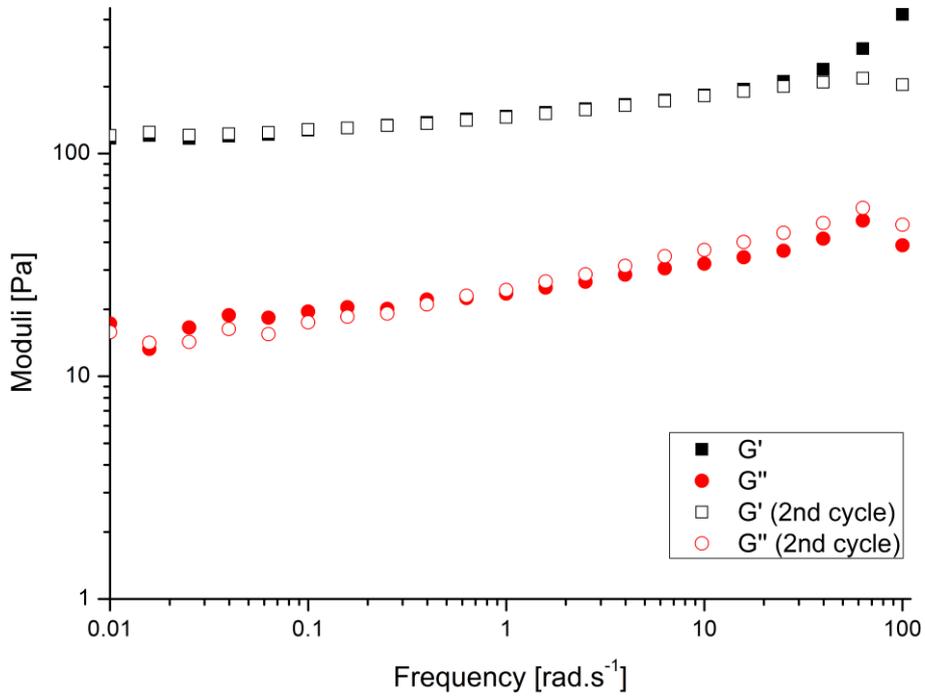


Figure 101 - Comparaison des modules G' et G'' des gels de la pince P1a dans le toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1} + 1,1 \text{ equiv. Zn(TREN)Otf}_2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) après deux cycles d'ouverture-fermeture par ajout de 8,0 equiv. d'acide - Balayage en fréquences de déformation à $\gamma = 0,1 \%$

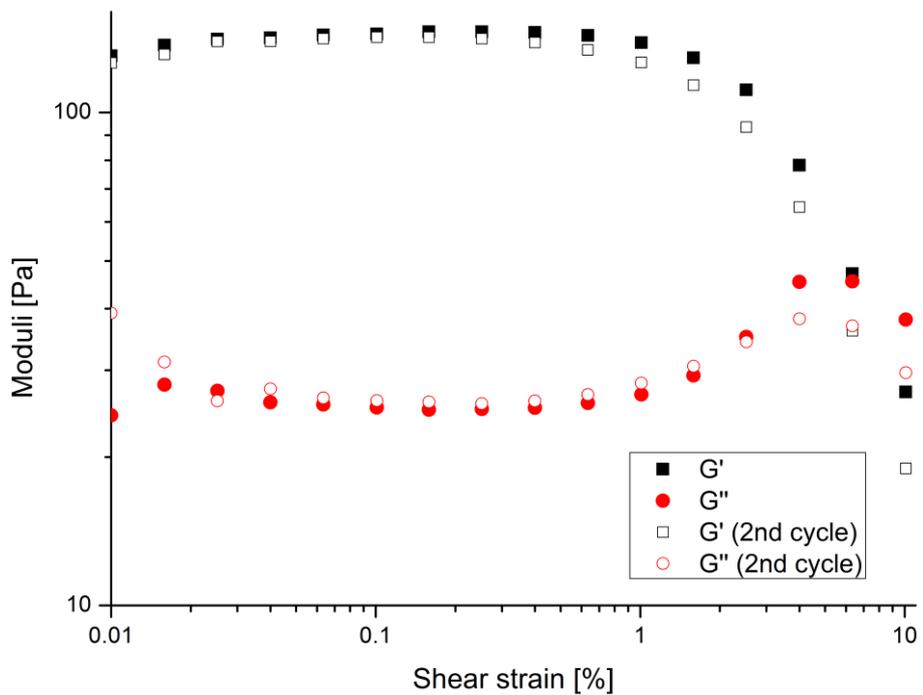


Figure 102 - Comparaison des modules G' et G'' des gels de la pince P1a dans le toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1} + 1,1 \text{ equiv. Zn(TREN)Otf}_2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) après deux cycles d'ouverture-fermeture par ajout de 8,0 equiv. d'acide - Balayage en amplitudes de déformation à $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$

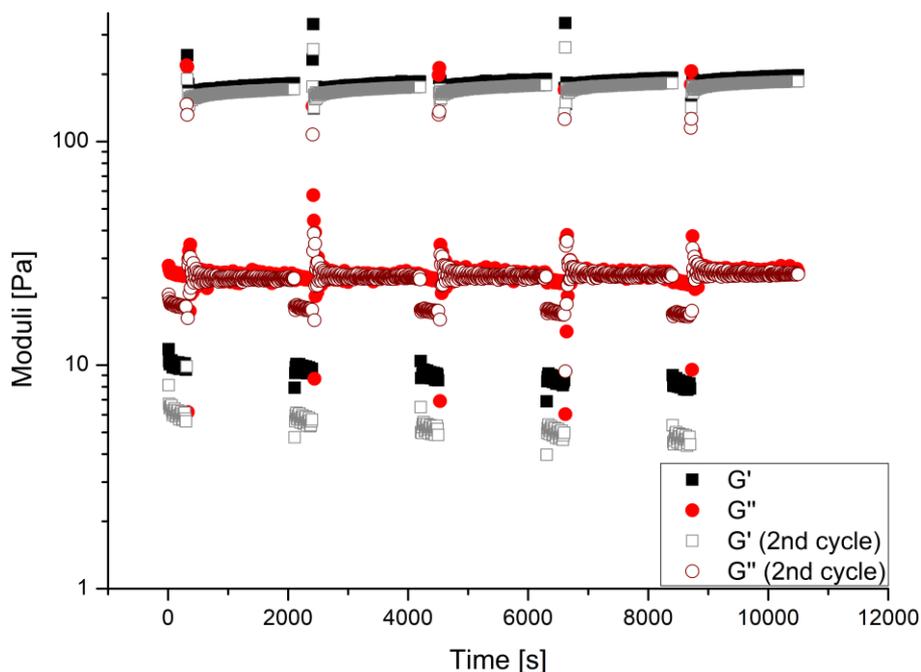


Figure 103 - Propriétés d'auto-réparation des gels de la pince P1a dans le toluène ($c = 24 \text{ mg.mL}^{-1} + 1,1 \text{ equiv. Zn(TREN)OTf}_2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) après deux cycles d'ouverture-fermeture par ajout de 8,0 equiv. d'acide ($\gamma = 0,1 \%$ et 20% , et $f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$)

Le système multicomposants [**P1a** + Zn(TREN)OTf₂] peut donc être utilisé pour réaliser des cycles de fermeture-réouverture de la pince à température ambiante, qui se traduisent macroscopiquement par un cycle de liquéfaction-gélation du milieu, grâce à l'acide 2-cyano-2-phenylpropanoïque qui joue le rôle de carburant chimique (voir Figure 104). Ce processus conserve les propriétés mécaniques du matériau au fur et à mesure des cycles, ce qui constitue un avantage par rapport à l'ajout étape par étape des stimuli. Le cycle autonome passe par un état de désassemblage transitoire du réseau *via* la fermeture de la pince alimentée par l'acide. Ce résultat peut être rapproché de systèmes dissipatifs décrits récemment et capables d'atteindre des états d'autoassemblage transitoires hors équilibre grâce à un ajout d'énergie sous forme de carburant chimique.^[287,288]

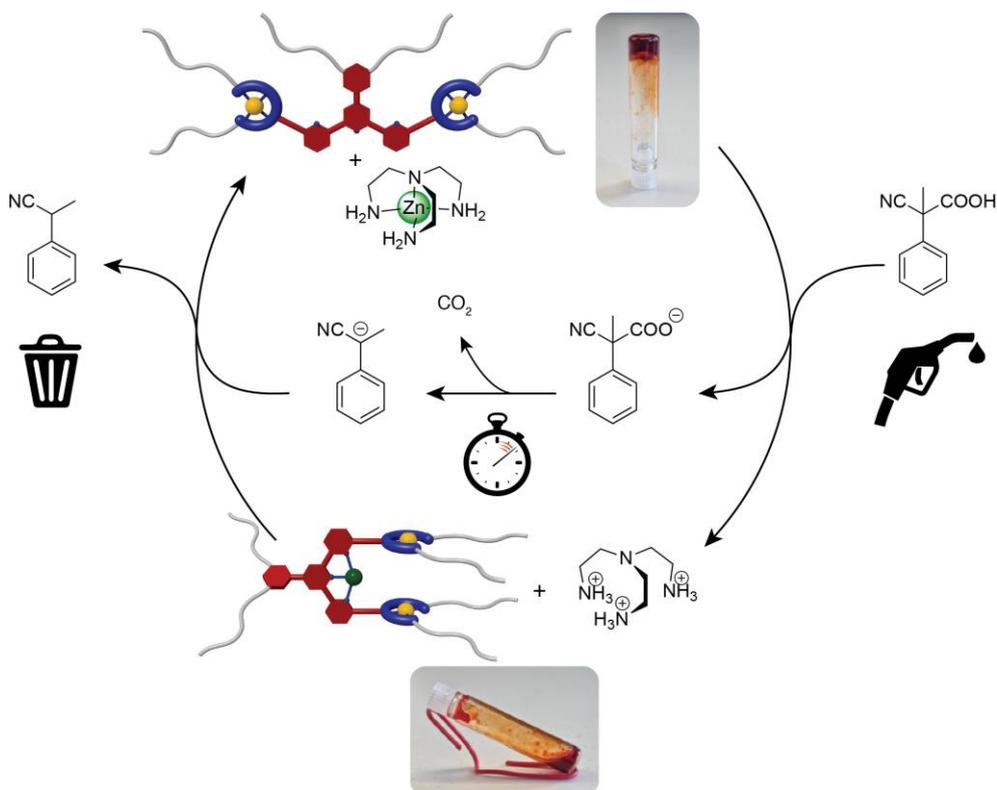


Figure 104 - Cycle de dégelation-gélation du système alimenté par l'acide 2-cyano-2-phenylpropanoïque

V) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit une nouvelle famille de pinces moléculaires commutables, basées sur une unité centrale terpyridine portant des groupements fonctionnels platine(II)-salphen avec un espaceur alcyne. Leur synthèse par couplage de Sonogashira et les divers chemins d'optimisation possibles de cette dernière ont constitué la première partie de ce travail. En effet les fortes interactions intermoléculaires rendent les objets difficiles à isoler des potentiels produits secondaires, notamment du produit de Glaser issu de l'homocouplage des synthons alcynes. Les pinces **P1a**, **P1b** et **P1d** ont pu être obtenues à partir du double couplage de Sonogashira entre les complexes platine(II)-salphen alcyne **5a**, **5b**, **5d** et les 6,6''-diiodoterpyridines **14a**, **14b**, **14d** dont la grande réactivité permet de former un minimum de produit d'homocouplage.

Les pinces adoptent au départ une conformation ouverte en « W » du fait de la répulsion des doublets non liants de l'azote sur la terpyridine. La fermeture de ces pinces est effectuée en présence de zinc(II) par formation d'un complexe zinc(II)-terpyridine en « U » dont la formation a été suivie par diverses méthodes. La pince peut ensuite être réouverte de manière quantitative par ajout d'un ligand compétitif, le TREN.

Les pinces **P1a** et **P1b** ont présenté de bonnes propriétés d'organogélation dans les solvants aromatiques (toluène, xylène) et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane respectivement. La structure de l'assemblage a été étudiée par microscopie et SAXS. Les pinces forment en solution des fibrilles dont l'existence peut être raisonnablement attribuée à un empilement 1D des pinces ouvertes planes. Ces fibrilles s'agrègent ensuite en de plus larges fibres, supposément par des interactions de Van der Waals,

qui forment un réseau tridimensionnel enchevêtré à l'origine de l'immobilisation du solvant. Nous avons montré que la fermeture des pinces induit une transition gel-sol qui est réversible par la réouverture de la pince en présence de TREN. Ce processus a pu être mis en place de façon séquentielle, mais également de façon autonome et contrôlée dans le temps avec l'utilisation de l'acide 2-cyano-2-phénylpropanoïque en tant que carburant chimique dans un système [**P1a** – Zn(TREN)OTf₂]. Ce dernier système permet un désassemblage transitoire hors équilibre du réseau induit par un carburant chimique réminiscent du fonctionnement de certains systèmes biologiques tels que les microtubules. Ce processus autonome permet également une conservation des propriétés mécaniques du gel après plusieurs cycles, ce qui constitue un avantage sur la version séquentielle du processus.

Ainsi, les pinces **P1** offrent la preuve de concept de pinces moléculaires dont le mouvement moléculaire peut être traduit macroscopiquement à l'échelle du matériau par une modification de l'état du milieu entre gel et solution (voir Figure 105). Ces propriétés offrent donc un outil pour la conception de nouveaux matériaux autoassemblés commutables à base de pinces moléculaires commutables capables de répondre à des stimuli chimiques.

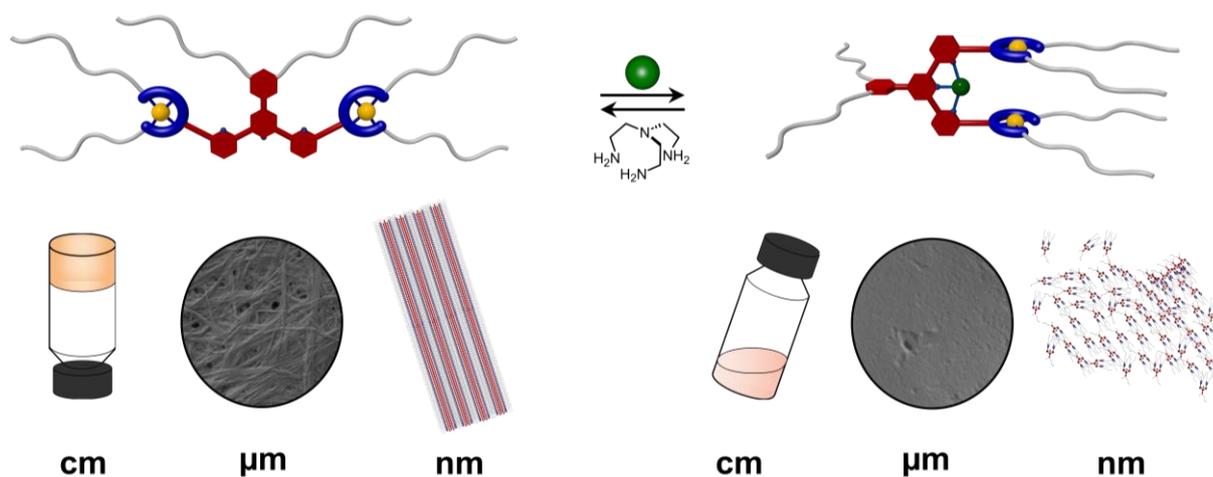


Figure 105 - Illustration de l'effet du changement de conformation de la pince à différentes échelles

***Chapitre IV : Modifications
structurales des pinces, vers de
nouveaux organogélateurs***

Chapitre IV : Modifications structurales des pinces, vers de nouveaux organogélateurs

Nous avons démontré dans la partie précédente qu'il est possible d'utiliser le mouvement de pinces moléculaires commutables pour obtenir un effet macroscopique au niveau d'organogels. Ainsi, des pinces moléculaires commutables composées de complexes platine(II)-salphen portant des chaînes alkyles ont permis de réaliser avec succès des transitions sol-gel dans le toluène ou le 1,1,2,2-tétrachloroéthane. Néanmoins, la question du rôle du changement de conformation par rapport à celui de la modification de la charge dans l'incapacité des pinces fermées $[\text{Zn-P1}]^{2+}$ à former des gels se pose encore. À ce stade, il reste complexe de confirmer l'hypothèse selon laquelle la conformation de la pince joue un rôle prépondérant dans ses propriétés d'organogélation. L'hypothèse selon laquelle une répulsion électrostatique empêcherait l'assemblage des pinces fermées est également envisageable. Pour résoudre cette interrogation, nous avons donc envisagé la synthèse et l'étude de pinces **P2** « fermées par défaut » qui adoptent la conformation en « U » sans cation métallique.

Au-delà de cette question fondamentale, un défi important qu'il reste à relever en termes d'applications potentielles est de développer des systèmes capables de gélifier des solvants non toxiques. L'objectif final serait d'obtenir des hydrogels réversibles pour ouvrir la voie vers des applications biologiques et médicales.^[289] Dans ce but, il est nécessaire de procéder à des modifications de la structure des pinces **P1** afin de moduler les interactions intermoléculaires possibles. En effet, nous avons vu précédemment que la gélation nécessite un bon équilibre des interactions intermoléculaires entre gélateurs et avec le solvant. Pour gélifier d'autres solvants, il est donc impératif d'ajuster la nature de ces interactions. En conservant le squelette moléculaire de base des pinces **P1**, les principaux paramètres modifiables de la structure sont la nature du métal ainsi que la nature des chaînes substituant les ligands salphens (voir Schéma 33). Ces deux paramètres ont donc été étudiés en parallèle pour étendre les possibilités d'organogélation de nos systèmes.

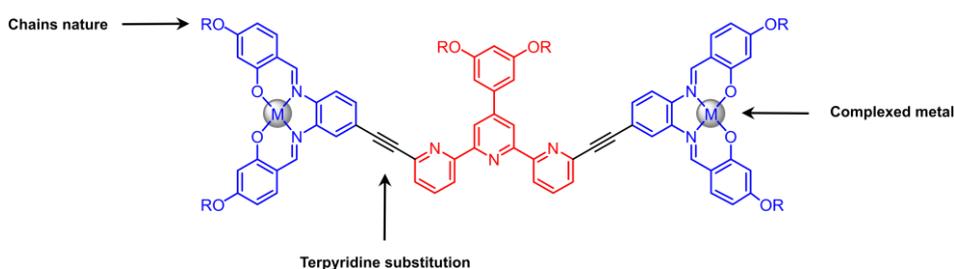


Schéma 33 - Paramètres étudiés pour la modification des pinces **P1**

I) Effet de l'inversion du mouvement sur la gélotion

Jusqu' alors, le système de pinces moléculaires décrit était capable de se fermer par coordination de zinc(II) grâce à une substitution en 6,6'' de la terpyridine et a été utilisé pour provoquer des transitions gel-sol macroscopiques par fermeture de la pince. Pour que les pinces adoptent par défaut une conformation fermée, une solution simple est de changer la substitution de la terpyridine en synthétisant des terpyridines substituées en 4,4'' (voir Schéma 34). En effet, la répulsion entre les doublets non liants des azotes entraînera dans ce cas une forme en « U » par défaut.^[221,290]

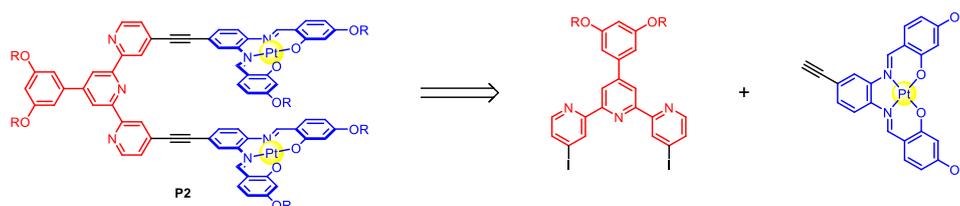


Schéma 34 - Rétrosynthèse des pinces P2

1) Synthèse d'une pince moléculaire 4,4''

Dans un premier temps, la synthèse a été effectuée avec des chaînes alkyles n-C₁₂H₂₅ et a débuté par celle de l'unité terpyridine. La 4-bromo-2-acétylpyridine **15** est synthétisée par acétylation de la 2,4-dibromopyridine en générant *in situ* l'organolithien en position 2 par réaction avec le butyllithium puis réaction avec la diméthylacétamide (DMAC). Après hydrolyse, **15** est obtenu avec un rendement de 64 % et la bonne régiosélectivité vérifiée par RMN. Le composé **15** est ensuite engagé, comme précédemment, dans une condensation de Kröhnke avec le benzaldéhyde **6a** pour donner la 4,4''-dibromoterpyridine **16** qui est ensuite convertie en 4,4''-diiodoterpyridine **17** par une réaction de Finkelstein aromatique (voir Schéma 35).

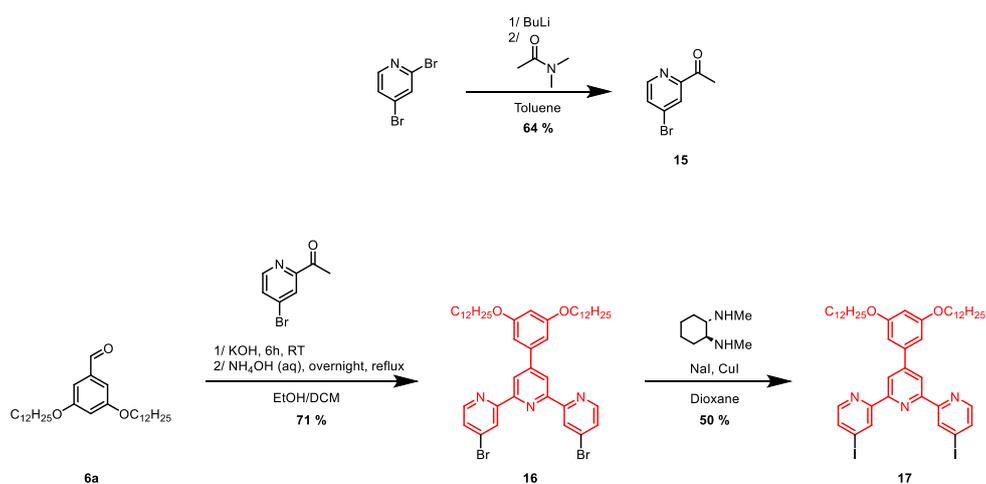


Schéma 35 - Synthèse de la 4,4''-diiodoterpyridine 17

La terpyridine **17** est ensuite engagée dans la synthèse de la pince **P2** par double couplage de Sonogashira avec le complexe platine(II)-salphen alcyne **5a** (voir Schéma 36). La pince **P2** est alors obtenue avec un bon rendement de 73 %.

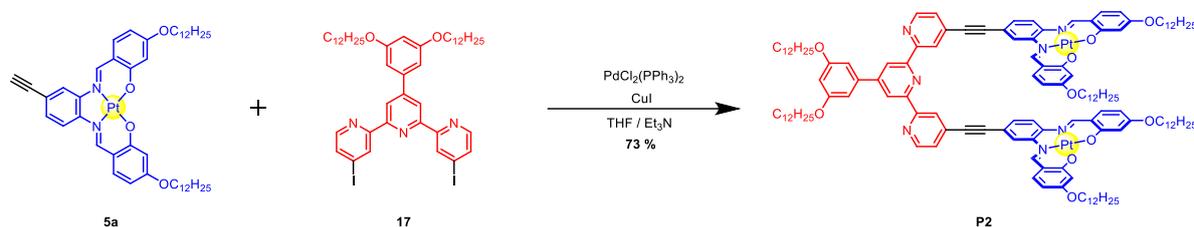


Schéma 36 - Synthèse de la pince **P2**

L'obtention de la pince **P2** a d'abord été vérifiée par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Le spectre a montré un signal caractéristique à $m/z = 2478$, correspondant à $[P2+H]^+$ et ce sans détection de produit Glaser après purification (voir Figure 106).

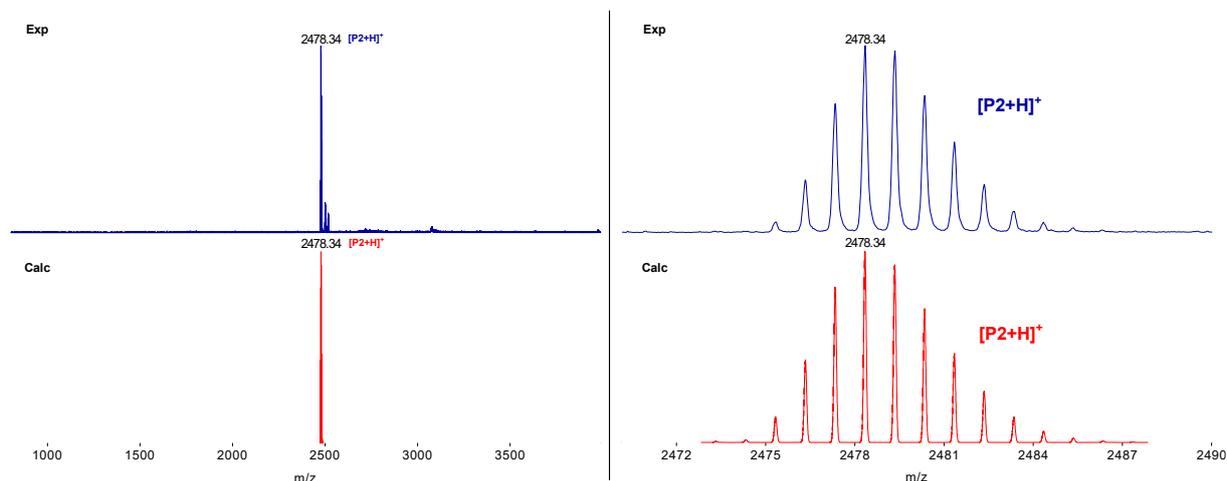


Figure 106 - Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la pince **P2**

Contrairement à son équivalent 6,6'' **P1a**, la pince **P2** s'avère être plus soluble et a pu être analysée en RMN à haute température et donner un spectre suffisamment résolu pour confirmer sa structure (voir Figure 107). Les analyses RMN 2D COSY et NOESY ont ensuite permis d'effectuer l'attribution de tous les signaux aromatiques. L'analyse doit cependant se faire à chaud pour avoir une meilleure résolution. On peut donc en conclure que ce type de pince présente encore un comportement d'agrégation mais nettement moins marqué que ses analogues **P1** ouvertes et fermées. Le spectre est assez résolu et ne présente pas de signaux attribuables au produit de Glaser, ce qui confirme les résultats obtenus en MALDI-TOF. Des signaux correspondant aux oxydes de triphénylphosphine sont cependant toujours présents. Un fort déblindage caractéristique du proton f, déjà observé par notre groupe et d'autres équipes dans des études précédentes sur des pinces terpyridine 4,4'', est présent.^[221,291] De plus, l'absence en NOESY de corrélation entre les signaux c et f (voir Figure 108) confirme la conformation fermée de la pince.

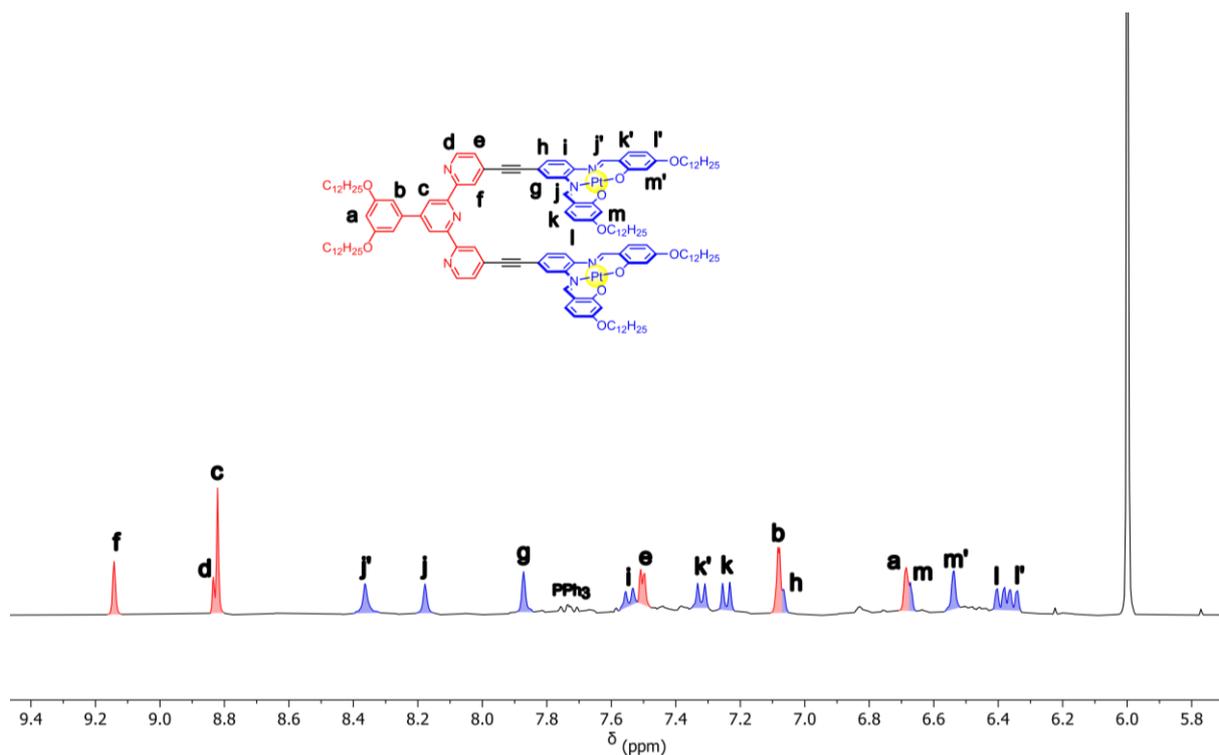


Figure 107 - Attribution des signaux aromatiques de la pince **P2** en RMN ^1H (400 MHz, 390 K, 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2)

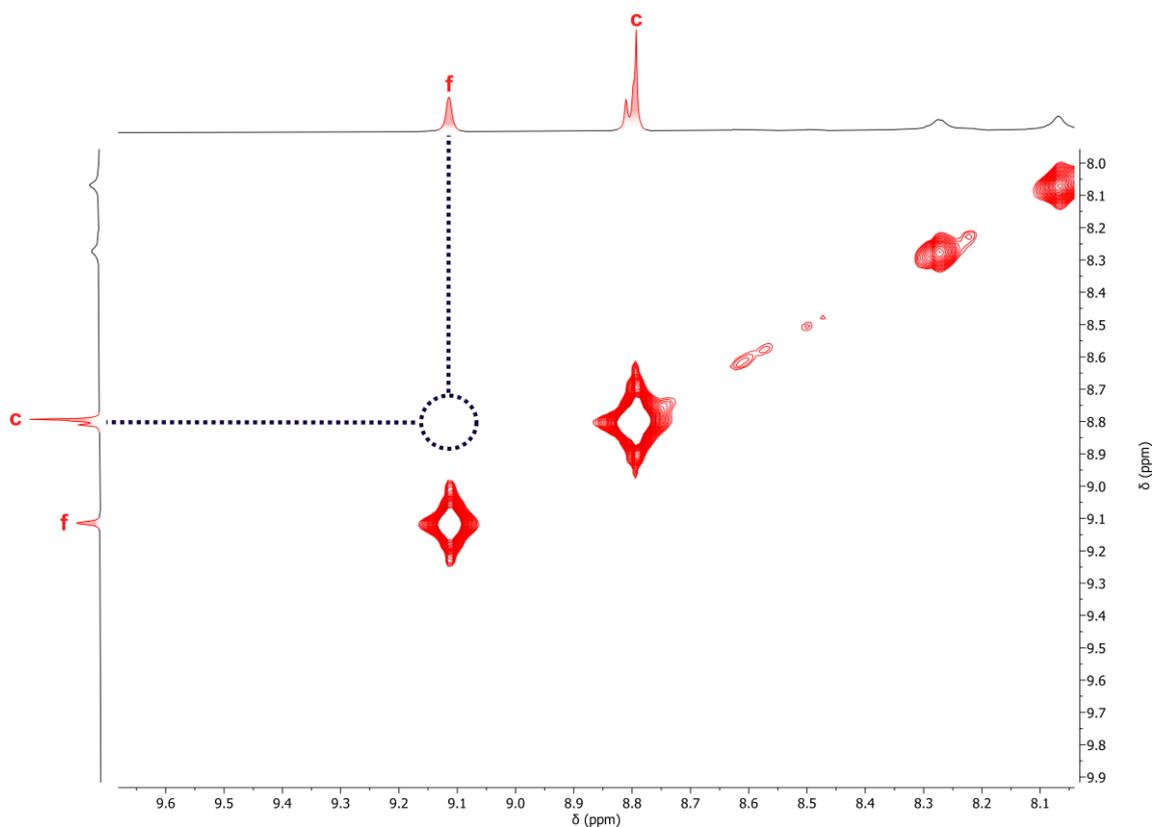


Figure 108 - Spectre NOESY (400 MHz, 390 K, 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2) de la pince **P2** : zoom sur les signaux *c* et *f*

2) Etude de commutation

La fermeture de la pince **P2** a été suivie par spectroscopie UV-Visible avec $ZnCl_2$ pour déterminer la stœchiométrie du complexe formé (voir Figure 109). L'évolution du spectre UV-Vis présente de nombreux points isobestiques qui montrent l'évolution entre deux espèces uniques. Contrairement aux pinces **P1**, le dosage montre ici l'apparition d'un plateau à seulement 0,5 équivalent de zinc(II). Cela suggère que le complexe formé est un complexe bisterpyridine de stœchiométrie 2:1. Ce complexe bis(terpy) n'avait pas été observé pour **P1** à cause de la gêne stérique induite par la substitution en ortho de la terpyridine. Avec la substitution en 4,4'', la formation du complexe $Zn(P2)_2$ devient favorable, comme cela avait été observé précédemment pour ce type de pince fermée par défaut. Les azotes des unités pyridines adoptent donc une géométrie octaédrique ce qui crée, avec les substituants de la terpyridine, un complexe non-plan qui paraît peu favorable au π -stacking. L'ajout d'un excès de $Zn(II)$ ne semblant pas être suffisant pour déplacer l'équilibre vers le complexe 1:1, l'ouverture de la pince pourra à l'avenir être tentée avec d'autres métaux comme le palladium(II) qui ne peuvent pas former de complexes octaédriques et qui pourront forcer une stœchiométrie 1:1.

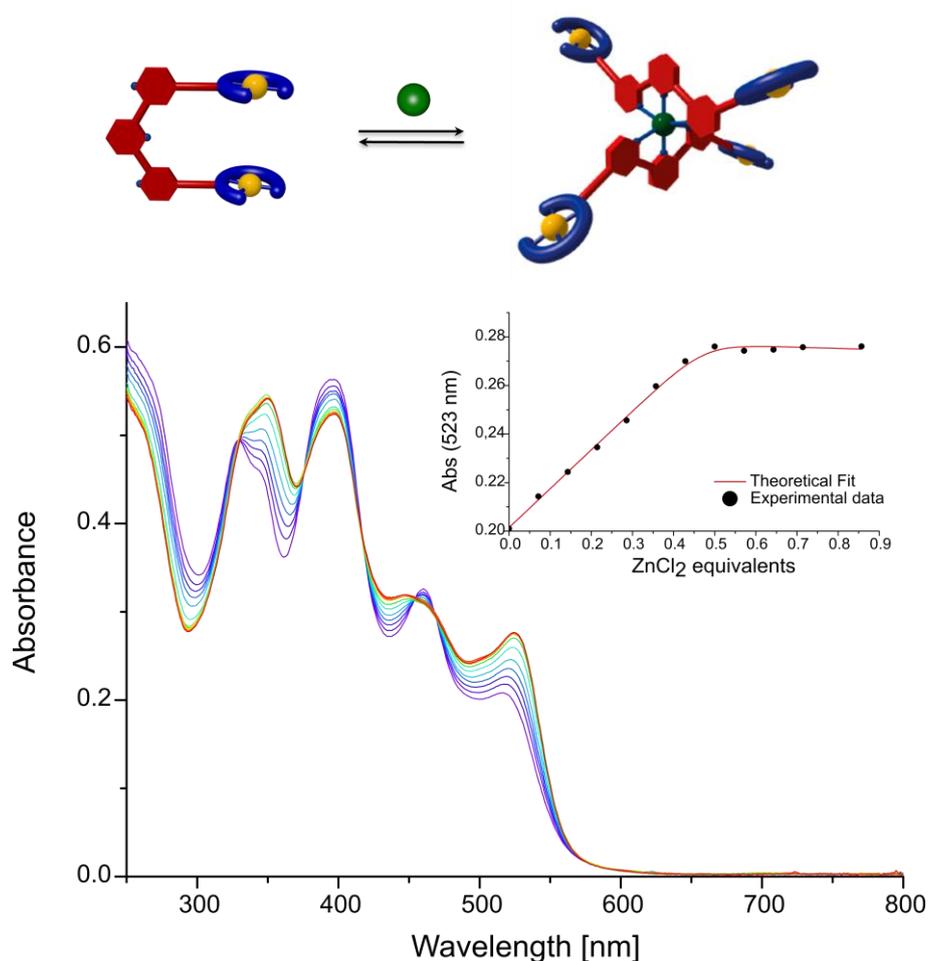


Figure 109 - Dosage UV-Vis de la fermeture de la pince **P2** dans le chloroforme ($c = 5,0 \mu M$) avec $ZnCl_2$ en solution dans MeCN ($c = 1,5 mM$)

3) Tests d'organogélation

La pince **P2** a été soumise à des tests de gélation mais aucun solvant de gélation n'a pu être trouvé parmi les solvants usuels déjà testés sur les autres pinces (voir Table 3). Notamment, la pince **P2** n'est pas capable de gélifier les solvants aromatiques contrairement à la pince **P1a**. La conformation de la pince change bien ses propriétés d'agrégation et est en partie responsable de la transition sol-gel réalisée par fermeture de la pince **P1a**.

Solvant	P2	P1a
CH ₂ Cl ₂	S	F
CHCl ₃	S	F
Tétrachloroéthane	S	S
Toluène	S	G
Xylène	S	G
EtOH	F	F
CyH	I	I
Hexanol	F	I
DMSO	F	I
DMF	F	I
MeCN	I	I
H ₂ O	I	I
THF	S	S

Table 3 - Screening de gélation de la pince **P2** (Gel après refroidissement = G, Soluble = S, Faiblement soluble = F, Insoluble = I)

Des sels de zinc(II) ont alors été ajoutés à la solution formée dans le toluène afin de potentiellement obtenir un gel. Cependant, aucun comportement de gélation n'a été observé. Il est donc possible que la pince ouverte ne puisse pas gélifier du fait de sa charge mais également de la géométrie du complexe 2:1 formé par la pince **P2** avec le zinc(II). En effet, les complexes bisterpyridine adoptent une géométrie octaédrique qui dans le cas de nos pinces résulte en un complexe non-plan peu propice à la formation de fibrilles (voir Figure 109).

4) Perspectives

L'obtention de la pince fermée par défaut **P2** grâce à la synthèse de nouvelles 4,4''-diodoterpyridines ouvre la voie vers de nouveaux processus d'autoassemblages stimulables et nécessitera de plus amples études afin de trouver le stimulus permettant l'obtention d'un complexe 1:1 plan pour évaluer la possibilité de former des gels avec ce système.

Cette pince présente également une cavité libre, contrairement à la pince fermée **Zn-P1a** dont l'espace inter-salphen est en partie occupé par le zinc et ses contre-ions, ce qui y empêche l'accueil d'un invité comme décrit par le groupe de Lehn dans leurs travaux sur les pinces terpyridine.^[165] De même, les pinces fermées par défaut précédemment étudiées par le groupe étaient trop encombrées par les groupements *tert*butyles et pouvaient accueillir un hôte aromatique comme le coronène avec une faible affinité $K = 300 \pm 15 \text{ M}^{-1}$.^[221] La pince **P2** semble donc être un bon candidat pour cet usage, notamment pour la complexation d'espèces contenant du platine(II) *via* interactions Pt-Pt. Des tests préliminaires ont été initiés et seront poursuivis dans le futur.

II) Changement de métal pour de nouvelles interactions

1) Concept et résultats préliminaires

Jusqu'à présent nous avons décrit des systèmes organogélateurs à base de platine(II) qui sont capables de moduler leurs propriétés d'organogélation en réponse à un stimulus chimique. Comme les exemples précédents de la littérature et du laboratoire ont pu le montrer, les ligands salphen peuvent accueillir plusieurs métaux différents, donnant au système des propriétés moléculaires variables selon le métal.^[180–183,220,221] Il a donc été envisagé de modifier la structure de la pince afin d'y inclure de nouveaux métaux permettant l'accès à d'autres interactions intermoléculaires mais également à de nouvelles propriétés des matériaux formulés.

La littérature montre qu'il est notamment possible de former des organogels à partir de complexes zinc(II)-salphen.^[216] Les interactions spécifiques permises par les complexes de zinc(II) dans les géométries planes ou pseudo-planes (porphyrines, salen, etc..) sont issues de son caractère acide de Lewis qui tend à stabiliser le complexe par coordination de bases de Lewis en position apicale formant ainsi une géométrie pyramidale.^[292–294] Cette propriété permet aux complexes plans de zinc(II) de présenter des propriétés de détection d'espèces coordinantes par modification de leurs propriétés de luminescence. Mais ce type d'interaction permet également de former des structures supramoléculaires autoassemblées qui sont capables de répondre à des stimuli chimiques comme l'introduction de molécules coordinantes en position apicale ou la transmétallation.^[219,292,295–298] Dans le cas des ligands salphen, l'agrégation des complexes de zinc(II) peut avoir lieu par création de liaisons Zn-O intermoléculaires en position apicale du zinc(II) pouvant mener à la formation de structures autoassemblées (voir Schéma 37).

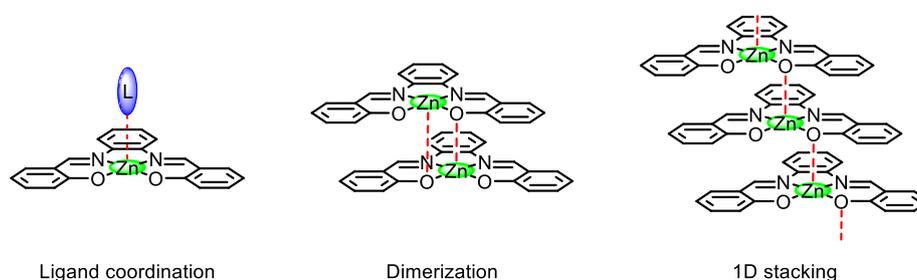


Schéma 37 - Modes d'interactions intermoléculaires de complexes zinc(II)-salphen

La synthèse des pinces **P1** utilise comme intermédiaires les complexes zinc(II)-salphen **2** dont la structure se rapproche d'organogélateurs décrits dans la littérature.^[216] Le complexe **2a** a été soumis à des tests préliminaires de gélation par l'expérience du tube renversé avec divers solvants organiques. Comme attendu, il présente un comportement de LMWG et est même capable de gélifier plus de solvants que son homologue platine(II) **3a** (voir Table 4). En effet, le complexe de zinc(II) **2a** peut gélifier en plus des solvants aromatiques (toluène, xylène), l'hexane et le chloroforme (voir Figure 110). Ce comportement est proche des complexes zinc(II)-salphen benzothiadazole de Ye et Wang, qui gélifiaient les solvants aromatiques et halogénés (toluène, xylène, dichlorobenzène et dichloroéthane), mais à plus faible concentration que pour **2a** (1 mg.mL⁻¹).^[217]

Solvant	3a (Pt-C ₁₂)	2a (Zn-C ₁₂)
CHCl ₃	S	G
Toluène	G	G
Xylène	G	G
EtOH	F	F
CyH	I	I
Hexane	A	G
DMSO	A	S
DMF	A	S
MeCN	I	I
H ₂ O	I	I
THF	S	S

Table 4 - Criblage de gélation des complexes **2a** et **3a** dans divers solvants organiques (Gel après refroidissement = G, Soluble = S, Faiblement soluble = F, Insoluble = I, Agrégation = A)

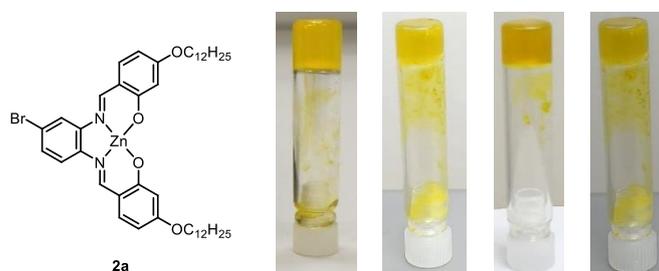


Figure 110 - Test du tube renversé sur les gels formés par **2a** - De droite à gauche : Toluène, Xylène, Chloroforme et Hexane (concentration = 20 mg.mL⁻¹)

Afin d'élucider la structure du gel, le xérogel de **2a** dans le toluène a été analysé par MEB et montre une structure fibrillaire de l'assemblage (voir Figure 111). Ce type de structuration est similaire à ce qui a pu être observé pour d'autres systèmes zinc(II)-salphen organogélateurs décrits dans la littérature.^[216,299,300] Ces résultats préliminaires montrent ainsi la possibilité de formuler des organogels à partir des complexes de zinc utilisés dans la synthèse des pinces **P1**, ce qui permet alors d'envisager d'utiliser le zinc(II) comme métal dans de nouvelles pinces afin d'accéder à de nouveaux comportements d'organogélation.

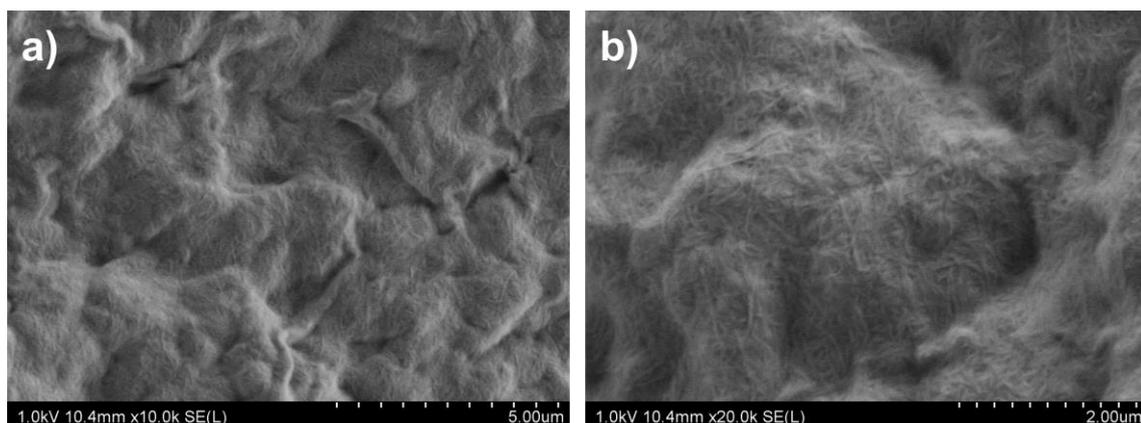


Figure 111 - Images en MEB d'un xérogel formé à partir d'un gel de **2a** dans le toluène : a) x 10 k, b) x 20 k

5) Synthèse des pinces zinc(II)-salphen P3

a) Design

La synthèse d'une pince moléculaire zinc(II) avait été précédemment réalisée au laboratoire par le Dr. Benda et exploitée pour ses propriétés de catalyse.^[179,182] Cette pince **XLVIII** est représentée dans le Schéma 38. Le placement de la fonction alcyne sur le salphen a été modifié par rapport au design des pinces platine pour des raisons de synthèse qui seront abordées dans la sous-partie suivante. La pince **XLVIII** était fonctionnalisée par des groupements *tert*butyles et ne présentait pas de comportement de gélation. Lors de son stage de Master 2 au sein de l'équipe précédant cette thèse, Geoffrey Gros Lambert a entrepris la synthèse d'une pince **XLIX** modifiée à partir de la pince **XLIX** du Dr. Benda. La terpyridine a été substituée par un cycle aromatique central comme pour la pince **P1** et la fonctionnalisation du salphen a été modifiée pour inclure un groupement $-OC_{12}H_{25}$ et un groupement *tert*butyle. Cette pince a été obtenue et caractérisée par spectrométrie de masse MALDI-TOF mais n'a pas présenté de propriétés de gélation. Deux explications ont alors été avancées: l'encombrement des groupements *tert*butyles qui gêneraient l'empilement des unités salens, ou alors le manque de chaînes alkyles et donc d'interactions de Van der Waals nécessaires à la gélation (comme cela avait pu être remarqué dans le cas des pinces platine(II) **XLVII** de Maxime Aragon—Alberti qui ne gélifiaient pas avec seulement quatre chaînes alkyles, cf. Chapitre III).

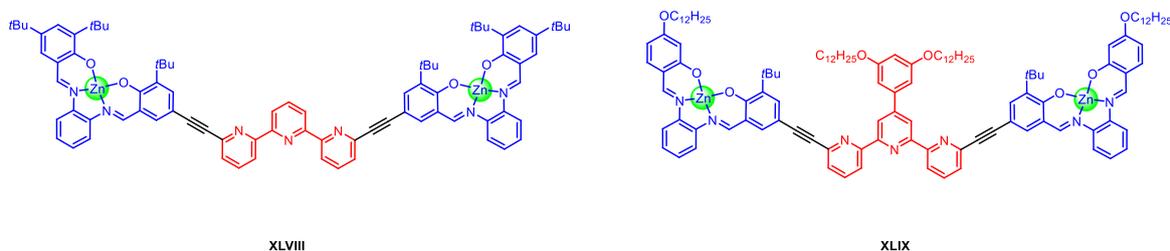


Schéma 38 - Pinces zinc(II) précédemment synthétisées au laboratoire^[179,182]

Il a donc été décidé de modifier une seconde fois la fonctionnalisation des ligands salphen et d'introduire des chaînes alkyles supplémentaires à la place afin de supprimer les groupements encombrés et d'augmenter le nombre de chaînes pouvant effectuer des interactions de Van der Waals. Le design choisi de la pince **P3** (voir Schéma 39) comporte donc 6 chaînes alkyles, comme pour la pince **P1**.

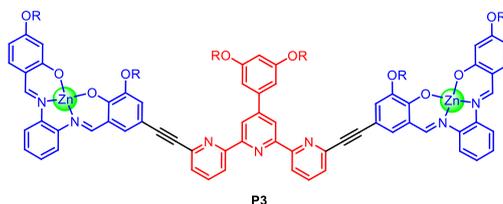


Schéma 39 - Design choisi des pinces **P3**

b) Rétrosynthèse

La pince **P3** ne peut pas être synthétisée en utilisant la même stratégie que pour les pinces à base de Pt(II), la post-fonctionnalisation des complexes de platine(II) n'étant possible que parce que ces derniers sont inertes. Or, les complexes de zinc(II) sont beaucoup plus labiles, ce qui peut mener à une décoordination ou transmétallation lors de couplages de Sonogashira. Une voie de synthèse impliquant la condensation des complexes zinc(II)-salphen en dernière étape a été envisagée en s'inspirant des travaux précédents du laboratoire.^[179,182] Le chemin réactionnel choisi comporte donc la condensation des unités salphen latérales entre l'hémisalphen **22** et la demi-pince **23**, en présence de sels de zinc(II) jouant le rôle de template (voir Schéma 40). La synthèse de la demi-pince **23** peut être effectuée à partir des diiodoterpyridines **14** par couplage de Sonogashira avec l'alcyne **21** qui porte le deuxième hémisalphen.

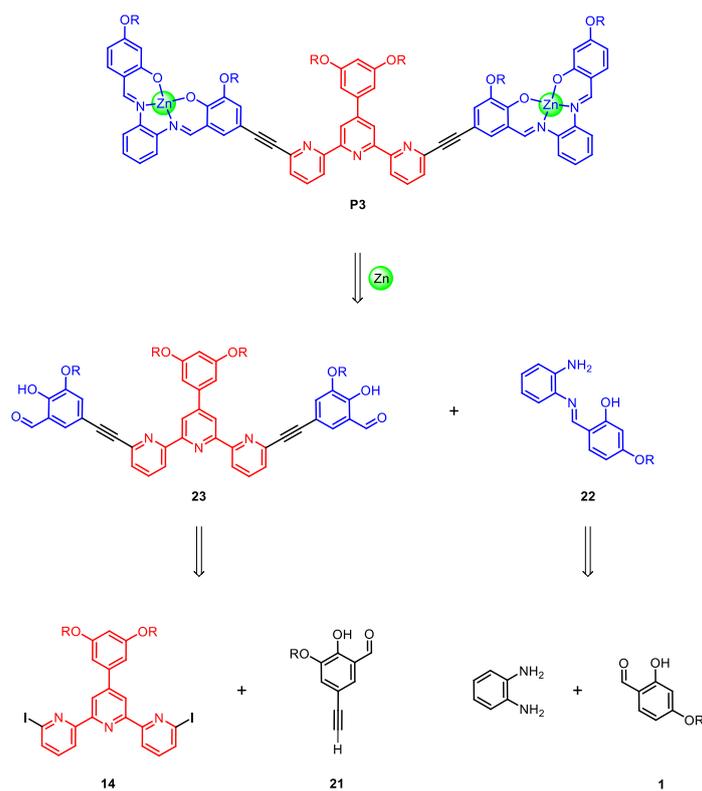
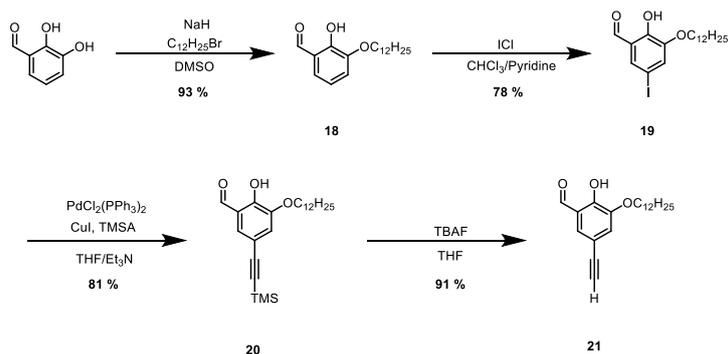


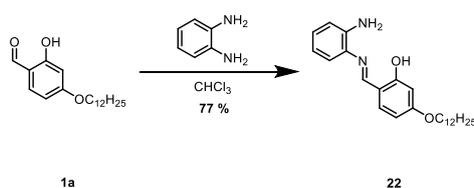
Schéma 40 - Rétrosynthèse de la pince **P3** par une étape finale de condensation des complexes salphens

c) Synthèse des pinces **P3**

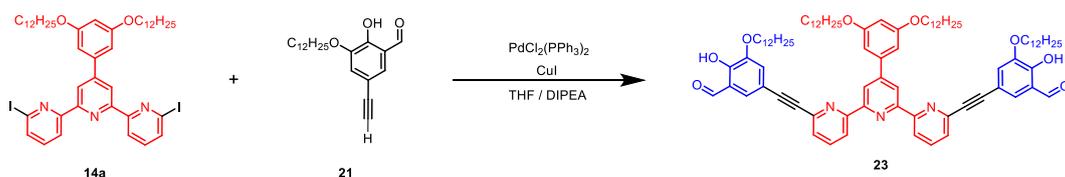
A nouveau, la synthèse d'une pince **P3** a été réalisée avec des chaînes alkyles $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ pour mettre au point les conditions réactionnelles. L'alkylation du 2,3-dihydroxybenzaldéhyde a été réalisée dans le DMSO en présence de 2,2 équivalents d'hydrure de sodium pour donner le produit monoalkylé **18** en position 3 avec une bonne sélectivité. En effet, le passage par un dianion permet une alkylation sur la position 3 moins stabilisée alors qu'une sélectivité en position 2 est rapportée avec le monoanion obtenu avec 1,1 équivalents de NaH.^[301] Le composé **8** a ensuite été iodé en position 5 par une substitution électrophile aromatique en présence de monochlorure d'iode dans un mélange de chloroforme et de pyridine. Le produit iodé **19** obtenu est ensuite engagé dans un couplage de Sonogashira avec le triméthylsilylacétylène qui permet de former l'alcyne protégé **20** qui est déprotégé en présence de fluorure de tétrabutylammonium. La déprotection employée précédemment en présence de K_2CO_3 dans THF/MeOH n'a pas été efficace pour déprotéger l'alcyne. L'alcyne vrai **21** est alors récupéré avec un bon rendement de 53 % sur quatre étapes (voir Schéma 41).

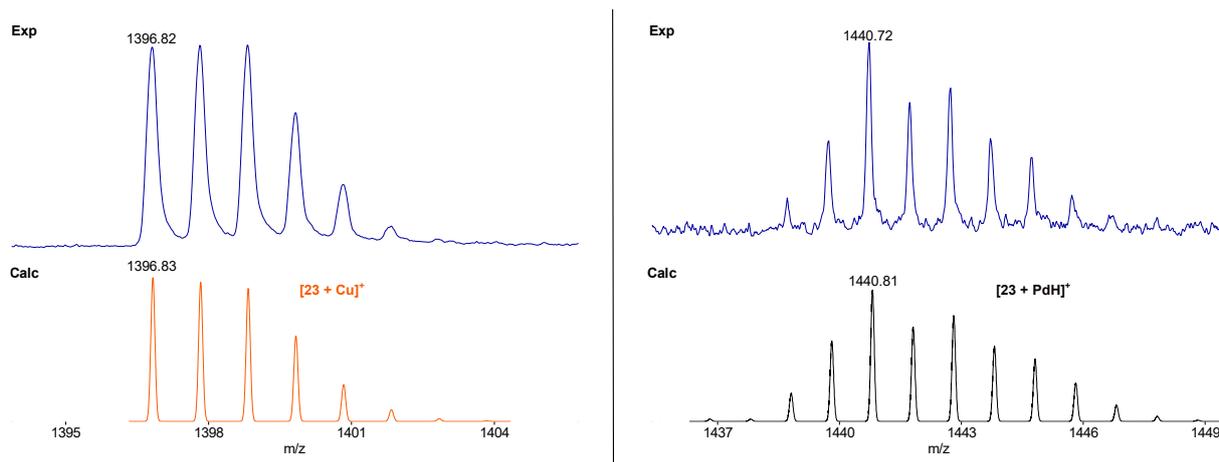

 Schéma 41 – Synthèse de l'alcyne vrai **21**

La synthèse de l'hémisalphen **22** est quant à elle réalisée par monocondensation du benzaldéhyde **1a** sur l'*orthophénylène*diamine. La réaction est menée dans le chloroforme en conditions diluées ($c = 16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et en présence d'un excès de diamine (2,0 équivalents) pour favoriser la formation du produit monocondensé **22**. La purification du composé sur colonne a été tentée mais ne permet pas d'obtenir **22** pur car le produit se décompose ou se symétrise *in situ*. Il est cependant possible de faire précipiter l'excès d'*orthophénylène*diamine dans l'éther de pétrole et d'obtenir après filtration et évaporation l'hémisalphen **22** avec 77 % de rendement (voir Schéma 42).


 Schéma 42 - Synthèse de l'hémisalphen **22**

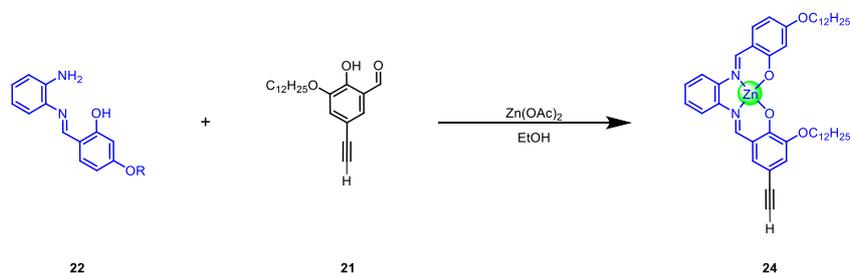
Nous avons alors pu procéder à la synthèse de la demi-pince **23** par double couplage croisé de Sonogashira entre l'alcyne **21** et la diiodoterpyridine **14a** (voir Schéma 43). Le produit final a pu être détecté par spectrométrie de masse MALDI-TOF sous sa forme complexée soit au cuivre(I) soit au palladium(II) présents dans le milieu réactionnel (voir Figure 112). Sous cette forme, il n'a pas été possible d'isoler le produit après purification par chromatographie sur colonne ou par recristallisation. Des tests de décomplexation en présence de ligands présentant des amines tertiaires (pour éviter la formation d'imines avec les aldéhydes libres) comme PMDTA ou tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine ont été effectués mais n'ont pas permis la purification de **23**. Comme aucun essai pour isoler **23** n'a été concluant, nous nous sommes donc dirigés vers une stratégie de synthèse alternative.


 Schéma 43 - Synthèse de la demi-pince **23** par double couplage croisé de Sonogashira

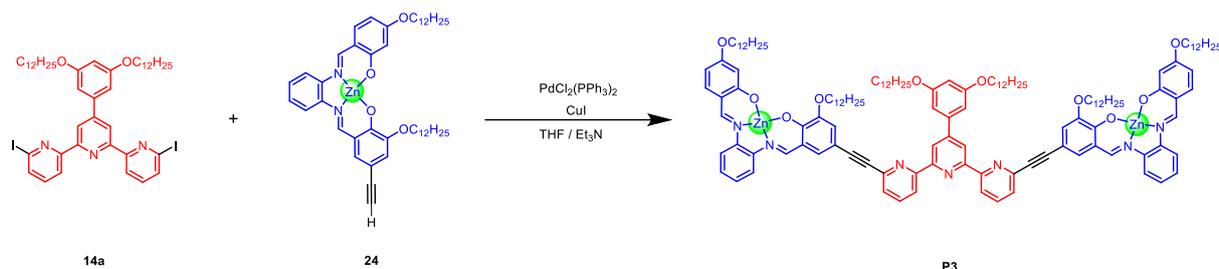
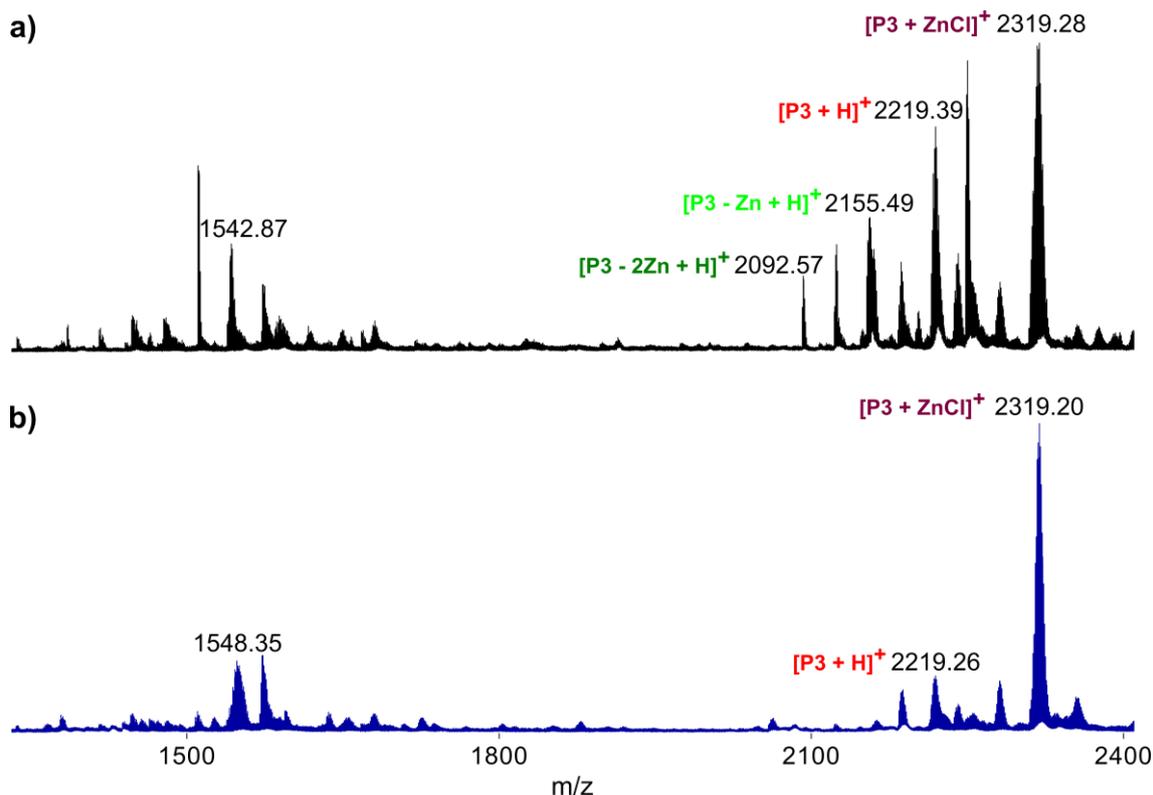

 Figure 112 - Analyse MALDI-TOF de la demi-pince **21**

d) Synthèse des pinces **P3** : nouvelle stratégie

La synthèse des complexes zinc(II) salphen n'a pas été envisagée en amont de la dernière étape pour des raisons de labilité du zinc(II) dans le complexe. La deuxième stratégie de synthèse se penche tout de même sur la formation du complexe alcyne asymétrique **24** par condensation de **21** et **22** en présence d'acétate de zinc (voir Schéma 44). Le complexe est isolé par filtration avec un assez bon rendement de 72 %.


 Schéma 44 - Synthèse du complexe **24**

Le couplage croisé de **23** et **14a** a ensuite été testé dans les conditions classiques utilisées pour les autres pinces, soit un équivalent d'alcyne par iode sur la terpyridine (voir Schéma 45). Le suivi par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la réaction révèle un mélange de plusieurs espèces que l'on peut attribuer à différentes pinces (voir Figure 113a). La pince **P3** attendue est détectée dans sa forme ouverte à $m/z = 2219,39 [M+H]^+$ et principalement dans sa forme fermée à $m/z = 2319,28 [M+ZnCl]^+$. Des pinces partiellement ou complètement démétallées sont également observées à $m/z = 2155,49 [M+H]^+$ et $m/z = 2092,57 [M+H]^+$ respectivement. Cette observation n'est pas très étonnante au vu de la labilité du zinc. Le produit d'homocouplage du complexe **24** est quant à lui détecté à $m/z = 1542,87 [M]^+$. Les produits issus de la transmétallation de la pince, s'ils existent dans le milieu, ne sont pas détectés en MALDI-TOF. La nouvelle stratégie de synthèse permet donc bien de former le produit attendu.


 Schéma 45 - Synthèse de la pince **P3** par double couplage de Sonogashira

 Figure 113 - Analyse MALDI-TOF de la pince **P3** : a) Milieu réactionnel, b) Après purification

Les complexes zinc(II) n'étant pas stables sur silice, la purification de la pince a été réalisée par traitement au PMDTA pour retirer les métaux complexés par la terpyridine suivi d'une recristallisation dans le méthanol. L'analyse MALDI-TOF révèle alors la disparition de certaines espèces, notamment les pinces démétaillées ($m/z = 2092,57$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ et $m/z = 2155,49$ $[\text{M}+\text{H}]^+$) (voir Figure 113b). La modélisation des massifs isotopiques permet de montrer que les espèces détectées au-dessus de $m/z = 2100$ correspondent en majorité à la pince **P3** dont deux formes fermées avec Cu^+ et ZnCl^+ , ce qui tend à indiquer que la tentative de réouverture avec PMDTA n'a pas été efficace (voir Figure 114). Des espèces de plus faible masse sont toujours présentes cependant, ce qui indique qu'une purification supplémentaire reste nécessaire (voir Figure 113b).

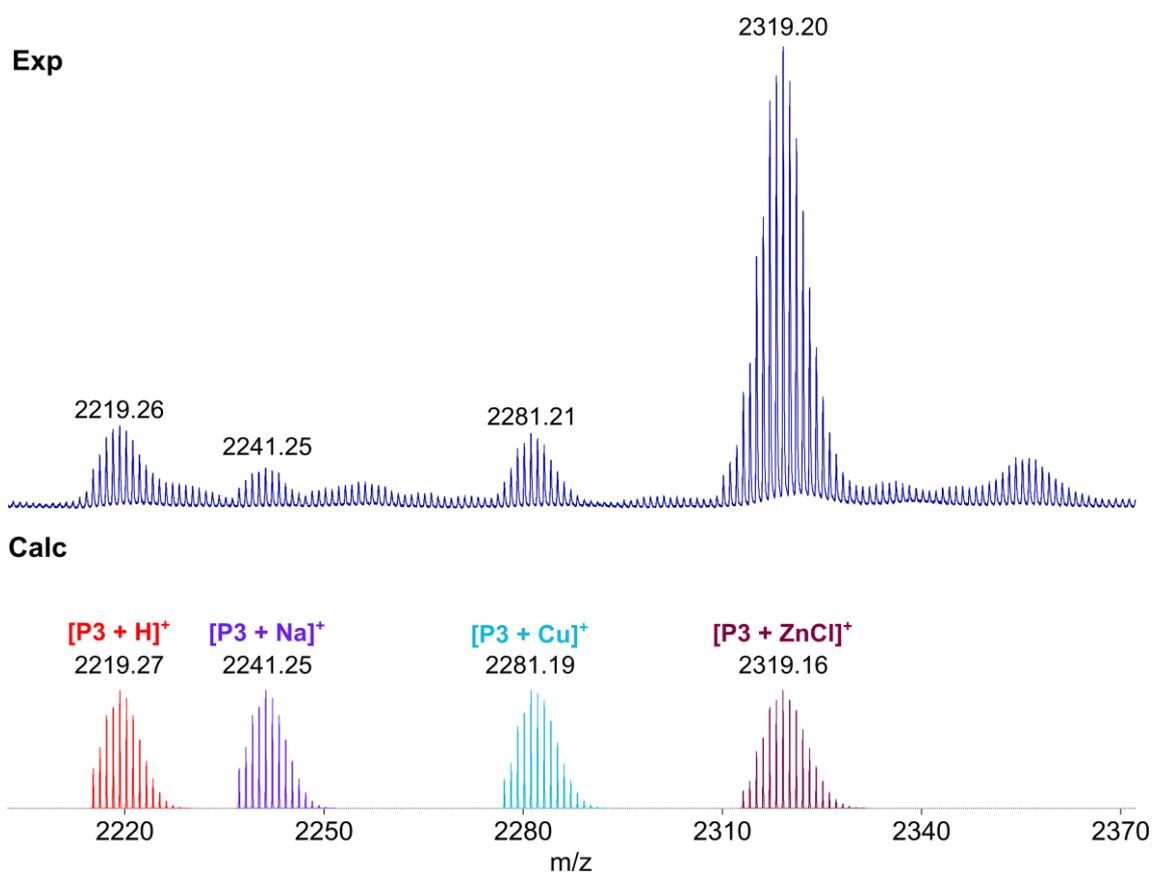


Figure 114 - Analyse MALDI-TOF de la pince **P3** après purification : modélisation des massifs isotopiques

Des analyses RMN ont également été effectuées afin d'évaluer la pureté de **P3**. Les signaux en RMN 1H dans le THF- d_8 et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 se sont à nouveau avérés trop larges même à chaud (respectivement 333 K et 360 K) pour pouvoir attribuer les signaux (voir Figure 115). L'ajout de tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine pour tenter d'éliminer les traces de métaux donne des signaux un peu plus résolus mais entraîne l'apparition de signaux autour de 10 ppm. Ces signaux peuvent correspondre à des aldéhydes issus d'une démétallation et décomposition des imines du salphen, indiquant que l'ajout de tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine n'est pas adapté.

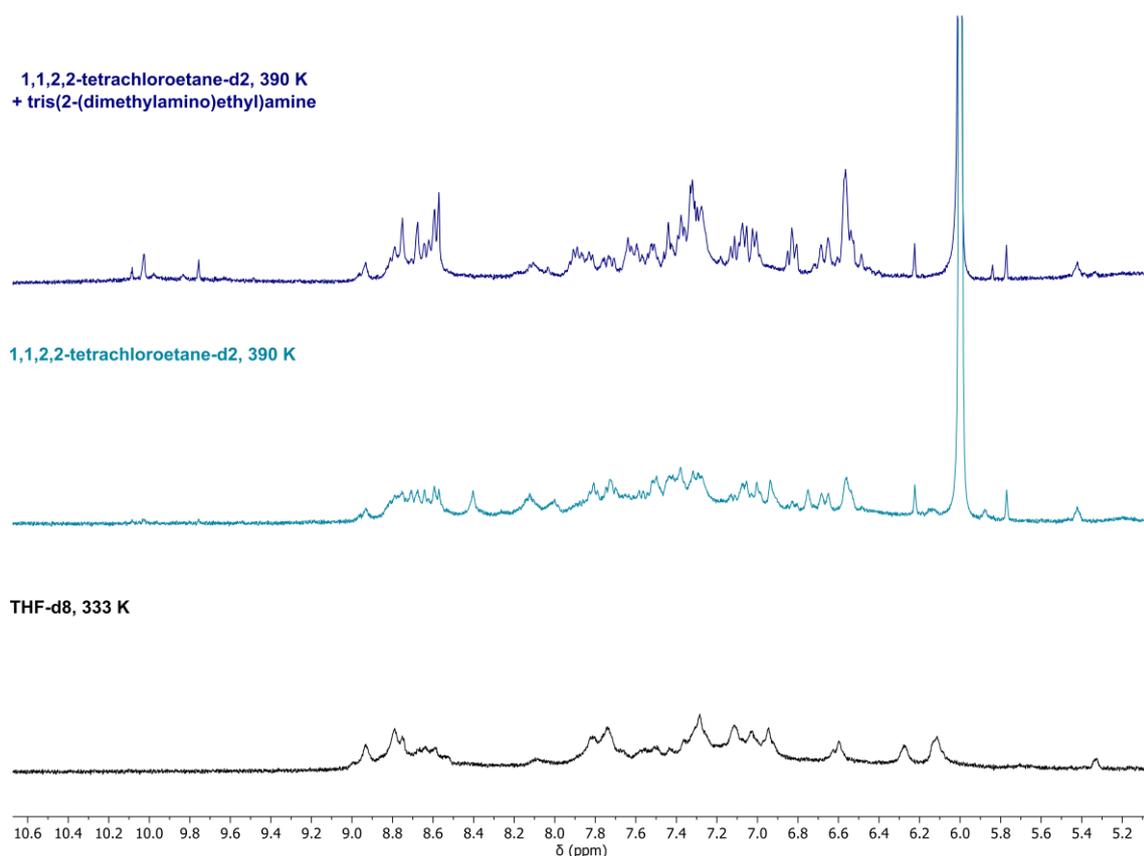


Figure 115 - Analyse RMN (¹H, 400 MHz) à chaud de la pince **P3** dans THF-d₈ et 1,1,2,2-tétrachloroéthane-d₂

Cette seconde stratégie de synthèse paraît prometteuse pour former la pince **P3** malgré une décoordination partielle du zinc observée dans le milieu réactionnel. L'analyse par spectrométrie de masse montre que ces produits de démétallation ont été éliminés lors de la purification, mais des espèces de masses plus faibles non identifiées mais proches de la masse du produit d'homocouplage restent présentes. L'analyse par RMN a révélé des signaux très larges quelles que soient les conditions étudiées, ne permettant pas de conclure sur la pureté et la conformation de la pince. La purification de **P3** devra donc être améliorée afin de l'isoler complètement des autres sous-produits de la réaction. La stabilité de la pince sur silice étant faible, une purification par chromatographie d'exclusion stérique est envisagée car elle avait été efficace pour purifier la précédente pince zinc(II) développée au laboratoire.^[182]

III) Stratégies de post-fonctionnalisation des systèmes platine(II)

Après nous être intéressés à l'inversion du mouvement des pinces platine(II) et à la modification du métal avec les pinces zinc(II), nous pouvons remarquer que tous ces systèmes comportent uniquement des chaînes alkyles. Ce choix de design a été réalisé pour utiliser des interactions intermoléculaires de Van der Waals mais nous confine aux solvants organiques apolaires (notamment les solvants aromatiques). Dans la démarche de créer de nouveaux systèmes organogélateurs, l'implémentation dans le design de nouveaux types de chaînes est nécessaire afin de faire appel à d'autres types d'interactions intermoléculaires (liaison H, liaison halogène, interactions ioniques...) et de viser la gélation de solvants polaires et peu toxiques comme le DMSO ou l'eau.

1) Concept

La synthèse des pinces **P1** développée dans le chapitre III présente une limitation majeure dans sa modularité car l'introduction des chaînes alkyles se fait dès la première étape de synthèse. Cela oblige donc à refaire toute la synthèse depuis le début pour changer de longueur ou type de substituants. Nous avons donc cherché à mettre au point une méthode permettant d'introduire les chaînes latérales le plus tard possible dans la synthèse. Une post-fonctionnalisation a pour avantage de faciliter la diversification de la famille des pinces en variant plus facilement le type et la longueur des chaînes et devrait permettre d'explorer une plus grande diversité de solvants.

Dans un premier temps, le développement d'une méthode de post-fonctionnalisation de complexes platine(II)-salphen qui sont inertes et dont la synthèse est maîtrisée a été privilégiée. L'idée est d'introduire un groupement sur le ligand salphen qui pourra être modifié pour fixer les chaînes latérales avec un rendement presque quantitatif afin de pouvoir réaliser la réaction plusieurs fois sur le même composé (voir Figure 116). Plusieurs méthodes de post-fonctionnalisation peuvent être envisagées :

- (i) Une alkylation en dernière étape sur une pince portant des salphen-OH. Ce chemin de synthèse avait été exploré par de précédents stagiaires du laboratoire mais la méthode s'est heurtée à la très faible solubilité des complexes salphen non alkylés. Nous en avons conclu que la substitution par de petites chaînes portant le groupement modifiable serait plus adaptée.
- (ii) Une méthode classique de post-fonctionnalisation est la réaction de CuAAC (cycloaddition d'alcyne catalysée au cuivre) décrite en 2002 par Sharpless et Meldal, très utilisée pour sa grande tolérance fonctionnelle et sa grande efficacité.^[302-304] La limitation de l'emploi de la CuAAC dans notre cas est la stabilité des fonctions alcyne ou azoture dans le chemin de synthèse actuel des pinces.
- (iii) Un autre groupement fonctionnel modifiable est le groupement ester du fait de sa stabilité et de la possibilité de le modifier par transestérification ou synthèse d'amides. Ce dernier est notamment utilisé en chimie des polymères pour sa grande stabilité et les possibilités de post-fonctionnalisation qu'il offre.^[305,306] De plus, la possibilité de synthétiser des chaînes portant des groupement amides est intéressante pour leur capacité à former des réseaux de liaisons hydrogène et ont été plusieurs fois décrites pour leur utilité dans l'autoassemblage de structures supramoléculaires.^[307-310]

La voie de synthèse actuelle de nos pinces commutables semble compatible avec la fonction ester, qui a donc été sélectionnée en tant que groupement post-fonctionnalisable. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Mari-Béatrix Onzimba Lenyungo et Anna Menous dans le cadre de leurs stages de Master 2 et Licence 3 respectivement.

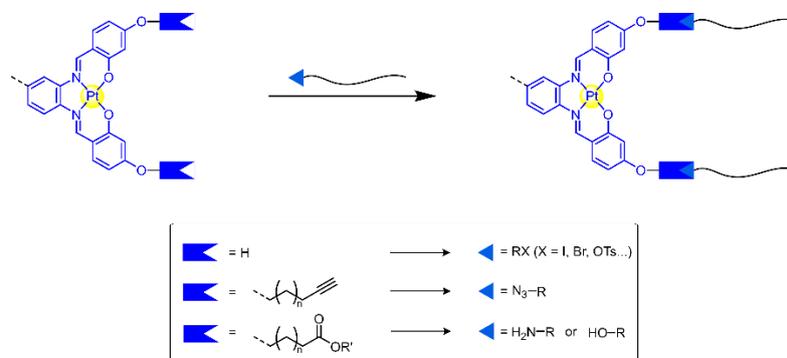


Figure 116 - Principe de la post-fonctionnalisation des complexes platine(II)-salphen

2) Post-fonctionnalisation des complexes platine(II)-salphen : stratégie ester

a) Synthèse des complexes ester

Le groupement ester choisi est un ester éthylique porté par une chaîne *n*-butyle. Le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde est donc fonctionnalisé par le bromobutyrate d'éthyle dans les conditions d'alkylation classiques décrites jusqu'ici pour donner le composé **25**, qui est ensuite condensé avec le 4-bromo-1,2-diaminobenzène pour donner le complexe de zinc(II) **26**. Ce dernier est transmétallé par du platine(II) dans le DMSO en présence de PtCl_2 . Nous avons ainsi obtenu le complexe **27** portant deux chaînes butyrate d'éthyle avec un rendement correct de 37 % sur trois étapes (voir Schéma 46).

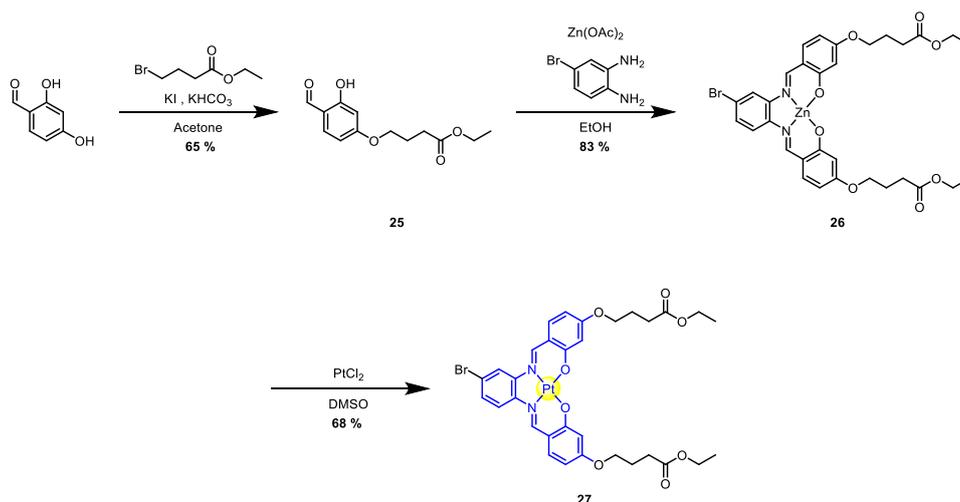
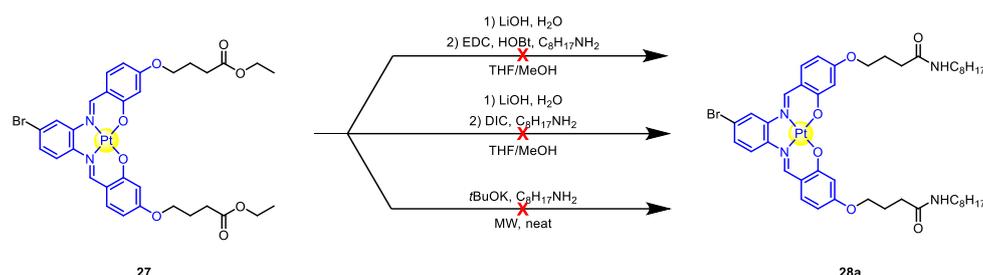


Schéma 46 - Synthèse du complexe diester **27**

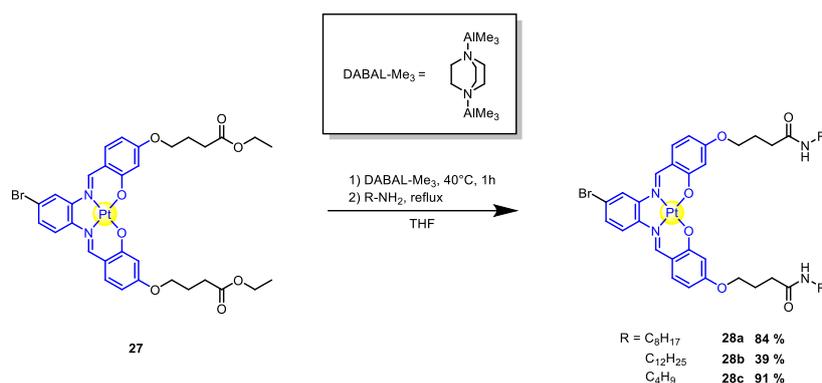
b) Amidification avec des amines aliphatiques

La méthodologie pour former des amides à partir des complexes salphen ester a tout d'abord été étudiée sur le complexe **27** avec l'octylamine. Le premier chemin de synthèse testé a été la saponification de l'ester *in situ* suivie de plusieurs conditions de synthèse d'amide, mais aucune condition n'a permis de former le produit désiré et seul l'acide carboxylique a été récupéré (voir Schéma 47). La méthode a également été testée en isolant et purifiant l'acide carboxylique avant couplage peptidique mais aucune conversion n'a été observée.

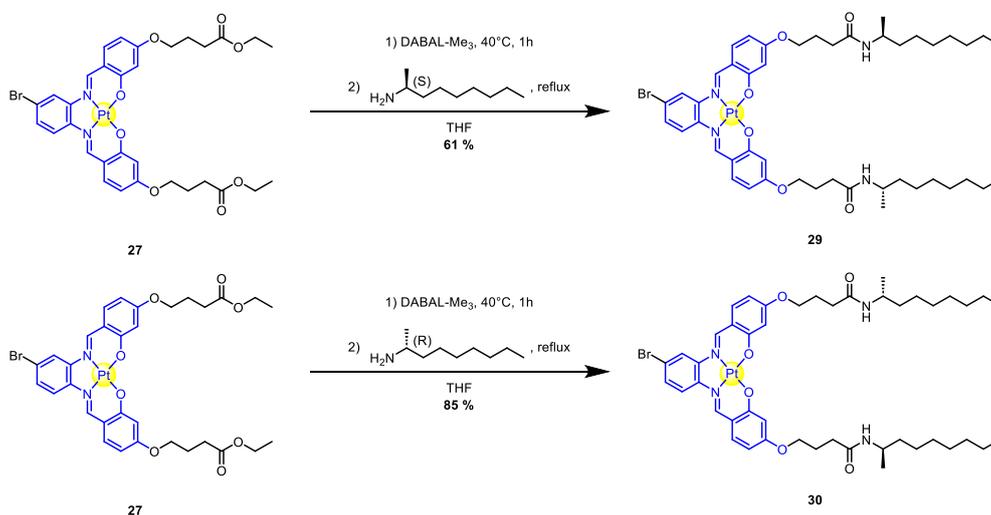
Schéma 47 - Synthèse du complexe diamide **28a** par saponification

La deuxième méthode envisagée a été celle de l'activation de l'ester par un acide de Lewis tel que le triméthylaluminium. Le groupe de Dodds a décrit l'utilisation d'un adduit entre le DABCO et AlMe₃ nommé DABAL-Me₃ pour la formation d'amides à partir d'esters et d'acides carboxyliques. [311,312] Cet adduit est commercial sous forme solide et stable à l'air contrairement au triméthylaluminium seul, le rendant facile d'utilisation. Le DABAL permet de former en une seule étape des amides à partir d'esters méthyliques sans passer par une étape de saponification, ce qui est particulièrement intéressant dans notre cas. Cette réaction a donc été testée pour la formation de complexes salphens portant des amides aliphatiques.

Le complexe **27** a été pré-activé par le DABAL-Me₃ pendant une heure à 40°C puis l'octylamine a été introduite et le mélange porté à reflux. L'analyse du brut réactionnel par spectrométrie de masse ESI-TOF montre que la conversion des esters en amides est totale. Après une neutralisation de l'aluminium en milieu basique avec une solution de sel de Rochelle (tartrate de sodium et potassium), une étape de recristallisation dans l'éthanol nous a permis de récupérer le complexe diamide **28a** avec un très bon rendement de 84 %. La réaction a pu être réalisée avec d'autres longueurs de chaînes alkyles pour donner les complexes **28b** et **28c** avec des rendements isolés de 39 % et 91 % (voir Schéma 48). Le faible rendement pour **28b** s'explique par des conditions de purification non optimisées.

Schéma 48 - Synthèse des complexes diamide **28** par activation au DABAL-Me₃

La post-fonctionnalisation des sels par la méthodologie DABAL-Me₃ offre ainsi la possibilité de moduler facilement le type de chaînes. Une propriété jusqu'ici inexplorée dans ce travail a donc été étudiée en utilisant des chaînes aliphatiques : la chiralité. En effet, des monomères chiraux peuvent conduire à des structures autoassemblées chirales qui, comme le montrent les différents exemples de la littérature, sont capables d'exprimer des propriétés d'intérêt comme l'émission de lumière polarisée, la catalyse asymétrique ou encore des propriétés de reconnaissance chirale.^[313,314] Pour générer des complexes salen chiraux, notamment pour des applications catalytiques, il est d'usage d'utiliser un énantiomère du *trans*-cyclohexane-1,2-diamine.^[315,316] Dans notre cas, nous avons décidé d'utiliser la possibilité de post-fonctionnaliser les ligands salphen pour introduire de la chiralité par les chaînes latérales. La réaction de transamidification promue par le DABAL-Me₃ a par ailleurs montré dans la littérature des propriétés de rétention d'énantiométrie avec des amines chirales.^[311,312]

Schéma 49 - Synthèse des complexes chiraux **29** et **30**

Ainsi, le complexe **27** a été engagé dans une synthèse d'amide avec le (S)-2-aminononane et le (R)-2-aminononane pour former les complexes **29** et **30** (voir Schéma 49). Les complexes ont été caractérisés par RMN et spectrométrie de masse. La réaction de DABAL est connue pour retenir l'énantiométrie de l'amine mais l'excès énantiomérique des complexes **29** et **30** n'a pour l'heure pas été évalué. Des études en HPLC chirale, dichroïsme circulaire, et des mesures de pouvoir rotatoire sont prévues afin de le déterminer.

L'intérêt de ces complexes est de pouvoir étudier l'influence de la chiralité des chaînes sur les structures autoassemblées. En effet, nous avons vu précédemment que les chaînes latérales avaient très probablement un rôle dans l'autoassemblage du réseau par des interactions de Van der Waals qui permettent l'agrégation des fibrilles. Ainsi, des chaînes chirales pourraient induire une chiralité dans les fibres du réseau voire même dans la structure de l'assemblage 1D des complexes et mener à la formulation de gels aux propriétés chirales. De plus, les travaux précédents ont montré que la structure fermée des pinces platine(II) **XXVIII** fermées est hélicoïdale mais racémique.^[178,220] Nous pouvons alors penser que l'introduction de chaînes chirales favoriserait une hélicité spécifique et ainsi apporter des propriétés de chiralité au système : émission de lumière polarisée, reconnaissance chirale, etc.

c) Utilisation de chaînes oligo éthylène glycol (OEG)

La méthode de synthèse d'amide au DABAL-Me₃ s'est avérée adaptée pour plusieurs longueurs de chaînes aliphatiques et nous avons donc testé de fonctionnaliser les salphens avec d'autres types de chaînes latérales. Pour modifier leur solubilité et viser la gélification de solvants polaires, nous avons envisagé d'utiliser des chaînes tétraéthylène glycol.

Le tétraéthylèneglycol-amine **33** nécessaire n'étant pas commercial, sa synthèse a été réalisée à partir du tétraéthylèneglycol monométhyléther. La fonction alcool du réactif a été transformée en groupement partant tosylate par réaction en milieu basique avec le chlorure de tosyloyle. Cette étape donne le composé activé **31** qui réalise une SN₂ avec NaN₃ dans le DMF pour obtenir l'azoture **32**. Ce composé est alors soumis à une réduction de Staudinger en présence de triphénylphosphine pour générer quantitativement le tétraéthylène glycol monométhyléther amine **33** avec un bon rendement de 63 % sur trois étapes (voir Schéma 50a). La fonctionnalisation de **27** avec la chaîne **33** a ensuite été réalisée avec un rendement de 55 % en utilisant les conditions au DABAL décrites précédemment (voir Schéma 50b).

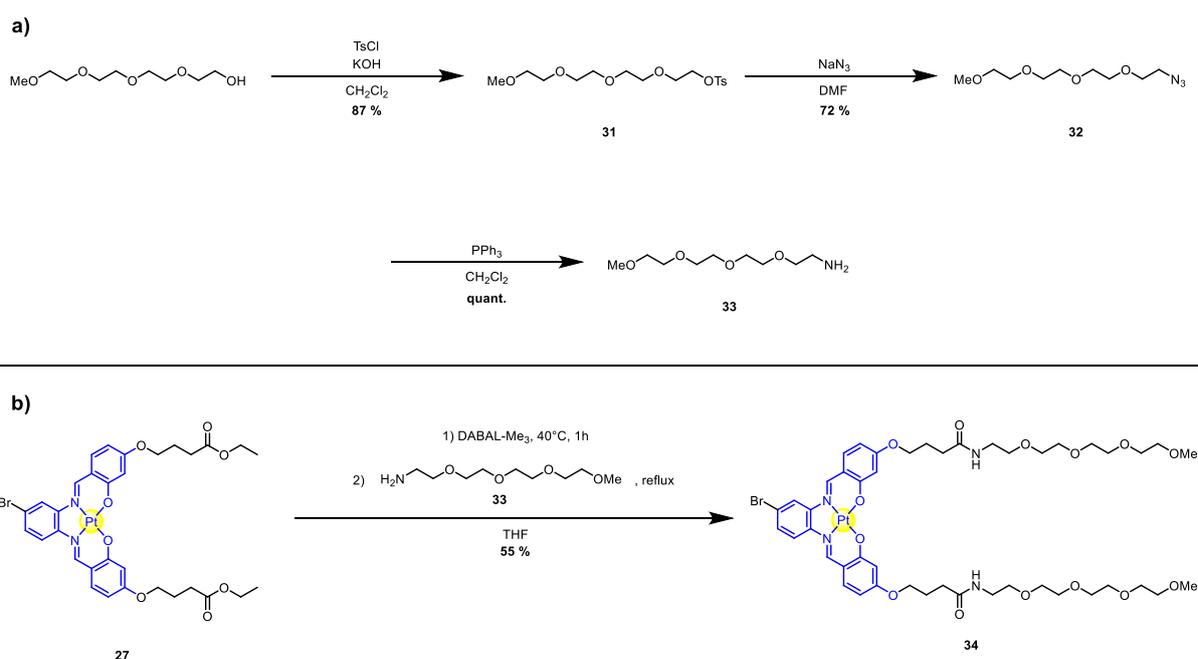
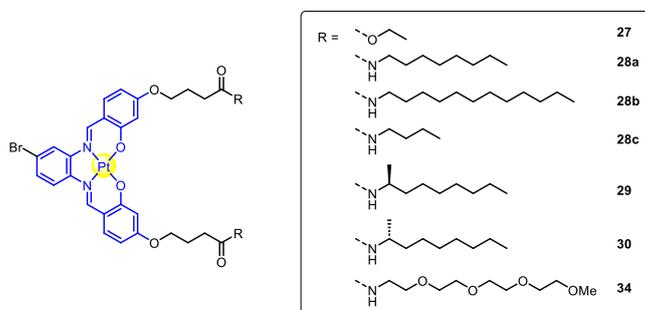


Schéma 50 - a) Synthèse de l'amine **33**, b) Synthèse du salphen OEG **34**

3) Vers de nouvelles propriétés de gélation

Les propriétés d'organogélation des complexes platine(II) fonctionnalisés par des chaînes amide ont été évaluées dans une sélection de solvants organiques usuels par la méthode du tube renversé à $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (voir Table 5). Le complexe éthyl-ester **27** ne présente aucun comportement de gélation dans les solvants testés et est généralement très peu soluble. Les complexes **28**, **29** et **30** portants des amides aliphatiques ont montré un comportement différent des complexes sans amide analogues **3** en ne gélifiant aucun solvant aromatique, mais étant capables de gélifier le chloroforme. Nous observons ainsi une modification des propriétés de gélation des complexes platine(II)-salphen du fait du groupement amide qui modifie les interactions intermoléculaires mais également la solubilité des complexes.

La taille des chaînes aliphatiques introduites par la transamidification joue également un rôle dans la gélation comme statué plus tôt. Les composés **28a**, **29** et **30** qui portent des chaînes de longueurs proches présentent des propriétés de gélation dans l'hexanol qui ne sont pas retrouvées avec **28b** et **28c** car la longueur des chaînes modifie leurs interactions avec le solvant. L'introduction d'un centre stéréogène dans les chaînes ne semble pas modifier qualitativement les propriétés de gélation.



Solvant	27	28a	28b	28c	29	30	34
DCM	S	S	S	F	S	S	S
CHCl ₃	S	G	G	A	G	G	S
Toluène	F	F	S	F	F	F	G
Xylène	F	F	S	F	F	F	G
EtOH	F	F	F	F	F	F	S
CyH	I	I	I	I	I	I	I
Hexanol	F	G	F	A	G	G	S
DMSO	F	S	F	F	S	S	S
DMF	F	S	S	F	S	S	S
MeCN	I	I	I	I	I	I	G
H ₂ O	I	I	I	I	I	I	G
THF	S	S	S	F	S	S	S

Table 5 - Criblage de gélation des complexes salphen amide dans divers solvants organiques (Gel après refroidissement = G, Soluble = S, Faiblement soluble = F, Insoluble = I, Agrégation = A)

Le comportement le plus intéressant est celui du complexe **34** portant des chaînes tétraéthylène glycol. Ce dernier est en effet capable de former des gels dans le toluène, le xylène et l'acétonitrile pour les solvants organiques mais également de former des hydrogels. L'obtention d'un hydrogel représente une avancée majeure vers l'objectif de formuler des hydrogels commutables avec des pinces moléculaires.

La structure de l'hydrogel a donc été investiguée de manière préliminaire par cryo-ME (voir Figure 117). Les images obtenues sur l'hydrogel de **34** montrent bien la présence d'un réseau fibrillaire dont les fibrilles, d'un diamètre de 7,5 nm, présentent visuellement une faible tendance à l'agrégation comparé aux systèmes observés précédemment (voir Figure 117a). L'analyse élémentaire des fibres présentée dans la Figure 117d nous confirme la présence de platine dans ces structures et donc que ces dernières sont bien constituées du complexe de platine(II) **34**. De façon surprenante, nous avons pu observer la présence de fibrilles micrométriques présentant des structures hélicoïdales dans tout l'échantillon (voir Figure 117b et Figure 117c). Cette hélicité est aussi bien observée chez de longues fibres que chez de petits assemblages comme dans la Figure 117c. Une hypothèse pouvant expliquer l'apparition de cette structure secondaire dans l'assemblage est celle de la très faible affinité entre le cœur aromatique apolaire du salphen et le solvant qui tend à créer un environnement local hydrophobe par l'hélicité de la structure qui est ainsi stabilisée. Cette hypothèse reste cependant à confirmer en élucidant la structure de l'assemblage par d'autres techniques (SAXS, MEB, dichroïsme circulaire, etc...).

Ce résultat d'hydrogélotion est très prometteur pour les futures applications de nos systèmes de pinces commutables car il ouvre la voie au domaine des hydrogels à base de complexes de platine(II) dont les applications, notamment médicales, sont multiples. ^[317,318]

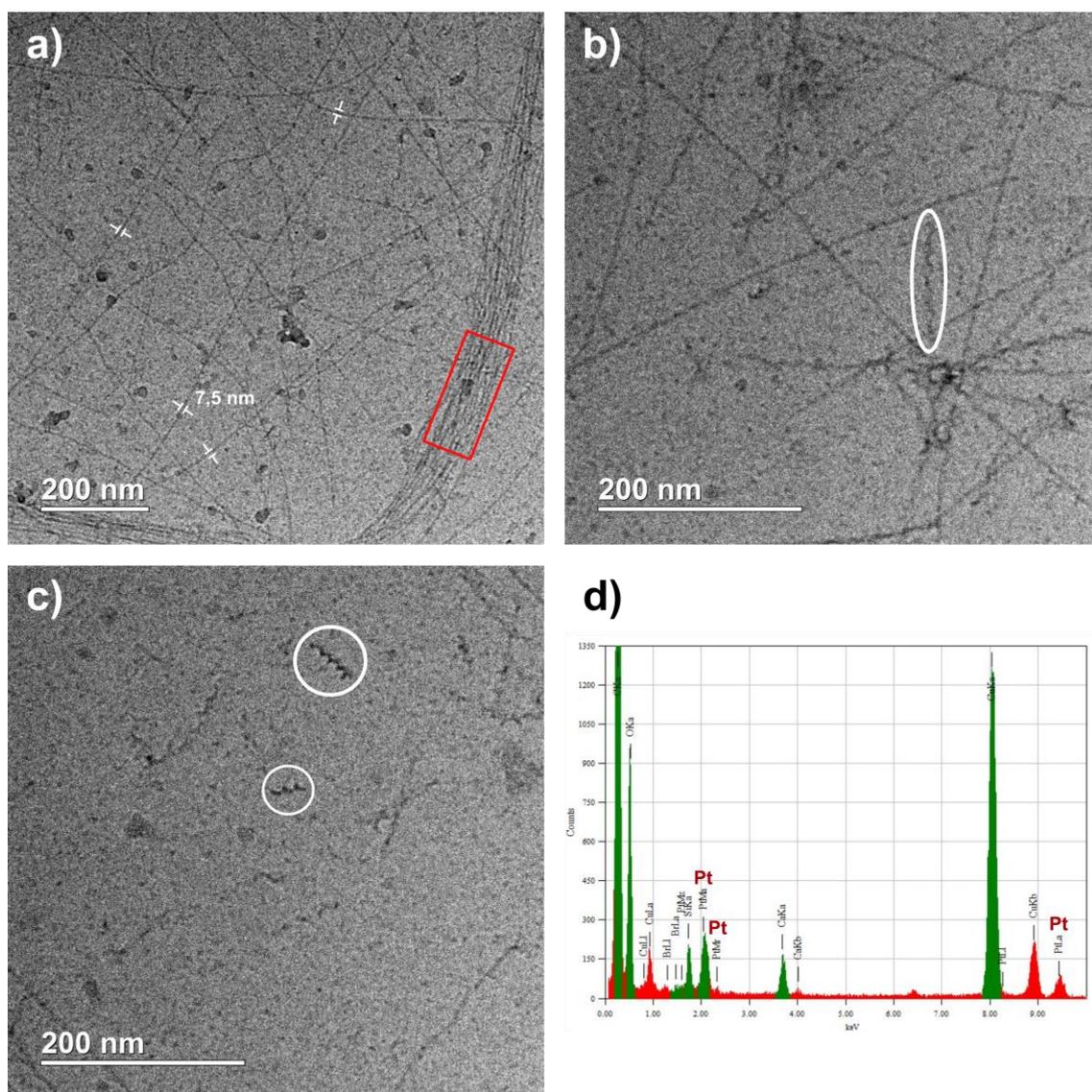


Figure 117 - Analyse par Cryo-ME d'un gel de **34** dans l'eau : a) x 20k, b) x 40k, c) x 40k, d) Analyse élémentaire de la zone rouge

Ainsi, nous pouvons voir que la modulation de la substitution de la pince peut ouvrir vers des comportements de gélification de nouveaux solvants et notamment de l'eau. Cette méthodologie de post-fonctionnalisation permet un criblage de substitution plus efficace pour étendre les domaines d'application des systèmes. Cette approche fonctionnant bien pour les complexes salphens, nous avons envisagé de l'utiliser directement sur les pinces moléculaires.

4) Synthèse de pinces moléculaires post-fonctionnalisables

Nous avons ainsi choisi de synthétiser une pince **P5** complètement post-fonctionnalisable portant des groupement esters non seulement sur les complexes platine(II)-salphen mais également sur la terpyridine.

En premier lieu, le complexe bromé **27** a été engagé dans le chemin réactionnel déjà décrit pour former les complexes platine(II)-salphen alcyne vrai : couplage de Sonogashira avec TMSA suivi d'une déprotection du TMS. Cette fois-ci, pour ne pas saponifier les esters, la déprotection a été réalisée avec TBAF dans le THF plutôt que K_2CO_3 dans THF/MeOH (voir Schéma 51). On obtient ainsi le complexe alcyne vrai **36** qui sera engagé la synthèse de la pince ester.

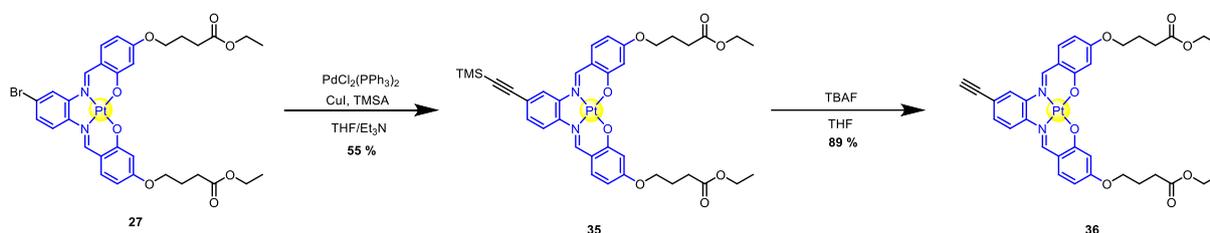


Schéma 51 - Synthèse de l'alcyne **36**

Nous avons également procédé à la synthèse de l'unité terpyridine fonctionnalisée par des esters. Tout d'abord le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde a subi une double alkylation par le bromobutyrate d'éthyle pour donner le benzaldéhyde **37** qui est alors engagé dans une réaction de Kröhnke avec le bromoacetylpyridine **X**. La terpyridine obtenue est cependant isolée sous forme d'acide carboxylique du fait des conditions basiques de la réaction qui entraînent une saponification des esters. La terpyridine **38** étant peu soluble, elle est réestérifiée dans des conditions de Fisher par catalyse acide dans l'éthanol pour donner la dibromoterpyridine **39**. Cette dernière subit alors une réaction de Finkelstein aromatique pour obtenir la diiodoterpyridine ester **40** avec un rendement global de 12 % sur quatre étapes.

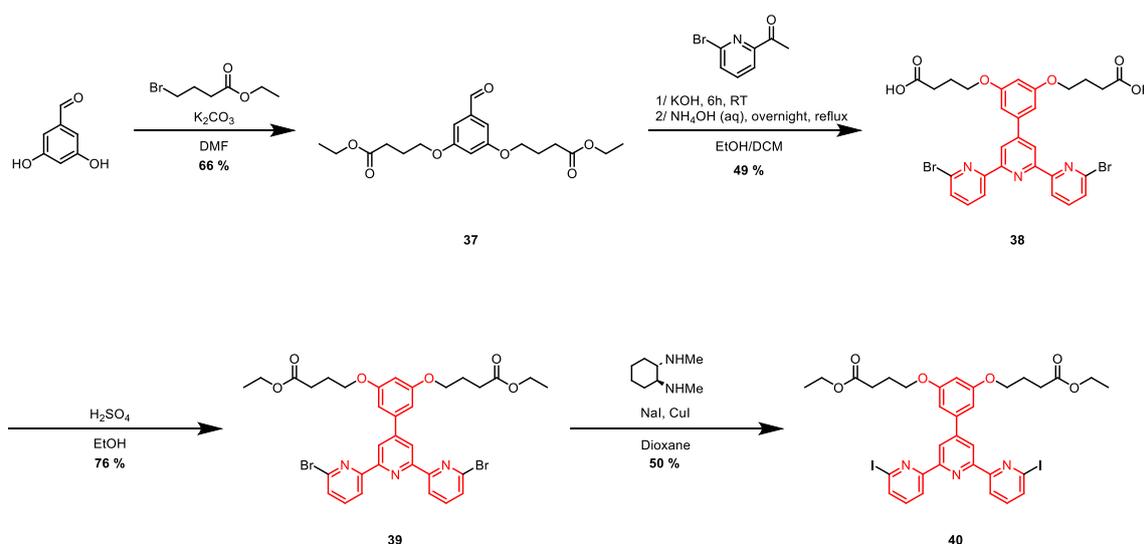


Schéma 52 - Synthèse de la diiodoterpyridine ester **40**

Deux types des pinces esters ont alors été synthétisées à partir du complexe **36** : la pince **P4** dont la terpyridine porte des chaînes alkyles $n-C_{12}H_{25}$ et la pince **P5** où la terpyridine porte les groupements

esters (voir Schéma 53). Le choix de ces deux designs de pinces a été fait pour obtenir deux schémas de fonctionnalisation : différenciée entre salphen et terpyridine avec **P4** (notamment intéressante pour créer des molécules amphiphiles ou pour la fermeture chirale des pinces), et une fonctionnalisation homogène sur toute la pince avec **P5** (pour maximiser les interactions grâce aux chaînes comme dans le design de **P1**). La question de l'efficacité de la post-fonctionnalisation par la réaction au DABAL-Me₃ s'est également posée. Ainsi une pince où la réaction doit être faite quatre fois et une autre six sont des bons tests pour cette méthode.

Les deux pinces ont été formées par double couplage croisé de Sonogashira et isolées par recristallisation dans l'éthanol avec un rendement de 90 % pour **P4** et 78 % pour **P5**. La formation de ces deux pinces a été confirmée par spectrométrie de masse MALDI-TOF (voir Figure 118).

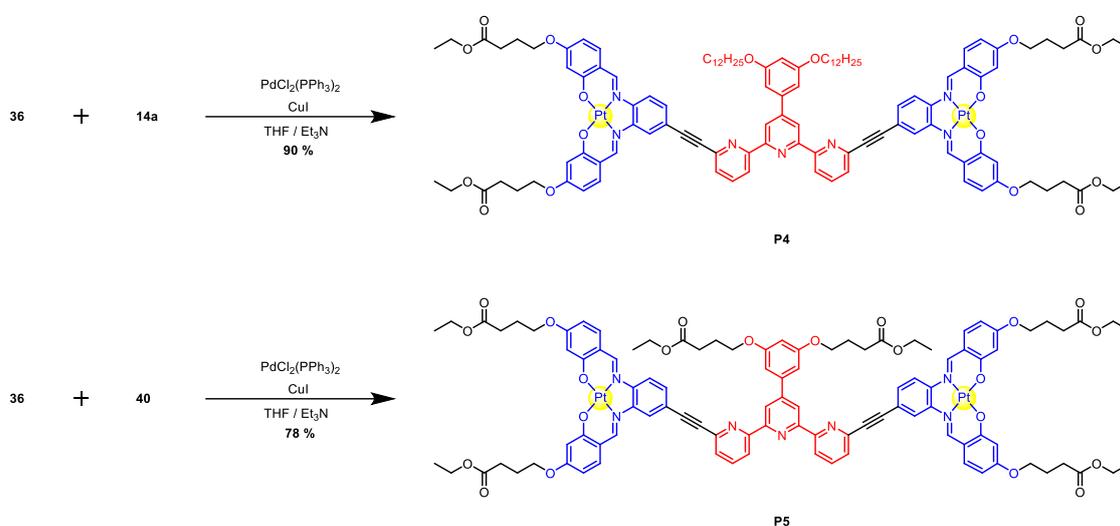


Schéma 53 - Synthèse des pinces post-fonctionnalisables **P4** et **P5**

Les pinces et **P4** et **P5** ont également été étudiées par RMN à haute température comme les pinces précédentes. L'analyse préliminaire à 380 K dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane-d₂ montre pour les deux pinces des signaux assez résolus pour être analysés. L'attribution à l'aide d'expériences 2D n'a pas encore été réalisée. Cependant, la comparaison des signaux dans la zone aromatique entre **P4**, **P5** et la pince **P1b** (qui a elle été complètement étudiée, voir Chapitre III) montre des spectres similaires qui nous permettent de confirmer que les pinces ont bien été formées et présentent un faible taux d'impureté comme **P1b** (voir Figure 119). De plus amples analyses seront effectuées afin d'attribuer complètement les signaux de **P4** et **P5**.

La synthèse de **P4** et **P5** nous permet ainsi d'envisager la post-fonctionnalisation des pinces platine(II) de deux manières : une fonctionnalisation uniforme dans le cas de **P5**, et une post-fonctionnalisation uniquement sur les complexes salphen dans le cas de **P4** où la terpyridine porte un second type de chaînes pour des raisons de solubilité. Des tests de post-fonctionnalisation pourront donc être réalisés dans l'avenir, notamment avec les chaînes OEG, afin de formuler de nouveaux matériaux commutables.

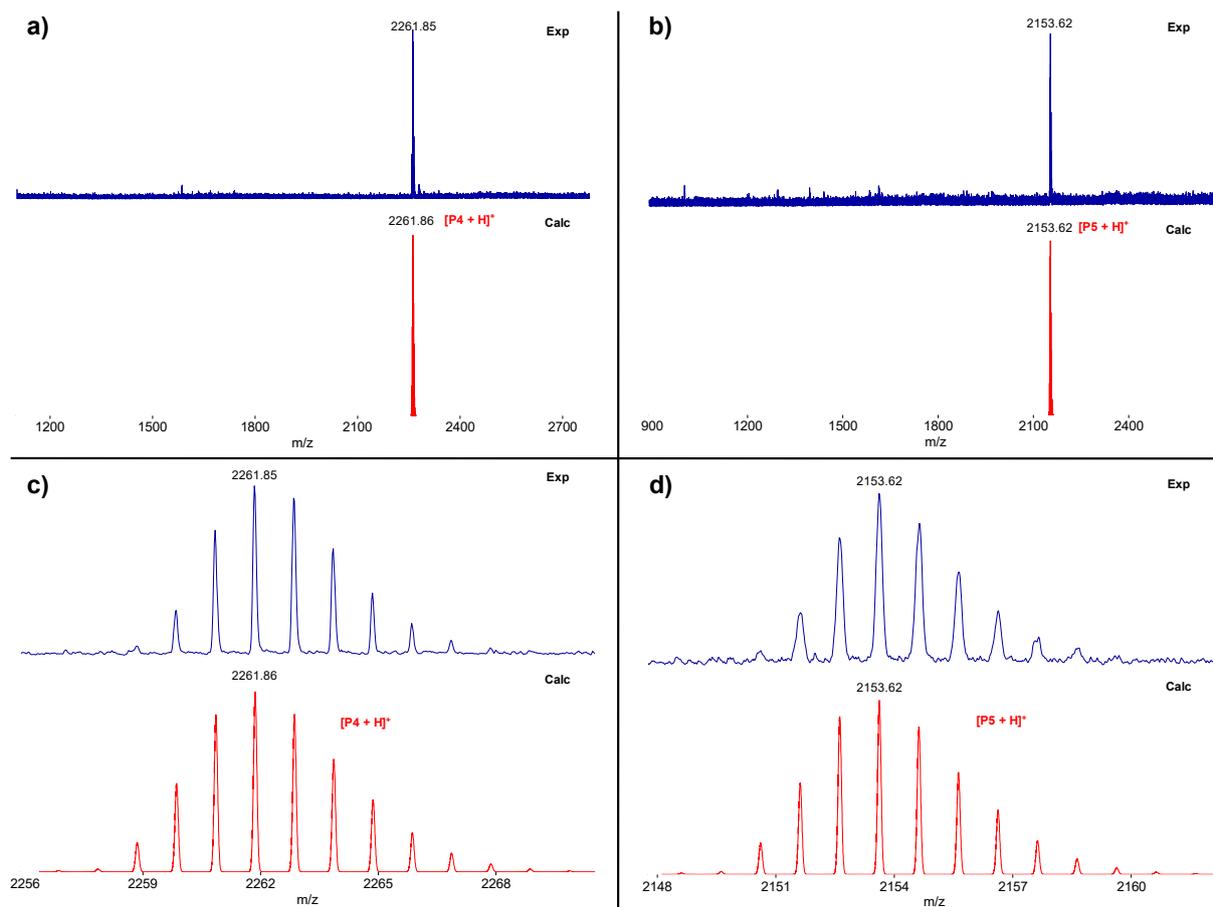


Figure 118 - Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF : a) **P4** après purification, b) **P5** après purification, c) Zoom sur le massif isotopique de **P4**, d) Zoom sur le massif isotopique de **P5**

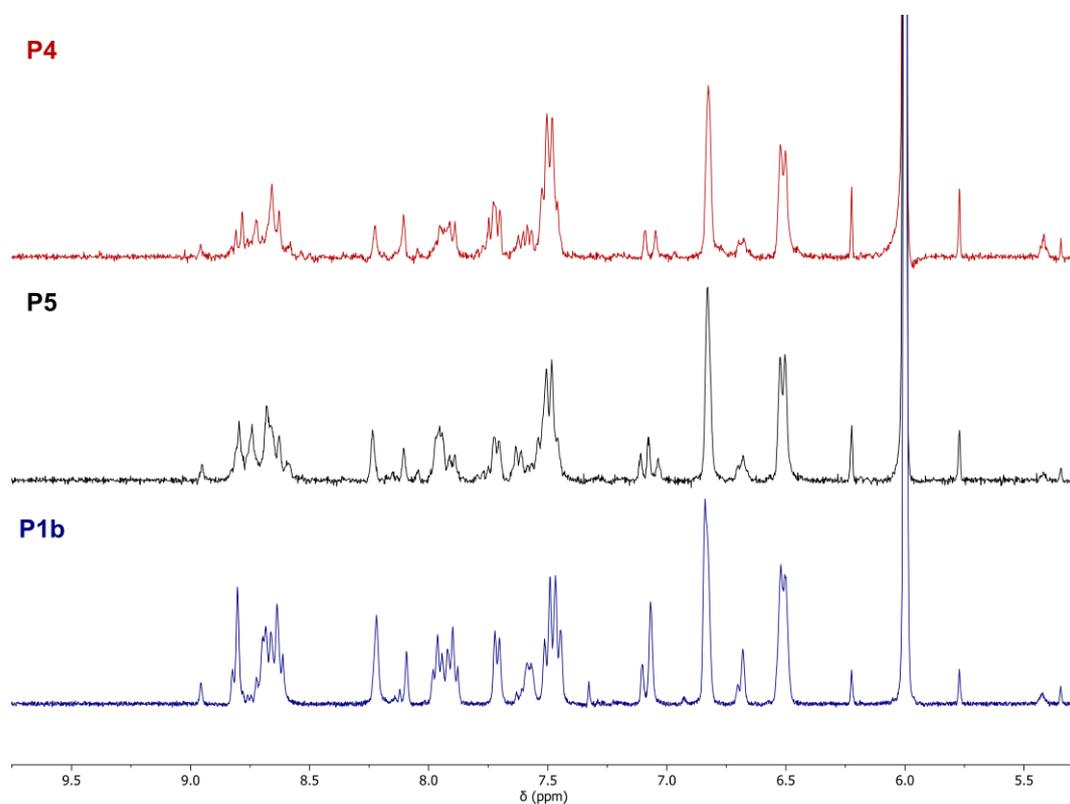


Figure 119 – Comparaison des spectres RMN 1H (400 MHz, 380 K, $1,1,2,2$ -tétrachloroéthane- d_2) des pinces **P4**, **P5** et **P1b**

IV) Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous nous sommes penchés sur les améliorations potentielles du système présenté dans les deux parties précédentes. Ces adaptations ont été explorées afin de développer de nouvelles applications pour aller au-delà de la preuve de concept réalisée avec les pinces **P1**. Plusieurs paramètres ont été identifiés, notamment le sens du mouvement d'ouverture-fermeture, le métal complexé par les ligands salphen ainsi que la nature des chaînes substituant les pinces moléculaires.

Afin d'élucider les rôles respectifs du mouvement mécanique et du changement de charge dans la modification des propriétés de gélification, une pince fermée par défaut **P2** a été synthétisée et caractérisée avec succès. La conformation fermée ne présente pas de propension à gélifier des solvants, ce qui tend à confirmer l'importance de la conformation plane pour établir un réseau supramoléculaire capable de gélifier le solvant. En revanche, la forme fermée possède une géométrie favorable pour l'intercalation d'invités aromatiques plans qui méritera d'être exploitée. L'effet du stimulus de coordination a été étudié et montre la formation d'un complexe bis(terpyridine) 2:1 lors de l'ouverture de la pince par du Zn(II). La géométrie en forme d'étoile obtenue limite malheureusement ses capacités d'organogélation. Nous envisageons d'utiliser avec d'autres cations métalliques pour obtenir un système capable de former des complexes métal/terpyridine 1:1 plans potentiellement capables de gélifier des solvants organiques.

En parallèle, la modulation du centre métallique au niveau du salen a été investiguée. La synthèse de la pince **P3** comportant des complexes zinc(II)-salphen a été réalisée mais nécessite des optimisations. Les interactions intermoléculaires spécifiques aux complexes zinc(II)-salphen seront intéressantes à utiliser pour créer des systèmes commutables par ouverture-fermeture de la pince zinc(II) **P3**, mais également par introduction de ligands pouvant perturber les réseaux de liaisons Zn-O. Ce type de système pourrait ainsi être capable de répondre à plusieurs stimuli et de former des matériaux intelligents répondant à plusieurs types de stimulation.

Finalement, nous avons montré qu'il est possible de post-fonctionnaliser les complexes platine(II) salphen en réalisant une transamidification promue par le DABAL-Me₃ sur des fonctions ester d'éthyle. Cette méthode a permis de modifier facilement la longueur et la nature des chaînes à partir d'un même complexe précurseur et d'ainsi explorer les propriétés de gélification des complexes générés. Un résultat marquant a été obtenu avec des chaînes oligoéthylèneglycol qui sont capables de gélifier l'eau en formant un réseau de fibrilles hélicoïdales qui a pu être observé par cryo-ME. L'obtention d'un hydrogel est très intéressante pour de potentielles applications médicales.^[138,319] L'utilisation de chaînes chirales ouvre également la voie vers des propriétés de CPL ou de reconnaissance chirale. Afin de transposer ces résultats aux pinces moléculaires commutables, les pinces ester **P4** et **P5** ont été synthétisées avec succès et seront post-fonctionnalisées dans les travaux à venir. L'obtention de machines moléculaires fonctionnant dans l'eau par un stimulus chimique serait alors à rapprocher du fonctionnement des machines moléculaires biologiques capables de fonctionner dans l'eau en réponse à l'ATP, un carburant chimique.

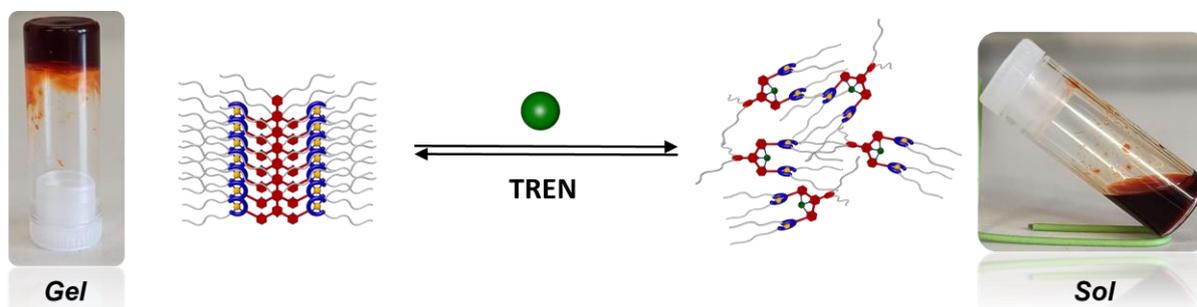
Cette dernière partie du projet a démontré que les systèmes modifiés sont capables de gélifier de nouveaux solvants, notamment l'eau. Ces résultats encourageants invitent donc à poursuivre dans cette voie pour créer une famille de pinces moléculaires capables de former des matériaux intelligents dans une large gamme de solvants. L'accès à une « boîte à outil » composée de pinces organogélatrices commutables pourrait ainsi dans l'avenir permettre la formulation de gels stimulables pour diverses applications comme la détection de cations, la catalyse en phase gel, la reconnaissance chirale ou encore la vectorisation de composés actifs dans les hydrogels.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

La traduction du mouvement de l'échelle moléculaire vers l'échelle macroscopique représente une des approches récentes prometteuses pour la conception de nouveaux matériaux intelligents. L'exploitation du mouvement nanoscopique de commutateurs ou de moteurs moléculaires pour induire une modification des structures et/ou des propriétés de matériaux covalents ou supramoléculaires est une stratégie qui a récemment démontré son efficacité pour la mise au point de systèmes stimulables.^[7,320] Les exemples de matériaux incluant des machines moléculaires restent cependant peu nombreux et le domaine est à l'heure actuelle largement dominé par les systèmes photoresponsifs. Dans ce contexte, la mise au point de systèmes répondant à d'autres stimuli, notamment chimiques, est importante pour de futures applications inspirées des systèmes biologiques. Cette thèse s'est donc consacrée au développement d'organogels stimulables basés sur des pinces moléculaires commutables répondant à un stimulus chimique de coordination.

Dans la continuité des travaux du laboratoire, ces pinces sont composées d'une unité terpyridine centrale qui change de conformation en réponse à l'introduction d'un cation métallique. Ce mouvement peut ensuite être quantitativement inversé par l'ajout d'un ligand compétitif. La terpyridine est substituée en position 6,6'' par deux complexes luminescents platine(II)-salphen. Des chaînes alkyles ont été introduites sur les salphens et la terpyridine pour induire la formation d'organogels.



- New tweezer-based **coordination-responsive** supramolecular materials
- **Luminescent** and **self-healing** organogel
- Macroscopic sol-gel transition triggered by **nanoscopic motion**
- **Time controlled** transitions through **transient** disassembly

Figure 120 - Résumé du système **P1**

La première partie de cette thèse s'est intéressée à l'étude des propriétés de gélification des complexes platine(II)-salphen comme modèle des interactions intermoléculaires pouvant être formées par les pinces **P1**. Les complexes portant des chaînes $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ se sont avérés être capables de

gélifier les solvants aromatiques comme le toluène et le xylène. Les propriétés des gels formés, ainsi que la structure de l'assemblage, ont été étudiées à différentes échelles par des techniques d'imagerie et de spectroscopie complémentaires. Le réseau fibrillaire observé a ainsi été attribué à l'autoassemblage de complexes platine(II)-salphen par des interactions π - π et Pt-Pt. Ces complexes constituent donc de nouveaux gélificateurs de faible poids moléculaire formant des métallo-gels originaux.

La suite de cette thèse s'est alors penchée sur la synthèse des pinces **P1** à partir des complexes platine(II)-salphen par une stratégie convergente de double couplage croisé de Sonogashira, et son optimisation. Nous avons montré par la suite que les pinces **P1a** et **P1b** (portant des chaînes n-C₁₂H₂₅ et n-C₆H₁₃) sont capables de gélifier respectivement le toluène et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane. Ces gels se dissocient par le mouvement de fermeture de la pince suivant l'ajout d'un stimulus de coordination, provoquant une transition gel-sol. Les propriétés de gélification sont retrouvées par ajout du TREN, montrant une réversibilité du processus. Les études en microscopie électronique et en SAXS tendent à indiquer que les pinces **P1a** et **P1b** forment un réseau fibrillaire issu d'un autoassemblage 1D. Ce réseau réticulé est détruit par le changement de conformation des pinces en modifiant leurs interactions intermoléculaires. La synthèse de pinces « inverses » **P2** fermées par défaut, incapables de gélifier le toluène, a permis de confirmer le lien entre la conformation ouverte et sa capacité d'induire une gélification. Notre design permet aller au-delà d'une commutation séquentielle par ajout de Zn(II) et de TREN, vers un fonctionnement autonome en utilisant un carburant chimique. Un système multi-composants impliquant un acide qui se décompose dans le temps a été utilisé pour obtenir un cycle autonome gel-sol-gel passant par un état de désassemblage transitoire hors équilibre. Ce fonctionnement limite la fatigue du système en réduisant la quantité de déchets et maintient les propriétés du matériau au fur et à mesure des cycles. Ces résultats constituent donc l'un des rares exemples de matériaux auto-assemblés formés à partir de machines moléculaires et dont l'état macroscopique peut être modifié par un stimulus de coordination.

Néanmoins la pince **P1** est relativement limitée dans les solvants qu'elle peut gélifier. Nous avons essayé d'adresser cette limitation dans la dernière partie de ce travail. De nouveaux gélificateurs ont été développés à partir du design des pinces **P1** selon deux axes permettant de modifier les interactions intermoléculaires : (i) le changement du métal complexé par les ligands salphen ; (ii) l'utilisation d'un autre type de chaînes à partir du squelette pince platine(II) à l'aide d'une méthode de post-fonctionnalisation par transamidification. La synthèse de pinces zinc(II) **P3** est encore en cours et des résultats très prometteurs ont été obtenus avec l'utilisation de chaînes tétraéthylène glycol. En effet, le complexe platine(II)-salphen TEG s'est révélé capable de s'autoassembler dans l'eau sous forme de fibrilles et de former un hydrogel. La post-fonctionnalisation des pinces **P4** et **P5** par ces chaînes afin d'apporter le mouvement moléculaire au système ouvre la voie au développement d'hydrogels stimulables.

Les perspectives de ce travail se situent d'une part dans l'intégration de ces pinces dans des systèmes plus complexes : ainsi, la co-gélification des pinces **P1** avec d'autres gélificateurs pourrait mener à des effets de type sergent-soldats où la commutation d'une petite quantité de pince entraînerait des effets coopératifs à plus grande échelle. L'utilisation de **P1** en tant qu'agent réticulant dans un réseau de produit de Glaser **G** plan non-commutable pourrait être envisagée pour diminuer la quantité de pince nécessaire à la transition sol-gel et donc la quantité de déchet généré par le système.^[137] D'autre part, ces pinces semblent particulièrement bien adaptées à leur intégration dans des systèmes dissipatifs où leur autoassemblage est contrôlé par une réaction chimique. Ces systèmes de machinerie

moléculaire complexe seraient à l'image des matériaux et systèmes biologiques interconnectés par des stimuli chimiques.^[34,35,321]

A plus long terme, l'avenir du type de système décrit dans ce travail de thèse réside dans la recherche d'une certaine applicabilité. La possibilité de créer des hydrogels stimulables représente ainsi une opportunité pour aller vers des applications biomédicales comme le *drug delivery*.^[138,142]

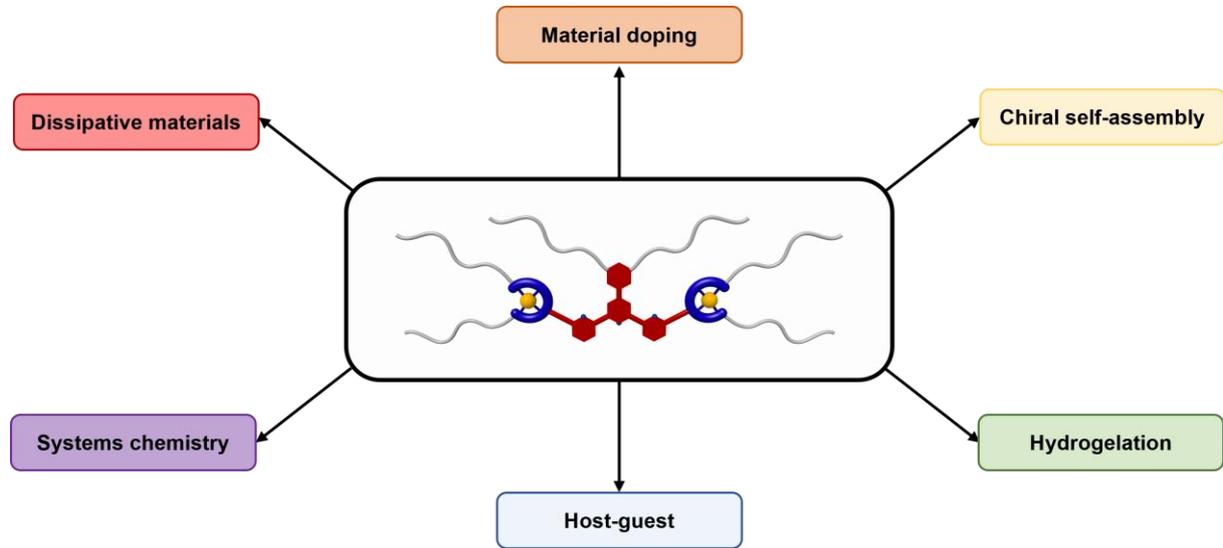


Figure 121 - Perspectives de développement du projet

Experimental section

Experimental section

I) General analytical and synthetic methods

^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were recorded at 400 or 600 MHz on Bruker Avance III spectrometers. Chemical shifts (δ) are reported in ppm from tetramethylsilane using residual solvent peaks for calibration. Electrospray ionization (ESI) mass spectrometry was performed on a Bruker microTOF spectrometer. High Resolution Mass Spectroscopy was performed by internal calibration with Agilent ESI-L low concentration Tuning Mix, Na formiate or Li formiate. Tetrahydrofuran and toluene were pre-dried over sodium and benzophenone and distilled before use. Dichloromethane and acetonitrile were pre-dried over calcium hydride and distilled before use. Dimethylsulfoxide was dried over molecular sieves before use. All others chemicals were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

Thin layer chromatography was performed using aluminum plates pre-coated with silica gel 60 F254 0.20 mm layer thickness purchased from Merck. In most cases, irradiation using a UV-Lamp (254 nm and/or 365 nm) as well as iodine and potassium permanganate were used for visualization. Flash column chromatography was performed on an Interchim puriFlash XS 520 plus using Macherey-Nagel Chromabond Flash cartridges (SiOH, 40–63 μm).

II) MALDI-TOF experiments – General sample preparation procedure

The MALDI-TOF spectrum were recorded on a Brucker autoflex maX or a Brucker ultrafleXtreme spectrometer. Calibration was made using a peptide mixture (PEPMIX 4) with a CSA matrix mixed in distilled water. The analyzed compound was dissolved in an appropriate solvent (1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in Dichloromethane or 1,1,2,2-tetrachloroethane). On the other side, a solution of DCTB was prepared in the corresponding solvent (40 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). In a small Eppendorf vial, 1 μL of the analyte solution was dissolved in 10 μL of matrix solution. Then, 1 μL of the mixture was deposited two times on a dedicated steel plate, placed under a nitrogen flow to dry and crystallize. The plate was then introduced in the spectrometer for analysis.

III) UV-Vis titration of the tweezers

UV-visible absorption spectra were recorded on a Cary 5000 or a Cary 50 spectrophotometer at 298 K. CHCl_3 was dried over molecular sieves 4 Å and neutralized on neutral Al_2O_3 . MeCN was pre-dried over CaH_2 and distilled. Metal salts were used without any purification. Solutions of tweezers, metals, used for titrations were prepared in volumetric flasks, and additions were made with automatic pipettes. Curve fitting were performed by a nonlinear least-squares fit of the absorbance versus the

concentration of guest added using the BindFit program developed by P. Thordarson accessed on supramolecular.org.

Tweezers **P1a** (C₁₂) closing:

To 3.0 mL of closed tweezers **P1a** (5.0×10^{-6} M) dissolved in CHCl₃ in a quartz cell (10 mm), were added 0.1 eq ZnCl₂ (1.5 μ L of 2.0×10^{-3} M solution in MeCN). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 600 nm/min, 298 K) was recorded.

Tweezers [Zn(**P1a**)]Cl₂ (C₁₂) opening:

To 3.0 mL of closed tweezers **P1a** (5.0×10^{-6} M) dissolved in CHCl₃ in a quartz cell (10 mm), were added 1.0 eq of ZnCl₂ (1.5 μ L of 2.0×10^{-3} M solution in MeCN). Then 0.1 eq tren (1.5 μ L of 2.0×10^{-3} M solution in CHCl₃) was added. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 600 nm/min, 298 K) was recorded.

Tweezers **P1b** (C₆) closing:

To 3.0 mL of closed tweezers **P1b** (2.0×10^{-6} M) dissolved in CHCl₃ in a quartz cell (10 mm), were added 0.33 eq Zn(ClO₄)₂ (1.0 μ L of 2.0×10^{-3} M solution in MeCN). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 600 nm/min, 298 K) was recorded.

Tweezers [Zn(**P1b**)](ClO₄)₂ (C₆) opening:

To 3.0 mL of closed tweezers **P1b** (2.0×10^{-6} M) dissolved in CHCl₃ in a quartz cell (10 mm), were added 1.0 eq of Zn(ClO₄)₂ (1.0 μ L of 2.0×10^{-3} M solution in MeCN). Then 0.33 eq tren (1.0 μ L of 2.0×10^{-3} M solution in CHCl₃) was added. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 600 nm/min, 298 K) was recorded.

Tweezers **P1c** (C₄) closing:

To 3.0 mL of closed tweezers **P1c** (2.0×10^{-6} M) dissolved in CHCl₃ in a quartz cell (10 mm), were added 0.25 eq ZnCl₂ (1.5 μ L of 1.0×10^{-3} M solution in MeCN). After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 600 nm/min, 298 K) was recorded.

[Zn(**P1c**)]Cl₂ (C₄) opening:

To 3.0 mL of closed tweezers **P1c** (2.5×10^{-6} M) dissolved in CHCl₃ in a quartz cell (10 mm), were added 1.0 eq of ZnCl₂ (15 μ L of 1.0×10^{-3} M solution in MeCN). Then 0.25 eq tren (1.5 μ L of 1.0×10^{-3} M solution in CHCl₃) was added. After each addition, a UV-Visible absorption spectrum (250 – 800 nm, 600 nm/min, 298 K) was recorded.

IV) NMR switching of the Tweezers

MeOD and 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d₂ were used without any purification. Metal salts and tris(2-aminoethyl)amine were used without any purification. All solutions of tweezers, metal salts and ligands, used for titrations were prepared in volumetric flasks, and additions were made with automatic pipettes.

Tweezers P1b closing:

To 0.5 mL of open tweezers (1.0×10^{-3} M) dissolved in 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d₂ in an NMR tube, were added 2.0 eq (4 μ L of solution 2.5×10^{-1} M) of zinc salt dissolved in MeOD. After the addition, the tube was shaken and heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the ¹H NMR spectrum was recorded (128 scans, 380 K).

Tweezers P1b reopening:

To 0.5 mL of open tweezers (1.0×10^{-3} M) dissolved in 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d₂ in an NMR tube, were added 2.0 eq (4 μ L of solution 2.5×10^{-1} M) of zinc salt dissolved in MeOD. After the addition, the tube was shaken and heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the ¹H NMR spectrum was recorded (128 scans, 380 K). Then were added 2.0 eq (4 μ L of solution 2.5×10^{-1} M) of and tris(2-aminoethyl)amine dissolved in 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d₂. After the addition, the tube was shaken and heated at reflux during 5 seconds, then cooled at room temperature, and the ¹H NMR spectrum was recorded (128 scans, 380 K).

V) Luminescence studies

Steady-state luminescence spectra were recorded on a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with a R928P PMT. Emission spectra in solution were recorded on optically dilute solutions (1.0×10^{-6} M) in 1 cm quartz sealed cells. Each sample was degassed by 10 min of argon bubbling before measurement to prevent phosphorescence quenching by dioxygen. Gel emission spectra were measured on a thin layer of gel formulated between two glass coverslips (non-degassed solvent) positioned at 45° of the incident beam.

Quantum yields (Φ) of complexes were determined on comparison with an optically dilute [Ru(bpy)₃]-Cl₂ (bpy = 2,2'-bipyridine) standard in air-equilibrated water ($\Phi_r = 0.042$) according to the equation: $\Phi = \Phi_r(I/I_r)(A_r/A)(\eta^2/\eta_r^2)$, where r refers to the reference, I is the integrated emission intensity, A is the absorbance at the excitation wavelength and η is the refractive index of the solvent.

VI) Gels preparation

General procedure for gels preparation:

In a sealed glass vial, a known quantity of tweezers **P1** was introduced as a solid. The chosen solvent was then added (typically $V = 0,5$ mL in a 2 mL vial). The suspension was sonicated to disperse the solid and the medium was heated until complete solubilization. The medium was then allowed to slowly return to room temperature for approximately one hour. The success of gelation was assessed using the inverted tube test.

Sequential switching of the tweezers in the gel state:

Closing (or reopening) of the tweezers in the gel state was achieved by adding 1 equiv. of $ZnCl_2$ as a solid (or 1 equiv. of neat Tren) directly into the vial. The medium was vortexed at room temperature, followed by a heat/cool cycle. After reaching room temperature, the state of the medium was assessed using the inverted tube test.

Time-controlled switching of the tweezers in the gel state:

For time-controlled experiments, gels were prepared as previously described with 1 equiv. of tweezers **P1** as a solid and 1 additional equiv. of $[Zn(Tren)]OTf_2$ as a solid. Then, 8 equiv. of 2-cyano-2-phenylpropanoic acid were introduced as a solid and the mixture was vortexed at room temperature. The medium was then allowed to evolve at room temperature and its state was monitored using the inverted tube test.

VII) SEM experiments

SEM images were recorded on a Schottky-emission scanning electron microscope (Hitachi SU-70, voltage 1 KV, SE(L) detection). Samples were prepared with two types on preparation procedures.

First protocol: Analysed gels were prepared beforehand in a glass vial. The solvent was either evaporated slowly at room temperature (for toluene and benzene) or freeze dried (for 1,1,2,2-tetrachloroethane). The resulting xerogel was deposited on carbon tape place on a SEM pin, placed on a holder and introduced in the microscope for analysis.

Second protocol: Analysed gels were prepared beforehand in a glass vial and heated to the degelation temperature when sampled. Few drops of gel were deposited on an SEM steel pin and the solvent was evaporated slowly at room temperature. The pin was then placed on a holder and introduced in the microscope for analysis.

VIII) Cryo-TEM experiments

A 5 μL drop was deposited on a carbon grid (Quantifoil Micro Tools GmbH, Germany) and the excess of solution was absorbed with a filter paper. The grid was rapidly frozen in liquid ethane to form a thin vitreous ice film using a homemade mechanical cryo plunger and placed in a Gatan 626 cryo-holder cooled with liquid nitrogen. The samples were then transferred in the microscope and observed at low temperature ($-180\text{ }^\circ\text{C}$). Cryo-EM images were recorded on an ultrascan 1000, 2000 x 2000 pixels CCD camera (Gatan, USA), using LaB_6 JEOL JEM2100 (JEOL, Japan) cryo-microscope operating at 200 kV with a JEOL low dose system ($10\text{ e}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, Minimum Dose System, MDS, JEOL, Japan) to protect the thin ice film from any irradiation before imaging and reduce the irradiation during the image capture. Images were analysed using ImageJ.

IX) SAXS experiments

Analysed gels were prepared beforehand in a glass vial and heated to the degelation temperature when sampled then transferred into a 1.5 mm glass capillary tube. Gels were either: case A, analysed on the SWING beamline of the SOLEIL Synchrotron (Saint Aubin, France) or, case B, on a Xenocs Zeuss 2.0 instrument (FCMat, Fédération de Chimie et Matériaux Paris Centre).

A : measurements were performed at an energy of 12.0 keV ($\lambda = 1.03\text{ \AA}$) and a distance between the sample and the detector of 1907 mm. An exposure time of 1 s and a gap time of 500 ms were used with a two-dimensional CCD detector (EigerX4M in vacuum, $162.5 \times 155.2\text{ mm}^2$, pixel size: $75 \times 75\text{ }\mu\text{m}^2$). Standard correction procedures were applied for X-ray beam transmission, detector efficiency, and signal subtraction of the 1.5 mm capillary filled with the solvent. The software package Foxtrot was used to achieve this data reduction.

B : measurements were performed at an energy of 8.0 keV ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) and a distance between the sample and the detector of 800 mm. An exposure time of 500 s was used. Standard correction procedures were applied for X-ray beam transmission and signal subtraction of the 1.5 mm capillary filled with the solvent. The software package Xenocs XSACT was used to achieve this data reduction.

X) DLS – Turbidimetry experiments

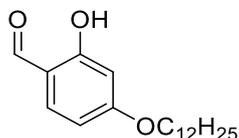
DLS measurements were performed using a Litesizer 500 apparatus (Anton Paar) equipped with a 658 nm laser operating at 40 mW. The scattered light was measured in the backscattering mode (175°) over 30 runs of 10 seconds, at several temperatures using the temperature control module of the instrument. The turbidimetry measurements correspond to the transmittance that was measured during these runs. Optical settings (optical filter, focus position) were determined automatically by the machine for each measurement. The modelling of the transmittance versus temperature was performed through the software OriginPro 8.5.1.

XI) Rheology experiments

Frequency sweep, amplitude sweep and temperature variation experiments were conducted on an Anton Paar MCR 302 rotational rheometer with a parallel plate geometry (25 mm diameter) in a solvent trap filled with distilled water to prevent organic solvent evaporation. The linear viscoelastic region for oscillatory measurements were confirmed with stress and strain sweeps experiments. Temperature ramps were measured with a frequency of $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, 0.1 % strain amplitude and $1^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate.

XII) Synthetic procedures

Product 1a - 4-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde



2,4-dihydroxybenzaldehyde (4.0 g, 29.0 mmol, 1.0 equiv.) and potassium bicarbonate (2.9 g, 29.0 mmol, 1.0 equiv.) were introduced in 150 mL of acetone in a round bottom flask. After ten minutes 1-iodododecane (7.1 mL, 29.0 mmol, 1.0 equiv.) was added and the yellow mixture was heated at reflux for sixteen hours. The reaction medium was then cooled using an ice bath and the formed pink precipitate was removed by filtration. The yellow filtrate was acidified (pH = 2) using a 1M aqueous hydrochloric acid solution and then evaporated under reduced pressure. The purple residue was redissolved in dichloromethane (200 mL), transferred to a separatory funnel, washed with distilled water (4 x 200 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure to give a purple oil crude. After purification by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CHCl₂ 100:0–90:10), product **1a** was obtained as a white solid (7.15 g, 23.3 mmol). Yield: 81%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) 11.47 (s, 1H), 9.70 (s, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 6.40 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.00 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.79 (p, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.26 (m, 18H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101MHz): δ(ppm) 194.27, 166.48, 164.55, 135.19, 115.02, 108.78, 101.07, 68.62, 31.92, 29.65, 29.63, 29.58, 29.54, 29.35, 29.31, 28.93, 25.92, 22.69, 14.11

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₉H₃₀NaO₃) calc: 329.2087, exp: 329.2099

Experimental section

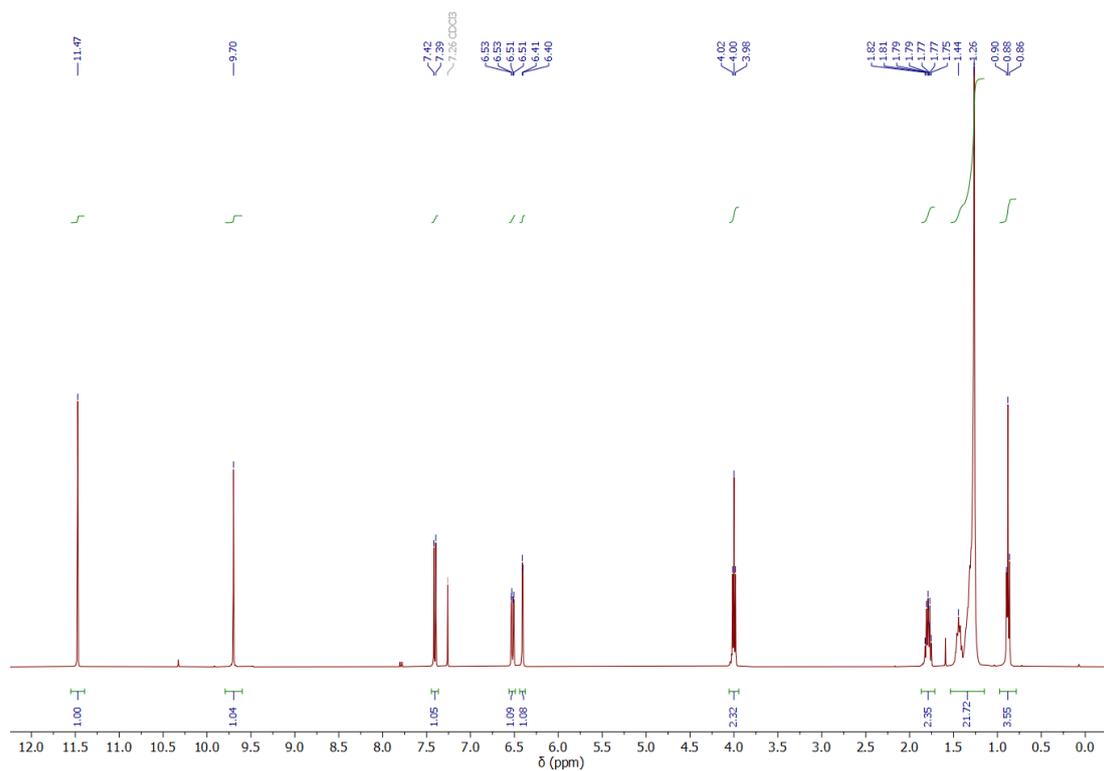


Figure Exp 1 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of 4-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**1a**)

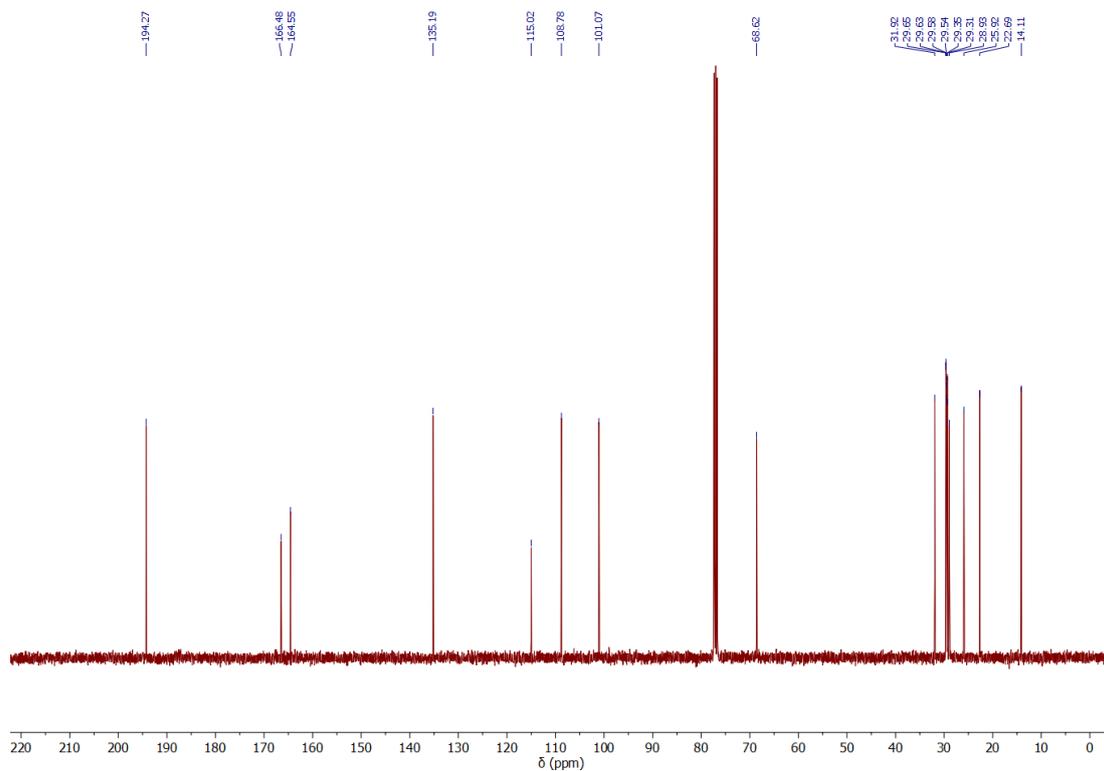
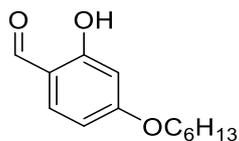


Figure Exp 2 - ^{13}C NMR spectrum (101 MHz, CDCl_3) of 4-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**1a**)

Product **1b** – 4-hexyloxy-2-hydroxybenzaldehyde

2,4-dihydroxybenzaldehyde (1.0 g, 7.2 mmol, 1.0 equiv.) and potassium bicarbonate (1.5 g, 14.4 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in 40 mL of acetone in a round bottom flask. After ten minutes 1-iodohexane (1.1 mL, 7.2 mmol, 1.0 equiv.) was added and the yellow mixture was heated at reflux for twenty-four hours. The reaction medium was then cooled using an ice bath and the formed pink precipitate was removed by filtration. The yellow filtrate was acidified (pH = 2) using a 1M aqueous hydrochloric acid solution and then evaporated under reduced pressure. The purple residue was redissolved in dichloromethane (50 mL), transferred to a separatory funnel, washed with distilled water (4x50 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure to give a purple oil crude which was then purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CHCl₂ 100:0–70:30-50:50). Product **1b** was obtained as a colorless oil (983 mg, 4.4 mmol). Yield: 61%.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ(ppm) 11.48 (s, 1H), 9.69 (s, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.52 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 6.40 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 3.99 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.79 (p, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.48 – 1.40 (m, 2H), 1.38 – 1.29 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151MHz): δ(ppm) 194.30, 166.48, 164.54, 135.21, 115.02, 108.78, 101.07, 68.62, 68.61, 31.50, 28.90, 25.60, 22.57, 14.02

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₃H₁₈NaO₃) calc: 245.1148, exp: 245.1152

Experimental section

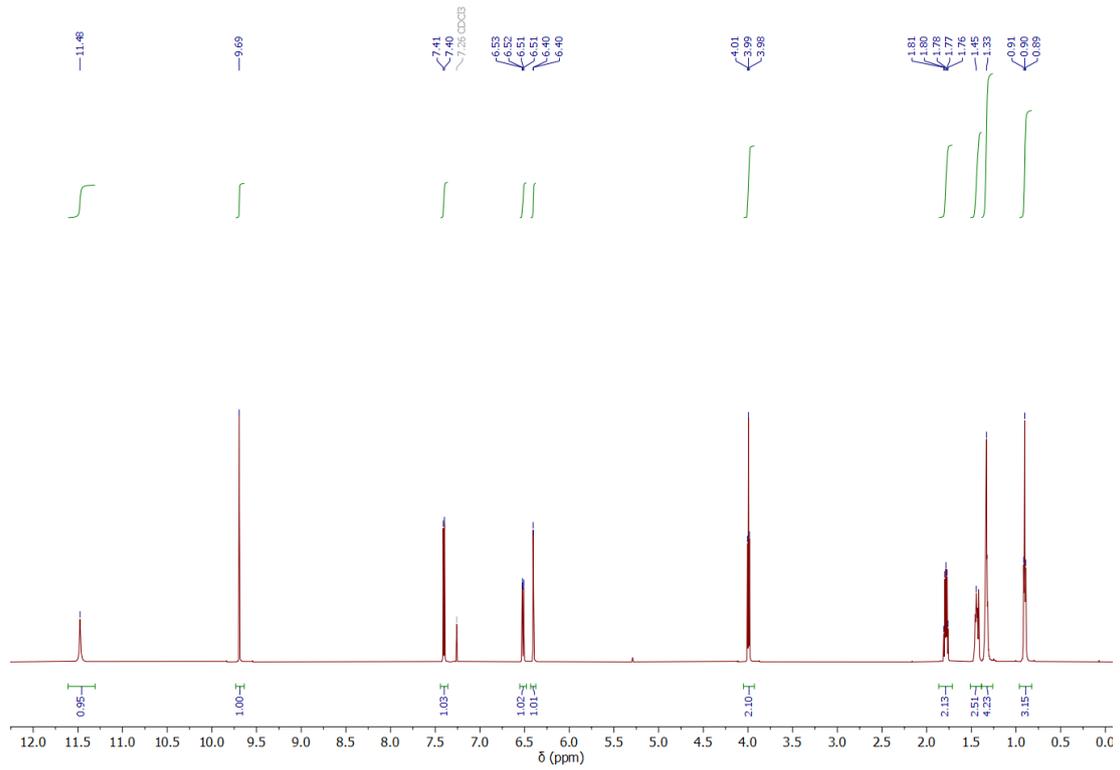


Figure Exp 3 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4-hexyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**1b**)

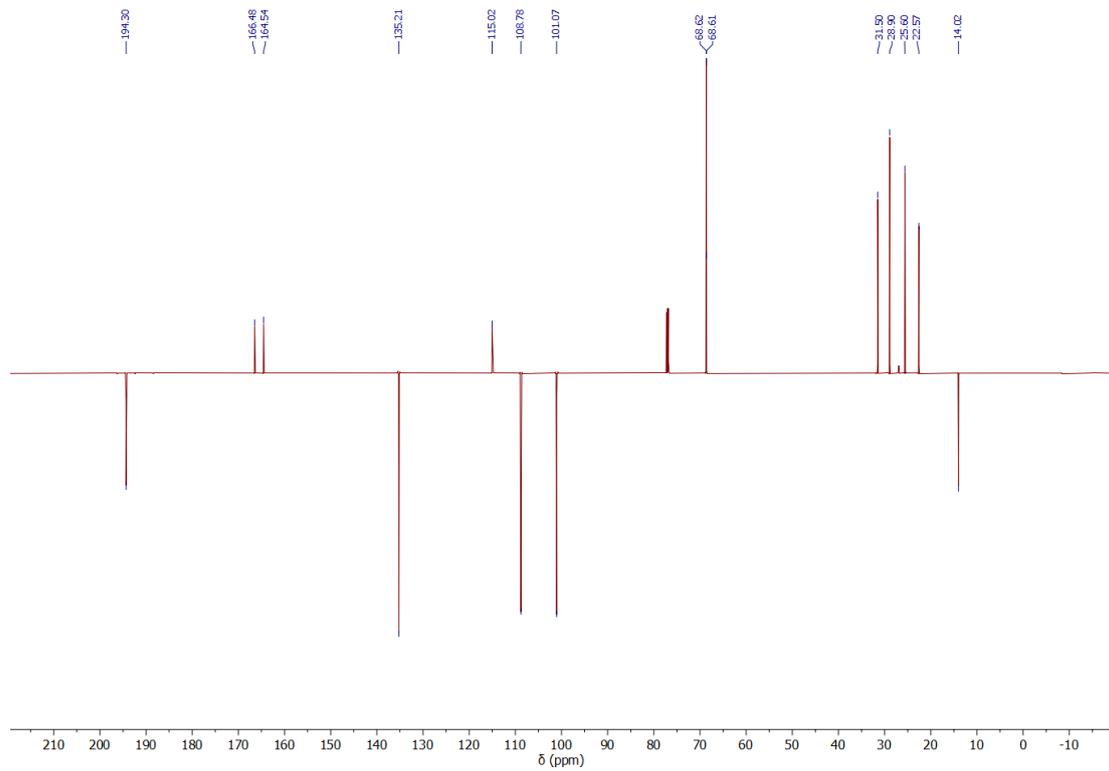
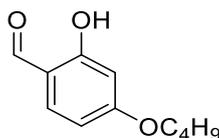


Figure Exp 4 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4-hexyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**1b**)

Product 1c – 4-butoxy-2-hydroxybenzaldehyde^[322]

2,4-dihydroxybenzaldehyde (500 mg, 3.6 mmol, 1.0 equiv.) and potassium bicarbonate (725 mg, 7.2 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in 20 mL of acetone in a round bottom flask. After ten minutes 1-bromobutane (1.1 mL, 3.6 mmol, 1.0 equiv.) and potassium iodine (60 mg, 0.4 mmol, 0.1 equiv.) were added and the yellow mixture was heated at reflux for twenty-four hours. The reaction medium was then cooled using an ice bath and the formed pink precipitate was removed by filtration. The yellow filtrate was acidified (pH = 2) using a 1M aqueous hydrochloric acid solution and then evaporated under reduced pressure. The purple residue was redissolved in dichloromethane (25 mL), transferred to a separatory funnel, washed with distilled water (4 x 25 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure to give a purple oil crude which was then purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CHCl₂ 100:0–70:30–50:50). Product **1c** was obtained as a colorless oil (351 mg, 1.8 mmol). Yield: 50 %. ¹H NMR was in accordance with literature.^[322]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) 11.47 (s, 1H), 9.70 (s, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.52 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 6.41 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.01 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.78 (p, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.50 (hex, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H)

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₁H₁₄NaO₃) calc: 217.08, exp: 217.27

Experimental section

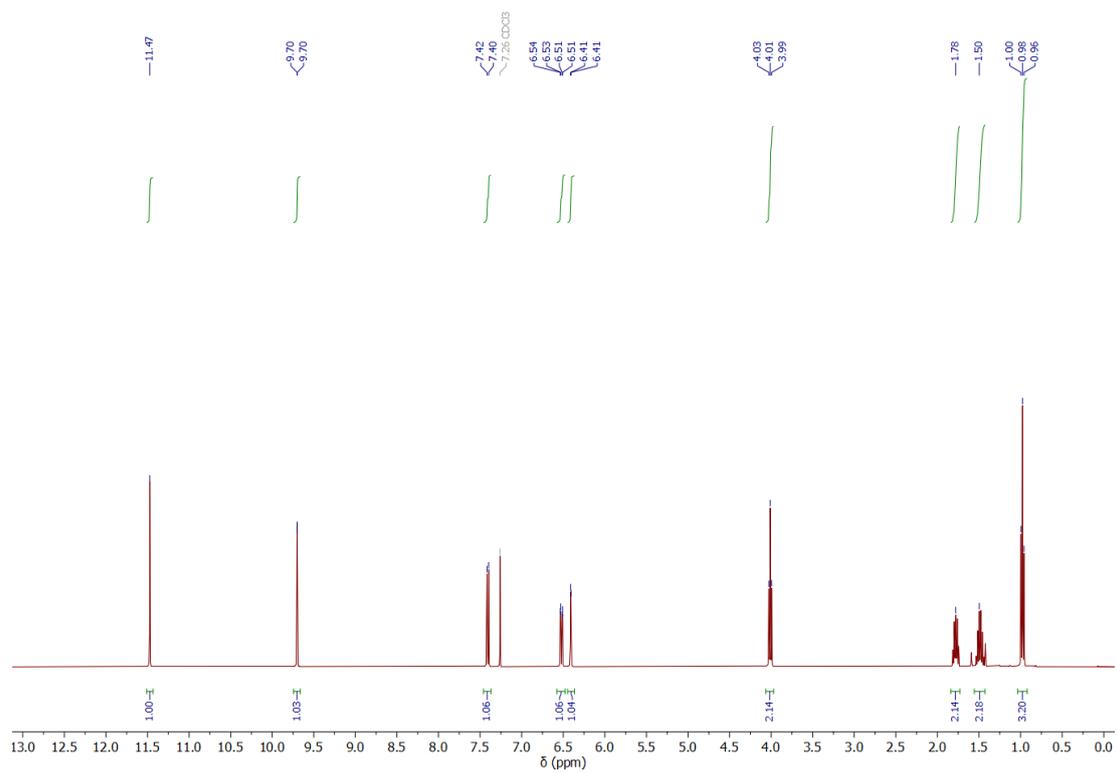
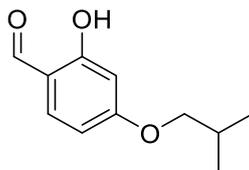


Figure Exp 5 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 4-butoxy-2-hydroxybenzaldehyde (**1c**)

Product 1d – 4-(2-methylpropoxy)-2-hydroxybenzaldehyde

2,4-dihydroxybenzaldehyde (1.0 g, 7.2 mmol, 1.0 equiv.) and potassium bicarbonate (1.5 g, 14.5 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in 40 mL of dry DMF in a round bottom flask. After ten minutes 1-Bromo-2-methylpropane (800 μ L, 7.2 mol, 1.0 equiv.) was added and the brown mixture was heated at 80 °C for sixteen hours. The reaction medium was then cooled and evaporated under reduced pressure. The brown residue was redissolved in dichloromethane (100 mL), transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (2x100 mL). The aqueous phase was reextracted with 100 mL. The organic phases were reunited, washed again by distilled water (3x100 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure to give a red oil crude which was then purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CHCl₂ 100:0–70:30-50:50). Product **1d** was obtained as a colorless oil (590 mg, 3.0 mmol). Yield: 43%.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 11.47 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 7.41 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.53 (dd, J = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 6.41 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 3.77 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 2.10 (hept, J = 6.6 Hz, 1H), 1.03 (d, J = 6.7 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151MHz): δ (ppm) 194.30, 166.55, 164.52, 135.21, 115.02, 108.75, 101.12, 74.81, 28.09, 28.08, 19.11

HRMS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₁₁H₁₄NaO₃) calc: 217.0835, exp: 217.0830

Experimental section

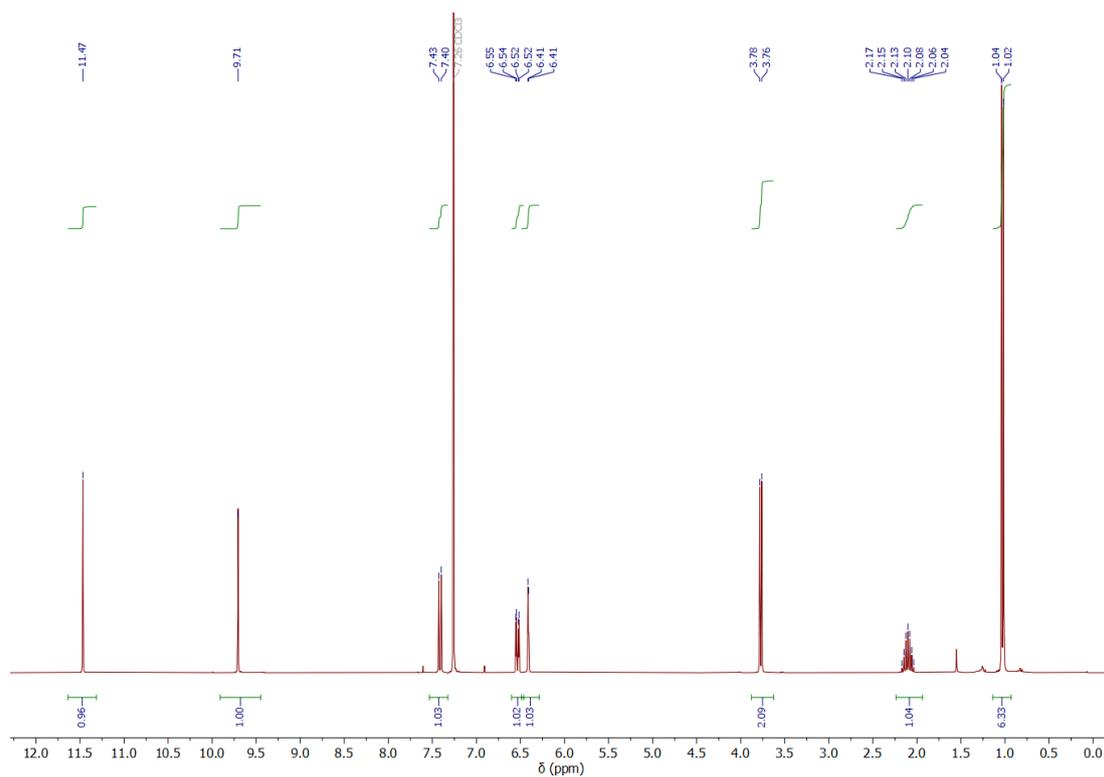


Figure Exp 6 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4-(2-methylpropoxy)-2-hydroxybenzaldehyde (**1d**)

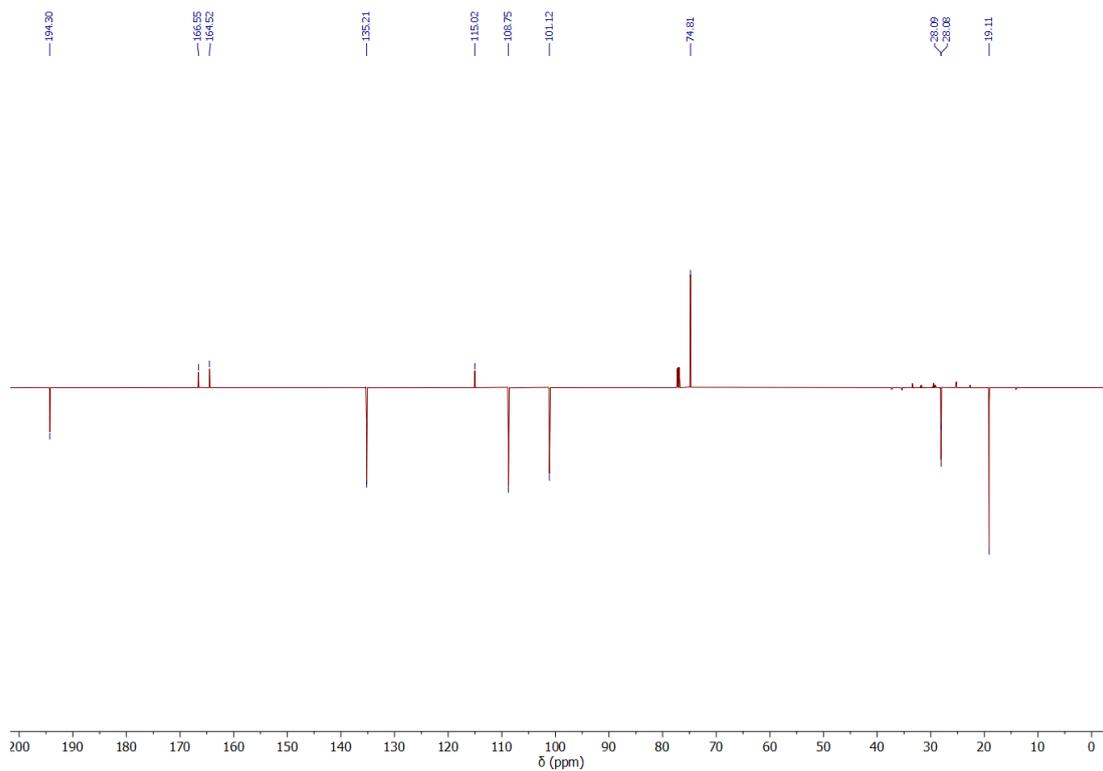
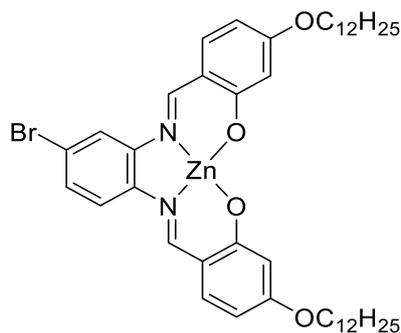


Figure Exp 7 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4-(2-methylpropoxy)-2-hydroxybenzaldehyde (**1d**)

Product **2a** - 4''-bromo-4,4'-didodecyloxy-Zn-salphen complex

4-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **1a** (3.0 g, 9.8 mmol, 2.0 equiv.), zinc(II) acetate (1.1 g, 4.9 mmol, 1.0 equiv.) and 4-bromo-1,2-phenylenediamine (916 mg, 4.9 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 30 mL of 96% ethanol. The mixture was refluxed 16 hours and cooled to room temperature with a water bath. The yellow precipitate was filtered and washed with cooled 96% ethanol (2 x 15 mL) and the resulting solid was dried under vacuum to give product **2a** as a bright yellow powder (3.8 g, 4.5 mmol). Yield: 93 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600MHz): δ (ppm) 8.90 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.23–6.14 (m, 4H), 3.96 (m, 4H), 1.70 (p, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.22 (m, 32H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ (ppm) 175.01, 165.24, 165.09, 162.23, 161.60, 141.36, 139.17, 138.12, 137.95, 129.04, 119.43, 119.33, 114.66, 105.09, 104.92, 67.70, 61.27, 56.50, 55.36, 40.57, 40.26, 31.78, 29.52, 29.48, 29.26, 29.19, 26.01, 22.57, 19.02, 14.40

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₄H₆₁BrN₂NaO₄Zn) calc: 847.2998, exp: 847.2977

Experimental section

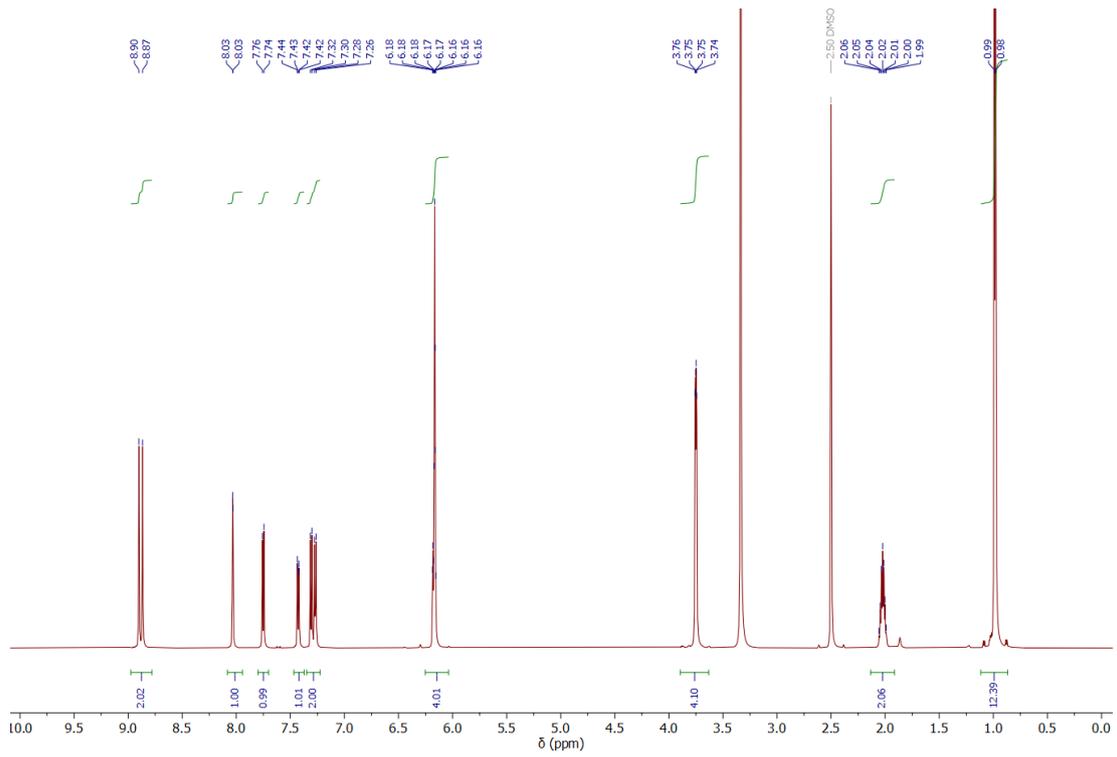


Figure Exp 8 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of 4''-bromo-4,4'-didodecyloxy-Zn-salphen complex (**2a**)

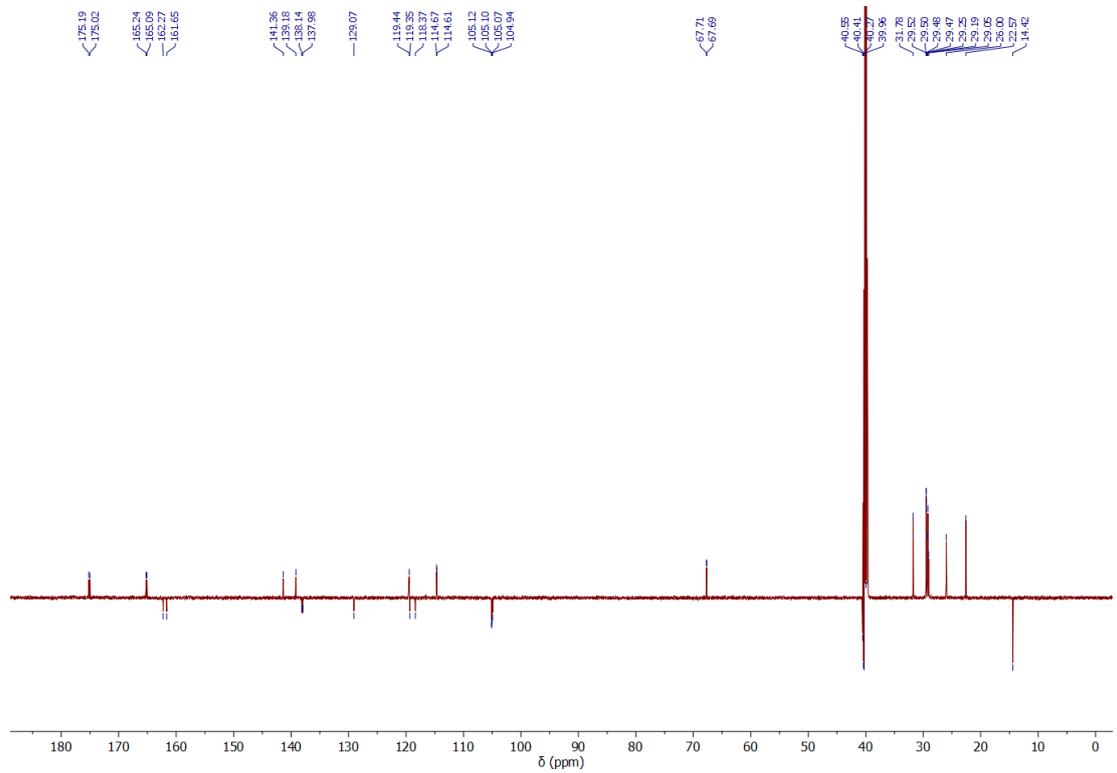
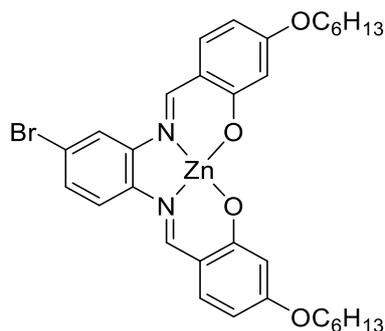


Figure Exp 9 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO-d_6) of 4''-bromo-4,4'-didodecyloxy-Zn-salphen complex (**2a**)

Product **2b** - 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Zn-salphen complex

4-hexyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **1b** (983 mg, 4.4 mmol, 2.0 equiv.), zinc(II) acetate (465 mg, 2.2 mmol, 1.0 equiv.) and 4-bromo-1,2-phenylenediamine (414 mg, 2.2 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 20 mL of 96% ethanol. The mixture was refluxed 16 hours and cooled to room temperature with a water bath. The yellow precipitate was filtered and washed with cooled 96% ethanol (2x5 mL) and the resulting solid was dried under vacuum to give product **2b** as a bright yellow powder (1.4 g, 2.1 mmol). Yield: 96 %.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600MHz): δ (ppm) 8.90 (s, 1H), 8.86 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.45 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.17–6.14 (m, 4H), 3.96 (m, 4H), 1.71 (p, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.41 (p, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.37–1.22 (m, 8H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 151 MHz): δ (ppm) 175.19, 175.02, 165.25, 165.10, 162.27, 161.63, 141.36, 139.17, 138.15, 137.99, 129.06, 119.44, 119.34, 118.36, 114.68, 114.62, 105.14, 105.11, 105.05, 104.92, 67.73, 67.71, 31.51, 29.05, 25.70, 22.56, 14.40

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₂H₃₇BrN₂NaO₄Zn) calc: 679.1120, exp: 679.1095

Experimental section

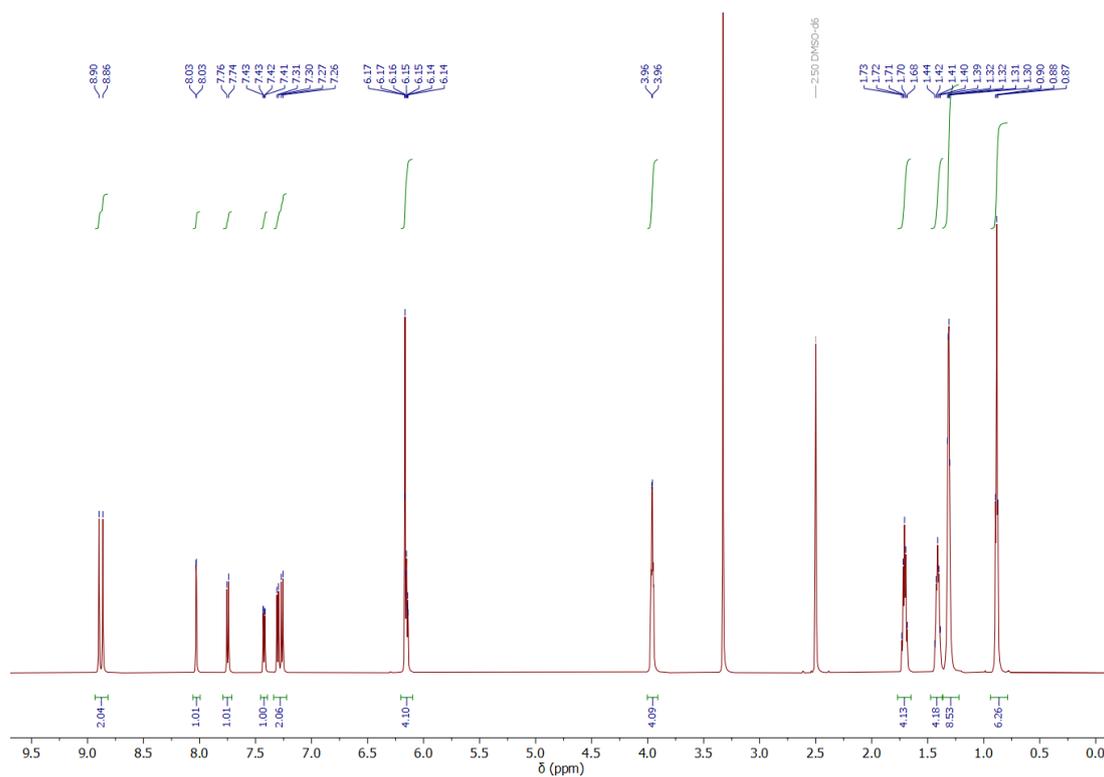


Figure Exp 10 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Zn-salphen complex (**2b**)

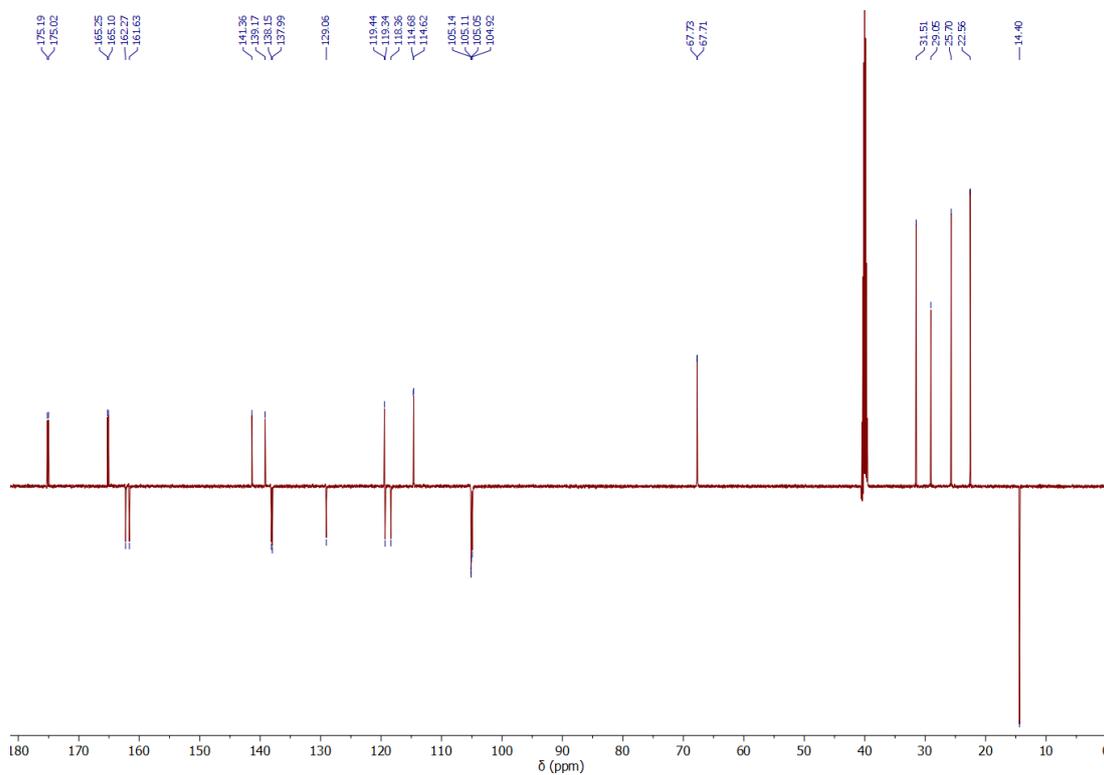
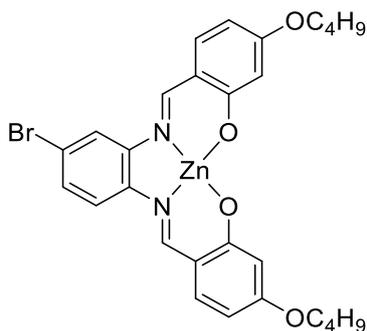


Figure Exp 11 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO- d_6) of 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Zn-salphen complex (**2b**)

Product 2c - 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Zn-salphen complex

4-butyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **1c** (350 mg, 1.8 mmol, 2.0 equiv.), zinc(II) acetate (198 mg, 0.9 mmol, 1.0 equiv.) and 4-bromo-1,2-phenylenediamine (168 mg, 0.9 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 10 mL of 96% ethanol. The mixture was refluxed 16 hours and cooled to room temperature with a water bath. The yellow precipitate was filtered and washed with cooled 96% ethanol (2 x 5 mL) and the resulting solid was dried under vacuum to give product **2c** as a bright yellow powder (470 mg, 0.8 mmol). Yield: 87 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600MHz): δ (ppm) 8.90 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.03 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 8.9, 2.2$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.19 – 6.13 (m, 4H), 4.00 – 3.95 (m, 4H), 1.70 (p, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.44 (h, $J = 7.4$ Hz, 4H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ (ppm) 175.20, 175.02, 165.26, 165.11, 162.28, 161.65, 141.37, 139.18, 138.15, 137.99, 129.07, 119.45, 119.35, 118.37, 114.68, 114.63, 105.15, 105.12, 105.05, 104.92, 67.42, 67.40, 31.16, 31.14, 19.24, 14.18

HRMS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₂₈H₂₉BrN₂NaO₄Zn) calc: 623.0494, exp: 623.0473

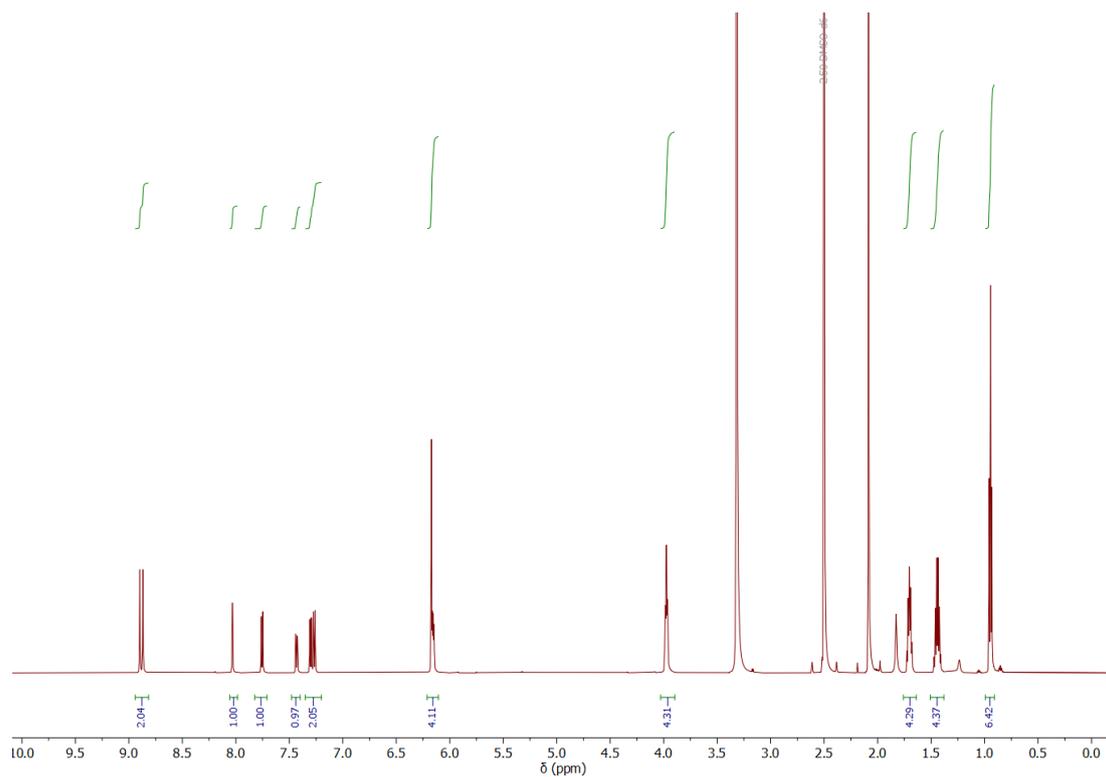


Figure Exp 12 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Zn-salphen complex (**2c**)

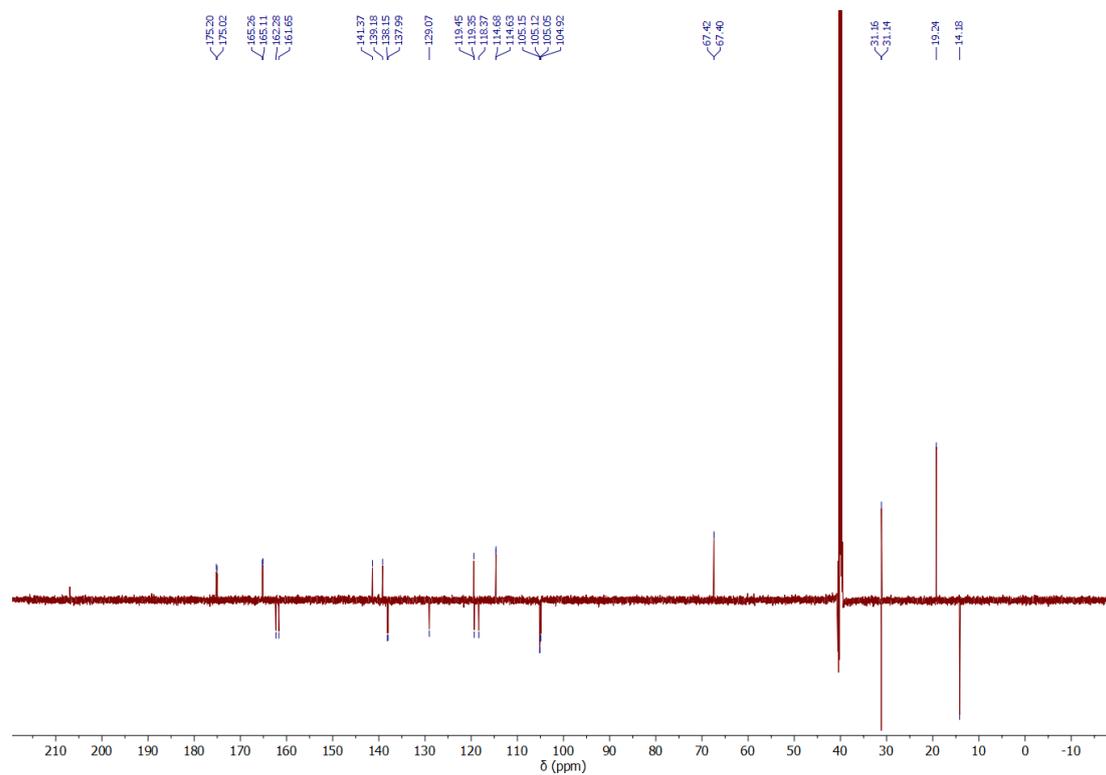
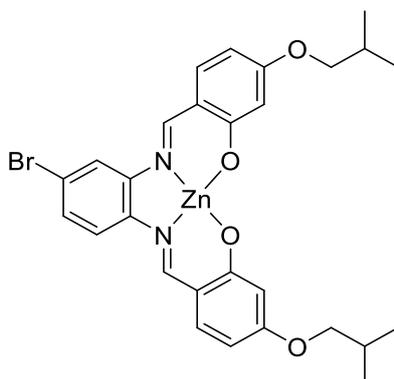


Figure Exp 13 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO-d_6) of 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Zn-salphen complex (**2c**)

Product **2d** - 4''-bromo-4,4'-di(2-methylpropoxy)-Zn-salphen complex



4-(2-methylpropoxy)-2-hydroxybenzaldehyde **1d** (590 mg, 3.0 mmol, 2.0 equiv.), zinc(II) acetate (334 mg, 1.5 mmol, 1.0 equiv.) and 4-bromo-1,2-phenylenediamine (284 mg, 1.5 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 25 mL of 96% ethanol. The mixture was refluxed 16 hours and cooled to room temperature with a water bath. The yellow precipitate was filtered and washed with cooled 96% ethanol (2x10 mL) and the resulting solid was dried under vacuum to give product **2d** as a bright yellow powder (916 mg, 1.5 mmol). Yield: quantitative

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600MHz): δ (ppm) 8.90 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.20 – 6.14 (m, 4H), 3.75 (m, 4H), 2.02 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H)

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 151 MHz): δ (ppm) 175.17, 175.00, 165.33, 165.17, 162.28, 161.65, 141.36, 139.17, 138.18, 138.01, 129.08, 119.46, 119.36, 118.37, 114.71, 114.65, 105.21, 105.18, 105.05, 104.92, 73.91, 73.90, 28.09, 19.52

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₂₈H₂₉BrN₂NaO₄Zn) calc: 623.0494, exp: 623.0467

Experimental section

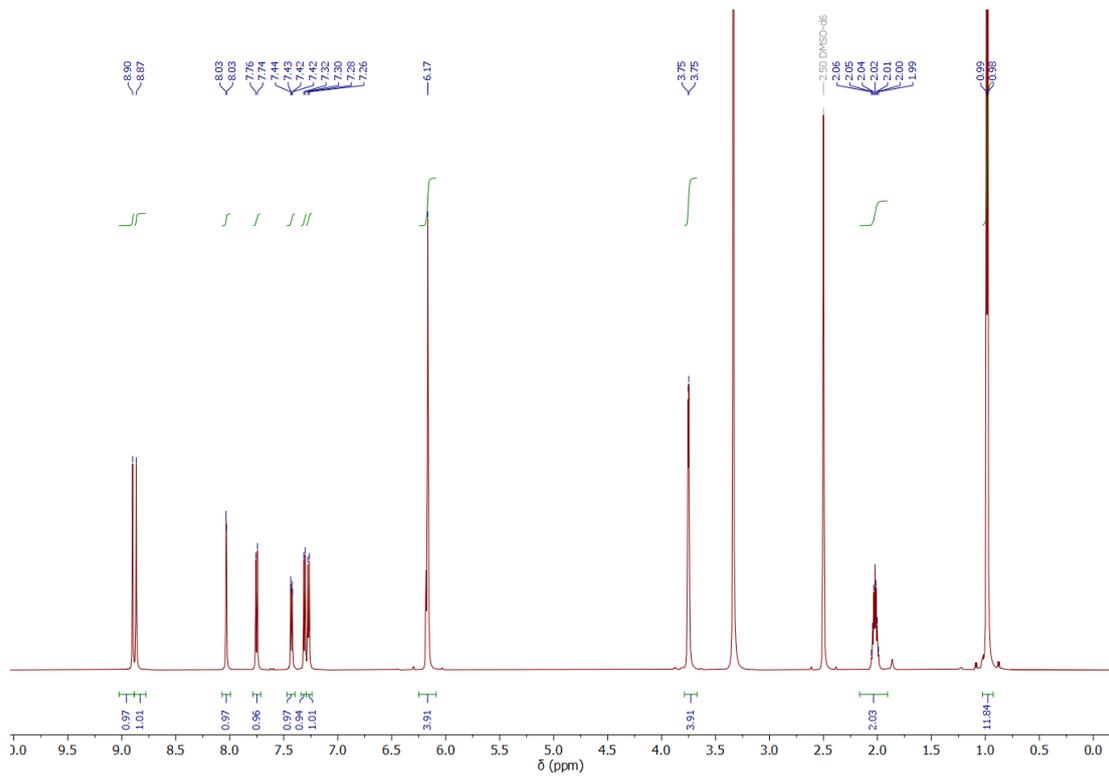


Figure Exp 14 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of 4''-bromo-4,4'-di(2-methylpropoxy)-Zn-salphen complex (**2d**)

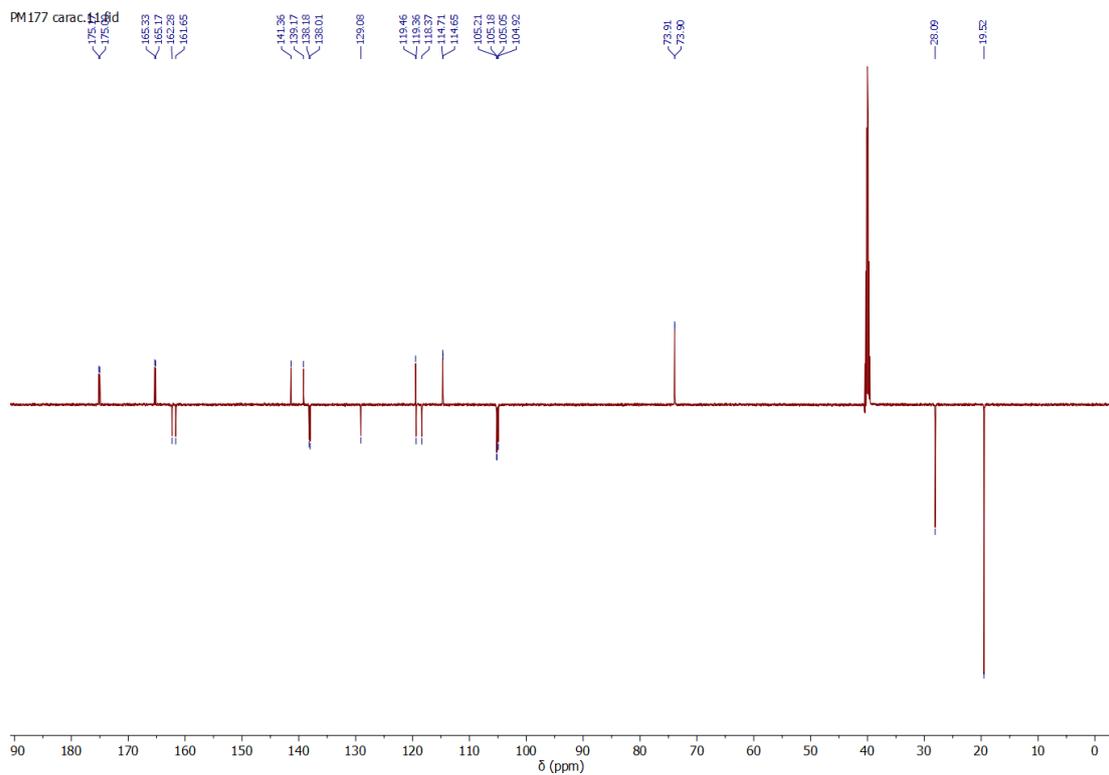
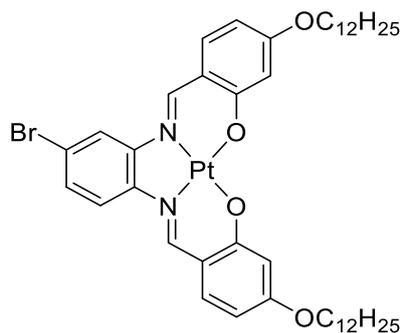


Figure Exp 15 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO-d₆) of 4''-bromo-4,4'-di(2-methylpropoxy)-Zn-salphen complex (**2d**)

Product 3a - 4''-bromo-4,4'-didodecyloxy-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube, 4''-bromo-4,4'-didodecyloxy-Zn-salphen complex **2a** (3.5 g, 4.2 mmol, 1.0 equiv.) and platinum(II) chloride (1.4 g, 5.1 mmol, 1.2 equiv.) were dissolved under argon in 150 mL of degassed DMSO. The mixture was stirred 3 days at 90 °C. The solvent was then removed under reduced pressure, 400 mL of CH₂Cl₂ were added and the resulting dark red solution was washed with distilled water (2x400 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, evaporated under reduced pressure and purified through a SiO₂ plug (eluent: CH₂Cl₂). The resulting red solution was evaporated under reduced pressure and recrystallized in EtOH to give product **3a** as a bright red powder (3.7 g, 3.8 mmol). Yield: 90 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.06 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.35 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.93 (dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.57 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 6.15 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 3.95 (m, 4H), 1.85 – 1.77 (m, 4H), 1.52 – 1.44 (m, 4H), 1.37-1.22 (m, 32H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.77, 167.37, 165.67, 165.49, 146.59, 146.53, 145.37, 143.61, 135.83, 135.71, 128.39, 119.17, 117.36, 116.07, 115.50, 109.68, 109.35, 103.37, 103.24, 68.29, 68.24, 31.96, 29.72, 29.69, 29.68, 29.65, 29.48, 29.40, 29.11, 29.09, 26.11, 22.72, 14.15

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₄H₆₁BrN₂NaO₄Pt) calc: 977.3333, exp: 977.3340

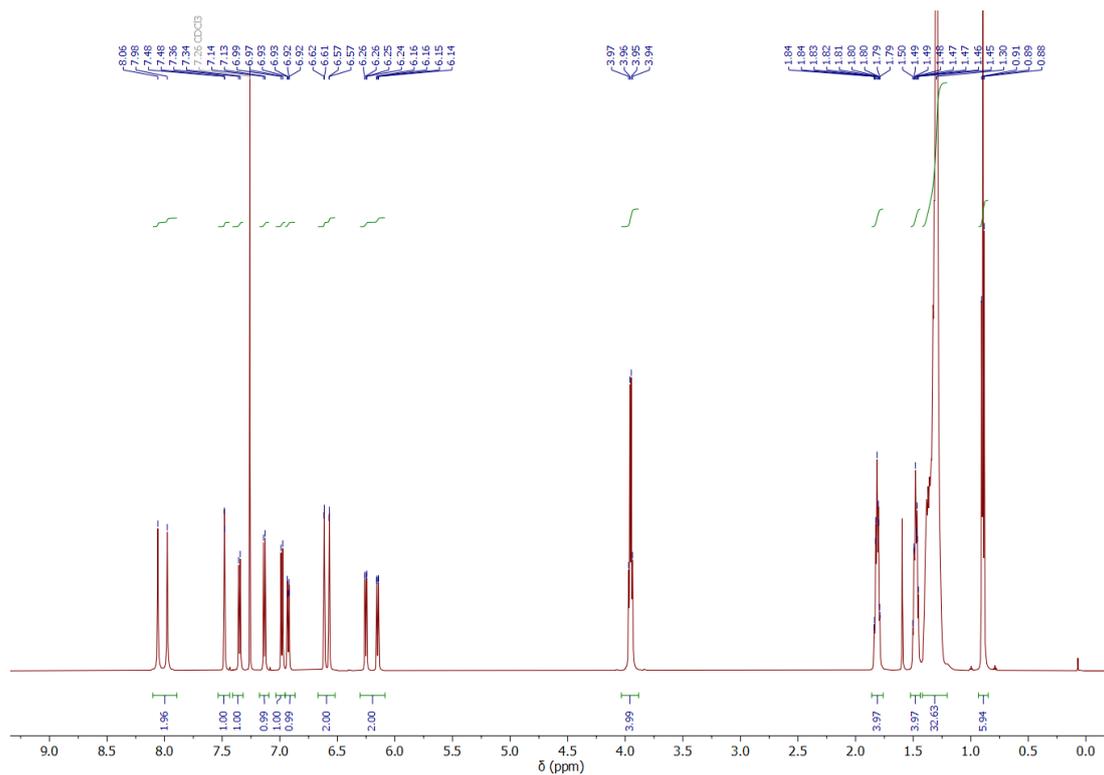


Figure Exp 16 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4',4'-didodecyloxy-Pt-salphen complex (**3a**)

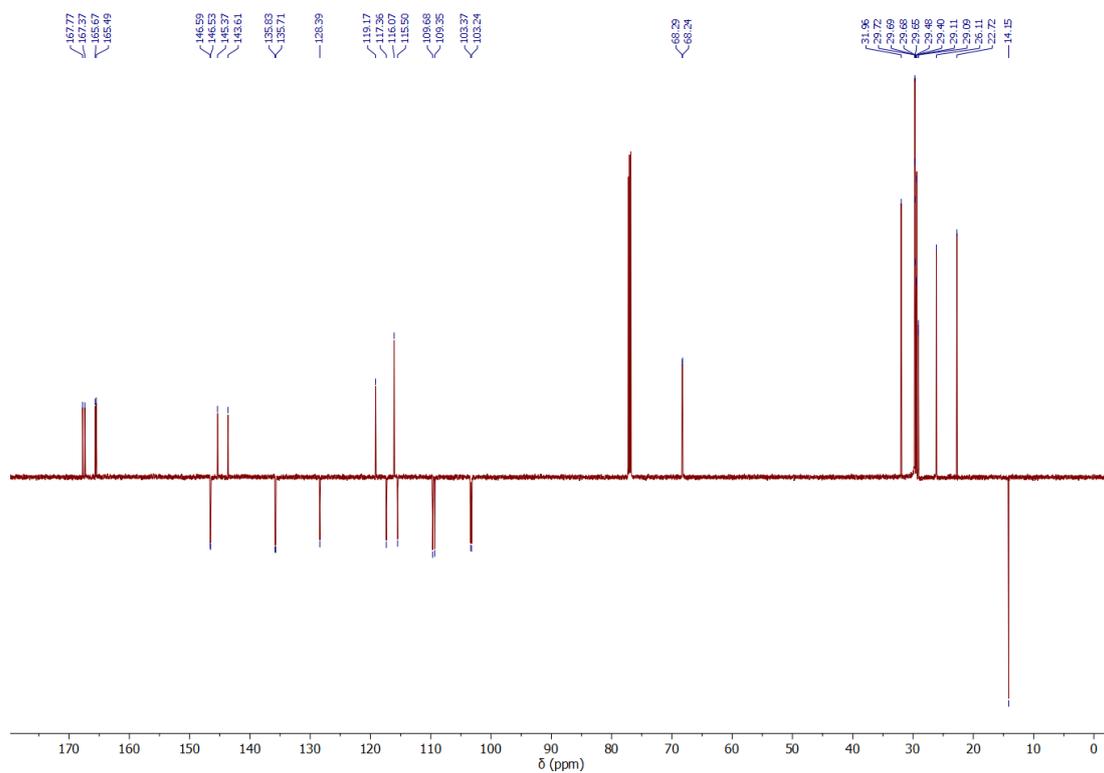
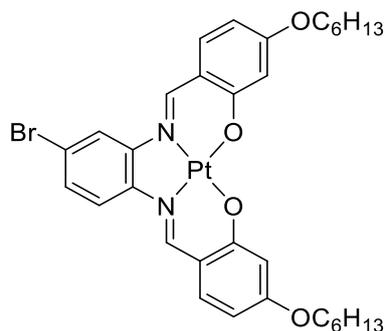


Figure Exp 17 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4',4'-didodecyloxy-Pt-salphen complex (**3a**)

Product **3b** - 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube, 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Zn-salphen complex **2b** (1.0 g, 1.5 mmol, 1.0 equiv.) and platinum(II) chloride (529 mg, 2.0 mmol, 1.3 equiv.) were dissolved under argon in 60 mL of degassed DMSO. The mixture was stirred for three days at 90 °C. The solvent was then removed under reduced pressure, 150 mL of CH₂Cl₂ were added and the resulting dark red solution was washed with distilled water (2x150 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, evaporated under reduced pressure and purified through a SiO₂ plug (eluent: CH₂Cl₂). The resulting red solution was evaporated under reduced pressure and recrystallized in EtOH to give product **3b** as a bright orange powder (1.2 g, 1.5 mmol). Yield: 98 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.16 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.10 – 6.99 (m, 3H), 6.64 (dd, *J* = 14.2, 2.4 Hz, 3H), 6.29 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 6.21 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 3.97 (m, 4H), 1.57 – 1.44 (m, 4H), 1.44 – 1.26 (m, 8H), 0.94 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) 167.87, 167.49, 165.75, 165.57, 146.73, 146.64, 145.50, 143.71, 135.83, 135.71, 128.52, 119.29, 116.10, 115.52, 109.79, 109.49, 103.42, 103.31, 68.30, 68.26, 44.88, 31.63, 29.03, 29.01, 25.74, 22.63, 14.08

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₂H₃₇BrN₂NaO₄Pt) calc: 809.1440, exp: 809.1455

Experimental section

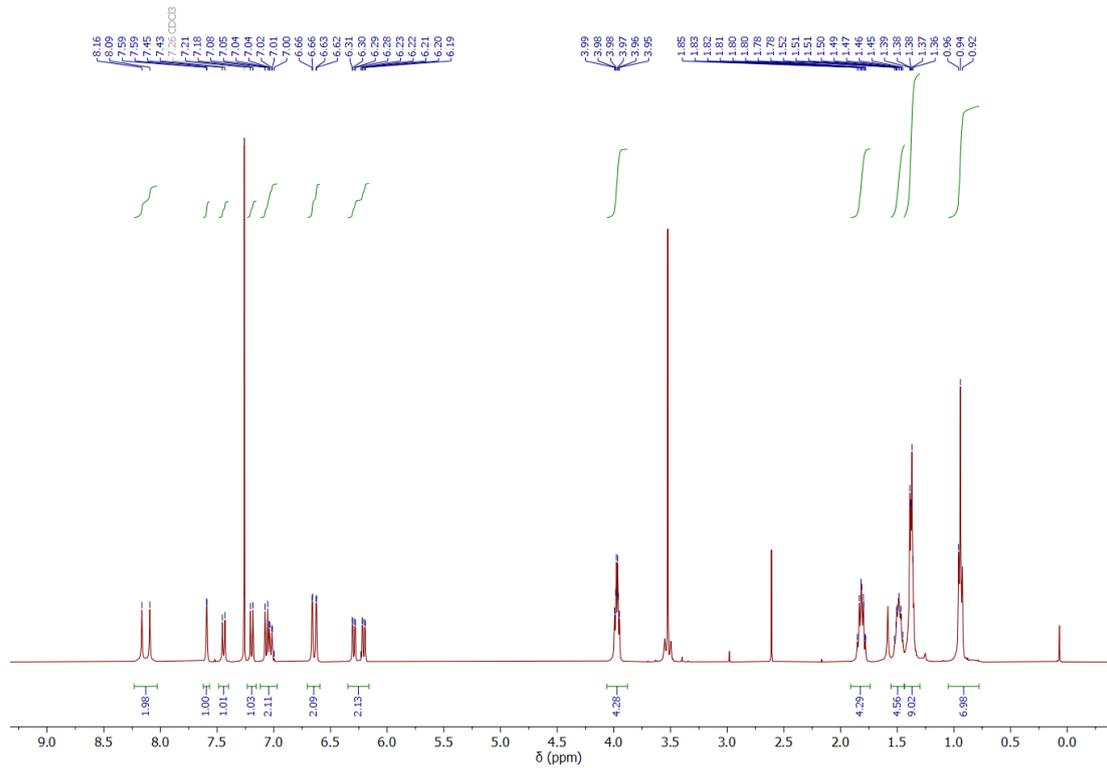


Figure Exp 18 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Pt-salphen complex (**3b**)

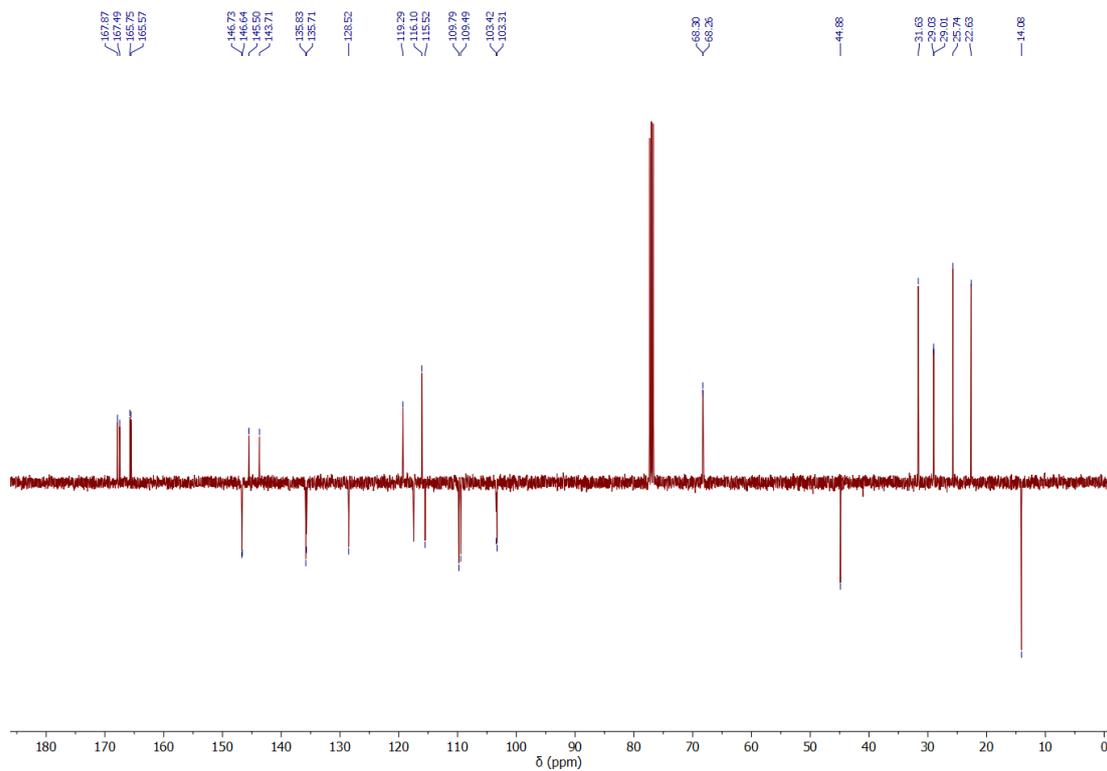
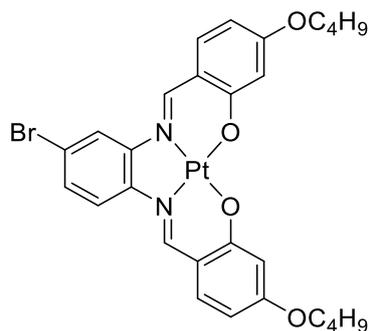


Figure Exp 19 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Pt-salphen complex (**3b**)

Product 3c - 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Pt-salphen complex

In a Schlenck tube, 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Zn-salphen complex **2c** (400 mg, 66 μmol , 1.0 equiv.) and platinum(II) chloride (212 mg, 80 μmol , 1.2 equiv.) were dissolved under argon in 25 mL of degassed DMSO. The mixture was stirred for three days at 90 °C. The solvent was then removed under reduced pressure, 50 mL of CH_2Cl_2 were added and the resulting dark red solution was washed with distilled water (2 x 50 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 , evaporated under reduced pressure and purified through a SiO_2 plug (eluent: CH_2Cl_2). The resulting red solution was evaporated under reduced pressure and recrystallized in EtOH to give product **3c** as a bright orange powder (333 mg, 45 μmol). Yield: 68 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 8.31 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.21 – 7.13 (m, 2H), 6.73 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.35 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 1H), 6.28 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 1H), 4.04 – 3.95 (m, 4H), 1.81 (p, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.53 (h, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) 168.12, 167.77, 165.96, 165.79, 146.99, 146.84, 145.77, 143.94, 135.89, 135.77, 128.77, 119.54, 117.74, 116.21, 115.59, 110.07, 109.79, 103.58, 103.50, 68.10, 68.06, 31.13, 19.35, 13.93

HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{NaO}_4\text{Pt}$) calc: 753.0829, exp: 753.0805

Experimental section

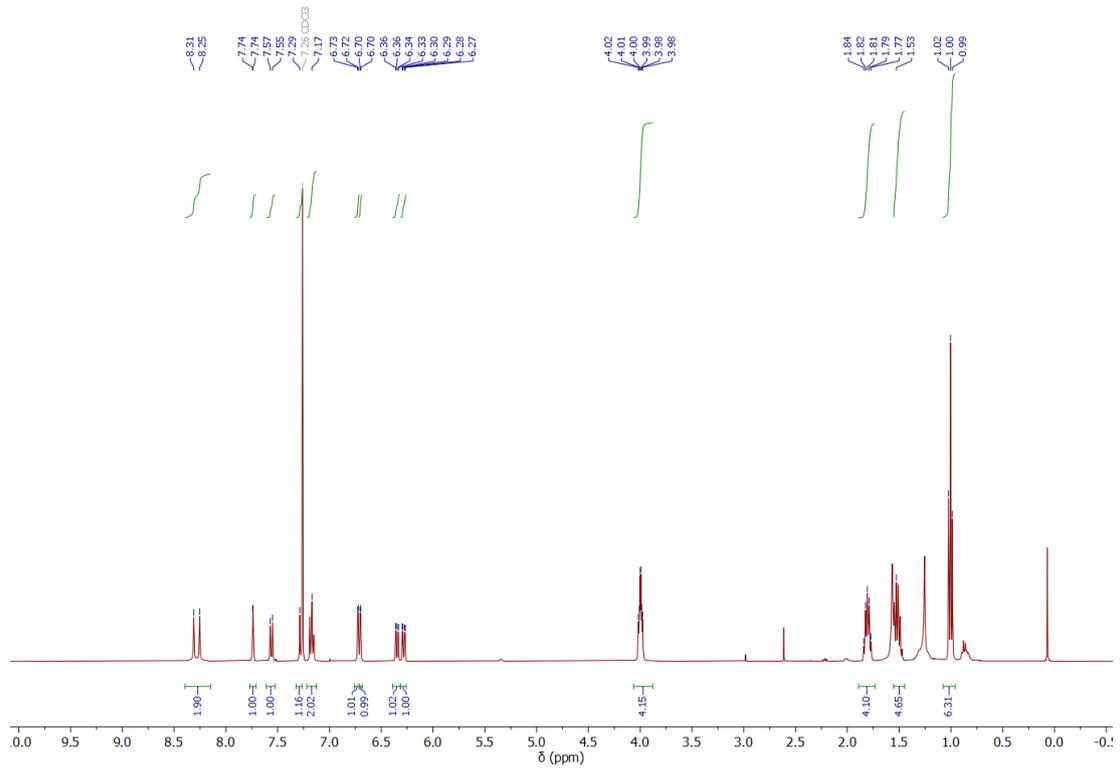


Figure Exp 20 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Pt-salphen complex (3c)

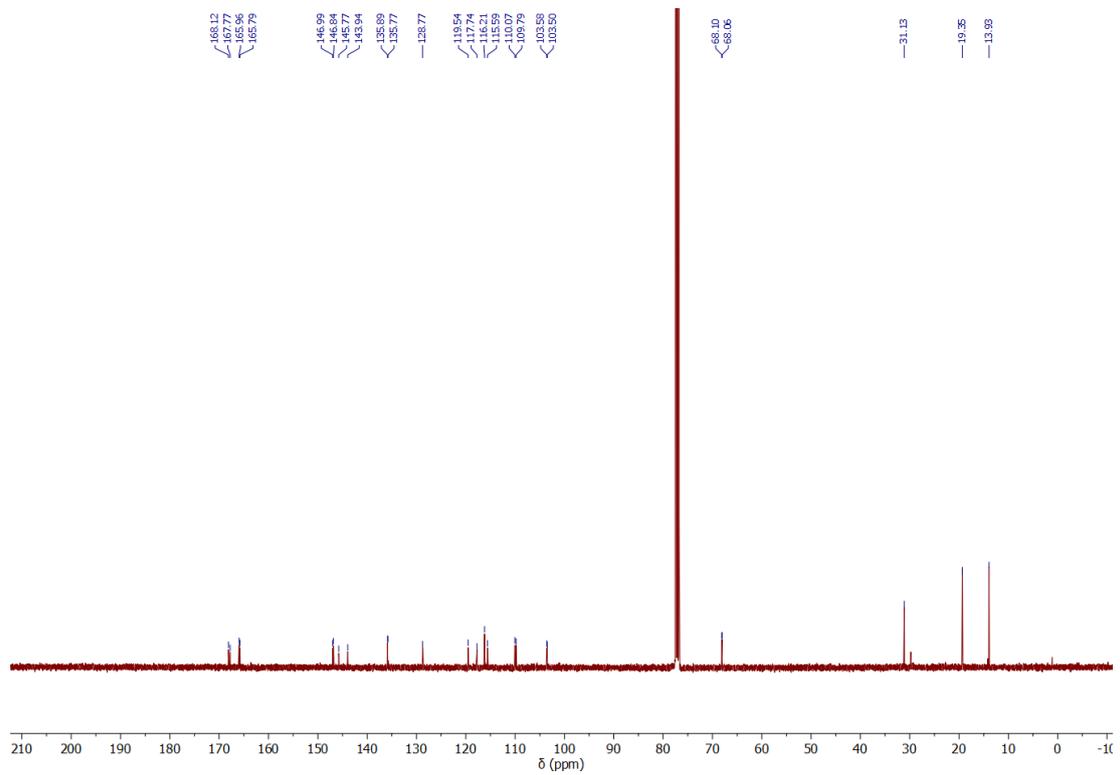
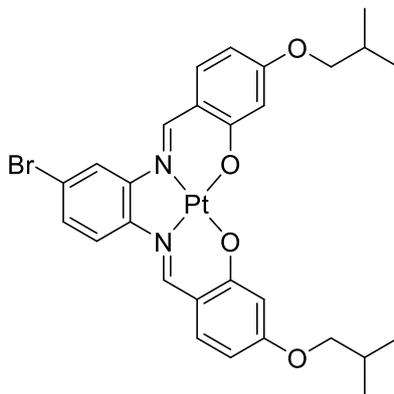


Figure Exp 21 - ¹³C NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 4''-bromo-4,4'-dibutyloxy-Pt-salphen complex (3c)

Product 3d - 4''-bromo-4,4'-di(2-methylpropoxy)-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube, 4''-bromo-4,4'-di(2-methylpropoxy)-Zn-salphen complex **2d** (750 mg, 1.2 mmol, 1.0 equiv.) and platinum(II) chloride (397 mg, 1.5 mmol, 1.2 equiv.) were dissolved under argon in 50 mL of degassed DMSO. The mixture was stirred for three days at 90 °C. The solvent was then removed under reduced pressure, 150 mL of CH₂Cl₂ were added and the resulting dark red solution was washed with distilled water (2x150 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, evaporated under reduced pressure and purified through a SiO₂ plug (elution: CH₂Cl₂). The resulting red solution was evaporated under reduced pressure and recrystallized in EtOH to give product **3d** as a bright orange powder (910 mg, 1.2 mmol). Yield: quant.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.30 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H – mixed with the solvent signal), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 6.71 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.37 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 6.30 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 3.79 – 3.71 (m, 4H), 2.13 (hept, *J* = 1.8 Hz, 2H), 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 168.04, 167.69, 165.95, 165.79, 146.90, 146.75, 145.71, 143.87, 135.78, 135.66, 128.69, 119.45, 117.68, 116.14, 116.13, 115.53, 110.00, 109.73, 103.58, 103.49, 74.57, 74.54, 41.01, 28.02, 19.24

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₂₈H₂₉BrN₂NaO₄Pt) calc: 753.0829, exp: 753.0835

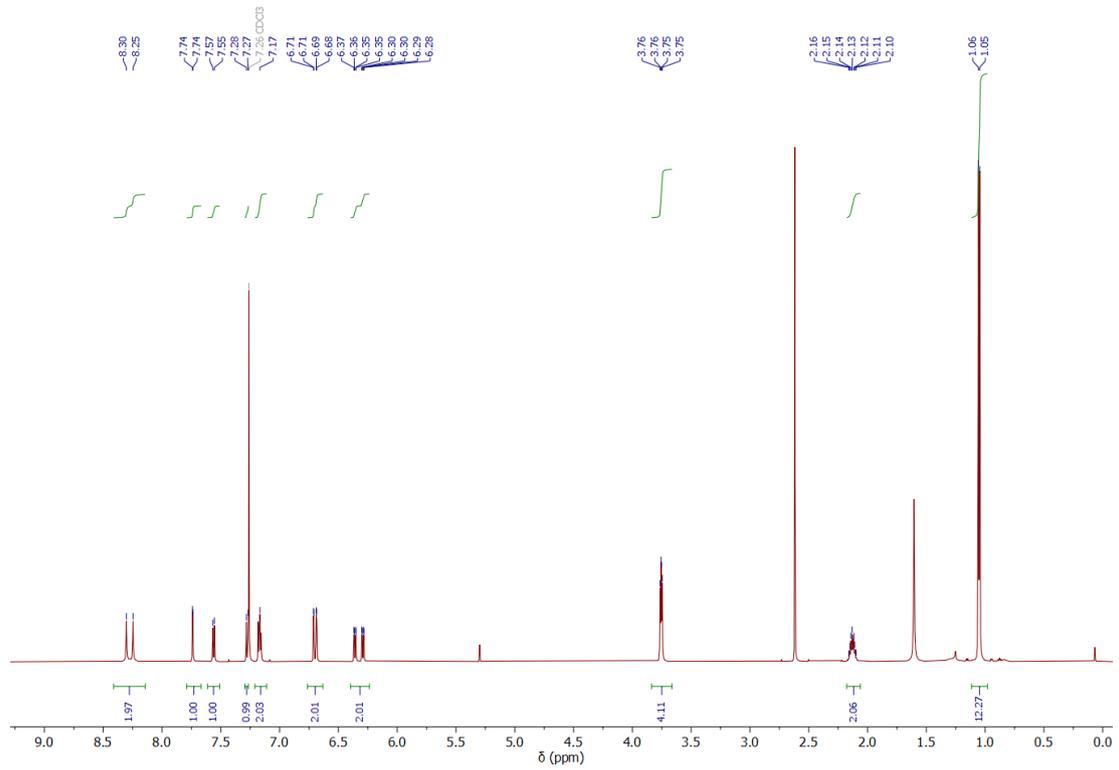


Figure Exp 22 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 4''-bromo-4,4'-(2-methylpropoxy)-Pt-salphen complex (**3d**)

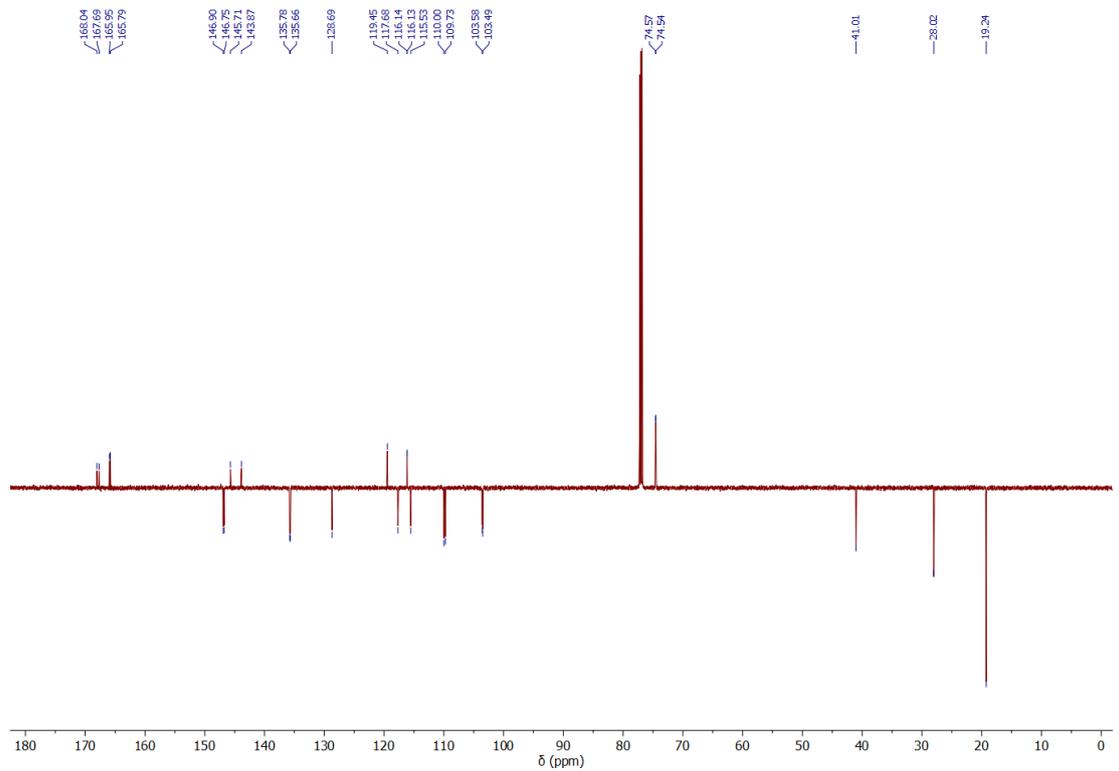
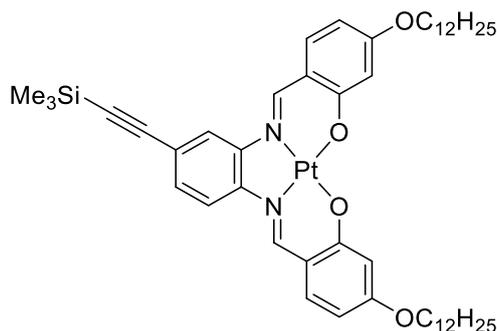


Figure Exp 23 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of 4''-bromo-4,4'-(2-methylpropoxy)-Pt-salphen complex (**3d**)

Product 4a - 4,4'-didodecyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube closed by a septum, 4''-bromo-4,4'-didodecyloxy-Pt-salphen complex **3a** (2.0 g, 2.1 mmol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (220 mg, 0.3 mmol, 15 %mol) and copper(I) iodide (120 mg, 0.6 mmol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 90 mL of distilled THF and 45 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Trimethylsilylacetylene (2.3 mL, 16.7 mmol, 8.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CH₂Cl₂ 100:0–30:70) to give a dark red residue which was recrystallized in EtOH. The product **4a** was obtained as a bright red solid (1.9 g, 2.0 mmol). Yield: 93%

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.31 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.65 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J* = 8.4, 1.5 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.33 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 4.00 – 3.93 (m, 4H), 1.82 – 1.79 (m, 4H), 1.51 – 1.43 (m, 4H), 1.40 – 1.14 (m, 32H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.31 (s, 9H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.82, 167.79, 165.66, 165.64, 146.98, 146.94, 144.71, 144.31, 135.80, 135.70, 129.75, 120.82, 117.84, 116.32, 116.21, 114.76, 109.69, 103.87, 103.50, 103.42, 95.96, 68.27, 68.24, 31.95, 29.71, 29.68, 29.66, 29.63, 29.46, 29.45, 29.39, 29.08, 26.09, 22.71, 14.14, 0.01

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₉H₇₀N₂NaO₄PtSi) calc: 995.4624, exp: 995.4595

Experimental section

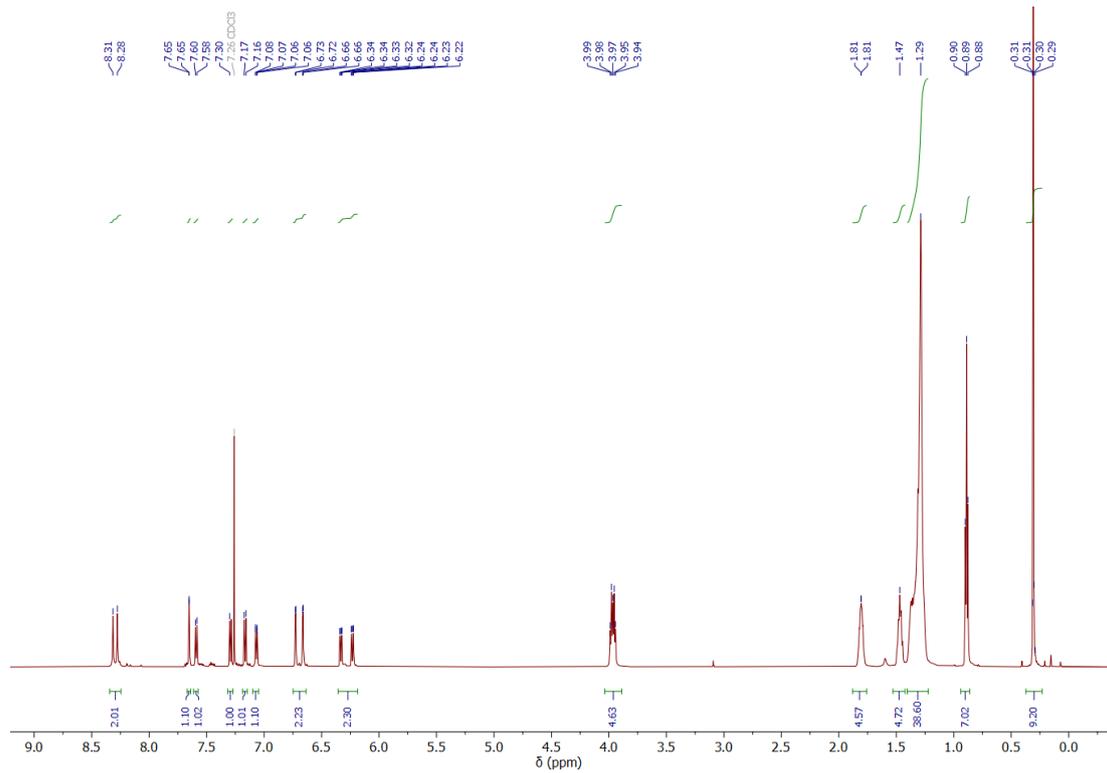


Figure Exp 24 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-didodecyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**4a**)

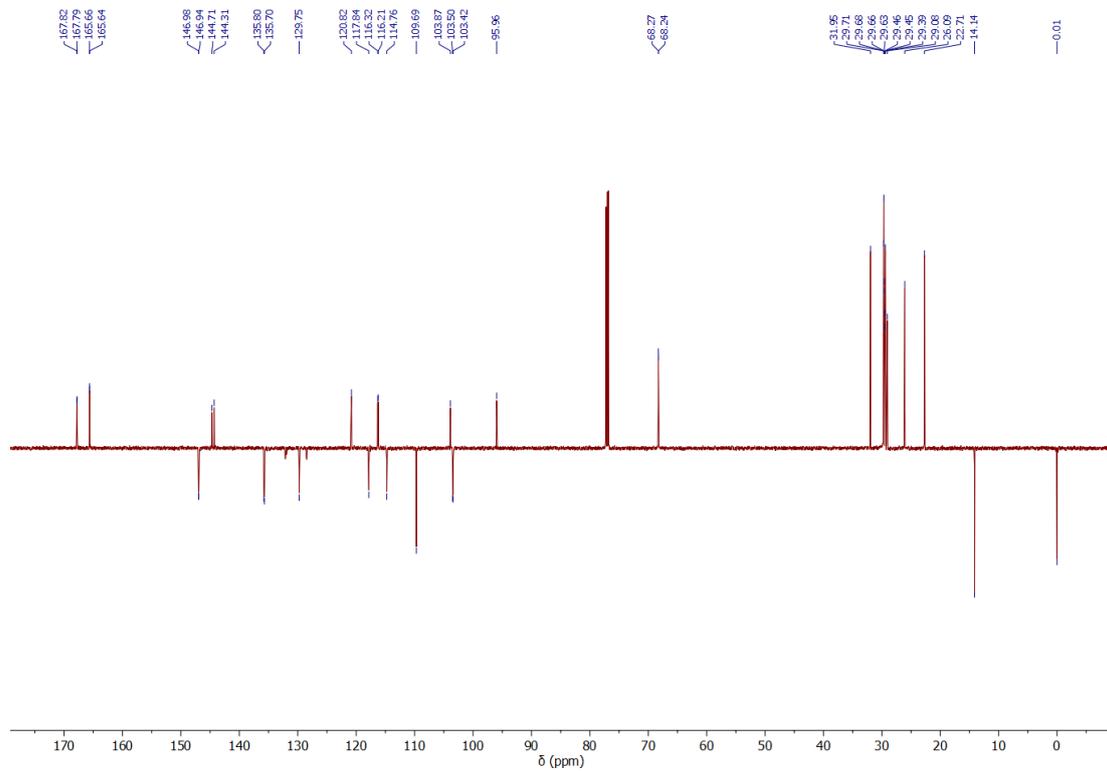
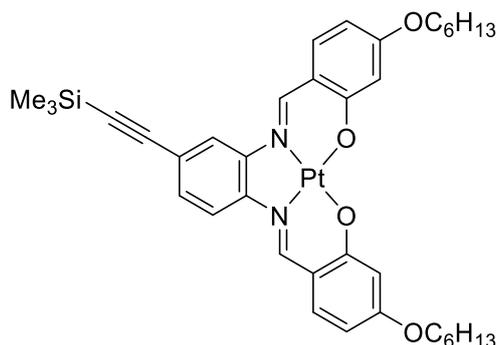


Figure Exp 25 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4,4'-didodecyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**4a**)

Product **4b** - 4,4'-dihexyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube closed by a septum, 4''-bromo-4,4'-dihexyloxy-Pt-salphen complex **3b** (1.0 g, 1.3 mmol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (134 mg, 0.2 mmol, 15 %mol) and copper(I) iodide (72 mg, 0.4 mmol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 30 mL of distilled THF and 15 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Trimethylsilylacetylene (1.4 mL, 10.1 mmol, 8.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CH₂Cl₂ 100:0–30:70) to give a dark red residue which was recrystallized in EtOH. The product **4b** was obtained as a dark orange red solid (857 mg, 1.1 mmol). Yield: 84%

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.27 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.61 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.63 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.32 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 6.20 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 4.00 – 3.92 (m, 4H), 1.85 – 1.76 (m, 4H), 1.52 – 1.43 (m, 4H), 1.42 – 1.32 (m, 8H), 0.94 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.31 (s, 9H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.74, 167.70, 165.59, 165.58, 146.95, 146.87, 144.66, 144.24, 135.81, 135.70, 129.70, 120.73, 117.77, 116.29, 116.20, 114.77, 109.62, 109.60, 103.88, 103.45, 103.35, 95.88, 68.23, 68.20, 31.62, 29.03, 25.75, 22.63, 14.07, 0.00

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₇H₄₆N₂NaO₄PtSi) calc: 827.2769, exp: 827.2690

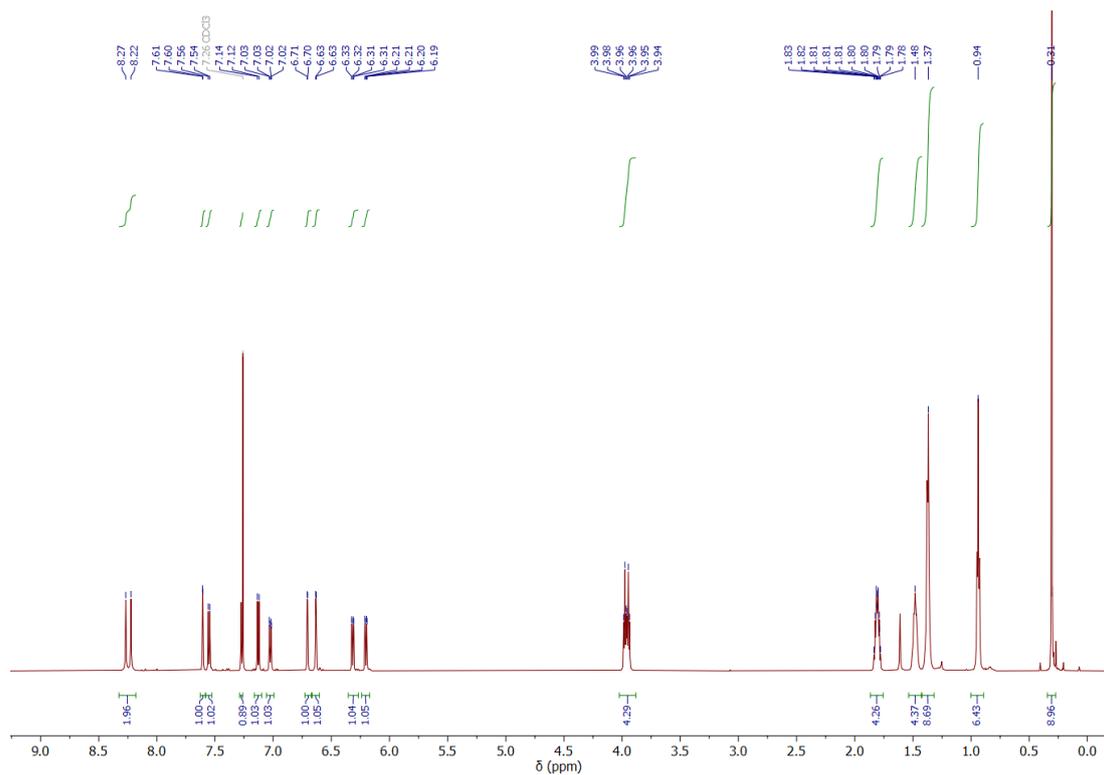


Figure Exp 26 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-dihexyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**4b**)

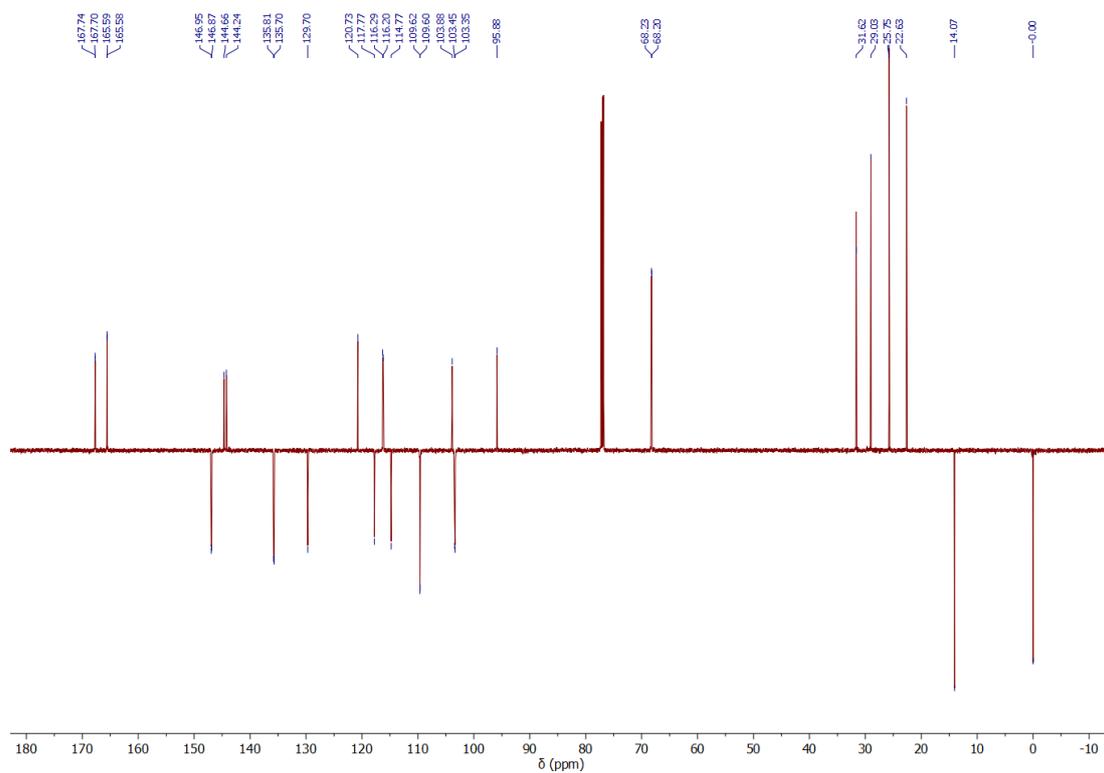
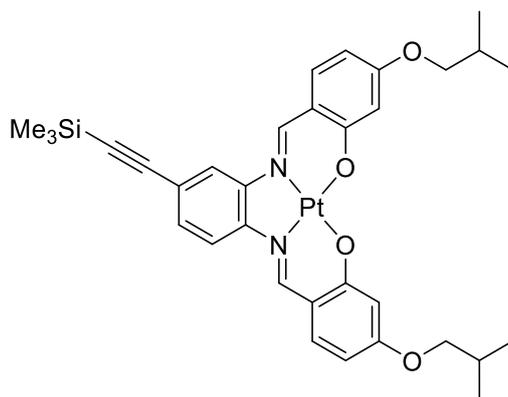


Figure Exp 27 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4,4'-dihexyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**4b**)

Product 4d - 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube closed by a septum, 4''-bromo-4,4'-(2-methylpropoxy)-Pt-salphen complex **3d** (750 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (108 mg, 0.15 mmol, 15 %mol) and copper(I) iodide (58 mg, 0.3 mmol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 26 mL of distilled THF and 13 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Trimethylsilylacetylene (1.2 mL, 8.2 mmol, 8.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CH₂Cl₂ 100:0–30:70) to give a dark red residue which was recrystallized in EtOH. The product **4d** was obtained as a dark red solid (525 mg, 0.7 mmol). Yield: 70%

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.37 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.72 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 6.74 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.68 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.36 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 6.27 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 3.78 – 3.71 (m, 4H), 2.18 – 2.07 (m, 2H), 1.05 (dd, *J* = 6.7, 1.2 Hz, 12H), 0.31 (s, 9H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.91, 167.89, 165.77, 165.76, 147.03, 147.02, 144.77, 144.41, 135.78, 135.67, 129.80, 120.93, 117.95, 116.34, 116.26, 114.76, 109.76, 103.85, 103.61, 103.53, 96.05, 74.52, 74.49, 28.02, 19.24, 0.00

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₃H₃₈N₂NaO₄PtSi) calc: 771.2120, exp: 771.2172

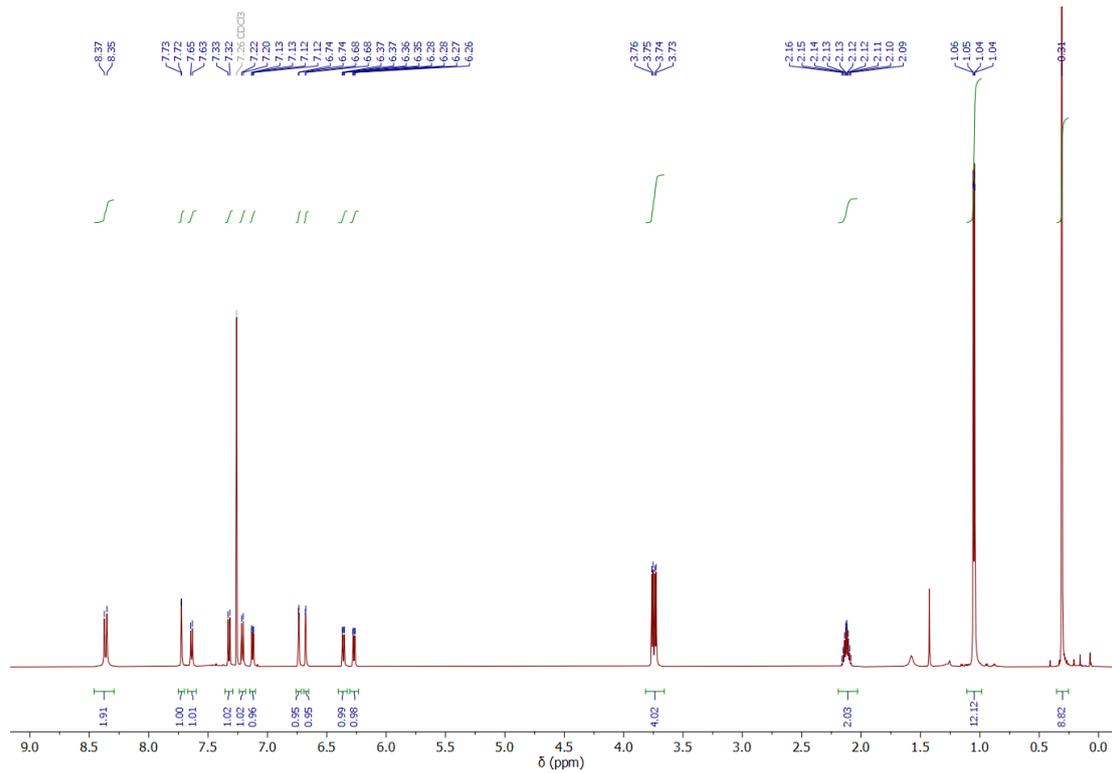


Figure Exp 28 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**4d**)

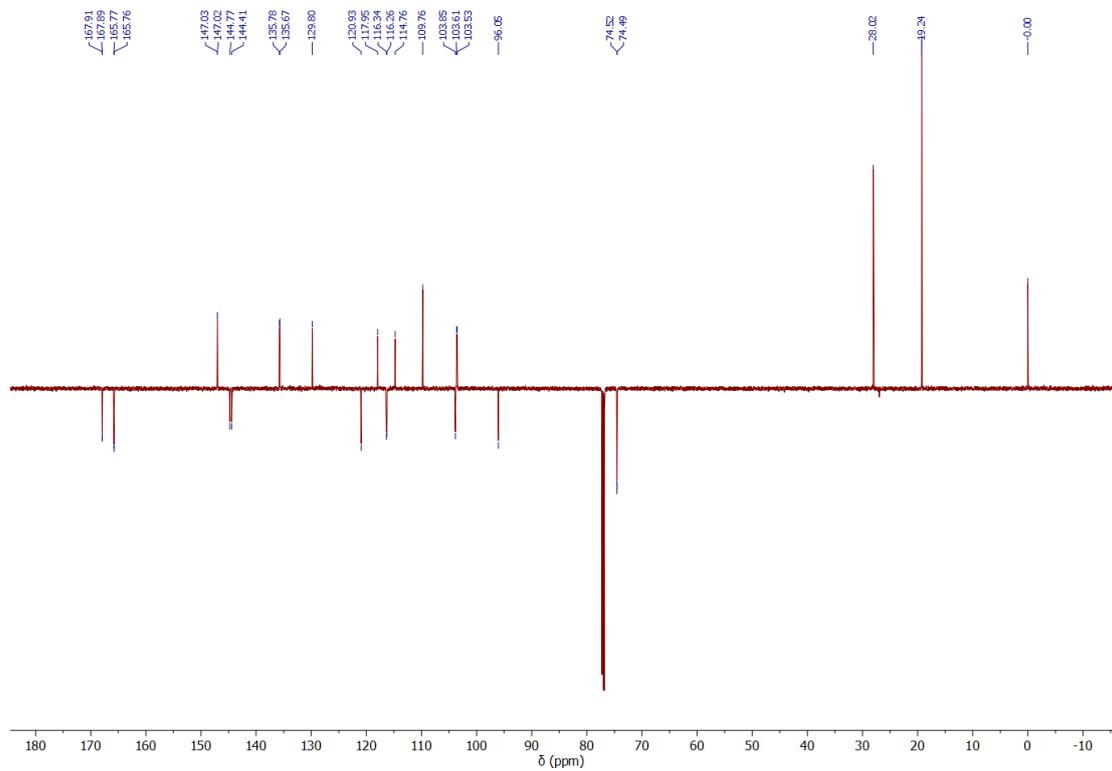
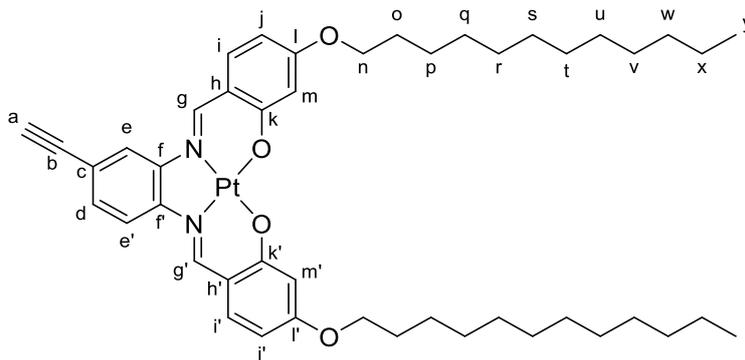


Figure Exp 29 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**4d**)

Product 5a - 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex



4,4'-didodecyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex **4a** (1.9 g, 2.0 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (539 mg, 3.9 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in a 190 mL of a MeOH/THF (1:1) mixture. The solution was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO₂ plug (eluent: CH₂Cl₂) to give a red solid which was recrystallized in MeOH. The product **5a** was obtained as a dark red solid (1.6 g, 1.8 mmol). Yield: 90%

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.16 (s, 1H, Hg'), 8.08 (s, 1H, Hg), 7.52 (s, 1H, He), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, He'), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Hi), 7.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, Hi'), 6.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Hd), 6.64 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Hm), 6.60 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Hm'), 6.25 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H, Hj), 6.17 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H, Hj'), 3.98 – 3.92 (m, 4H, Hn), 3.03 (s, 1H, Ha), 1.85 – 1.77 (m, 4H, Ho), 1.51 – 1.43 (m, 4H, Hp), 1.42 – 1.20 (m, 32H, Hq-x), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, Hy)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.67 (Ci), 167.64 (Ci'), 165.55 (Ck-k'), 146.90 (Cg'), 146.74 (Cg), 144.78 (Cf), 144.12 (Cf'), 135.84 (Ci), 135.74 (Ci'), 129.62 (Cd), 119.49 (Cc), 118.00 (Ce), 116.26 (Ch), 116.15 (Ch'), 114.68 (Ce'), 109.51 (Cj-j'), 103.38 (Cm), 103.31 (Cm'), 82.63 (Cb), 78.42 (a), 68.24 (Cn), 31.96 (Cw), 29.72, 29.69, 29.68, 29.65, 29.49, 29.40, 29.10 (Co to Cv), 26.11 (Cp), 22.72 (Cx), 14.15 (Cy)

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₆H₆₂N₂NaO₄Pt) calc: 923.4228, exp: 923.4228

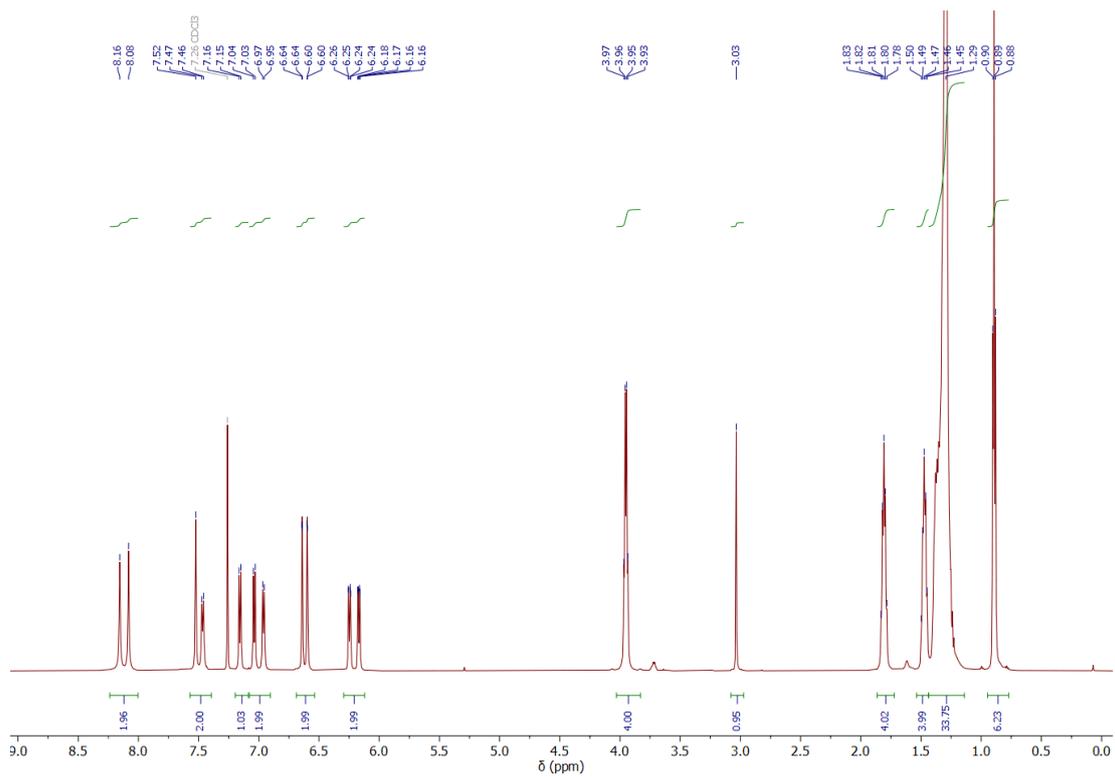


Figure Exp 30 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5a**)

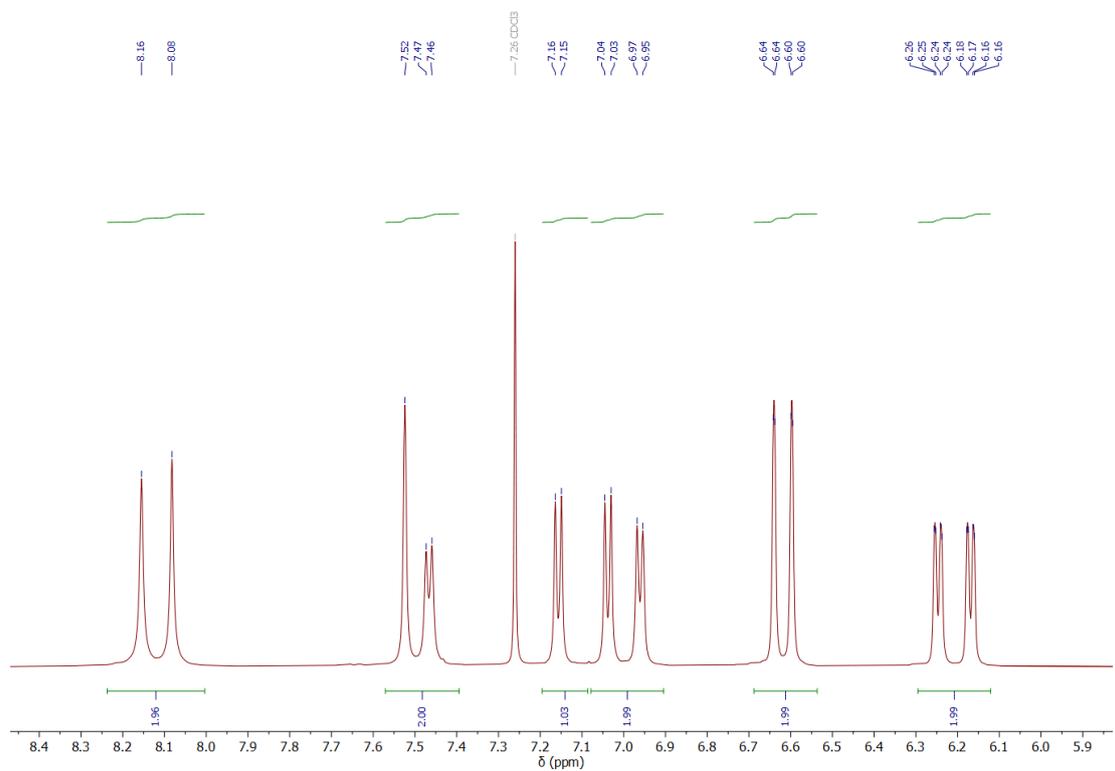


Figure Exp 31 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5a**) – Zoom on the aromatic region

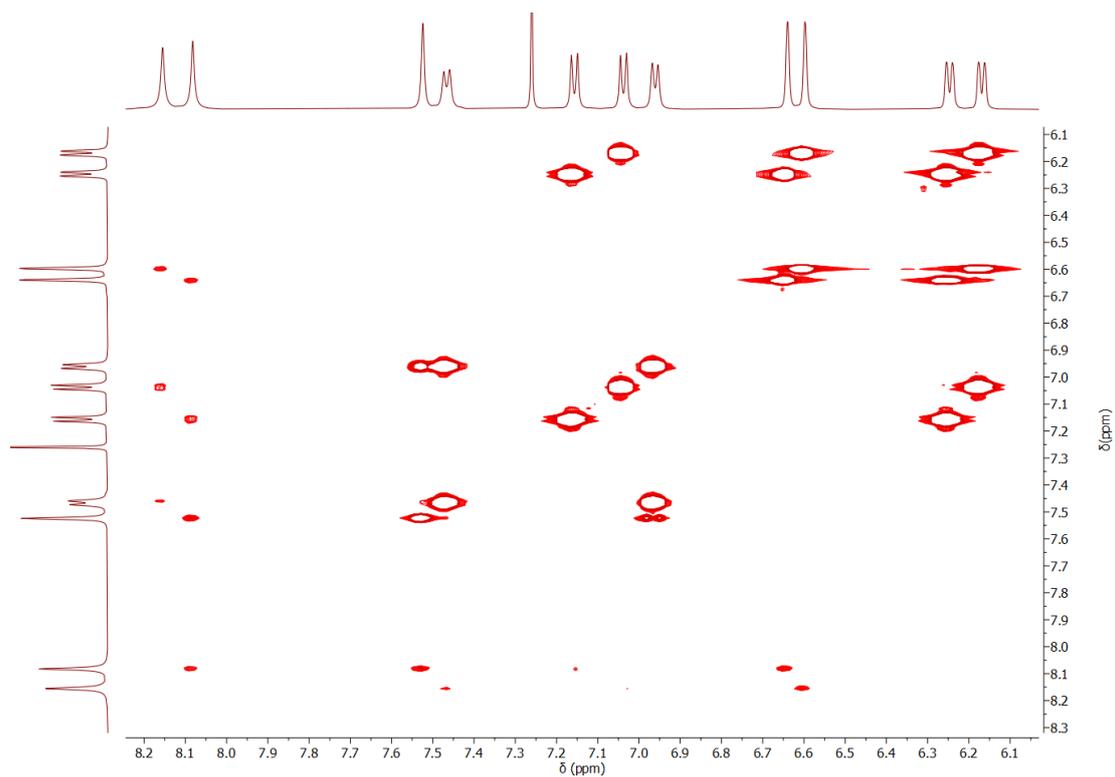


Figure Exp 32 - COSY NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5a**) – Zoom on the aromatic region

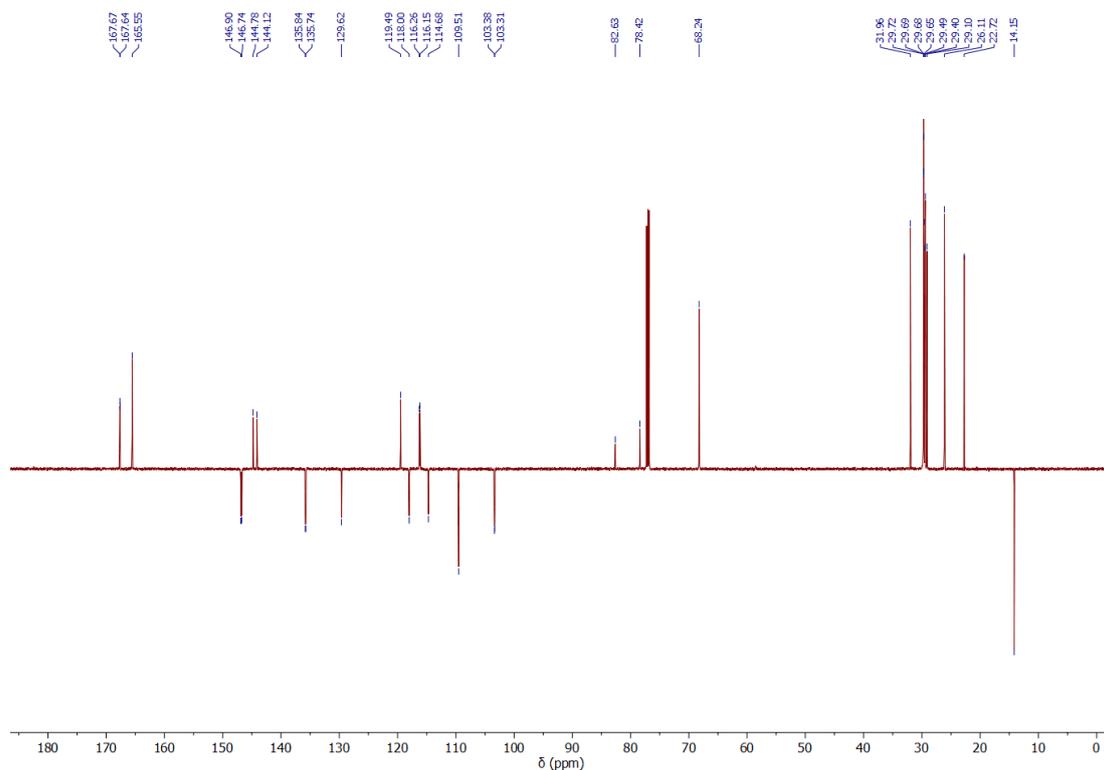
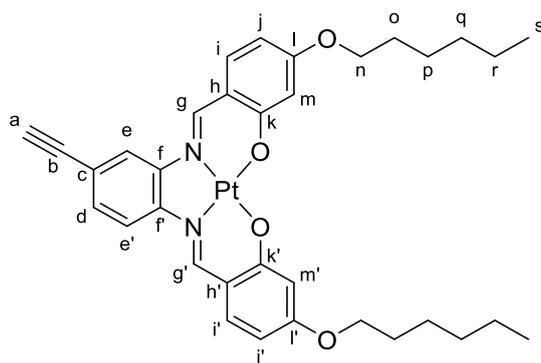


Figure Exp 33 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5a**)

Product **5b** - 4,4'-dihexyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex



4,4'-dihexyloxy-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex **4b** (500 mg, 0.6 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (171 mg, 1.2 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in a 60 mL of a MeOH/THF (1:1) mixture. The solution was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO₂ plug (eluent: CH₂Cl₂) to give a red solid which was recrystallized in MeOH. The product **5b** was obtained as a dark orange solid (375 mg, 0.5 mmol). Yield: 82%

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.18 (s, 1H, Hg'), 8.11 (s, 1H, Hg), 7.55 (s, 1H, He), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, He'), 7.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Hi), 7.06 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, Hi'), 6.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Hd), 6.65 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Hm), 6.61 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Hm'), 6.27 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H, Hj), 6.19 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H, j'), 3.97 – 3.94 (m, 4H, Hn), 3.05 (s, 1H, Ha), 1.84 – 1.78 (m, 4H, Ho), 1.52 – 1.44 (m, 4H, Hp), 1.43 – 1.32 (m, 8H, Hq-Hr), 0.94 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, Hs)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.68 (Ci), 167.67 (Ci'), 165.58 (Ck-k'), 146.93 (Cg'), 146.77 (Cg), 144.81 (Cf), 144.16 (Cf'), 135.83 (Ci), 135.74 (Ci'), 129.97 (Cd), 119.55 (Cc), 118.04 (Ce), 116.27 (Ch), 116.15 (Ch'), 114.70 (Ce'), 109.54 (Cj-j'), 103.39 (Cm), 103.32 (Cm'), 82.62 (Cb), 78.45 (Ca), 68.24 (Cn), 31.65 (Cq), 29.04 (Co), 25.75 (Cp), 22.64 (Cr), 14.08 (Cs)

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₄H₃₈N₂NaO₄Pt) calc: 755.2375, exp: 755.2376

Experimental section

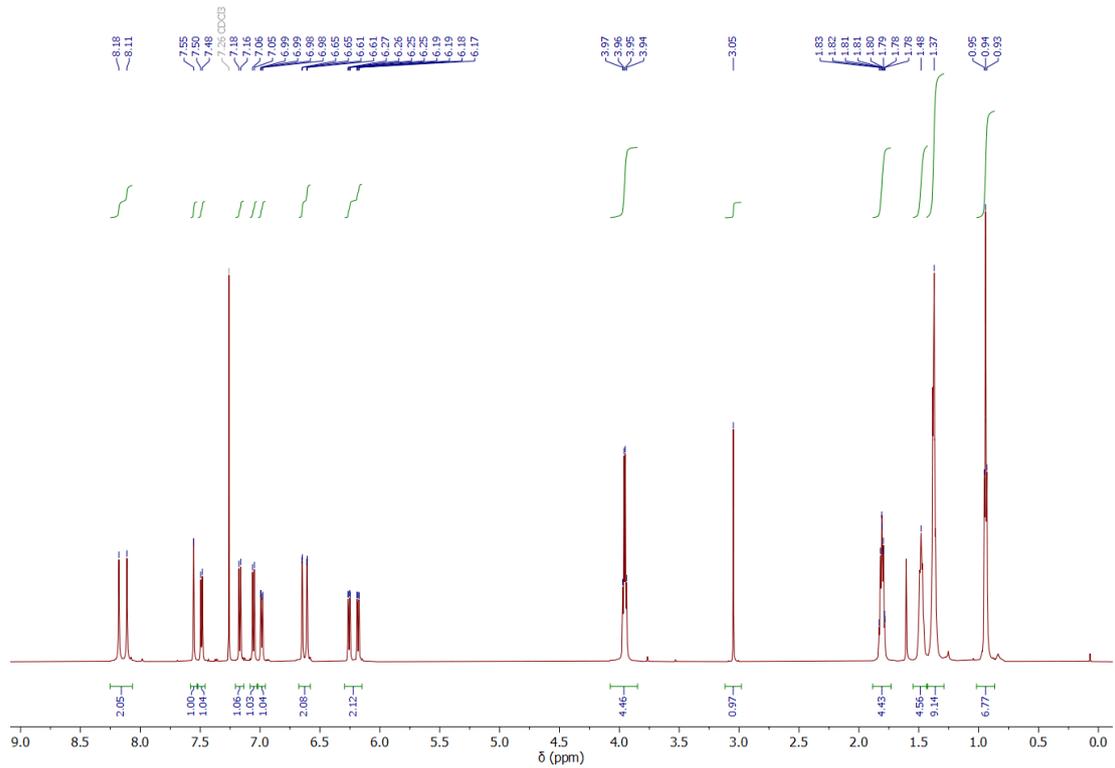


Figure Exp 34 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-dihexyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5b**)

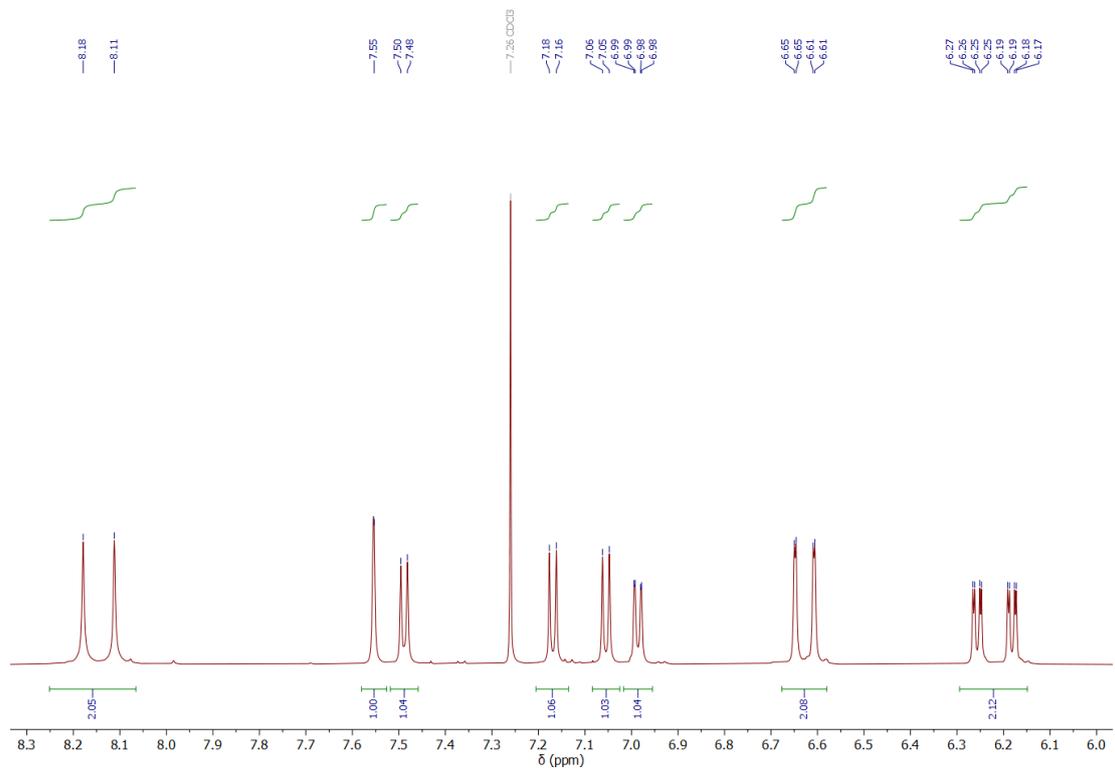


Figure Exp 35 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-dihexyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5b**) – Zoom on the aromatic region

Experimental section

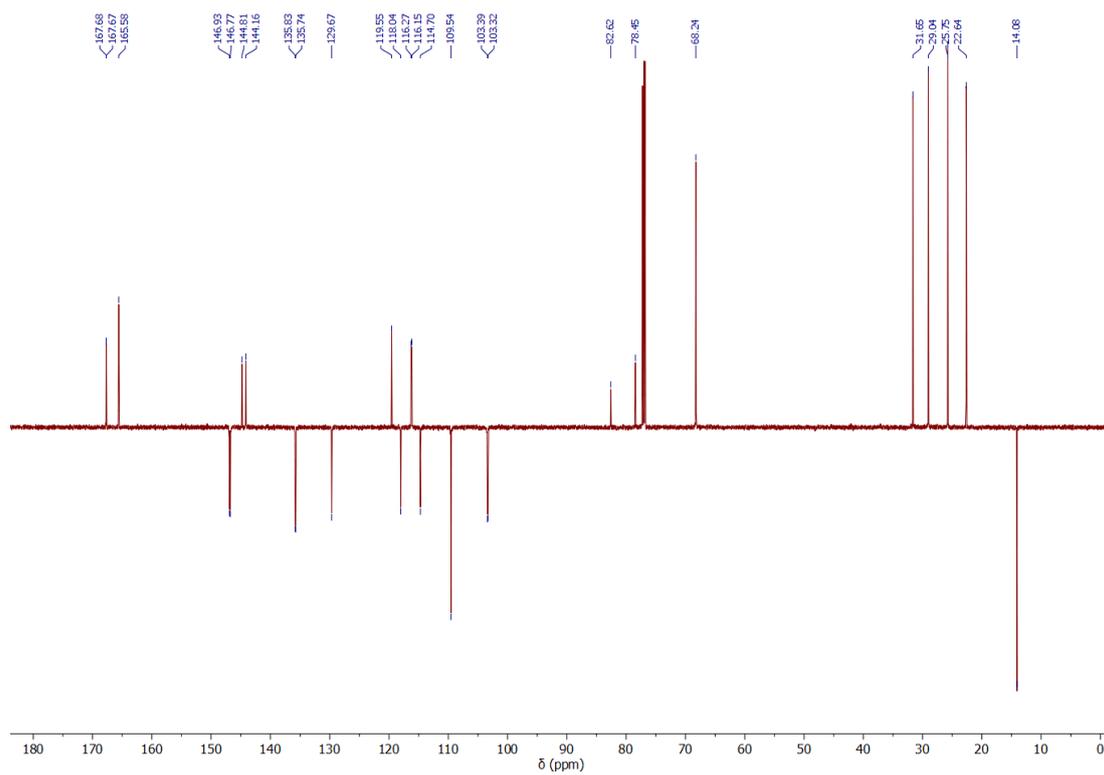
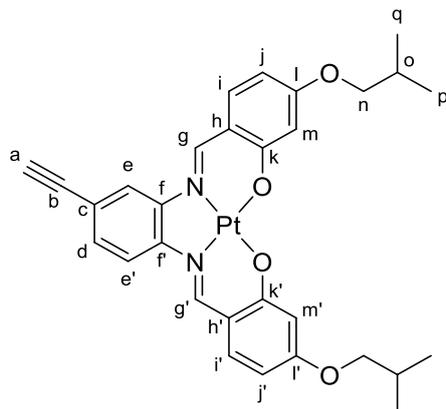


Figure Exp 36 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4,4'-dihexyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5b**)

Product 5d - 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex


4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex **4d** (300 mg, 0.4 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (111 mg, 0.8 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in a 40 mL of a MeOH/THF (1:1) mixture. The solution was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO₂ plug (eluent: CH₂Cl₂) to give a red solid which was recrystallized in MeOH. The product **5d** was obtained as a dark orange solid (161 mg, 0.2 mmol). Yield: 60%

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.23 (s, 1H, Hg'), 8.17 (s, 1H, Hg), 7.62 (s, 1H, He), 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, He'), 7.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Hi), 7.10 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, Hi'), 7.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Hd), 6.66 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Hm), 6.63 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Hm'), 6.30 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H, Hj), 6.23 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H, j'), 3.75 – 3.73 (m, 4H, Hn), 3.08 (s, 1H, Ha), 2.16 – 2.09 (m, 2H, Ho), 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, Hp-Hq)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 167.75 (Ci-Ci'), 165.59 (Ck-k'), 146.94 (Cg'), 146.82 (Cg), 144.88 (Cf), 144.26 (Cf'), 135.80 (Ci), 135.70 (Ci'), 129.73 (Cd), 119.63 (Cc), 118.11 (Ce), 116.28 (Ch), 116.17 (Ch'), 114.71 (Ce'), 109.61 (Cj), 190.59 (Cj'), 103.49 (Cm), 103.42 (Cm'), 82.63 (Cb), 78.49 (a), 74.48 (Cn), 28.03 (Co), 19.24 (Cq-Cp)

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₀H₃₀N₂NaO₄Pt) calc: 699.1748, exp: 699.1791

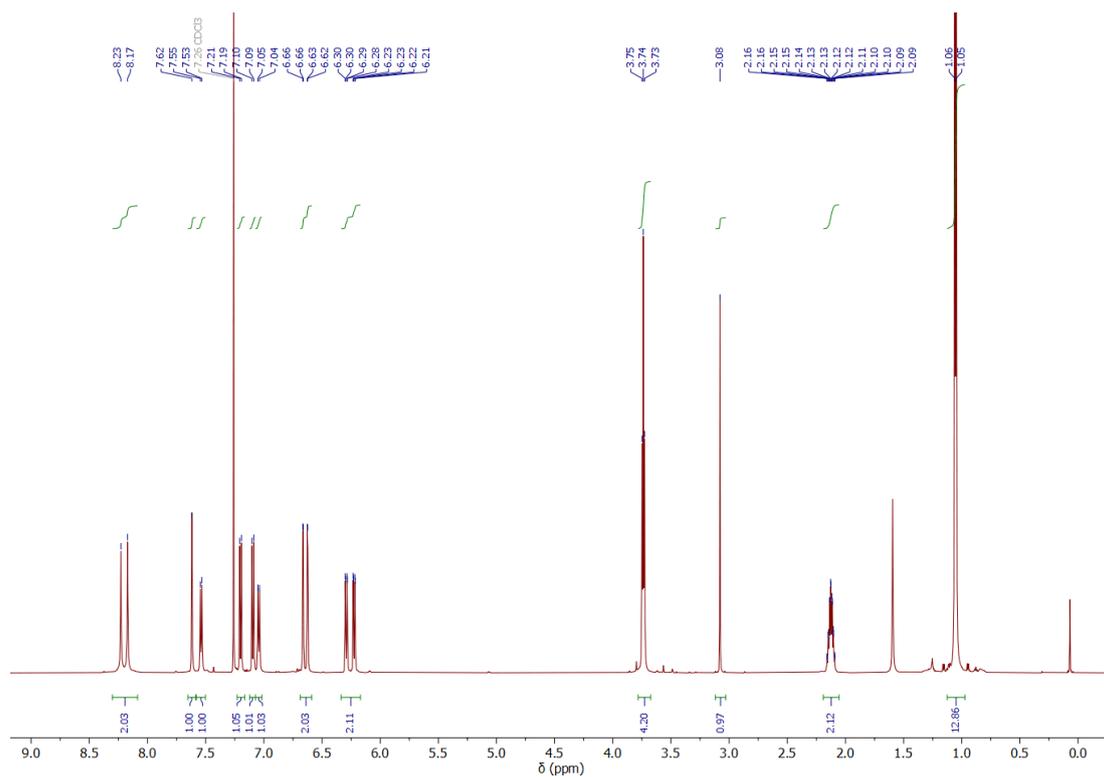


Figure Exp 37 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5d**)

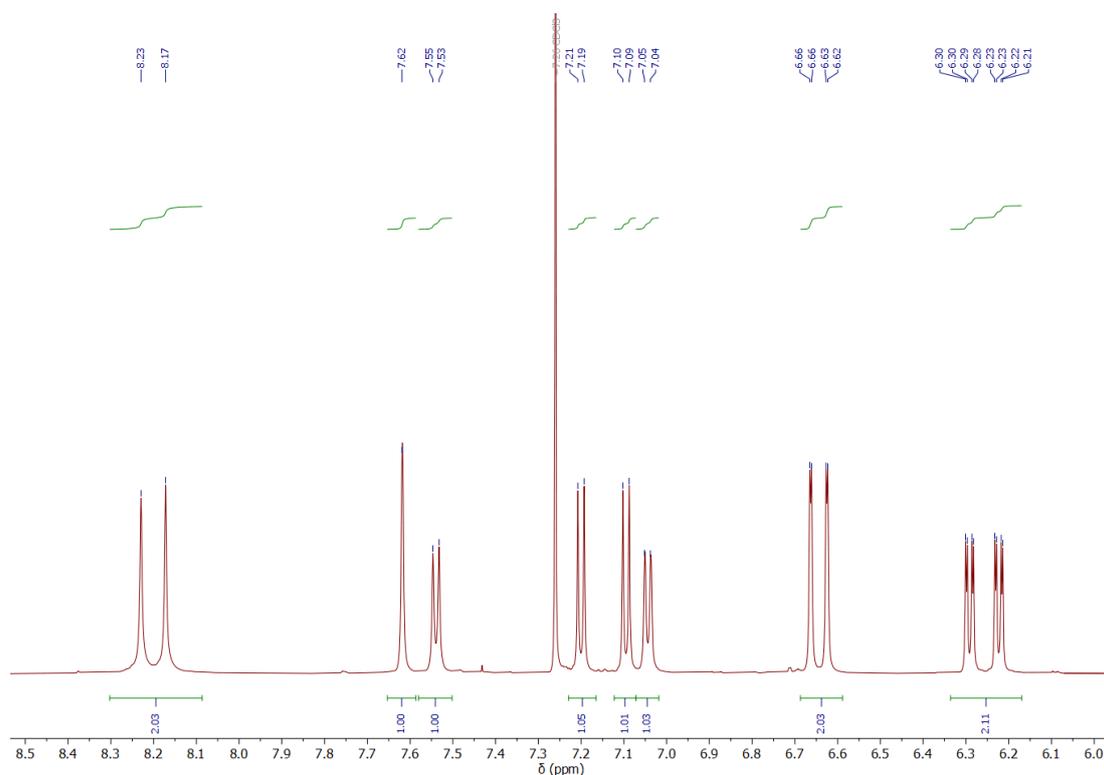


Figure Exp 38 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5d**) – Zoom on the aromatic region

Experimental section

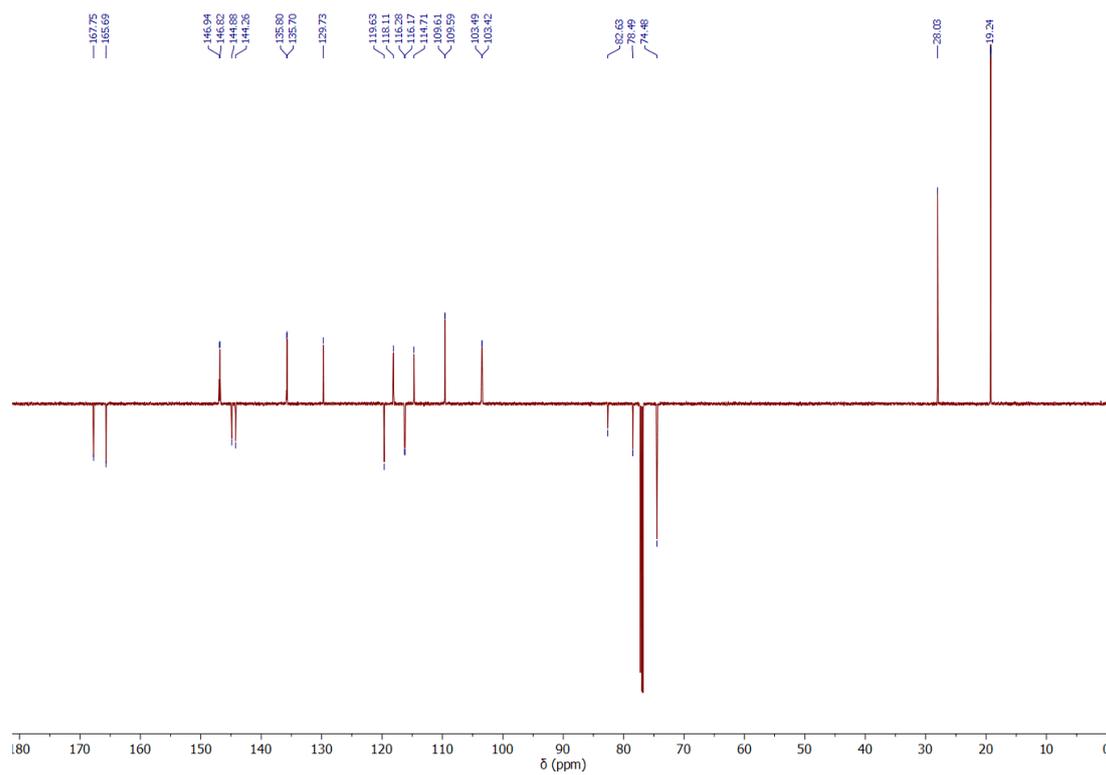
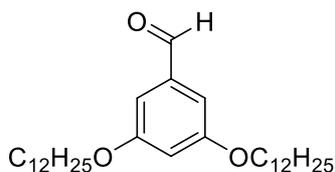


Figure Exp 39 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4,4'-di(2-methylprooxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (**5d**)

Product 6a - 3,5-didodecyloxybenzaldehyde

3,5-dihydroxybenzaldehyde (500 mg, 3.6 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (1.0 g, 7.2 mmol, 2.0 equiv.) were introduced within 20mL of dry DMF. 1-bromododecane (1.7 mL, 7.2 mmol, 2.0 equiv) was added and the mixture was heated at 70 °C for 16 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was redissolved in 50 mL of AcOEt, washed with 4x20mL of distilled water and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–90:10). The product **6a** was obtained as a white solid (1.5 g, 3.2 mmol). Yield: 89 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 9.89 (s, 1H), 6.98 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.69 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.01 – 3.95 (m, 4H), 1.82 – 1.75 (m, 4H), 1.49 – 1.41 (m, 4H), 1.40 – 1.13 (m, 32H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 192.05, 160.79, 138.34, 108.04, 107.60, 68.45, 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.58, 29.36, 29.15, 26.01, 22.70, 14.11

HRMS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₃₁H₅₄NaO₃) calc: 497.3965, exp: 497.3973

Experimental section

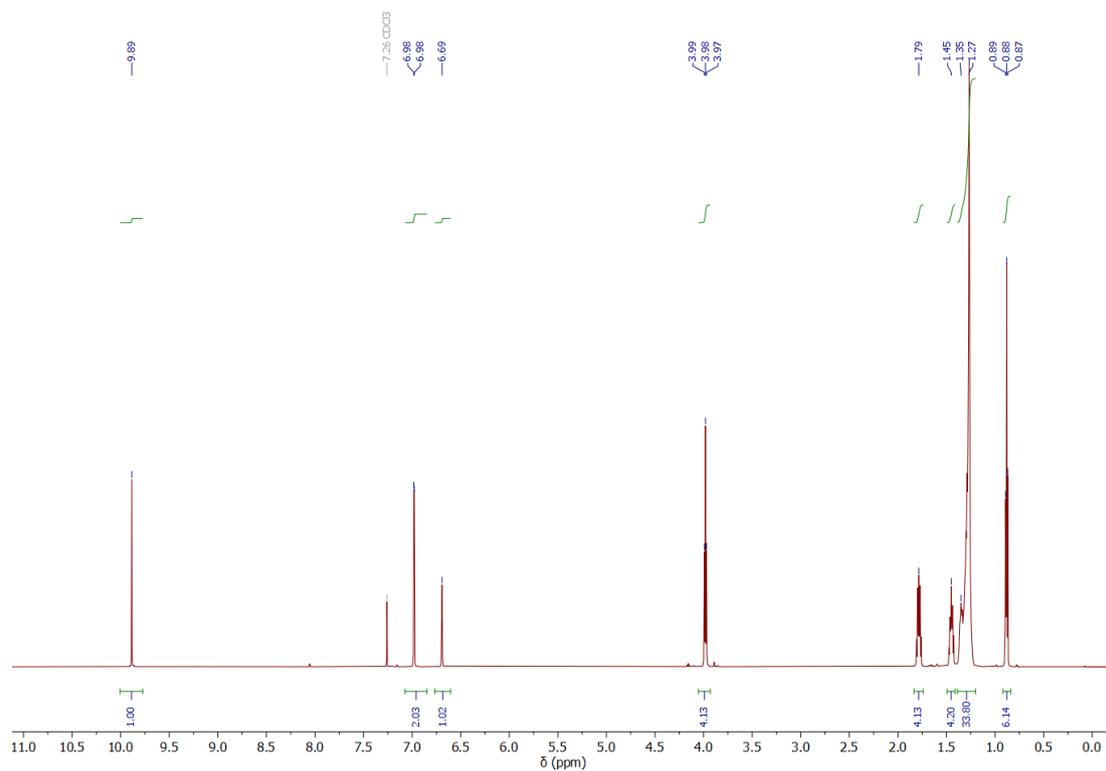


Figure Exp 40 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 3,5-didodecyloxybenzaldehyde (**6a**)

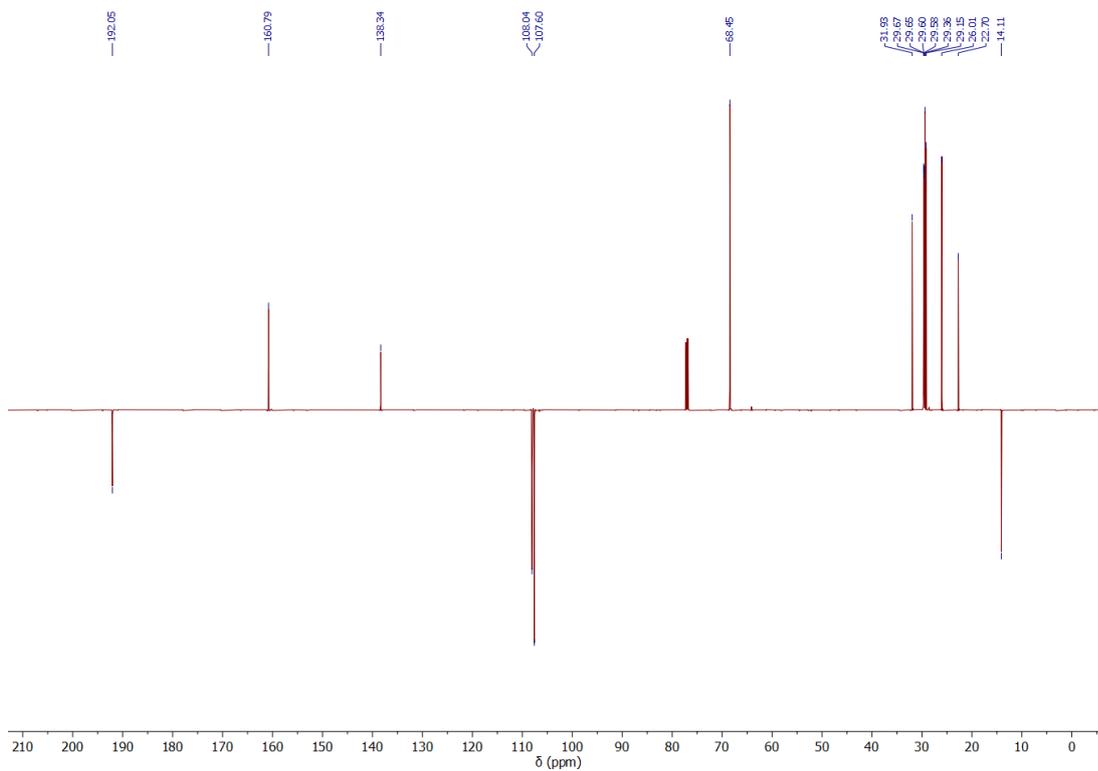
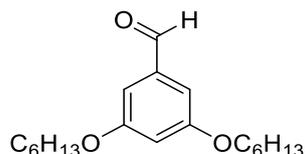


Figure Exp 41 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 3,5-didodecyloxybenzaldehyde (**6a**)

Product 6b - 3,5-dihexyloxybenzaldehyde

3,5-dihydroxybenzaldehyde (1.0 g, 7.2 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (2.0 g, 14.5 mmol, 2.0 equiv.) were introduced within 40mL of dry DMF. 1-iodohexane (2.2 mL, 14.5 mmol, 2.0 equiv.) was added and the mixture was heated at 70 °C for 16 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was redissolved in 100 mL of AcOEt, washed with 4x50mL of distilled water and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–90:10). The product **6b** was obtained as a yellow oil (1.6 g, 5.2 mmol). Yield: 73 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 9.88 (s, 1H), 6.97 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.69 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.00 – 3.94 (m, 4H), 1.50 – 1.40 (m, 4H), 1.38 – 1.29 (m, 8H), 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 192.10, 192.09, 160.78, 138.32, 108.04, 107.60, 68.43, 31.54, 29.10, 25.68, 22.59, 14.01.

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₉H₃₀NaO₃) calc: 273.1461, exp: 273.1455

Experimental section

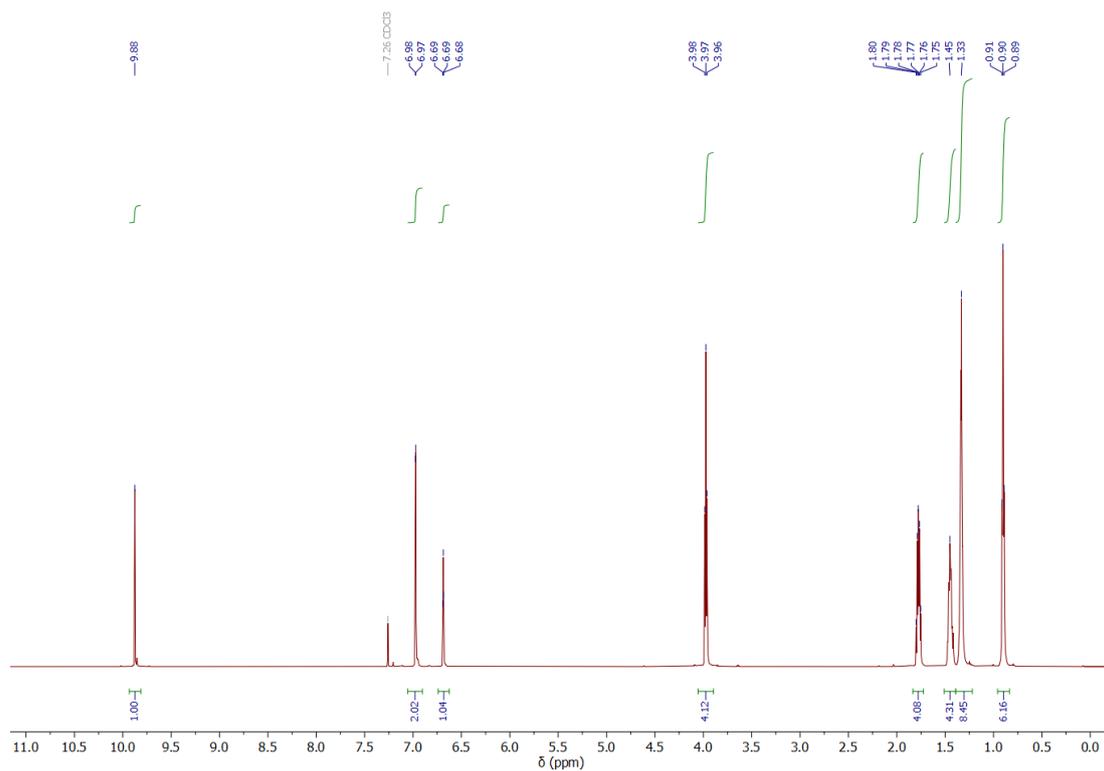


Figure Exp 42 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 3,5-dihexyloxybenzaldehyde (**6b**)

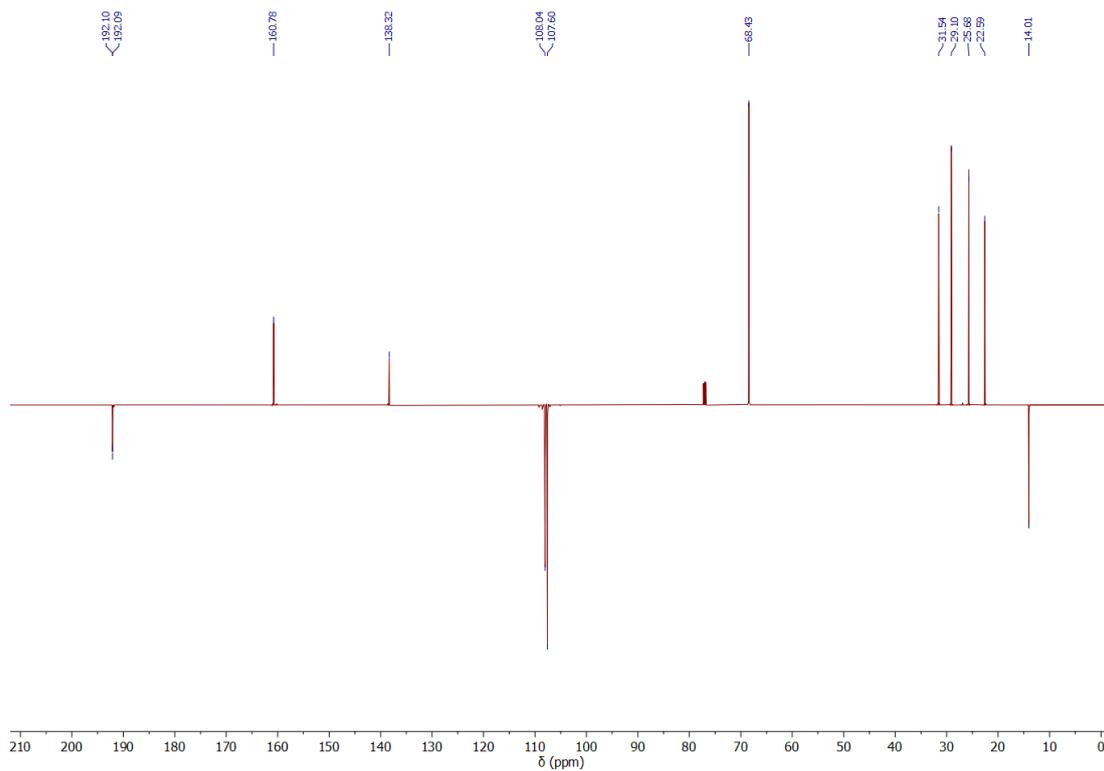
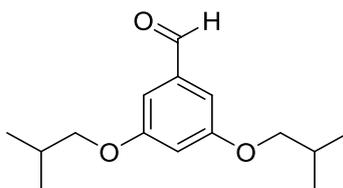


Figure Exp 43 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of 3,5-dihexyloxybenzaldehyde (**6b**)

Product 6d - 3,5-di(2-methylpropoxy)benzaldehyde

3,5-dihydroxybenzaldehyde (250 mg, 1.8 mmol, 1.0 equiv.), potassium carbonate (500 mg, 3.6 mmol, 2.0 equiv.) and potassium iodide (60mg, 0.4 mmol, 20 %mol) were introduced within 10mL of dry DMF. 1-bromo-2-methylpropane (391 μ L, 3.6 mmol, 2.0 equiv.) was added and the mixture was heated at 70 °C for 16 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was redissolved in 25 mL of AcOEt, washed with 4x10mL of distilled water and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–90:10). The product **6d** was obtained as a white solid (252 mg, 1.0 mmol). Yield: 56 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 9.89 (s, 1H), 6.99 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.71 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 3.76 (d, J = 6.5 Hz, 4H), 2.09 (hept, J = 6.7 Hz, 2H), 1.03 (d, J = 6.7 Hz, 12H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 192.11, 160.90, 138.32, 108.09, 107.62, 74.82, 28.23, 19.21.

HRMS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₁₅H₂₂NaO₃) calc: 329.2087, exp: 329.2095

Experimental section

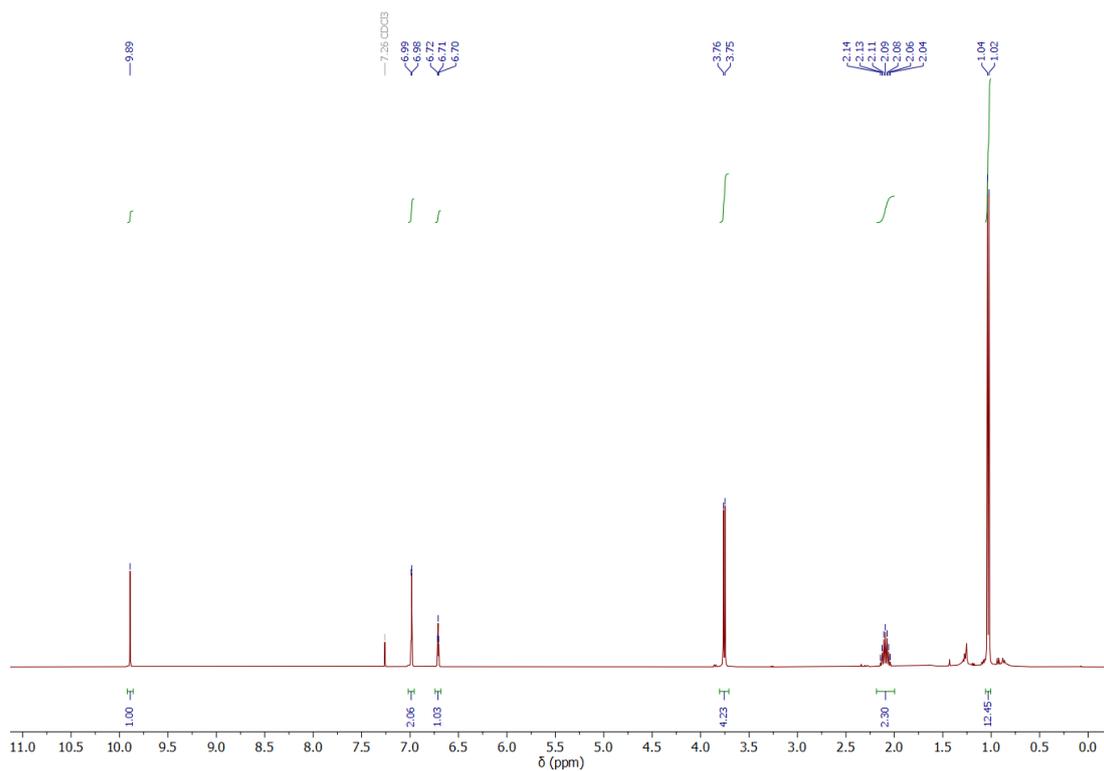


Figure Exp 44 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 3,5-di(2-methylpropoxy)benzaldehyde (**6d**)

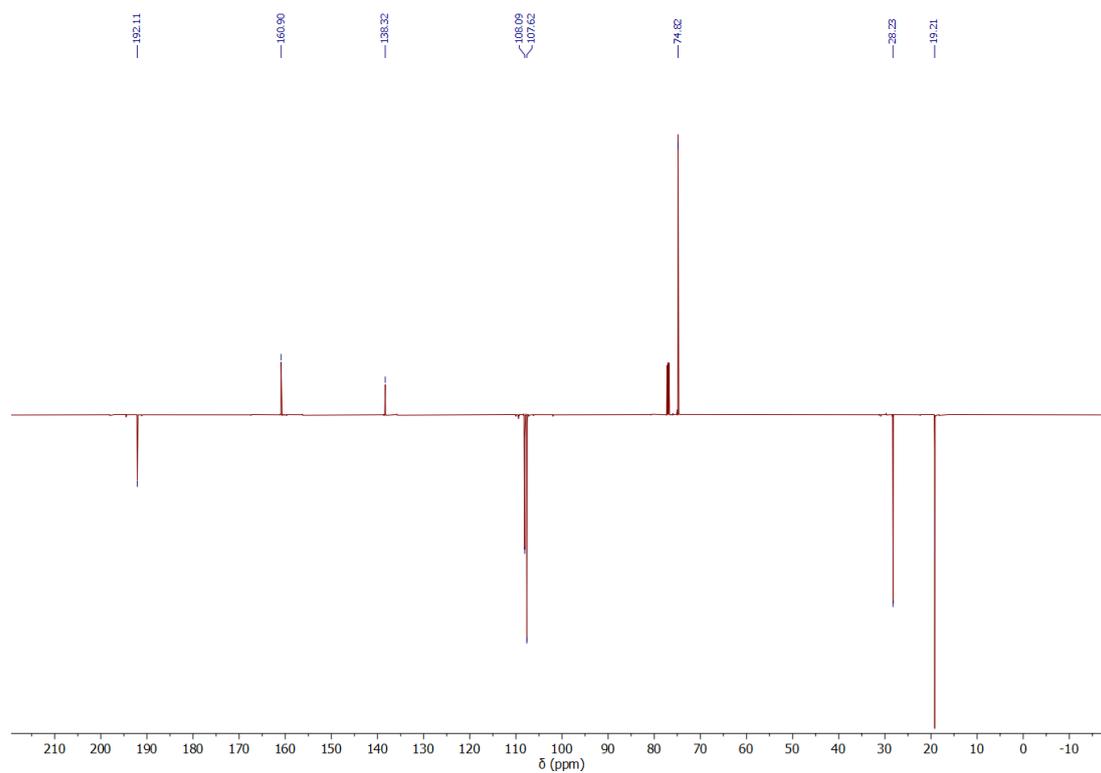
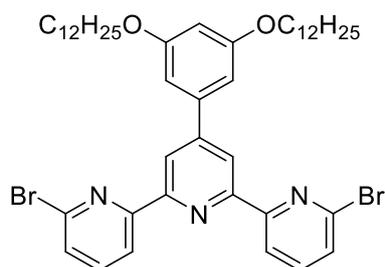


Figure Exp 45 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 3,5-di(2-methylpropoxy)benzaldehyde (**6d**)

Product 7a - 6,6''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

3,5-didodecyloxybenzaldehyde **6a** (2.0 g, 4.2 mmol, 1.0 equiv.), 2-acetyl-6-bromopyridine (1.6 g, 8.4 mmol, 2.0 equiv.) and potassium hydroxide (1.0 g, 16.9 mmol, 6.0 equiv.) were dissolved in 180 mL of an absolute EtOH/CH₂Cl₂ (2:1) mixture. The medium was stirred 6 hours at room temperature, then a 30%w aqueous solution of NH₄OH was added (8.0 mL, large excess) and the medium was stirred at reflux for 16 hours. The reaction was then cooled with an ice bath. The resulting white precipitate was filtered and dried under vacuum to give the product **7a** as a white solid (2.0 g, 2.3 mmol). Yield: 56 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.63 (s, 2H), 8.57 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 7.71 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.56 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.83 (p, *J* = 6.7 Hz, 4H), 1.50 (p, *J* = 7.0 Hz, 4H), 1.42 – 1.13 (m, 32H), 0.88 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) 160.88, 157.39, 154.42, 151.26, 141.75, 140.46, 139.19, 128.27, 120.17, 120.10, 106.35, 101.81, 68.46, 32.01, 29.77, 29.73, 29.71, 29.69, 29.53, 29.45, 29.41, 26.18, 22.78, 14.21

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₅H₆₁Br₂N₃NaO₂) calc: 856.3023, exp: 856.3030

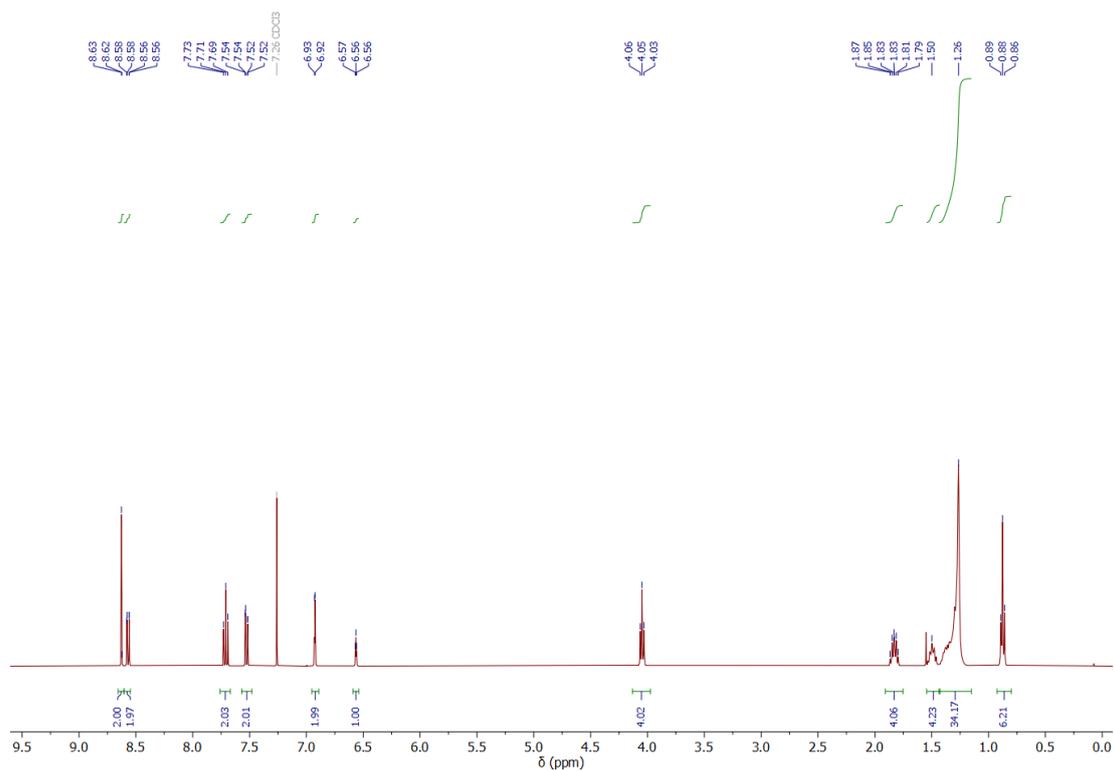


Figure Exp 46 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 6,6''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**7a**)

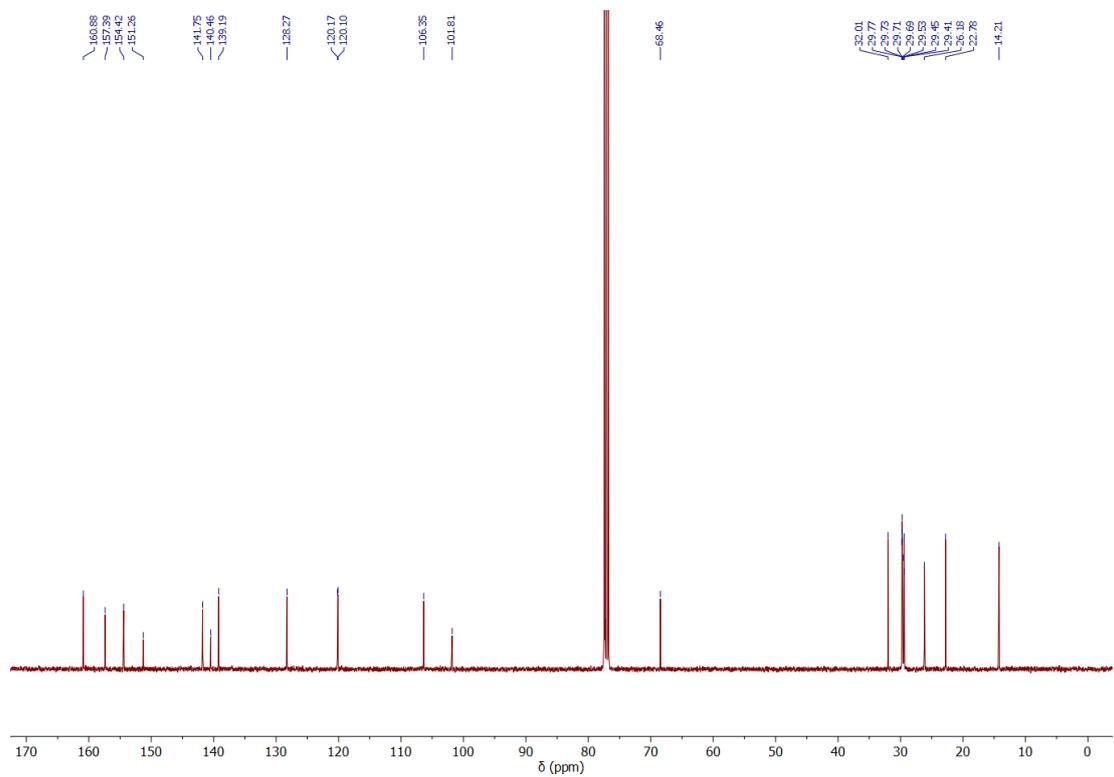
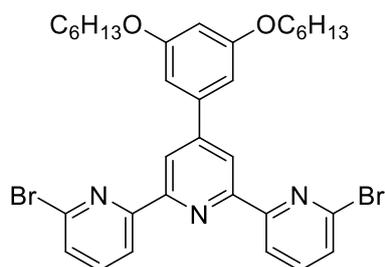


Figure Exp 47 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 6,6''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**7a**)

Product **7b** - 6,6''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

3,5-dihexyloxybenzaldehyde **6b** (461 mg, 1.5 mmol, 1.0 equiv.), 2-acetyl-6-bromopyridine (602 mg, 3.0 mmol, 2.0 equiv.) and potassium hydroxide (509 mg, 9.0 mmol, 6.0 equiv.) were dissolved in 45 mL of an absolute EtOH/CH₂Cl₂ (2:1) mixture. The medium was stirred 6 hours at room temperature, then a 30%w aqueous solution of NH₄OH was added (1.4 mL, large excess) and the medium was stirred at reflux for 16 hours. The reaction was then cooled with an ice bath. The resulting white precipitate was filtered and dried under vacuum to give the product **7b** as a white solid (744 mg, 1.0 mmol). Yield: 65 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.63 (s, 2H), 8.57 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.71 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 6.57 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.05 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.83 (p, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.54 – 1.46 (m, 4H), 1.41 – 1.31 (m, 8H), 0.92 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 160.79, 157.31, 154.34, 151.20, 141.67, 140.40, 139.13, 128.20, 120.11, 120.03, 106.28, 101.73, 68.38, 31.65, 29.30, 25.79, 22.64, 14.08

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+K]⁺ (C₃₃H₃₇Br₂KN₃O₂) calc: 704.0884, exp: 704.0890

Experimental section

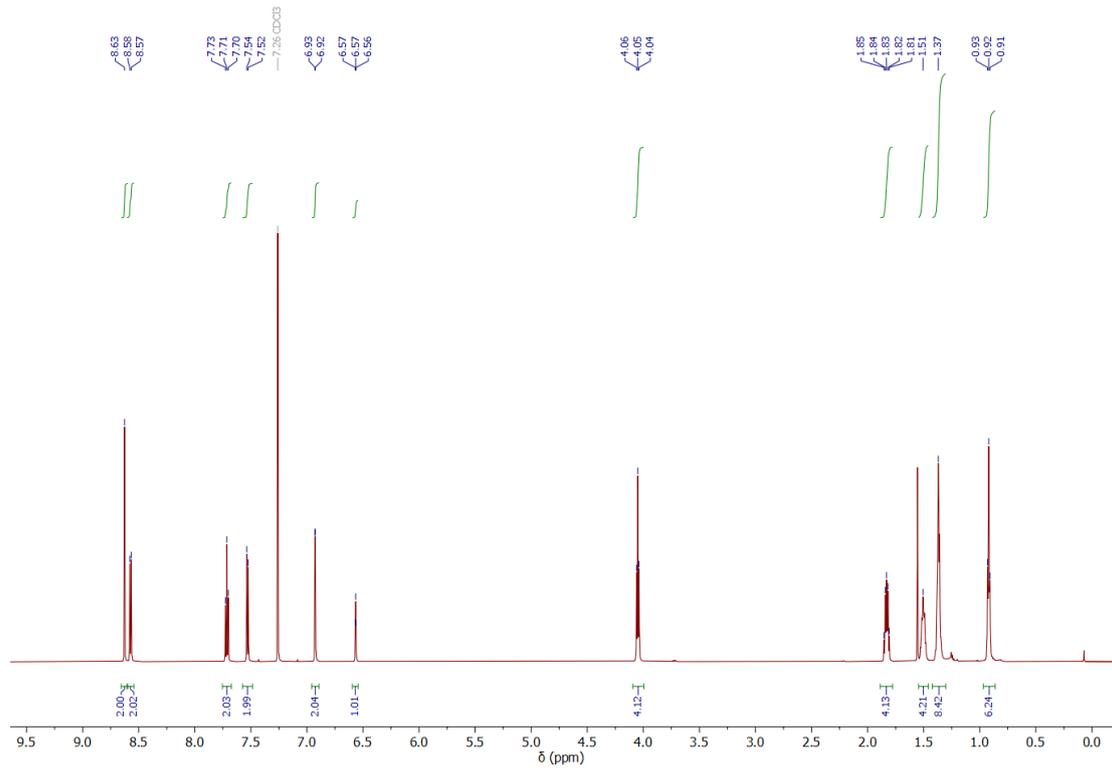


Figure Exp 48 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 6,6''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**7b**)

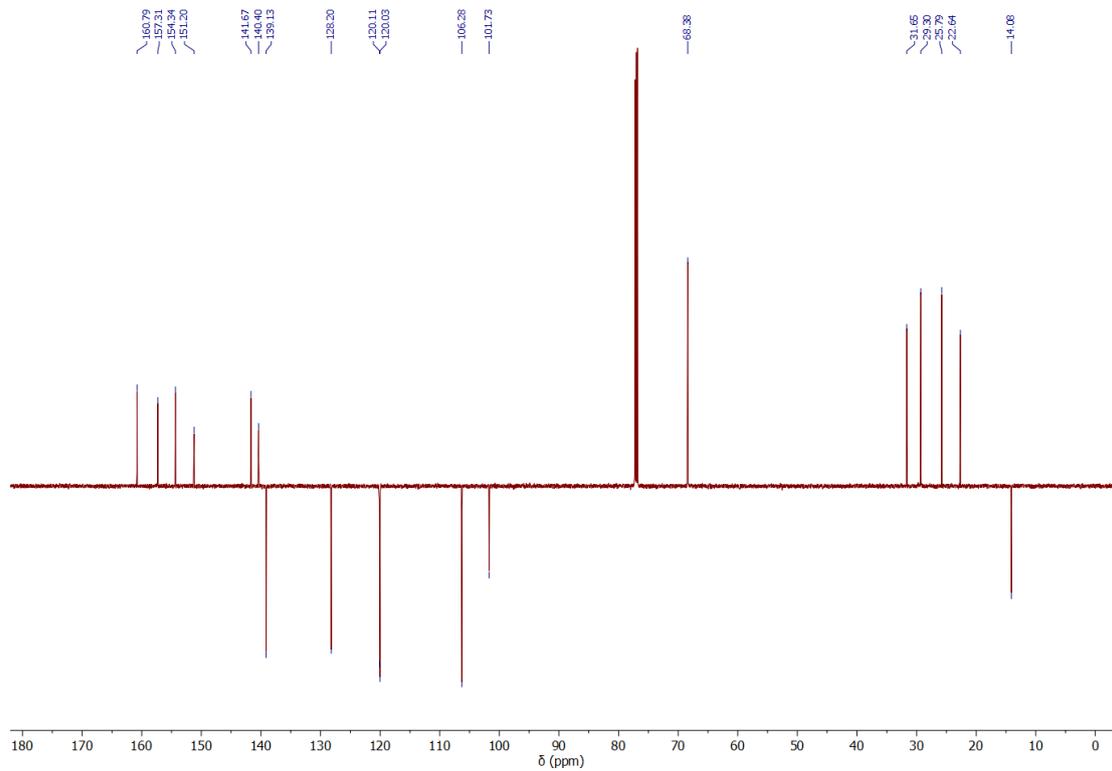
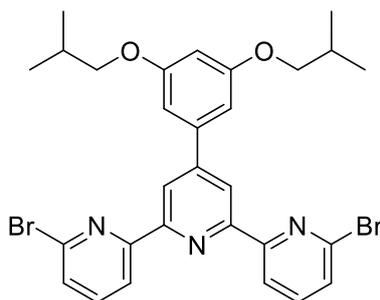


Figure Exp 49 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 6,6''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**7b**)

Product 7d - 6,6''-dibromo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

3,5-di(2-methylpropoxy)benzaldehyde **6d** (250 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv.), 2-acetyl-6-bromopyridine (400 mg, 2.0 mmol, 2.0 equiv.) and potassium hydroxide (338 mg, 6.0 mmol, 6.0 equiv.) were dissolved in 30 mL of an absolute EtOH/CH₂Cl₂ (2:1) mixture. The medium was stirred 6 hours at room temperature, then a 30%w aqueous solution of NH₄OH was added (1.0 mL, large excess) and the medium was stirred at reflux for 16 hours. The reaction was then cooled with an ice bath. The resulting white precipitate was filtered and dried under vacuum to give the product **7d** as a white solid (508 g, 0.8 mmol). Yield: 83 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.62 (s, 2H), 8.58 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.72 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.57 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 3.82 (d, *J* = 6.5 Hz, 4H), 2.14 (hept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 160.92, 157.34, 154.34, 151.29, 141.67, 140.40, 139.12, 128.19, 120.14, 120.05, 106.30, 101.81, 74.76, 28.40, 19.35, 19.31

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₂₉H₂₉Br₂N₃NaO₂) calc: 632.0519, exp: 632.0509

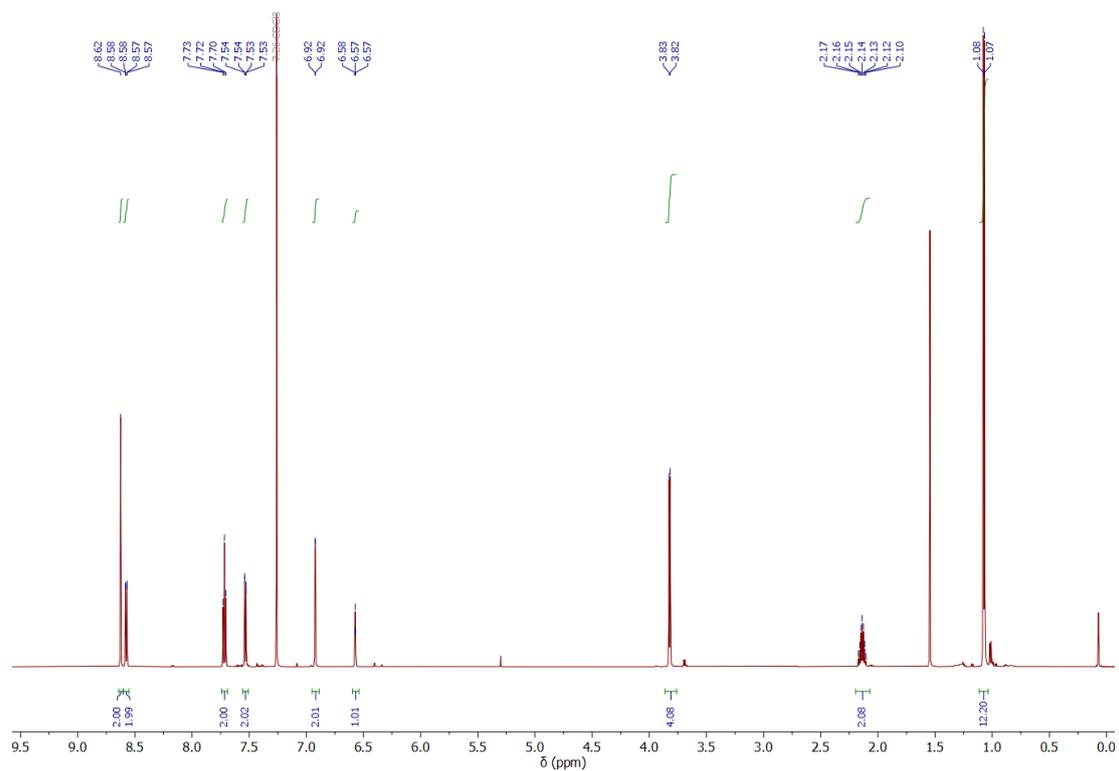


Figure Exp 50 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 6,6''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**7d**)

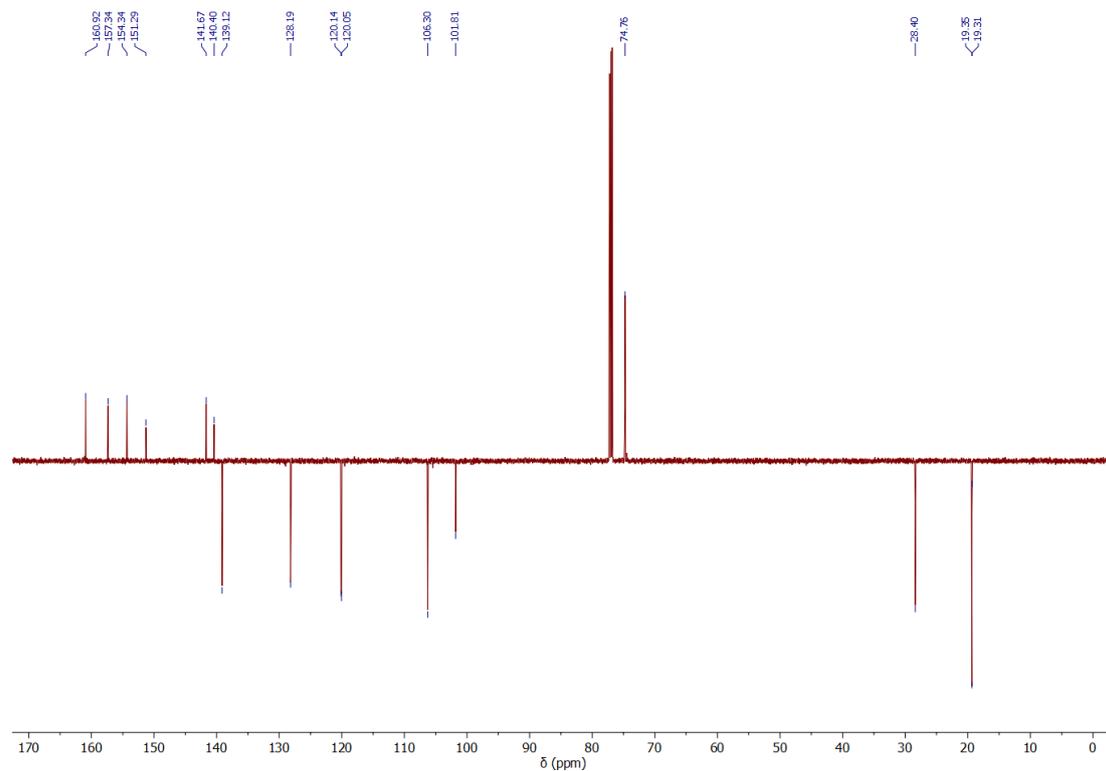
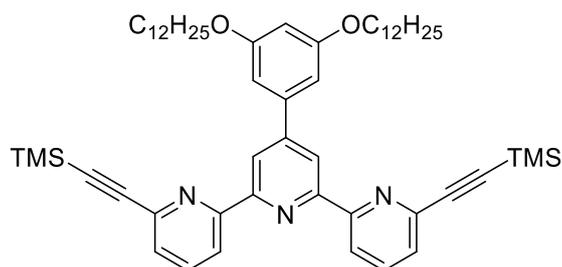


Figure Exp 51 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 6,6''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**7d**)

Product 8 - 6,6''-bis(trimethylsilyl)ethynyl-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

In a Schlenk tube closed by a septum, 6,6''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **7a** (100 mg, 120 μ mol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (13 mg, 18 μ mol, 15 %mol) and copper(I) iodide (7 mg, 36 μ mol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 12 mL of distilled THF and 6 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Trimethylsilylacetylene (150 μ L, 1.1 mmol, 9.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 $^{\circ}$ C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–85:15) to give a dark red residue which was recrystallized in EtOH. The product **8** was obtained as a light brown solid (55 mg, 63 μ mol). Yield: 53%

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 8.68 (s, 2H), 8.61 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 7.86 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.53 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.57 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 1.82 (p, J = 6.5 Hz, 4H), 1.51 – 1.23 (m, 36H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.32 (s, 18H)

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₅₅H₇₉N₃NaO₂Si₂) calc: 892.56, exp: 892.91

Experimental section

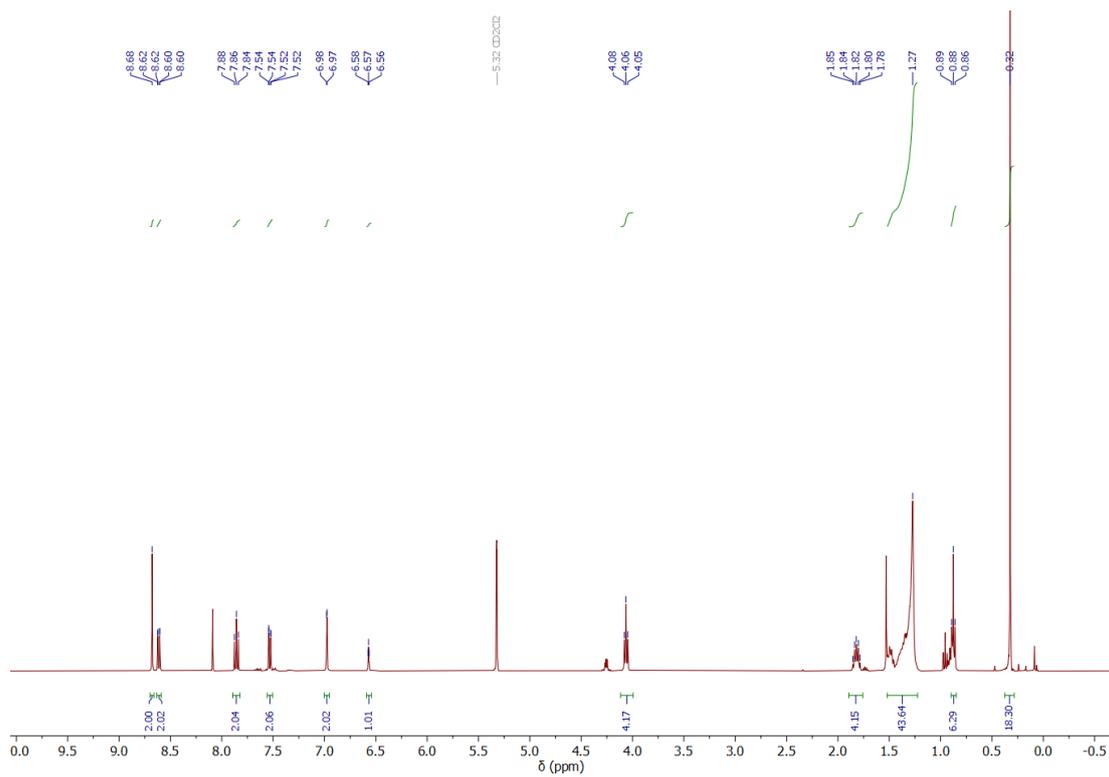
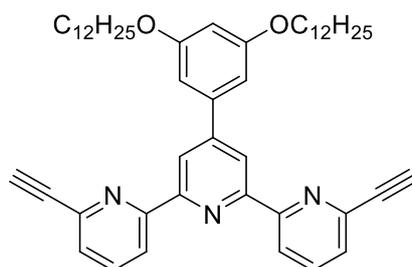


Figure Exp 52 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2) of 6,6''-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**8**)

Product 9 - 6,6''-bisethynyl -4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

6,6''-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **8** (78 mg, 90 μmol , 1.0 equiv.) and potassium carbonate (25 mg, 179 μmol , 2.0 equiv.) were introduced in a 20 mL of a MeOH/THF (1:1) mixture. The solution was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO_2 plug (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1). The product **9** was obtained as a light brown solid (59 mg, 81 μmol). Yield: 91%

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 8.71 (s, 2H), 8.63 (dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 2H), 7.85 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 6.55 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.04 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.21 (s, 2H), 1.82 (p, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.53 – 1.44 (m, 4H), 1.26 (s, 32H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H)

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{49}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{NaO}_2$) calc: 748.48, exp: 748.55

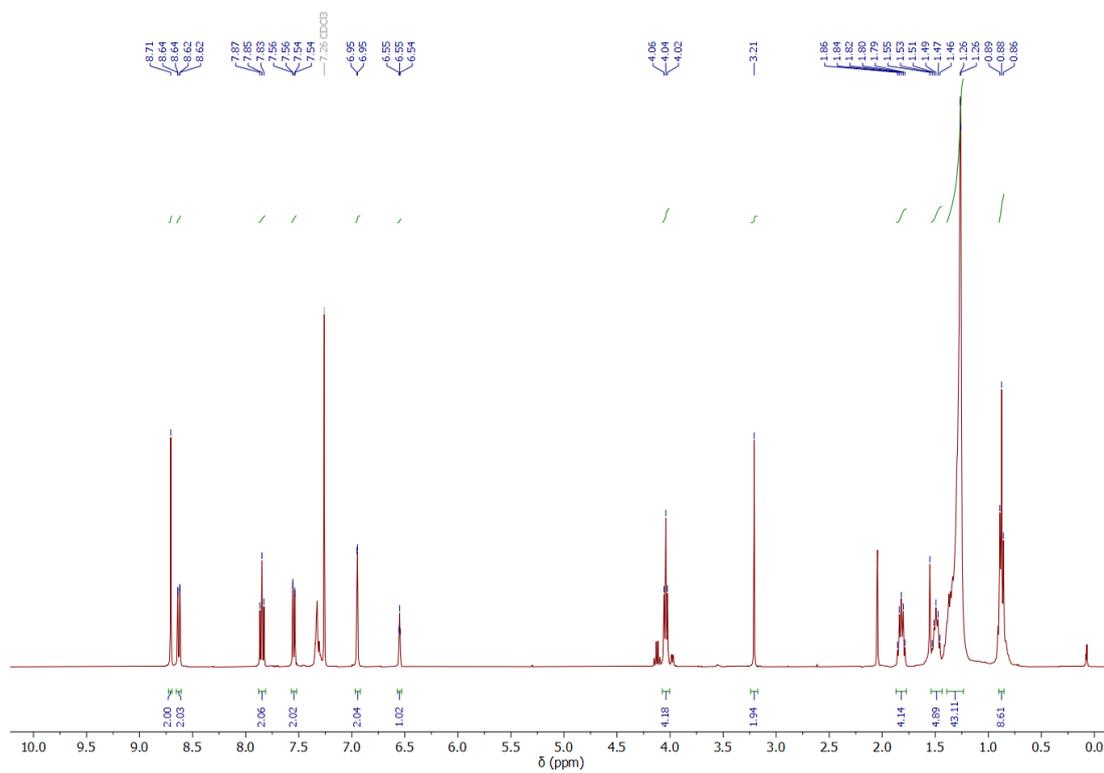
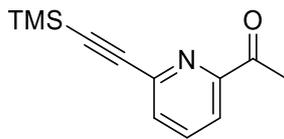


Figure Exp 53 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of 6,6''-bisethynyl-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6,2''-terpyridine (**9**)

Product **10** – 6-(trimethylsilyl)ethynyl-2-acetylpyridine^[323]

In a Schlenk tube closed by a septum, 6-bromo-2-acetylpyridine (250 mg, 1.3 mmol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (132 mg, 0.2 mmol, 15 %mol) and copper(I) iodide (71 mg, 0.4 mmol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 30 mL of distilled THF and 15 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Trimethylsilylacetylene (1.4 mL, 10.0 mmol, 8.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–30:70). The product **10** was obtained as a white solid (174 mg, 0.8 mmol). Yield: 62 %. ¹H NMR was in accordance with literature.^[323]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.95 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.77 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 2.73 (s, 3H), 0.30 (s, 9H)

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₂H₁₅NNaOSi) calc: 240.08, exp: 240.26

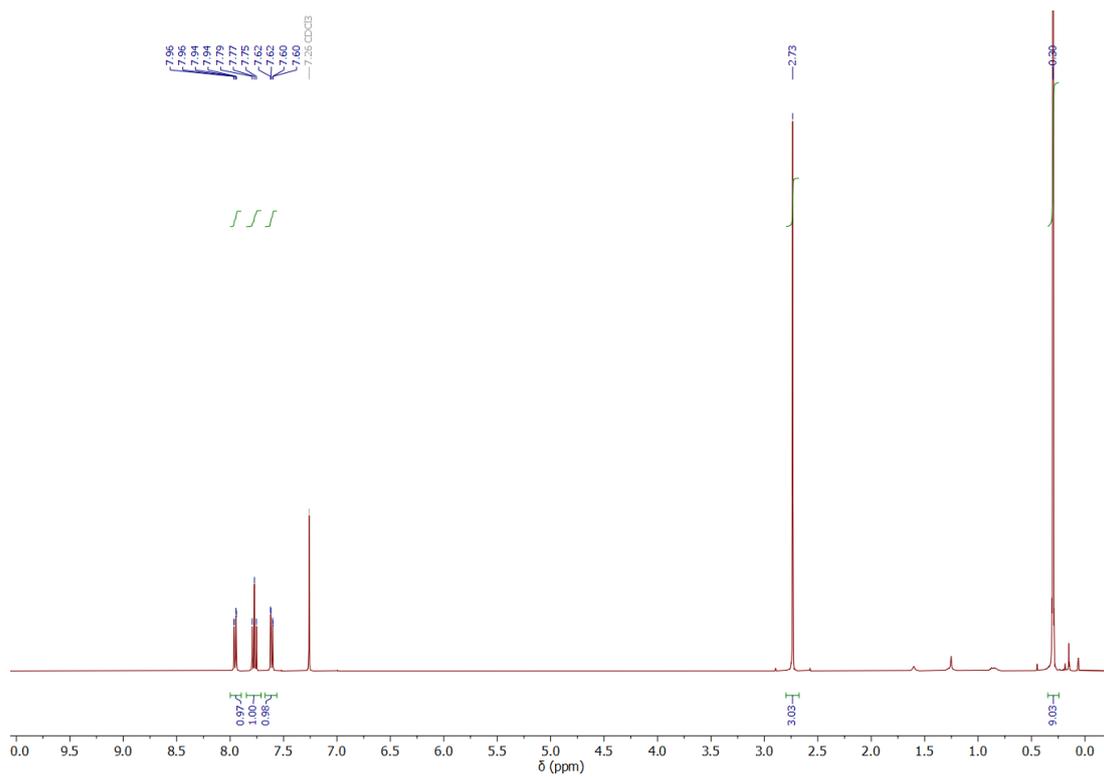
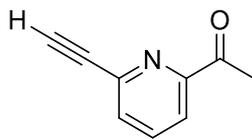


Figure Exp 54 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of 6-(trimethylsilyl)ethynyl-2-acetylpyridine (**10**)

Product 11 – 6-ethynyl-2-acetylpyridine^[2]

6-(trimethylsilyl)ethynyl-2-acetylpyridine **10** (150 mg, 0.7 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (191 mg, 1.4 mmol, 2.0 equiv.) were introduced in a 30 mL of a MeOH/THF (1:1) mixture. The solution was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO₂ plug (eluent: AcOEt). The product **11** was obtained as a white solid (100 mg, 0.7 mmol). Yield: quant. ¹H NMR was in accordance with literature.^[323]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.01 (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.81 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 3.21 (s, 1H), 2.74 (s, 3H)

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₉H₇NNaO) calc: 169.04, exp: 168.89

Experimental section

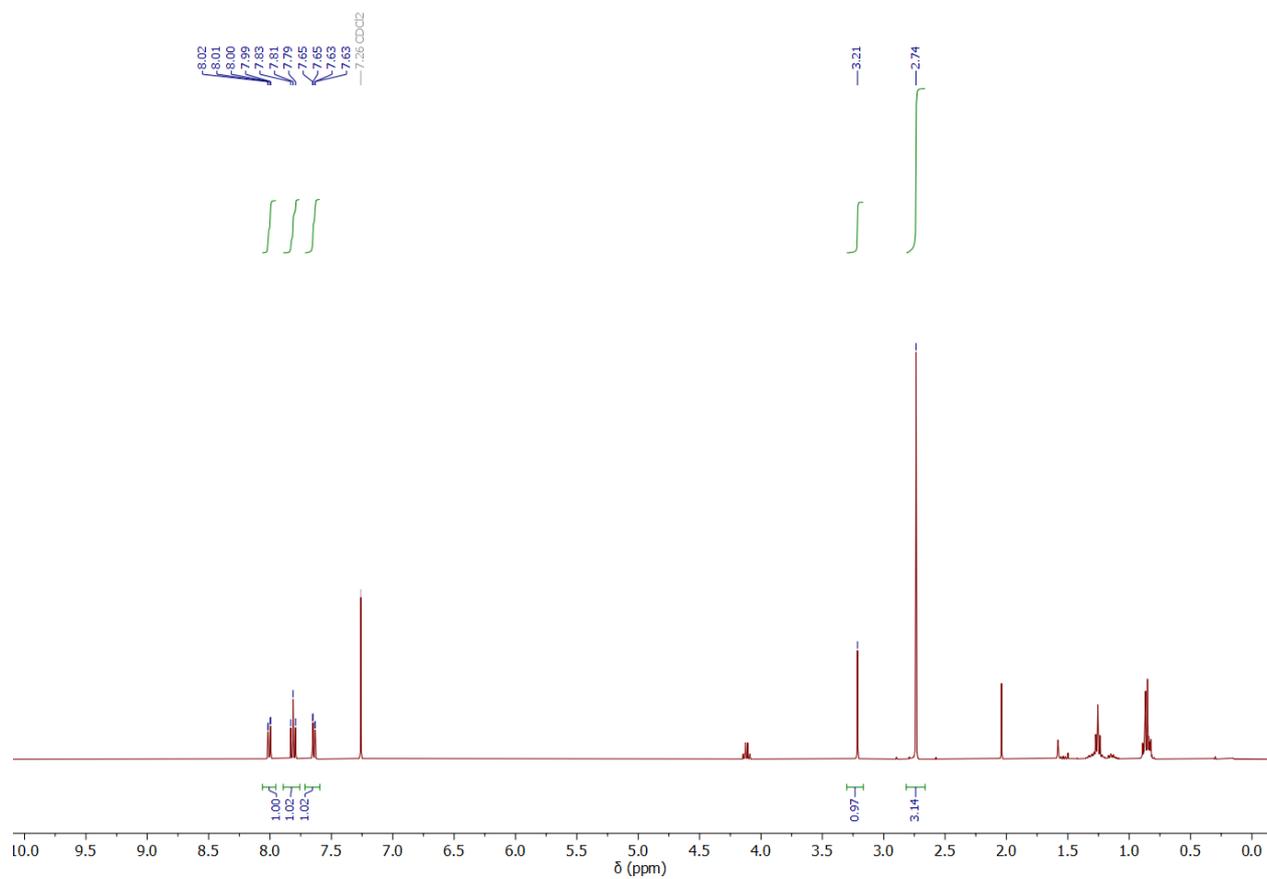
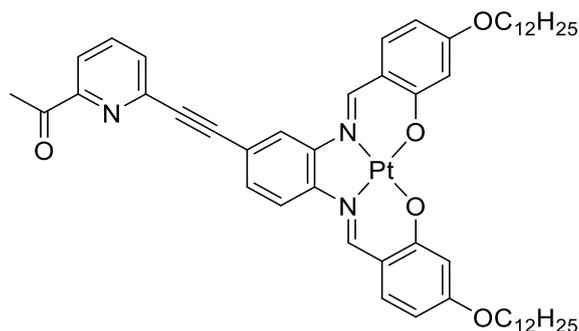


Figure Exp 55 – ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of 6-ethynyl-2-acetylpyridine (**11**)

Product 12

In a Schlenk tube closed by a septum, 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5a** (198 mg, 219 μmol , 1.0 equiv.), 6-iodo-2-acetylpyridine **13** (60 mg, 219 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (23 mg, 33 μmol , 15 %mol) and copper(I) iodide (12 mg, 66 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 16 mL of distilled THF and 8 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CH₂Cl₂/MeOH 100:0:0–50:50:0:0:100:0:0:95:5) to give a dark red residue which was recrystallized in EtOH. The product **12** was obtained as a bright red solid (106 mg, 104 μmol). Yield: 36%

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 8.39 (s, 2H), 8.02 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.83 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.62 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H), 7.32 – 7.24 (m, 2H), 7.25 – 7.15 (m, 2H), 6.74 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.25 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 3.95 (q, $J = 6.1$ Hz, 4H), 2.81 (s, 3H), 1.78 (s, 4H), 1.45 (s, 4H), 1.28 (s, 32H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 5H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 206.91, 200.16, 168.37, 147.25, 145.51, 142.49, 137.19, 135.69, 132.15, 130.56, 130.05, 128.55, 120.93, 119.98, 118.48, 110.34, 103.68, 68.40, 37.41, 31.94, 30.93, 30.17, 29.71, 29.68, 29.66, 29.62, 29.59, 29.39, 29.37, 28.99, 26.72, 26.04, 25.87, 22.71, 14.13, 9.81

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₅₃H₆₇N₃NaO₅Pt) calc: 1043.46, exp: 1043.19

Experimental section

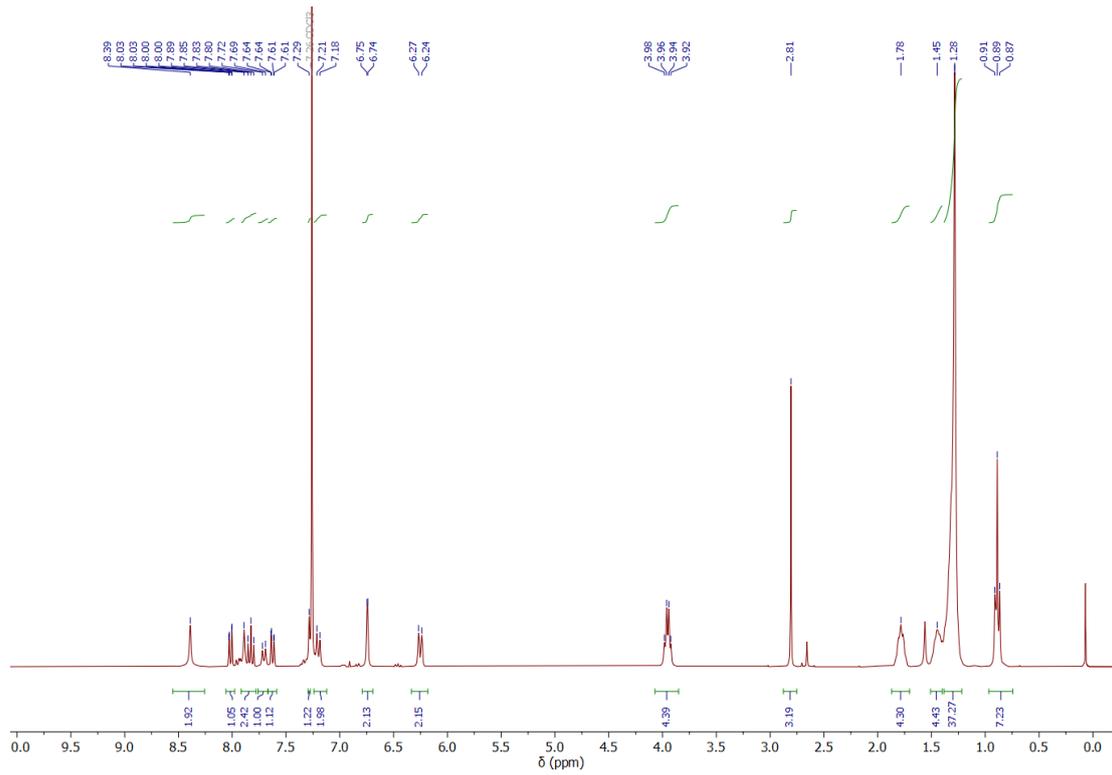


Figure Exp 56 - ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3) of complex **12**

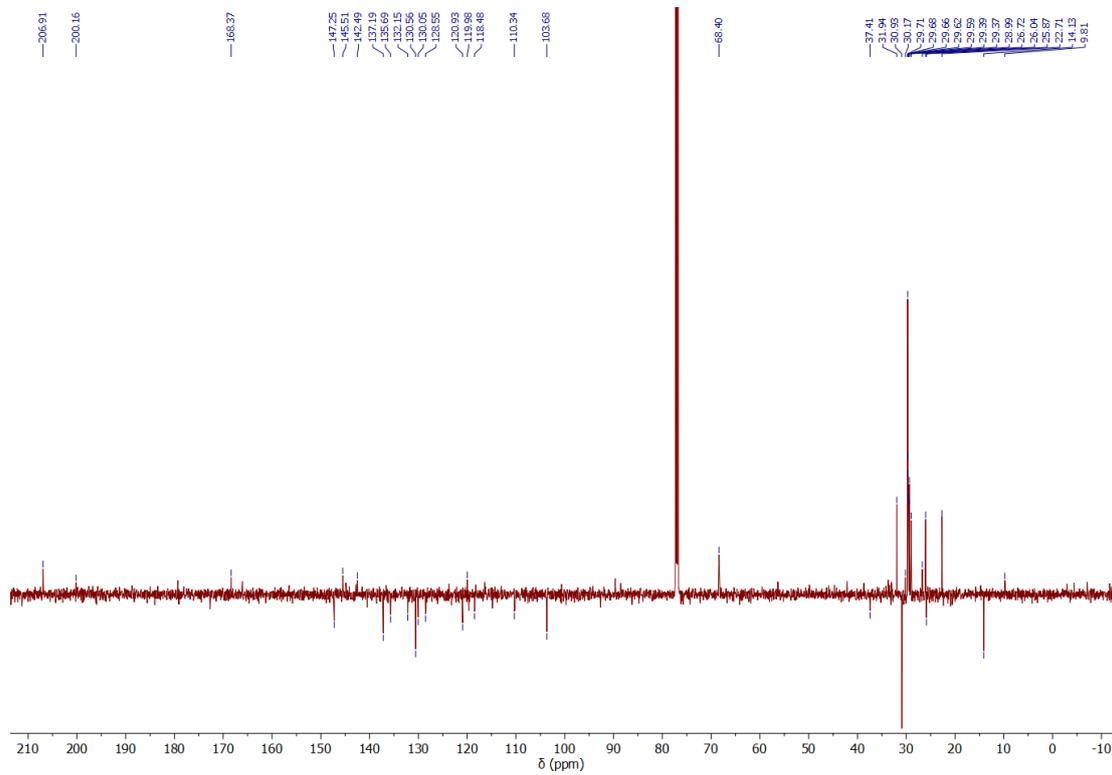
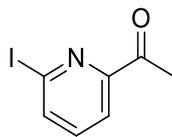


Figure Exp 57 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of complex **12**

Product 13 – 6-iodo-2-acetylpyridine

In a Schlenk tube, 6-bromo-2-acetylpyridine (500 mg, 2.5 mmol, 1.0 equiv.), sodium iodide (750 mg, 5.0 mmol, 2.0 equiv.) and copper iodide (47 mg, 0.25 mmol, 25 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 50 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, trans-1,2-dimethylaminocyclohexane (79 μ L, 0.5 mmol, 50 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. 150 mL of CH₂Cl₂ were then added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (3x150 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then redissolved in a minimum of CH₂Cl₂, filtrated on a paper filter and purified by purification by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–90:10). The product **13** was obtained as a pale yellow solid (550 mg, 2.0 mmol). Yield: 81 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.98 (dd, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.88 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.46 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 2.69 (s, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) 198.72, 154.94, 138.31, 138.16, 120.76, 116.95, 77.34, 77.03, 76.71, 25.67

HRMS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₇H₆INNaO) calc: 269.9392, exp: 269.9394

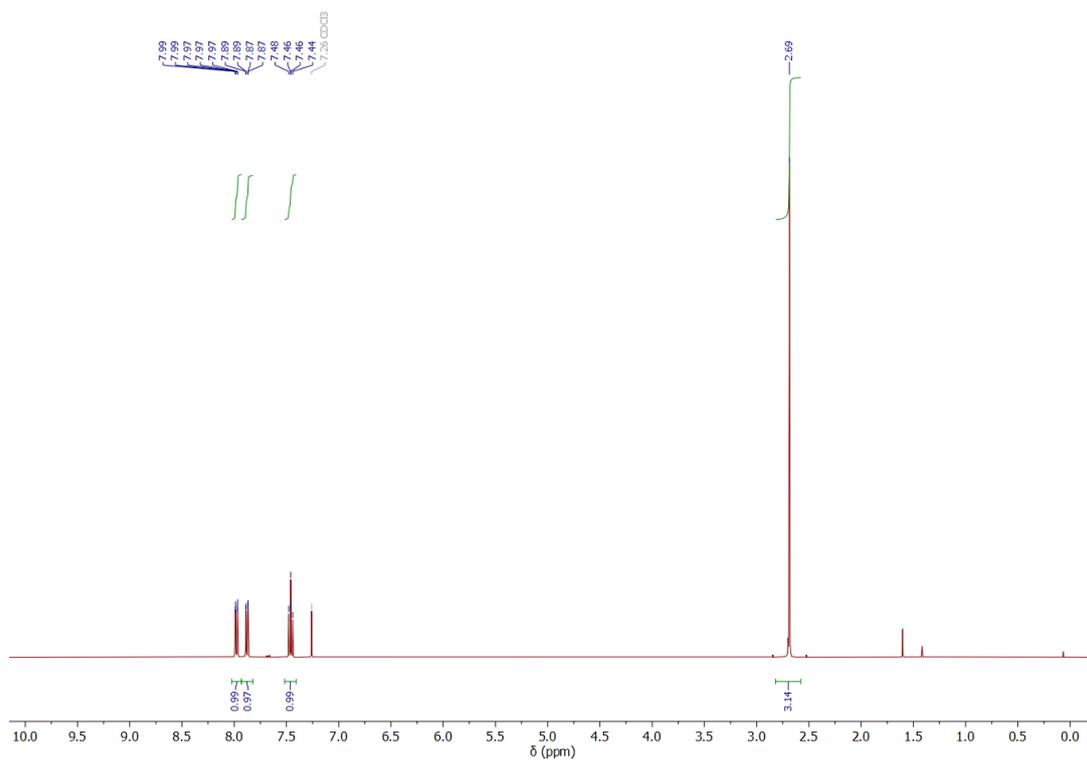


Figure Exp 58 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 6-iodo-2-acetylpyridine (**13**)

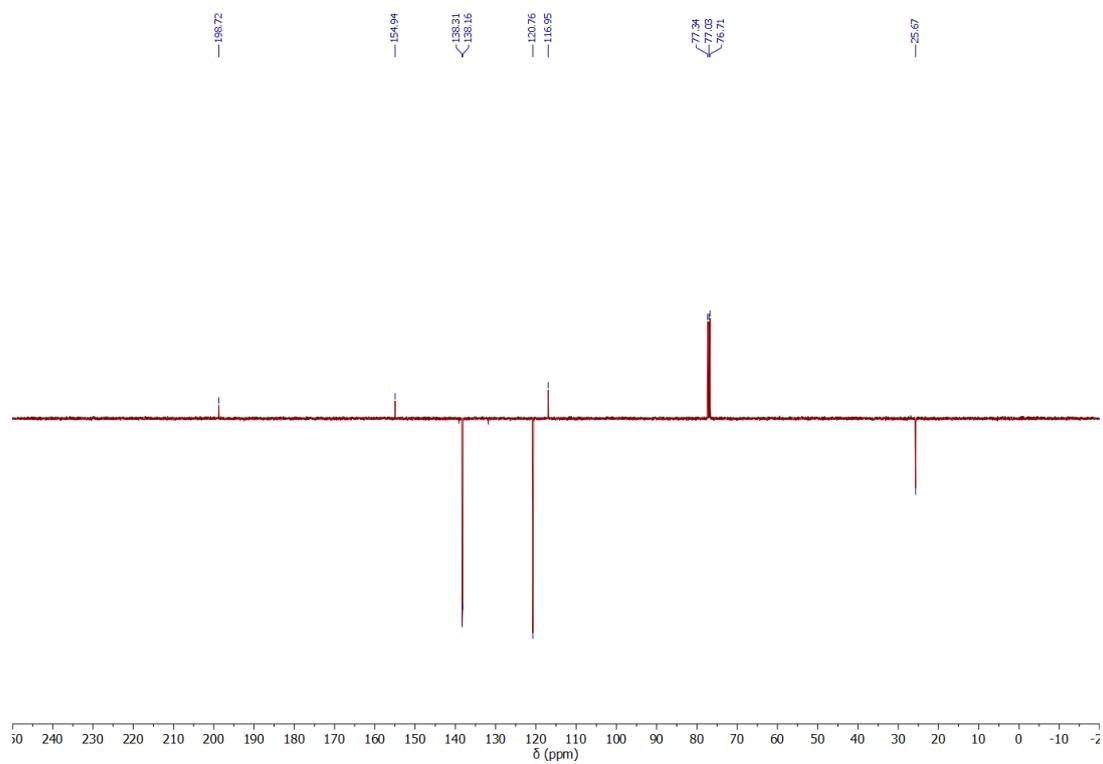
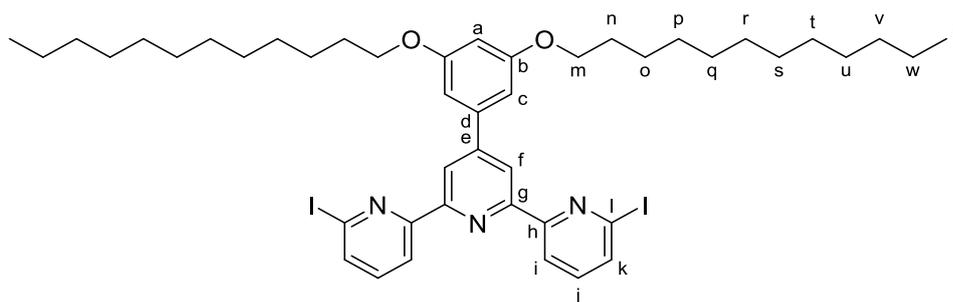


Figure Exp 59 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 6-iodo-2-acetylpyridine (**13**)

Product 14a - 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine


In a Schlenk tube, 6,6''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **7a** (1.0 g, 1.2 mmol, 1.0 equiv.), sodium iodide (720 mg, 4.8 mmol, 4.0 equiv.) and copper iodide (46 mg, 0.2 mmol, 20 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 70 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, *trans*-1,2-dimethylaminocyclohexane (73 μ L, 0.5 mmol, 40 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. Ten drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. 150 mL of CH_2Cl_2 were then added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (3x150 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then redissolved in a minimum of CH_2Cl_2 and purified on a SiO_2 plug (eluent: CH_2Cl_2). The product **14a** was obtained as a pale yellow solid (624 mg, 0.7 mmol). Yield: 56 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.59 (s, 2H, Hf), 8.56 (dd, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 2H, Hi), 7.75 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 2H, Hk), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, Hj), 6.91 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, Hc), 6.57 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H, Ha), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, Hm), 1.84 (p, $J = 6.8$ Hz, 4H, Hn), 1.50 (p, $J = 7.3$ Hz, 4H, Ho), 1.39 (p, $J = 7.7$ Hz, 4H, Hp), 1.36 – 1.12 (m, 32H, Hq-w), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, Hx)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz): δ (ppm) 160.80 (Cb), 157.85 (Ch), 154.33 (Cg), 151.14 (Ce), 140.53 (Cd), 138.17 (Cj), 134.94 (Ck), 120.37 (Ci), 120.06 (Cf), 117.50 (Cl), 106.29 (Cc), 101.75 (Ca), 68.40 (Cm), 31.94 (Cv), 29.70, 29.67, 29.65, 29.62, 29.46, 29.38, 29.33 (Cn to Cu), 26.11 (Co), 22.71 (Cw), 14.14 (Cx)

HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{K}]^+$ ($\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{I}_2\text{N}_3\text{KO}_2$) calc: 968.2490, exp: 968.2502

Experimental section

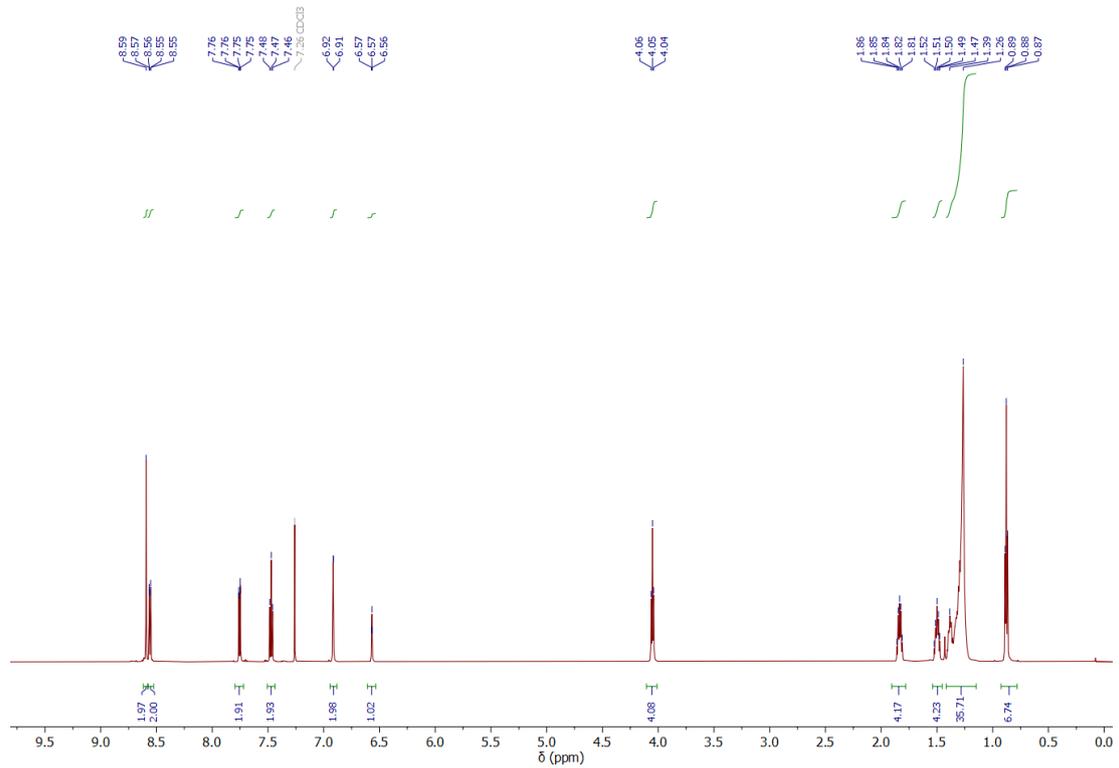


Figure Exp 60 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14a**)

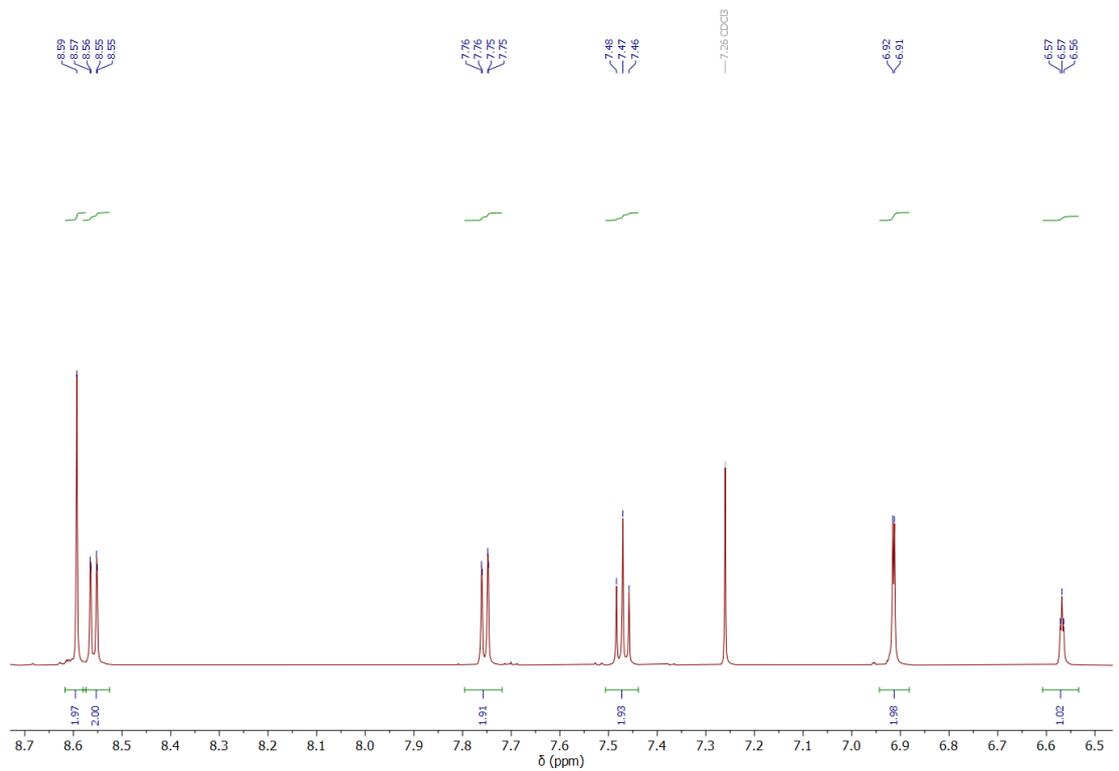


Figure Exp 61 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14a**) – Zoom on the aromatic region

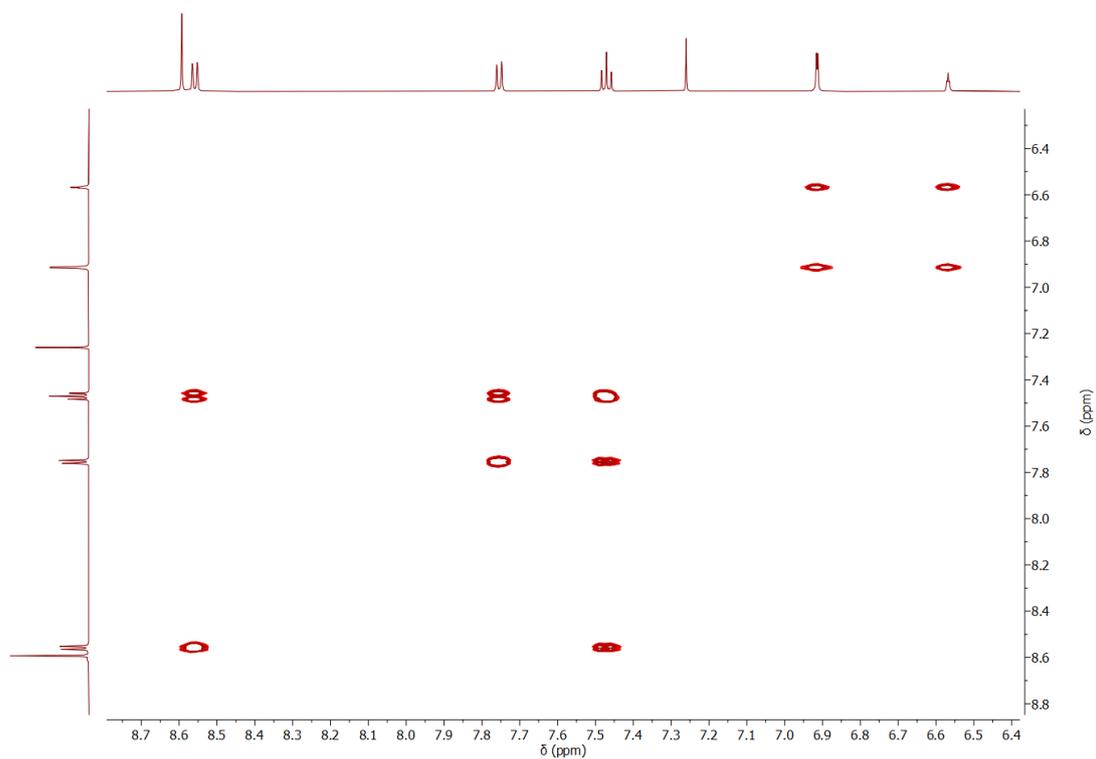


Figure Exp 62 - COSY NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14a**) – Zoom on the aromatic region

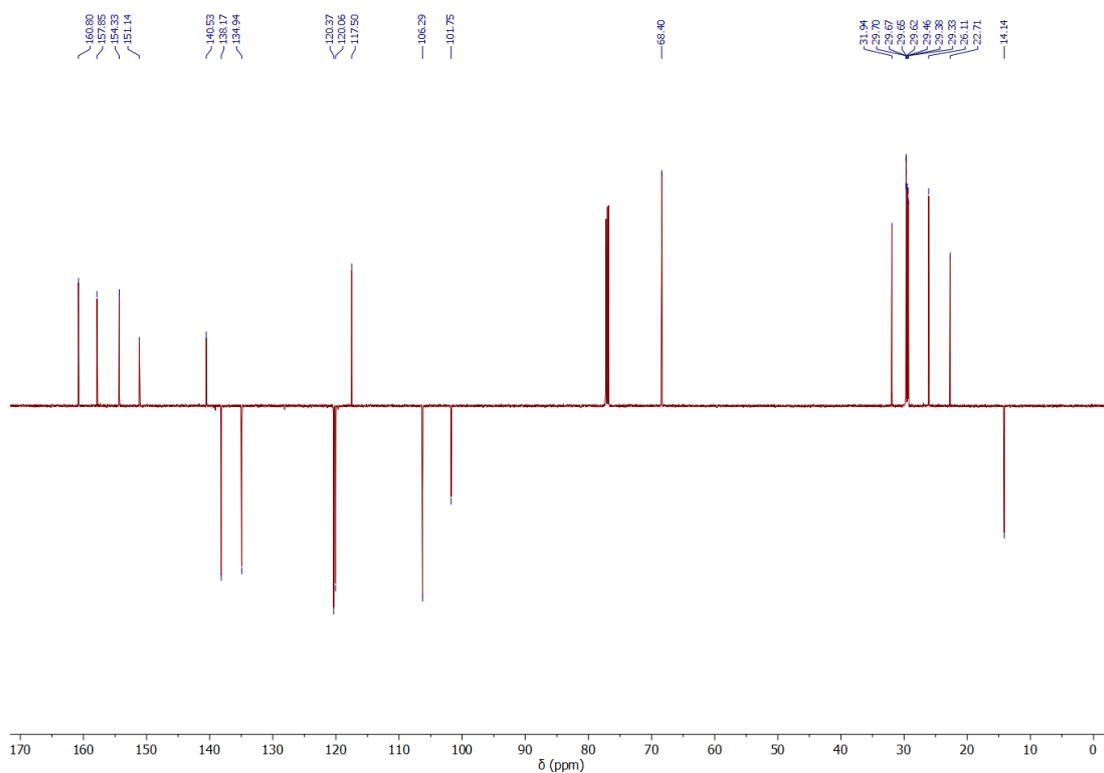
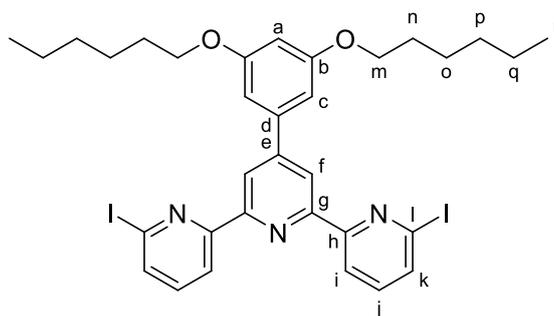


Figure Exp 63 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14a**)

Product 14b - 6,6''-diiodo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine


In a Schlenk tube, 6,6''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **7b** (150 mg, 225 μmol , 1.0 equiv.), sodium iodide (135 mg, 900 μmol , 4.0 equiv.) and copper iodide (9 mg, 45 μmol , 20 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 14 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, *trans*-1,2-dimethylaminocyclohexane (14 μL , 90 μmol , 40 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. Three drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. 50 mL of CH_2Cl_2 were then added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (3x50 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then redissolved in a minimum of CH_2Cl_2 and purified on a SiO_2 plug (eluent: CH_2Cl_2). The product **14b** was obtained as a pale yellow solid (86 mg, 112 μmol). Yield: 50 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 8.60 (s, 2H, Hf), 8.57 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 2H, Hi), 7.76 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 2H, Hk), 7.48 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, Hj), 6.92 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, Hc), 6.57 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H, Ha), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, Hm), 1.84 (p, $J = 6.7$ Hz, 4H, Hn), 1.51 (m, 4H, Ho), 1.45 – 1.30 (m, 8H, Hp-Hq), 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, Hr)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz): δ (ppm) 160.79 (Cb), 157.86 (Ch), 154.34 (Cg), 151.17 (Ce), 140.56 (Cd), 138.21 (Cj), 134.96 (Ck), 120.39 (Ci), 120.08 (Cf), 117.52 (Cl), 106.29 (Cc), 101.72 (Ca), 68.39 (Cm), 31.65 (Cp), 29.29 (Cn), 25.79 (Co), 22.65 (Cq), 14.10 (Cr)

HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{K}]^+$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{I}_2\text{N}_3\text{KO}_2$) calc: 800.0607, exp: 800.0597

Experimental section

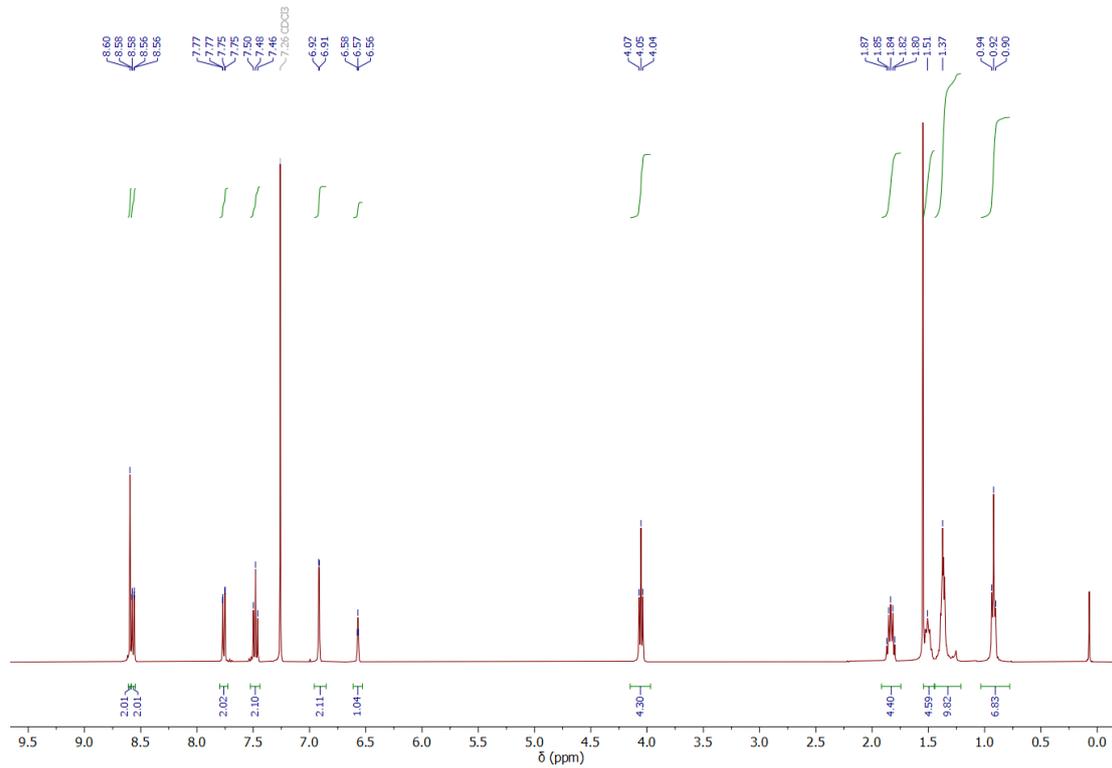


Figure Exp 64 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 6,6''-diiodo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14b**)

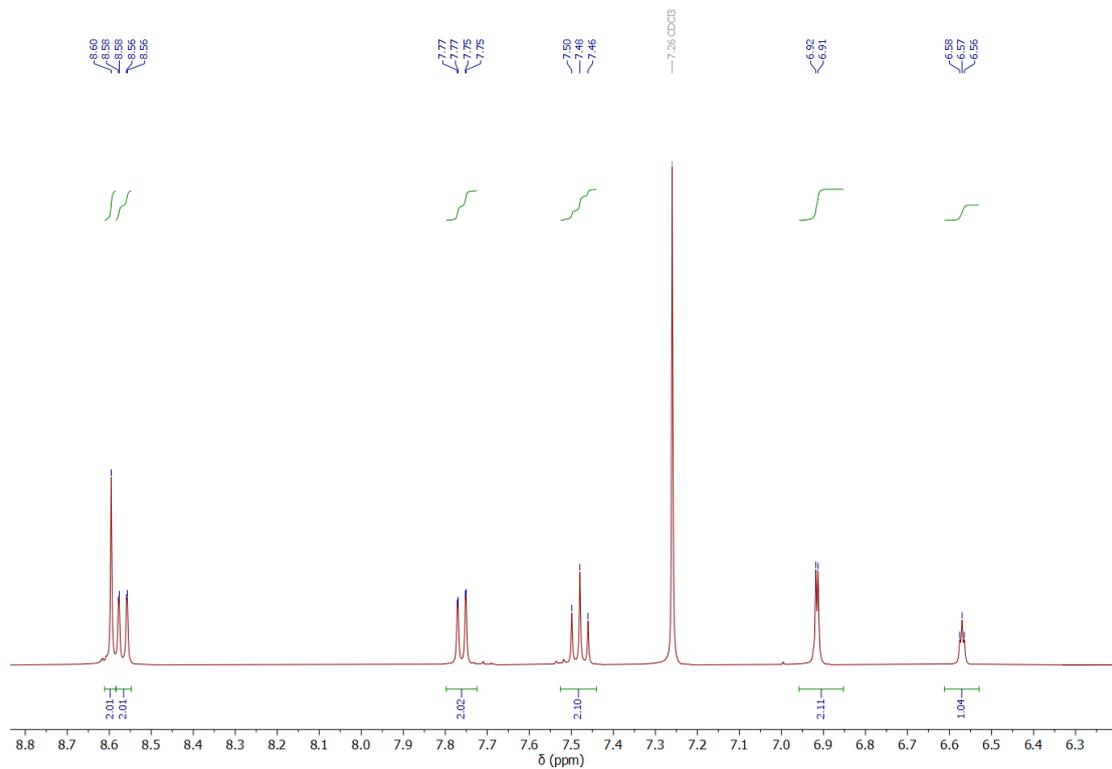


Figure Exp 65 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 6,6''-diiodo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14b**) – Zoom on the aromatic region

Experimental section

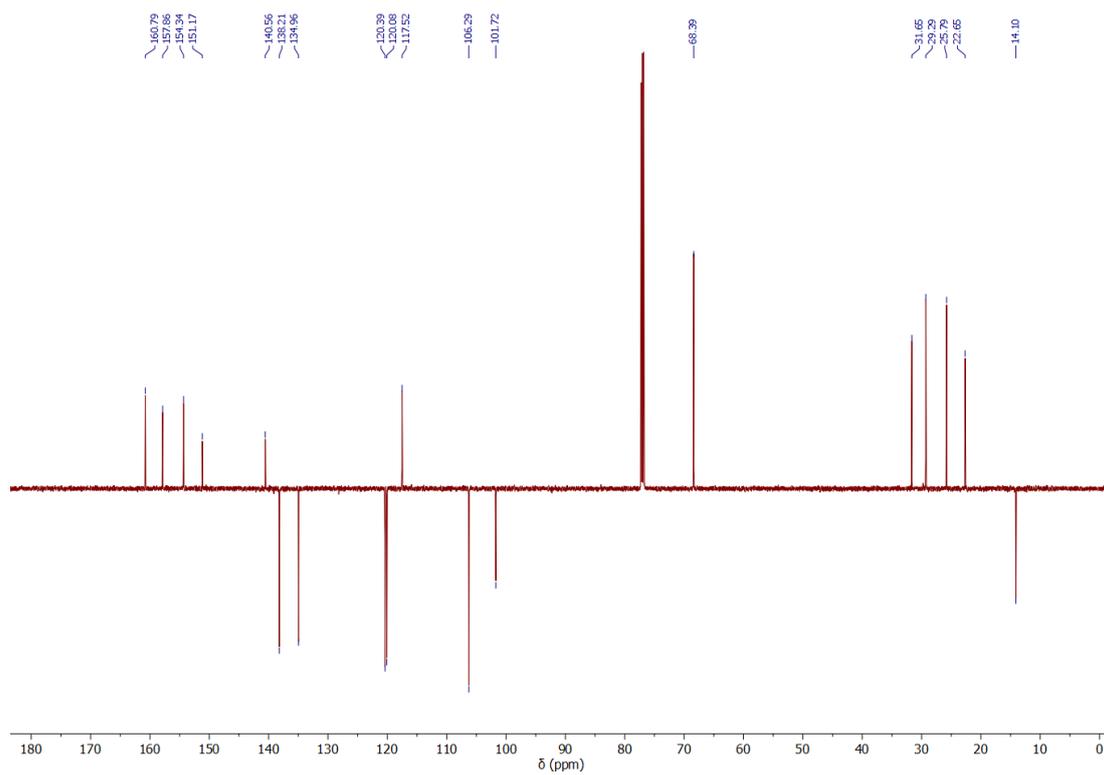
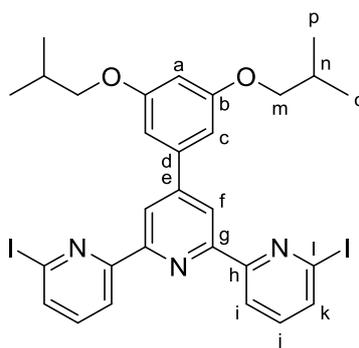


Figure Exp 66 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 6,6''-diiodo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14b**)

Product 14d - 6,6''-diiodo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

In a Schlenk tube, 6,6''-dibromo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **7d** (300 mg, 0.5 mmol, 1.0 equiv.), sodium iodide (294 mg, 2.0 mmol, 4.0 equiv.) and copper iodide (19 mg, 0.1 mol, 20 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 30 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, trans-1,2-dimethylaminocyclohexane (31 μ L, 0.2 mmol, 40 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. Five drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. 100 mL of CH_2Cl_2 were then added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (3x100 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then redissolved in a minimum of CH_2Cl_2 and purified on a SiO_2 plug (eluent: CyH/AcOEt 1:1). The product **14d** was obtained as a white solid (180 mg, 0.3 mmol). Yield: 52 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.59 (s, 2H, Hf), 8.56 (dd, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 2H, Hi), 7.76 (dd, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 2H, Hk), 7.48 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, Hj), 6.91 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, Hc), 6.58 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H, Ha), 3.83 (d, $J = 6.6$ Hz, 4H, Hm), 2.14 (hept, $J = 6.6$ Hz, 2H, Hn), 1.07 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, Ho-Hp)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz): δ (ppm) 160.91 (Cb), 157.88 (Ch), 154.33 (Cg), 151.22 (Ce), 140.54 (Cd), 138.19 (Cj), 134.95 (Ck), 120.40 (Ci), 120.10 (Cf), 117.51 (Cl), 106.29 (Cc), 101.82 (Ca), 74.77 (Cm), 28.38 (Cn), 19.35 (Co-Cp)

HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_2$) calc: 706.0422, exp: 706.0451

Experimental section

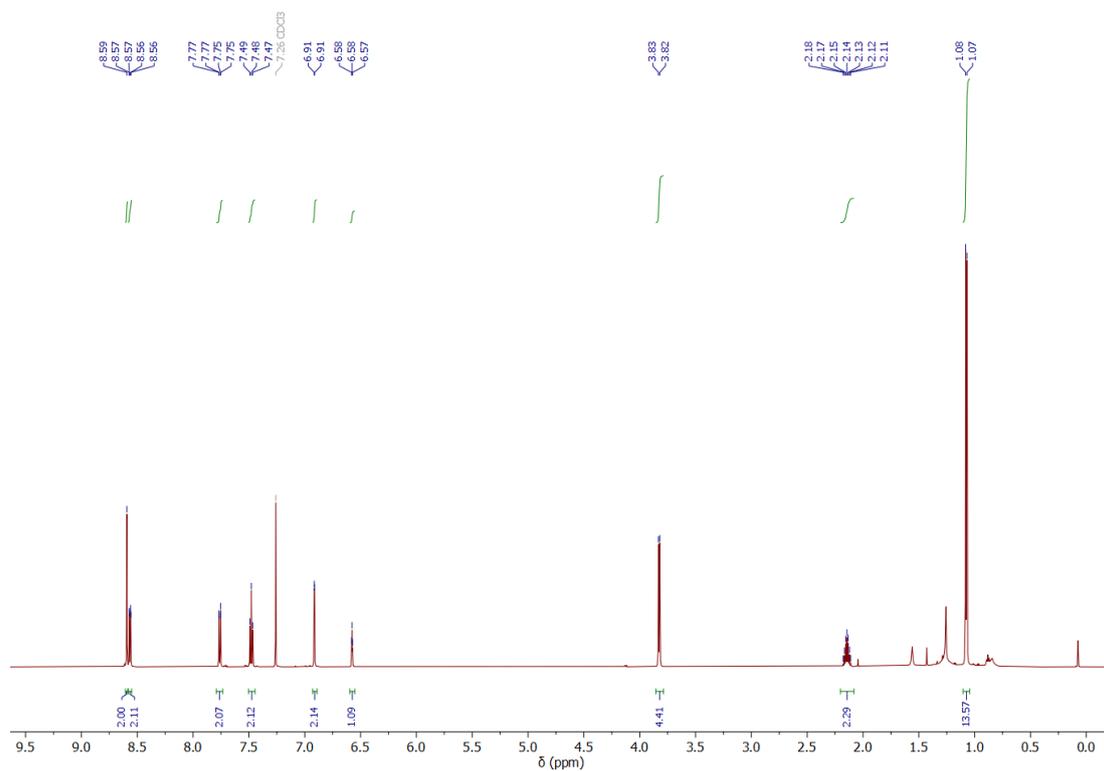


Figure Exp 67 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 6,6''-diiodo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6,2'' terpyridine (**14d**)

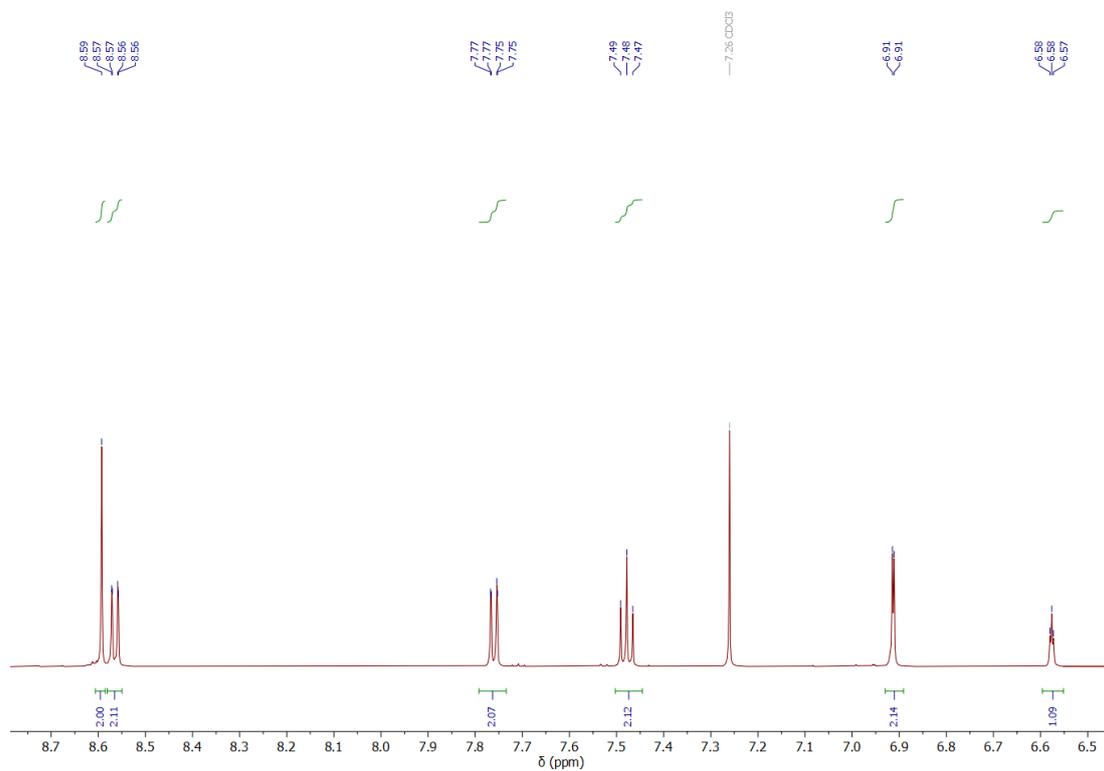


Figure Exp 68 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 6,6''-diiodo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6,2''-terpyridine (**14d**) – Zoom on the aromatic region

Experimental section

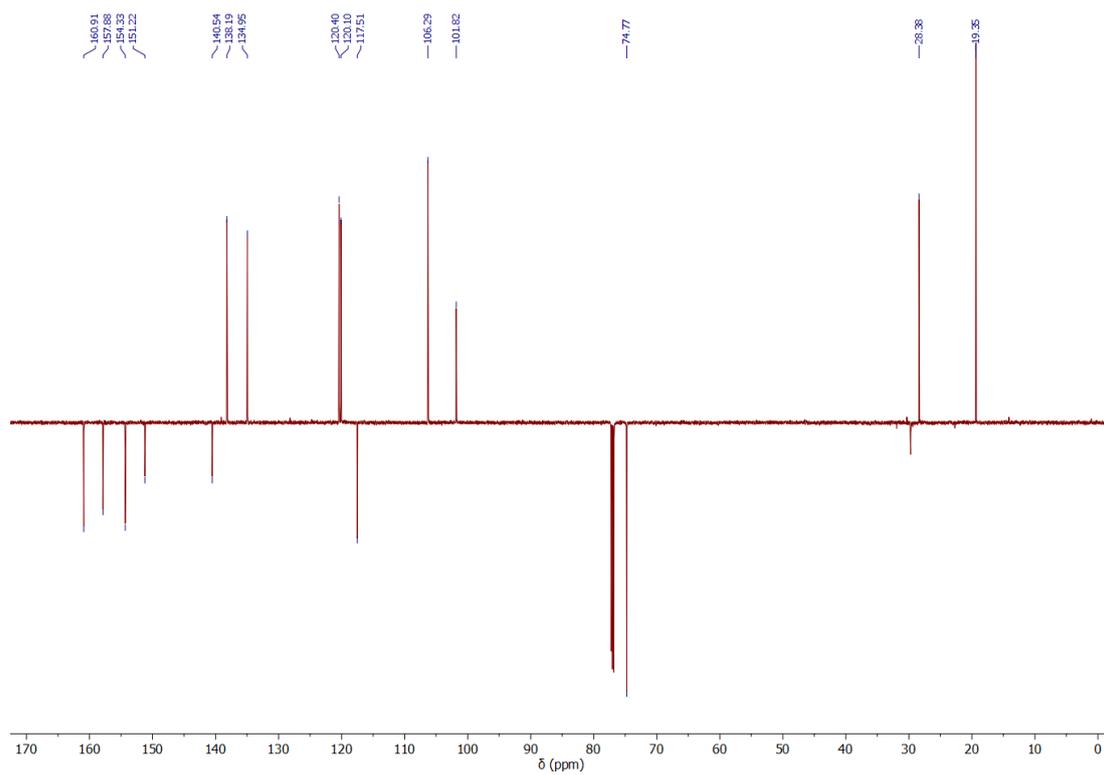
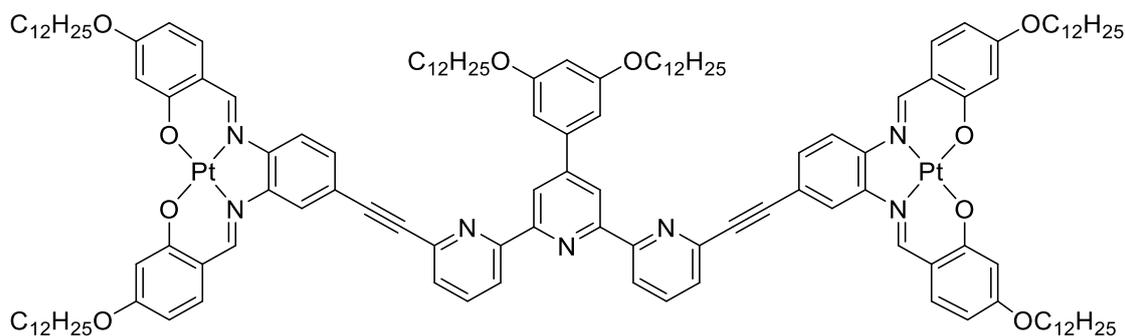


Figure Exp 69 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 6,6''-diiodo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14d**)

Product **P1a** – Platinum tweezers C₁₂

In a Schlenk tube, 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5a** (146 mg, 161 μmol , 2.0 equiv.), 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **14a** (75 mg, 81 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (11 mg, 16 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (5 mg, 24 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 20 mL of distilled THF and 10 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. Five drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by recrystallization in EtOH to give product **P1a** as a bright red powder (193 mg, 78 μmol). Yield: 97 %.

MS (MALDI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{137}\text{H}_{184}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Pt}_2$) calc: 2478.34, exp: 2478.34

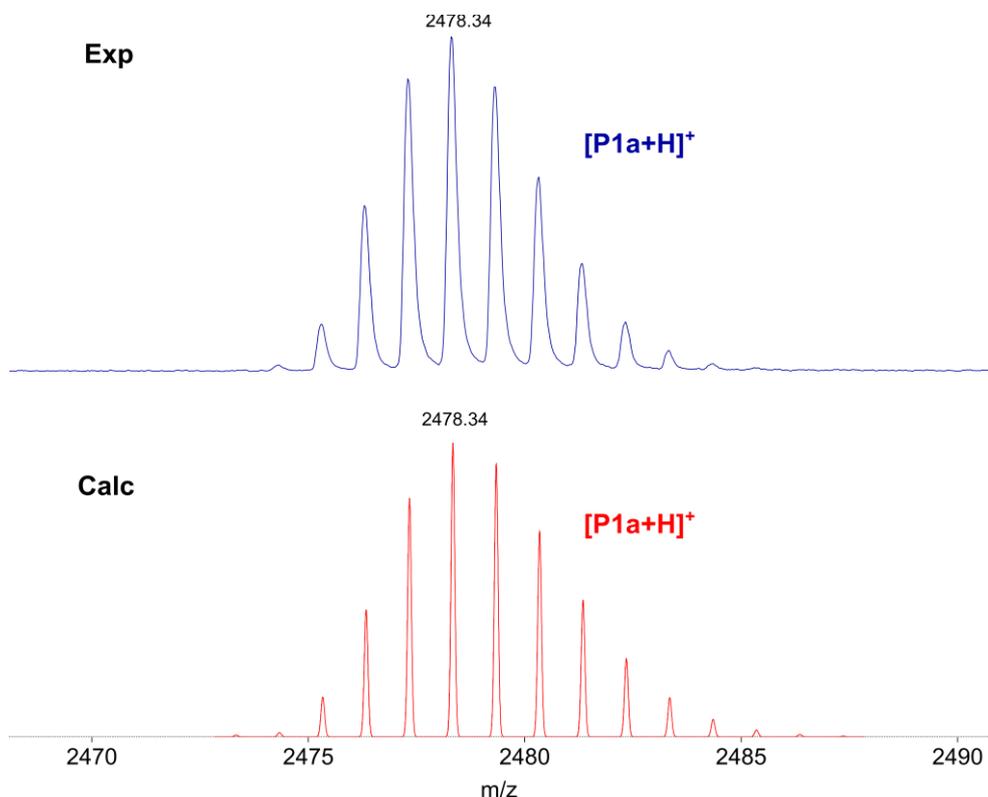
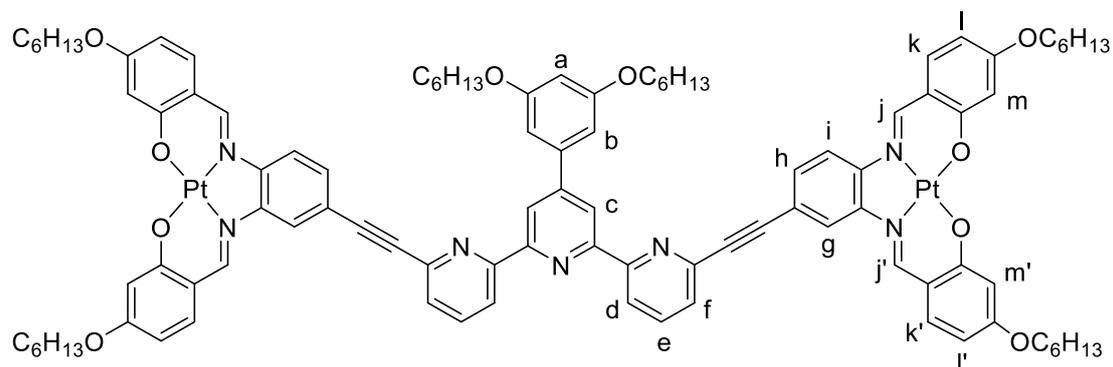


Figure Exp 70 - MALDI-TOF analysis of tweezers **P1a** - Zoom on the isotopic pattern

Product **P1b** – Platinum tweezers C_6 

In a Schlenk tube, 4,4'-dihexyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5b** (96 mg, 131 μmol , 2.0 equiv.), 6,6''-diiodo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **14b** (50 mg, 66 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (9 mg, 13 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (4 mg, 20 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 14 mL of distilled THF and 7 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. Five drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by recrystallization in MeOH and CHCl_3 to give product **P1b** as a bright red solid (70 mg, 35 μmol). Yield: 90 %.

^1H NMR (1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 400 MHz, 380K): δ (ppm) δ 8.79 (s, 2H, H_c), 8.70 (s, 2H, H_j), 8.68 (s, 2H, H_j'), 8.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_d), 8.22 (s, 2H, H_g), 8.01 – 7.85 (m, 4H, H_e , H_i), 7.71 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_f), 7.59 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H_h), 7.57 – 7.42 (m, 4H, H_k , H_k'), 7.06 (s, 2H, H_b), 6.83 (s, 2H, H_m) 6.82 (s, 2H, H_m'), 6.68 (s, 1H, H_a), 6.52-6.50 (m, 4H, H_l , H_l'), 4.14 (t, $J = 6.7$ Hz, 12H), 1.92 – 1.76 (m, 12H), 1.47 (m, 36H), 1.00 (s, 18H)

MS (MALDI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{137}\text{H}_{184}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Pt}_2$) calc: 1973.78, exp: 1973.78

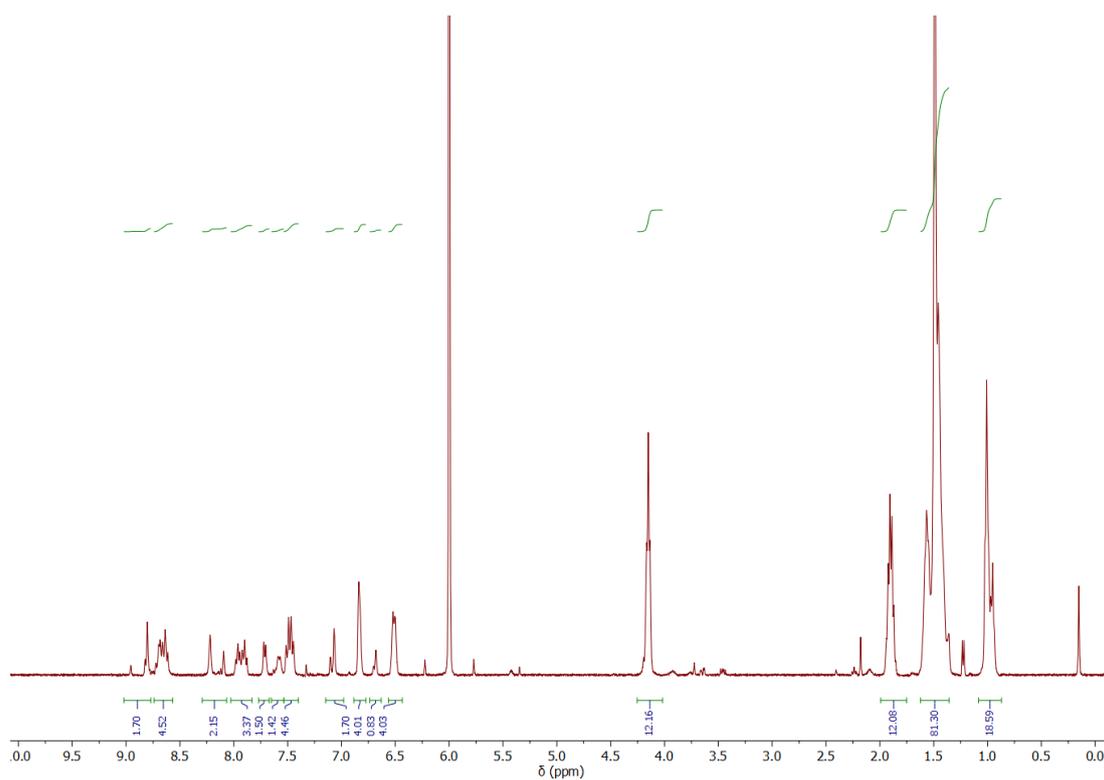


Figure Exp 71 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 380 K) of tweezers **P1b**

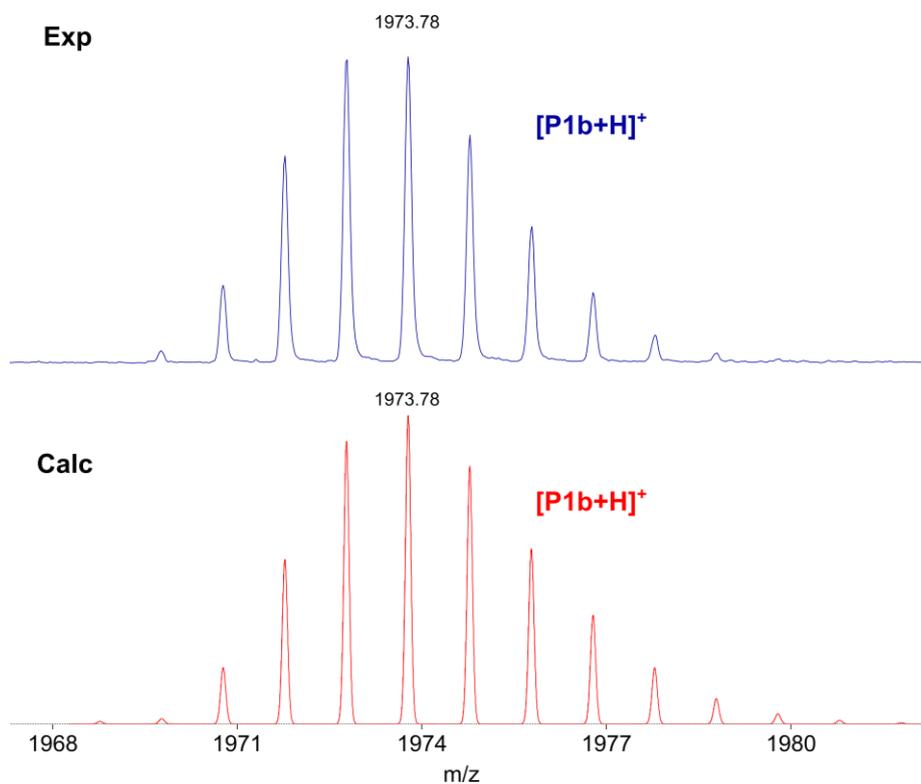
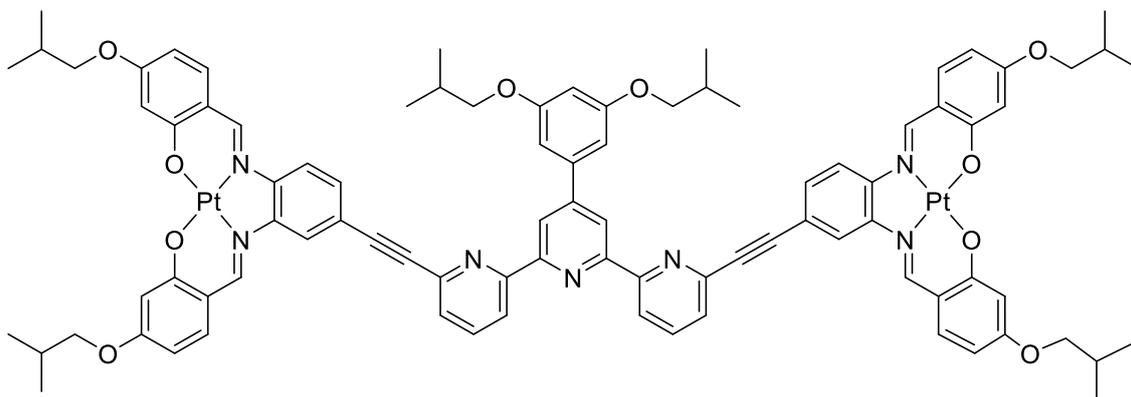


Figure Exp 72 - MALDI-TOF analysis of tweezers **P1b** - Zoom on the isotopic pattern

Product **P1d**– Platinum tweezers C₄

In a Schlenk tube, 4,4'-di(2-methylpropoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5d** (75 mg, 111 μmol , 2.0 equiv.), 6,6''-diiodo-4'-(di(2-methylpropoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **14d** (39 mg, 55 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (8 mg, 11 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (3 mg, 17 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 12 mL of distilled THF and 6 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. Five drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by recrystallization in MeOH and CH₂Cl₂ to give product **P1d** as a dark red solid (99 mg, 55 μmol). Yield: 99 %.

MS (MALDI-TOF): m/z [M+H]⁺ (C₈₉H₈₈N₇O₁₀Pt₂) calc: 1805.59, exp: 1805.59

Experimental section

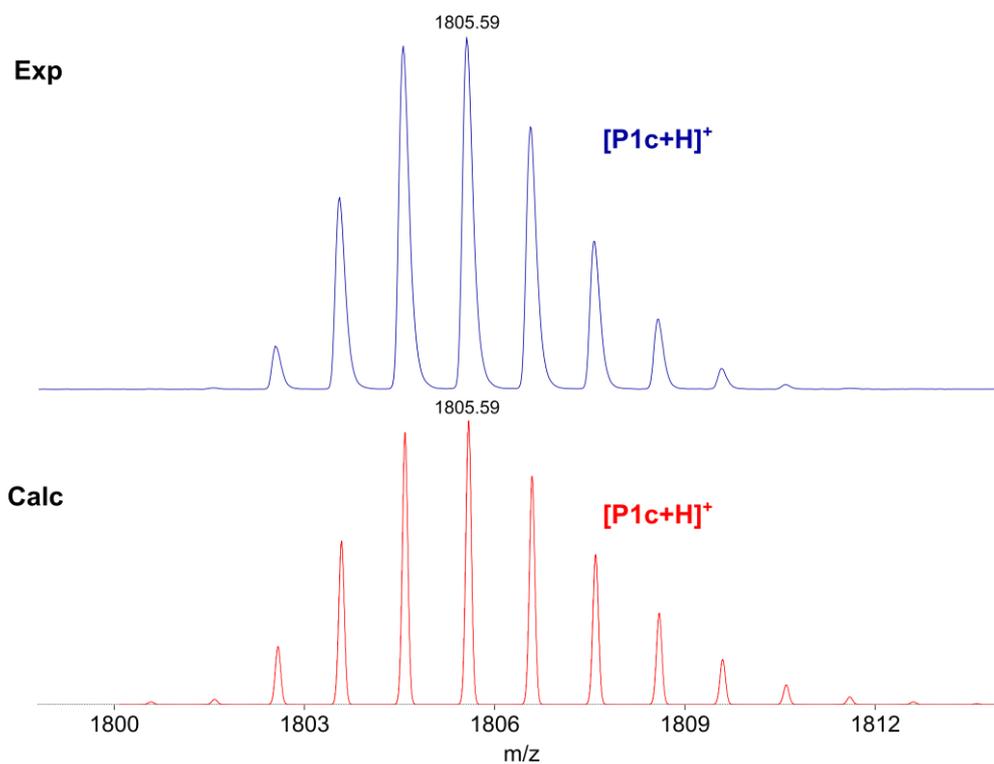
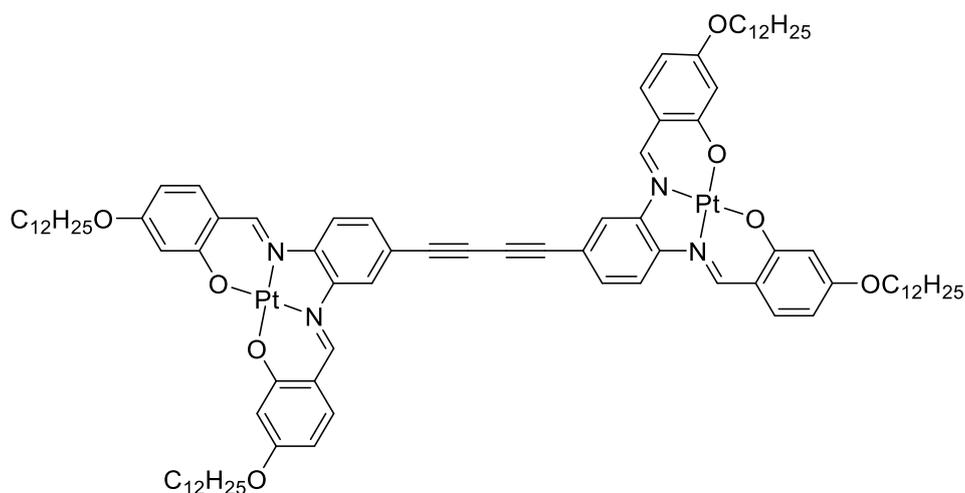


Figure Exp 73 - MALDI-TOF analysis of tweezers **P1d** - Zoom on the isotopic pattern

Product **Ga** – Glaser product **C₁₂**

In a Schlenk tube, 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5a** (50 mg, 55 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (8 mg, 11 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (3 mg, 17 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 10 mL of distilled THF and 5 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by recrystallization in EtOH to give product **Ga** as a bright red powder (45 mg, 25 μmol). Yield: 90 %.

¹H NMR (1,1,2,2-tetrachloroethane-d₂, 400 MHz, 373 K): δ (ppm) 8.59 (s, 2H), 8.56 (s, 2H), 8.05 (s, 2H), 7.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.50 – 7.39 (m, 6H), 6.80 (s, 4H), 6.50 (t, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.10 (t, $J = 6.9$ Hz, 8H), 1.92 – 1.82 (m, 8H), 1.63 – 1.23 (m, 72H), 0.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H)

MS (MALDI-TOF): m/z $[M]^+$ (C₉₂H₁₂₂N₄O₈Pt₂) calc: 1801.86, exp: 1801.86

Experimental section

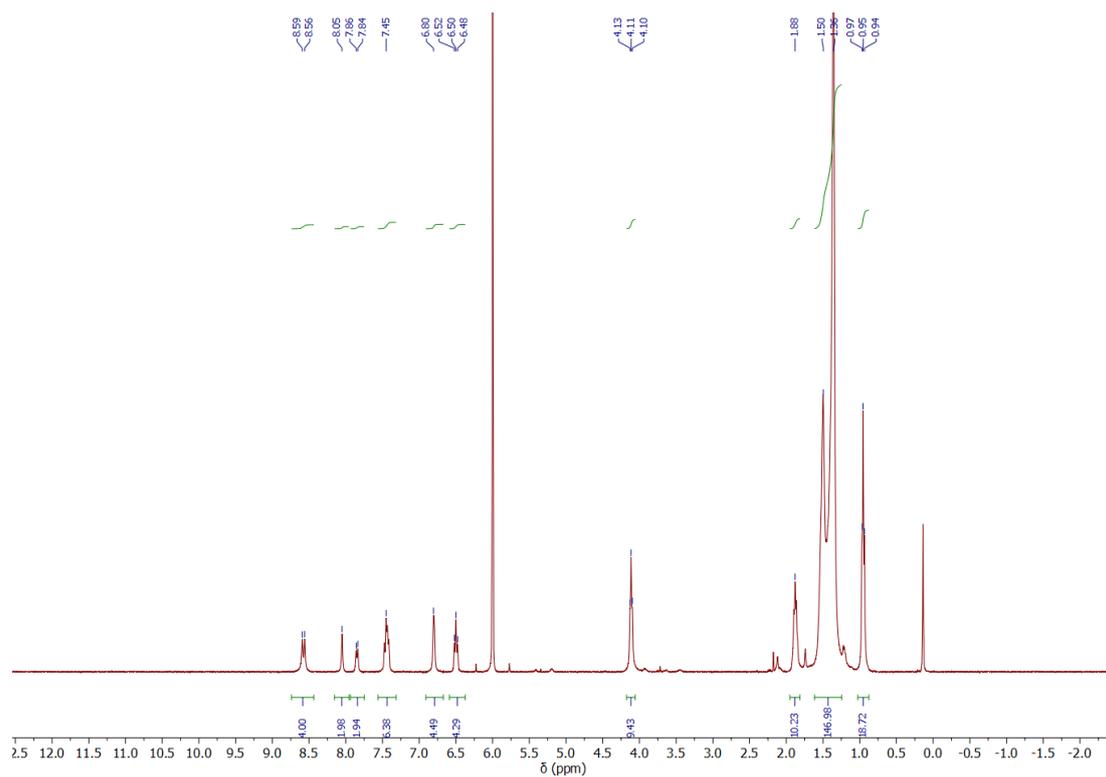


Figure Exp 74 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, $1,1,2,2\text{-tetrachloroethane-}d_2$, 373 K) of complex **Ga**

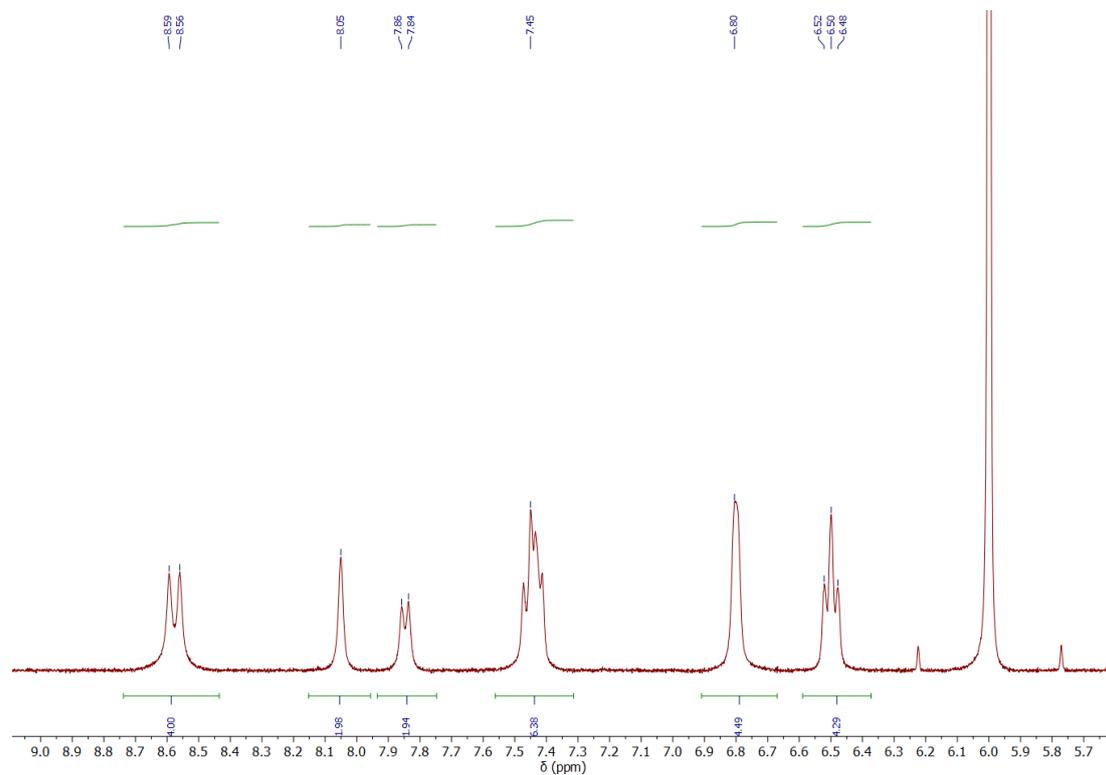


Figure Exp 75 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, $1,1,2,2\text{-tetrachloroethane-}d_2$, 373 K) of complex **Ga** - Zoom on the aromatic region

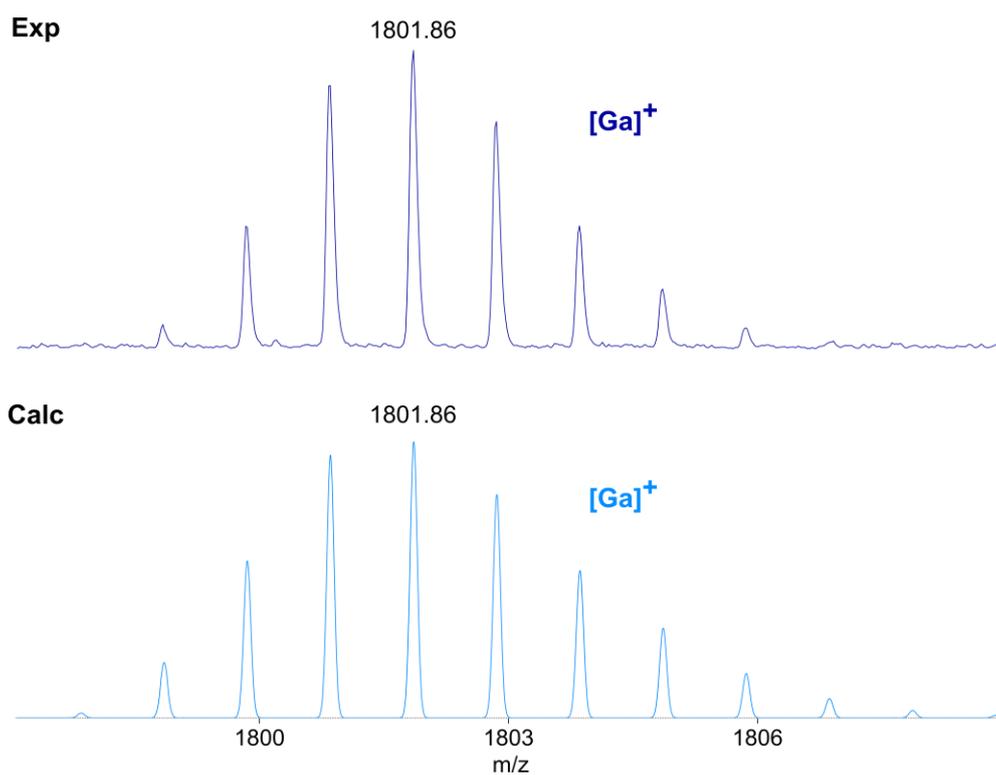
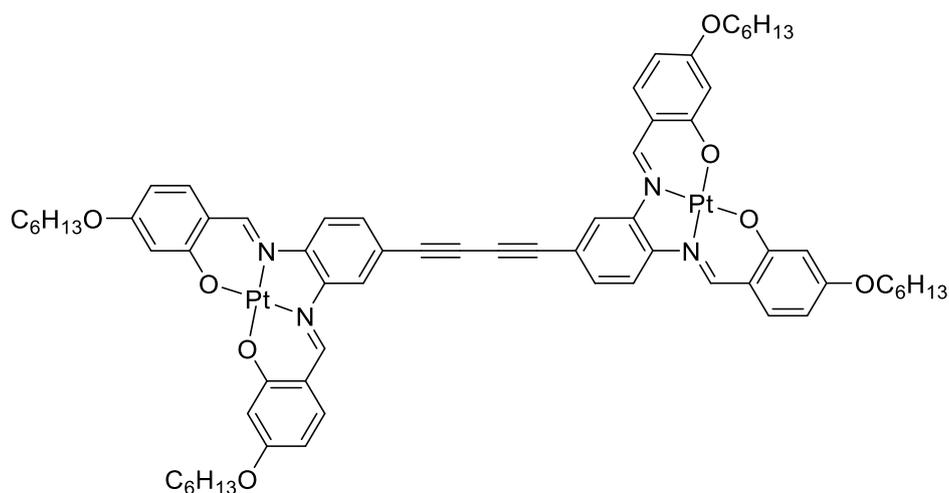


Figure Exp 76 - MALDI-TOF analysis of compound **Ga** - Zoom on the isotopic pattern

Product **Gb** – Glaser product **C₆**

In a Schlenk tube, 4,4'-dihexyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5b** (50 mg, 68 μ mol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (10 mg, 14 μ mol, 20 %mol) and copper(I) iodide (4 mg, 20 μ mol, 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 10 mL of distilled THF and 5 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by recrystallization in EtOH to give product **Gb** as a bright red powder (50 mg, 68 μ mol). Yield: quant.

MS (MALDI-TOF): m/z [M]⁺ (C₆₈H₇₄N₄O₈Pt₂) calc: 1464.48, exp: 1646.49

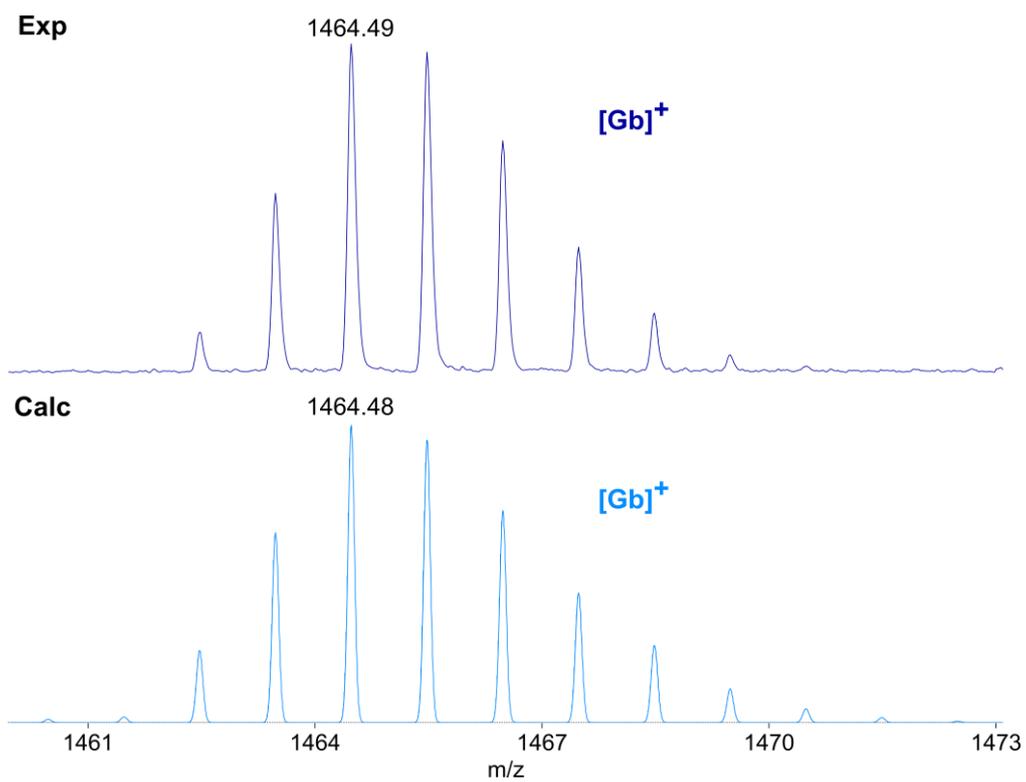
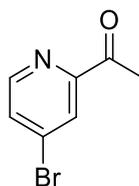


Figure Exp 77 - MALDI-TOF analysis of compound **Gb** - Zoom on the isotopic pattern

Product 15 – 4-bromo-2-acetylpyridine

2,4-dibromopyridine (2.0 g, 8.4 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in dry toluene (80 mL) under argon. After cooling to $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3.4 mL (8.4 mmol, 1.0 equiv.) of a solution of n-butyllithium (2.5M in hexane) was added and the mixture was stirred for 1 hour at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. N,N -dimethylacetamide (1.4 mL, 15.0 mmol, 1.8 equiv.) was then added and the mixture was left back to room temperature for 1 hour. The reaction was quenched by addition of a saturated solution of ammonium chloride. The medium was transferred to a separatory funnel and the phases were separated. The aqueous layer was extracted by CHCl_3 . The organic phases were gathered, dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The brown residue was purified by column chromatography (SiO_2 , eluent CyH/AcOEt 70:30 – 0:100) to give product **15** as a pale yellow oil slowly crystallizing in fine white needles (1.1 g, 5.4 mmol). Yield: 64 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz): 8.49 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 5.2, 2.0$ Hz, 1H), 2.71 (s, 3H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 151MHz): 198.83, 154.42, 149.78, 134.01, 130.18, 125.25, 25.80

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{BrNNaO}$) calc: 221.95, exp: 222.06

Experimental section

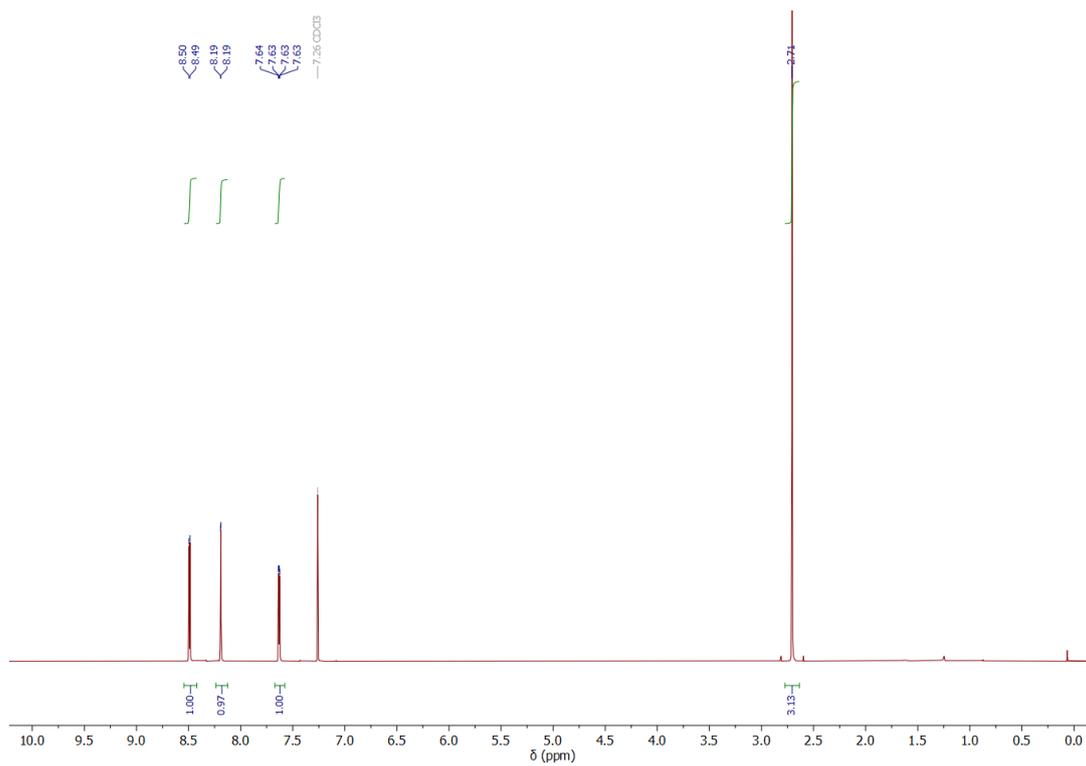


Figure Exp 78 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4-bromo-2-acetylpyridine (**15**)

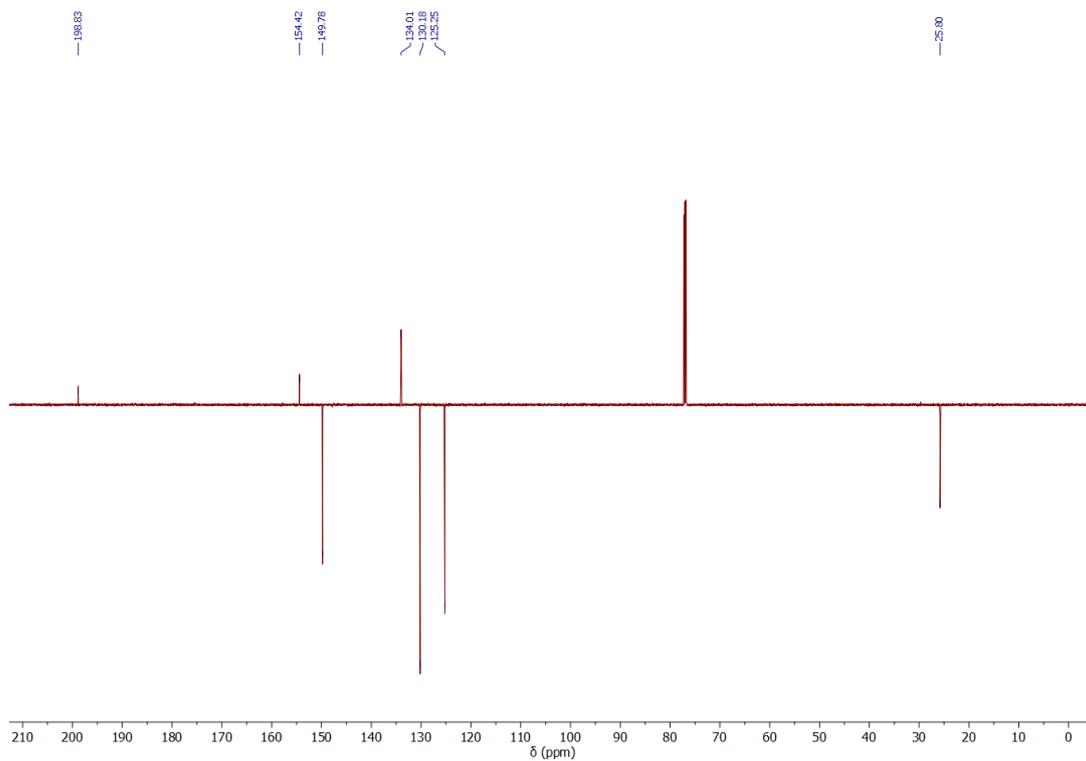
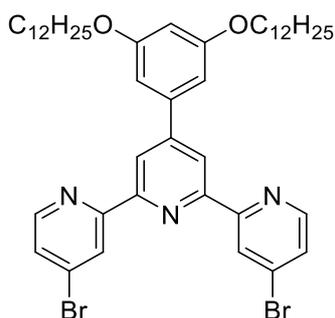


Figure Exp 79 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4-bromo-2-acetylpyridine (**15**)

Product 16 – 4,4''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

3,5-didodecyloxybenzaldehyde **6a** (300 mg, 0.6 mmol, 1.0 equiv.), 4-bromo-2-acetylpyridine **15** (252 mg, 1.3 mmol, 2.0 equiv.) and potassium hydroxide (200 mg, 3.6 mmol, 6.0 equiv.) were dissolved in 30 mL of an absolute EtOH/CH₂Cl₂ (2:1) mixture. The medium was stirred 6 hours at room temperature, then a 30%w aqueous solution of NH₄OH was added (1.0 mL, large excess) and the medium was stirred at reflux for 16 hours. The solvent was evaporated and the orange residue obtained was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–95:5). The product **16** was obtained a yellow oil which crystallizes slowly in a pale yellow solid (458 mg, 0.45 mmol). Yield: 71 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.79 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.53 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 7.54 (dd, *J* = 5.1, 1.9 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.55 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.81 (p, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.52 – 1.44 (m, 4H), 1.41 – 1.07 (m, 32H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 160.85, 157.34, 154.76, 150.85, 149.87, 140.13, 133.96, 127.11, 124.72, 120.05, 106.08, 101.88, 68.32, 31.94, 29.70, 29.69, 29.66, 29.63, 29.61, 29.44, 29.37, 29.34, 26.10, 26.09, 22.71, 14.13

HRMS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₅H₆₁Br₂N₃NaO₂) calc: 856,3028, exp: 858,3027

Experimental section

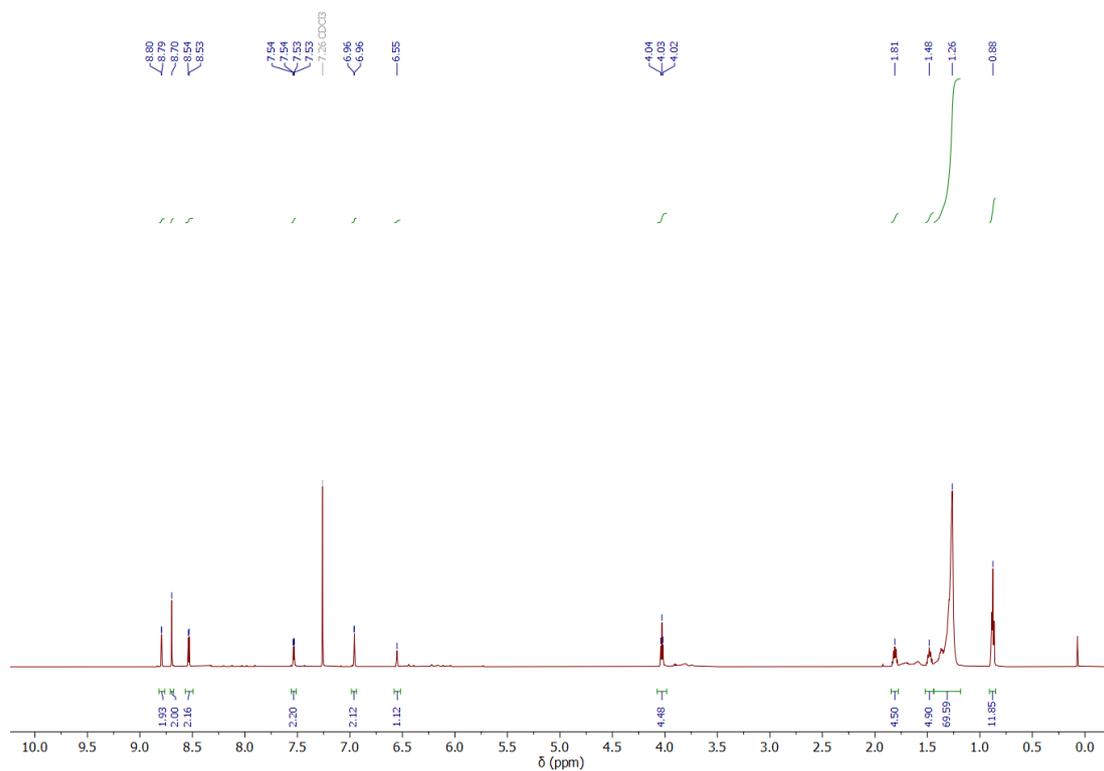


Figure Exp 80 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 4,4''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**16**)

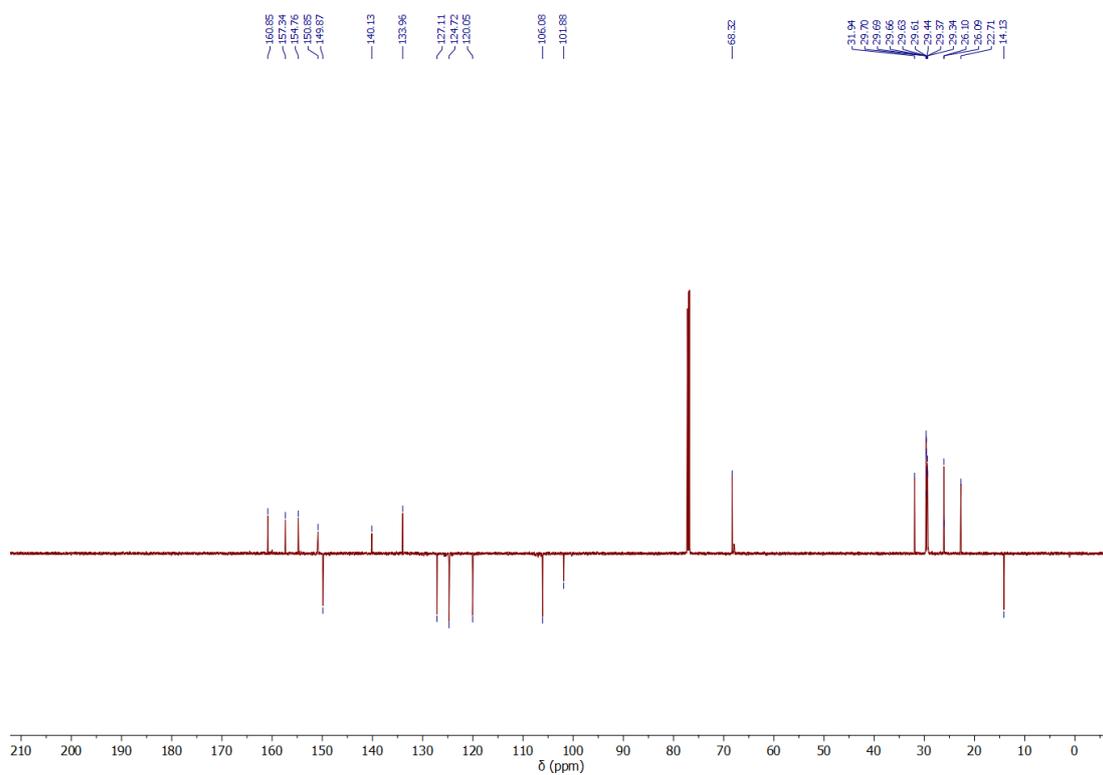
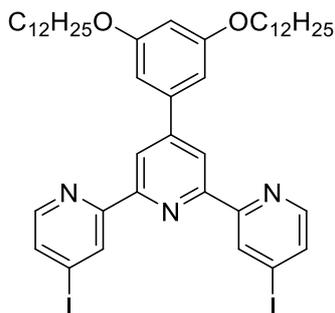


Figure Exp 81 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 4,4''-dibromo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**16**)

Product 17 – 4,4''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine

In a Schlenk tube, 4,4''-dibromo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **16** (150 mg, 180 μmol , 1.0 equiv.), sodium iodide (108 mg, 720 μmol , 4.0 equiv.) and copper iodide (7 mg, 36 μmol , 20 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 10 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, *trans*-1,2-dimethylaminocyclohexane (11 μL , 72 μmol , 40 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. Ten drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. 30 mL of CH_2Cl_2 were then added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (3 x 30 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by flash column chromatography (SiO_2 , eluent CyH/AcOEt 100:0–90:10). The product **XX** was obtained as a brown oil (83 mg, 90 μmol). Yield: 50 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.98 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.36 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.74 (dd, $J = 5.1$, 1.8 Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 6.55 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.02 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.81 (p, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.48 (s, 4H), 1.42 – 1.22 (m, 32H), 0.93 – 0.84 (m, 6H)

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{K}]^+$ ($\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{I}_2\text{KN}_3\text{O}_2$) calc: 968.25, exp: 968.43

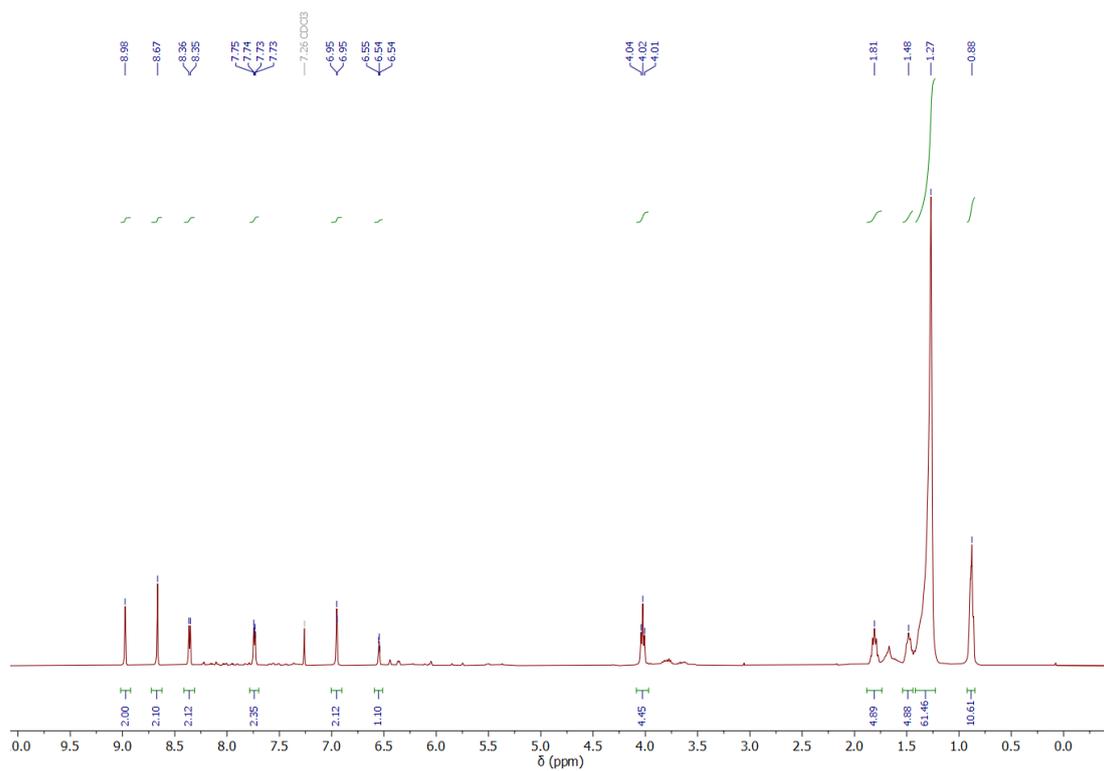
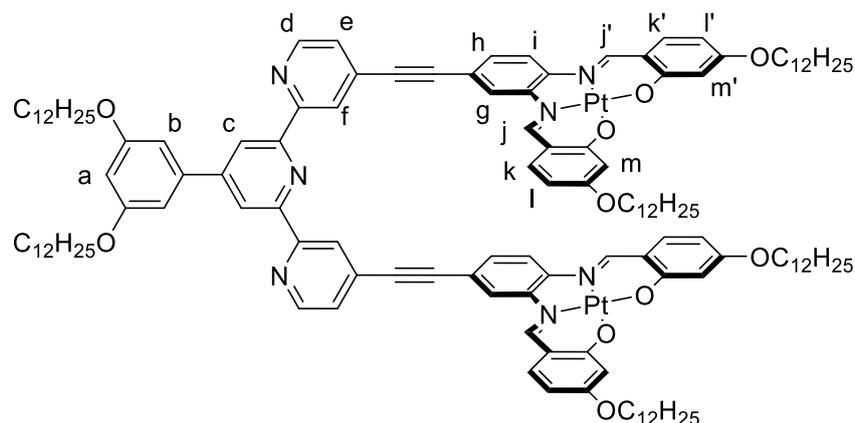


Figure Exp 82 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of 4,4''-diiodo-4'-(dihexyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (17)

Product **P2** – Platinum tweezers C_{12} 

In a Schlenk tube, 4,4'-didodecyloxy-4''-ethynyl-Pt-salphen complex **5a** (146 mg, 161 μmol , 2.0 equiv.), 4,4''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **17** (75 mg, 81 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (11 mg, 16 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (5 mg, 24 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 20 mL of distilled THF and 10 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. Five drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was redissolved in CH_2Cl_2 (50 mL), transferred into a separatory funnel and washed with distilled water (2 x 50 mL). The organic phase was dried on Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was then purified by recrystallization in EtOH to give product **P2** as a dark red powder (145 mg, 59 μmol). Yield: 73 %.

^1H NMR (1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 400 MHz, 390K): 9.14 (s, 2H, Hf), 8.86 – 8.80 (m, 4H, Hc-Hd), 8.36 (s, 2H, Hj'), 8.18 (s, 2H, Hj), 7.87 (s, 2H, Hg), 7.54 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, Hi), 7.50 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H, He), 7.32 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Hk'), 7.24 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Hk), 7.11 – 7.04 (m, 4H, Hb-Hh), 6.71 – 6.64 (m, 4H, Ha-Hm), 6.54 (s, 2H, Hm'), 6.39 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 2H, Hl), 6.35 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 2H, Hl'), 4.16 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 4.08 (q, $J = 6.5$ Hz, 8H), 1.97 – 1.81 (m, 12H), 1.64 – 1.52 (m, 12H), 1.51 – 1.26 (m, 96H), 1.02 – 0.90 (m, 12H)

MS (MALDI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{137}\text{H}_{184}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Pt}_2$) calc: 2478.34, exp: 2478.34

Experimental section

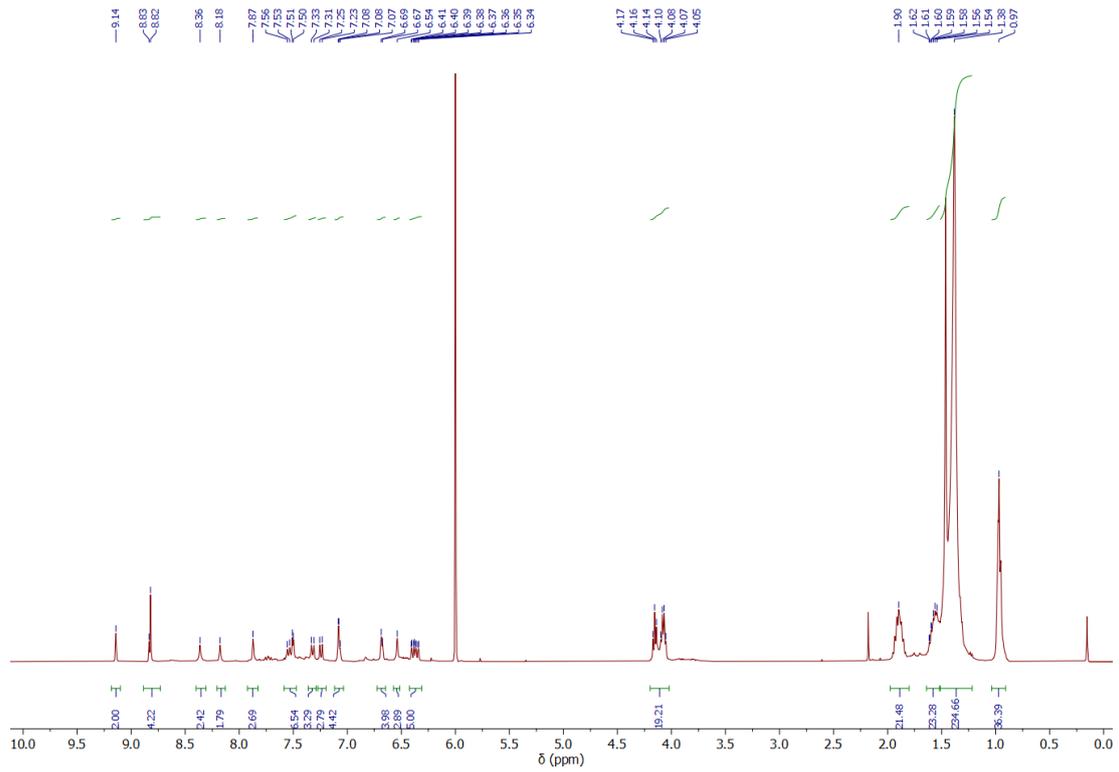


Figure Exp 83 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 , 390 K) of tweezers **P2**

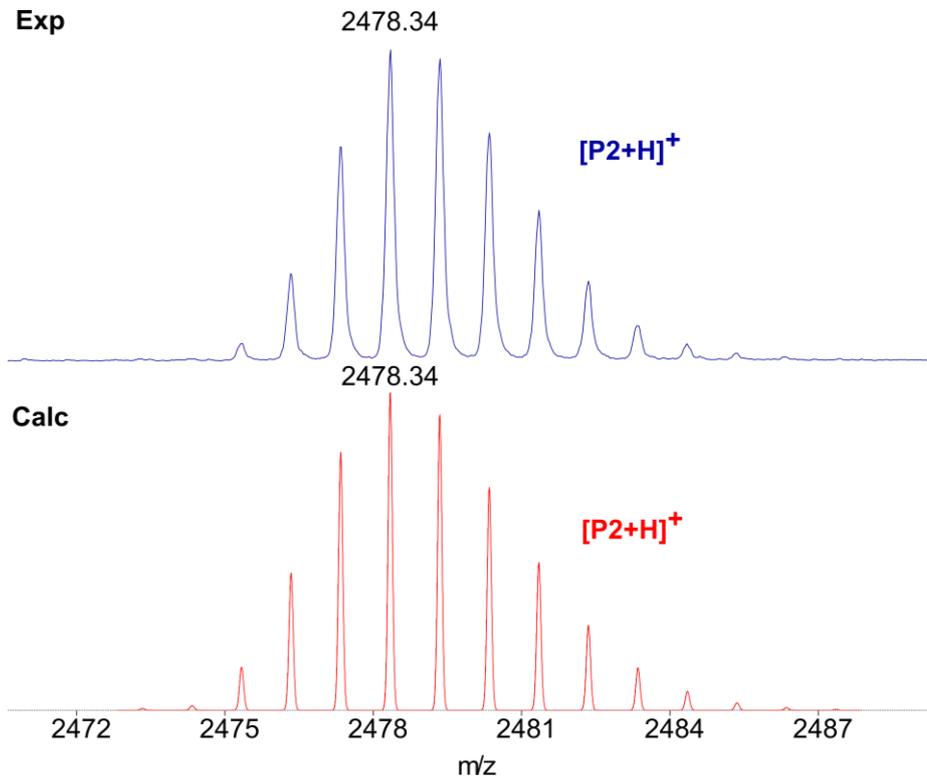
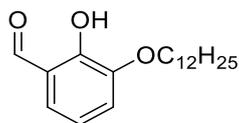


Figure Exp 84 - MALDI-TOF analysis of tweezers **P2** - Zoom on the isotopic pattern

Product 18 - 3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde

2,3-dihydroxybenzaldehyde (4.0 g, 29.0 mmol, 1.0 equiv.) was introduced in a schlenk tube and put under inert atmosphere and dissolved in 40 mL of anhydrous DMSO. Then, sodium hydride (2.6 g, 60% w/w in mineral oil, 63 mmol, 2.2 equiv.) was introduced by portion under an argon flux and the mixture was stirred under inert atmosphere at room temperature. After one hour 1-bromododecane (7.0 mL, 29.0 mmol, 1.0 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature for sixteen hours. The reaction medium was then quenched by addition of 125 mL of distilled water. Dichloromethane (250 mL) and distilled water (125 mL) were added to the medium which was then transferred to a separatory funnel. The phases were separated and the aqueous phase was reextracted with dichloromethane (125 mL). The organic phases were reunited and washed with distilled water (125 mL) and brine (125 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure to give a green oil crude. The crude was purified on a short silica plug (SiO₂, eluent DCM), and product **18** was obtained as an orange oil which slowly crystallizes into a yellow solid (8.27 g, 27.0 mmol). Yield: 93 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) 11.00 (s, 1H), 9.92 (s, 1H), 7.17 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 6.93 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.04 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.85 (p, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.46 (p, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.26 (m, 18H), 0.86 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101MHz): δ(ppm) 196.48, 152.02, 147.80, 124.51, 120.95, 119.53, 119.49, 69.54, 31.92, 29.71, 29.66, 29.63, 29.59, 29.55, 29.39, 29.35, 29.17, 25.96, 22.69, 14.11

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₉H₃₀NaO₃) calc: 329.21, exp: 329.18

Experimental section

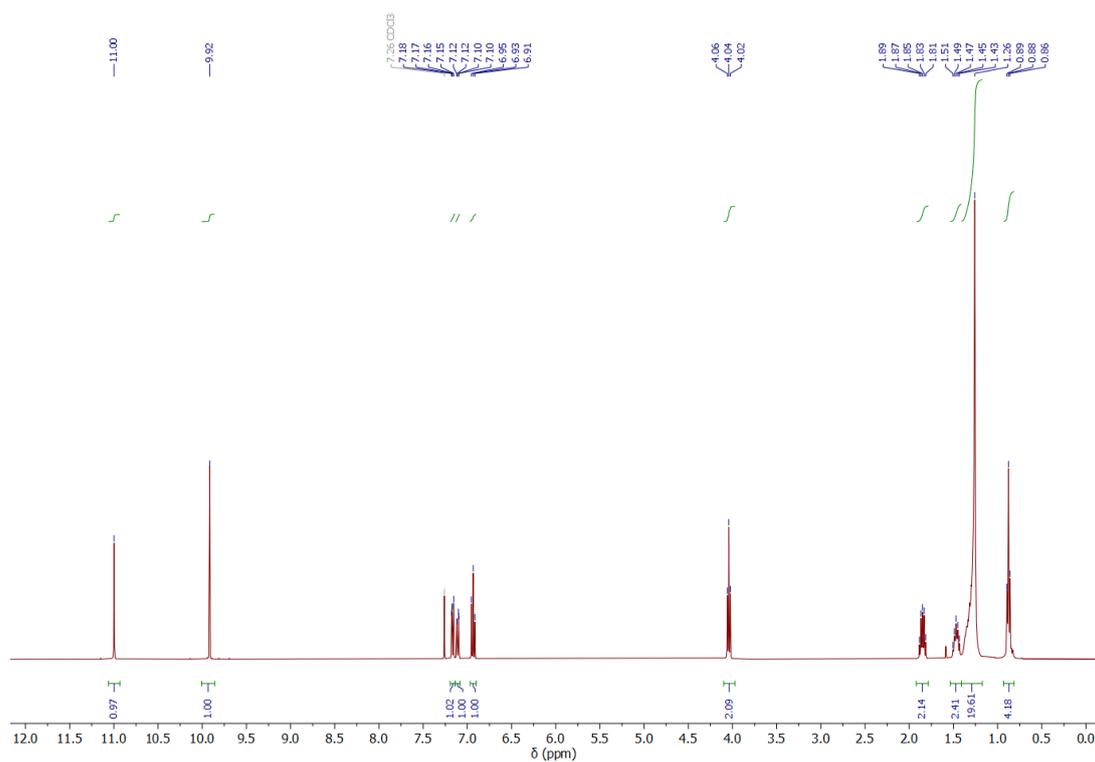


Figure Exp 85 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**18**)

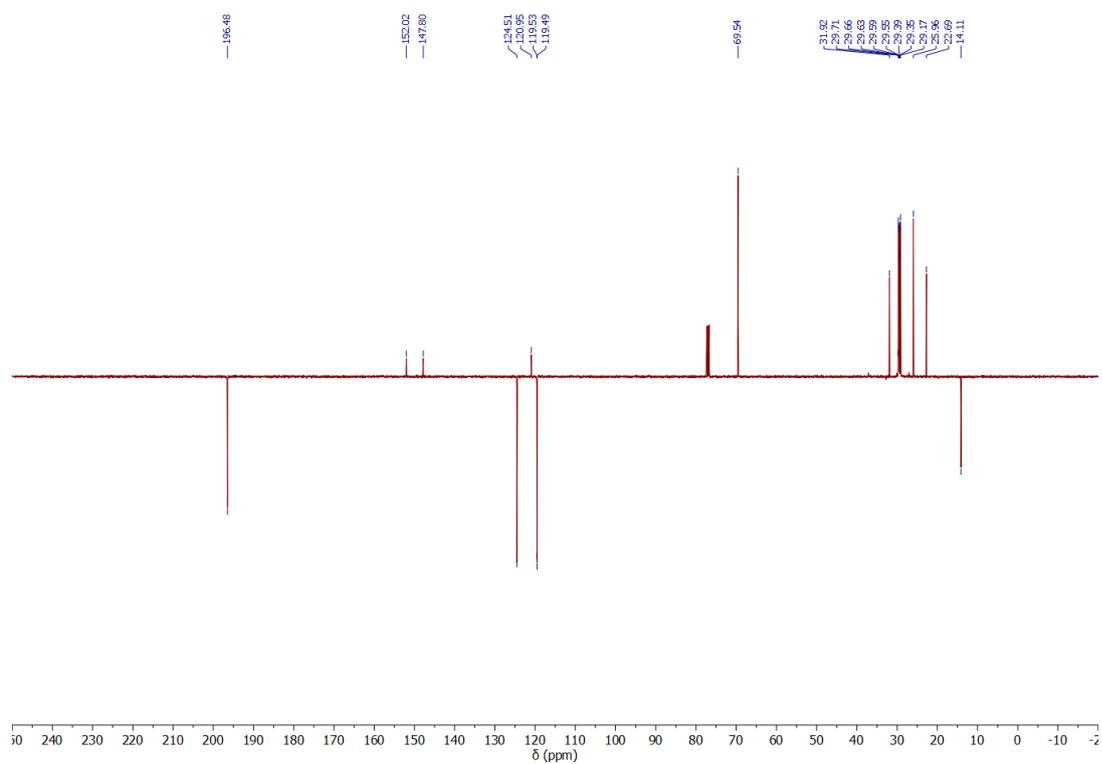
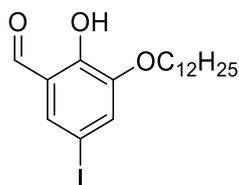


Figure Exp 86 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**18**)

Product 19 – 5-iodo-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde

3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **18** (4.0 g, 13.5 mmol, 1.0 equiv.) was introduced in a schlenk tube, put under inert atmosphere and dissolved in 115 mL of a Pyridine/CHCl₃ mixture (1.5:1). Then ICl (460 μL, 26.1 mmol, 2.0 equiv.) was introduced and the mixture was stirred under inert atmosphere at room temperature for sixteen hours. The solvent was then evaporated under reduced pressure. The crude was redissolved in dichloromethane (150 mL), transferred in a separatory funnel, successively washed with a 1M aqueous solution of hydrochloric acid (2 x 150 mL), a saturated aqueous solution of Na₂S₂O₃ (2 x 150 mL) and distilled water (2 x 150 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0 – 85:15). Product **19** was obtained as a pale yellow solid (4.38 g, 10.1 mmol). Yield: 78 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) 10.88 (s, 1H), 9.84 (s, 1H), 7.47 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 4.01 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.84 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.46 (p, *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.40 – 1.20 (m, 18H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101MHz): δ(ppm) 195.17, 151.96, 148.91, 132.57, 127.53, 79.86, 69.88, 32.00, 29.73, 29.60, 29.40, 29.09, 22.77

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₉H₂₉INO₃) calc: 455.11, exp: 455.34

Experimental section

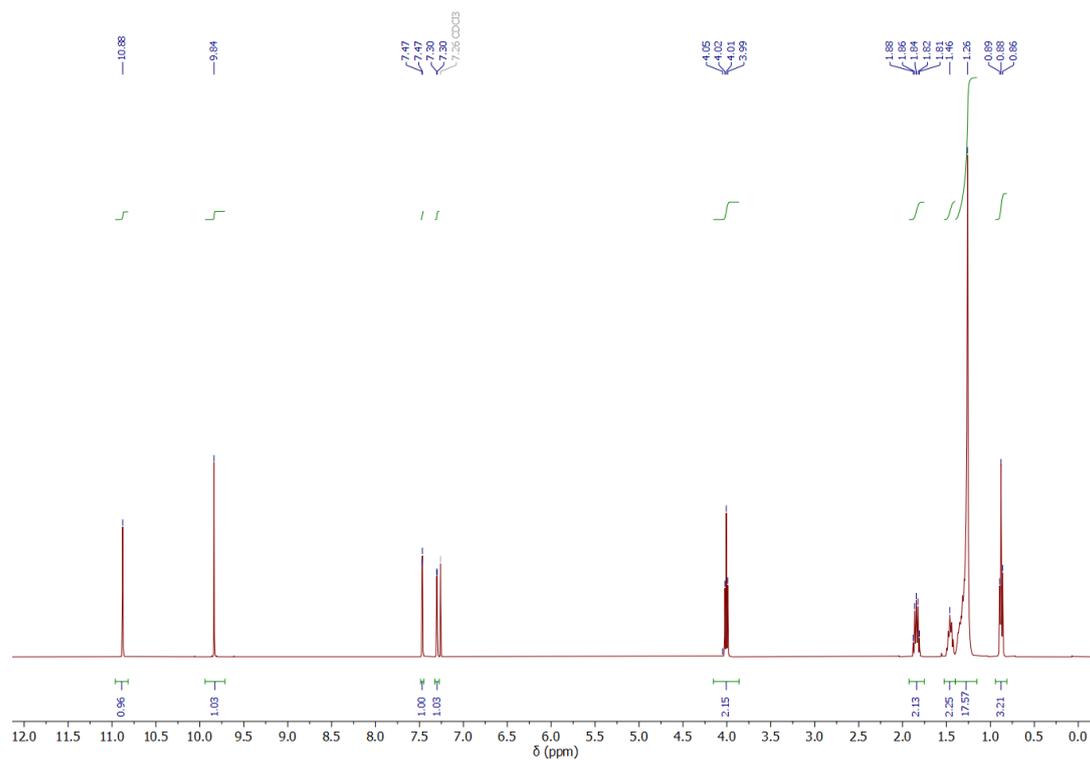


Figure Exp 87 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 5-iodo-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**19**)

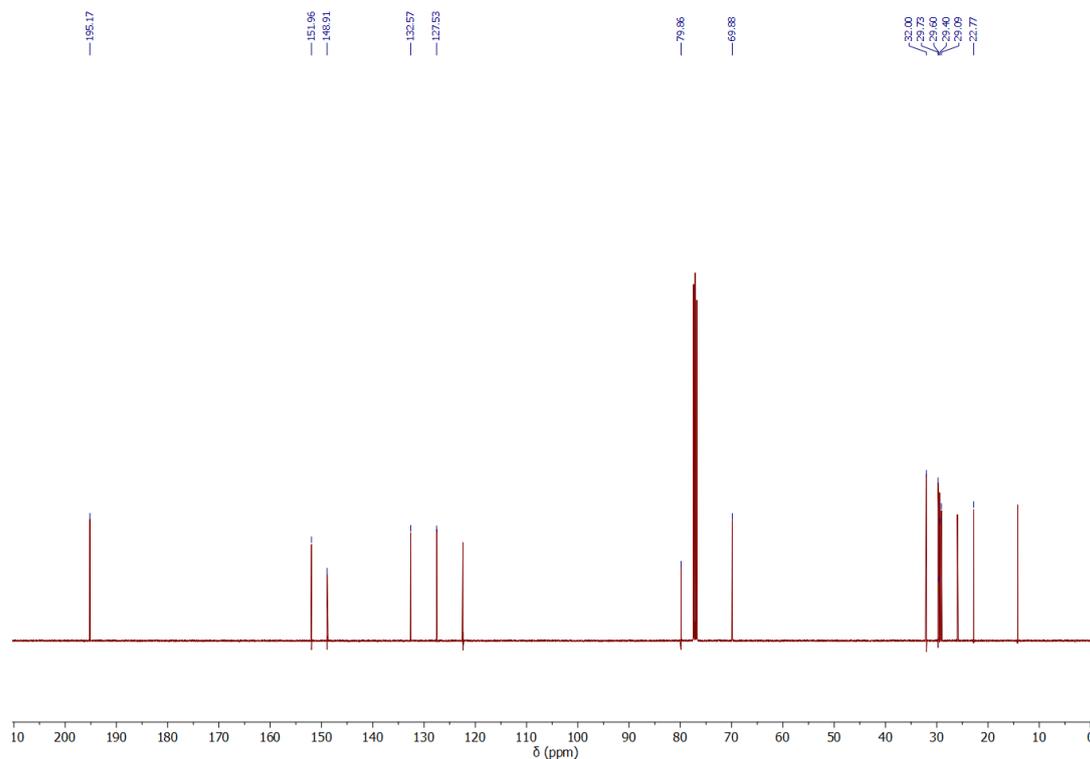
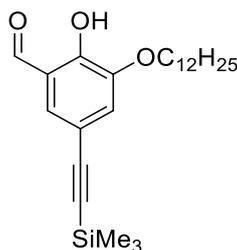


Figure Exp 88 - ¹³C NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of 5-iodo-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**19**)

Product 20 – 5-(trimethylsilyl)ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde

In a Schlenk tube closed by a septum, 3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **19** (1.0 g, 2.3 mmol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (244 mg, 0.4 mmol, 15 %mol) and copper(I) iodide (132 mg, 0.7 mmol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 64 mL of distilled THF and 32 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Triméthylsilylacétylene (2.6 mL, 18.5 mmol, 8.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent Petroleum ether/AcOEt 100:0–80:20) to give a product **20** was obtained as a brown solid (754 mg, 1.9 mmol). Yield: 81 %

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ(ppm) 11.10 (s, 1H), 9.86 (s, 1H), 7.33 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 4.03 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.85 (p, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.46 (p, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.26 (m, 18H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151MHz): δ(ppm) 195.89, 152.44, 147.67, 128.47, 121.81, 120.49, 114.63, 103.63, 93.44, 69.62, 31.93, 29.64, 29.62, 29.58, 29.54, 29.35, 29.10, 29.08, 25.93, 22.69, 14.11, -0.06

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₂₄H₃₈NaO₃Si) calc: 425.25, exp: 425.31

Experimental section

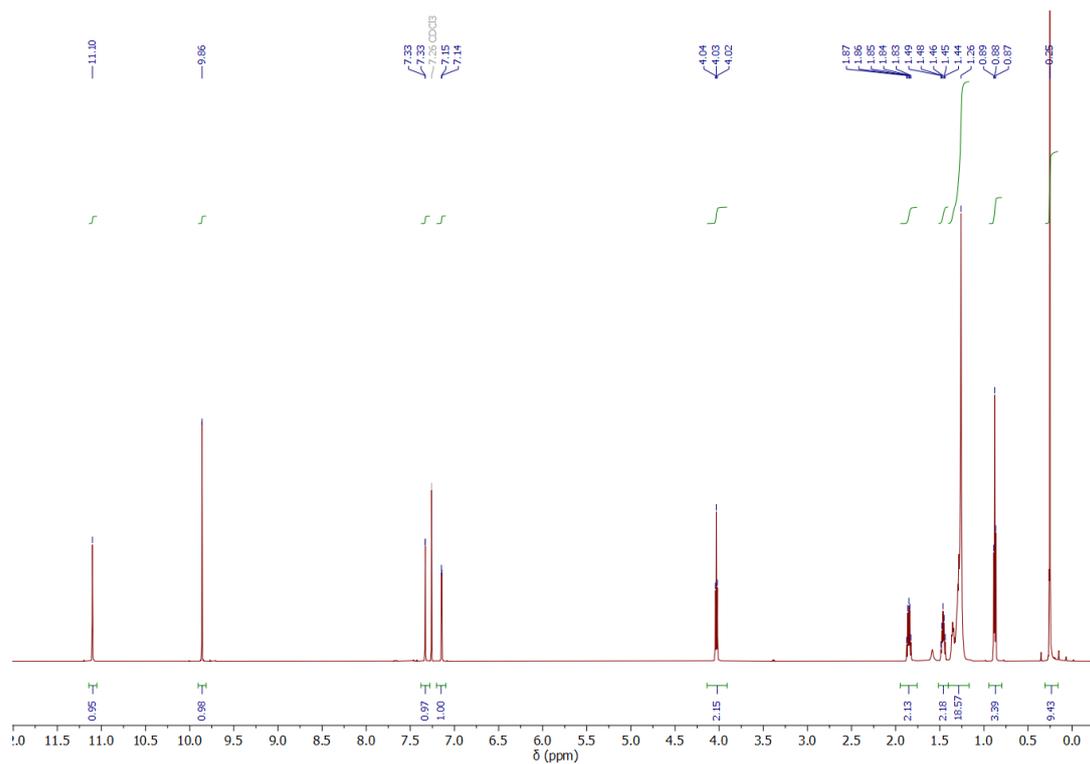


Figure Exp 89 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 5-(trimethylsilyl)ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (20)

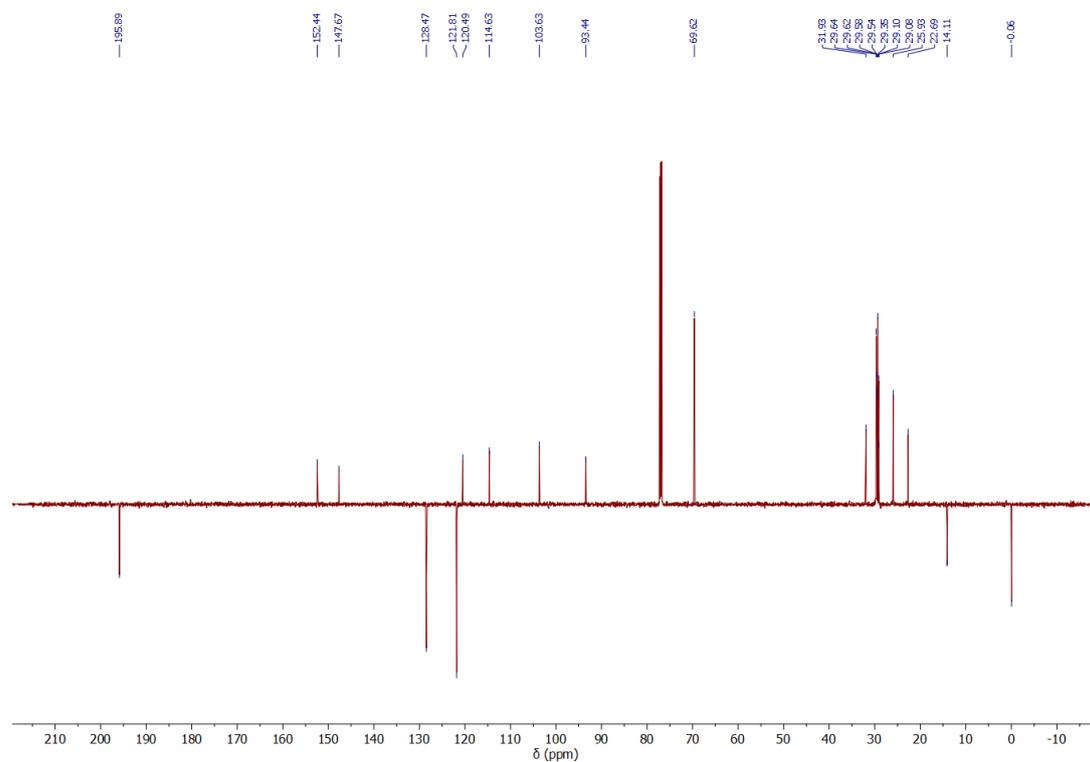
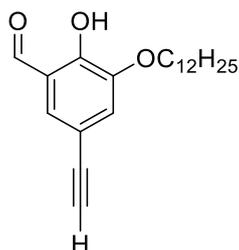


Figure Exp 90 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of 5-(trimethylsilyl)ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (20)

Product 21 – 5-ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde

In a round bottom flask, 5-(trimethylsilyl)ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **20** (500 mg, 1.2 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in 7 mL of THF and tetrabutylammonium fluoride (2.5 mL, 1M in THF, 2.5 mmol, 2.0 equiv.) were added. The mixture was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO₂ plug (eluent: CH₂Cl₂) and product **21** was obtained as a brown oil that slowly crystallizes in a dark brown solid (374 mg, 1.1 mmol). Yield: 91 %

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ(ppm) 11.12 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 7.35 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 4.03 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.02 (s, 1H), 1.85 (p, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.50 – 1.42 (m, 2H), 1.26 (m, 18H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151MHz): δ(ppm) 195.81, 152.71, 147.79, 128.51, 121.90, 120.51, 113.49, 82.35, 76.43, 69.65, 31.94, 31.92, 29.65, 29.62, 29.58, 29.53, 29.34, 29.04, 25.94, 25.92, 22.71, 22.68, 14.10

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₂₁H₃₀NaO₃) calc: 353.21, exp: 353.48

Experimental section

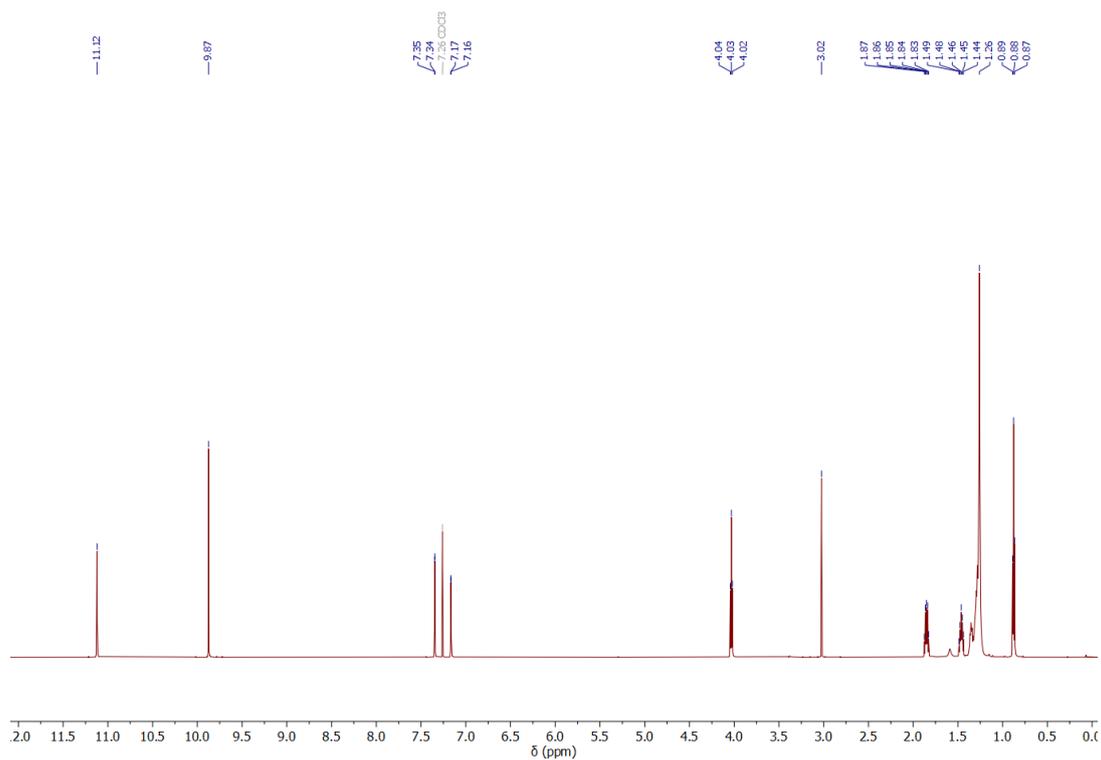


Figure Exp 91 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 5-ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**21**)

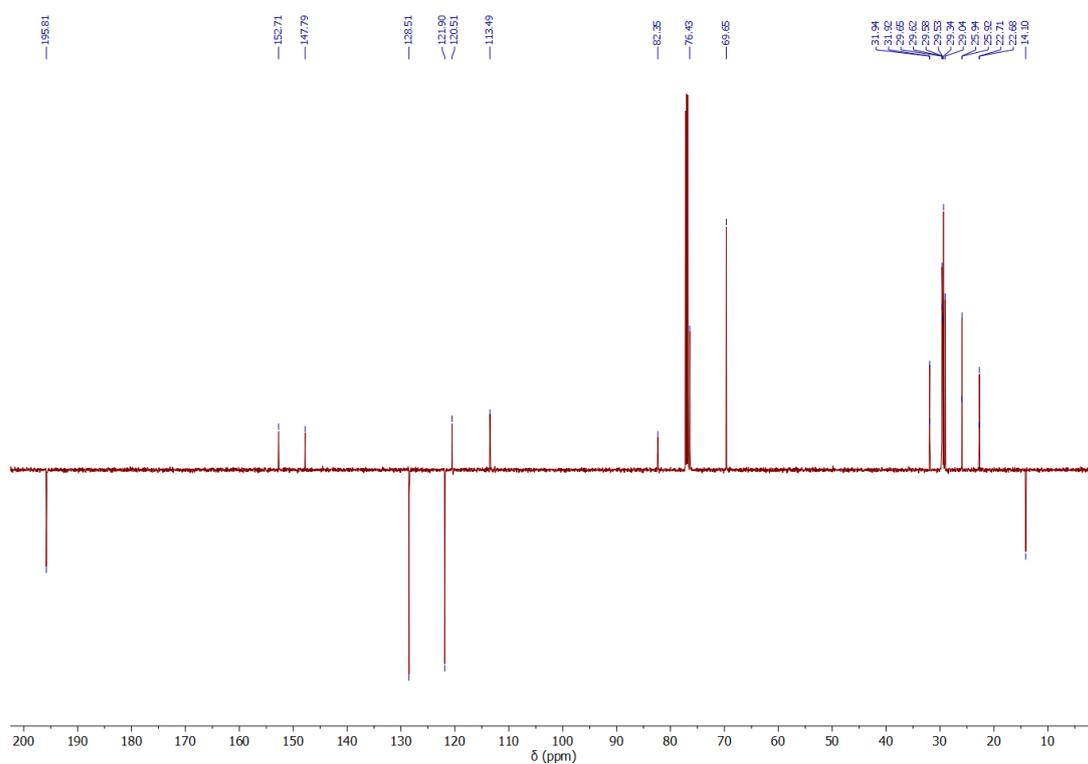
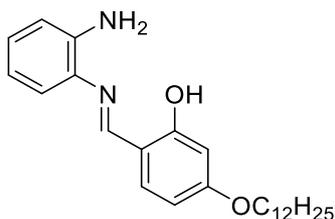


Figure Exp 92 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 5-ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde (**21**)

Product 22 – 4-decyloxy-hemi salphen

1,2-diaminobenzene (35 mg, 326 μmol , 2.0 equiv.) and 4-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **1a** (50 mg, 163 μmol , 1.0 equiv.) were introduced in a round bottom flask and dissolved in 10 mL of chloroform. The reaction mixture was stirred for 72 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was redissolved in 5 mL of petroleum ether and stored at 2°C overnight. The medium was then filtered to remove the formed brown precipitate. The filtrate was gathered and the solvent was evaporated under reduced pressure to give product **22** as a deep yellow solid (50 mg, 126 μmol). Yield: 77 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 13.40 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.11 – 7.05 (m, 1H), 7.04 – 6.98 (m, 1H), 6.85 – 6.75 (m, 2H), 6.54 – 6.46 (m, 2H), 4.00 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.97 (s, 2H), 1.80 (p, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.51 – 1.19 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151MHz): δ (ppm) 163.51, 163.19, 161.52, 140.55, 135.72, 133.46, 127.52, 118.89, 118.42, 115.70, 113.32, 107.63, 101.54, 68.31, 31.93, 29.66, 29.64, 29.60, 29.57, 29.37, 29.09, 26.00, 22.70, 14.12

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2$) calc: 397.29, exp: 397.13

Experimental section

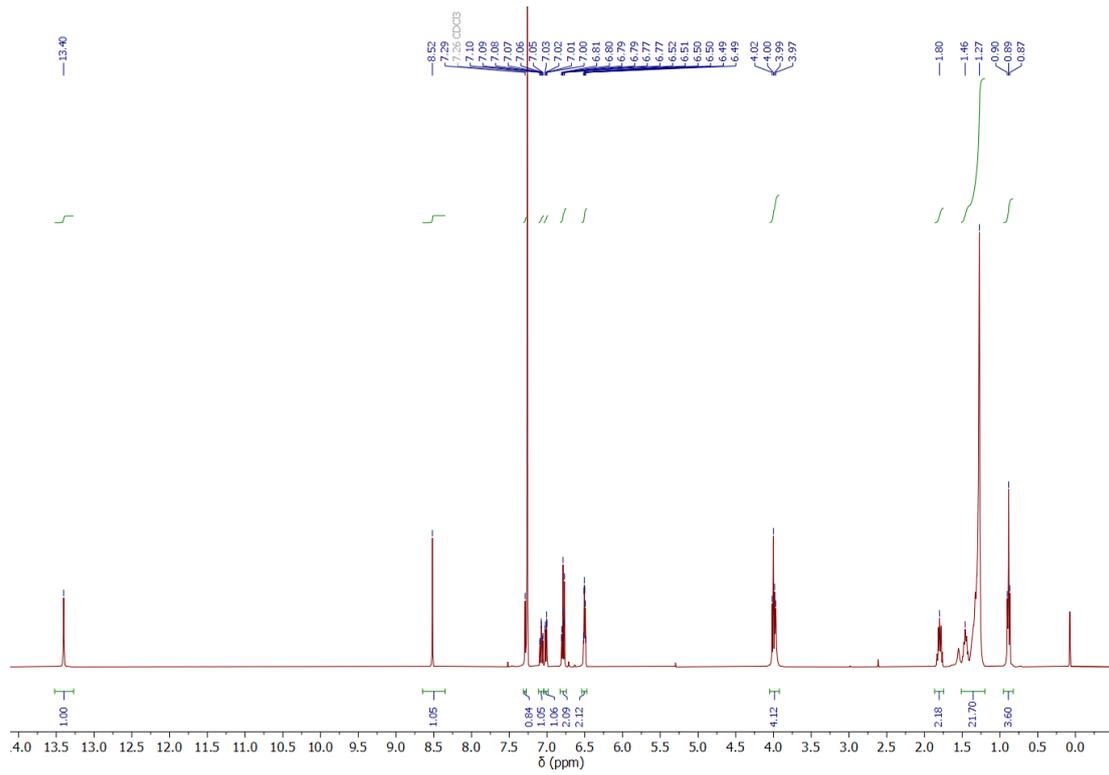


Figure Exp 93 - ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of 4-decyloxy-hemi salphen (**22**)

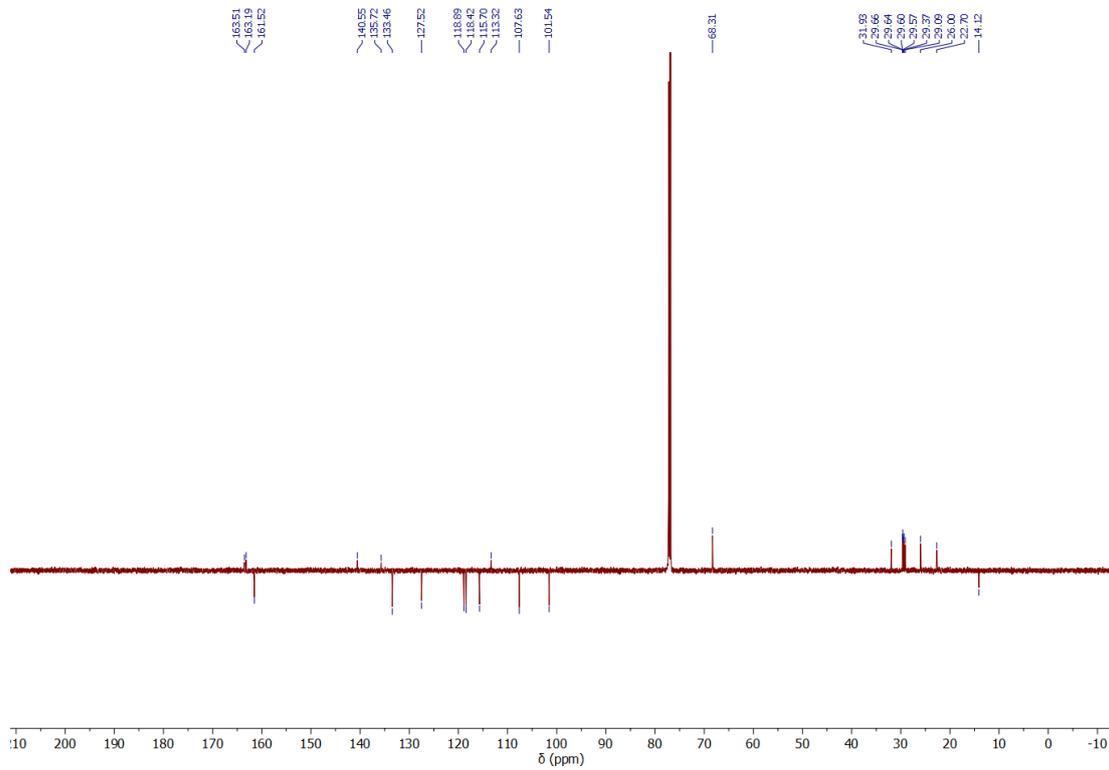
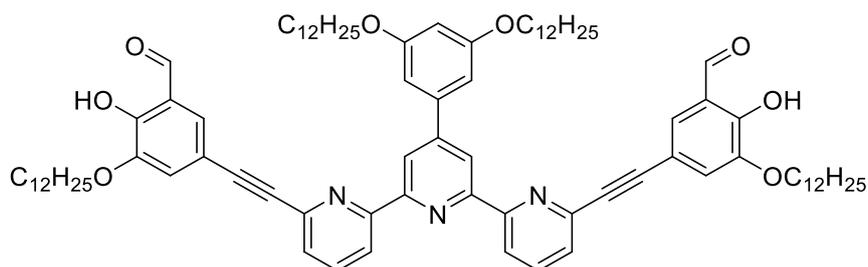
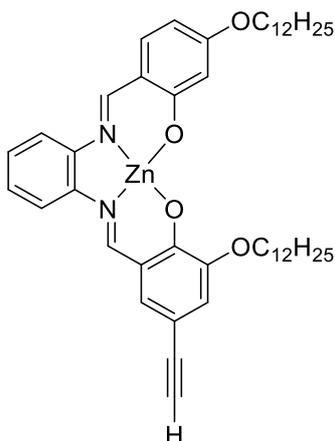


Figure Exp 94 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4-decyloxy-hemi salphen (**22**)

Product 23

In a Schlenk tube, 5-ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **21** (71 mg, 215 μmol , 2.0 equiv.), 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **14a** (100 mg, 108 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (15 mg, 22 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (6 mg, 32 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 12 mL of distilled THF and 3 mL of anhydrous diisopropylethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 70 $^{\circ}\text{C}$. Five drops of tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residue was redissolved in dichloromethane (50 mL), transferred into a separatory funnel and washed with distilled water (3x50 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was first purified by trituration in MeOH and filtration to give a black solid (130 mg). Product **23** was detected by MALDI-TOF mass spectrometry but further purifications are required.

MS (MALDI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Cu}]^+$ ($\text{C}_{87}\text{H}_{119}\text{N}_3\text{O}_8\text{Cu}$) calc: 1396.83, exp: 1396.83

Product 24

N-(2-aminophenyl)-3,5-di(tert-butyl)-2-hydroxybenzimidine **22** (45 mg, 135 μmol , 1.0 equiv.), zinc(II) acetate (33 mg, 149 μmol , 1.1 equiv.) and 5-ethynyl-3-dodecyloxy-2-hydroxybenzaldehyde **21** (50 mg, 135 μmol , 1.0 equiv.) were dissolved in 20 mL of absolute ethanol. The mixture was refluxed 16 hours and cooled to room temperature with a water bath. The precipitate was filtered and washed with cooled absolute ethanol (2x10 mL) and the resulting solid was dried under vacuum to give product **24** as a brown solid (75 mg, 97 μmol). Yield: 72 %

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 8.97 (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.41 – 7.24 (m, 4H), 6.84 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.22 – 6.12 (m, 2H), 3.95 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 3.84 (s, 1H), 1.80 – 1.66 (m, 4H), 1.24 (s, 36H), 0.89 – 0.80 (m, 6H)

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 151MHz): δ (ppm) 174.78, 165.08, 165.03, 162.60, 161.78, 151.98, 140.30, 139.32, 137.99, 132.80, 127.96, 126.85, 119.22, 117.89, 116.95, 116.51, 114.60, 105.09, 104.91, 104.66, 68.79, 67.69, 31.80, 31.78, 29.59, 29.54, 29.51, 29.49, 29.46, 29.40, 29.23, 29.18, 29.08, 26.10, 25.99, 22.57, 14.41

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{Zn}$) calc: 793.39, exp: 793.51

Experimental section

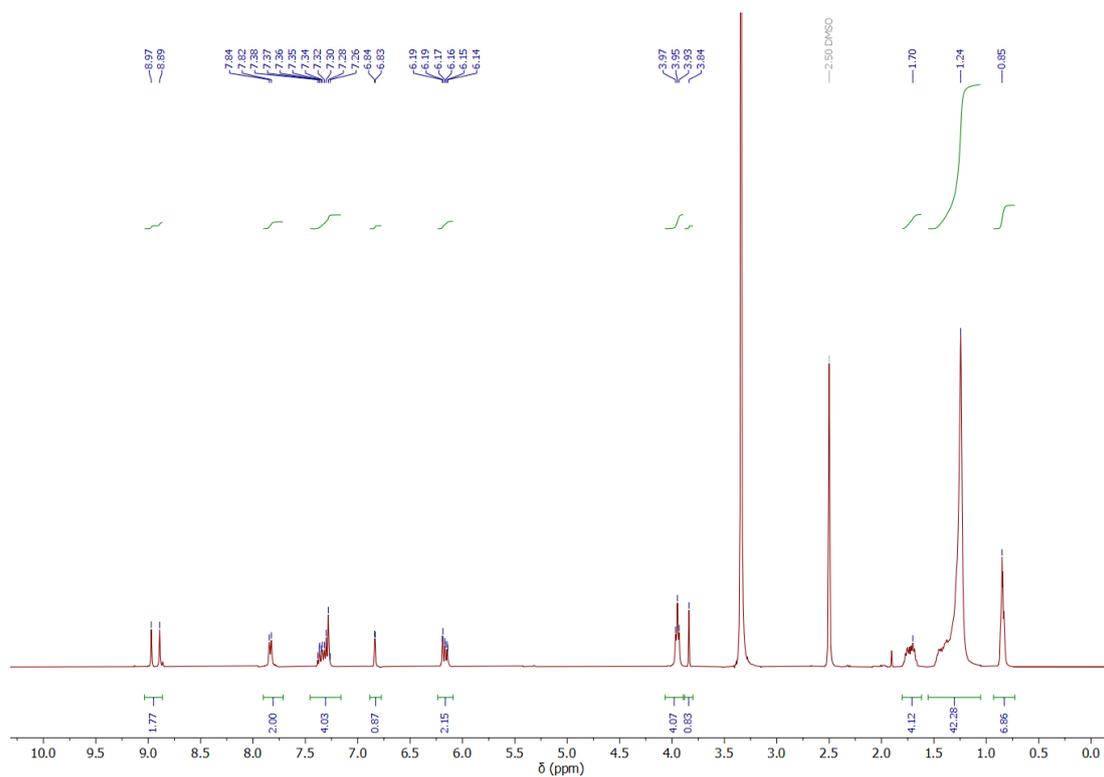


Figure Exp 95 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d₆) of complex 24

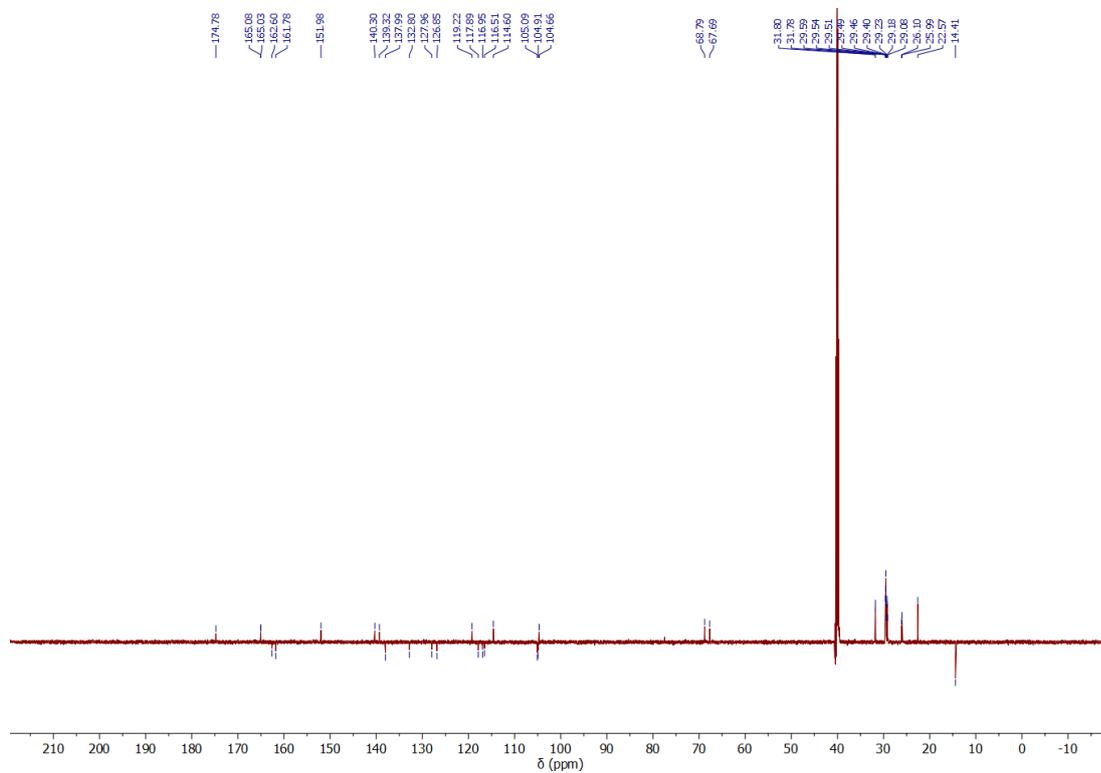
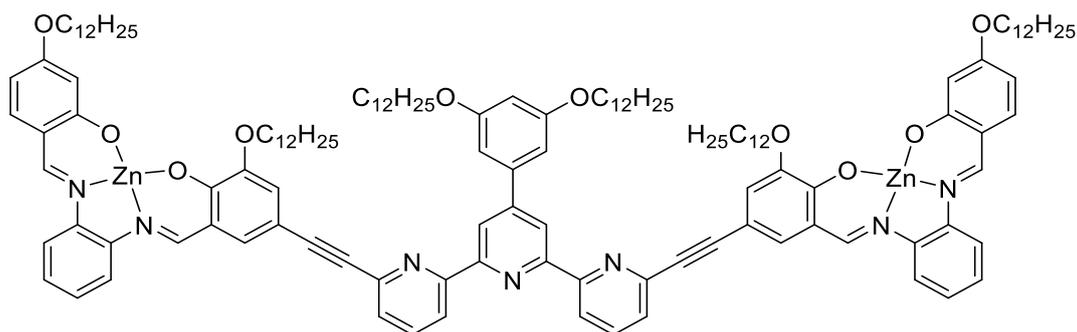


Figure Exp 96 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO-d₆) of complex 24

Product P3 - Zinc tweezers C₁₂

In a Schlenk tube, 6,6''-diiodo-4'-(didodecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine **14a** (30 mg, 32 μmol , 1.0 equiv.), complex **24** (50 mg, 65 μmol , 2.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (5 mg, 6 μmol , 20 %mol) and copper(I) iodide (2 mg, 10 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 8 mL of distilled THF and 4 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 70 °C. Five drops of N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residue was redissolved in dichloromethane (50 mL), transferred into a separatory funnel and washed with distilled water (3 x 50 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure. The crude was first purified by recrystallization in MeOH to give a black solid (45 mg) but further purification and analysis are required.

MS (MALDI-TOF): m/z $[M+H]^+$ ($\text{C}_{137}\text{H}_{184}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Zn}_2$) calc: 2219.27, exp: 2219.26

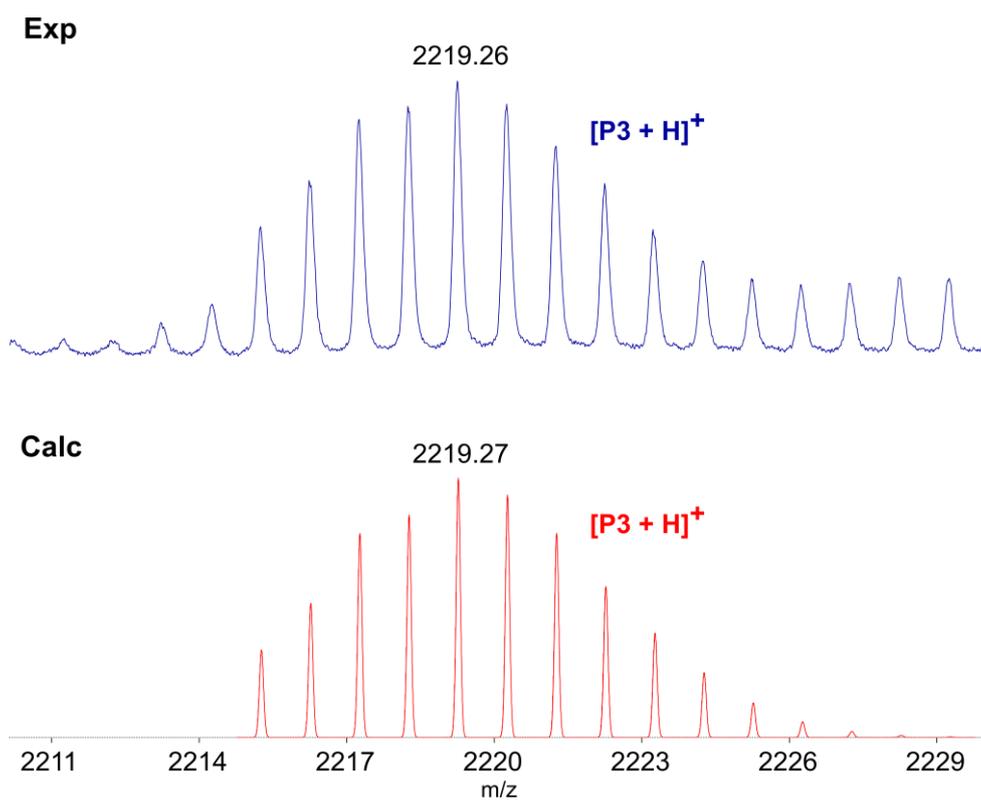
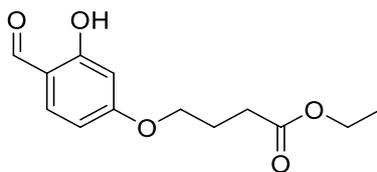


Figure Exp 97 - MALDI-TOF analysis of tweezers **P3** - Zoom on the isotopic pattern

Product 25 - Butanoic acid-4-(4-formyl-3-hydroxyphenoxy) ethyl ester

2,4-dihydroxybenzaldehyde (1.0 g, 7.2 mmol, 1.0 equiv.), potassium bicarbonate (797 mg, 8.0 mmol, 1.1 equiv.) and sodium iodide (1.2 g, 8.0 mmol, 1.1 equiv.) were introduced in 20 mL of acetone in a round bottom flask. After ten minutes ethyl 4-bromobutyrate (1.1 mL, 8.0 mmol, 1.1 equiv.) was added and the mixture was heated at reflux for sixteen hours. The reaction medium was then cooled using an ice bath and the formed pink precipitate was removed by filtration. The yellow filtrate was acidified (pH = 2) using a 1M aqueous hydrochloric acid solution and then evaporated under reduced pressure. The purple residue was redissolved in ethyl acetate (50 mL), transferred to a separatory funnel, washed with distilled water (4x50 mL), dried over sodium sulfate and evaporated under reduced pressure to give an orange oil crude. After purification by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–75:25), product **25** was obtained as a white solid (1.2 g, 4.7 mmol). Yield: 65%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) 11.45 (s, 1H), 9.70 (s, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 6.40 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.06 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 2.50 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.12 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ(ppm) 194.38, 172.91, 166.05, 164.47, 135.28, 115.19, 108.59, 101.19, 67.30, 60.57, 30.59, 24.31, 14.23

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₃H₁₆NaO₅) calc: 275.09, exp: 278.95

Experimental section

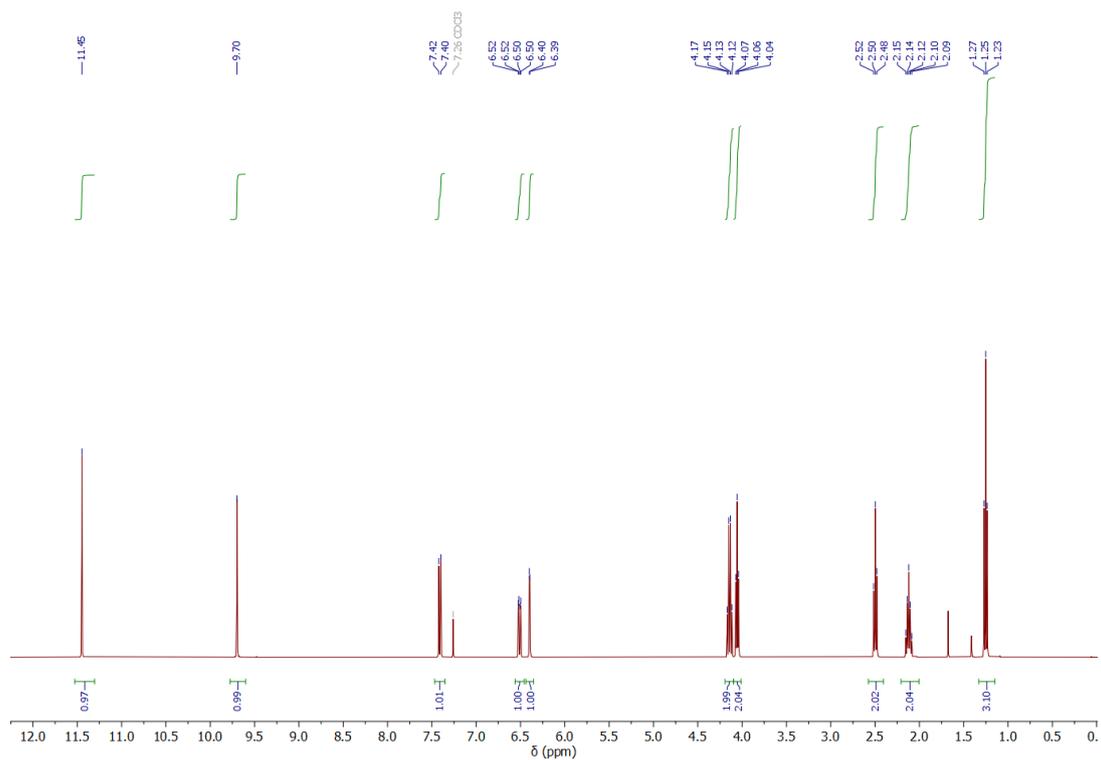


Figure Exp 98 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of Butanoic acid-4-(4-formyl-3-hydroxyphenoxy) ethyl ester (**25**)

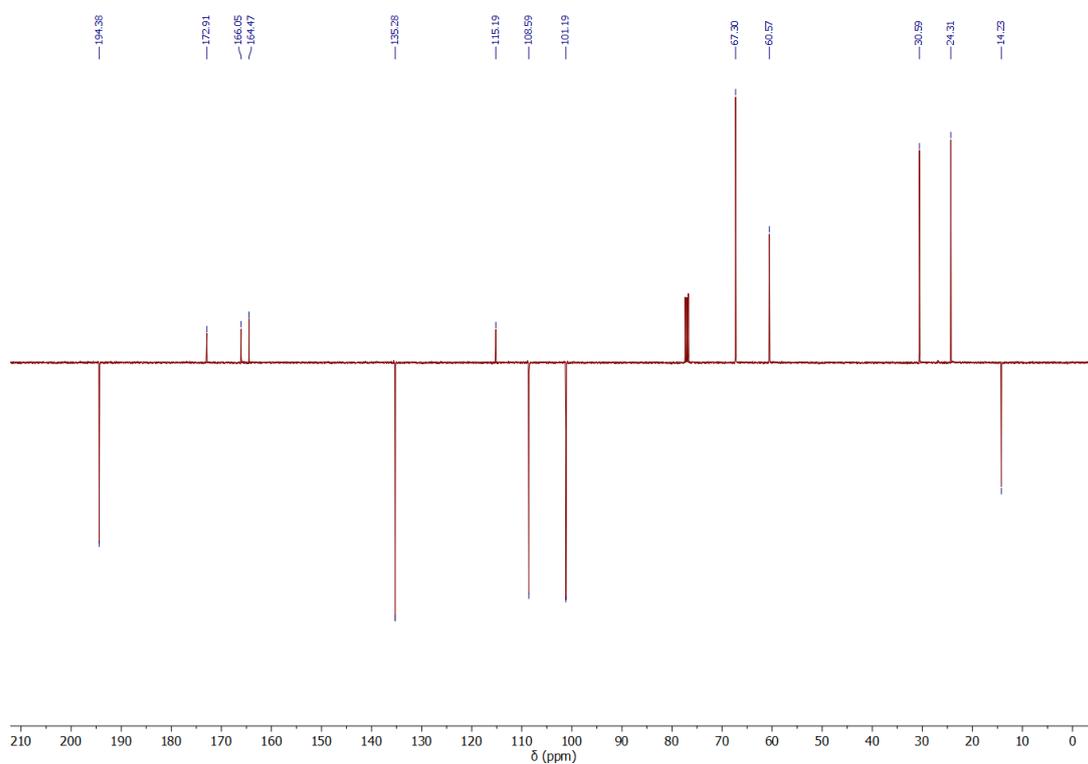
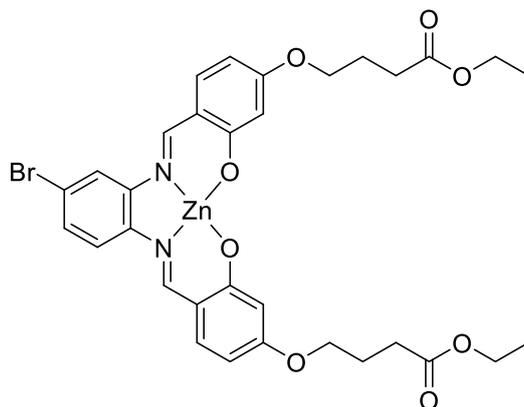


Figure Exp 99 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of Butanoic acid-4-(4-formyl-3-hydroxyphenoxy) ethyl ester (**25**)

Product 26 – 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy)-Zn-salphen complex

Butanoic acid-4-(4-formyl-3-hydroxyphenoxy) ethyl ester **25** (424 mg, 1.7 mmol, 2.0 equiv.), zinc(II) acetate (154 mg, 0.8 mmol, 1.0 equiv.) and 4-bromo-1,2-phenylenediamine (157 mg, 0.8 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 10 mL of 96% ethanol. The mixture was refluxed 16 hours and cooled to room temperature with a water bath. The yellow precipitate was filtered and washed with cooled 96% ethanol (2x5 mL) and the resulting solid was dried under vacuum to give product **26** as a yellow solid (501 mg, 0.7 mmol). Yield: 83 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ(ppm) 8.90 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.04 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.43 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.19 – 6.13 (m, 4H), 4.08 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 4.03 – 3.97 (m, 4H), 2.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.98 (p, *J* = 6.3 Hz, 4H), 1.19 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ(ppm) 175.17, 174.99, 172.98, 165.00, 164.85, 162.33, 161.69, 141.36, 139.17, 138.19, 138.02, 129.12, 119.49, 119.37, 118.39, 114.79, 114.74, 105.22, 105.19, 104.92, 104.79, 66.76, 66.75, 60.35, 30.68, 24.66, 14.60

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₃₂H₃₃BrN₂NaO₈Zn) calc: 739.06, exp: 739.54

Experimental section

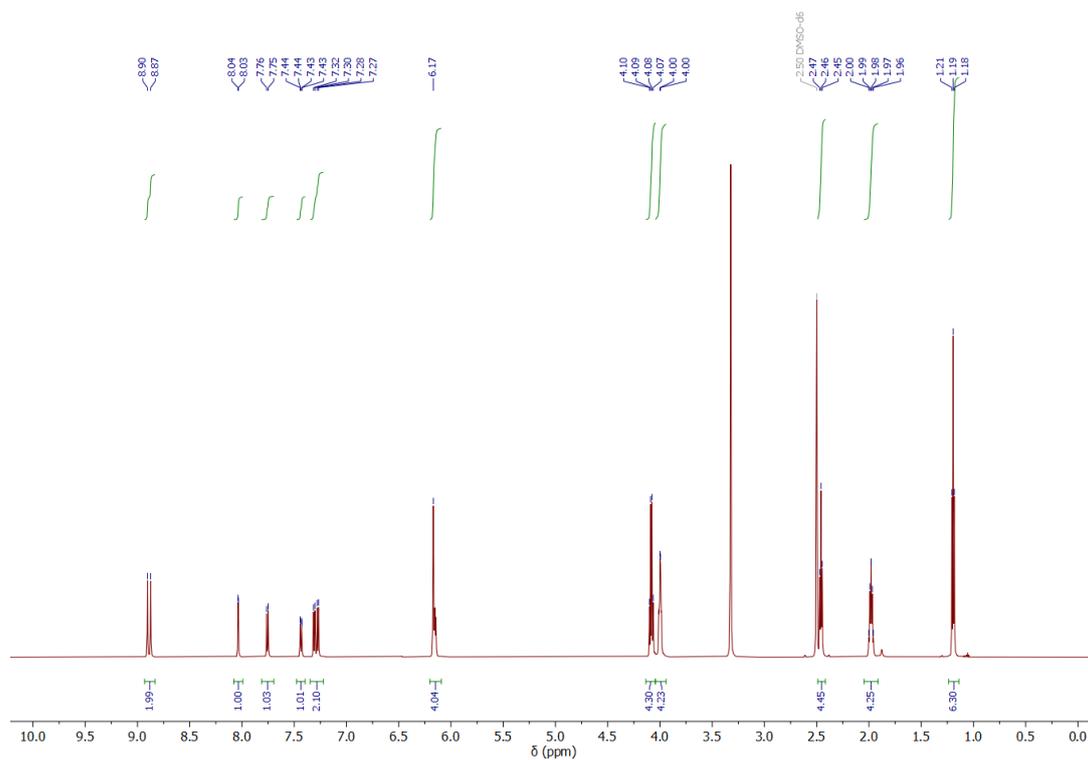


Figure Exp 100 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy)-Zn-salphen complex (26)

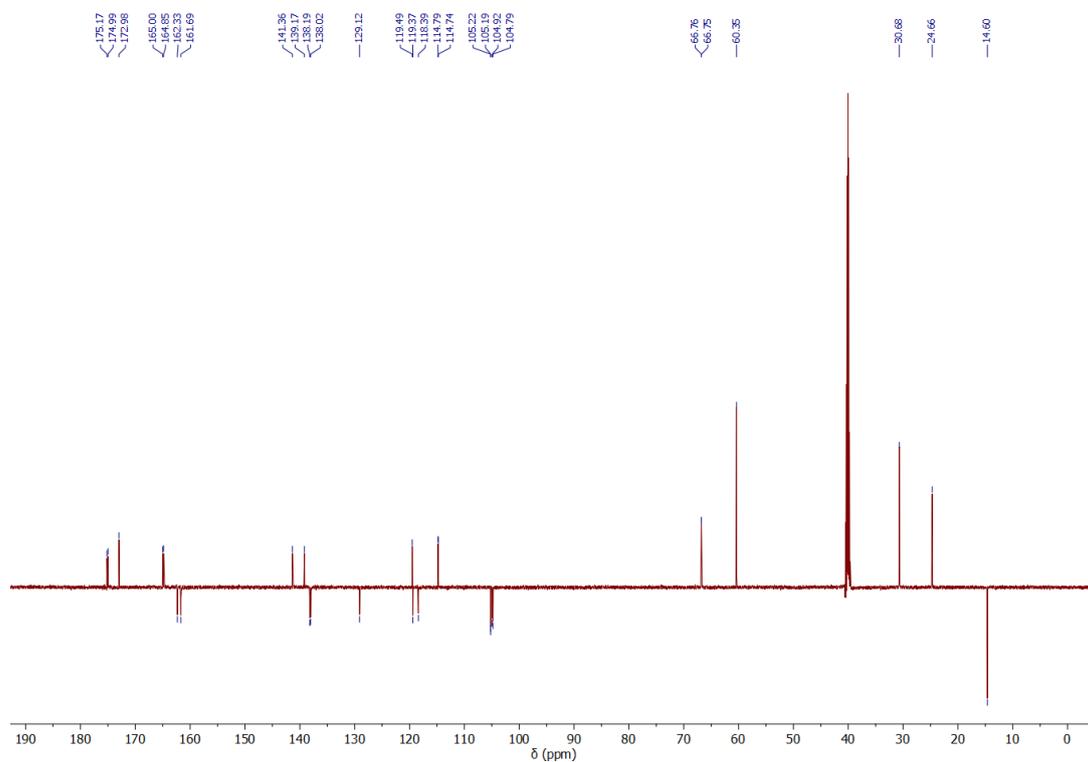
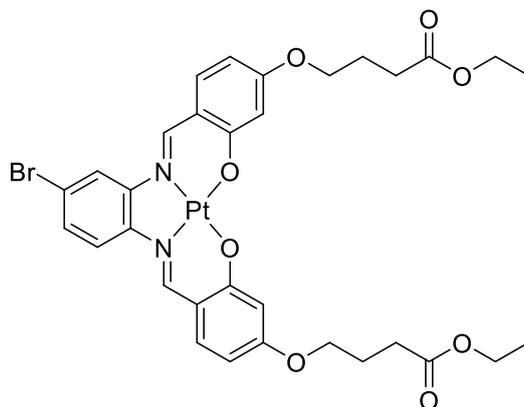


Figure Exp 101 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy)-Zn-salphen complex (26)

Product 27 – 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy) ethyl ester)-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube, 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoate)-Zn-salphen complex **26** (250 mg, 348 μmol , 1.0 equiv.) and platinum(II) chloride (110 mg, 414 μmol , 1.2 equiv.) were dissolved under argon in 10 mL of degassed DMSO. The mixture was stirred 3 days at 90 °C. The solvent was then removed under reduced pressure, 20 mL of CH_2Cl_2 were added and the resulting dark red solution was washed with distilled water (2x20 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 , evaporated under reduced pressure and purified through a SiO_2 plug (elution: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1). The resulting red solution was evaporated under reduced pressure and recrystallized in EtOH to give product **27** as a bright orange solid (200 mg, 236 μmol). Yield: 68 %.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ (ppm) 8.20 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.63 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.11 – 7.05 (m, 2H), 6.63 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.60 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.29 (dd, $J = 8.8, 2.3$ Hz, 1H), 6.21 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 4.02 (q, $J = 5.8$ Hz, 4H), 2.54 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ (ppm) 173.04, 167.81, 167.45, 165.35, 165.18, 146.88, 146.75, 145.58, 143.78, 135.90, 135.78, 128.67, 119.45, 117.61, 116.29, 115.54, 109.57, 109.27, 103.49, 103.38, 67.00, 66.96, 60.53, 30.93, 24.53, 14.29

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{NaO}_8\text{Pt}$) calc: 869.10, exp: 869.22

Experimental section

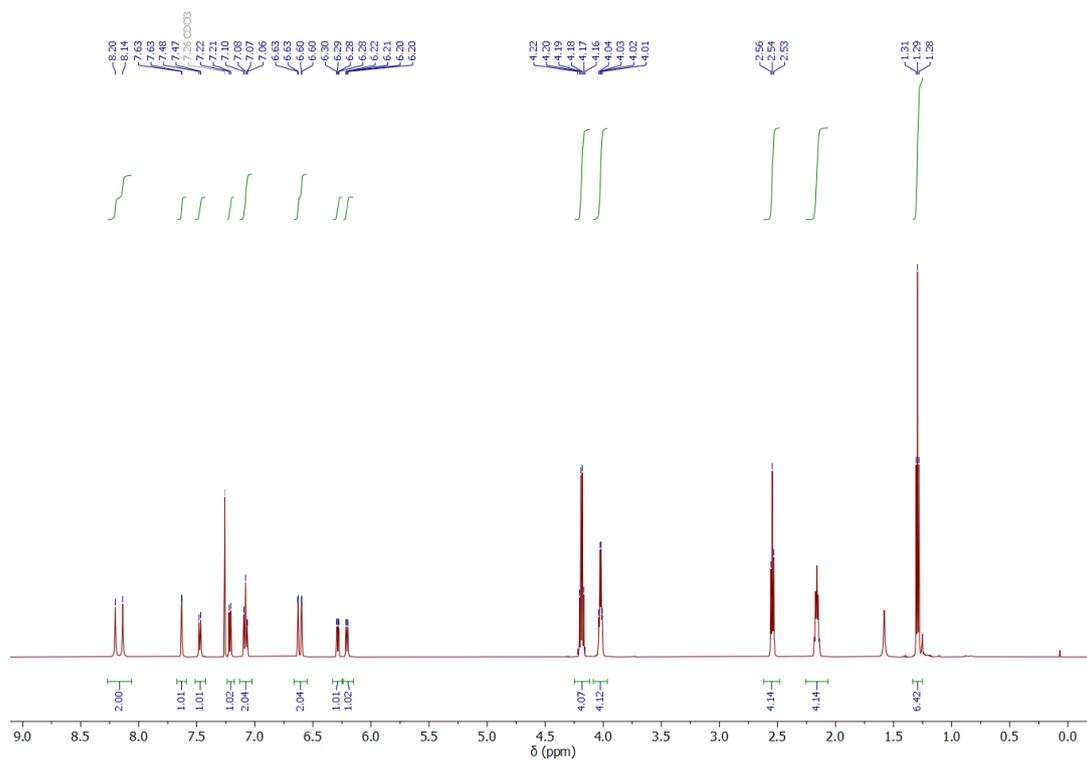


Figure Exp 102 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy)-Pt-salphen complex (**27**)

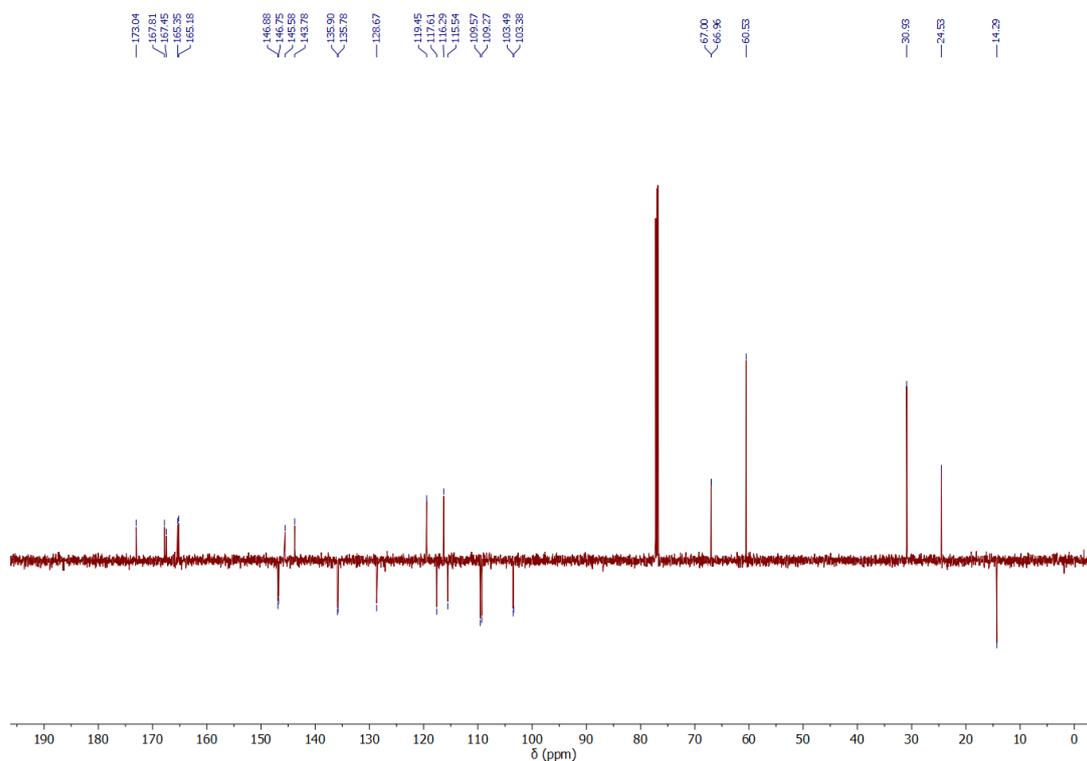
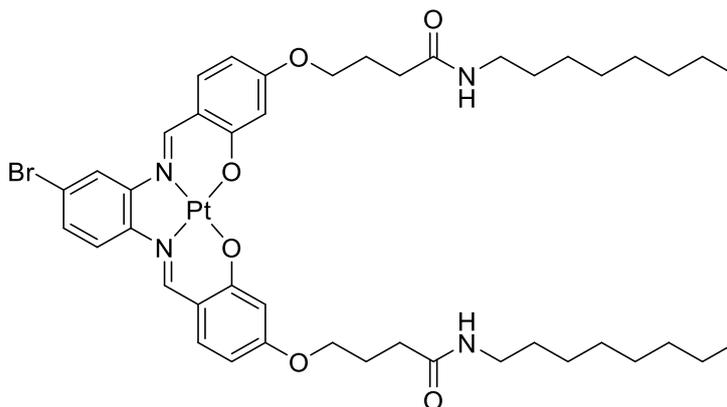


Figure Exp 103 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy)-Pt-salphen complex (**27**)

Product 28a

In a Schlenk tube, platinum complex **27** (500 mg, 0.6 mmol, 1 equiv.) and DABAL-Me₃ (453 mg, 1.8 mmol, 3.0 equiv.) were introduced and put under inert atmosphere. The solids were then dissolved in THF (30 mL) and the mixture was stirred at 40 °C for 1 hour. Octylamine (304 μL, 1.8 mmol, 3.0 equiv.) was added to the medium and the mixture was stirred at 80 °C for 48 hours. The medium was let back to room temperature and a saturated Rochelle salt solution (15 mL) was added. The medium was then transferred to a separatory funnel. AcOEt (100 mL) and distilled water (100 mL) were added, the medium was agitated and the phase were separated. The aqueous phase was reextracted with AcOEt (100 mL). The organic phases were then reunited, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The dark red residue was then purified by recrystallization in ethanol. Product **28a** was obtained a dark red solid (511 mg, 0.5 mmol). Yield: 84 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600MHz): δ(ppm) 9.26 (s, 1H), 9.21 (s, 1H), 8.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.85 – 7.80 (m, 2H), 7.71 – 7.64 (m, 2H), 7.53 (dd, *J* = 8.9, 1.9 Hz, 1H), 6.53 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.45 – 6.39 (m, 2H), 4.07 – 4.01 (m, 4H), 3.04 (q, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.25 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 2.02 – 1.93 (m, 4H), 1.41 – 1.33 (m, 4H), 1.28 – 1.17 (m, 20H), 0.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ(ppm) 171.66, 167.29, 167.07, 165.56, 165.44, 150.64, 150.09, 146.12, 144.24, 137.26, 137.19, 129.45, 119.91, 119.46, 117.79, 117.08, 117.01, 108.91, 108.77, 103.02, 67.75, 67.73, 38.97, 32.20, 31.73, 29.63, 29.23, 29.15, 26.94, 25.25, 22.55, 14.39

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₄H₅₉BrN₄NaO₆Pt) calc: 1035.32, exp: 1035.64

Experimental section

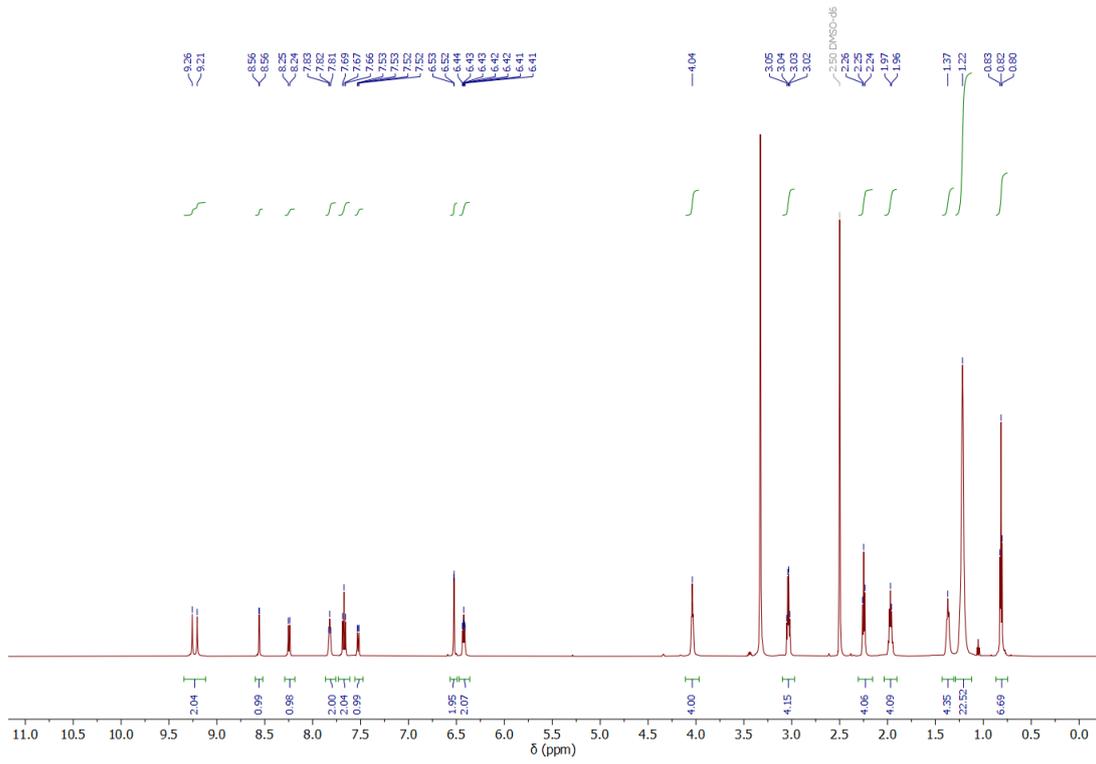


Figure Exp 104 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of complex **28a**

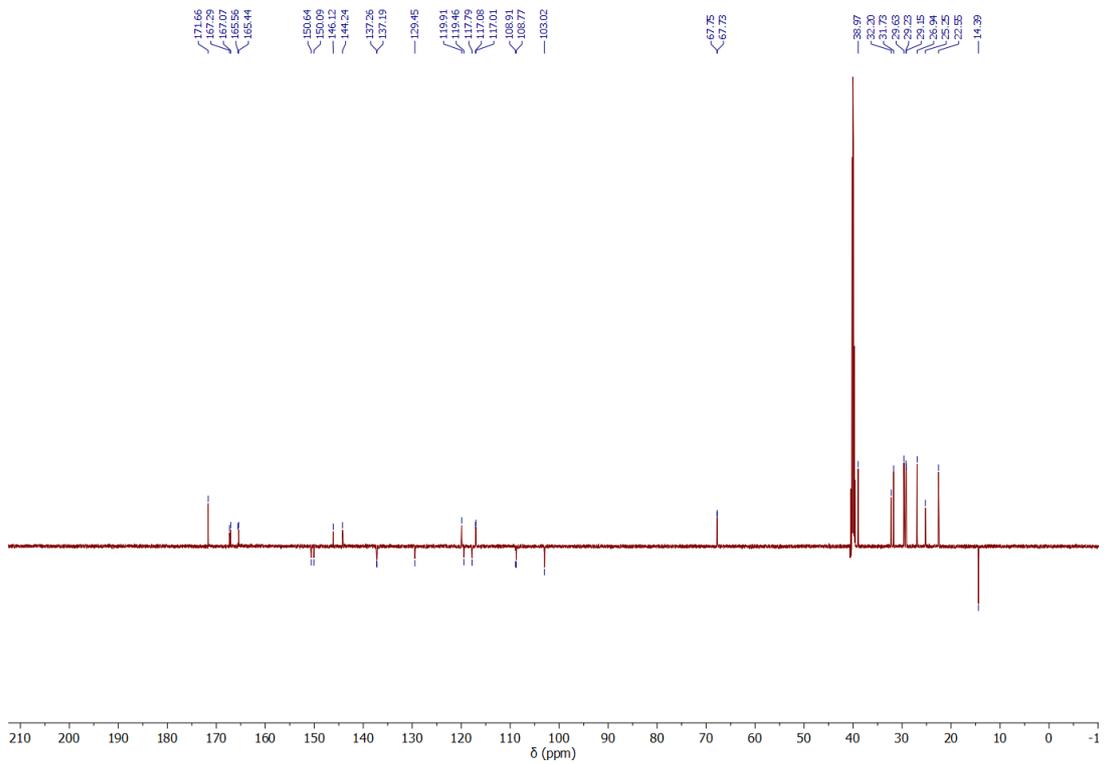
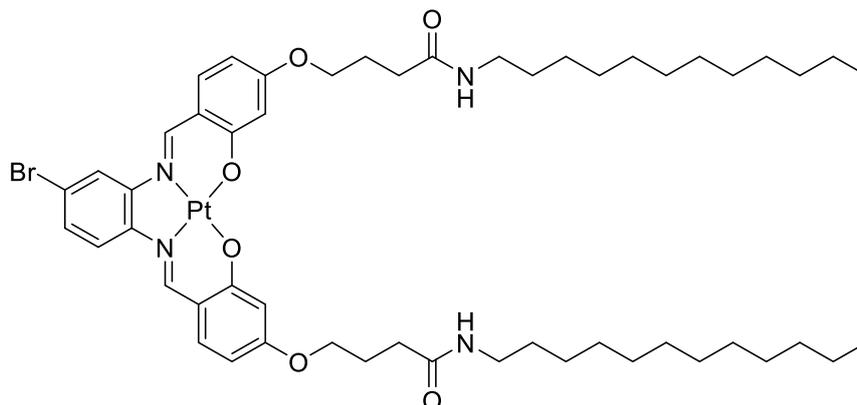


Figure Exp 105 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO- d_6) of complex **28a**

Product 28b

In a Schlenk tube, platinum complex **27** (100 mg, 118 μmol , 1 equiv.) and DABAL-Me₃ (91 mg, 354 μmol , 3.0 equiv.) were introduced and put under inert atmosphere. The solids were then dissolved in THF (6 mL) and the mixture was stirred at 40 °C for 1 hour. Dodecylamine (66 mg, 354 μmol , 3.0 equiv.) was added to the medium and the mixture was stirred at 80 °C for 48 hours. The medium was let back to room temperature and a saturated Rochelle salt solution (15 mL) was added. The medium was then transferred to a separatory funnel. AcOEt (100 mL) and distilled water (100 mL) were added, the medium was agitated and the phase were separated. The aqueous phase was reextracted with AcOEt (100 mL). The organic phases were then reunited, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The dark red residue was then purified by recrystallization in ethanol. Product **28b** was obtained a dark red solid (52 mg, 76 μmol). Yield: 39 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 400MHz, 350 K): δ (ppm) 9.26 (s, 1H), 9.19 (s, 1H), 8.58 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.27 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.71 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 7.60 – 7.46 (m, 3H), 6.58 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 6.49 – 6.41 (m, 2H), 4.09 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 2.26 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 2.00 (p, J = 7.3 Hz, 4H), 1.45 – 1.37 (m, 4H), 1.32 – 1.18 (m, 40H), 0.83 (t, J = 7.0 Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ (ppm) 185.96, 171.62, 167.32, 167.10, 165.63, 165.51, 150.19, 146.16, 144.28, 137.27, 119.98, 117.86, 117.09, 109.02, 108.87, 103.04, 67.70, 38.93, 32.16, 31.79, 31.17, 29.63, 29.58, 29.56, 29.54, 29.47, 29.32, 29.22, 26.94, 25.20, 22.56, 14.41

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₅₂H₇₅BrN₄NaO₆Pt) calc: 1147.14, exp: 1147.05

Experimental section

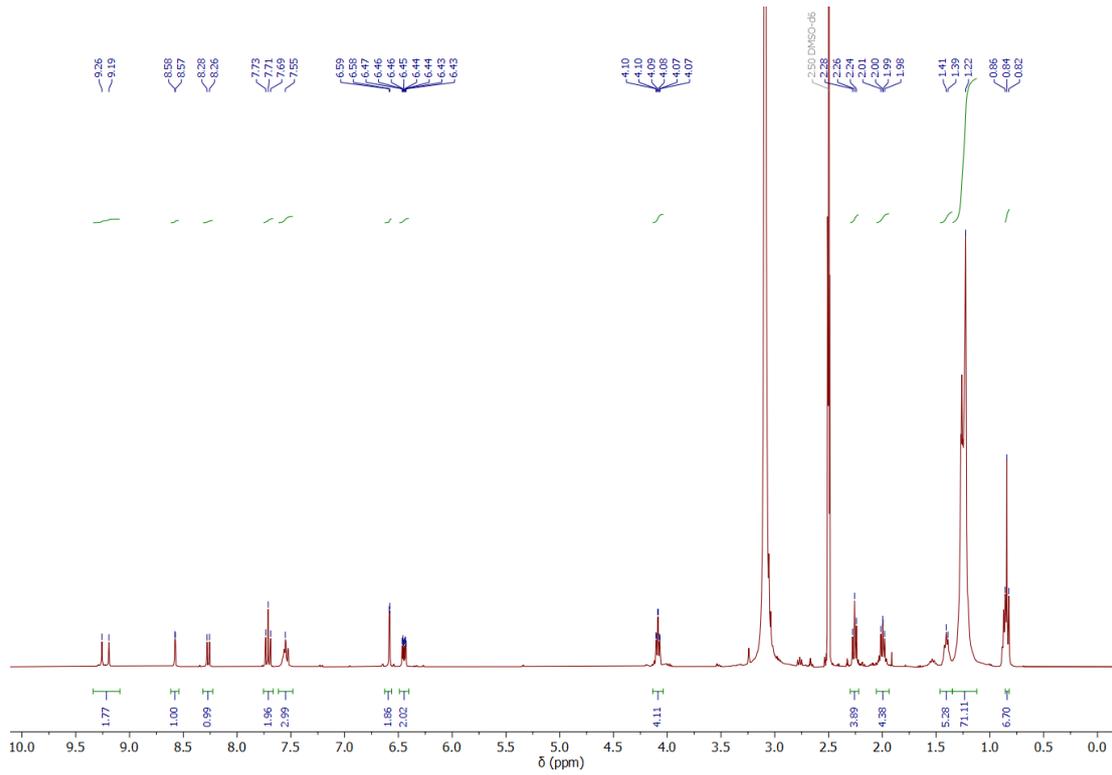


Figure Exp 106 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d₆) of complex **28b**

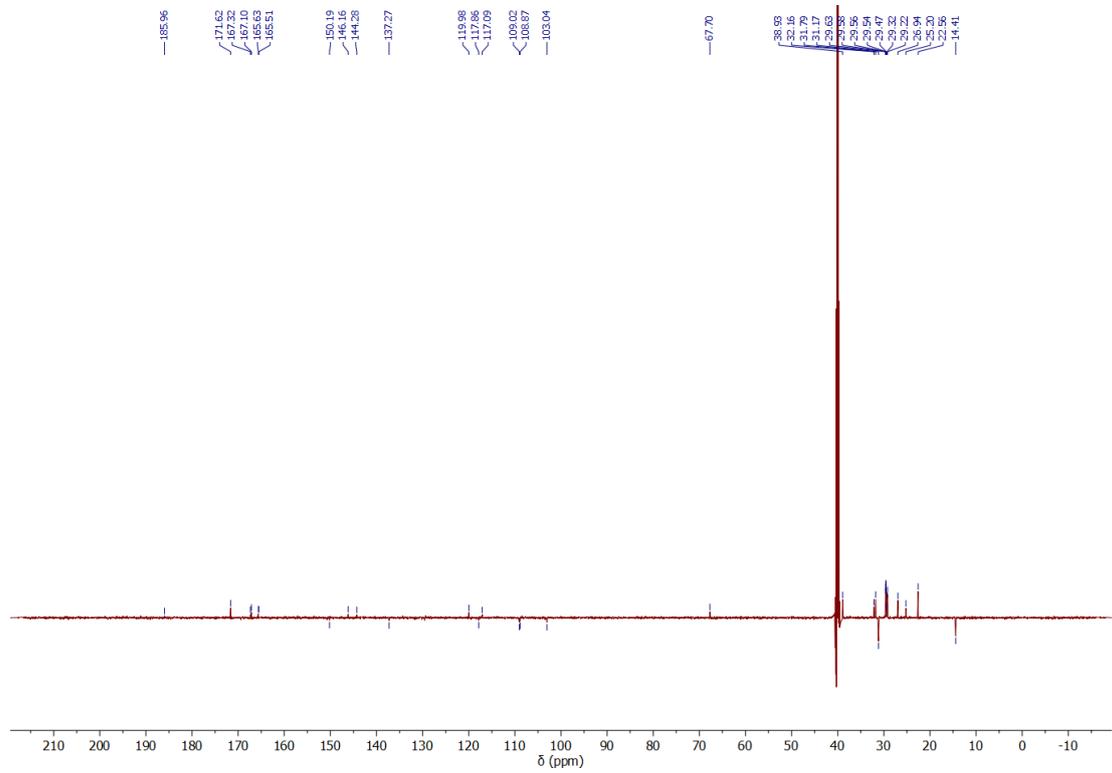
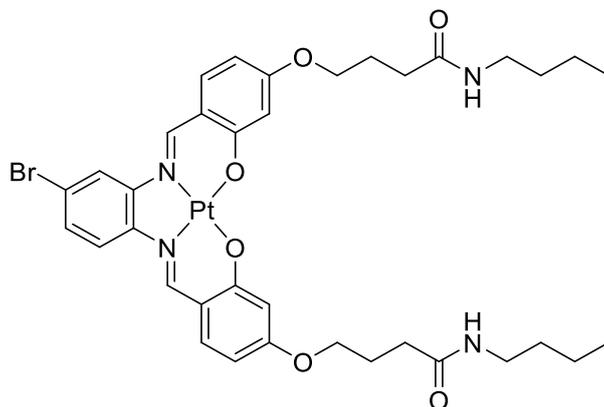


Figure Exp 107 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO-d₆) of complex **28b**

Product 28c

In a Schlenk tube, platinum complex **27** (100 mg, 118 μmol , 1.0 equiv.) and DABAL-Me₃ (91 mg, 354 μmol , 3.0 equiv.) were introduced and put under inert atmosphere. The solids were then dissolved in THF (6 mL) and the mixture was stirred at 40 °C for 1 hour. Butylamine (35 μL , 353 μmol , 3.0 equiv.) was added to the medium and the mixture was stirred at 80 °C for 48 hours. The medium was let back to room temperature and a saturated Rochelle salt solution (15 mL) was added. The medium was then transferred to a separatory funnel. AcOEt (100 mL) and distilled water (100 mL) were added, the medium was agitated and the phase were separated. The aqueous phase was reextracted with AcOEt (100 mL). The organic phases were then reunited, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The dark red residue was then purified by recrystallization in chloroform. Product **28c** was obtained a dark red solid (86 mg, 107 μmol). Yield: 91 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600MHz): δ (ppm) 9.31 (s, 1H), 9.26 (s, 1H), 8.60 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.57 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.48 – 6.42 (m, 2H), 4.08 – 4.02 (m, 4H), 3.05 (q, $J = 6.6$ Hz, 4H), 2.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.97 (p, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.42 – 1.34 (m, 4H), 1.31 – 1.18 (m, 4H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ (ppm) 171.70, 167.27, 167.05, 165.61, 165.49, 150.79, 150.25, 146.12, 144.24, 137.32, 137.25, 129.56, 119.98, 119.54, 117.89, 117.05, 116.99, 109.01, 108.87, 103.03, 67.82, 67.80, 38.63, 32.19, 31.74, 25.23, 20.06, 14.15

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₃₆H₄₃BrN₄NaO₆Pt) calc: 923.19, exp: 923.51

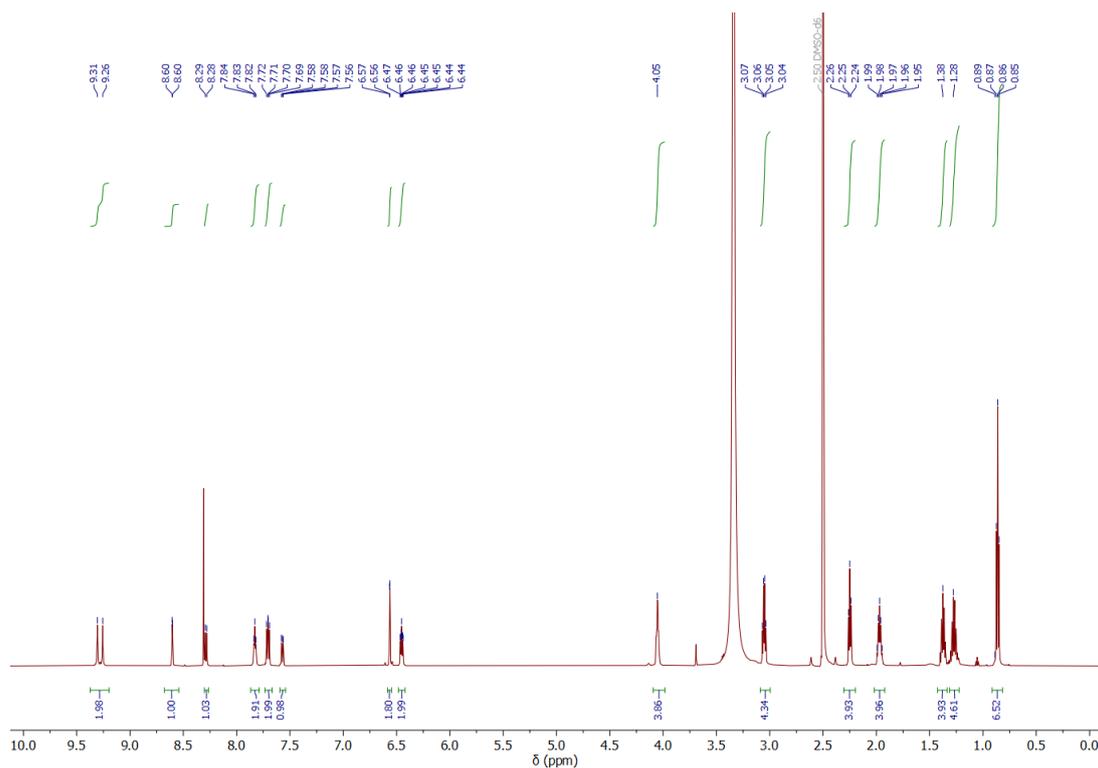


Figure Exp 108 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of complex **28c**

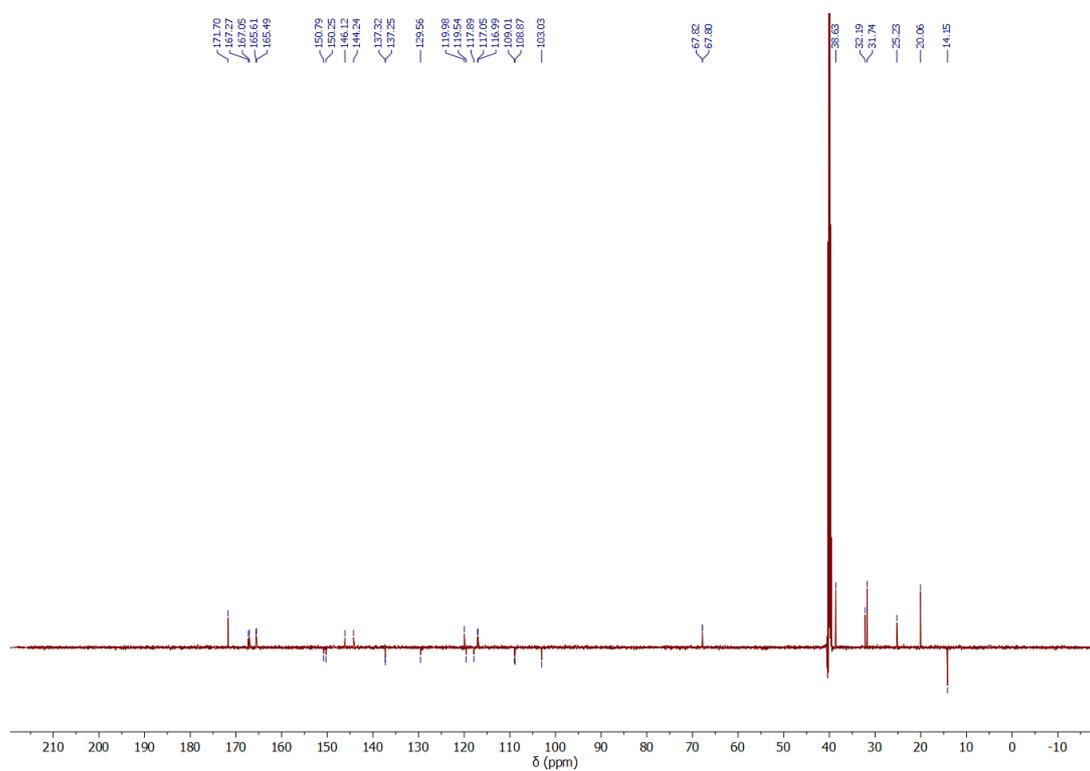
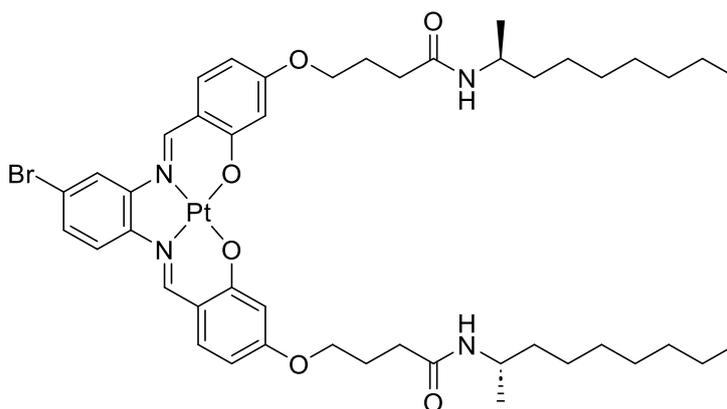


Figure Exp 109 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO- d_6) of complex **28c**

Product 29

In a Schlenk tube, platinum complex **27** (150 mg, 177 μmol , 1.0 equiv.) and DABAL-Me₃ (136 mg, 530 μmol , 3.0 equiv.) were introduced and put under inert atmosphere. The solids were then dissolved in THF (10 mL) and the mixture was stirred at 40 °C for 1 hour. *S*-(+)-aminononane (174 μL , 530 μmol , 3.0 equiv.) was added to the medium and the mixture was stirred at 80 °C for 48 hours. The medium was let back to room temperature and a saturated Rochelle salt solution (10 mL) was added. The medium was then transferred to a separatory funnel. CH₂Cl₂ (50 mL) and distilled water (50 mL) were added, the medium was agitated and the phase were separated. The aqueous phase was reextracted with CH₂Cl₂ (2 x 50 mL). The organic phases were then reunited, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The dark red residue was then purified by trituration in ethanol and filtration. Product **29** was obtained a dark red solid (113 mg, 108 μmol). Yield: 61 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600MHz): δ (ppm) ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.28 (s, 1H), 9.23 (s, 1H), 8.58 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.71 – 7.63 (m, 4H), 7.54 (dd, J = 8.9, 1.9 Hz, 1H), 6.54 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 6.46 – 6.40 (m, 2H), 4.07 – 4.00 (m, 4H), 3.75 (hept, J = 6.8 Hz, 2H), 2.28 – 2.19 (m, 4H), 1.97 (p, J = 7.0 Hz, 4H), 1.39 – 1.27 (m, 4H), 1.27 – 1.14 (m, 20H), 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 0.80 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ (ppm) 175.73, 172.02, 171.81, 170.33, 170.21, 150.86, 148.98, 124.68, 121.81, 121.75, 113.56, 107.74, 72.48, 72.46, 61.25, 49.23, 41.34, 37.04, 36.51, 34.18, 33.94, 30.92, 30.04, 27.31, 26.09, 23.77, 19.15

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₄₆H₆₃BrN₄NaO₆Pt) calc: 1063.35, exp: 1063.49

Experimental section

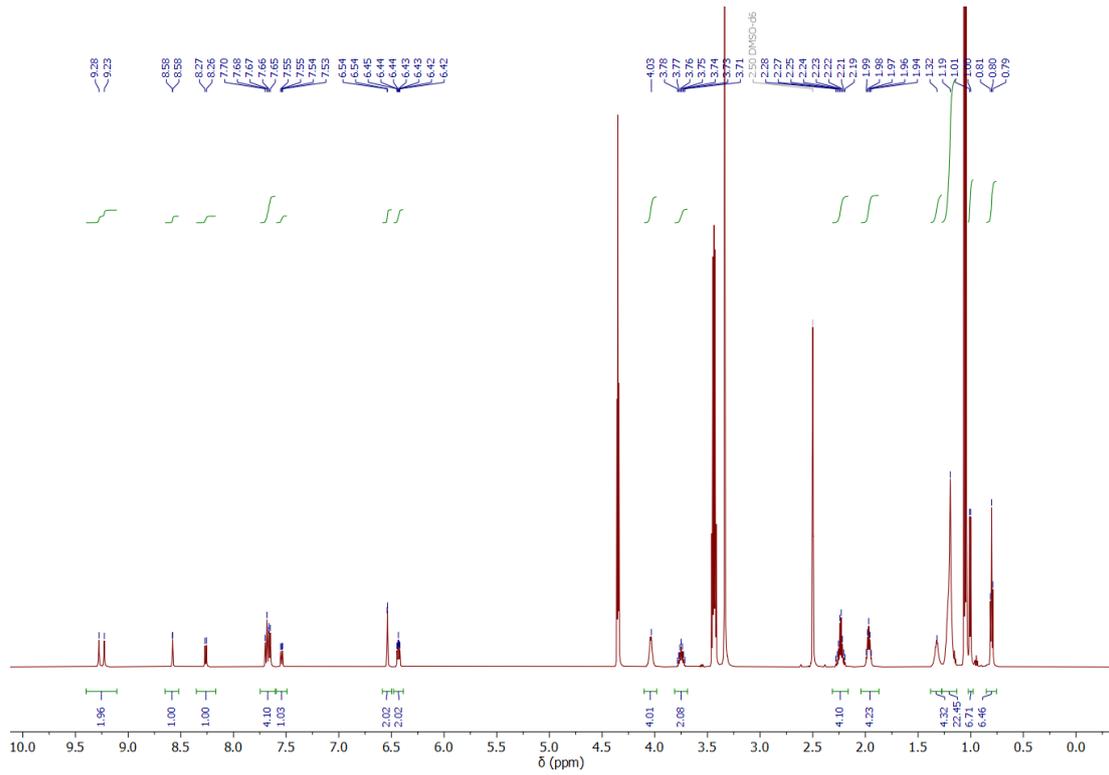


Figure Exp 110 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of complex **29**

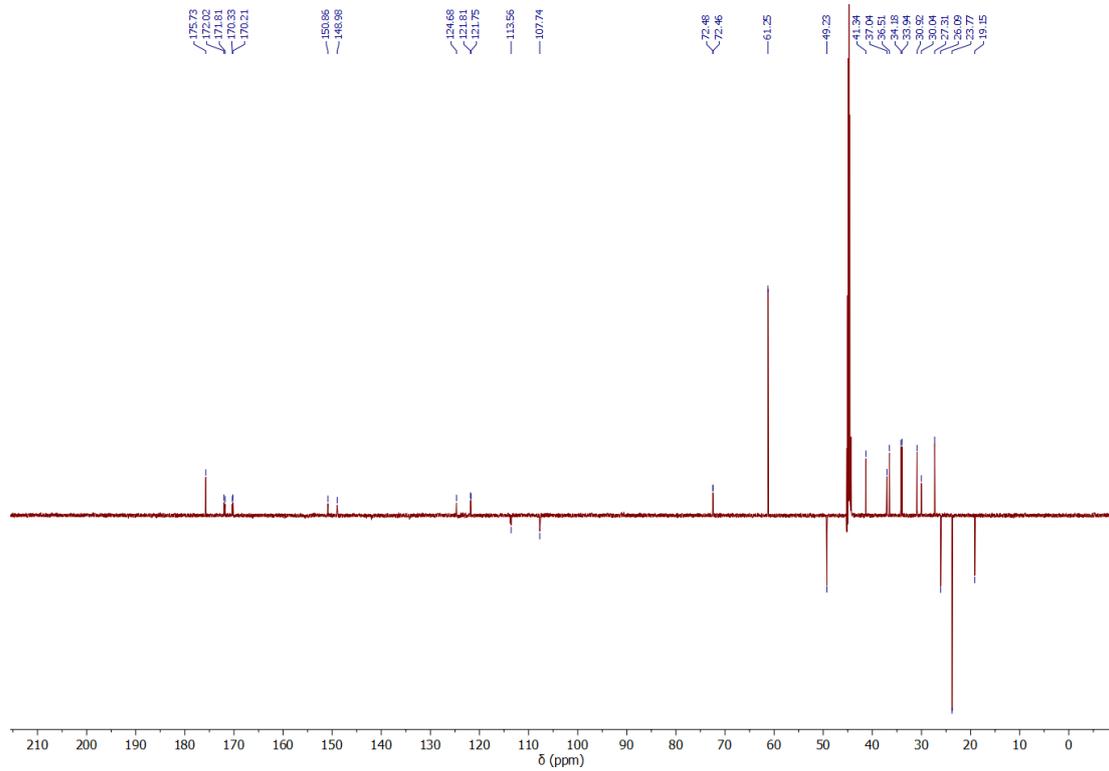
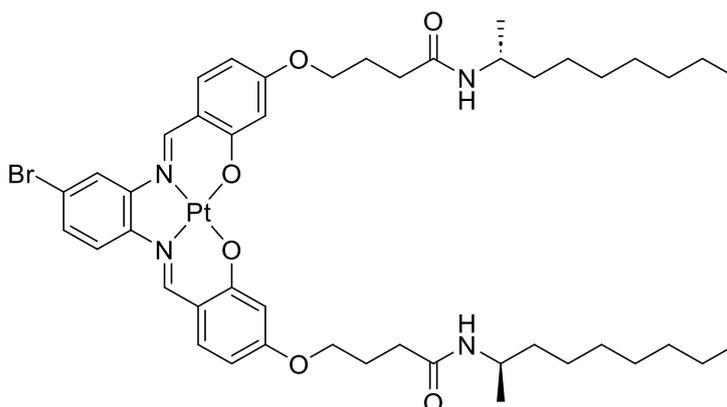


Figure Exp 111 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO- d_6) of complex **29**

Product 30



In a Schlenk tube, platinum complex **27** (150 mg, 177 μmol , 1.0 equiv.) and DABAL-Me₃ (136 mg, 530 μmol , 3.0 equiv.) were introduced and put under inert atmosphere. The solids were then dissolved in THF (10 mL) and the mixture was stirred at 40 °C for 1 hour. R-(-)-aminononane (174 μL , 530 μmol , 3.0 equiv.) was added to the medium and the mixture was stirred at 80 °C for 48 hours. The medium was let back to room temperature and a saturated Rochelle salt solution (10 mL) was added. The medium was then transferred to a separatory funnel. CH₂Cl₂ (50 mL) and distilled water (50 mL) were added, the medium was agitated and the phase were separated. The aqueous phase was reextracted with CH₂Cl₂ (2 x 50 mL). The organic phases were then reunited, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The dark red residue was then purified by trituration in ethanol and filtration. Product **30** was obtained a dark red solid (157 mg, 151 μmol). Yield: 85 %.

¹H NMR (DMSO-d₆, 600MHz): δ (ppm) 9.27 (s, 1H), 9.22 (s, 1H), 8.57 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.75 – 7.61 (m, 4H), 7.54 (dd, J = 8.9, 1.9 Hz, 1H), 6.53 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 6.48 – 6.37 (m, 2H), 4.15 – 3.94 (m, 4H), 3.74 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 2.33 – 2.14 (m, 4H), 1.97 (p, J = 7.1 Hz, 4H), 1.41 – 1.29 (m, 4H), 1.26 – 1.12 (m, 20H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 0.80 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ (ppm) 175.76, 172.01, 171.79, 170.32, 170.21, 150.85, 148.97, 124.68, 121.80, 121.74, 107.73, 72.45, 49.24, 41.33, 37.04, 36.51, 34.18, 33.94, 30.91, 30.04, 27.31, 26.09, 19.16

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₄₆H₆₃BrN₄NaO₆Pt) calc: 1063.35, exp: 1063.72

Experimental section

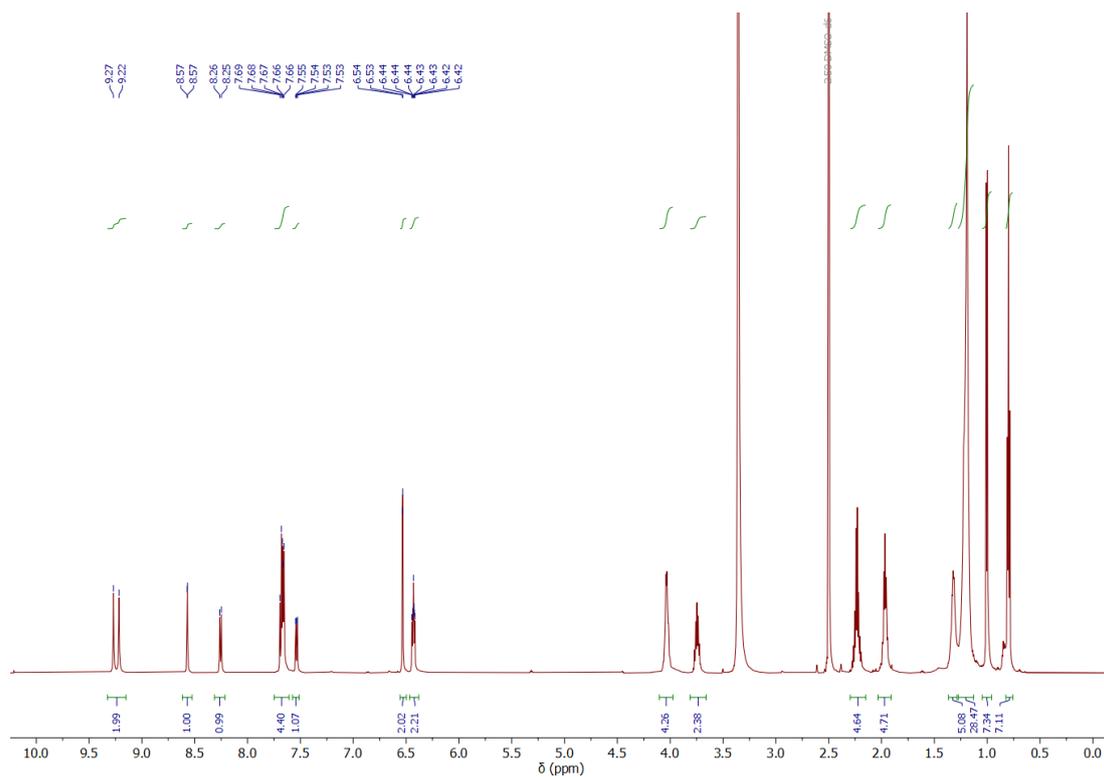


Figure Exp 112 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of complex **30**

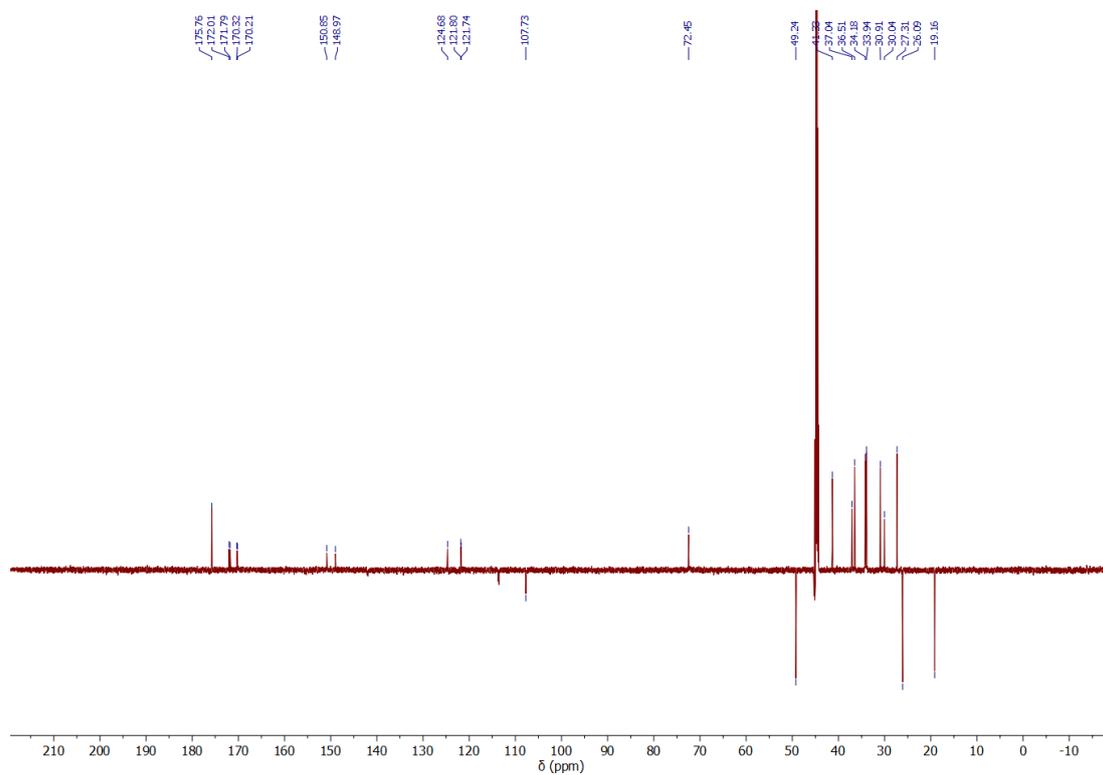
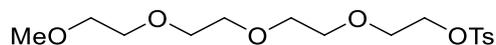


Figure Exp 113 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, DMSO- d_6) of complex **30**

Product 31 – Tetraethylene glycol monomethyl ether tosylate

In a round bottom flask, tetraethylene glycol monomethyl ether (4.0 g, 19.2 mmol, 1.0 equiv.) and *p*-toluenesulfonyl chloride (7.3 g, 38.4 mmol, 2.0 equiv.) are dissolved in 30 mL of dry CH₂Cl₂. The medium is cooled at 0 °C using an ice bath and powdered potassium hydroxide (8.9 g, 153.7 mmol, 8.0 equiv.) is slowly added by portion. After addition, the ice bath is removed and the mixture is stirred at room temperature for 16 hours. Then 50 mL of an ice/distilled water mixture and 50 mL of are added. The medium is transferred to a separatory funnel and the phases are separated. The aqueous phase is reextracted with 3 x 50 mL of CH₂Cl₂. The organic phases are reunited, dried on Na₂SO₃ and the solvent is removed under reduced pressure. The oily crude is purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CH₂Cl₂/MeOH 100:0–90/10). Product **31** is obtained as a colorless oil (6.1 g, 16.8 mmol). Yield: 87 %

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.15 – 4.06 (m, 2H), 3.68 – 3.44 (m, 14H), 3.32 (s, 3H), 2.40 (s, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) 144.78, 132.98, 129.81, 127.92, 71.88, 70.67, 70.62, 70.55, 70.53, 70.47, 70.46, 69.25, 68.62, 58.96, 21.59

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₆H₂₆NaO₇S) calc: 385.13, exp: 385.84

Experimental section

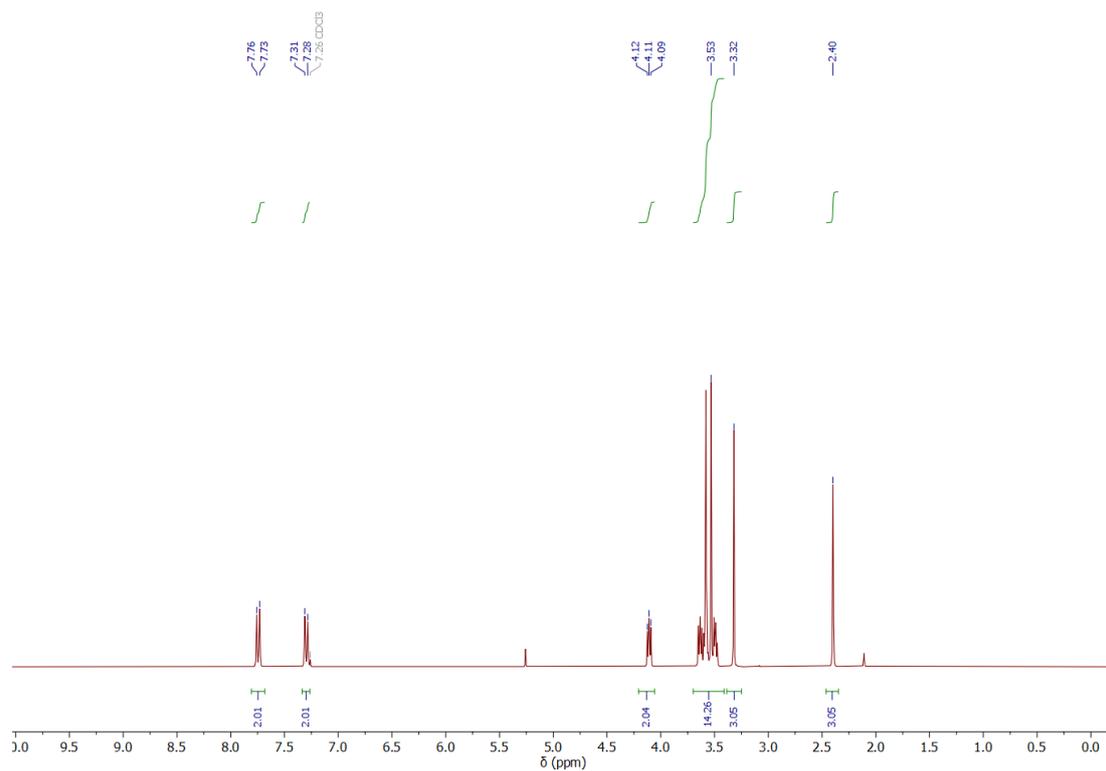


Figure Exp 114 - ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3) of Tetraethylene glycol monomethyl ether tosylate (**31**)

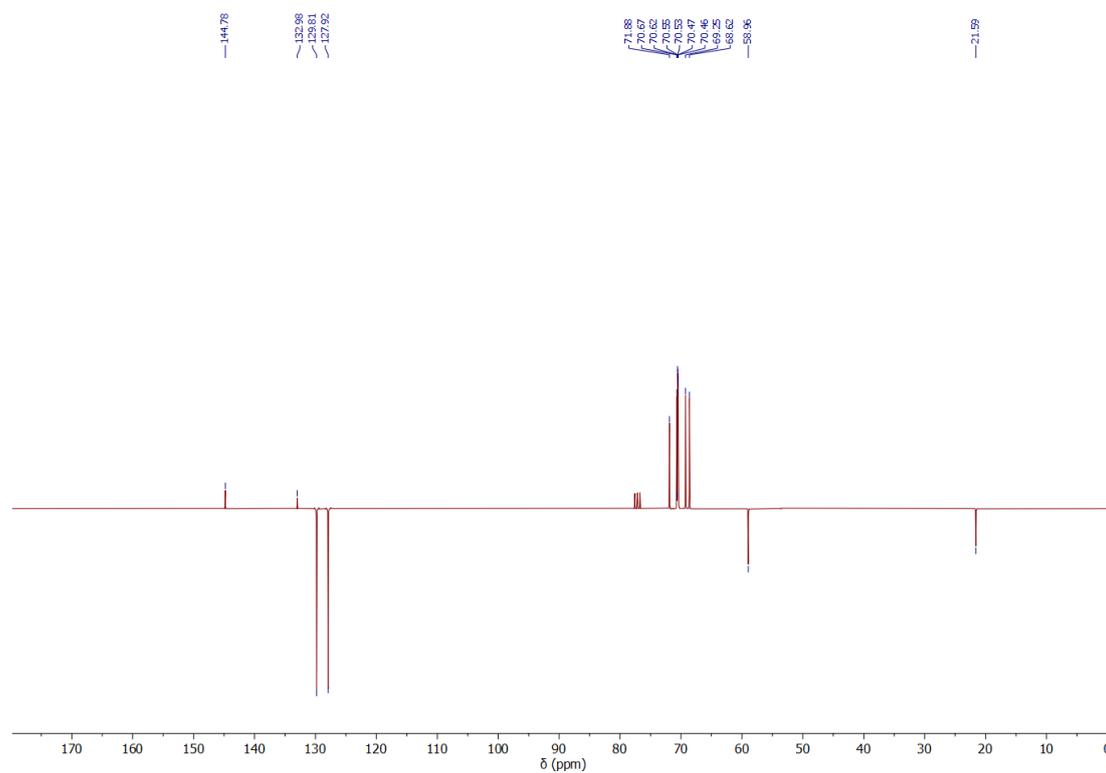
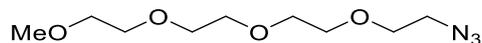


Figure Exp 115 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (75MHz, CDCl_3) of Tetraethylene glycol monomethyl ether tosylate (**31**)

Product 32 – Tetraethylene glycol monomethyl ether azide

In a round bottom flask, tetraethylene glycol monomethyl ether tosylate **31** (3.0 g, 8.3 mmol, 1.0 equiv.) and sodium azide (1.6 g, 24.8 mmol, 3.0 equiv.) are dissolved in 250 mL of dry DMF. The is stirred 90 °C for 16 hours. The solvent is then concentrated under reduced pressure, dissolved in 200 mL of AcOEt and transferred into a separatory funnel. The organic phase is washed with 3 x 200 mL of distilled water. The aqueous phase is then reextracted by 2 x 100 mL of AcOEt. The organic phases are reunited, dried on Na₂SO₃ and the solvent is removed under reduced pressure. Product **32** is obtained as a colorless oil (1.4 g, 6.0 mmol). Yield: 72 %

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 3.72 – 3.60 (m, 12H), 3.59 – 3.50 (m, 2H), 3.42 – 3.32 (m, 5H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) 71.96, 70.71, 70.67, 70.65, 70.63, 70.53, 70.03, 59.03, 59.00, 50.71

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₉H₁₉N₃NaO₄) calc: 256.13, exp: 256.27

Experimental section

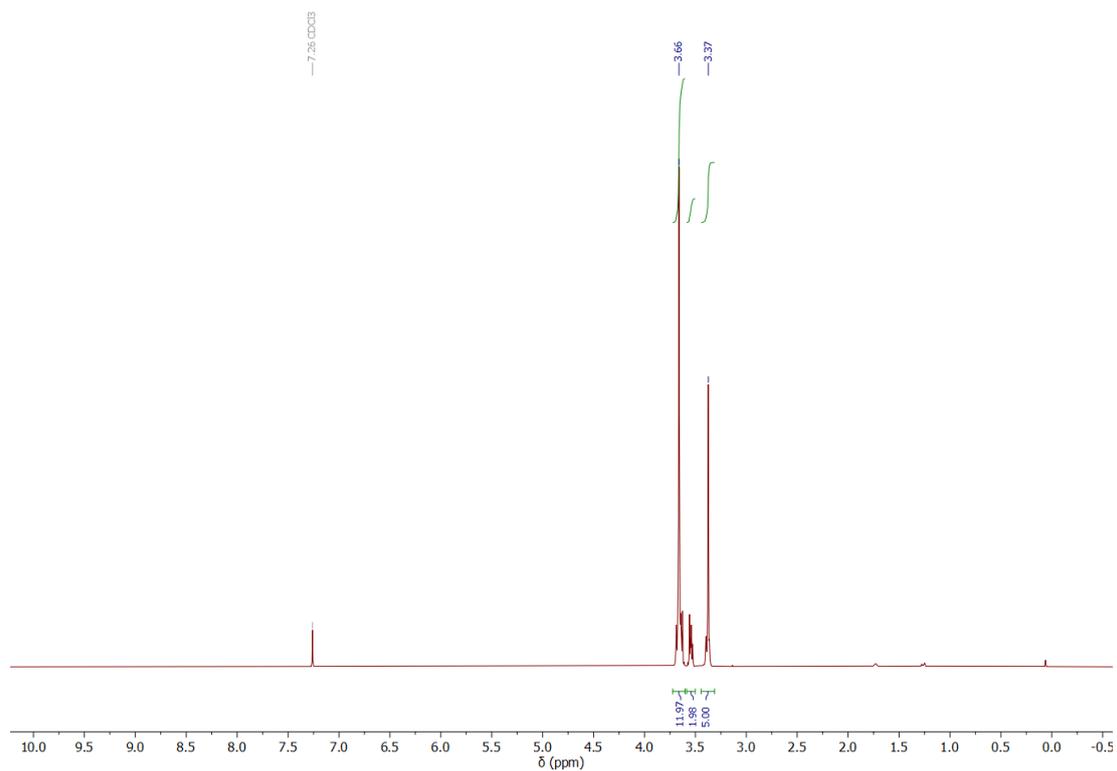


Figure Exp 116 - ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3) of Tetraethylene glycol monomethyl ether azide (**32**)

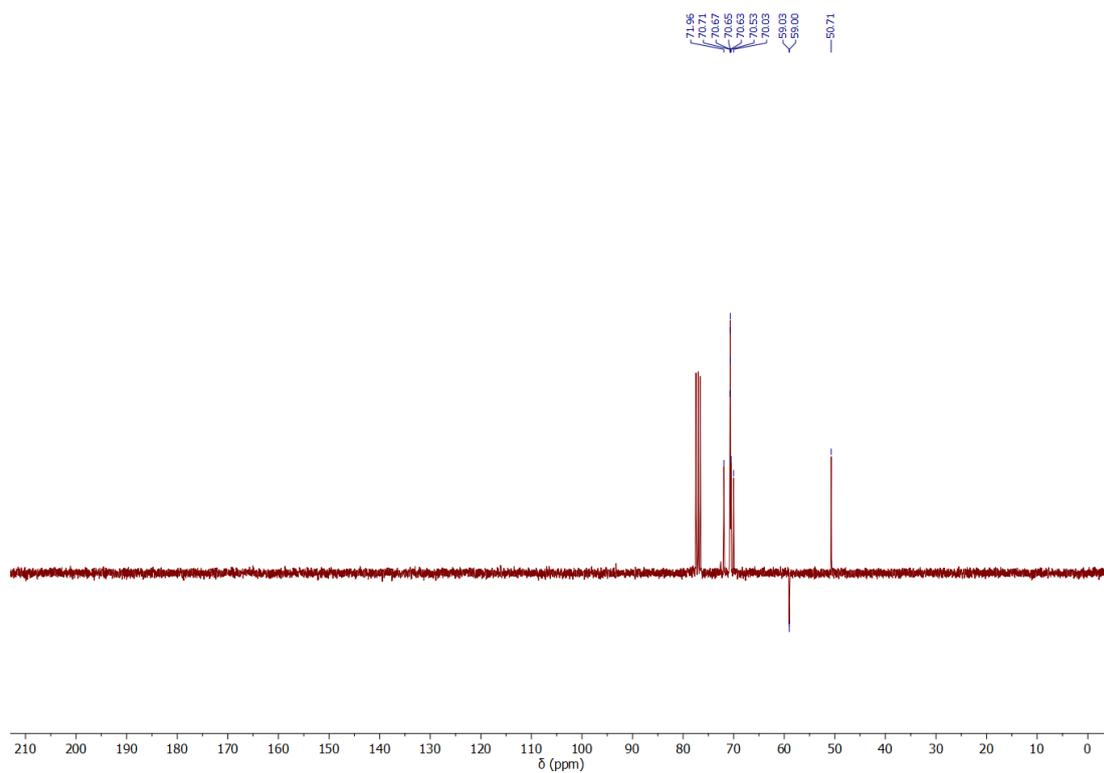
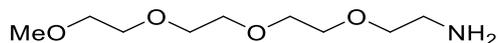


Figure Exp 117 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (75MHz, CDCl_3) of Tetraethylene glycol monomethyl ether azide (**32**)

Product 33 – Tetraethylene glycol monomethyl ether amine

In a first round bottom flask under inert atmosphere, tetraethylene glycol monomethyl ether azide **32** (3.0 g, 4.3 mmol, 1.0 equiv.) is dissolved in 20 mL of dry THF. The medium is cooled at 0 °C using an ice bath. In a second flask under an inert atmosphere, triphenyl phosphine (1.4 g, 5.1 mmol, 1.2 equiv.) is dissolved in 5 mL of dry THF and the mixture is then slowly cannulated in the first flask. The ice bath is removed and the medium is stirred at room temperature for 16 hours. After what distilled water (0.5 mL, large excess) is added and the medium is stirred at room temperature for 24 hours. The mixture is diluted with 75 mL of distilled water and transferred to a separatory funnel. The aqueous phase is washed by 3 x 75 mL of toluene. The organic phase is reextracted by 50 mL of distilled water. The aqueous phases are reunited and the solvent is removed under reduced pressure to give the product **33** as a colorless oil (0.9 g, 4.3 mmol). Yield: quant.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 3.69 – 3.56 (m, 10H), 3.55 – 3.42 (m, 4H), 3.34 (s, 3H), 2.82 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 1.90 (bs, 2H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) 73.31, 71.89, 70.56, 70.54, 70.46, 70.24, 58.96, 41.69

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₉H₂₁NNaO₄) calc: 230.14, exp: 230.52

Experimental section

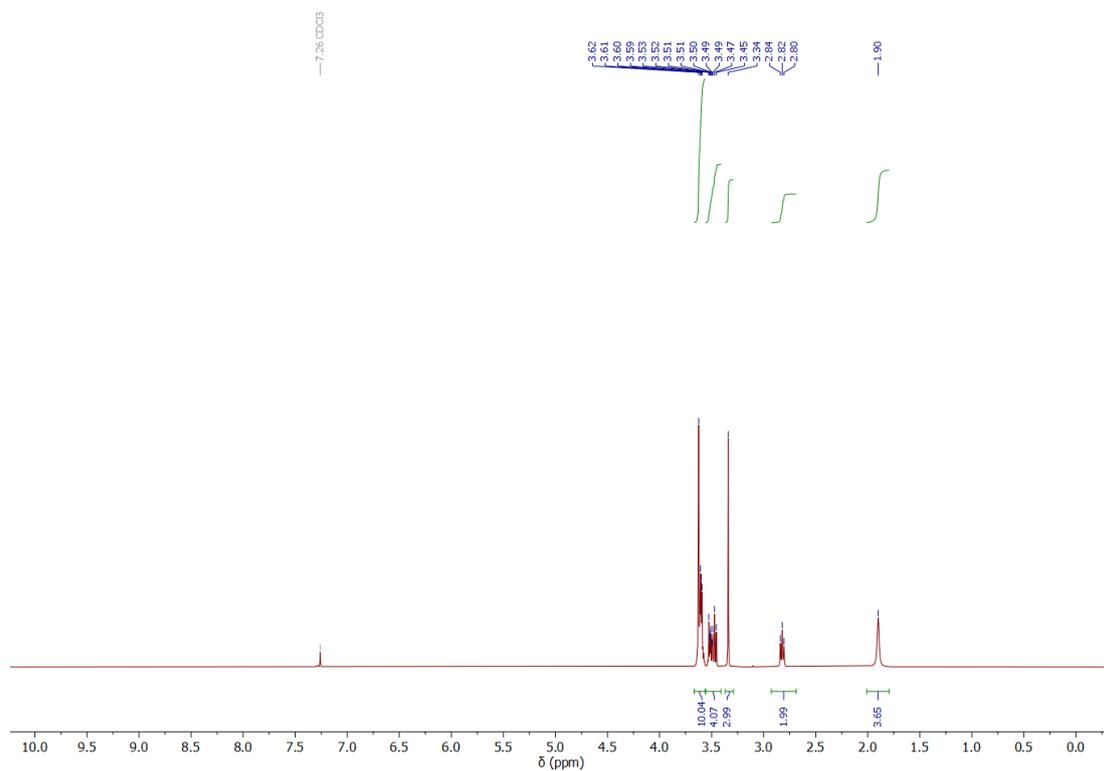


Figure Exp 118 - ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3) of Tetraethylene glycol monomethyl ether amine (**33**)

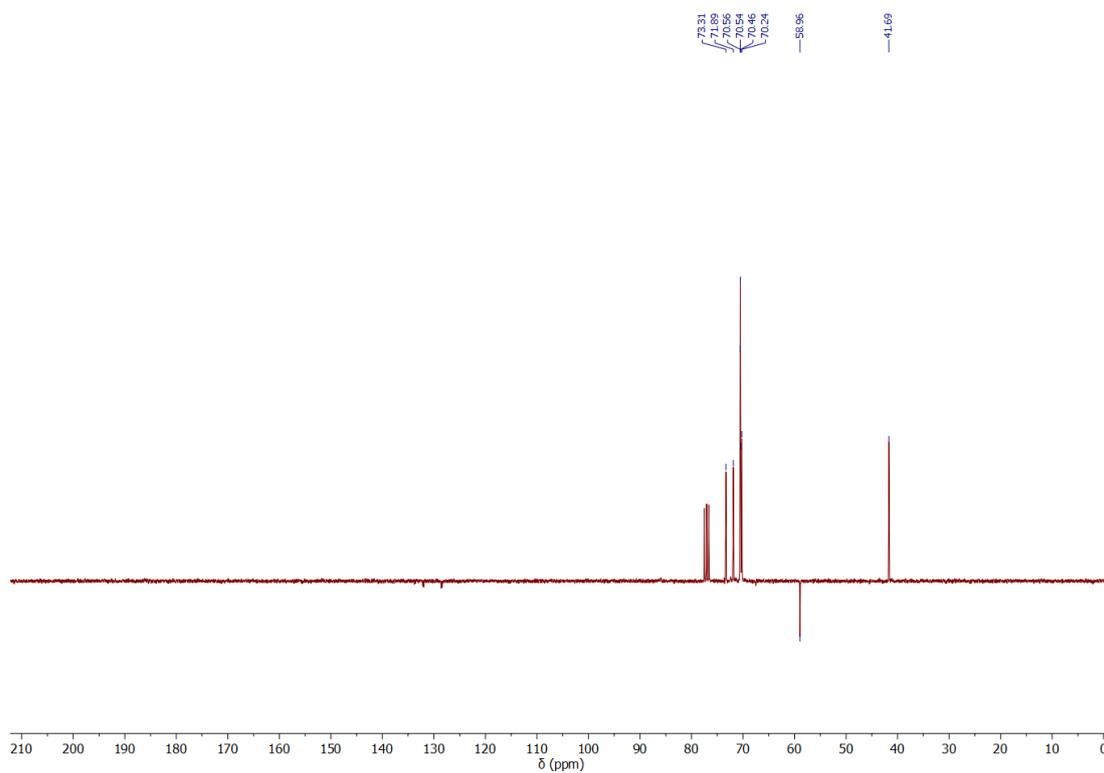
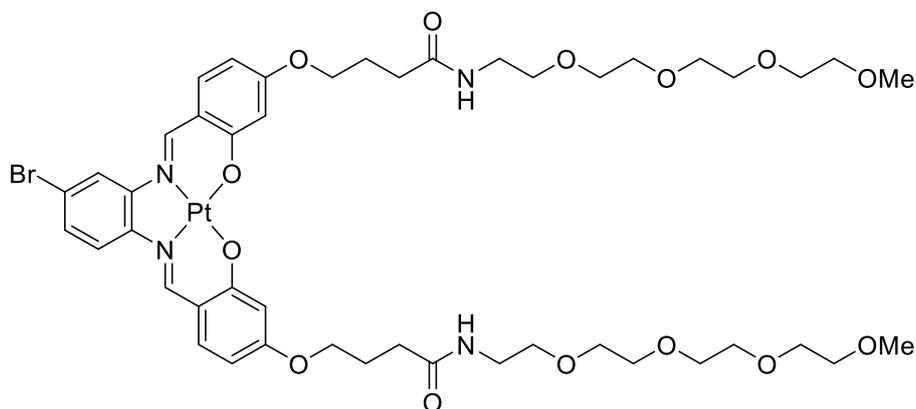


Figure Exp 119 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (75 MHz, CDCl_3) of Tetraethylene glycol monomethyl ether amine (**33**)

Product 34

In a Schlenk tube, platinum complex **27** (100 mg, 118 μmol , 1 equiv.) and DABAL-Me₃ (91 mg, 354 μmol , 3.0 equiv.) were introduced and put under inert atmosphere. The solids were then dissolved in THF (6 mL) and the mixture was stirred at 40 °C for 1 hour. Tetraethylene glycol monomethyl ether amine **33** (73 μL , 354 μmol , 3.0 equiv.) was added to the medium and the mixture was stirred at 80 °C for 48 hours. The medium was let back to room temperature and a saturated Rochelle salt solution (15 mL) was added. The medium was then transferred to a separatory funnel. AcOEt (100 mL) and distilled water (100 mL) were added, the medium was agitated and the phase were separated. The aqueous phase was reextracted with AcOEt (100 mL). The organic phases were then reunited, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The dark red residue was redissolved in a small amount of methanol (2mL) and precipitated by pouring the solution in a large quantity of cold petroleum ether. The mixture was filtrated and product **34** was obtained a dark red solid (76 mg, 65 μmol). Yield: 55 %.

¹H NMR (CDCl₃, 600MHz): δ (ppm) 8.28 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, under solvent peak), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.13 (dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, 1H), 6.69 – 6.55 (m, 4H), 6.31 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 4.04 – 3.98 (m, 4H), 3.69 – 3.60 (m, 20H), 3.57 (t, $J = 5.0$ Hz, 4H), 3.56 – 3.52 (m, 4H), 3.48 (q, $J = 5.2$ Hz, 4H), 3.36 (s, 6H), 2.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.20 – 2.13 (m, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) 172.34, 172.31, 167.82, 167.48, 165.50, 165.34, 147.04, 146.88, 145.62, 143.82, 135.94, 135.84, 128.73, 119.50, 117.71, 116.30, 115.59, 109.59, 109.32, 103.54, 103.46, 71.92, 70.57, 70.53, 70.47, 70.23, 69.95, 67.34, 67.31, 59.00, 39.31, 39.19, 32.83, 25.10

MS (ESI-TOF): m/z [M+K]⁺ (C₄₆H₆₃BrKN₄O₁₄Pt) calc: 1027.28, exp: 1027.59

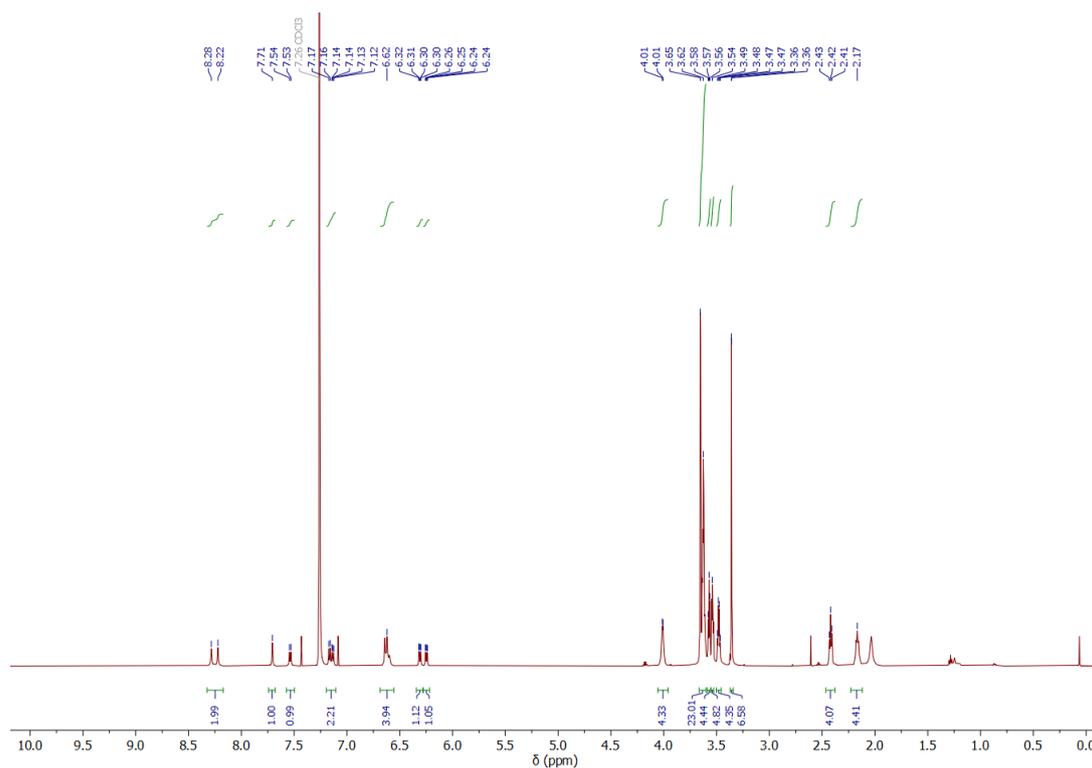


Figure Exp 120 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of complex **34**

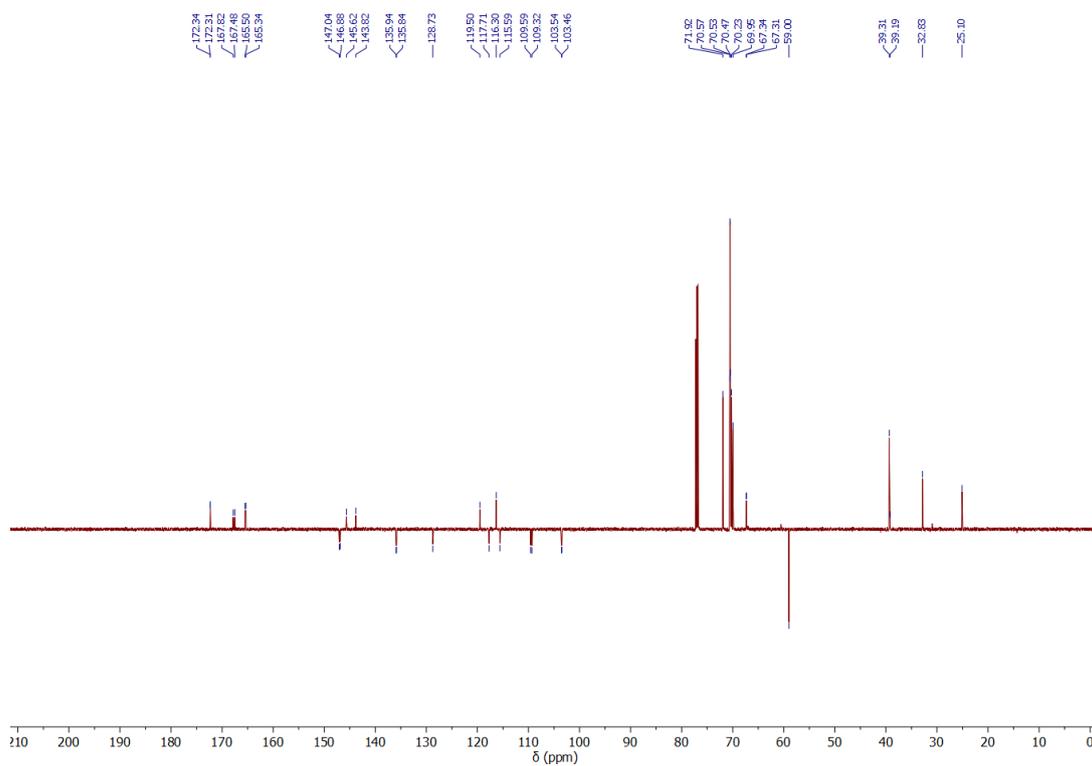
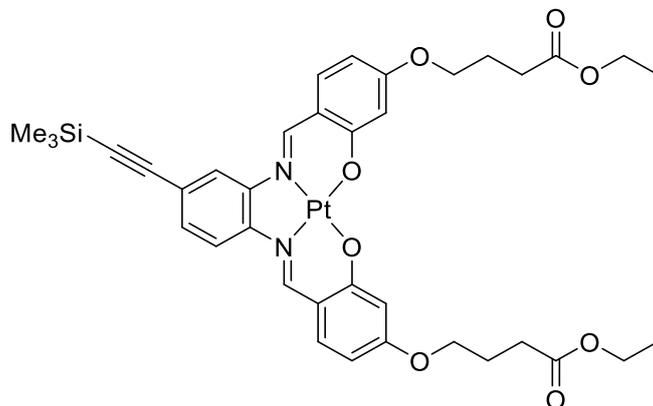


Figure Exp 121 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl_3) of complex **34**

Product 35 - 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex

In a Schlenk tube closed by a septum, 4''-bromo-4,4'-(ethylbutanoatoxy) ethyl ester)-Pt-salphen complex **27** (500 mg, 0.6 mmol, 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (62 mg, 0.1 mmol, 15 %mol) and copper(I) iodide (34 mg, 0.2 mmol, 30 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. In a separate Schlenk tube, 30 mL of distilled THF and 15 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. Trimethylsilylacetylene (0.7 mL, 4.7 mmol, 8.0 equiv.) was then introduced with a syringe through the septum. The mixture was heated 16 hours at 80 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/CH₂Cl₂ 100:0–30:70) to give a dark red residue which was recrystallized in EtOH. The product **35** was obtained as an orange solid (281 g, 0.3 mmol). Yield: 55%

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.46 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.37 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 6.31 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 4.17 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.03 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 2.53 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 2.15 (p, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 0.31 (s, 9H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 173.05, 167.86, 165.36, 147.18, 144.78, 144.50, 135.85, 135.74, 129.99, 121.19, 118.07, 116.47, 116.38, 114.71, 109.61, 103.70, 103.56, 96.27, 66.97, 60.51, 30.92, 24.49, 14.26, -0.05

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₇H₄₂N₂NaO₈PtSi) calc: 887.22, exp: 887.65

Experimental section

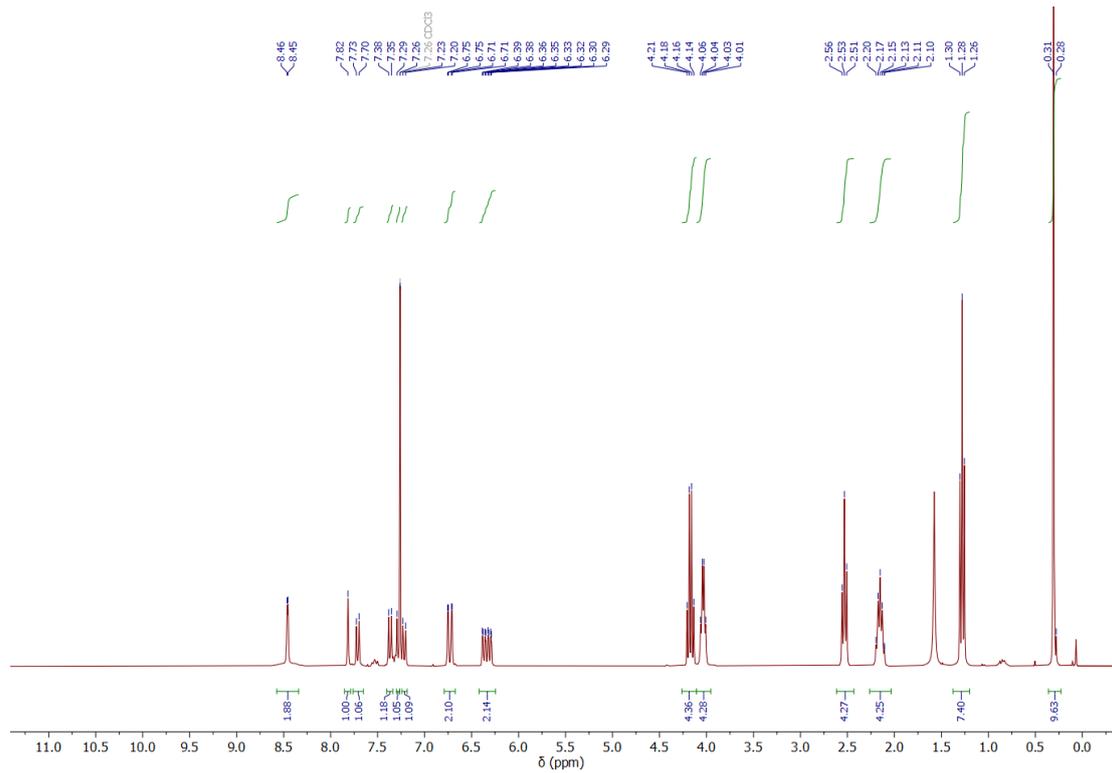


Figure Exp 122 - ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3) of 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**35**)

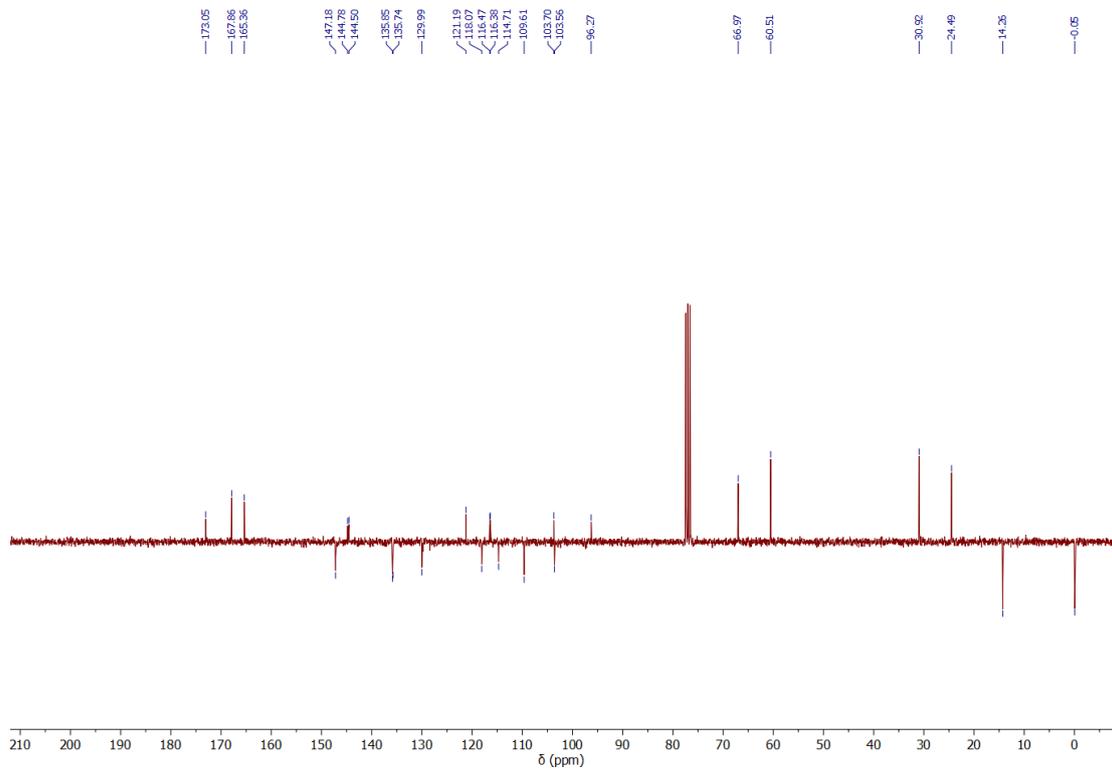
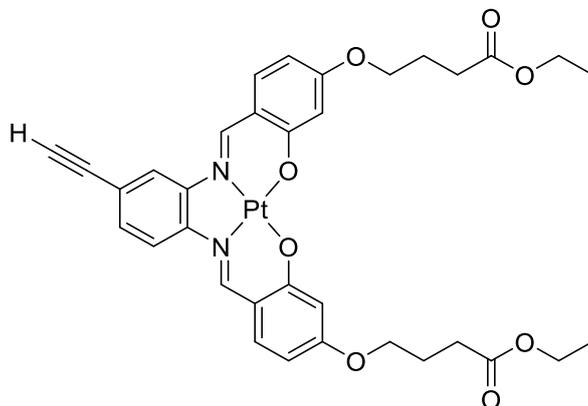


Figure Exp 123 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (75 MHz, CDCl_3) of 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex (**35**)

Product 36 - 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex

4- 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-(trimethylsilyl)ethynyl-Pt-salphen complex **35** (100 mg, 116 μmol , 1.0 equiv.) was dissolved in 7 mL of THF and tetrabutylammonium fluoride (232 μL , 1M in THF, 232 mmol, 2.0 equiv.) were the added. The mixture was stirred one hour at room temperature and evaporated. The resulting residue was purified on a SiO_2 plug (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1) and product **36** was obtained as an orange solid (82 mg, 103 μmol). Yield: 89 %

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 8.32 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.20 – 7.10 (m, 2H), 6.66 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.64 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.30 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 4.06 – 3.98 (m, 4H), 3.14 (s, 1H), 2.54 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 2.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): 173.16, 167.78, 165.34, 147.21, 147.13, 145.02, 144.45, 135.97, 135.88, 132.24, 132.14, 130.00, 128.65, 128.53, 119.98, 118.34, 116.51, 116.40, 114.81, 109.56, 109.54, 103.57, 103.51, 82.63, 78.79, 67.03, 60.61, 31.00, 24.57, 14.36

MS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{NaO}_8\text{Pt}$) calc: 815.18, exp: 815.37

Experimental section

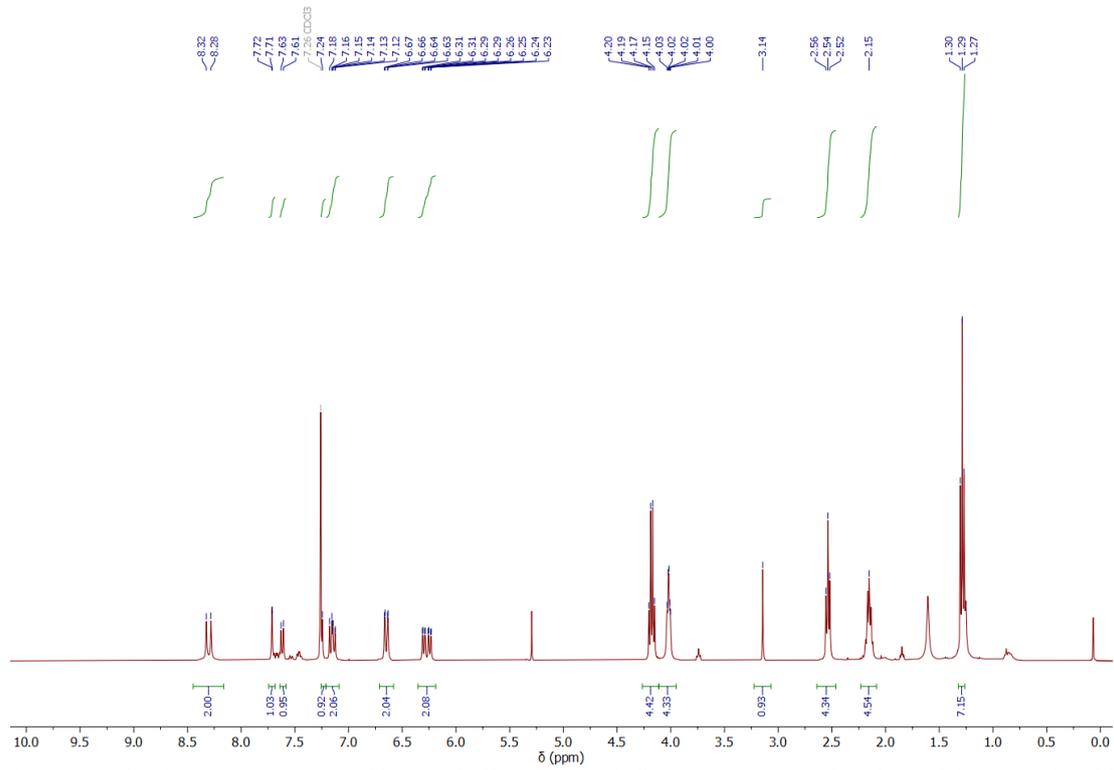


Figure Exp 124 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (36)

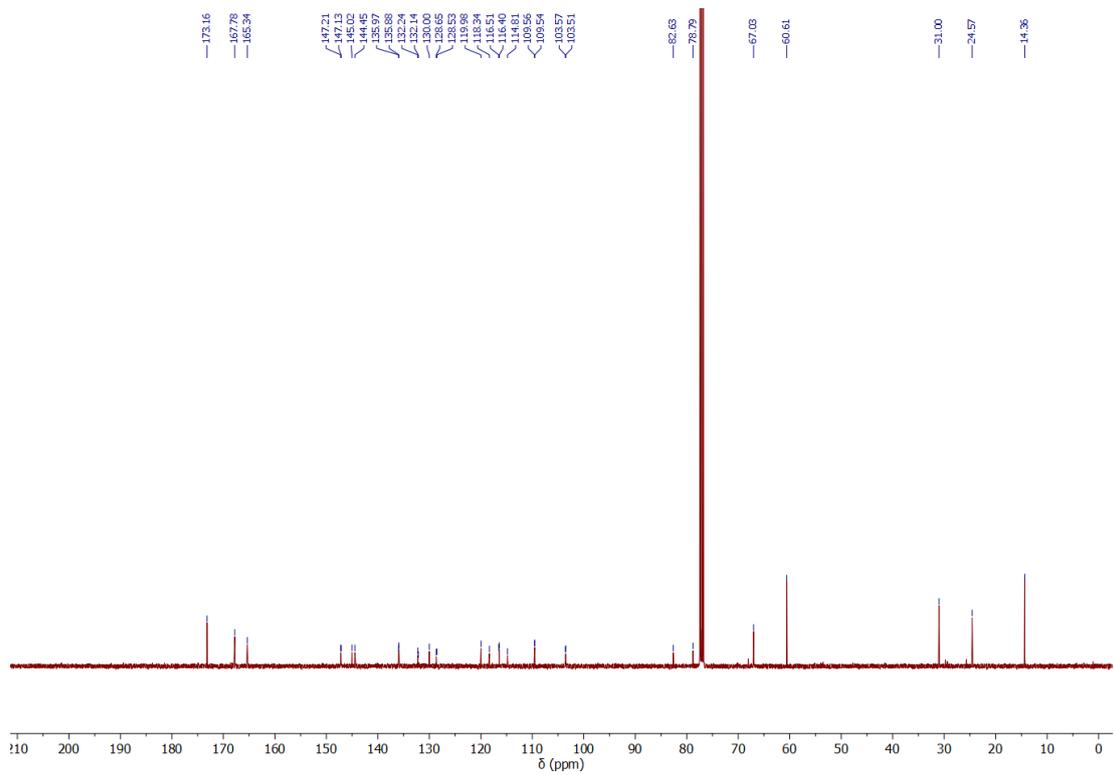
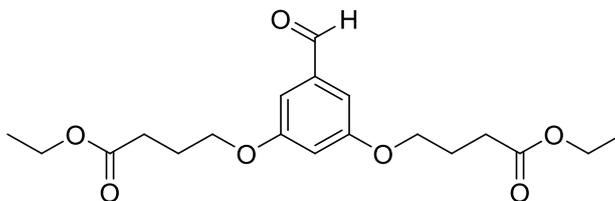


Figure Exp 125 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 4,4'-(ethylbutanoatoxy)-4''-ethynyl-Pt-salphen complex (36)

Product 37 - 3,5-di(ethylbutanoatoxy)benzaldehyde

3,5-dihydroxybenzaldehyde (500 mg, 3.6 mmol, 1.0 equiv.) and potassium carbonate (1.0 g, 7.2 mmol, 2.0 equiv.) were introduced within 20mL of dry DMF. ethyl 4-bromobutyrate (1.1 mL, 7.2 mmol, 2.0 equiv.) was added and the mixture was heated at 90 °C for 16 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was redissolved in 50 mL of CH₂Cl₂, washed with 2x40mL of distilled water and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and purified by flash column chromatography (SiO₂, eluent CyH/AcOEt 100:0–80:20). The product **37** was obtained as a colorless oil (866 mg, 2.4 mmol). Yield: 66 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 9.87 (s, 1H), 6.97 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.67 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.03 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 2.50 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 2.11 (p, *J* = 6.3 Hz, 4H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) 191.89, 173.05, 160.46, 138.36, 107.98, 107.74, 67.18, 60.51, 30.70, 24.49, 14.23

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₁₉H₂₆NaO₇) calc: 389.16, exp: 389.43

Experimental section

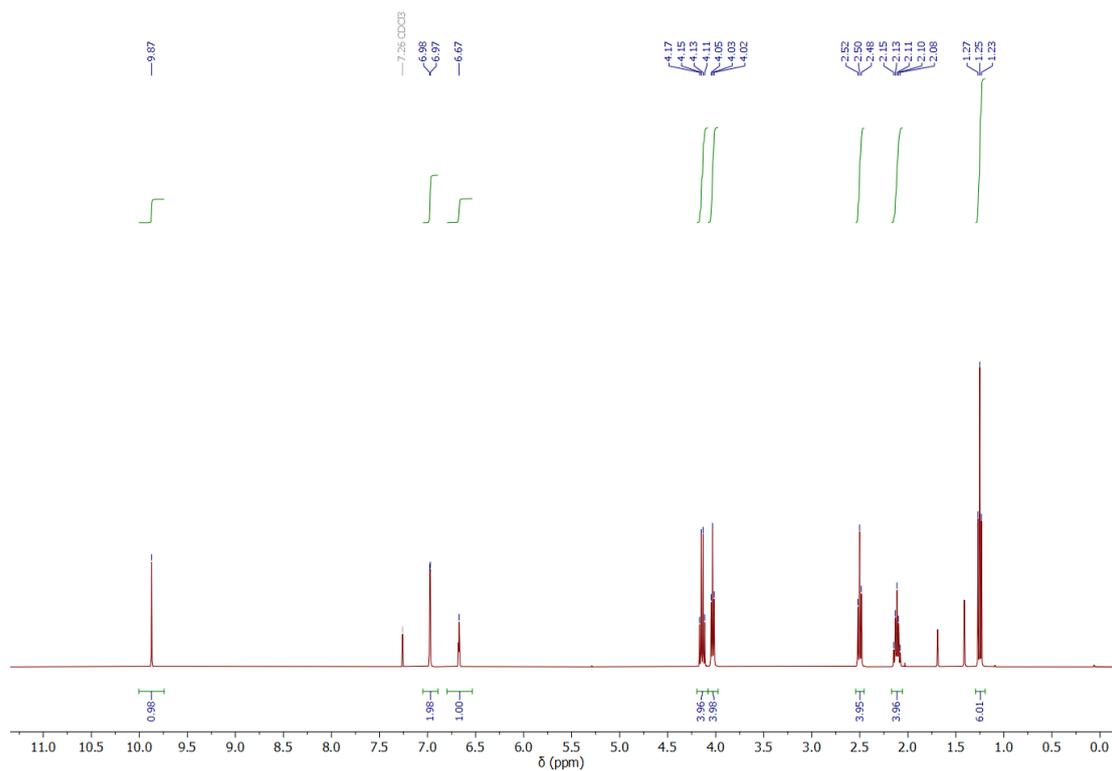


Figure Exp 126 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of 3,5-di(ethylbutanoatoxy)benzaldehyde (**37**)

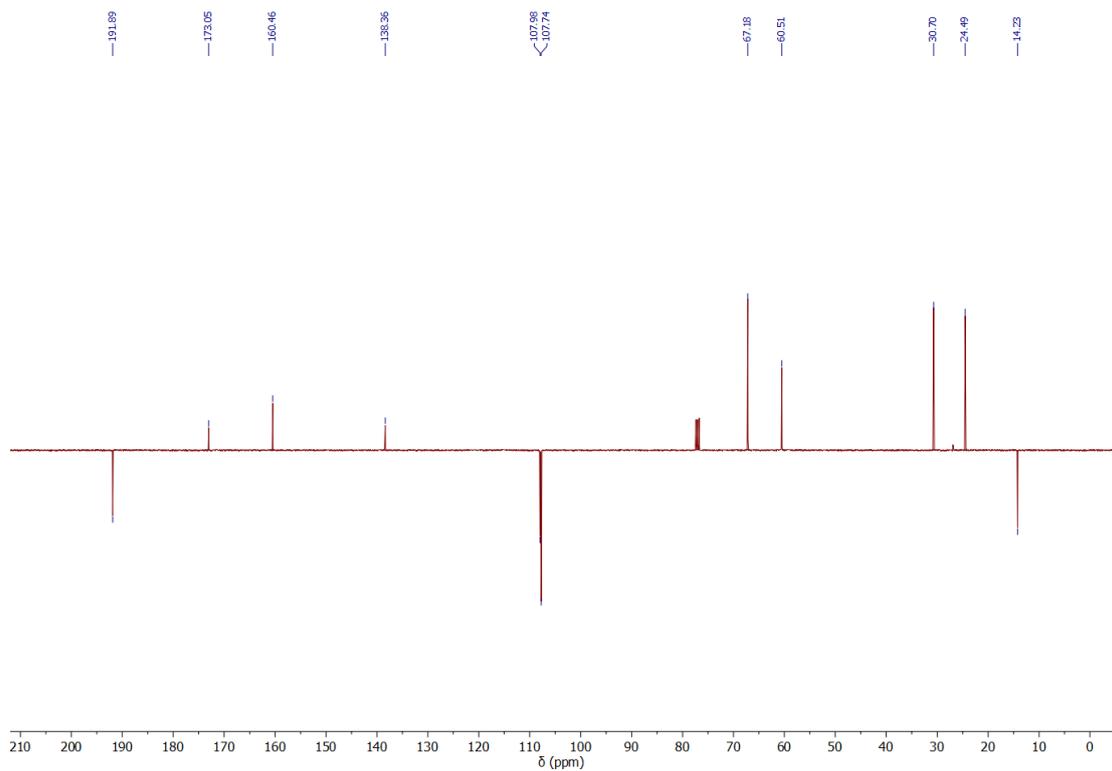
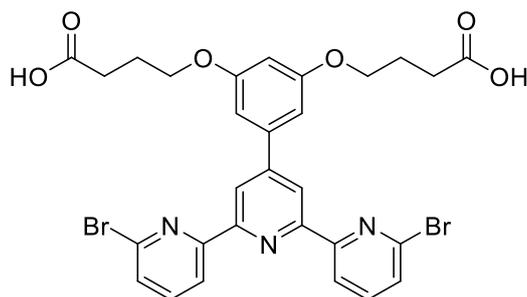


Figure Exp 127 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of 3,5-di(ethylbutanoatoxy)benzaldehyde (**37**)

Product 38

3,5-di(ethylbutanoatoxy)benzaldehyde **37** (500 mg, 1.4 mmol, 1.0 equiv.), 2-acetyl-6-bromopyridine (546 mg, 2.7 mmol, 2.0 equiv.) and potassium hydroxide (306 mg, 5.5 mmol, 6.0 equiv.) were dissolved in 60 mL of an absolute EtOH/CH₂Cl₂ (2:1) mixture. The medium was stirred 6 hours at room temperature, then a 30 %w aqueous solution of NH₄OH was added (2.5 mL, large excess) and the medium was stirred at reflux for 16 hours. The reaction was then cooled with an ice bath. The resulting white precipitate was filtered and dried under vacuum to give the product **38** as a white solid (460 mg, 0.7 mmol). Yield: 49 %.

¹H NMR (MeOD, 600 MHz): δ (ppm) 8.58 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.84 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.62 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 2H), 6.94 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.64 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.11 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 2.40 (dd, *J* = 8.3, 6.7 Hz, 4H), 2.13 (p, *J* = 6.5 Hz, 4H)

¹³C NMR (MeOD, 151 MHz): δ (ppm) 182.07, 162.44, 158.26, 155.78, 152.15, 142.66, 141.15, 140.98, 129.62, 121.43, 121.26, 120.44, 120.27, 106.91, 103.11, 69.21, 35.50, 27.57

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₂₉H₂₅Br₂N₃NaO₆) calc: 692.00, exp: 691.87

Experimental section

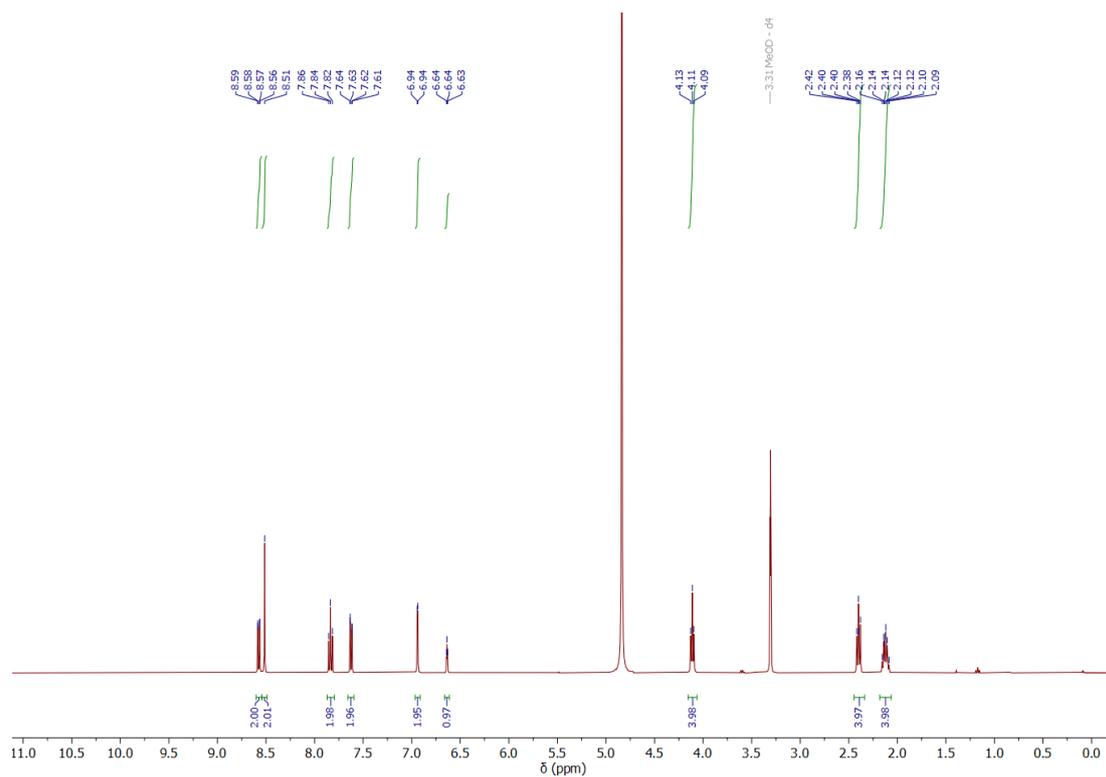


Figure Exp 128 - ^1H NMR spectrum (600 MHz, MeOD) of compound **38**

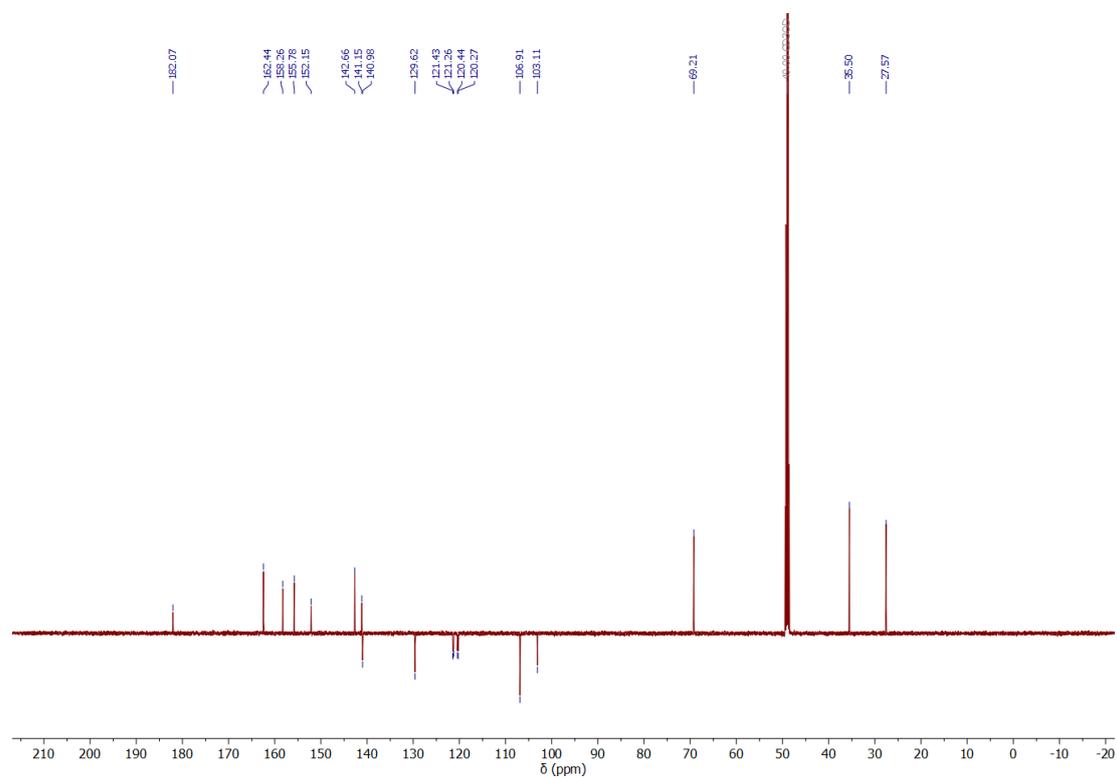
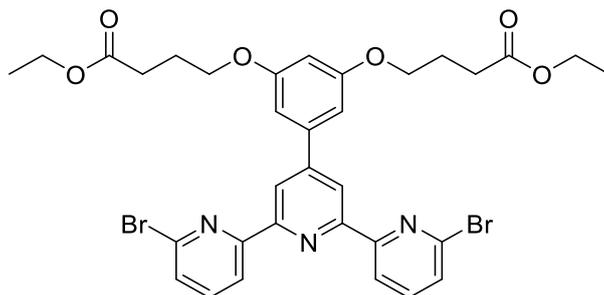


Figure Exp 129 - ^{13}C JMOD NMR spectrum (151 MHz, MeOD) of compound **38**

Product 39

Product **38** (350 mg, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 20 mL of EtOH and concentrated sulfuric acid (0.3 mL, 5.2 mmol, 10.0 equiv.) was added. The medium was stirred at reflux for 16 hours. The reaction was then cooled with an ice bath. The resulting yellow precipitate was filtered, washed with cold EtOH and dried under vacuum to give the product **39** as a yellow solid (288 mg, 0.4 mmol). Yield: 76 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.60 (s, 2H), 8.57 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.71 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.55 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.17 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.10 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 2.56 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 2.16 (p, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.27 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) 173.22, 160.49, 157.22, 154.36, 150.99, 141.67, 140.52, 139.14, 128.23, 120.05, 106.45, 101.72, 67.12, 60.50, 30.86, 24.68, 14.28

MS (ESI-TOF): *m/z* [M+Na]⁺ (C₃₃H₃₃Br₂N₃NaO₆) calc: 748.06, exp: 748.42

Experimental section

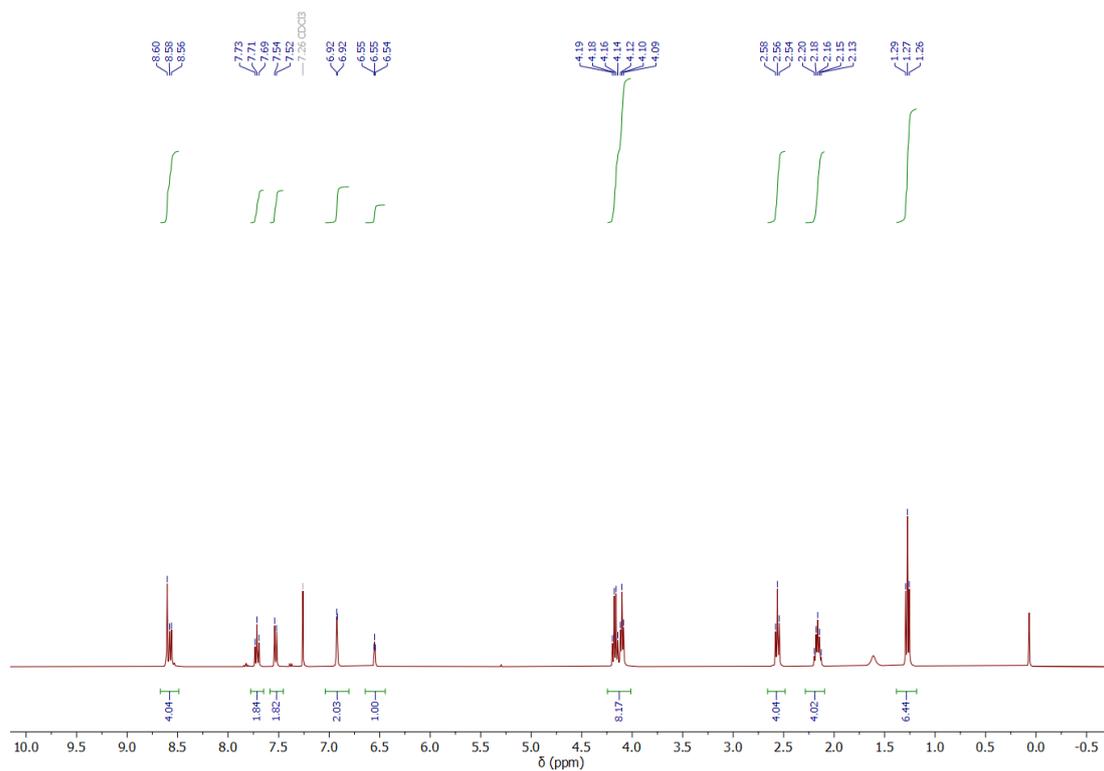


Figure Exp 130 - ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) of compound **39**

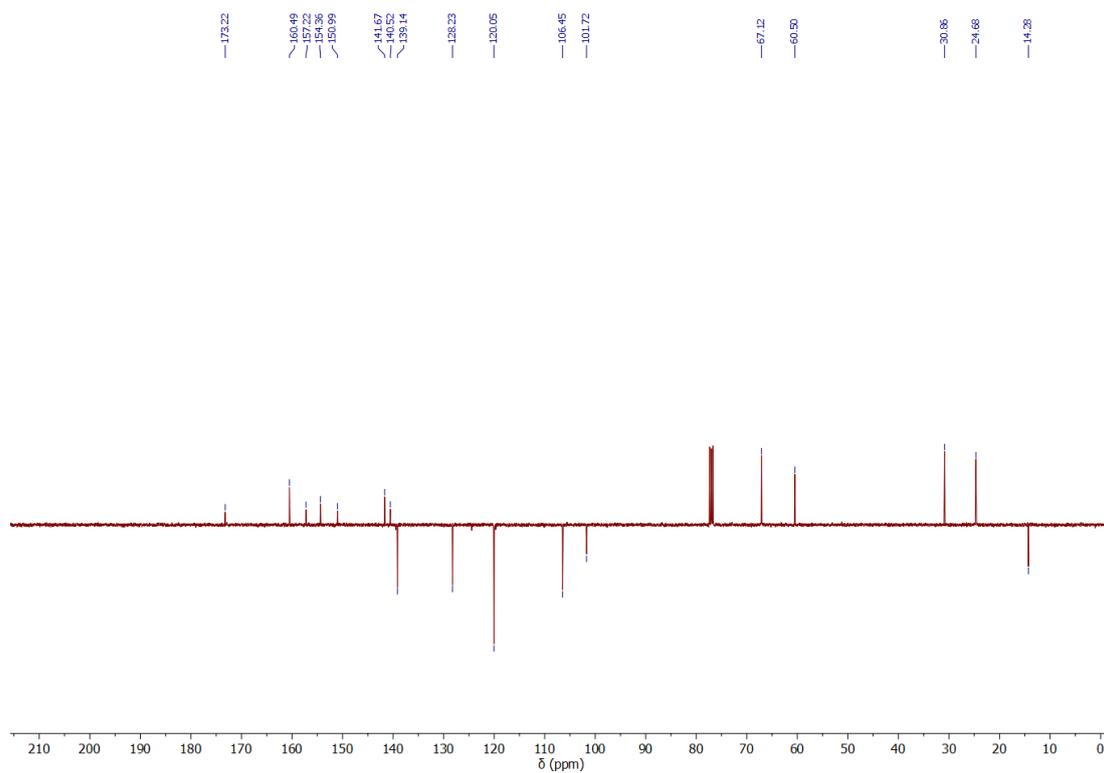
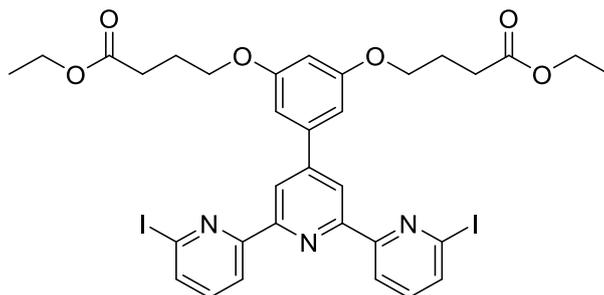


Figure Exp 131 - ¹³C JMOD NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃) of compound **39**

Product 40

In a Schlenk tube, terpyridine **39** (200 mg, 275 μ mol, 1.0 equiv.), sodium iodide (165 mg, 1.1 mmol, 4.0 equiv.) and copper iodide (11 mg, 55 μ mol, 20 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 20 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, *trans*-1,2-dimethylaminocyclohexane (16 μ L, 110 μ mol, 40 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. Ten drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. Then 50 mL of CHCl₃ were added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (3 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then purified on a short silica plug (SiO₂, eluent AcOEt). The product **40** was obtained as a yellow solid (113 mg, 138 μ mol). Yield: 50 %.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 8.73 – 8.45 (m, 4H), 7.76 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.56 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 4.17 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 4.11 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 2.56 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 2.17 (p, J = 6.6 Hz, 4H), 0.98 – 0.81 (m, 6H)

MS (ESI-TOF): m/z [M+Na]⁺ (C₃₃H₃₃I₂N₃NaO₆) calc: 844.04, exp: 844.35

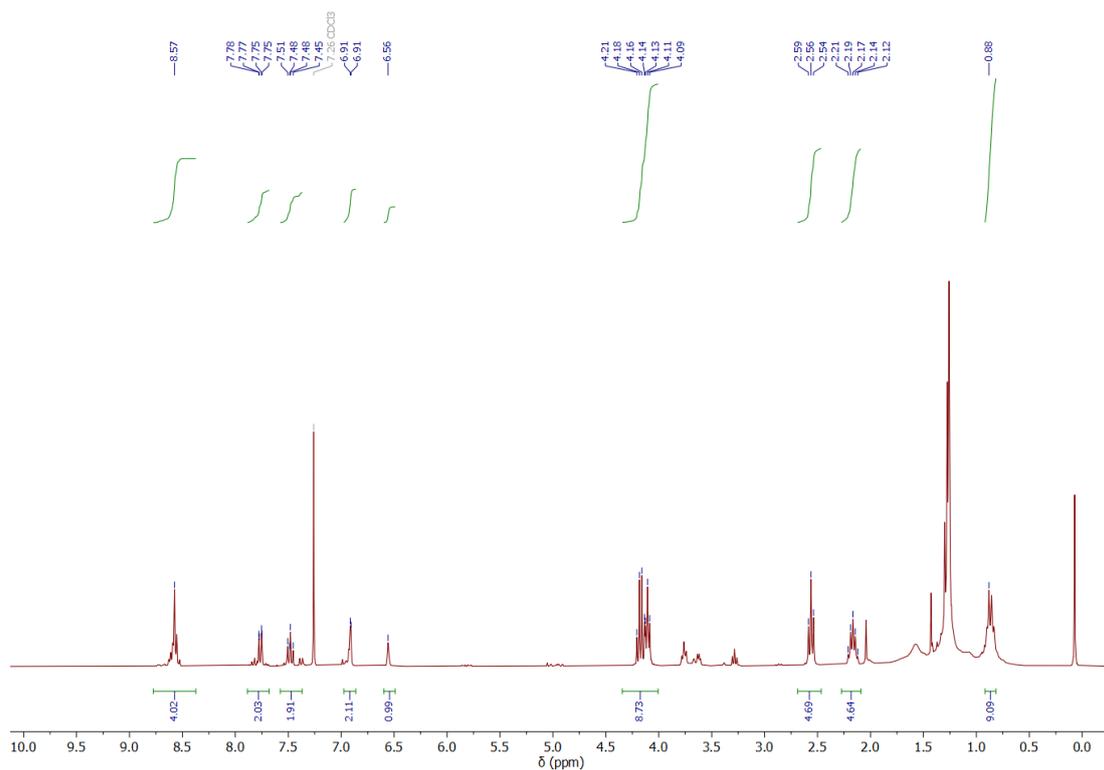


Figure Exp 132 - ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃) of compound 40

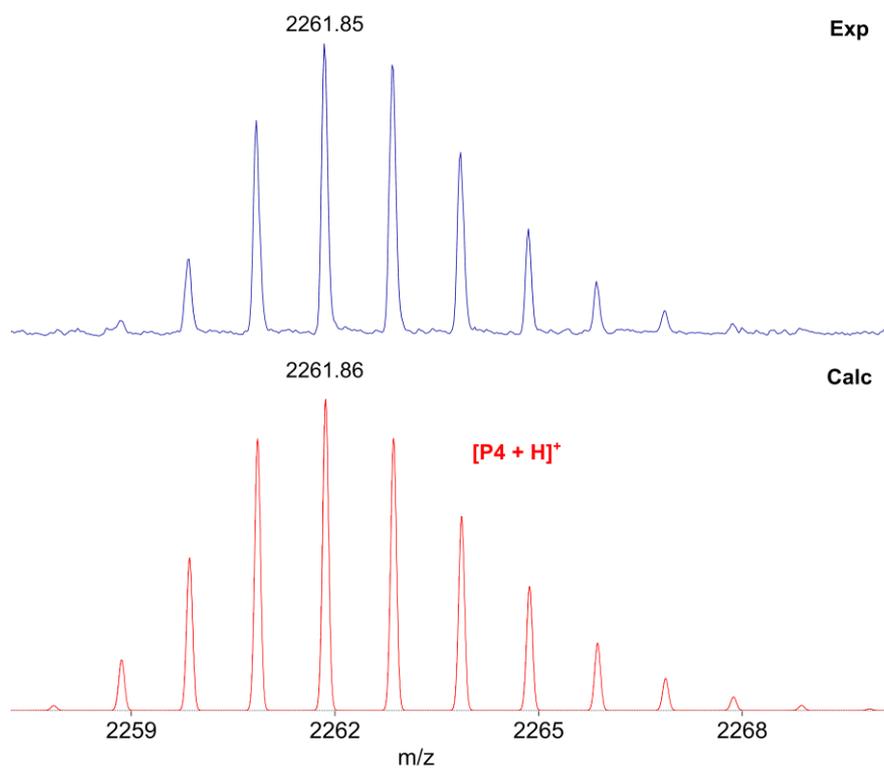
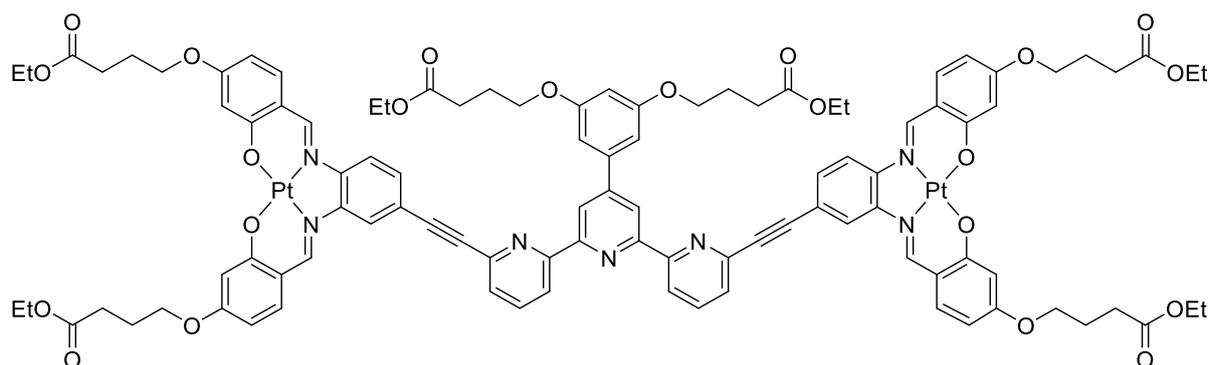


Figure Exp 133 - MALDI-TOF analysis of tweezers P4 - Zoom on the isotopic pattern

Product P5

In a Schlenk tube, complex **36** (106 mg, 134 μmol , 2.0 equiv.), terpyridine **40** (55 mg, 67 μmol , 1.0 equiv.), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride (7 mg, 100 μmol , 15 %mol) and copper(I) iodide (4 mg, 200 μmol , 30 %mol) were introduced and put under inter atmosphere. In a separate Schlenk tube, 4 mL of distilled THF and 2 mL of anhydrous triethylamine were cryo-degassed by freeze-pump-thaw. The solvent mixture was then cannulated on the solids under argon atmosphere. The mixture was heated 16 hours at 80 $^{\circ}\text{C}$. Five drops of tris(2-aminoethyl)amine were added and the medium was stirred until reaching room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was purified by recrystallization in MeOH and CH_2Cl_2 to give product **P5** as a dark red solid (112 mg, 52 μmol). Yield: 78 %.

MS (MALDI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{101}\text{H}_{100}\text{N}_7\text{O}_{22}\text{Pt}_2$) calc: 2153.62, exp: 2153.62

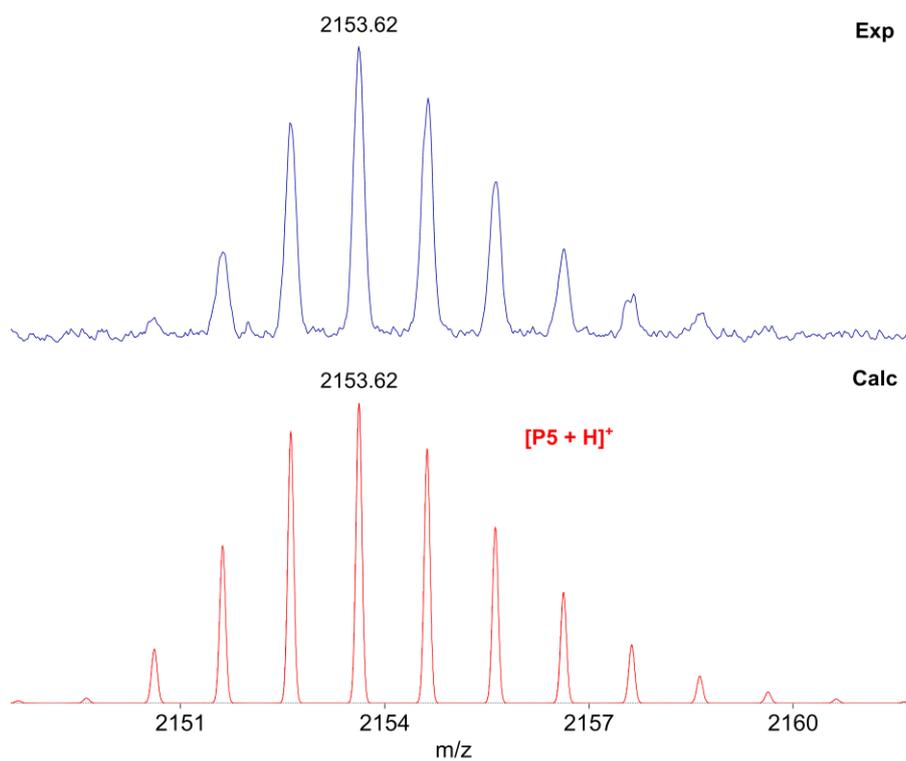
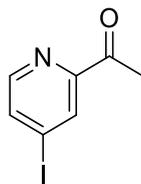


Figure Exp 134 - MALDI-TOF analysis of tweezers P5 - Zoom on the isotopic pattern

Product 41 – 4-iodo-2-acetylpyridine

In a Schlenk tube, 4-bromo-2-acetylpyridine **15** (500 mg, 2.5 mmol, 1.0 equiv.), sodium iodide (750 mg, 5.0 mmol, 2.0 equiv.) and copper iodide (47 mg, 0.25 mmol, 25 %mol) were introduced and put under inert atmosphere. 50 mL of anhydrous 1,4-dioxane were then introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 10 min at room temperature to dissolve the solids. Then, trans-1,2-dimethylaminocyclohexane (79 μ L, 0.5 mmol, 50 %mol) was introduced through the septum with a syringe and the medium was stirred 16 hours at reflux. 150 mL of CH_2Cl_2 were then added to the medium which was transferred to a separatory funnel and washed with distilled water (4 x 150 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then redissolved in a minimum of CH_2Cl_2 , filtrated on a paper filter and purified by purification by flash column chromatography (SiO_2 , eluent CyH/AcOEt 90:10). The product **41** was obtained as a pale yellow solid (560 mg, 2.3 mmol). Yield: 92 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz): 8.39 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 8.32 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 5.1, 1.7$ Hz, 2H), 2.69 (s, 7H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 151MHz): 198.90, 153.63, 149.30, 136.12, 131.17, 106.25, 25.75

HRMS (ESI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{INNaO}$) calc: 269.9392, exp: 269.9390

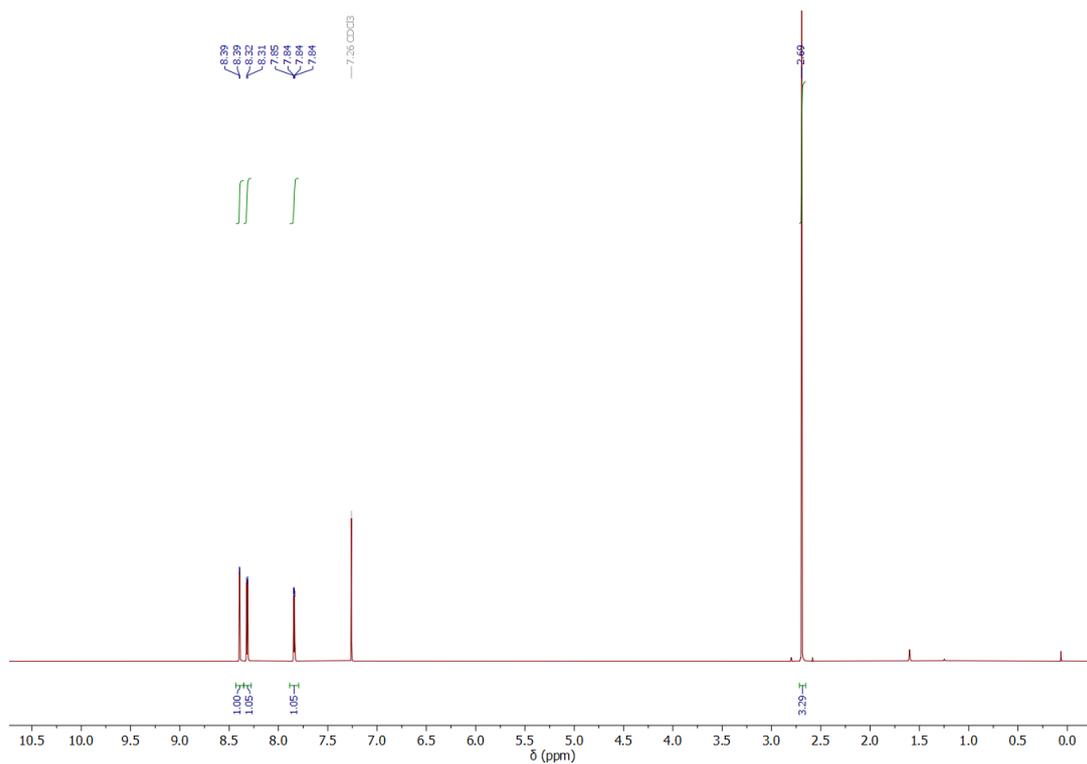


Figure Exp 135 - ¹H NMR spectrum (600 MHz, CDCl₃) of 4-iodo-2-acetylpyridine (**41**)

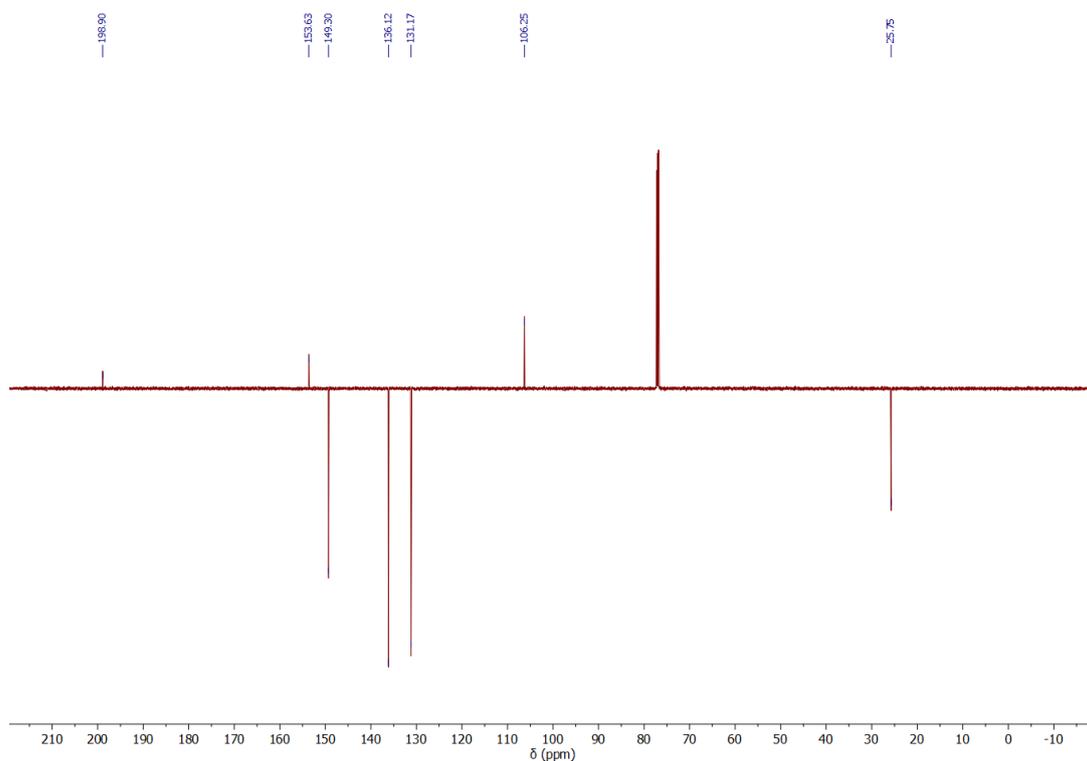


Figure Exp 136 - ¹³C JMOD NMR spectrum (151 MHz, CDCl₃) of 4-iodo-2-acetylpyridine (**41**)

XIII) Single crystal X-ray diffraction experiments

Single crystals were all obtained by slow evaporation of CDCl_3 in a glass NMR tube. A single crystal of the compound was selected, mounted onto a cryoloop, and transferred in the cold nitrogen gas stream of an Oxford Cryostream. Intensity data were collected with a BRUKER Kappa-APEXII diffractometer with micro-focused Cu-K α radiation ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) at 200K. APEX 3 suite and SAINT program (BRUKER) were used to carry out data collection, unit-cell parameters refinement, integration and data reduction. SADABS (BRUKER) was used for scaling and multi-scan absorption corrections. In the Olex2 suite,^[324] the structure was solved with SHELXT-14 program and refined by full-matrix least-squares methods using SHELXL-14.^[325]

Crystallographic data and structure refinement for 3d :

Identification code	pm178_0m
Empirical formula	$\text{Br}_{0.92}\text{C}_{30}\text{Cl}_{3.38}\text{N}_2\text{O}_4\text{PtH}_{0.12}$
Formula weight	840.80
Temperature/K	200.00
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	22.283(3)
b/Å	22.031(3)
c/Å	14.2255(19)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	106.434(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	6698.0(16)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.668
μ/mm^{-1}	5.592
F(000)	3150.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	2.654 to 50.778
Index ranges	$-26 \leq h \leq 18$, $-26 \leq k \leq 26$, $-16 \leq l \leq 17$
Reflections collected	25241
Independent reflections	6142 [$R_{\text{int}} = 0.0723$, $R_{\text{sigma}} = 0.0703$]
Data/restraints/parameters	6142/0/431
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	4.73/-2.31

Crystallographic data and structure refinement for 14d :

Identification code	pm227_0m
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₈ I ₂ N ₃ O ₂
Formula weight	704.34
Temperature/K	119.98
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	6.1288(17)
b/Å	15.443(4)
c/Å	15.485(4)
α/°	68.366(14)
β/°	84.004(17)
γ/°	79.230(16)
Volume/Å ³	1337.4(6)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.749
μ/mm ⁻¹	18.716
F(000)	690.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?
Radiation	CuKα (λ = 1.54178)
2θ range for data collection/°	6.144 to 140.046
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	15208
Independent reflections	4812 [R _{int} = 0.0704, R _{sigma} = 0.0727]
Data/restraints/parameters	4812/0/329
Goodness-of-fit on F ²	1.070
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0505, wR ₂ = 0.1294
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0726, wR ₂ = 0.1395
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.99/-1.70

Bibliographie

- [1] From Molecular to Supramolecular Chemistry. In *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 1995; pp 1–9. doi:10.1002/3527607439.ch1
- [2] Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, 2022
- [3] Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081–10206. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00146
- [4] Cheng, C.; Stoddart, J. F. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1780–1793. doi:10.1002/cphc.201501155
- [5] Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 25–35. doi:10.1038/nnano.2006.45
- [6] Aprahamian, I. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 347–358. doi:10.1021/acscentsci.0c00064
- [7] Moulin, E.; Faour, L.; Carmona-Vargas, C. C.; Giuseppone, N. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906036. doi:10.1002/adma.201906036
- [8] Chau, A. K.-H.; Leung, F. K.-C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, *315*, 102892. doi:10.1016/j.cis.2023.102892
- [9] Mrinalini, M.; Prasanthkumar, S. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1103–1121. doi:10.1002/cplu.201900365
- [10] Ghosh, A.; Nag, S.; Gomes, A.; Gosavi, A.; Ghule, G.; Kundu, A.; Purohit, B.; Srivastava, R. *Micromachines* **2022**, *14*, 121. doi:10.3390/mi14010121
- [11] *Chemoresponsive Materials: Stimulation by Chemical and Biological Signals*; The Royal Society of Chemistry, 2015. doi:10.1039/9781782622420
- [12] Zaszczynska, A.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. *Polymers* **2020**, *12*, 2754. doi:10.3390/polym12112754
- [13] Hessels, S.; Stoyanova, M. T. *Vis. Commun. Q.* **2022**, *29*, 115–127. doi:10.1080/15551393.2022.2059759
- [14] *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2019. doi:10.1039/9781788016667
- [15] Redor, S.; Godeffroy, L.; Rousse, G.; Abakumov, A. M.; Li, B.; Kanoufi, F.; Tarascon, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 12823–12836. doi:10.1021/jacs.3c03631
- [16] Pernigoni, L.; Grande, A. M. *Front. Space Technol.* **2023**, *4*. doi:10.3389/frspt.2023.1253419
- [17] Qiu, J.; Ji, H. *Front. Mech. Eng.* **2011**, *6*, 99–117. doi:10.1007/s11465-011-0212-4
- [18] Sherrit, S. Smart Material/Actuator Needs in Extreme Environments in Space. In *Smart Structures and Materials 2005: Active Materials: Behavior and Mechanics*; SPIE, 2005; Vol. 5761, pp 335–346. doi:10.1117/12.606475
- [19] Wei, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M. J. *Polym. Chem.* **2016**, *8*, 127–143. doi:10.1039/C6PY01585A
- [20] Amabilino, D. B.; Smith, D. K.; Steed, J. W. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2404–2420. doi:10.1039/C7CS00163K
- [21] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042–6065. doi:10.1039/C2CS35091B
- [22] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391. doi:10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X
- [23] Kassem, S.; van Leeuwen, T.; Lubbe, A. S.; Wilson, M. R.; Feringa, B. L.; Leigh, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2592–2621. doi:10.1039/c7cs00245a
- [24] Lubbe, A. S.; Böhmer, C.; Tosi, F.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11008–11018. doi:10.1021/acs.joc.8b01627
- [25] Borsley, S.; Leigh, D. A.; Roberts, B. M. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202400495. doi:10.1002/anie.202400495
- [26] Leigh, D. A.; Lewandowska, U.; Lewandowski, B.; Wilson, M. R. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *354*, 111–138. doi:10.1007/128_2014_546
- [27] Vives, G.; Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 473–487. doi:10.1021/ar8002317
- [28] Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–191. doi:10.1002/anie.200504313

- [29] Cheng, C.; McGonigal, P. R.; Schneebeli, S. T.; Li, H.; Vermeulen, N. A.; Ke, C.; Stoddart, J. F. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 547–553. doi:10.1038/nnano.2015.96
- [30] Sauvage, J.-P.; Amendola, V. *Molecular Machines and Motors*; Springer Science & Business Media, 2001
- [31] Cesario, M.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Sauvage, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, No. 5, 244–247. doi:10.1039/C39850000244
- [32] The Nobel Prize in Chemistry 2016
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/press-release/> (accessed Jun 18, 2020)
- [33] Kay, E. R.; Leigh, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2015**, *54*, 10080–10088. doi:10.1002/anie.201503375
- [34] Huang, T. J.; Juluri, B. K. *Nanomed.* **2008**, *3*, 107–124. doi:10.2217/17435889.3.1.107
- [35] Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377–1400. doi:10.1021/cr030071r
- [36] Morin, J.-F.; Shirai, Y.; Tour, J. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1713–1716. doi:10.1021/ol060445d
- [37] ter Wiel, M. K. J.; van Delden, R. A.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15076–15086. doi:10.1021/ja036782o
- [38] Barrell, M. J.; Campaña, A. G.; von Delius, M.; Geertsema, E. M.; Leigh, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2011**, *50*, 285–290. doi:10.1002/anie.201004779
- [39] Wolf, A.; Cid, J.-J.; Moulin, E.; Niess, F.; Du, G.; Goujon, A.; Busseron, E.; Ruff, A.; Ludwigs, S.; Giuseppone, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 3421–3432. doi:10.1002/ejoc.201900179
- [40] Msellem, P.; Dekthiarenko, M.; Seyd, N. H.; Vives, G. *Beilstein J. Org. Chem.* **2024**, *20*, 504–539. doi:10.3762/bjoc.20.45
- [41] Anelli, P. L.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133. doi:10.1021/ja00013a096
- [42] Durot, S.; Reviriego, F.; Sauvage, J.-P. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10557–10570. doi:10.1039/C0DT00457J
- [43] Alberts, B. *Cell* **1998**, *92*, 291–294. doi:10.1016/S0092-8674(00)80922-8
- [44] Flechsig, H.; Mikhailov, A. S. *J. R. Soc. Interface* **2019**, *16*, 20190244. doi:10.1098/rsif.2019.0244
- [45] Guo, P.; Noji, H.; Yengo, C. M.; Zhao, Z.; Grainge, I. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2016**, *80*, 161–186. doi:10.1128/mnbr.00056-15
- [46] Saibil, H. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2013**, *14*, 630–642. doi:10.1038/nrm3658
- [47] Mayer, M. P. *Mol. Cell* **2010**, *39*, 321–331. doi:10.1016/j.molcel.2010.07.012
- [48] Gidalevitz, T.; Prahlad, V.; Morimoto, R. I. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2011**, *3*, a009704. doi:10.1101/cshperspect.a009704
- [49] Hartl, F. U.; Bracher, A.; Hayer-Hartl, M. *Nature* **2011**, *475*, 324–332. doi:10.1038/nature10317
- [50] Saibil, H. R.; Fenton, W. A.; Clare, D. K.; Horwich, A. L. *J. Mol. Biol.* **2013**, *425*, 1476–1487. doi:10.1016/j.jmb.2012.11.028
- [51] Yang, Z.; Májek, P.; Bahar, I. *PLOS Comput. Biol.* **2009**, *5*, e1000360. doi:10.1371/journal.pcbi.1000360
- [52] Jorgensen, P. L.; Håkansson, K. O.; Karlsh, S. J. D. *Annu. Rev. Physiol.* **2003**, *65*, 817–849. doi:10.1146/annurev.physiol.65.092101.142558
- [53] Neupane, P.; Bhujju, S.; Thapa, N.; Bhattarai, H. K. *Biomol. Concepts* **2019**, *10*, 1–10. doi:10.1515/bmc-2019-0001
- [54] Yoshida, M.; Muneyuki, E.; Hisabori, T. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2001**, *2*, 669–677. doi:10.1038/35089509
- [55] Goodson, H. V.; Jonasson, E. M. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2018**, *10*, a022608. doi:10.1101/cshperspect.a022608
- [56] Brouhard, G. J.; Rice, L. M. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2018**, *19*, 451–463. doi:10.1038/s41580-018-0009-y

- [57] Hirokawa, N.; Noda, Y.; Tanaka, Y.; Niwa, S. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2009**, *10*, 682–696. doi:10.1038/nrm2774
- [58] Vale, R. D. *Cell* **2003**, *112*, 467–480. doi:10.1016/S0092-8674(03)00111-9
- [59] Singh, S. K.; Pandey, H.; Al-Bassam, J.; Gheber, L. *Cell. Mol. Life Sci.* **2018**, *75*, 1757–1771. doi:10.1007/s00018-018-2754-7
- [60] network, M., Czech and Slovak medical faculties. Molecular motors - WikiLectures https://www.wikilectures.eu/w/Molecular_motors (accessed Sep 8, 2024)
- [61] Caremani, M.; Marcello, M.; Morotti, I.; Pertici, I.; Squarci, C.; Reconditi, M.; Bianco, P.; Piazzesi, G.; Lombardi, V.; Linari, M. *Commun. Biol.* **2022**, *5*, 1–12. doi:10.1038/s42003-022-04184-0
- [62] Cooper, G. M. Actin, Myosin, and Cell Movement. In *The Cell: A Molecular Approach. 2nd edition*; Sinauer Associates, 2000
- [63] Sellers, J. R. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Mol. Cell Res.* **2000**, *1496*, 3–22. doi:10.1016/S0167-4889(00)00005-7
- [64] ATP and Muscle Contraction | Biology for Majors II <https://courses.lumenlearning.com/wm-biology2/chapter/atp-and-muscle-contraction/> (accessed Sep 8, 2024)
- [65] Antony, D.; Brunner, H. G.; Schmidts, M. *Cells* **2021**, *10*, 1885. doi:10.3390/cells10081885
- [66] Saper, G.; Hess, H. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 288–309. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00249
- [67] Hess, H.; Bachand, G. D.; Vogel, V. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 2110–2116. doi:10.1002/chem.200305712
- [68] Dattler, D.; Fuks, G.; Heiser, J.; Moulin, E.; Perrot, A.; Yao, X.; Giuseppone, N. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 310–433. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00288
- [69] Vogelsberg, C. S.; Garcia-Garibay, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1892–1910. doi:10.1039/C1CS15197E
- [70] Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 202–220. doi:10.1002/cphc.200700528
- [71] Zhang, Q.; Qu, D.-H. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1759–1768. doi:10.1002/cphc.201501048
- [72] Nangia, A. K.; Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4100–4107. doi:10.1002/anie.201811313
- [73] Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356. doi:10.1002/anie.200700534
- [74] Kolodzeiski, E.; Amirjalayer, S. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabn4426. doi:10.1126/sciadv.abn4426
- [75] Ehrling, S.; Miura, H.; Senkovska, I.; Kaskel, S. *Trends Chem.* **2021**, *3*, 291–304. doi:10.1016/j.trechm.2020.12.012
- [76] Krause, S.; Feringa, B. L. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 550–562. doi:10.1038/s41570-020-0209-9
- [77] Vukotic, V. N.; Harris, K. J.; Zhu, K.; Schurko, R. W.; Loeb, S. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 456–460. doi:10.1038/nchem.1354
- [78] Zhu, K.; Vukotic, V. N.; O’Keefe, C. A.; Schurko, R. W.; Loeb, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7403–7409. doi:10.1021/ja502238a
- [79] Zhu, K.; O’Keefe, C. A.; Vukotic, V. N.; Schurko, R. W.; Loeb, S. J. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 514–519. doi:10.1038/nchem.2258
- [80] Heilmeyer, G. H.; Zannoni, L. A.; Barton, L. A. *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 46–47. doi:10.1063/1.1652453
- [81] Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 4887–4926. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00761
- [82] Sagara, Y.; Traeger, H.; Li, J.; Okado, Y.; Schrettl, S.; Tamaoki, N.; Weder, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5519–5525. doi:10.1021/jacs.1c01328
- [83] Tanaka, T. *Sci. Am.* **1981**, *244*, 124-S-17
- [84] Bordbar-Khiabani, A.; Gasik, M. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 3665. doi:10.3390/ijms23073665
- [85] Nishinari, K. Some Thoughts on The Definition of a Gel. In *Gels: Structures, Properties, and Functions*; Tokita, M., Nishinari, K., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2009; pp 87–94. doi:10.1007/978-3-642-00865-8_12

- [86] Akhtar, M. F.; Hanif, M.; Ranjha, N. M. *Saudi Pharm. J.* **2016**, *24*, 554–559. doi:10.1016/j.jsps.2015.03.022
- [87] Appel, E. A.; Barrio, J. del; Loh, X. J.; Scherman, O. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6195–6214. doi:10.1039/C2CS35264H
- [88] Chivers, P. R. A.; Smith, D. K. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 463–478. doi:10.1038/s41578-019-0111-6
- [89] Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821–836. doi:10.1039/b417081b
- [90] Draper, E. R.; Adams, D. J. *Chem* **2017**, *3*, 390–410. doi:10.1016/j.chempr.2017.07.012
- [91] K. Smith, D. *Soft Matter* **2024**, *20*, 10–70. doi:10.1039/D3SM01301D
- [92] Jones, C. D.; Steed, J. W. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6546–6596. doi:10.1039/C6CS00435K
- [93] Ahn, S.; M. Kasi, R.; Kim, S.-C.; Sharma, N.; Zhou, Y. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1151–1157. doi:10.1039/B714376A
- [94] van Delden, R. A.; Koumura, N.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4945–4949. doi:10.1073/pnas.062660699
- [95] Ryabchun, A.; Lancia, F.; Chen, J.; Morozov, D.; Feringa, B. L.; Katsonis, N. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004420. doi:10.1002/adma.202004420
- [96] Lan, R.; Bao, J.; Huang, R.; Wang, Z.; Zhang, L.; Shen, C.; Wang, Q.; Yang, H. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109800. doi:10.1002/adma.202109800
- [97] Pijper, D.; Jongejan, M. G. M.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4541–4552. doi:10.1021/ja711283c
- [98] Qin, Y.; Wang, Y.; Xiong, J.; Li, Q.; Zeng, M.-H. *Small* **2023**, *19*, 2207785. doi:10.1002/smll.202207785
- [99] Yasuda, T.; Tanabe, K.; Tsuji, T.; Coti, K. K.; Aprahamian, I.; Stoddart, J. F.; Kato, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1224–1226. doi:10.1039/B922088G
- [100] Tseng, H.-R.; Vignon, S. A.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491–1495. doi:10.1002/anie.200250453
- [101] Tseng, H.-R.; Vignon, S. A.; Celestre, P. C.; Perkins, J.; Jeppesen, J. O.; Di Fabio, A.; Ballardini, R.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M.; Balzani, V.; Stoddart, J. F. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 155–172. doi:10.1002/chem.200305204
- [102] Steuerman, D. W.; Tseng, H.-R.; Peters, A. J.; Flood, A. H.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6486–6491. doi:10.1002/anie.200461723
- [103] Wu, Q.; Rauscher, P. M.; Lang, X.; Wojtecki, R. J.; de Pablo, J. J.; Hore, M. J. A.; Rowan, S. J. *Science* **2017**, *358*, 1434–1439. doi:10.1126/science.aap7675
- [104] Modrow, A.; Zargarani, D.; Herges, R.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217–4222. doi:10.1039/C0DT01629B
- [105] Brown, J. W.; Henderson, B. L.; Kiesz, M. D.; Whalley, A. C.; Morris, W.; Grunder, S.; Deng, H.; Furukawa, H.; Zink, J. I.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2858–2864. doi:10.1039/C3SC21659D
- [106] Park, J.; Yuan, D.; Pham, K. T.; Li, J.-R.; Yakovenko, A.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 99–102. doi:10.1021/ja209197f
- [107] Yanai, N.; Uemura, T.; Inoue, M.; Matsuda, R.; Fukushima, T.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4501–4504. doi:10.1021/ja2115713
- [108] Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277. doi:10.1021/cr500249p
- [109] Irie, M.; Kobatake, S.; Horichi, M. *Science* **2001**, *291*, 1769–1772. doi:10.1126/science.291.5509.1769
- [110] Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. *Nature* **2007**, *446*, 778–781. doi:10.1038/nature05669
- [111] Morimoto, M.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14172–14178. doi:10.1021/ja105356w

- [112] Kitagawa, D.; Nishi, H.; Kobatake, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9320–9322. doi:10.1002/anie.201304670
- [113] Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Katsonis, N.; Vicario, J.; Broer, D. J.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14397–14407. doi:10.1021/ja065334o
- [114] Hao, Y.; Huang, S.; Guo, Y.; Zhou, L.; Hao, H.; Barrett, C. J.; Yu, H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 503–508. doi:10.1039/C8TC04631J
- [115] Yun, J.-H.; Li, C.; Chung, H.; Choi, J.; Cho, M. *Polymer* **2015**, *75*, 51–56. doi:10.1016/j.polymer.2015.08.013
- [116] Tomatsu, I.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 238–241. doi:10.1002/marc.200500793
- [117] Takashima, Y.; Nakayama, T.; Miyauchi, M.; Kawaguchi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 890–891. doi:10.1246/cl.2004.890
- [118] Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 511. doi:10.1038/ncomms1521
- [119] Iwaso, K.; Takashima, Y.; Harada, A. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 625–632. doi:10.1038/nchem.2513
- [120] Ikejiri, S.; Takashima, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17308–17315. doi:10.1021/jacs.8b11351
- [121] Goujon, A.; Lang, T.; Mariani, G.; Moulin, E.; Fuks, G.; Raya, J.; Buhler, E.; Giuseppone, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14825–14828. doi:10.1021/jacs.7b06710
- [122] Li, Q.; Fuks, G.; Moulin, E.; Maaloum, M.; Rawiso, M.; Kulic, I.; Foy, J. T.; Giuseppone, N. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 161–165. doi:10.1038/nnano.2014.315
- [123] Foy, J. T.; Li, Q.; Goujon, A.; Colard-Itté, J.-R.; Fuks, G.; Moulin, E.; Schiffmann, O.; Dattler, D.; Funeriu, D. P.; Giuseppone, N. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 540–545. doi:10.1038/nnano.2017.28
- [124] Ryabchun, A.; Lancia, F.; Chen, J.; Plamont, R.; Morozov, D.; Feringa, B. L.; Katsonis, N. *Chem* **2023**, *9*, 3544–3554. doi:10.1016/j.chempr.2023.07.021
- [125] Zhang, S.; Greenfield, M. A.; Mata, A.; Palmer, L. C.; Bitton, R.; Mantei, J. R.; Aparicio, C.; de la Cruz, M. O.; Stupp, S. I. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 594–601. doi:10.1038/nmat2778
- [126] Aliprandi, A.; Mauro, M.; De Cola, L. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 10–15. doi:10.1038/nchem.2383
- [127] Chin, S. M.; Synatschke, C. V.; Liu, S.; Nap, R. J.; Sather, N. A.; Wang, Q.; Álvarez, Z.; Edelbrock, A. N.; Fyrner, T.; Palmer, L. C.; Szleifer, I.; Olvera de la Cruz, M.; Stupp, S. I. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2395. doi:10.1038/s41467-018-04800-w
- [128] Chen, J.; Leung, F. K.-C.; Stuart, M. C. A.; Kajitani, T.; Fukushima, T.; van der Giessen, E.; Feringa, B. L. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 132–138. doi:10.1038/nchem.2887
- [129] Zhao, Y.-L.; Aprahamian, I.; Trabolsi, A.; Erina, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6348–6350. doi:10.1021/ja800731k
- [130] Hsueh, S.-Y.; Kuo, C.-T.; Lu, T.-W.; Lai, C.-C.; Liu, Y.-H.; Hsu, H.-F.; Peng, S.-M.; Chen, C.; Chiu, S.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9170–9173. doi:10.1002/anie.201004090
- [131] Goujon, A.; Du, G.; Moulin, E.; Fuks, G.; Maaloum, M.; Buhler, E.; Giuseppone, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 703–707. doi:10.1002/anie.201509813
- [132] Goujon, A.; Mariani, G.; Lang, T.; Moulin, E.; Rawiso, M.; Buhler, E.; Giuseppone, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4923–4928. doi:10.1021/jacs.7b00983
- [133] Verjans, J.; Hoogenboom, R. *Prog. Polym. Sci.* **2023**, *142*, 101689. doi:10.1016/j.progpolymsci.2023.101689
- [134] van Dijken, D. J.; Chen, J.; Stuart, M. C. A.; Hou, L.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 660–669. doi:10.1021/jacs.5b11318
- [135] Xu, F.; Pfeifer, L.; Crespi, S.; Leung, F. K.-C.; Stuart, M. C. A.; Wezenberg, S. J.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5990–5997. doi:10.1021/jacs.1c01802
- [136] Wezenberg, S. J.; Croisetu, C. M.; Stuart, M. C. A.; Feringa, B. L. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4341–4346. doi:10.1039/C6SC00659K

- [137] Shan, Y.; Zhang, Q.; Sheng, J.; Stuart, M. C. A.; Qu, D.-H.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202310582. doi:10.1002/anie.202310582
- [138] Buwalda, S. J.; Vermonden, T.; Hennink, W. E. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 316–330. doi:10.1021/acs.biomac.6b01604
- [139] Daou, D.; Zarate, Y.; Maaloum, M.; Collin, D.; Fleith, G.; Constantin, D.; Moulin, E.; Giuseppone, N. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2311293. doi:10.1002/adma.202311293
- [140] Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Katsonis, N.; Ramon, B. S.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Feringa, B. L. *Nature* **2006**, *440*, 163–163. doi:10.1038/440163a
- [141] Bahram, M.; Mohseni, N.; Moghtader, M. *Emerg. Concepts Anal. Appl. Hydrogels* **2016**. doi:10.5772/64301
- [142] Hoare, T. R.; Kohane, D. S. *Polymer* **2008**, *49*, 1993–2007. doi:10.1016/j.polymer.2008.01.027
- [143] Astumian, R. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5067–5083. doi:10.1039/B708995C
- [144] Chen, Q.; Sun, J.; Li, P.; Hod, I.; Moghadam, P. Z.; Kean, Z. S.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14242–14245. doi:10.1021/jacs.6b09880
- [145] Danowski, W.; van Leeuwen, T.; Abdolazadeh, S.; Roke, D.; Browne, W. R.; Wezenberg, S. J.; Feringa, B. L. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 488–494. doi:10.1038/s41565-019-0401-6
- [146] Choi, Y.-J.; Kim, J.-T.; Yoon, W.-J.; Kang, D.-G.; Park, M.; Kim, D.-Y.; Lee, M.-H.; Ahn, S.; Jeong, K.-U. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 576–581. doi:10.1021/acsmacrolett.8b00167
- [147] Leistner, A.-L.; Kistner, D. G.; Fengler, C.; Pianowski, Z. L. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 4771–4776. doi:10.1039/D1RA09218A
- [148] Wang, C.; Chen, Q.; Sun, F.; Zhang, D.; Zhang, G.; Huang, Y.; Zhao, R.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3092–3096. doi:10.1021/ja910721s
- [149] Ryabchun, A.; Li, Q.; Lancia, F.; Aprahamian, I.; Katsonis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1196–1200. doi:10.1021/jacs.8b11558
- [150] Ikegami, T.; Kageyama, Y.; Obara, K.; Takeda, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8239–8243. doi:10.1002/anie.201600218
- [151] Luo, P.-F.; Xiang, S.-L.; Li, C.; Zhu, M.-Q. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59*, 2246–2264. doi:10.1002/pol.20210567
- [152] Xiang, S.-L.; Hua, Q.-X.; Gong, W.-L.; Xie, N.-H.; Zhao, P.-J.; Cheng, G. J.; Li, C.; Zhu, M.-Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 23623–23631. doi:10.1021/acsami.9b06608
- [153] Long, G.; Deng, Y.; Zhao, W.; Zhou, G.; Broer, D. J.; Feringa, B. L.; Chen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 13894–13902. doi:10.1021/jacs.4c01642
- [154] Mondal, A.; Toyoda, R.; Costil, R.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206631. doi:10.1002/anie.202206631
- [155] Goswami, A.; Saha, S.; Biswas, P. K.; Schmittel, M. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 125–199. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00159
- [156] Stindt, C. N.; Crespi, S.; Toyoda, R.; Hilbers, M. F.; Kemmink, J.; Meulen, P. van der; Buma, W. J.; Feringa, B. L. *Chem* **2023**, *9*, 2337–2348. doi:10.1016/j.chempr.2023.06.006
- [157] Gisbert, Y.; Abid, S.; Kammerer, C.; Rapenne, G. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27*, 12019–12031. doi:10.1002/chem.202101489
- [158] Chen, C. W.; Whitlock, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4921–4922. doi:10.1021/ja00483a063
- [159] Hardouin-Lerouge, M.; Hudhomme, P.; Sallé, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *40*, 30–43. doi:10.1039/B915145C
- [160] Leblond, J.; Petitjean, A. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1043–1051. doi:10.1002/cphc.201001050
- [161] Fischer, E. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993. doi:10.1002/cber.18940270364
- [162] Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Shigematsu, K.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111–115. doi:10.1021/ja00391a021
- [163] Barboiu, M.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Kyritsakas, N.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953–2959. doi:10.1002/chem.200306045

- [164] Barboiu, M.; Legrand, Y.-M.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Vaughan, G.; van der Lee, A.; Petit, E.; Lehn, J.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2621–2628. doi:10.1002/ejic.200900089
- [165] Petitjean, A.; Khoury, R. G.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637–6647. doi:10.1021/ja031915r
- [166] Yoon, H. J.; Kuwabara, J.; Kim, J.-H.; Mirkin, C. A. *Science* **2010**, *330*, 66–69
- [167] Han, Y.; Tian, Y.; Li, Z.; Wang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5165–5176. doi:10.1039/c7cs00802c
- [168] Gao, Z.; Han, Y.; Chen, S.; Li, Z.; Tong, H.; Wang, F. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 541–545. doi:10.1021/acsmacrolett.7b00241
- [169] Tian, Y.-K.; Shi, Y.-G.; Yang, Z.-S.; Wang, F. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6204–6208. doi:10.1002/ange.201402192
- [170] Zhang, X.; Ao, L.; Han, Y.; Gao, Z.; Wang, F. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1754–1757. doi:10.1039/C8CC00216A
- [171] Leblond, J.; Gao, H.; Petitjean, A.; Leroux, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8544–8545. doi:10.1021/ja103153t
- [172] Yoon, H.; Lim, J. M.; Gee, H.-C.; Lee, C.-H.; Jeong, Y.-H.; Kim, D.; Jang, W.-D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1672–1679. doi:10.1021/ja4124048
- [173] Linke-Schaetzl, M.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Buth, G.; Palomares, E.; Durrant, J. D.; Balaban, T. S.; Lehn, J.-M. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 1931–1940. doi:10.1002/chem.200500602
- [174] Whiteoak, C. J.; Salassa, G.; Kleij, A. W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 622–631. doi:10.1039/c1cs15170c
- [175] Anderegg, G.; Gramlich, V. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 685–690. doi:10.1002/hlca.19940770312
- [176] Shunmugam, R.; Gabriel, G. J.; Aamer, K. A.; Tew, G. N. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 784–793. doi:10.1002/marc.200900869
- [177] Doistau, B.; Tron, A.; Denisov, S. A.; Jonusauskas, G.; McClenaghan, N. D.; Gontard, G.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 15799–15807. doi:10.1002/chem.201404064
- [178] Doistau, B. *Pinces Moléculaires Commutables Luminescentes et Magnétiques*. These de doctorat, Paris 6, 2015
- [179] Benda, L. *Synthèses et Études de Pinces Moléculaires Commutables*. These de doctorat, Sorbonne université, 2019
- [180] Doistau, B.; Cantin, J.-L.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12916–12919. doi:10.1039/C5CC04980F
- [181] Doistau, B.; Benda, L.; Cantin, J.-L.; Cador, O.; Pointillart, F.; Wernsdorfer, W.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8872–8882. doi:10.1039/D0DT01465F
- [182] Benda, L.; Doistau, B.; Rossi-Gendron, C.; Chamoreau, L.-M.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 1–11. doi:10.1038/s42004-019-0246-9
- [183] Doistau, B.; Benda, L.; Cantin, J.-L.; Chamoreau, L.-M.; Ruiz, E.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9213–9220. doi:10.1021/jacs.7b02945
- [184] Abe, Y.; Takagi, Y.; Nakamura, M.; Takeuchi, T.; Tanase, T.; Yokokawa, M.; Mukai, H.; Megumi, T.; Hachisuga, A.; Ohta, K. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *392*, 254–260. doi:10.1016/j.ica.2012.02.041
- [185] Lü, X.; Wong, W.-Y.; Wong, W.-K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 523–528. doi:10.1002/ejic.200700858
- [186] Picci, G.; Caltagirone, C.; Garau, A.; Lippolis, V.; Milia, J.; Steed, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *492*, 215225. doi:10.1016/j.ccr.2023.215225
- [187] Tam, A. Y.-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1540–1567. doi:10.1039/C2CS35354G

- [188] Sutar, P.; Maji, T. K. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8055–8074. doi:10.1039/C6CC01955B
- [189] Lipowitz, A. *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1841**, *38*, 348–355. doi:10.1002/jlac.18410380314
- [190] Strassert, C. A.; Chien, C.; Galvez Lopez, M. D.; Kourkoulos, D.; Hertel, D.; Meerholz, K.; De Cola, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 946–950. doi:10.1002/anie.201003818
- [191] Yamada, Y. M. A.; Maeda, Y.; Uozumi, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4259–4262. doi:10.1021/ol0615026
- [192] Saha, S.; Pal, B.; Sundar Das, K.; Kumar Ghose, P.; Ghosh, A.; De, A.; Kumar Das, A.; Pratim Ray, P.; Mondal, R. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202203307. doi:10.1002/slct.202203307
- [193] Andrieux, V.; Gibaud, T.; Bauland, J.; Divoux, T.; Manneville, S.; Guy, S.; Bensalah-Ledoux, A.; Guy, L.; Chevallier, F.; Frath, D.; Bucher, C. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 12764–12775. doi:10.1039/D3TC02076B
- [194] Das, K. S.; Das, M.; Saha, S.; Adhikary, A.; Bala, S.; Ray, P. P.; Mondal, R. *Mater. Adv.* **2023**, *4*, 6367–6380. doi:10.1039/D3MA00645J
- [195] Ahmad, S. *Chem. Biodivers.* **2010**, *7*, 543–566. doi:10.1002/cbdv.200800340
- [196] Mauro, M.; Aliprandi, A.; Septiadi, D.; Kehr, N. S.; Cola, L. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4144–4166. doi:10.1039/C3CS60453E
- [197] Williams, J. A. G. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Platinum. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 205–268. doi:10.1007/128_2007_134
- [198] Wu, W.; Sun, J.; Ji, S.; Wu, W.; Zhao, J.; Guo, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11550–11561. doi:10.1039/C1DT11001B
- [199] Cebrián, C.; Mauro, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1459–1481. doi:10.3762/bjoc.14.124
- [200] Momeni, B. Z.; Abd-El-Aziz, A. S. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *486*, 215113. doi:10.1016/j.ccr.2023.215113
- [201] Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 424–434. doi:10.1021/ar100130j
- [202] Shirakawa, M.; Fujita, N.; Tani, T.; Kaneko, K.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **2005**, No. 33, 4149–4151. doi:10.1039/B506148B
- [203] Po, C.; Ke, Z.; Tam, A. Y.-Y.; Chow, H.-F.; Yam, V. W.-W. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 15735–15744. doi:10.1002/chem.201302702
- [204] Xu, X.-D.; Zhang, J.; Yu, X.; Chen, L.-J.; Wang, D.-X.; Yi, T.; Li, F.; Yang, H.-B. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 16000–16013. doi:10.1002/chem.201202902
- [205] Allampally, N. K.; Strassert, C. A.; Cola, L. D. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13132–13137. doi:10.1039/C2DT30369H
- [206] Chang, K.-C.; Lin, J.-L.; Shen, Y.-T.; Hung, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Sun, S.-S. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 1312–1321. doi:10.1002/chem.201103030
- [207] Tu, T.; Fang, W.; Bao, X.; Li, X.; Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6601–6605. doi:10.1002/anie.201100620
- [208] Kolari, K.; Bulatov, E.; Tatikonda, R.; Bertula, K.; Kalenius, E.; Nonappa; Haukka, M. *Soft Matter* **2020**, *16*, 2795–2802. doi:10.1039/C9SM02186H
- [209] Chan, M. H.-Y.; Ng, M.; Leung, S. Y.-L.; Lam, W. H.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8639–8645. doi:10.1021/jacs.7b03635
- [210] Li, Y.; Lam, E. S.-H.; Tam, A. Y.-Y.; Wong, K. M.-C.; Lam, W. H.; Wu, L.; Yam, V. W.-W. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 9987–9994. doi:10.1002/chem.201301510
- [211] Ai, Y.; Li, Y.; Ma, H.; Su, C.-Y.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11920–11929. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02033
- [212] Cardolaccia, T.; Li, Y.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2535–2545. doi:10.1021/ja0765316
- [213] Tam, A.-Y.; Wong, K.-C.; Zhu, N.; Wang, G.; Yam, V.-W. *Langmuir* **2009**, *25*, 8685–8695. doi:10.1021/la804326c
- [214] Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659–2662. doi:10.1002/anie.200604012

- [215] Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, R. A.; Mozzon, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37–55. doi:10.1016/S0022-328X(00)00089-9
- [216] Hui, J. K.-H.; Yu, Z.; MacLachlan, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7980–7983. doi:10.1002/anie.200702680
- [217] Song, X.; Yu, H.; Yan, X.; Zhang, Y.; Miao, Y.; Ye, K.; Wang, Y. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 6146–6155. doi:10.1039/C8DT00665B
- [218] Chen, P.; Lu, R.; Xue, P.; Xu, T.; Chen, G.; Zhao, Y. *Langmuir* **2009**, *25*, 8395–8399. doi:10.1021/la8035727
- [219] Yang, Y.-S.; Shang, Q.; Zhang, Y.-P.; Niu, W.-Y.; Xue, J.-J. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *124*, 108402. doi:10.1016/j.inoche.2020.108402
- [220] Doistau, B.; Tron, A.; Denisov, S. A.; Denisov, S.; Sergey A. Denisov; Jonusauskas, G.; McClenaghan, N. D.; Gontard, G.; Marvaud, V.; Valérie Marvaud; Valérie Marvaud; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15799–15807. doi:10.1002/chem.201404064
- [221] Benda, L.; Doistau, B.; Hasenknopf, B.; Vives, G. *Molecules* **2018**, *23*, 990. doi:10.3390/molecules23050990
- [222] Luo, M.; Liu, Y.; Zhao, J.; Jiang, L.; Chen, X.; Li, W.; Yang, Z.; Yan, Q.; Wang, S.; Chi, Z. *Dyes Pigments* **2022**, *202*, 110222. doi:10.1016/j.dyepig.2022.110222
- [223] Raghavan, S. R.; Cipriano, B. H. Gel Formation: Phase Diagrams Using Tabletop Rheology and Calorimetry. In *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*; Weiss, R. G., Terech, P., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; pp 241–252. doi:10.1007/1-4020-3689-2_9
- [224] Malkin, A. Y.; Derkach, S. R.; Kulichikhin, V. G. *Gels* **2023**, *9*, 715. doi:10.3390/gels9090715
- [225] Mitchell, J. R. *J. Texture Stud.* **1980**, *11*, 315–337. doi:10.1111/j.1745-4603.1980.tb01312.x
- [226] Basak, S.; Falcone, N.; Ferranco, A.; Kraatz, H.-B. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, *30*, 121–130. doi:10.1007/s10904-019-01299-6
- [227] Sebastian, A.; Prasad, E. *Langmuir* **2020**, *36*, 10537–10547. doi:10.1021/acs.langmuir.0c01803
- [228] Park, J.; Lee, J. H.; Jaworski, J.; Shinkai, S.; Jung, J. H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7181–7187. doi:10.1021/ic500266f
- [229] Rochas, C.; Geissler, E. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8012–8017. doi:10.1021/ma501882d
- [230] Guo, R.-H.; Hua, C.-C.; Lin, P.-C.; Wang, T.-Y.; Chen, S.-A. *Soft Matter* **2016**, *12*, 6300–6311. doi:10.1039/C6SM00602G
- [231] ShibayamaMitsuhiro; NorisuyeTomohisa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**. doi:10.1246/bcsj.75.641
- [232] Jones, M. *English: An Example of Dynamic Light Scattering.Čeština: Princip DLS.*; 2010
- [233] Berthon, S.; Barbieri, O.; Ehrburger-Dolle, F.; Geissler, E.; Achard, P.; Bley, F.; Hecht, A.-M.; Livet, F.; Pajonk, G. M.; Pinto, N.; Rigacci, A.; Rochas, C. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 154–161. doi:10.1016/S0022-3093(01)00447-1
- [234] Barré, L. Contribution of Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering (SAXS and SANS) to the Characterization of Natural Nanomaterials. In *X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization*; Kumar, C. S. S. R., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2016; pp 665–716. doi:10.1007/978-3-662-48606-1_12
- [235] Kumar, R. *SAXS and WAXS Measurements of Polyethylene Terephthalate (PET)*; 2018
- [236] McDowall, D.; J. Adams, D.; M. Seddon, A. *Soft Matter* **2022**, *18*, 1577–1590. doi:10.1039/D1SM01707A
- [237] Förster, S.; Timmann, A.; Konrad, M.; Schellbach, C.; Meyer, A.; Funari, S. S.; Mulvaney, P.; Knott, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1347–1360. doi:10.1021/jp0467494
- [238] Kratky, O.; Porod, G. *J. Colloid Sci.* **1949**, *4*, 35–70. doi:10.1016/0095-8522(49)90032-X
- [239] van Son, M. H. C.; Berghuis, A. M.; de Waal, B. F. M.; Wenzel, F. A.; Kreger, K.; Schmidt, H.-W.; Rivas, J. G.; Vantomme, G.; Meijer, E. W. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2300891. doi:10.1002/adma.202300891

- [240] Brown, S. P.; Spiess, H. W. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4125–4156. doi:10.1021/cr990132e
- [241] Iqbal, S.; Rodríguez-LLansola, F.; Escuder, B.; Miravet, J. F.; Verbruggen, I.; Willem, R. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1875–1878. doi:10.1039/B926785A
- [242] Xu, J.; Wang, Q.; Li, S.; Deng, F. Solid-State NMR Principles and Techniques. In *Solid-State NMR in Zeolite Catalysis*; Xu, J., Wang, Q., Li, S., Deng, F., Eds.; Springer: Singapore, 2019; pp 1–55. doi:10.1007/978-981-13-6967-4_1
- [243] Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature* **1958**, *182*, 1659–1659. doi:10.1038/1821659a0
- [244] Lowe, I. J. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 285–287. doi:10.1103/PhysRevLett.2.285
- [245] Reif, B.; Ashbrook, S. E.; Emsley, L.; Hong, M. *Nat. Rev. Methods Primer* **2021**, *1*, 1–23. doi:10.1038/s43586-020-00002-1
- [246] Chai, W.-L.; Jin, W.-J.; Lü, X.-Q.; Bi, W.-Y.; Song, J.-R.; Wai-Kwok Wong; Bao, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 699–702. doi:10.1016/j.inoche.2008.03.015
- [247] Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893. doi:10.1021/ja025896h
- [248] Giuri, D.; Marshall, L. J.; Wilson, C.; Seddon, A.; Adams, D. J. *Soft Matter* **2021**, *17*, 7221–7226. doi:10.1039/D1SM00770J
- [249] Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467–7479. doi:10.1021/ja9941072
- [250] Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, *1976*, 1–24. doi:10.1055/s-1976-23941
- [251] Glaser, C. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424. doi:10.1002/cber.186900201183
- [252] Pyell, U.; Garrigues, P.; Félix, G.; Rayez, M. T.; Thienpont, A.; Dentraygues, P. *J. Chromatogr. A* **1993**, *634*, 169–181. doi:10.1016/0021-9673(93)83003-B
- [253] Nondek, L.; Ponec, R. *J. Chromatogr. A* **1984**, *294*, 175–183. doi:10.1016/S0021-9673(01)96124-2
- [254] Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922. doi:10.1021/cr050992x
- [255] Vilhelmsen, M. H.; Jensen, J.; Tortzen, C. G.; Nielsen, M. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 701–711. doi:10.1002/ejoc.201201159
- [256] Bohlmann, F.; Schönowsky, H.; Inhoffen, E.; Grau, G. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 794–800. doi:10.1002/cber.19640970322
- [257] Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259–263. doi:10.1016/S0022-328X(00)94049-X
- [258] Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253–257. doi:10.1016/S0022-328X(00)94048-8
- [259] Mohajer, F.; Heravi, M. M.; Zadsirjan, V.; Poormohammad, N. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 6885–6925. doi:10.1039/D0RA10575A
- [260] Palladino, C.; Fantoni, T.; Ferrazzano, L.; Muzzi, B.; Ricci, A.; Tolomelli, A.; Cabri, W. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 12048–12061. doi:10.1021/acscatal.3c02787
- [261] Gazvoda, M.; Virant, M.; Pinter, B.; Košmrlj, J. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4814. doi:10.1038/s41467-018-07081-5
- [262] Pu, X.; Li, H.; Colacot, T. J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 568–581. doi:10.1021/jo302195y
- [263] Méry, D.; Heuzé, K.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2003**, No. 15, 1934–1935. doi:10.1039/B305391C
- [264] Soheili, A.; Albaneze-Walker, J.; Murry, J. A.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4191–4194. doi:10.1021/ol035632f
- [265] Yang, Y.; Chew, X.; Johannes, C. W.; Robins, E. G.; Jong, H.; Lim, Y. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7184–7192. doi:10.1002/ejoc.201402699
- [266] Savicheva, E. A.; Kurandina, D. V.; Nikiforov, V. A.; Boyarskiy, V. P. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2101–2103. doi:10.1016/j.tetlet.2014.02.044
- [267] Martek, B. A.; Gazvoda, M.; Urankar, D.; Košmrlj, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4938–4943. doi:10.1021/acs.orglett.0c01227

- [268] Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844–14845. doi:10.1021/ja028865v
- [269] Wild, A.; Winter, A.; Schlütter, F.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1459–1511. doi:10.1039/C0CS00074D
- [270] Francisco, T. N.; Albuquerque, H. M. T.; Silva, A. M. S. *Chem. – Eur. J. n/a*, e202401672. doi:10.1002/chem.202401672
- [271] Ulrich, S.; Petitjean, A.; Lehn, J.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1913–1928. doi:10.1002/ejic.200901262
- [272] Thordarson, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323. doi:10.1039/C0CS00062K
- [273] Houjou, H.; Hoga, Y.; Ma, Y.-L.; Achira, H.; Yoshikawa, I.; Mutai, T.; Matsumura, K. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *461*, 27–34. doi:10.1016/j.ica.2017.01.031
- [274] Chen, S.; Fan, Y.; Song, J.; Xue, B. *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100719. doi:10.1016/j.mtchem.2021.100719
- [275] Basak, S.; Nanda, J.; Banerjee, A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2356–2359. doi:10.1039/C3CC48896A
- [276] Häring, M.; Díaz Díaz, D. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13068–13081. doi:10.1039/C6CC06533C
- [277] Moulin, E.; Faour, L.; Carmona-Vargas, C. C.; Giuseppone, N. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906036. doi:10.1002/adma.201906036
- [278] Ackerman, C. M.; Lee, S.; Chang, C. J. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 22–41. doi:10.1021/acs.analchem.6b04631
- [279] Ferré-D'Amaré, A.; Winkler, W. C. *Met. Ions Life Sci.* **2011**, *9*, 141–173
- [280] Caballero, H. R.; Campanello, G. C.; Giedroc, D. P. *Biophys. Chem.* **2011**, *156*, 103–114. doi:10.1016/j.bpc.2011.03.010
- [281] Borsley, S.; Leigh, D. A.; Roberts, B. M. W. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 728–738. doi:10.1038/s41557-022-00970-9
- [282] Chen, X.; Würbser, M. A.; Boekhoven, J. *Acc. Mater. Res.* **2023**, *4*, 416–426. doi:10.1021/accountsmr.2c00244
- [283] Biagini, C.; Di Stefano, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8344–8354. doi:10.1002/anie.201912659
- [284] Franchi, P.; Poderi, C.; Mezzina, E.; Biagini, C.; Di Stefano, S.; Lucarini, M. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9364–9368. doi:10.1021/acs.joc.9b01164
- [285] Berrocal, J. A.; Biagini, C.; Mandolini, L.; Di Stefano, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6997–7001. doi:10.1002/anie.201602594
- [286] Ghosh, A.; Paul, I.; Adlung, M.; Wickleder, C.; Schmittel, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1046–1049. doi:10.1021/acs.orglett.7b03996
- [287] Arango-Restrepo, A.; Barragán, D.; Rubi, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 17475–17493. doi:10.1039/C9CP01088B
- [288] Wang, Q.; Qi, Z.; Chen, M.; Qu, D.-H. *Aggregate* **2021**, *2*, e110. doi:10.1002/agt2.110
- [289] Mbarek, A.; Moussa, G.; Chain, J. L. *Mol. Basel Switz.* **2019**, *24*, 1803. doi:10.3390/molecules24091803
- [290] Yuan, M.; Zhang, X.; Han, Y.; Wang, F.; Wang, F. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14134–14140. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c01899
- [291] Li, Z.; Han, Y.; Gao, Z.; Fu, T.; Wang, F. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *2*, 76–80. doi:10.1039/C7QM00424A
- [292] Bella, S. D. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6050–6063. doi:10.1039/D1DT00949D
- [293] Consiglio, G.; Failla, S.; Fortuna, C. G.; D'Urso, L.; Forte, G. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1067*, 1–6. doi:10.1016/j.comptc.2015.05.014
- [294] Singer, A. L.; Atwood, D. A. *Inorganica Chim. Acta* **1998**, *277*, 157–162. doi:10.1016/S0020-1693(97)06131-8
- [295] Bhattacharjee, C. R.; Chakraborty, S.; Das, G.; Mondal, P. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 1435–1442. doi:10.1080/02678292.2012.719934

- [296] Chakraborty, S.; Mondal, P.; Krishna Prasad, S.; Shankar Rao, D. S.; Bhattacharjee, C. R. *J. Mol. Liq.* **2017**, *246*, 290–301. doi:10.1016/j.molliq.2017.09.078
- [297] Kuil, M.; Goudriaan, P. E.; Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Leeuwen, P. W. N. M. van; Reek, J. N. H. *Dalton Trans.* **2007**, No. 22, 2311–2320. doi:10.1039/B702375H
- [298] Oliveri, I. P.; Di Bella, S. *Chemistry* **2023**, *5*, 119–137. doi:10.3390/chemistry5010010
- [299] Piccinno, M.; Angulo-Pachón, C. A.; Ballester, P.; Escuder, B.; Cort, A. D. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57306–57309. doi:10.1039/C6RA12731B
- [300] Oliveri, I. P.; Malandrino, G.; Bella, S. D. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10208–10214. doi:10.1039/C4DT00973H
- [301] Kessar, S. V.; Gupta, Y. P.; Mohammad, T.; Goyal, M.; Sawal, K. K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, No. 7, 400–401. doi:10.1039/C39830000400
- [302] Haldón, E.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9528–9550. doi:10.1039/C5OB01457C
- [303] Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064. doi:10.1021/jo011148j
- [304] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599. doi:10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4
- [305] Van Guyse, J. F. R.; Bernhard, Y.; Podevyn, A.; Hoogenboom, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303841. doi:10.1002/anie.202303841
- [306] Tanaka, T. *Polymers* **2024**, *16*, 1100. doi:10.3390/polym16081100
- [307] Kumar, S.; Bera, S.; Nandi, S. K.; Halder, D. *Soft Matter* **2021**, *17*, 113–119. doi:10.1039/D0SM01804J
- [308] Vázquez-González, V.; Mayoral, M. J.; Aparicio, F.; Martínez-Arjona, P.; González-Rodríguez, D. *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 1087–1096. doi:10.1002/cplu.202100255
- [309] Song, Q.; Cheng, Z.; Kariuki, M.; Hall, S. C. L.; Hill, S. K.; Rho, J. Y.; Perrier, S. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 13936–13995. doi:10.1021/acs.chemrev.0c01291
- [310] Seo, M.; Park, J.; Kim, S. Y. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5332–5342. doi:10.1039/C2OB25117E
- [311] Dubois, N.; Glynn, D.; McNally, T.; Rhodes, B.; Woodward, S.; Irvine, D. J.; Dodds, C. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9890–9897. doi:10.1016/j.tet.2013.08.062
- [312] Novak, A.; Humphreys, L. D.; Walker, M. D.; Woodward, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5767–5769. doi:10.1016/j.tetlet.2006.06.004
- [313] Brizard, A.; Oda, R.; Huc, I. Chirality Effects in Self-Assembled Fibrillar Networks. In *Low Molecular Mass Gelator*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2005; pp 167–218. doi:10.1007/b107174
- [314] Liu, M.; Zhang, L.; Wang, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7304–7397. doi:10.1021/cr500671p
- [315] Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803. doi:10.1021/ja00163a052
- [316] Shaw, S.; White, J. D. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9381–9426. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00074
- [317] Tsai, J. L.-L.; Zou, T.; Liu, J.; Chen, T.; Chan, A. O.-Y.; Yang, C.; Lok, C.-N.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3823–3830. doi:10.1039/C4SC03635B
- [318] Yao, J.; Song, S.; Zhao, H.; Yuan, Y. *Drug Deliv.* **2023**, *30*, 2287966. doi:10.1080/10717544.2023.2287966
- [319] Ahmed, E. M. *J. Adv. Res.* **2015**, *6*, 105–121. doi:10.1016/j.jare.2013.07.006
- [320] Dattler, D.; Fuks, G.; Heiser, J.; Moulin, E.; Perrot, A.; Yao, X.; Giuseppone, N. *Chem. Rev.* **2019**. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00288
- [321] Schmittel, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14956–14968. doi:10.1039/C5CC06605K
- [322] Kaur, S.; Punjani, V.; Mohiuddin, G.; Pal, S. K. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 5403–5411. doi:10.1039/C7NJ00272F
- [323] Zong, R.; Wang, D.; Hammitt, R.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 167–175. doi:10.1021/jo051937r

- [324] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. a. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. doi:10.1107/S0021889808042726
- [325] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8. doi:10.1107/S2053273314026370